

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

Délivré par l'**Ecole Nationale Supérieure de Chimie de  
Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale de Sciences  
Chimiques (ED459)

Et de l'unité de recherche mixte 5257 à l'Institut de  
Chimie Séparative de Marcoule CEA/CNRS/UM2/ENSCM

Spécialité : Chimie et Physico-chimie des Matériaux

Présentée par Alban Gossard

**Synthèse d'oxydes par voie sol-gel  
colloïdale : Application aux précurseurs de  
combustibles nucléaires**

Soutenue le 17 novembre 2014 devant le jury composé de

|                       |                                                                                            |                                   |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Mme Véronique Schmitt | Directeur de Recherche,<br>Centre de Recherche Paul<br>Pascal, Pessac                      | Rapporteur                        |
| M. David Grosso       | Professeur, Université Pierre<br>et Marie Curie, Paris VI                                  | Rapporteur                        |
| M. Martin In          | Directeur de Recherche,<br>Université de Montpellier 2                                     | Examineur et<br>Président du Jury |
| M. Philippe Prené     | Chef de Programme<br>« Recherche Scientifique et<br>Technologique de base »,<br>CEA Saclay | Examineur                         |
| M. Guillaume Toquer   | Maître de Conférences,<br>ENSCM Montpellier                                                | Examineur                         |
| Mme Agnès Grandjean   | Chercheur HDR, CEA<br>Marcoule                                                             | Directeur de Thèse                |



# Remerciements

---

Suite à ces trois années passées au sein de l'Institut de Chimie Séparative et Marcoule, je tiens à remercier les différentes personnes qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ces travaux de thèse.

Je souhaite dans un premier temps exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de thèse, Madame Agnès Grandjean. 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'elle m'a accordée et qu'elle m'accorde encore aujourd'hui.

Je tiens à remercier Monsieur Guillaume Toquer qui a encadré ces travaux. Son enthousiasme ainsi que son éternelle soif de comprendre et d'apprendre m'ont permis de beaucoup progresser à ses côtés d'un point de vue purement scientifique d'une part mais également dans la façon d'aborder et d'appréhender les différentes facettes d'une thèse de doctorat.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de mon jury de thèse : Monsieur Martin In qui a assuré le rôle de président de jury, Madame Véronique Schmitt et le Professeur David Grosso qui ont rapporté le manuscrit ainsi que Monsieur Philippe Prené qui a accepté de l'examiner. Merci de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail ainsi qu'à leurs différents commentaires et appréciations qui ont contribué à l'amélioration de la qualité du manuscrit final.

Il me tient à cœur de remercier plusieurs personnes sans qui ce travail n'aurait pu être ce qu'il est aujourd'hui... Merci à Monsieur Jérémy Causse pour sa participation active ainsi que pour sa disponibilité au quotidien, merci à Monsieur Stéphane Grandjean pour ses conseils avisés, notamment concernant la partie « active » de ces travaux, mais également merci à Monsieur François Grasland qui a été un super stagiaire 6 mois durant.

J'exprime ma reconnaissance aux différentes personnes qui ont permis le bon déroulement des différentes opérations de caractérisation. Je pense plus particulièrement à Mademoiselle Cyrielle Rey (ATG/ATD, adsorption-désorption d'azote), Monsieur Bruno Corso (SAXS, DRX), Monsieur Xavier Le Goff (HRTEM) et Monsieur Johann Ravaux (+ Nounours et le Chien Fou...) (MEB).

Je souhaite vivement remercier mes collègues du Laboratoire des Nanomatériaux pour l'Energie et le Recyclage (LNER). Je ne m'aventurerais pas ici à citer des noms de peur d'omettre quelqu'un... La bonne ambiance qui règne au sein de ce laboratoire a grandement facilité mon intégration ainsi que le plaisir que j'ai eu à y travailler durant ces trois années.

J'inclue également dans ses remerciements les membres du LCPA, devenu LHYS, laboratoire au sein duquel j'ai pu réaliser les manipulations en actif et je n'oublie pas l'ensemble du personnel administratif de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule qui nous facilite la vie au quotidien.

Un grand merci maintenant aux différents collègues, et néanmoins camarades voire amis, avec qui j'ai eu la chance de partager le bureau L2-14 : Damien B, Cyril M, Alexey T, Julien R, Moussa T, Mohyeldeen W, Lhoussaine El O, Tobias L (j'espère n'oublier personne...). Ces trois années furent riches en rires et sourires mais aussi en fructueuses discussions scientifiques, merci les gars !

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 mais également à tous mes copainnggs d'Avignon de France et de Navarre (pas de noms = pas d'oublis mais je sais qu'ils se reconnaîtront !), merci de me faire mener la vie que je mène.

## Résumé

Le recyclage des actinides mineurs est un point clé concernant les cycles du combustible du futur. Afin de réduire la radiotoxicité des déchets ultimes, la transmutation des actinides mineurs dans des réacteurs à neutrons rapides est ainsi envisagée. Deux options ont été retenues : leur intégration de manière homogène directement dans le cœur du combustible ou bien au sein de cibles de transmutation placées en périphérie du cœur. Dans ces deux cas de figure, la synthèse de matériaux innovants intégrant les actinides mineurs de manière contrôlée est nécessaire.

En ce sens, les voies sol-gel présentent des avantages certains, par rapport à d'autres voies telles que la co-précipitation ou la métallurgie des poudres, que sont l'organisation du matériau à l'échelle colloïdale ou la création de porosité de manière contrôlée (en vue d'étapes futures d'imprégnation) grâce à l'utilisation d'un « template ». De plus, la possibilité de travailler en milieu humide, de la solution précurseur au matériau final, permet d'éviter la formation de poudres pulvérulentes et contaminantes, point essentiel dans le cas de matériaux incorporant des éléments radioactifs. Cette thèse vise à démontrer l'adaptabilité de ce type de procédé au domaine du nucléaire.

Dans un premier temps, une méthodologie de synthèse par voie sol-gel colloïdale et de caractérisation sur un système non-actif à base de zirconium a été mise en place et a permis la compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de cette synthèse. Suite à cela, des études de mise en forme, et notamment d'insertion de porosité, ont été réalisées. Des monolithes de zircone ont de cette manière pu être obtenus grâce au couplage entre le procédé sol-gel colloïdal et la formation d'une émulsion stabilisée par des clusters de particules solides.

Finalement, une transposition de ces travaux sur un système à base d'uranium a été initiée, soulevant différentes perspectives prometteuses concernant les possibilités de mise en forme du matériau final.

## Mots Clés

Sol-Gel, Colloïdes, Matériaux Poreux, Emulsion, Zircone, Uranium

## Abstract

One of the main objectives for the future nuclear fuel cycle is the recycling of minor actinides. In order to significantly decrease the long-term radiotoxicity of ultimate wastes, the transmutation of minor actinides in fast-neutron reactors is considered and two options have been retained: their integration directly into the nuclear reactor core or into transmutation targets arranged around the core. In both cases, the synthesis of new advanced materials integrating the actinides jointly is required.

Sol-gel processes allow the organization of the material at the colloidal scale or the insertion of controlled porosity using « templates ». Furthermore, the possibility to work in a « wet environment » prevents the formation of pulverulent powders which are contaminant in the case of materials incorporating radioactive elements. The main purpose of this work is to demonstrate the adaptability of this route to the nuclear field.

Firstly, a methodology of synthesis from a colloidal sol-gel route was set up on a non-radioactive zirconium-based system in order to characterize and understand of the different mechanisms of this synthesis. Then, studies on shaping, including insertion of porosity, were performed. Zirconia monoliths have been obtained thanks to a coupling between a colloidal sol-gel process and the formation of an emulsion stabilized by clusters of solid particles.

Finally, a transposition of this work to an uranium-based system was introduced, pointing out different promising perspectives specially concerning the possibilities of shaping of the final material.

## Keywords

Sol-Gel, Colloids, Porous Materials, Emulsion, Zirconia, Uranium



# Table des matières

|                                                                                                                               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction générale.....</b>                                                                                             | <b>1</b>  |
| <b>Chapitre 1 : Etude Bibliographique .....</b>                                                                               | <b>5</b>  |
| <b>I. Les systèmes sol-gel .....</b>                                                                                          | <b>5</b>  |
| I.1 Définition et intérêts des voies sol-gel .....                                                                            | 5         |
| I.2 Lois régissant la stabilisation/déstabilisation d'un sol colloïdal .....                                                  | 10        |
| <b>II. Synthèse de matériaux poreux par voie sol-gel .....</b>                                                                | <b>15</b> |
| II.1 Templates « mous ».....                                                                                                  | 16        |
| II.2 Templates « durs ».....                                                                                                  | 17        |
| II.3 Templates utilisés dans le cadre de cette étude .....                                                                    | 18        |
| <b>III. Oxydes étudiés .....</b>                                                                                              | <b>22</b> |
| III.1 La zirconie $ZrO_2$ .....                                                                                               | 22        |
| III.2 L'oxyde mixte $Nd_2Zr_2O_7$ .....                                                                                       | 26        |
| III.3 Matériaux à base d'Uranium .....                                                                                        | 28        |
| <b>IV. Conclusions du Chapitre 1 .....</b>                                                                                    | <b>31</b> |
| <b>Chapitre 2 : Description des manipulations et des techniques expérimentales .....</b>                                      | <b>33</b> |
| <b>I. Description des expériences .....</b>                                                                                   | <b>33</b> |
| I.1 Synthèse de zirconie $ZrO_2$ par voie sol-gel colloïdale .....                                                            | 33        |
| I.2 Synthèse d'oxydes mixtes Zr+Nd par voie sol-gel colloïdale .....                                                          | 34        |
| I.3 Synthèse d'émulsions stabilisées par des clusters colloïdaux composés de particules de $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$ .....         | 34        |
| I.4 Synthèse de sols à base d'Uranium .....                                                                                   | 35        |
| I.5 Formation d'une émulsion à partir d'un sol à base d'Uranium.....                                                          | 36        |
| <b>II. Techniques de caractérisation .....</b>                                                                                | <b>37</b> |
| II.1 Diffusion des Rayons X aux Petits Angles / Small Angle X-ray Scattering (SAXS) .....                                     | 37        |
| II.2 Diffraction des Rayons X (DRX) .....                                                                                     | 40        |
| II.3 Tensiométrie .....                                                                                                       | 42        |
| II.4 Rhéologie .....                                                                                                          | 43        |
| II.5 Adsorption-Désorption d'Azote.....                                                                                       | 46        |
| II.6 Spectroscopie Raman .....                                                                                                | 47        |
| II.7 Analyse Thermogravimétrique (ATG) et Thermodifférentielle (ATD) .....                                                    | 48        |
| II.8 Analyses Microscopiques.....                                                                                             | 49        |
| <b>Chapitre 3 : De la solution initiale de sel de zirconium au gel colloïdal puis à l'oxyde final <math>ZrO_2</math>.....</b> | <b>53</b> |

|                                                                                                                                              |                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| <b>I. Etude de la transition sol-gel colloïdale d'un système à base de Zirconium .....</b>                                                   | <b>53</b>         |
| I.1 Etude préliminaire – Définition du système d'étude.....                                                                                  | 53                |
| I.2 Etude de la solution initiale de nitrate de zirconyle .....                                                                              | 57                |
| I.3 Formation du sol.....                                                                                                                    | 63                |
| I.4 Transition sol-gel.....                                                                                                                  | 68                |
| I.5 De la solution au gel : Conclusions .....                                                                                                | 72                |
| <b>II. Du gel au matériau : Synthèse de zircone par voie sol-gel colloïdale.....</b>                                                         | <b>73</b>         |
| II.1 Etude de la phase de séchage du gel.....                                                                                                | 74                |
| II.2 Comportement du système au cours du traitement thermique .....                                                                          | 76                |
| II.3 Etude de la nanostructure du composé final.....                                                                                         | 78                |
| II.4 Du gel au matériau : Conclusions.....                                                                                                   | 88                |
| <b>III. Application : Synthèse d'oxyde mixte <math>\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7</math> par voie sol-gel colloïdale .....</b>             | <b>88</b>         |
| III.1 Définition des systèmes d'étude .....                                                                                                  | 88                |
| III.2 Etude de la gélification .....                                                                                                         | 90                |
| III.3 Etude du traitement thermique en vue d'obtenir $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en structure pyrochlore ...                          | 91                |
| III.4 Perspectives .....                                                                                                                     | 99                |
| <b>IV. Conclusions du Chapitre 3 .....</b>                                                                                                   | <b>100</b>        |
| <b><i>Chapitre 4 : Synthèse de matériaux poreux par gélification d'un sol colloïdal autour d'un template .....</i></b>                       | <b><i>103</i></b> |
| <b>I. Utilisation d'un template « mou » : la « voie émulsion ».....</b>                                                                      | <b>103</b>        |
| I.1 Définition du système d'étude .....                                                                                                      | 104               |
| I.2 Nature physico-chimique du système huile/sol .....                                                                                       | 106               |
| I.3 Etude de l'interface huile/solution aqueuse .....                                                                                        | 110               |
| I.4 Evolution de la taille des gouttelettes d'huile .....                                                                                    | 113               |
| <b>II. Synthèse de Zircone poreuse à partir d'émulsion de Pickering .....</b>                                                                | <b>117</b>        |
| II.1 Définition du système d'étude .....                                                                                                     | 117               |
| II.2 Influence du mode de cisaillement.....                                                                                                  | 118               |
| II.3 Effet des étapes de traitement thermique .....                                                                                          | 122               |
| II.4 Mesures de surfaces spécifiques : parallèle entre méthode BET et SAXS.....                                                              | 125               |
| II.5 Obtention de monolithe de $\text{ZrO}_2$ .....                                                                                          | 129               |
| <b>III. Synthèse de <math>\text{ZrO}_2</math> poreuse grâce à l'utilisation d'un template « dur » : des billes de polystyrène (PS) .....</b> | <b>131</b>        |
| III.1 Dispersion puis gélification.....                                                                                                      | 132               |
| III.2 Dispersion, centrifugation puis gélification .....                                                                                     | 134               |
| III.3 Imprégnation d'un cristal colloïdal .....                                                                                              | 135               |
| <b>IV. Conclusions du chapitre 4.....</b>                                                                                                    | <b>139</b>        |
| <b><i>Chapitre 5 : Transposition à l'oxyde d'Uranium .....</i></b>                                                                           | <b><i>143</i></b> |
| <b>I. Etude d'un système à partir d'acide citrique : formation d'un sol à pH basique ..</b>                                                  | <b>143</b>        |
| I.1 Etude préliminaire et définition du système .....                                                                                        | 143               |

|             |                                                                                         |                   |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| I.2         | Caractérisation de l'évolution du système en fonction du pH et du temps .....           | 146               |
| I.3         | Essais d'émulsions .....                                                                | 152               |
| <b>II.</b>  | <b>Etude d'un système à partir d'acétylacétone : formation d'un sol à pH acide.....</b> | <b>153</b>        |
| II.1        | Etude préliminaire et définition du système .....                                       | 153               |
| II.2        | Caractérisation de l'évolution du système en fonction du pH et du temps .....           | 154               |
| II.3        | Essais d'émulsions.....                                                                 | 159               |
| <b>III.</b> | <b>Conclusions du Chapitre 5 et Perspectives .....</b>                                  | <b>163</b>        |
|             | <b><i>Conclusion générale .....</i></b>                                                 | <b><i>165</i></b> |
|             | <b><i>Références bibliographiques .....</i></b>                                         | <b><i>169</i></b> |
|             | <b><i>Annexe 1 : Mesure de conductivité des émulsions à base de zirconium.....</i></b>  | <b><i>179</i></b> |
|             | <b><i>Annexe 2 : Calcul théorique de la quantité de billes de polystyrène .....</i></b> | <b><i>181</i></b> |



# Table des illustrations

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1 : Gel Polymérique .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 6  |
| Figure 2 : Gel Colloïdal .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 6  |
| Figure 3 : Le procédé sol-gel colloïdal (d'après [3]) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 8  |
| Figure 4 : Attraction de Van der Waals.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 11 |
| Figure 5 : Répulsion électrostatique.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 12 |
| Figure 6 : Force d'hydratation.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 13 |
| Figure 7 : Interaction sphérique .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 13 |
| Figure 8 : Représentation schématique d'une émulsion de Pickering (d'après [41]).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 19 |
| Figure 9 : Synthèse de monolithe macroporeux par couplage entre procédé sol-gel colloïdal et émulsion de Pickering .....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 20 |
| Figure 10 : Synthèse de monolithe macroporeux à partir d'une suspension de particules solides utilisées en tant que template .....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 21 |
| Figure 11 : Tétramère cyclique formé en solution aqueuse (d'après [2]) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 24 |
| Figure 12 : La structure pyrochlore appliquée à $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (d'après [71]) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 26 |
| Figure 13 : Banc Guinier-Mering de l'ICSM utilisé pour les mesures SAXS.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 37 |
| Figure 14 : Schéma explicatif du fonctionnement d'un banc SAXS .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 38 |
| Figure 15 : Schéma d'un diffractomètre à montage Bragg-Brentano .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 41 |
| Figure 16 : Géométrie de type « vane » .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 45 |
| Figure 17 : Evolutions caractéristiques des modules $G'$ et $G''$ en fonction du temps pour trois systèmes différents : (a) $[\text{Zr}] = 0.1\text{M}$ et $\text{pH} = 6$ (b) $[\text{Zr}] = 0.16\text{M}$ et $\text{pH} = 5.5$ (c) $[\text{Zr}] = 0.22\text{M}$ et $\text{pH} = 5.1$ .....                                                                                                       | 45 |
| Figure 18 : Différents types d'isothermes reportés pour l'IUPAC (d'après [109]) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 46 |
| Figure 19 : Transformées de Fourier réalisées sur un échantillon de zircone monoclinique.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 51 |
| Figure 20 : Définition des plans inter-réticulaires. Chaque cercle rouge représente un plan inter-réticulair particulier .....                                                                                                                                                                                                                                                                     | 51 |
| Figure 21 : Indexation des cercles associés aux différents plans d'atomes de la zircone monoclinique .....                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 52 |
| Figure 22 : Diagramme de phase représentatif du système quaternaire $\{\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 ; \text{H}_2\text{O} ; \text{acacH} ; \text{NH}_4\text{OH}\}$ avec $K = 0.5$ en fonction du pH et $[\text{Zr}]$ (d'après [110]). Les triangles et les carrés représentent respectivement les valeurs des pH « spécifiques » et « critiques » obtenus par rhéologie (voir Chapitre 1.1.4.3). ..... | 57 |
| Figure 23 : Spectres SAXS représentatifs des solutions de nitrate de zirconyle pure (sans complexant) en fonction de leur concentration initiale. ....                                                                                                                                                                                                                                             | 59 |
| Figure 24 : Ajustement des spectres SAXS des solutions initiales à différentes concentrations (0.03M, 0.1M, 0.16M et 0.22M).....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 59 |
| Figure 25 : Influence de la concentration initiale en précurseur sur la géométrie finale de l'empilement cylindrique. Les points bleus et rouges représentent respectivement la longueur et le rayon du cylindre. ....                                                                                                                                                                             | 59 |
| Figure 26 : Représentation schématique du tétramère cyclique $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]^{8+}$ ainsi que de son arrangement sous forme de cylindres. ....                                                                                                                                                                                                                        | 60 |
| Figure 27 : Spectre Raman d'une solution de nitrate de zirconyle initiale ( $[\text{Zr}] = 0.16\text{M}$ ) complexée par l'acétylacétone ( $K = 0.5$ ). ....                                                                                                                                                                                                                                       | 62 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 28 : Spectres SAXS d'une solution de nitrate de zirconyle ( $[Zr] = 0.16M$ ) pure (sans acétylacétone) et avec acétylacétone ( $K = 0.5$ ). .....                                                                                                                            | 63 |
| Figure 29 : Spectre Raman d'une solution de nitrate de zirconyle initiale ( $[Zr] = 0.16M$ ) complexée par l'acétylacétone ( $K = 0.5$ ) et du sol associé obtenu par augmentation du pH ( $pH_{sol} = 5.3$ ). .....                                                                | 64 |
| Figure 30 : Spectres SAXS obtenus pour une solution ( $[Zr] = 0.16M$ et $K = 0.5$ ) ainsi que pour les systèmes associés lors de l'augmentation du pH. L'ajustement linéaire effectué pour le système pH = 5.1 est caractéristique de la fractalité du système (voir plus bas)..... | 65 |
| Figure 31 : Représentation schématique des réactions inter- et intra-cylindres suite à l'augmentation du pH.....                                                                                                                                                                    | 66 |
| Figure 32 : Représentation de Guinier relative aux spectres SAXS obtenus pour un système ( $[Zr] = 0.16M$ et $K = 0.5$ ) à différents pH en considérant des particules sphériques. ....                                                                                             | 66 |
| Figure 33 : Gélification d'un système ( $[Zr] = 0.16M$ et $K = 0.5$ ) en fonction du pH du sol après environ 2 heures.....                                                                                                                                                          | 69 |
| Figure 34 : Spectre Raman d'un sol composé d'agrégats fractaux ( $[Zr] = 0.16M$ , $K = 0.5$ et $pH_{sol} = 5.3$ ) et du gel associé (après vieillissement). ....                                                                                                                    | 70 |
| Figure 35 : Spectre SAXS d'un sol composé d'agrégats fractaux ( $[Zr] = 0.16M$ , $K = 0.5$ et $pH_{sol} = 5.1$ ) et du gel associé (après vieillissement). ....                                                                                                                     | 70 |
| Figure 36 : Représentation schématique de l'interconnexion des particules colloïdales entraînant la formation d'un réseau tridimensionnel. ....                                                                                                                                     | 70 |
| Figure 37 : Evolution du temps de gélification en fonction du pH pour différentes concentrations initiales en précurseur ( $K = 0.5$ ). ....                                                                                                                                        | 71 |
| Figure 38 : Gel colloïdal monolithique de $ZrO_{2-x}(OH)_{2x} \cdot yH_2O$ .....                                                                                                                                                                                                    | 73 |
| Figure 39 : Spectres SAXS réalisés à différents temps de séchage pour un système gélifié .....                                                                                                                                                                                      | 74 |
| Figure 40 : Représentation schématique de la distance caractéristique au sein du gel séché .....                                                                                                                                                                                    | 74 |
| Figure 41 : Image HRTEM d'un gel séché ( $[Zr] = 0.16M$ , $K=0.5$ et $pH_{sol}=5.5$ ).....                                                                                                                                                                                          | 75 |
| Figure 42 : Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle du gel de référence séché ( $[Zr] = 0.16M$ , $K=0.5$ et $pH_{sol}=5.5$ ) .....                                                                                                                                      | 76 |
| Figure 43 : Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle du gel de référence séché .....                                                                                                                                                                                     | 77 |
| Figure 44 : Diffractogrammes de zircone pure (a) tétragonale et (b) monoclinique .....                                                                                                                                                                                              | 80 |
| Figure 45 : Evolution cristalline d'un gel de référence ( $[Zr] = 0.16M$ , $K=0.5$ , $pH_{sol}=5.5$ ) en fonction de la température de calcination.....                                                                                                                             | 81 |
| Figure 46 : Proportion de phase tétragonale au sein du gel de référence ( $[Zr] = 0.16M$ , $K=0.5$ et $pH_{sol}=5.5$ ) et évolution de la taille de cristallites en fonction de la température de calcination .....                                                                 | 82 |
| Figure 47 : Diffractogrammes de (a) un gel de référence ( $[Zr] = 0.16M$ , $K=0.5$ et $pH_{sol}=5.5$ )et (b) un précipité calcinés entre 300°C et 500°C .....                                                                                                                       | 83 |
| Figure 48 : Diffractogrammes d'un gel de référence ( $[Zr] = 0.16M$ , $K=0.5$ et $pH_{sol}=5.5$ ) (en bleu) et d'un précipité (en rouge) calcinés entre 400°C et 1200°C.....                                                                                                        | 84 |
| Figure 49 : Influence de la présence de complexant sur la proportion de phase tétragonale au sein du matériau et sur l'évolution de la taille de cristallites en fonction de la température de calcination .....                                                                    | 84 |
| Figure 50 : Image HRTEM d'échantillons de zircone (a) tétragonale et (b) monoclinique obtenus après calcination d'un gel de référence séché ( $[Zr] = 0.16M$ , $K=0.5$ et $pH_{sol}=5.5$ ) à respectivement 400 et 1200°C.....                                                      | 85 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 51 : Influence de la concentration initiale en précurseur sur la proportion de phase tétragonale au sein du matériau et sur l'évolution de la taille de cristallites en fonction de la température de calcination .....                                                                                                         | 86  |
| Figure 52 : Influence du temps de palier de calcination sur la proportion de phase tétragonale au sein du matériau et sur l'évolution de la taille de cristallites en fonction de la température de calcination.....                                                                                                                   | 87  |
| Figure 53 : Diffractogrammes caractéristiques d'une structure de type fluorite pur .....                                                                                                                                                                                                                                               | 92  |
| Figure 54 : Diffractogrammes des gels séchés (a) $[Zr] = [Nd] = 0.1M$ et $K=0.5$ (b) $[Zr] = [Nd] = 0.1M$ et $K=1$ (c) $[Zr] = [Nd] = 0.15M$ et $K=0.5$ calcinés à différentes températures (de $1000^{\circ}C$ à $1400^{\circ}C$ ). Les points noirs distinguent les pics caractéristiques de la structure $Nd_2O_3$ hexagonale ..... | 93  |
| Figure 55 : Image MEB réalisée à partir d'électrons rétrodiffusés d'un échantillon $\{[Zr]=[Nd]=0.15M$ et $K=0.5\}$ calciné à $1400^{\circ}C$ .....                                                                                                                                                                                    | 94  |
| Figure 56 : Cartographie EDS réalisée sur un échantillon $\{[Zr]=[Nd]=0.15M$ et $K=0.5\}$ calciné à $1400^{\circ}C$ .....                                                                                                                                                                                                              | 94  |
| Figure 57 : Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles des gels séchés (a) $[Zr] = [Nd] = 0.1M$ et $K=0.5$ (b) $[Zr] = [Nd] = 0.1M$ et $K=1$ (c) $[Zr] = [Nd] = 0.15M$ et $K=0.5$ réalisées sous air .....                                                                                                                 | 96  |
| Figure 58 : Diffractogrammes des gels séchés (a) $[Zr] = [Nd] = 0.1M$ et $K=0.5$ (b) $[Zr] = [Nd] = 0.1M$ et $K=1$ (c) $[Zr] = [Nd] = 0.15M$ et $K=0.5$ calcinés à différentes températures (de $500^{\circ}C$ à $1400^{\circ}C$ ). Les points noirs distinguent les pics caractéristiques de la structure $Nd_2O_3$ hexagonale .....  | 97  |
| Figure 59 : Mécanisme schématisé de la formation d'une « croûte » de $Nd_2O_3$ en surface d'une solution solide d'oxyde mixte de néodyme et de zirconium. Les sphères bleues correspondent aux particules de $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$ et les petites sphères violettes aux ions $Nd^{3+}$ .....                                            | 98  |
| Figure 60 : Schéma récapitulatif des différentes étapes de la synthèse de zircone par voie sol-gel colloïdale .....                                                                                                                                                                                                                    | 100 |
| Figure 61 : Images réalisées par microscopie optique d'émulsions cisailées à 13.000 tours/min. La phase aqueuse est composée d'un sol $\{[Zr]=0.1M, K=0.5, pH_{sol}=5\}$ et la phase huileuse ( $f_{vol}(huile)=0.04$ ) de (a) cyclohexane (b) heptane (c) tétradécane (d) dodécane (e) toluène .....                                  | 105 |
| Figure 62 : Diagrammes d'état indicatifs du comportement de l'émulsion en fonction du pH et de la fraction volumique en dodécane pour les systèmes : (a) $Zr0.1K0.5$ (b) $Zr0.15K0.5$ et (c) $Zr0.1K1$ ...                                                                                                                             | 107 |
| Figure 63 : Evolution du système $Zr0.1K0.5$ pour : (a) $f_{vol}(dodécane) = 0.6$ à en fonction du pH du sol et (b) $pH_{sol} = 5$ en fonction de la fraction volumique en huile .....                                                                                                                                                 | 107 |
| Figure 64 : Evolution de la tension interfaciale dynamique entre le dodécane et l'eau à différents pH. (a) Effet de la quantité d'acétylacétone pour $[Zr] = 0.1M$ et (b) Effet de la concentration en précurseur pour $K = 0.5$ .....                                                                                                 | 111 |
| Figure 65 : Influence du vieillissement : (a) $t=0$ (b) $t=5$ jours. Images réalisées par microscopie optique du système $[Zr]=0.1M, K=0.5, f_{vol}(dodécane)=0.4, pH_{sol}=4$ .....                                                                                                                                                   | 114 |
| Figure 66 : Influence du pH du sol : (a) $pH_{sol}=3$ (b) $pH_{sol}=5$ . Images réalisées par microscopie optique du système $[Zr]=0.1M, K=0.5, f_{vol}(dodécane)=0.4$ .....                                                                                                                                                           | 115 |
| Figure 67 : Influence de la concentration initiale en zirconium : (a) $[Zr]=0.01M$ (b) $[Zr]=0.1M$ . Images réalisées par microscopie optique du système $K=0.5, f_{vol}(dodécane)=0.4, pH_{sol}=4$ .....                                                                                                                              | 115 |
| Figure 68 : Influence de la fraction volumique en huile : (a) $f_{vol}(dodécane)=0.4$ (b) $f_{vol}(dodécane)=0.6$ (c) $f_{vol}(dodécane)=0.8$ . Images réalisées par microscopie optique du système $[Zr]=0.1M, K=0.5, pH_{sol}=4$ .....                                                                                               | 115 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 69 : Influence de la vitesse de cisaillement sur la taille des gouttelettes d'une émulsion obtenue à partir d'un sol {[Zr]=0.1M, K=0.5, pH <sub>sol</sub> =4} avec une quantité de dodécane telle que $f_{vol}(\text{dodécane})=0.4$ et cisailé à l'Ultra-Turrax à (a) 13.000 tours/min et (b) 20.000 tours/min.....                      | 119 |
| Figure 70 : Image MEB des échantillons suivants calcinés à 600°C : (a) ZrO <sub>2</sub> _UT10 (b) ZrO <sub>2</sub> _UT13 (c) ZrO <sub>2</sub> _UT20.....                                                                                                                                                                                         | 120 |
| Figure 71 : Images MEB de ZrO <sub>2</sub> _S calciné à 600°C à deux grossissements différents.....                                                                                                                                                                                                                                              | 122 |
| Figure 72 : Courbe BJH d'adsorption de ZrO <sub>2</sub> _S calciné à 600°C.....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 122 |
| Figure 73 : Images MEB de zircone ZrO <sub>2</sub> _S calcinée à (a) 600°C et (b) 1000°C.....                                                                                                                                                                                                                                                    | 124 |
| Figure 74 : Influence du mode de cisaillement sur la surface spécifique des matériaux ZrO <sub>2</sub> _S ((a) (b) (c)) et ZrO <sub>2</sub> _UT13 ((d) (e) (f)) grâce à leurs isothermes d'adsorption-désorption d'azote ((a) et (d)) et leurs spectres SAXS ((b) et (e)) associés à leurs représentations de Porod ((c) et (f)) .....           | 126 |
| Figure 75 : Influence de la température de calcination sur la surface spécifique des matériaux ZrO <sub>2</sub> _S calcinés à 600°C ((a) (b) (c)) et 1000°C ((d) (e) (f)) grâce à leurs isothermes d'adsorption-désorption d'azote ((a) et (d)) et leurs spectres SAXS ((b) et (e)) associés à leurs représentations de Porod ((c) et (f)) ..... | 128 |
| Figure 76 : Système utilisé pour l'évacuation de l'huile expulsée lors du séchage de l'émulsion .....                                                                                                                                                                                                                                            | 130 |
| Figure 77 : Monolithe de zircone ZrO <sub>2</sub> _UT13 et calciné à 600°C .....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 131 |
| Figure 78 : Schéma explicatif de la synthèse de zircone poreuse à partir de billes de polystyrène (PS) .....                                                                                                                                                                                                                                     | 132 |
| Figure 79 : Clichés MEB des matériaux obtenus après simple dispersion des billes de PS au sein du sol avec une concentration volumique en billes par rapport au système final de (a) 31% (V1) et (b) 48% (V2).....                                                                                                                               | 133 |
| Figure 80 : Clichés MEB du matériau obtenu après dispersion et centrifugation des billes de PS au sein du sol (système V2) : (a) partie supérieure du tube de centrifugation et (b) partie inférieure du tube de centrifugation .....                                                                                                            | 135 |
| Figure 81 : Schéma de synthèse de zircone poreuse à partir d'un cristal colloïdal de billes de polystyrène.....                                                                                                                                                                                                                                  | 136 |
| Figure 82 : Clichés MEB en mode environnemental du cristal colloïdal obtenu après centrifugation, séchage et dépôt des billes sur le filtre avant (a) et après (b) imprégnation par le sol gélifiant.....                                                                                                                                        | 137 |
| Figure 83 : Clichés MEB des matériaux obtenus après imprégnation du cristal colloïdal de billes de PS avec organisation de la porosité : (a) cubique et (b) hexagonale.....                                                                                                                                                                      | 137 |
| Figure 84 : Vue en coupe du système Büchner .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 138 |
| Figure 85 : Schéma descriptif de la synthèse de zircone poreuse par « voie émulsion ».....                                                                                                                                                                                                                                                       | 139 |
| Figure 86 : Schéma descriptif de la synthèse de zircone poreuse par « voie cristal colloïdal » .....                                                                                                                                                                                                                                             | 140 |
| Figure 87: Photographie d'un sol {[U]=0.2M, R=1 et pH=9} à t=t <sub>0</sub> .....                                                                                                                                                                                                                                                                | 144 |
| Figure 88 : Spectre Raman de la solution initiale d'uranium diluée dans HNO <sub>3</sub> 2M ([U]=0.2M).....                                                                                                                                                                                                                                      | 146 |
| Figure 89 : Evolution des spectres Raman d'un système {[U]=0.2M, R=n <sub>acide citrique</sub> /n <sub>U</sub> =1} .....                                                                                                                                                                                                                         | 147 |
| Figure 90 : Evolution des spectres Raman d'un système {[U]=0.2M, R=n <sub>acide citrique</sub> /n <sub>U</sub> =1 et pH=9}... ..                                                                                                                                                                                                                 | 148 |
| Figure 91 : Spectres SAXS d'un système {[U]=0.2M, R=n <sub>acide citrique</sub> /n <sub>U</sub> =1} à différents pH sans (a) et avec les ajustements associés (b) .....                                                                                                                                                                          | 149 |
| Figure 92 : Spectres SAXS d'un système {[U]=0.2M, R=n <sub>acide citrique</sub> /n <sub>U</sub> =1, pH=8} à différents temps de vieillissement sans (a) et avec les ajustements associés (b) .....                                                                                                                                               | 151 |
| Figure 93 : {[U]=0.2M, R=n <sub>acide citrique</sub> /n <sub>U</sub> =1, pH=9 et $f_{vol}(\text{dodécane}) = 0.4$ } suite à un cisaillement à l'Ultra-Turrax à 13.000 tours/min.....                                                                                                                                                             | 152 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 94 : Influence du temps de vieillissement sur le comportement d'un système $\{[U]=0.2M, R=n_{\text{acide citrique}}/n_U=1, pH=9 \text{ et } f_{\text{vol}}(\text{dodécane}) = 0.4\}$ après cisaillement à 13.000 tours/min toutes les 24h : (a) $t = t_0$ et (b) $t = 7$ jours.....                                         | 153 |
| Figure 95 : Photographie d'un sol $\{[U]=0.2M, R=n_{\text{acacH}}/n_U=1 \text{ et } pH=2\}$ à $t=t_0$ .....                                                                                                                                                                                                                        | 154 |
| Figure 96 : Spectres Raman des solutions initiales de (a) Uranium et Uranium + acacH et (b) Zirconium, acacH et Zirconium+acacH.....                                                                                                                                                                                               | 155 |
| Figure 97 : Spectres Raman de la solution initiale $\{[U]=0.2M, R=n_{\text{acacH}}/n_U=1\}$ et du sol formé à $pH=2$ à $t = t_0$ .....                                                                                                                                                                                             | 156 |
| Figure 98 : Evolution des spectres Raman d'un système $\{[U]=0.2M, R=n_{\text{acacH}}/n_U=1 \text{ et } pH=2\}$ .....                                                                                                                                                                                                              | 156 |
| Figure 99 : Spectres SAXS d'un système $\{[U]=0.2M, R=n_{\text{acacH}}/n_U=1\}$ à différents pH sans (a) et avec les ajustements associés (b).....                                                                                                                                                                                 | 157 |
| Figure 100 : Spectres SAXS d'un système $\{[U]=0.2M, R=n_{\text{acacH}}/n_U=1, pH=2\}$ à différents temps de vieillissement sans (a) et avec les ajustements associés (b).....                                                                                                                                                     | 158 |
| Figure 101 : Influence du temps de vieillissement sur le comportement d'un système $\{[U]=0.2M, R=n_{\text{acacH}}/n_U=1, pH=2 \text{ et } f_{\text{vol}}(\text{dodécane}) = 0.4\}$ après cisaillement à 13.000 tours/min toutes les 24h : (a) $t = t_0$ et (b) $t = 1$ jour (c) $t = 2$ jours et (d) $t =$ plusieurs jours.....   | 160 |
| Figure 102 : Evolution de la dimension fractale d'un système $\{[U]=0.2M, R=n_{\text{acacH}}/n_U=1, pH=2 \text{ et } f_{\text{vol}}(\text{dodécane}) = 0.4\}$ , déterminée par ajustement, en fonction du temps.....                                                                                                               | 161 |
| Figure 103 : Images réalisées par microscopie optique de (a) une émulsion fraîchement préparée à partir d'un système $\{[U]=0.2M, R=n_{\text{acacH}}/n_U=1, pH=2 \text{ et } f_{\text{vol}}(\text{dodécane}) = 0.4\}$ cisailé à 13.000 tours/min à $t = 2$ jours et (b) le gel séché sur papier filtre à 40°C pendant 2 jours..... | 162 |
| Figure 104 : Schéma descriptif de l'influence du temps et du complexant sur la formation d'une émulsion gélifiée.....                                                                                                                                                                                                              | 163 |
| Figure 105 : Evolution de la conductivité des émulsions en fonction de la fraction volumique en huile à pour différents pH pour les systèmes : (a) Zr0.1K0.5 (b) Zr0.15K0.5 (c) Zr0.1K1.....                                                                                                                                       | 179 |



# Liste des Tableaux

|                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau 1 : Présence et comportement des différents ions en solution en fonction .....                                                                                                                          | 9   |
| Tableau 2 : Mesures des diamètres des cercles réalisées sur les transformées de Fourier .....                                                                                                                   | 51  |
| Tableau 3 : Comparaison les données expérimentales tirées des transformées de Fourier .....                                                                                                                     | 52  |
| Tableau 4 : Gélification du système en fonction de K (pour $[Zr] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) .....                                                                                                              | 55  |
| Tableau 5 : Valeurs des dimensions géométriques des cylindres, déterminées par fit, en fonction de la concentration initiale en zirconium .....                                                                 | 60  |
| Tableau 6 : Différents systèmes étudiés pour la synthèse de $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en structure pyrochlore .....                                                                                    | 90  |
| Tableau 7 : Analyse statistique de la taille des gouttelettes d'émulsion à partir des images réalisées par microscopie optique .....                                                                            | 116 |
| Tableau 8 : Dénomination des échantillons en fonction du mode de synthèse .....                                                                                                                                 | 119 |
| Tableau 9 : Gammes de tailles de pores obtenues en fonction du cisaillement et .....                                                                                                                            | 121 |
| Tableau 10 : Comportement d'un sol concentré à 0.05M en U en fonction de $R = n_{\text{acide citrique}}/n_U$ et du pH .....                                                                                     | 144 |
| Tableau 11 : Comportement d'un sol concentré à 0.2M en U en fonction de $R = n_{\text{acide citrique}}/n_U$ et du pH .....                                                                                      | 144 |
| Tableau 12 : Comportement d'un sol concentré à 0.5M en U en fonction de $R = n_{\text{acide citrique}}/n_U$ et du pH .....                                                                                      | 145 |
| Tableau 13 : Rayons de giration et dimensions fractales du système $\{[U]=0.2\text{M}, R = n_{\text{acide citrique}}/n_U=1\}$ à différents pH déterminés par ajustement .....                                   | 150 |
| Tableau 14 : Rayons de giration et dimensions fractales du système $\{[U]=0.2\text{M}, R = n_{\text{acide citrique}}/n_U=1, \text{pH}=8\}$ à différents temps de vieillissement déterminés par ajustement ..... | 151 |
| Tableau 15 : Comportement d'un sol concentré à 0.2M en U en fonction de $R = n_{\text{acacH}}/n_U$ et du pH .                                                                                                   | 154 |
| Tableau 16 : Rayons de giration et dimensions fractales du système $\{[U]=0.2\text{M}, R = n_{\text{acacH}}/n_U=1, \text{pH}=2\}$ à différents temps de vieillissement déterminés par ajustement .....          | 158 |
| Tableau 17 : Valeurs de conductivité des émulsions pour chaque système en fonction du pH et ....                                                                                                                | 179 |

## Liste des Tableaux

---

# Introduction générale

---

En sortie de réacteur nucléaire, le combustible utilisé compte 0,1% (pourcentage massique) d'actinides dits « mineurs » dont particulièrement le neptunium, l'américium et le curium. Ils sont ainsi qualifiés de par leur faible quantité au sein du combustible utilisé comparée aux actinides dits « majeurs », l'uranium et le plutonium (respectivement 96 et 1%, toujours en pourcentage massique). Due à leur lente décroissance radioactive, ces actinides mineurs (AM) possèdent une forte radiotoxicité et représentent une part importante de la nocivité des déchets ultimes. Leur séparation voire leur recyclage dans un cycle rapide permettrait donc de diminuer fortement cette radiotoxicité ainsi que le temps et le coût de gestion à long terme de ces éléments (confinement). Dans le cadre des études relatives au développement de réacteurs de quatrième génération (réacteurs à neutrons rapides), différents projets proposent et étudient la possibilité d'intégrer des actinides mineurs au sein d'un combustible dit « refabrique » et d'envisager ainsi un cycle du combustible fermé. En effet, les actinides mineurs peuvent être transmutés au sein des réacteurs à neutrons rapides et dans ce cas, leur séparation et leur conversion en une forme chimique adaptée pour les combustibles de quatrième génération sont des enjeux importants pour le nucléaire du futur. Deux voies de transmutation ont ainsi été imaginées : une première voie, dite homogène, dans laquelle les actinides mineurs seraient intégrés directement au cœur du réacteur. La seconde voie est dite hétérogène, les actinides mineurs seraient alors intégrés au sein de matrices inertes ou peu radiotoxiques qui seraient elle-même placées en périphérie du cœur. Quelle que soit la voie utilisée, le combustible refabrique est finalement irradié par un flux neutronique au sein des réacteurs à neutrons rapides, engendrant ainsi la transmutation des actinides mineurs.

La co-gestion des actinides, dans ces cycles futurs du combustible, implique ainsi d'incorporer ces radioéléments de manière contrôlée au sein d'une phase solide, de composition et de structure maîtrisée et dans laquelle ils seront dispersés de manière homogène. C'est pourquoi, des recherches innovantes doivent être réalisées en amont d'un tel développement. Différents paramètres sont alors à prendre en compte :

- L'obtention d'une composition locale homogène du composé solide d'actinide(s) à l'échelle moléculaire ou nanométrique, en particulier lorsque ce composé est polymétallique comme l'impliquerait une gestion groupée des actinides tel que dans le cas des cycles de génération IV

- L'accès à une micro- ou nanostructure maîtrisée, pour répondre aux critères d'élaboration d'usage du matériau final que ce soit par exemple en terme de caractéristiques physico-chimiques ou de résistance à différents types de contraintes (thermique, irradiation, chimique)
- Le recours à des voies de synthèse innovantes permettant le contrôle de la composition et de la structure des intermédiaires réactionnels, de l'actinide en solution jusqu'au composé final, pour une transposition simple à un environnement confiné et fortement radioactif

Ainsi, les recherches actuelles portent sur la synthèse de matériaux innovants au sein desquels les actinides mineurs peuvent être intégrés (en vue d'une transmutation ultérieure sous un flux de neutrons) soit sous la forme de précurseurs de combustible nucléaire mixte soit au sein d'une matrice inerte. Différentes voies d'élaboration de phases céramiques mixtes solides (U, Pu, AM) basées sur la métallurgie des poudres sont aujourd'hui étudiées. Il existe cependant d'autres voies moins classiques développées en parallèle et parmi celles-ci les voies sol-gels présentent des avantages certains pour le développement d'une part de matériaux mixtes homogènes, structurés à l'échelle moléculaire et/ou nanométrique et d'autre part, de matériaux possédant une mésoporosité contrôlée. En effet, la voie sol-gel permettrait un suivi et une maîtrise de la composition et de la structure du matériau à différentes échelles d'intermédiaires réactionnels de l'actinide en solution jusqu'au composé final. De plus, des structures solides telles que des monolithes, billes ou films peuvent être obtenues au cours d'une étape de mise en forme réalisée pendant la transition sol-gel tout en évitant les étapes de manipulation de poudres radiotoxiques (point essentiel dans le cas de matériaux incorporant des actinides mineurs) et répondant ainsi aux fortes exigences de sûreté et de sécurité nécessaires pour les réacteurs de génération IV. Finalement, l'insertion d'un « template » (ou « moule ») au cours du processus de gélification engendrerait la création d'une porosité contrôlée et éventuellement organisée au sein du matériau final en vue d'une imprégnation ultérieure par une solution ou un sol à base d'actinides mineurs au sein d'une matrice peu radiotoxique (comme l'uranium) ou d'une cible de transmutation. L'étude de ce type de voie de synthèse est ainsi un projet innovant et ambitieux dans le cas d'une application nucléaire pour la synthèse de matériaux qui pourront être envisagés comme précurseurs de combustible nucléaire ou cibles de transmutation.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse vont dans ce sens et deux axes d'études vont être privilégiés : d'une part l'obtention, par voie sol-gel, de matériaux mésostructurés et d'autre part la synthèse de matériaux à porosité contrôlée, éventuellement organisée, jusqu'à l'obtention de monolithes sans passer par une voie « poudre ». De cette manière, un système modèle basé sur un

élément non radioactif, le zirconium, a été étudié dans le but de mettre en place une méthodologie de synthèse applicable à un système actif à base d'uranium. De plus, différents oxydes mixtes à base de zirconium sont par ailleurs envisagés en tant que cible de transmutation et dans lesquels peuvent être intégrés des actinides mineurs. La zircone possède finalement de très bonnes propriétés thermiques, mécaniques ou chimiques, ce qui en fait un matériau régulièrement utilisé dans divers domaines tels que la catalyse, la séparation membranaire ou les revêtements thermiques. C'est pourquoi nos travaux concernant ce matériau pourront ainsi être valorisés dans ces diverses applications « hors nucléaire ».

Dans un premier temps, une étude bibliographique concernant les procédés sol-gel ainsi que les différents matériaux étudiés au cours de cette thèse a été réalisée. Le principe du sol-gel colloïdal est notamment décrit tout comme les différents paramètres physico-chimiques à l'origine de l'élaboration d'oxydes par cette voie de synthèse. Une revue non exhaustive des différents types de « template » permettant la création de porosité est également présentée.

Le chapitre 2 est consacré aux techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux de thèse. Les protocoles de synthèse sont exposés en détails ainsi que chaque technique de caractérisation ayant permis les différentes études exposées.

La troisième partie du manuscrit est une étude mécanistique de la synthèse de zircone  $\text{ZrO}_2$  par voie sol-gel colloïdale, permettant la mise en place d'une méthodologie de travail ainsi que la compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de cette synthèse. Les différentes étapes de la gélification ont été finement décrites et caractérisées tout comme les points clé à prendre en compte pour contrôler la microstructure du matériau final.

La partie suivante traite de l'insertion de « templates » au sein du système décrit précédemment menant de cette manière à un matériau final poreux. Un couplage original entre une émulsion stabilisée par des clusters de particules colloïdales et le procédé sol-gel colloïdal est tout d'abord exposé permettant notamment l'obtention de monolithe de zircone. Dans un second temps, la formation de zircone à porosité organisée à l'aide d'un cristal colloïdal (composé de billes de polystyrène) utilisé comme template a été étudiée.

Finalement, une étape de transposition de ce système inactif à un système actif à base d'uranium est exposée en fin de manuscrit. Cette dernière partie s'avère extrêmement prometteuse et permettra d'ouvrir de nombreuses perspectives suite à ces travaux de thèse.



# Chapitre 1 : Etude Bibliographique

---

La première partie de ce manuscrit est consacrée à une analyse bibliographique des différents axes d'étude du sujet.

Tout d'abord, une description détaillée des procédés sol-gel, et plus particulièrement de la voie sol-gel dite « colloïdale », est proposée. Les grands principes théoriques régissant ce type de procédé sont ainsi exposés.

Il s'ensuit une revue des différents modes de « templates » (ou « moules ») engendrant, après leur élimination, l'obtention de matériaux poreux suite à un couplage avec des procédés sol-gel. Deux catégories de templates, « mou » et « dur », sont définies et nous permettent de cette manière d'orienter nos travaux quant à l'obtention de matériaux à porosité contrôlée et organisée.

C'est finalement la nature des différents matériaux étudiés ainsi que leurs modes de synthèse par voie sol-gel qui est au centre de la dernière partie de cette analyse bibliographique.

## I. Les systèmes sol-gel

### I.1 Définition et intérêts des voies sol-gel

Utilisé dans de nombreux domaines tels que la catalyse, la séparation sur phase solide, l'optique, l'électronique ou les matériaux pour la biologie, le procédé sol-gel est une technologie d'élaboration de matériaux inorganiques ou hybrides en voie humide et à basse température (typiquement en dessous de 100°C avant une éventuelle étape de calcination). Ce type de synthèse appartient à la famille des procédés dits de « chimie douce ».

Cette technique sol-gel présente des avantages certains. En effet, en fonction de l'application visée, il est possible de modifier la composition et la structure du matériau tout en maîtrisant son homogénéité à l'échelle nanométrique grâce au contrôle des paramètres de réaction (pH, solvant, viscosité, température, temps...). De plus, comme la synthèse de matériaux par voie sol-gel s'effectue en voie humide, de nombreuses étapes en voie sèche peuvent être évitées tout comme la manipulation de poudres très volatiles qui peuvent s'avérer toxiques et, dans le cas d'une application nucléaire, entraîner une importante dissémination radiotoxique. Finalement, travailler à basse température facilite grandement la faisabilité de certains procédés et diminue les risques et les coûts liés à l'utilisation d'une température élevée.

Le principe d'une réaction sol-gel est le suivant : des précurseurs métalliques (sous forme alcoxydes ou sous forme de sels) sont dissous au sein d'un solvant (aqueux ou non). La transition sol-gel du système provient alors d'un déclenchement de réactions d'hydrolyse puis de condensation qui vont permettre la formation de ponts hydroxos (M-OH-M) ou oxos (M-O-M) entre les atomes métalliques M et ainsi mettre en place un réseau tridimensionnel gonflé de solvant que l'on appelle gel. Pour obtenir le matériau final, il s'ensuit finalement des étapes de séchage du gel (élimination de la phase liquide), de mise en forme éventuelle (poudre, revêtement, monolithe...) ainsi que différents traitements thermiques adaptés à la nature du matériau (calcination et frittage) [1, 2].

Il existe deux types de procédés sol-gel : le sol-gel « polymérique » et le sol-gel « colloïdal », qui se différencient d'une part par la nature du précurseur utilisé (alcoxyde pour le sol-gel polymérique ou sels pour le sol-gel colloïdal) mais surtout par la nature physico-chimique du sol relative aux conditions de polymérisation inorganique.

Le procédé le plus rencontré est le sol-gel dit polymérique. Dans ce cas, la transition sol-gel s'effectue par la formation de chaînes polymériques (phénomène de croissance) qui vont s'entrelacer pour former le réseau tridimensionnel créant ainsi un gel « polymérique » (voir Figure 1).

Le sol-gel colloïdal repose quant à lui sur la formation d'un sol, c'est-à-dire une dispersion de particules denses (phénomène de nucléation) de taille nanométrique (de quelques nanomètres jusqu'à quelques dizaines de nanomètres), qui va être déstabilisée de manière contrôlée afin de former un réseau tridimensionnel composé des particules du sol : le gel « colloïdal » (voir Figure 2).



Figure 1 : Gel Polymérique

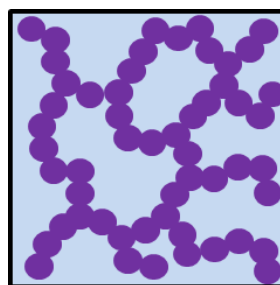
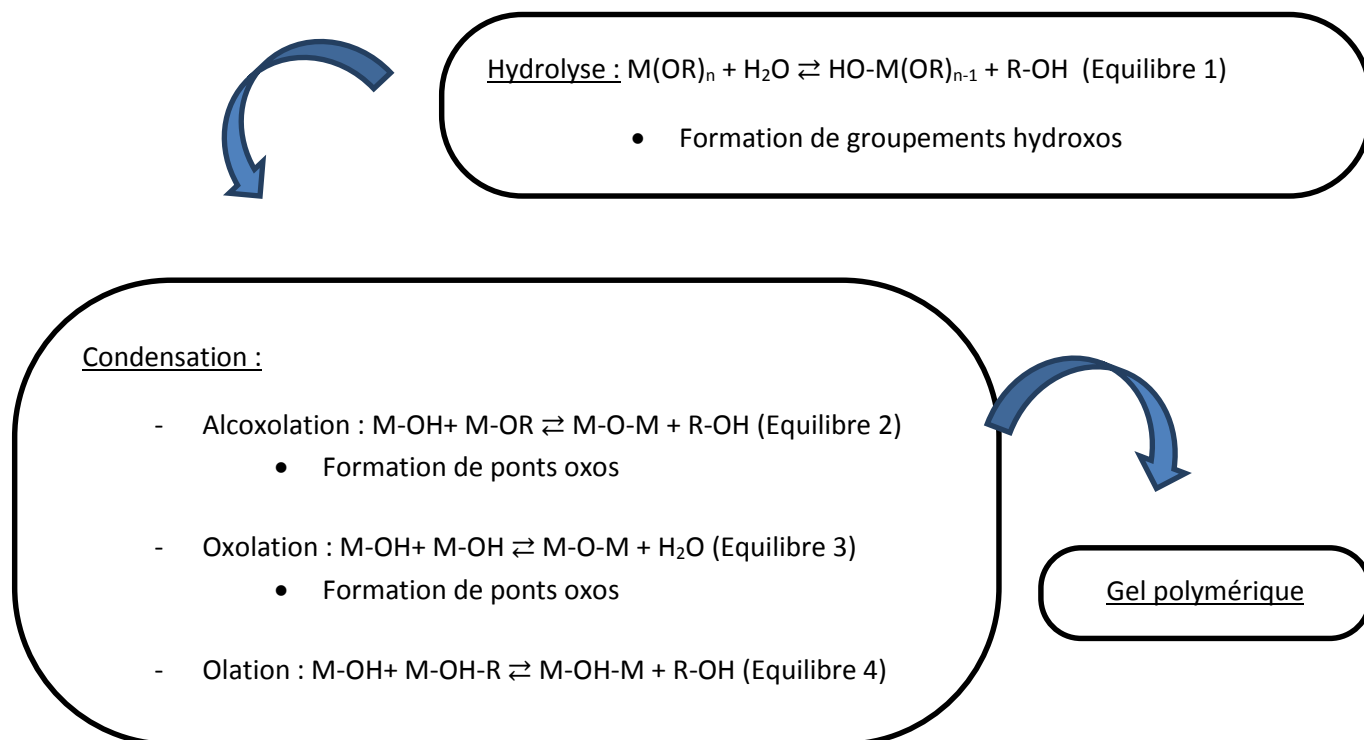


Figure 2 : Gel Colloïdal

### 1.1.1 Sol-gel polymérique

De manière générale, les précurseurs utilisés pour la voie polymérique sont de type alcoxyde :  $M-(OR)_n$  (M un métal et R un groupement alkyl). Après leur dissolution, des macromolécules se forment et, au contact de l'eau, des réactions d'hydrolyse s'enclenchent (Equilibre 1) pour former des groupements hydroxos (M-OH). Après l'apparition de ces groupements hydroxos, vont s'ensuivre les réactions de condensation (alcoxolation (Equilibre 2), oxolation (Equilibre 3) et

olation (Equilibre 4)). Ces réactions vont former des ponts oxos (M-O-M) et hydroxos (M-OH-M) qui entraîneront la création d'un réseau tridimensionnel constitué de chaînes polymérisées (voir Figure 1). On a ainsi formation du gel polymérique [2].



Bien que beaucoup plus étudiée dans la littérature, la voie de synthèse polymérique ne sera pas développée lors de ces travaux de thèse. D'une part il n'existe pas de précurseurs d'actinides sous forme alcoxyde et d'autre part, même si les précurseurs alcoxydes existent pour la majorité des métaux de transition et des lanthanides, leur réactivité est, de manière générale, extrêmement forte vis-à-vis de l'hydrolyse en milieu aqueux, ce qui rend la maîtrise de la transition sol-gel relativement complexe [1]. La présence de groupement alkyl en tant que contre-ions engendre également la formation de molécules d'alcool (R-OH) suite aux réactions d'hydrolyse, d'alcoxolation ou d'olation (Equilibres 1, 2 et 4). Ces molécules doivent alors être éliminées ou séparées, ce qui ajouterait une étape supplémentaire en vue d'un éventuel développement en tant que procédé. Ainsi, cette étude va particulièrement traiter de la voie sol-gel colloïdale.

### ***1.1.2 Principe de la voie sol-gel colloïdale***

Le sol-gel colloïdal est un procédé utilisant de manière préférentielle des sels métalliques comme précurseurs. En faisant varier les paramètres physico-chimiques du système, on forme des particules colloïdales dispersées au sein du solvant : une suspension colloïdale ou un sol. Ce sol va ensuite subir une déstabilisation (vieillessement, modification du pH, température... voir Chapitre

1.1.2.2) engendrant la formation de liaisons entre les particules et donc la création d'un gel colloïdal (voir Figure 3). Tout comme pour le sol-gel polymérique, ces différentes étapes s'effectuent par suite de réactions d'hydrolyse et de condensation, engendrant cette fois la formation des nanoparticules du sol puis les liaisons entre elles.

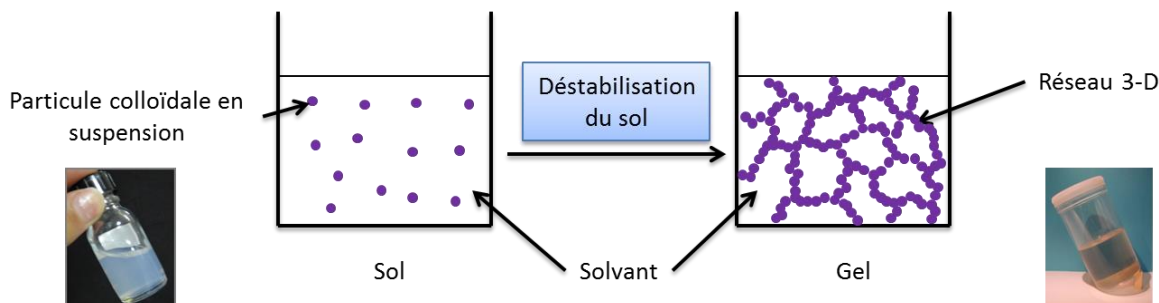
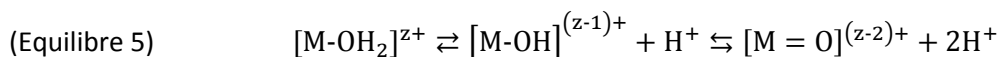


Figure 3 : Le procédé sol-gel colloïdal (d'après [3])

Les sels métalliques sont, de manière générale, dissous en milieu aqueux. L'eau possédant un fort pouvoir polarisant et dissociant ( $\epsilon = 78.5$ ), des complexes hydratés sont créés et trois formes de ligand peuvent être obtenues (ion aquo  $[M-OH_2]^{z+}$ , ion hydroxo  $[M-OH]^{(z-1)+}$  et ion oxo  $[M=O]^{(z-2)+}$  avec  $z$  la charge du cation  $M^+$ ) et vont être en équilibre (Equilibre 5) dans le milieu en fonction des paramètres physico-chimiques (température et pH notamment).



Le ligand hydroxo est à la fois un bon groupe partant et un bon nucléophile, ce qui va favoriser l'avancement des réactions de condensation, celles-ci provenant de mécanismes nucléophiles. En fonction de la coordinence du métal, on a alors soit une addition (coordinence insaturée) soit une substitution (coordinence saturée) nucléophile.

L'ion oxo est un bon nucléophile mais un très mauvais groupe partant, il ne permet donc pas l'addition nucléophile dans le cas où la coordinence du métal est insaturée.

L'ion aquo est un bon groupe partant mais un mauvais nucléophile, la réaction de condensation entre ions aquos est alors impossible dans ce cas [2].

Ces différents comportements sont résumés dans le Tableau 1, avec :

- $N$  le nombre de molécules d'eau coordonnées au métal  $M$
- $h$  le taux d'hydrolyse
- $z$  la charge du cation  $M^{z+}$

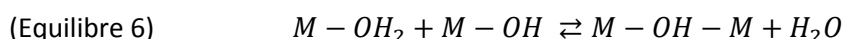
| Taux d'hydrolyse | h=0                 | 0<h<N                              | h=N                  | N<h<2N                           | h=2N              |
|------------------|---------------------|------------------------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------|
| Ion              | aquo                | aquo-hydroxo                       | hydroxo              | oxo-hydroxo                      | oxo               |
| Formule          | $[MO_NH_{2N}]^{z+}$ | $[M(OH_2)_{(N-h)}(OH)_h]^{(z-h)+}$ | $[M(OH)_N]^{(z-N)+}$ | $[MO_{h-N}(OH)_{2N-h}]^{(z-h)+}$ | $[MO_N]^{(z-2)+}$ |
| Groupe partant   | +                   | +                                  | ++                   | +                                | --                |
| Nucléophile      | -                   | +                                  | ++                   | +                                | ++                |

Tableau 1 : Présence et comportement des différents ions en solution en fonction du taux d'hydrolyse du métal

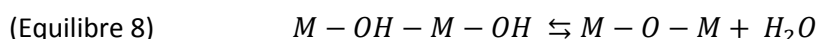
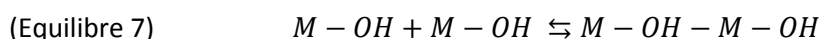
La présence d'ions hydroxos en solution est ainsi nécessaire pour activer la condensation et débiter la transition sol-gel. Cela se réalise dans la pratique par l'ajout d'une base ou d'un agent oxydant aux ions aquos ou par l'ajout d'un acide ou d'un agent réducteur aux ions oxos [2]. Il est également possible d'utiliser la température pour rendre la réaction d'hydrolyse spontanée, on parle alors de thermohydrolyse. Les molécules d'eau, par capture ou don d'ions  $H^+$ , vont ainsi permettre la formation d'ions aquo-hydroxos, hydroxos ou oxo-hydroxos.

La condensation s'effectue selon deux réactions :

- D'une part l'olation entre des ions aquos et hydroxos pour former des ponts hydroxos (ou « ol ») ( $M-OH-M$ ) (Equilibre 6). La vitesse de réaction est directement dépendante de la labilité (habilité à se dissocier) du groupement  $-OH_2$ . Cette labilité augmente avec la taille du cation, elle sera donc d'autant plus grande que la charge du cation est faible (généralement inversement proportionnelle à la taille du cation).



- D'autre part l'oxolation entre des ions hydroxos pour former des ponts oxos ( $M-O-M$ ). C'est une substitution nucléophile avec un mécanisme en deux étapes. Tout d'abord, une addition nucléophile entre deux ions hydroxos (Equilibre 7) va conduire à la formation d'un pont hydroxo (ou « ol ») suivi de l'élimination d'une molécule d'eau (Equilibre 8) due à l'instabilité créée par l'augmentation de la coordinence du métal. Du fait de ce mécanisme en deux étapes, la réaction d'oxolation s'en trouve plus lente que l'olation.



La succession des différentes réactions d'hydrolyse et de condensation va ainsi mener à la formation des particules colloïdales dispersées au sein du solvant. Le système peut alors évoluer de différentes façons : soit les oxy-hydroxydes formés vont précipiter plus ou moins rapidement, soit le système va gélifier, soit le système n'évoluera pas ou très peu. Ces différents états vont dépendre pleinement de la stabilité de la suspension colloïdale. Ainsi, c'est la formation puis la déstabilisation maîtrisée du sol qui va permettre l'obtention d'un état final sous forme de gel colloïdal. Une déstabilisation trop poussée mènera à la formation rapide d'un précipité alors que si le sol est trop stable, la gélification du système n'aura jamais lieu ou après une période extrêmement longue.

## **I.2 Lois régissant la stabilisation/déstabilisation d'un sol colloïdal**

Une dispersion colloïdale sera stable si les particules qui la composent se repoussent entre elles. Il faut donc que les forces de répulsion agissant sur les particules soient dominantes par rapport aux forces d'attraction. Dans le cas contraire, les particules vont s'agréger, s'agglomérer puis se séparer du liquide. Cette stabilité va alors dépendre de différents paramètres physico-chimiques du système.

### ***I.2.1 Principe de la théorie DLVO***

La théorie DLVO (acronyme des auteurs Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) [4, 5] permet de prédire la stabilité des suspensions colloïdales. Cette théorie prend en compte chaque type d'interaction entre les particules. On considère alors un potentiel d'interaction total  $V_T$  entre deux particules qui est la somme d'un potentiel attractif  $V_A$  et d'un potentiel répulsif  $V_R$ . Ainsi, la stabilité de la suspension va dépendre du signe de ce potentiel  $V_T$  à une distance  $d$  (entre deux particules) donnée. On a :

(Equation 1) 
$$V_T = V_A + V_R$$

Avec :

- $V_T$  l'énergie totale d'interaction
- $V_A$  le potentiel d'attraction (négatif par convention)
- $V_R$  le potentiel de répulsion (positif par convention)

Ainsi, si  $V_T > 0$ , alors  $|V_A| < |V_R|$  et les particules vont se repousser les unes par rapport aux autres, la suspension colloïdale sera stable. Alors que si  $V_T < 0$ ,  $|V_A| > |V_R|$  et les particules vont s'attirer et donc s'agglomérer et précipiter ou gélifier. La suspension colloïdale ne sera pas stable.

### **Potentiel attractif**

Le potentiel attractif entre particules repose principalement sur les interactions de Van der Waals, dues aux interactions entre dipôles induits. Il existe différentes simplifications et approximations de ce potentiel. En considérant deux particules sphériques identiques de rayon  $R$  dont les centres sont éloignés d'une distance  $d$ , on peut retenir l'expression simplifiée suivante (si  $R \gg d \Leftrightarrow$  courte distance) :

(Equation 2) 
$$V_A = V_{vdW} = -\frac{16}{9} \cdot A \cdot \left(\frac{R}{d}\right)^6$$

Avec :

- $R$  le rayon d'une particule considérée sphérique
- $d$  la distance entre deux centres de particule
- $A$  la constante de Hamaker

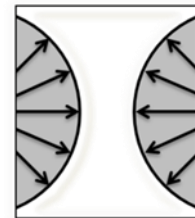


Figure 4 : Attraction de Van der Waals

Plusieurs paramètres vont ainsi influencer la valeur du potentiel attractif de Van der Waals :

- Le rayon des particules  $R$  tout d'abord : plus la taille des particules va être importante, plus le potentiel attractif sera conséquent et donc plus ces particules auront tendance à s'attirer.
- La distance  $d$  entre les particules intervient aussi dans l'expression de ce potentiel. Cette distance  $d$  est liée au nombre de particules présentes en solution. Il va être ainsi possible de faire varier la concentration en précurseur (susceptible de former des particules) afin de faire évoluer la stabilité colloïdale.
- Finalement, le potentiel de Van der Waals va dépendre de la constante de Hamaker  $A$  (de l'ordre de  $10^{-20}$  J) qui se calcule à partir des constantes diélectriques du solvant et des particules mais également à partir de leur indice de réfraction [6].

### **Potentiels répulsifs**

Concernant les interactions répulsives s'exerçant entre les particules, le potentiel le plus significatif est le potentiel électrostatique  $V_{El}$  qui se caractérise par la présence d'une double couche

électronique autour de la particule. On peut l'exprimer par l'équation approchée suivante (en considérant toujours des particules sphériques identiques de rayon R) :

(Equation 3) 
$$V_{EI} = 2\pi \cdot \epsilon \cdot R \cdot \zeta^2 \cdot \ln(1 + e^{(-\kappa r)})$$

Avec :

- R le rayon d'une particule considérée sphérique
- r la distance entre les surfaces de chaque particule
- $\epsilon$  la constante diélectrique du milieu
- $\zeta$  le potentiel zêta de la particule
- $\lambda = \kappa^{-1}$  la longueur de Debye ( $\kappa$  le paramètre d'écrantage de Debye)

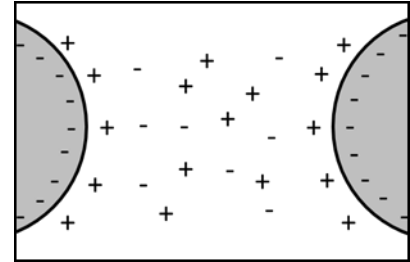


Figure 5 : Répulsion électrostatique

Tout comme pour le potentiel d'interaction de Van der Waals, la valeur du potentiel électrostatique repose sur la taille des particules considérées (R), leur concentration (et donc par conséquent la distance entre elles r) et le solvant utilisé ( $\epsilon$ ).

Cette valeur dépend également de la longueur de Debye  $\lambda = \kappa^{-1}$ . Ce paramètre est caractéristique de la double couche électronique propre à la particule [7] et dépend directement de la force ionique de la solution [8].

Le potentiel électrostatique va finalement être influencé par le potentiel de surface que possède la particule en solution, autrement dit le potentiel zêta. Généralement, plus cette valeur est forte (en valeur absolue) meilleure sera la stabilité colloïdale. On considère ainsi une suspension stable si le potentiel zêta des particules est supérieur à 30mV (en valeur absolue). Il dépend fortement des conditions du milieu telles que le pH ou la force ionique.

On peut noter qu'il existe d'autres interactions répulsives pouvant influencer le potentiel répulsif total des particules. Ces potentiels sont, de manière générale, négligeables par rapport au potentiel électrostatique. Parmi ces forces répulsives, on peut citer la force d'hydratation. Les particules dispersées peuvent interagir avec les molécules de solvant ce qui, à très courte distance (de l'ordre de la taille des molécules du solvant), provoque une interaction répulsive due à la présence d'une couche de solvation. En effet, pour amener deux particules suffisamment proches l'une de l'autre, il va falloir expulser ces molécules de solvant présentes autour des particules, ce qui nécessite un certain coût énergétique.

Finalement, des interactions répulsives peuvent être créées par ajout de macromolécules qui vont s'adsorber à la surface des particules. Généralement des polymères, ces macromolécules vont engendrer de nouvelles interactions répulsives dépendantes du solvant et du degré de couverture de la particule. On parle alors d'interaction stérique.

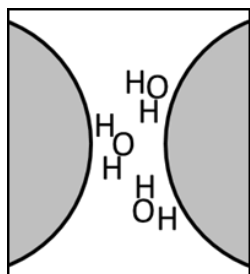


Figure 6 : Force d'hydratation

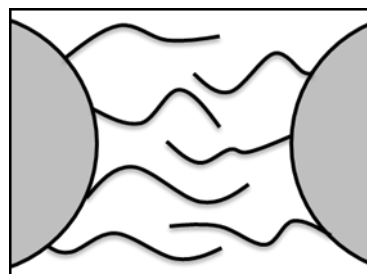


Figure 7 : Interaction sphérique

### ***1.2.2 Paramètres permettant la maîtrise de la stabilisation/déstabilisation d'une suspension colloïdale***

Dans le cadre d'un procédé sol-gel colloïdal, l'étape de gélification consiste en une déstabilisation maîtrisée d'un sol stable dans le but de créer des liaisons oxos et hydroxos entre particules sans précipiter. Le contrôle des différents paramètres permettant la stabilisation colloïdale est donc primordial lors du processus de gélification. En effet, une modification fine d'un ou plusieurs de ces paramètres va permettre la déstabilisation maîtrisée du sol afin de former un gel sans faire flocculer le système. Grâce à l'expression des différents potentiels d'interactions agissant sur les particules (Equations 2 et 3), nous avons pu déterminer les principaux paramètres physico-chimiques pouvant agir dans le cadre de la stabilisation/déstabilisation d'une suspension colloïdale.

#### ***Choix du solvant***

Le choix du solvant est un premier élément important car il influence directement la valeur des différents potentiels d'interaction. En effet, la constante diélectrique  $\epsilon$  du solvant intervient dans l'expression du potentiel de répulsion électrostatique (Equation 3). Un solvant possédant une constante diélectrique importante (l'eau par exemple, avec  $\epsilon = 78.5$  [6]) va ainsi permettre l'augmentation de la valeur du potentiel électrostatique et donc la stabilisation des colloïdes. Le solvant affecte également le potentiel d'attraction de Van der Waals à travers la valeur de la constante de Hamaker  $A$ .

### ***Force ionique***

Les conditions de stabilisation d'une suspension colloïdale dépendent également de la force ionique au sein du solvant. En effet, l'augmentation de la concentration et de la charge des ions au sein du système entraîne une compression de la double couche électrique et par conséquent une diminution de la longueur de Debye. Plus la force ionique du solvant va être importante, plus le paramètre d'écrantage de Debye  $\kappa$  sera grand et donc plus la distance de Debye  $\lambda = 1/\kappa$  sera faible [7]. Le potentiel répulsif  $V_{EL}$  va ainsi diminuer avec la force ionique (Equation 3) et le système colloïdal sera moins stable.

### ***pH du sol***

Une manière usuelle et facile de stabiliser et/ou déstabiliser un sol colloïdal est de faire varier le pH du sol. Ainsi, la quantité d'ions  $H^+$  et  $OH^-$ , conditionnée par l'acidité de la solution entraîne une forte variation de la charge nette de surface de la particule et par conséquent du potentiel zêta. De plus, en modifiant le pH, on favorise la formation de ligands hydroxos  $M-OH$  (voir Chapitre 1.1.1.2) qui vont activer les réactions de condensation responsables de la déstabilisation du sol.

### ***Temps***

La métastabilité d'un système colloïdal étant une donnée relative à un temps spécifique, le vieillissement du système peut être étudié en vue de sa déstabilisation. En fonction de l'application recherchée, on peut considérer un sol métastable sur des périodes allant de quelques minutes à plusieurs jours. Ainsi, l'ajout de complexant au système permet, en fonction de la quantité ajoutée, dans un premier temps, de maîtriser les réactions d'hydrolyse et de condensation des réactifs, mais également d'augmenter la durée de stabilisation des suspensions colloïdales [9, 10].

### ***Température et pression***

Grâce à la thermohydrolyse, il est possible d'activer plus rapidement les réactions d'hydrolyse et de condensation. Un sol peut aussi être traité en conditions hydrothermales, c'est-à-dire pour des températures supérieures à 100°C et des pressions supérieures à 1 bar. Dans ces conditions, les réactions chimiques sont modifiées du fait de la diminution de la constante de dissociation de l'eau [7]. On obtient alors des structures métastables et des particules plus ou moins cristallisées en fonction du temps et de la température de synthèse.

### ***Stabilisation stérique***

L'ajout de polymère au système va finalement pouvoir donner lieu à une stabilisation du système colloïdal (stabilisation stérique, voir Chapitre 1.1.2.1). En s'adsorbant à la surface des particules, ces

polymères créent, par encombrement stérique, de nouvelles interactions répulsives d'origine entropique, dépendant du solvant et du degré de couverture de la surface de la particule.

## II. Synthèse de matériaux poreux par voie sol-gel

La volonté de synthétiser des matériaux poreux fait suite ici à une volonté d'imprégnation de ces matériaux par un sol ou une solution à base d'actinides mineurs en vue de la transmutation, en mode hétérogène, de ces derniers sous flux neutronique. Le matériau poreux en question peut ainsi être une matrice inerte, dite cible de transmutation, ou une matrice peu radiotoxique (à base d'uranium notamment).

Des premières études réalisées à l'Institut des Transuraniens (Karlsruhe, Allemagne) ont notamment montré l'élaboration de sphères inertes possédant un volume poreux d'environ 75-80% qui permettent, suite à une succession d'imprégnation et à un traitement thermique adapté, d'obtenir un matériau possédant une homogénéité relativement satisfaisante.

Au sein de cette étude, plusieurs critères ont été définis quant à la porosité recherchée. Tout d'abord la porosité se doit d'être interconnectée afin de favoriser l'imprégnation du matériau final. L'organisation des pores au sein du matériau serait également un plus afin d'éviter tout point chaud au cours de l'irradiation. Finalement, la taille des pores ne peut être encore précisément définie. On peut cependant estimer que quelques dizaines de nanomètres pourraient être une bonne option en vue, une nouvelle fois, de combiner facilité d'imprégnation et homogénéité du matériau mixte.

Les procédés de type sol-gel sont très bien adaptés à la synthèse de matériaux poreux. En effet, l'insertion d'un « template » (ou « moule ») au sein d'un système gélifiant permet, après son élimination, l'obtention d'une porosité contrôlée au sein du matériau final. Appliqué au sol-gel colloïdal, le principe général est relativement simple :

- Un sol amené à gélifier est préparé.
- Un template est ajouté au système soit initialement soit après formation du sol.
- La gélification du sol entraîne la formation d'un réseau tridimensionnel autour du template.
- En fonction du système étudié, le template est éliminé par traitement chimique (dissolution) ou thermique (décomposition).
- Après un éventuel traitement thermique final, on obtient un matériau dont la porosité est le « négatif » du template utilisé.

De nombreux types de template sont reportés dans la littérature. Afin de simplifier et d'orienter nos recherches sur la synthèse de matériaux poreux, nous avons classé les voies de template

existantes en deux catégories. Cette classification n'est bien entendu que relative au cadre de ce travail, il existe beaucoup de manières différentes de définir les familles de template en fonction de leurs caractéristiques ou de leurs propriétés.

## **II.1 Templates « mous »**

La première catégorie est dite des templates « mous ». Ces templates sont de nature organique et utilisés en solution. On associe ainsi dans cette catégorie d'une part les micelles composées de tensioactifs ioniques ou de copolymères [11, 12] en solution et d'autre part les émulsions huile-eau stabilisées soit par des agents tensioactifs soit par des particules solides [13] (alors appelées émulsions de Pickering [14, 15]). On note ici que ces deux types de template engendrent de la porosité au sein du matériau à différentes échelles : méso- voire microporosité si on utilise des micelles et macroporosité si on considère simplement les émulsions.

L'utilisation de template micellaire permet l'obtention de matériaux mésoporeux grâce à la formation de micelles organisées en solution aqueuse dans laquelle se trouvent les précurseurs des métaux d'intérêts. Depuis les travaux précurseurs réalisés au début des années 1990 sur la silice [16, 17], de nombreuses méthodes ont été mises au point pour la synthèse de différents composés oxydes mésoporeux, de manière générale sous forme de poudres mais aussi sous la forme de couches minces [18]. Kresge et al. ont ainsi synthétisé de la silice micro et mésoporeuse à l'aide de tensioactifs ioniques, la taille des pores variant en fonction de la longueur de la chaîne alkyl du tensioactif [16]. Toujours concernant la silice, Zhao et al. ont développé une méthode de synthèse à partir de micelles de copolymères [17]. Ces méthodes ont ainsi pu être élargies à d'autres composés oxydes mésoporeux simples [19, 20] et mixtes [12].

La formation d'une émulsion stable (ou stabilisée) au sein d'un système gélifiant va également pouvoir être utilisée comme template pour la synthèse de matériaux poreux. Ce type de template permet l'obtention de pores dont la taille va dépendre de la taille des gouttelettes de l'émulsion. La maîtrise de la taille et de la distribution de taille des gouttelettes pilote ainsi la porosité au sein du matériau final. Les travaux d'Imhof et Pine [21, 22] sont régulièrement cités comme exemple pour décrire cette voie de synthèse. Des alcoxydes de silicium, de titane ou de zirconium sont dissous dans du formamide (Si, Ti, Zr [21, 22]) ou en solution aqueuse (Si [22]) puis l'ajout d'une huile et d'un copolymère permet la formation d'une émulsion stabilisée par le copolymère. Enfin, l'addition d'eau (dans le formamide) ou d'ammoniaque (dans la solution aqueuse) permet la gélification du système autour de la phase huile qui constitue alors le template et qui est ensuite éliminée par lavage. Le produit obtenu est finalement séché et calciné afin d'obtenir l'oxyde macroporeux

associé au précurseur choisi. Les émulsions de type huile-eau peuvent également être stabilisées par des nanoparticules en lieu et place d'un tensioactif ou d'un copolymère : on parle alors d'émulsions de Pickering. Ainsi, Binks et al. [23] utilisent une émulsion stabilisée par des particules de silice commerciales avant une phase d'évaporation lente du système afin d'obtenir un monolithe de silice macroporeux. Grâce à la stabilisation d'émulsion par des particules commerciales d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Neirinck et al. [24] synthétisent de l'alumine macroporeuse par couplage avec une technique de dépôt électrophorétique. Destribats et al. [25] décrivent finalement une synthèse en deux étapes de monolithes de silice. Cette synthèse repose sur la gélification polymérique d'une solution d'alcoxydes de silicium au sein d'une émulsion huile-dans-eau stabilisée par des particules de silice commerciales. L'ajout supplémentaire d'un tensioactif va permettre la stabilisation des particules de silices en solution puis, suite à l'adsorption de ces particules fonctionnalisées à l'interface eau-huile et grâce au phénomène de coalescence limitée, il est possible de contrôler la taille moyenne des gouttelettes composant l'émulsion et donc la taille et la distribution de taille des pores au sein du matériau final [25-27].

Il est finalement très intéressant de noter qu'une combinaison de ces deux types de templates « mous » peut mener à la synthèse de matériaux monolithiques à porosité hiérarchisée [28].

### II.2 Templates « durs »

La deuxième catégorie de template est celle des templates dits « durs ». On entend par template « dur » un matériau solide introduit dans le système et autour duquel le réseau tridimensionnel relatif au gel se développe. Ce peut être soit une matrice poreuse imprégnée par un sol, le matériau poreux obtenu sera alors la réplique de cette matrice, soit une dispersion de billes de polymère ou de particules inorganiques au sein du sol, la porosité finale dépendra alors de la taille et de la forme de ces objets ainsi que de leur état de dispersion.

Dans le cas de l'imprégnation d'une matrice poreuse par une solution ou un sol, l'exemple de la synthèse de CMK-3 en tant que réplique carbone d'une silice mésoporeuse (la silice SBA-15) est fréquemment utilisé [29, 30]. L'imprégnation de silice poreuse permet aussi la synthèse de matériaux inorganiques poreux tels que les oxydes de zirconium, étain, manganèse ou fer [31, 32]. Une matrice template originale, une résine monolithique d'urée-formaldéhyde, a également été utilisée par Shi et al. [33] pour la réalisation de monolithe de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  ou encore  $\text{TiO}_2$ .

La suspension de particules solides au sein du système gélifiant fait également l'objet d'études pour la synthèse de matériaux poreux [34]. La formation du réseau inorganique va alors s'effectuer autour des particules solides de la suspension et l'élimination de ces particules après

« consolidation » du gel conduira à une porosité facilement maîtrisable de par la taille des objets dispersés. L'utilisation de billes de polymères tels que le poly(méthylméthacrylate) (PMMA) [35-37] ou le polystyrène (PS) [38, 39] est ainsi très répandue. De manière plus originale, Camerel et al. [40] ont rapporté l'utilisation de cristaux liquides minéraux comme template dur donnant lieu à un matériau final (la silice) mésostructuré de manière anisotrope. Sakka et al. [35] présentent une variante originale en étudiant la valeur des potentiels zéta du sol et du template afin de former un système « cœur-coquille » par un procédé d'hétéro-coagulation. En effet, en mélangeant une suspension de billes polymériques (PMMA) avec une suspension de particules d'oxydes de charge opposée, on crée une particule « cœur-coquille » composée d'un cœur de bille polymère et d'une couronne d'oxyde par interaction électrostatique. Après gélification et élimination du template, un oxyde métallique poreux est obtenu.

## **II.3 Templates utilisés dans le cadre de cette étude**

Cette classification en deux catégories nous a permis de pouvoir explorer deux voies de template différentes dans le but de former un matériau à porosité contrôlée. Pour la suite de nos travaux, un template de chaque catégorie a été étudié. Parmi les templates « mous », un couplage entre le sol-gel colloïdal et une émulsion stabilisée par des nanoparticules issues directement d'un sol colloïdal précédemment synthétisé à partir d'une solution ionique et sans aucune utilisation de tensioactifs a été imaginé alors que concernant les templates « durs », nous nous sommes intéressés à la dispersion de billes de polystyrène au sein d'un sol amené à gélifier.

### ***II.3.1 Les émulsions de Pickering :***

Découverte en 1903 par Ramsden [14] puis popularisées à partir de 1907 par Pickering [15], les émulsions dites « de Pickering » sont des dispersions huile-dans-eau ou eau-dans-huile stabilisées à l'aide de particules solides et non de tensioactifs ou de copolymères comme les émulsions « classiques ». C'est un phénomène d'adsorption irréversible des particules à l'interface eau-huile qui est à l'origine de la stabilisation des émulsions de Pickering.

Les propriétés de telles émulsions sont déterminées par les capacités de mouillage des particules utilisées. En effet, en fonction du mouillage de la particule, deux types d'émulsions peuvent être formés : soit une émulsion eau-dans-huile soit huile-dans-eau. Le mouillage des particules est alors caractérisé par l'angle de contact  $\theta$  entre l'interface eau-huile et la particule (mesuré du côté de la phase aqueuse) (voir Figure 8).

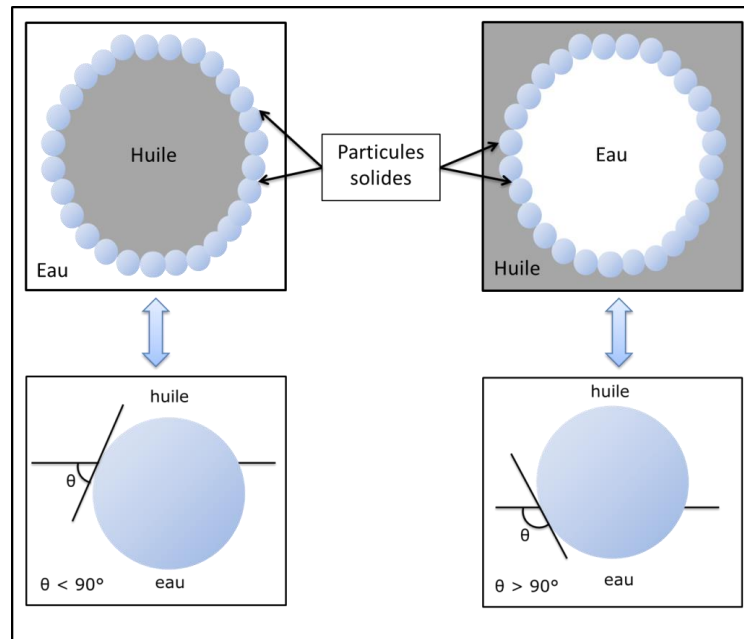


Figure 8 : Représentation schématic d'une émulsion de Pickering (d'après [41])

Ainsi, si la particule est plus mouillée par l'eau que par l'huile, l'angle de contact  $\theta$  sera inférieur à  $90^\circ$ . La particule est alors considérée hydrophile et, à l'interface, son positionnement sera tel que la courbure engendrée donnera naissance à une émulsion de type huile-dans-eau. *A contrario*, un angle supérieur à  $90^\circ$  indique que la particule est plus mouillée par l'huile que par l'eau. Elle est alors appelée hydrophobe et entraîne la formation d'une émulsion eau-dans-huile (voir Figure 8). On peut noter que si la différence de mouillage est trop importante, aucune stabilisation ne sera observée. Une stabilisation optimale s'effectue ainsi avec des particules ayant un angle de contact proche de  $90^\circ$ .

Les travaux d'Aveyard et al. [41] donnent un état relativement complet des différents facteurs influençant la stabilité d'une émulsion de Pickering :

- La mouillabilité des particules [42] ainsi que leur chimie de surface [43] (ces paramètres étant intimement liés)
- La concentration des particules au sein du système [26]
- La composition des phases aqueuse et huileuse [44]
- La taille des particules [45]
- Le pH de la solution aqueuse [46]

De manière générale, ces différents paramètres vont influencer les propriétés de surface des particules adsorbées déterminant la mouillabilité de la particule et donc le type et la stabilité de l'émulsion formée.

Couplée à un procédé sol-gel colloïdal, la formation d'émulsions de Pickering apparaît naturellement comme une voie de synthèse prometteuse de matériaux monolithiques poreux. Après la formation d'un sol colloïdal, la stabilisation d'une émulsion par les particules de ce même sol suivie de la gélification du système, de l'élimination de la phase organique et d'un éventuel traitement thermique adapté peut donner lieu à un matériau dont la porosité dépendra de la taille des gouttelettes de l'émulsion (voir Figure 9). C'est cette voie innovante que nous développerons principalement au cours de ces travaux de thèse.

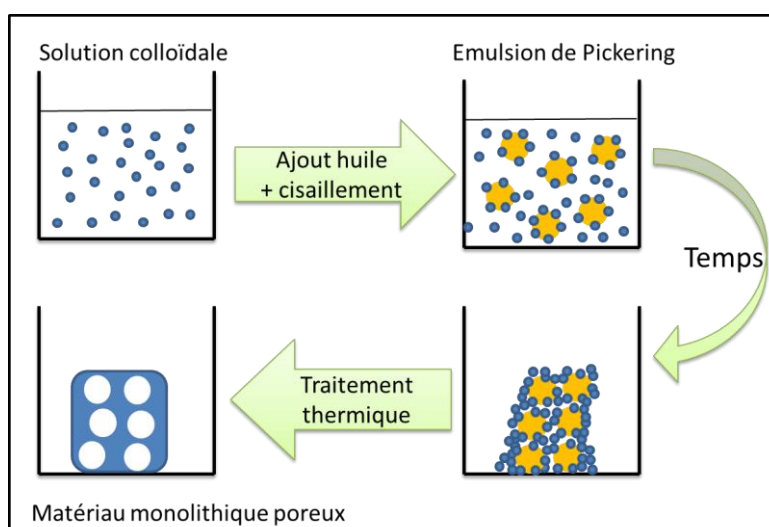


Figure 9 : Synthèse de monolithe macroporeux par couplage entre procédé sol-gel colloïdal et émulsion de Pickering

### II.3.2 Utilisation de micro-billes de polymère :

La seconde voie de template étudiée a été développée à partir de templates « durs », plus précisément des billes monodisperses de polystyrène commerciales d'un diamètre d'environ 200nm. Ainsi, une suspension d'objets solides est dispersée au sein d'un sol qui, après gélification, va former un réseau inorganique tridimensionnel emprisonnant les objets. Après séchage, élimination du template et traitement thermique, les pores des matériaux obtenus sont alors la réplique des objets intégrés au sein du système (voir Figure 10).

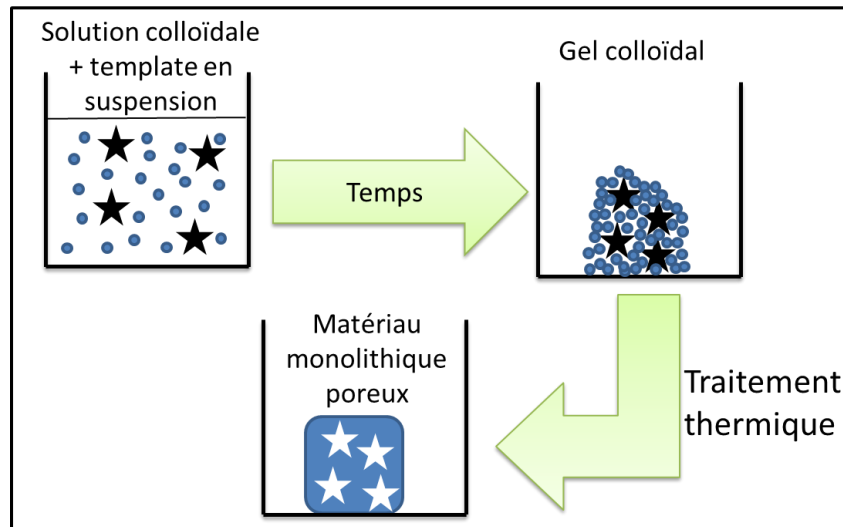


Figure 10 : Synthèse de monolithe macroporeux à partir d'une suspension de particules solides utilisées en tant que template

Les possibilités de forme et de taille de pores réalisées par cette voie semblent presque infinies. En effet, chaque objet en suspension peut prétendre à être utilisé en tant que template si son élimination est maîtrisée et n'influe pas sur la qualité du réseau tridimensionnel formé lors de la transition sol-gel.

Différentes études ont ainsi déjà été réalisées [36-39]. L'homogénéité de la porosité au sein du matériau final va alors dépendre de la stabilité de la suspension des objets en solution. Ainsi, plusieurs paramètres sont à ajuster afin d'obtenir un état de dispersion optimal. Tout d'abord, la concentration en sphère de polymères en solution se doit d'être maîtrisée pour éviter toute éventuelle agrégation avant la gélification. En effet, une concentration trop importante entraîne une augmentation du potentiel attractif de Van der Waals et pourrait alors favoriser l'agrégation des sphères de polymères entre elles. L'état de dispersion dépend également de certains paramètres tels que le pH ou la force ionique de la solution.

Finalement, un matériau ordonné peut être obtenu à partir de billes de polymères. En effet, par filtration ou centrifugation d'une suspension de bille polymérique, on peut former un cristal colloïdal très bien organisé qui pourra ensuite être imprégné par une solution ou un sol précurseur du matériau final souhaité [34, 35].

### III. Oxydes étudiés

Notre démarche a consisté à étudier d'un point de vue fondamental les mécanismes de la transition sol-gel, ainsi que la mise en forme, d'un système colloïdal non-radioactif en vue d'une transposition ultérieure à un système radioactif précurseur de combustible nucléaire.

Ainsi, suite à des travaux préliminaires réalisés au CEA de Marcoule [9, 47, 48], nous avons donc tout d'abord étudié la synthèse par voie sol-gel colloïdale de zircone pure dans le but de mettre en place une méthodologie d'étude transposable à d'autres systèmes. La zircone possédant par ailleurs diverses propriétés physiques et chimiques intéressantes, de nombreuses applications (hors nucléaire) peuvent être entrevues et c'est pourquoi une étude et une mise en forme de matériaux mésostructurés à base de zircone par voie sol-gel colloïdale sont actuellement d'un grand intérêt scientifique.

Cette méthodologie de travail a ensuite été appliquée à un système mixte à base de zirconium et de néodyme. En effet, ce type de matériaux est actuellement étudié pour son utilisation en tant que cible de transmutation.

Finalement, l'élaboration de matériaux à base d'uranium, précurseurs de combustibles nucléaires, par transposition de ces études a été initiée et décrite en fin de manuscrit.

En cela, les propriétés de ces matériaux, ainsi que leur voies de synthèse par procédé sol-gel, sont exposées tout au long de cette partie.

#### III.1 La zircone $\text{ZrO}_2$

##### *III.1.1 Etudes et applications*

Le composé zircone  $\text{ZrO}_2$  est un matériau céramique qui a déjà été très étudié dans la littérature. De nombreux travaux sur des systèmes à base de zirconium ont permis de définir les différentes structures et températures de transition de phase en fonction des différentes voies de synthèse [49-52]. En effet, la zircone étant un composé polymorphe, elle peut être obtenue sous différentes phases cristallographiques en fonction du traitement thermique utilisé pour sa synthèse [52]. Chaque structure va ainsi posséder ses propres propriétés. De manière générale, la zircone possède une très bonne stabilité chimique et thermique ainsi qu'une très bonne résistance mécanique et conductivité ionique. C'est pourquoi cet oxyde est susceptible d'être utilisé dans de nombreux domaines tels que les matériaux constitutifs de pile à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) [53], les revêtements pour barrières thermiques [54], les applications dentaires [55] ou les supports

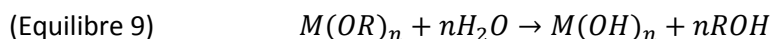
catalytiques [56]. De plus, la faible section de capture de neutrons de certains oxydes mixtes à base de zirconium leur confère une tenue intéressante face aux dégâts d'irradiation, ce qui en fait un matériau potentiel pour une application en tant que cible de transmutation [57, 58].

### ***III.1.2 Synthèse de zircone par voie sol-gel***

La synthèse de zircone par différentes voies sol-gel est régulièrement décrite dans la littérature que ce soit à partir de précurseurs alcoxydes ou de sels métalliques [1]. La gélification du système est alors inhérente à une maîtrise des réactions d'hydrolyse et de condensation du système (voir Chapitre 1.1.1).

#### ***Précurseurs de zirconium sous forme d'alcoxydes***

Les précurseurs alcoxydes sont les plus rencontrés dans les différents travaux portant sur la zircone [49, 50, 54, 59]. Les alcoxydes de métaux de transition sont extrêmement réactifs avec des agents nucléophiles à cause de l'électronégativité importante du groupe alcoxo (-OR). L'atome métallique (M) correspondant devient hautement sujet à l'attaque d'un nucléophile comme peut l'être H<sub>2</sub>O. On observe alors la formation puis la précipitation rapide d'hydroxydes suite à une hydrolyse du métal suivi d'une réaction de condensation (Equilibre 9) [1].



Ainsi, la maîtrise de transition sol-gel d'un tel système est critique car les réactions d'hydrolyse peuvent entraîner une précipitation très rapide du système au lieu de former un gel. Différentes méthodes sont utilisées pour contrôler cette importante réactivité. On peut tout d'abord travailler dans un milieu en absence d'humidité, typiquement un solvant organique anhydre [50, 59]. Les réactions d'hydrolyse puis de condensation sont alors déclenchées par l'ajout d'H<sub>2</sub>O ou d'une base (l'ammoniaque par exemple). Une autre façon de contrôler cette réactivité est l'ajout d'un agent complexant : l'acétylacétone (acacH) a été ainsi très souvent utilisé dans le cadre d'un système à base de zirconium [49, 54].

#### ***Précurseurs de zirconium sous forme de sels métalliques***

La synthèse de zircone par voie sol-gel colloïdale s'effectue quant à elle à partir de sels de zirconium (ZrCl<sub>4</sub>) [60] ou de zirconyle (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou ZrOCl<sub>2</sub>) [39, 61, 62].

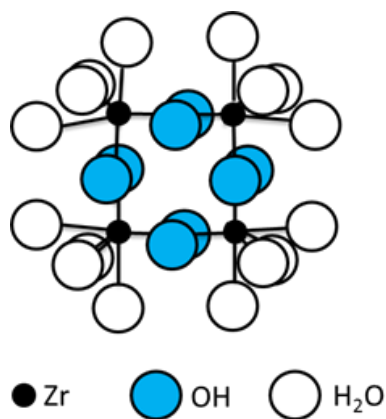
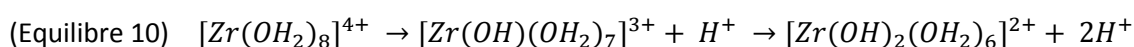
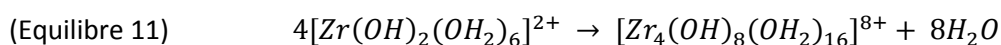


Figure 11 : Tétramère cyclique formé en solution aqueuse (d'après [2])

Après la dissolution du sel de zirconium ou zirconyle en solution aqueuse, le zirconium va subir différentes réactions successives jusqu'à former un tétramère cyclique à double pont hydroxo de formule  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$  (voir Figure 11). On obtient dans un premier temps la formation d'un acide fort  $[\text{Zr}(\text{OH}_2)_8]^{4+}$  puis, deux réactions d'hydrolyse spontanées et successives de ce cation hydraté conduisent à la formation d'un complexe dihydroxo  $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$  (Equilibre 10) :

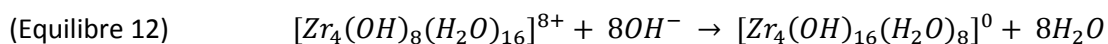


Ce complexe va ensuite subir une dernière réaction d'olation spontanée induisant la création de ponts « ol » et la formation d'un tétramère cationique cyclique (Equilibre 11). La structure de ce tétramère a été largement étudiée et identifiée depuis plusieurs années grâce notamment à la spectroscopie Raman [63-65].



Comme observé sur la réaction d'Equilibre 10, deux ions  $\text{H}^+$  se forment pour chaque atome de zirconium, il en résulte ainsi une forte diminution du pH de la solution.

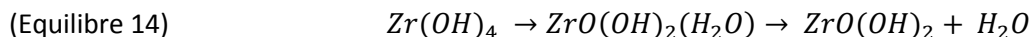
La synthèse d'oxydes ou d'hydroxydes s'effectue ensuite facilement à partir de ce composé par augmentation du pH et donc ajout d'ions  $\text{OH}^-$ . Dans un premier temps, cette augmentation du pH va engendrer la neutralisation du tétramère cationique pour former le tétramère  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_8]^0$  (Equilibre 12).



Ce tétramère neutralisé va se condenser par olation pour former un hydroxyde de zirconium (Equilibre 13).



Cependant, le zirconium possédant un pouvoir polarisant important dû à sa tétravalence, il ne forme pas d'hydroxydes stables en solution. Il s'ensuit alors une déshydratation spontanée de cet hydroxyde (Equilibre 14) par oxolation lente.



De manière générale, cette déshydratation spontanée s'applique à de nombreux éléments tétravalents (Ti, Hf, Ce...) et entraîne, après une dernière oxolation, la formation d'un dioxyde hydraté  $\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (M un métal). Or, le rayon ionique et la coordinence élevés du zirconium ne permettent pas la formation de zircone pure et la dernière réaction d'oxolation mène finalement à un oxy-hydroxyde hydraté de zirconium de formule  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [2, 7].

Les différentes étapes relatives à la dissolution de sels de zirconium ainsi que la transition sol-gel peuvent être étudiées grâce à des techniques expérimentales telles que la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [61, 66] notamment pour les études de morphologie du système ou la spectroscopie Infrarouge ou Raman pour sa composition chimique [61, 62, 66, 67]. De la même manière que pour des précurseurs de type alcoxyde, la formation d'un sol colloïdal peut être maîtrisée grâce à l'ajout d'un complexant tel que l'acétylacétone (acacH) [9, 49]. Le complexant va permettre un ajustement de la réactivité du cation en modifiant sa sphère de coordination et il sera ainsi possible de contrôler finement la formation du sol, sa stabilité et donc sa gélification.

#### ***Autre voie d'obtention d'un sol à base de zirconium***

Une façon originale de former un sol à base de zirconium par électrochimie a été développée par Zhao et al. [68]. Dans ces travaux, on forme une cellule électrochimique grâce à des électrodes en platine et un électrolyte composé de sel de zirconyle ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). En optimisant la concentration en zirconium dans l'électrolyte, la densité de courant ainsi que la tension imposée, il est possible de créer un sol transparent de zircone par électrolyse puis un gel.

#### ***Obtention du matériau***

Après la transition sol-gel d'un système à base de zirconium, vont s'ensuivre des étapes de lavage, séchage et calcination dans le but de former de la zircone  $\text{ZrO}_2$  à partir des oxy-hydroxydes formés. Cette transition gel-matériau a été étudiée pour différents systèmes par SAXS [49] ou ATD/ATG [49, 50], que ce soit à partir d'alcoxydes [49, 50] ou de sels métalliques [50, 51, 69]. De plus, des techniques telles que la spectroscopie Raman [51, 52], la diffraction des rayons X (DRX) [49-52] ou la microscopie à transmission haute résolution (HRTEM) [51] permettent la caractérisation morphologique et structurale du matériau final ainsi que son évolution en fonction des différents

traitements imposés. La zirconie peut alors être synthétisée sous la phase tétragonale à température ambiante si la taille des cristallites au sein du matériau est suffisamment petite. Puis, suite à des étapes de traitement thermique, une transition en phase monoclinique s'effectue, cette phase sera alors très stable sur une large gamme de température. Finalement, à partir d'environ 2300°C, la zirconie va progressivement adopter une structure cubique jusqu'à sa température de fusion de 2680°C. On peut noter que l'ajout d'un cation trivalent tel que l'yttrium ou le néodyme permet la stabilisation à basse température de la phase cubique de la zirconie.

## III.2 L'oxyde mixte $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

### III.2.1 Généralités

De nombreuses études portent actuellement sur la synthèse d'oxydes mixtes  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en structure pyrochlore en vue de leur utilisation en tant que cible pour la transmutation du plutonium et des actinides mineurs [58, 70]. La phase pyrochlore (ici  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) est une structure cristallographique dérivée de la phase cubique type fluorite de la zirconie  $\text{ZrO}_2$ . Dans cette phase cubique type fluorite (groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ), tous les sites tétragonaux sont occupés par les atomes d'oxygène alors que la structure pyrochlore (groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ) est une solution solide  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  dans laquelle une vacance en oxygène est introduite par la différence de charge existant entre  $\text{Zr(IV)}$  et  $\text{Nd(III)}$  [71] (voir Figure 12). Ce type de structure peut se généraliser pour de nombreux autres métaux sous la forme  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  avec A une terre-rare et B un métal de transition ( $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ...).

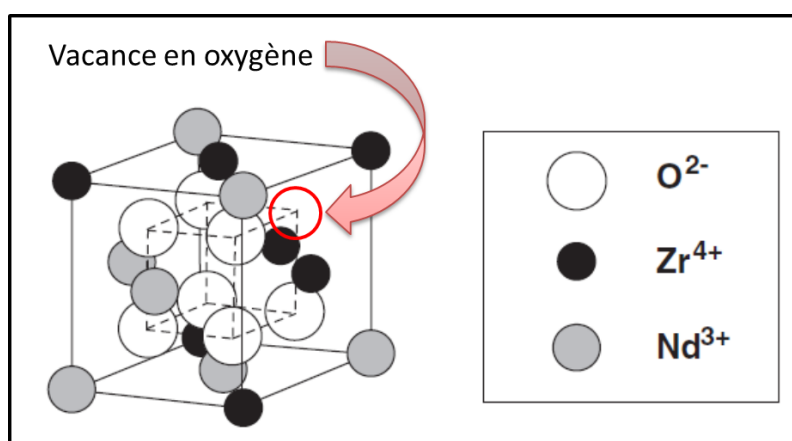


Figure 12 : La structure pyrochlore appliquée à  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (d'après [71])

Le choix du zirconium et du néodyme quant à l'utilisation recherchée (*i.e.*, cible de transmutation) n'est bien entendu pas anodin. En effet, les matériaux zirconates en phase pyrochlore possèdent

une très bonne stabilité thermique et chimique mais également une excellente tenue face aux dégâts d'irradiation comparé à d'autres composants en phase pyrochlore (comme les titanates par exemple) [72]. D'autre part, le néodyme est utilisé en tant que simulant d'actinides mineurs trivalents tels que l'américium, leurs rayons covalents étant similaires ( $r(\text{Nd}^{3+}) = 0.983 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Am}^{3+}) = 0.98 \text{ \AA}$ ) tout comme leurs propriétés chimiques (hydrolyse) en milieu aqueux [73].

### ***III.2.2 Synthèse de $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en phase pyrochlore par voie sol-gel***

Différentes voies de synthèse de matériaux en phase pyrochlore ont déjà été rapportées, la plupart concernant la synthèse de  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ou de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Ces synthèses se font principalement par co-précipitation à partir de précurseurs sous forme d'alcoxydes ou de sels métalliques [74-76] mais également par des procédés de type sol-gel [77-79]. On peut citer à titre d'exemple la gélification d'un précurseur alcoxyde de zirconium en présence d'un sel métallique de néodyme [79] ou bien l'utilisation d'un agent gélifiant (tel que l'éthylène glycol) pour permettre la formation d'un gel mixte à partir de sels métalliques de zirconium et de néodyme [77]. Quoiqu'il en soit, ces différents procédés sol-gel permettent une excellente homogénéité en terme de composition du matériau final ainsi qu'une bonne maîtrise de la stœchiométrie. La transition entre une « simple » structure fluorite et une structure pyrochlore a alors été caractérisée, par diffraction des rayons X notamment, en fonction du traitement thermique appliqué. Cette transition peut s'observer de manière générale à partir de 1200-1300°C. L'ATG/ATD, la spectroscopie (Raman ou Infrarouge), la microscopie (à balayage ou transmission) ou l'adsorption d'azote sont d'autres techniques expérimentales largement utilisées pour caractériser la morphologie, la composition ou la porosité du produit final.

Lemonnier et al. ont quant à eux développé une méthode de synthèse d'oxydes mixtes composé de zirconium, yttrium et néodyme par voie sol-gel colloïdale [47]. Un sol stable a pu être obtenu grâce à l'utilisation d'un agent complexant particulièrement adapté aux systèmes à base de zirconium : l'acétylacétone (acacH). Obtenu dans des conditions bien particulières,  $[\text{Zr}^{4+}] = [\text{acacH}] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{Y}^{3+}] = [\text{Nd}^{3+}] = 0.025 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{pH} = 6-7$ , ce sol à base de zirconium et de cations trivalents est monodisperse et composé de nanoparticules d'environ 5nm de diamètre. Pendant environ un mois, ce sol va se déstabiliser très lentement jusqu'à former un gel homogène et organisé à l'échelle nanométrique. Le protocole est relativement simple : après dissolution des sels de cations dans de l'eau distillée, l'acétylacétone est ajouté. On augmente ensuite progressivement le pH à l'aide d'une base (solution ammoniacale ou d'hydroxyde de sodium). Lors de l'augmentation du pH, on observe la formation d'un précipité blanc qui se va redissoudre au fil du temps, c'est pourquoi l'ajout de base doit être effectué goutte à goutte afin d'éviter la formation de trop gros agrégats. Le sol en question est ainsi synthétisé en une seule étape pour un pH d'environ 6-7. Un vieillissement

du système à température ambiante permet alors l'obtention d'un gel colloïdal mixte en amont d'un traitement thermique. En les adaptant au cadre de notre étude, ces travaux apparaissent ainsi comme précurseur pour la synthèse de  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en phase pyrochlore.

### III.3 Matériaux à base d'Uranium

L'uranium appartient à la famille des actinides. Il possède plusieurs isotopes présents à l'état naturel :  $\text{U}^{238}$ ,  $\text{U}^{235}$  et  $\text{U}^{234}$ . L'isotope  $\text{U}^{235}$ , présent à 0.71% à l'état naturel, est le seul qui soit fissile et sa fission libère une quantité importante d'énergie, c'est pourquoi l'uranium est principalement utilisé dans l'industrie nucléaire en tant que combustible nucléaire ( $\text{UO}_2$ ). On procède alors à une opération dite d'enrichissement afin d'augmenter la concentration en  $\text{U}^{235}$  jusqu'à une teneur située entre 3 et 5% pour les réacteurs à neutrons thermiques. Concernant les réacteurs à neutrons rapides, cette étape d'enrichissement ne sera plus nécessaire, l'uranium appauvri, associé à du plutonium issu du recyclage du combustible utilisé, sera suffisant pour générer les réactions nucléaires permettant le fonctionnement d'un réacteur électronucléaire.

#### III.3.1 Synthèse de matériau à base d'uranium par voie sol-gel

De nombreuses voies de métallurgie des poudres sont actuellement utilisées dans le cadre de la fabrication et refabrication du combustible nucléaire engendrant la manipulation de poudres hautement radiotoxiques. Ainsi, depuis les années 60-70, différentes voies innovantes en milieu humide basées sur des procédés sol-gel ont été imaginées afin de réaliser différents types de matériaux à base d'uranium ( $\text{UO}_2$ ,  $(\text{U}, \text{AM})\text{O}_{2-x}\dots$ ) en vue d'une utilisation comme combustible.

Le procédé le plus avancé pour la synthèse d' $\text{UO}_2$  par voie sol-gel est, actuellement, l'Internal Gelation Process (IGP) [80-83]. Des microsphères de taille et de forme souhaitée peuvent être obtenues grâce au contrôle des différents paramètres de ce procédé.

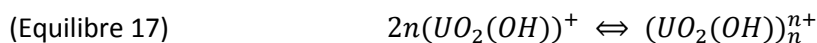
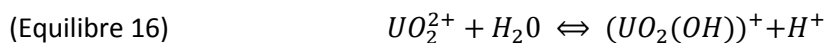
Une solution de nitrate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  est mélangée à froid (environ 0°C) avec de l'urée ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) et de l'héxaméthylènetétramine (HMTA,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ). Des gouttelettes de cette solution sont ensuite plongées dans de l'huile chaude (90°C) et forment alors des microsphères qui vont être finalement lavées, séchées et calcinées [82]. L'urée introduite sert de complexant afin de prévenir une hydrolyse puis une condensation trop rapide du système (Equilibre 15). On a alors formation d'un complexe à basse température (<5°C). Puis, lors de l'introduction de la solution dans l'huile chaude, le complexe se dissocie et l'hydrolyse a lieu (Equilibres 16 et 17). Grâce à une réaction en deux temps de l'HMTA (protonation puis décomposition (Equilibres 18 et 19)) qui permet la libération d'ammoniaque (et donc l'augmentation locale du pH), on déclenche la

condensation du système (Equilibre 20) et ainsi la gélification interne de la gouttelette. Le mécanisme réactionnel est le suivant [84] :

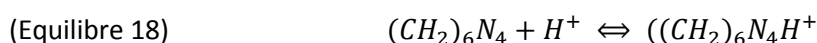
- Complexation par l'urée (T ≈ 0°C) :



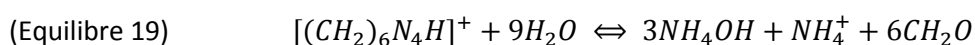
- Hydrolyse (T ≈ 90°C) :



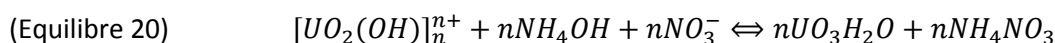
- Protonation de l'HMTA :



- Décomposition :



- Condensation



En fonction des quantités de réactif utilisées (notamment le rapport molaire HMTA/U), on observe divers états du gel qui vont se répercuter sur la nature et la morphologie de l'oxyde lors des étapes de calcination et de frittage [85].

Ce procédé est le fruit de nombreuses années d'études. En effet, afin d'obtenir des billes d'oxydes parfaitement sphériques, il existe plusieurs paramètres qui ont été pris en compte tels que la cinétique de réaction, la structure du gel, le type de lavage ou les différents traitements thermiques imposés aux sphères de gel précurseur d'oxyde. On retrouve ainsi dans la littérature plusieurs publications concernant notamment la synthèse par procédé de gélification interne de microsphère d' $UO_2$  [86] ou bien d'oxydes mixtes U+Pu [87], U+Nd [88] ou U+Ce [89]. Un des gros inconvénients de l'IGP est cependant l'importante production d'effluents ammoniacués concentrés, ce qui engendre une difficulté certaine pour leur recyclage.

L'External Gelation Process (EGP) est une autre voie sol-gel pour l'obtention de microsphères d' $UO_2$  [82, 83, 90]. Une solution composée de nitrate d'uranyle préneutralisée grâce à de l'urée et de l'ammoniaque est réalisée et on ajoute à cette solution d'uranyle un polymère organique qui va aider à la formation du gel [83]. Des gouttelettes de cette solution sont alors formées et stabilisées grâce à un nombre important d'additifs puis sont gélifiées au contact d'un flux d'ammoniaque gazeux et enfin à travers une colonne contenant de l'ammoniaque aqueux. La particule sphérique est finalement obtenue après des étapes de lavage, séchage et frittage. Cependant, ce procédé n'est utilisé actuellement qu'à l'échelle du laboratoire. En effet, l'EGP nécessite de nombreux additifs et donne lieu à des effluents à base de nitrates d'ammonium en plus grande quantité encore que lors d'un procédé d'IGP. De plus, la limitation en taille des microsphères produites

après le frittage ( $<500\mu\text{m}$ ) peut s'avérer problématique [82]. La synthèse d'oxydes d'uranium par l'EGP a ainsi été décrite par Kovacheva et al. [90] de même que la synthèse d'oxydes mixtes U+Ce [89] ou de manière plus générale uranium-lanthanide [90].

Une combinaison originale entre l'IGP et l'EGP, Total Gelation Process of Uranium (TGU), a été développée par Fu et al. [91] en vue de préparer des microsphères d' $\text{UO}_2$ , l'idée étant d'associer les avantages des deux procédés cités précédemment. Cette équipe chinoise a réalisé un protocole de gélification externe (nitrate d'uranyle, urée, alcool polyvinylique (PVA) et alcool tétrahydrofurfurylique) puis a ajouté de l'HMTA. Ainsi, les gouttelettes gélifient à l'extérieur grâce au flux d'ammoniaque et à l'intérieur grâce à l'ammoniaque relâché par l'HMTA, ce qui permet d'obtenir une meilleure sphéricité des microsphères finales. Les principaux désavantages de ce procédé sont, une nouvelle fois, la difficulté du traitement des déchets aqueux mais également sa complexité ainsi que le nombre d'additifs nécessaires, c'est pourquoi une R&D conséquente est encore à effectuer avant d'envisager une industrialisation.

Finalement, il existe un dernier mode de synthèse très étudié basé sur la formation de sol d'ascorbate-uranyle grâce au procédé CSGP : Complex Sol-Gel Processes [92]. A une solution de nitrate d'uranyle est ajouté un fort complexant comme l'acide ascorbique puis, après une étape de « préneutralisation » par ajout d'ammoniaque, un sol est formé. Le système est ensuite gélifié par évaporation du solvant. Différents traitements thermiques permettent alors l'obtention d'oxydes d'uranium [92, 93].

### ***III.3.2 Méthodologie développée dans le cadre de cette étude***

L'uranium est un actinide tétravalent mais possède plusieurs degrés d'oxydation stables en fonction du milieu dans lequel il se trouve. Des études prometteuses ont été réalisées au CEA Marcoule sur l'élaboration d'un sol mixte U(IV)-Nd (simulant d'actinide mineur) [48] grâce à l'utilisation d'un complexant, sur le même modèle que les travaux réalisés par Lemonnier [47]. Dans le but de former un sol colloïdal (en vue d'une éventuelle gélification), l'utilisation de divers complexant a été étudiée [94]. Puis, suite aux travaux de Lemonnier et al. [9, 47], une méthodologie de travail a pu être mise en place sur un système mixte  $(\text{Zr,Y,Nd})\text{O}_{2-x}$  complexé par de l'acétylacétone. Sa transposition sur un système actif à base d'U(IV) a ainsi été débutée par Tamain et al. en 2009 [48]. Notre étude effectuée en actif se base sur ces travaux utilisant une solution d'U(IV) en milieu nitrique. Habituellement, le degré d'oxydation de l'uranium le plus stable en milieu nitrique est le degré VI. Cependant, par ajout d'agent anti-nitreux (tel que l'hydrazine), la stabilisation du degré IV est possible même si un faible pourcentage d'U(VI) est toujours présent en solution. De manière générale, cette solution gardera cependant le même comportement chimique qu'une solution d'U(IV) « pure ». L'uranium au degré d'oxydation IV n'est présent sous cette forme que dans des

conditions extrêmement acides. En effet, l'U(IV) possède une première acidité forte ( $\log K = -0.4$  pour la réaction  $U^{4+} + H_2O \rightleftharpoons U(OH)^{3+} + H^+$ ) et on observe la formation de précipité hydroxyde  $U(OH)_4$  dès que le pH est supérieur à 1 [95].

Ces travaux ont ainsi montré la possibilité de synthétiser des sols mixtes d'U(IV) et de cations trivalents simulant d'actinides mineurs à l'aide d'acide citrique. L'acide citrique va, par complexation, permettre un décalage des réactions d'hydrolyse de l'U(IV) vers des pH plus élevés et ainsi plus proches de ceux auxquels l'hydrolyse des cations trivalents intervient. L'augmentation du pH d'une solution contenant ( $U^{4+} + Nd^{3+}$  + acide citrique) va alors conduire à la formation d'un sol colloïdal mixte composé de particules dont la taille est estimée entre 2 et 10 nm par diffusion dynamique de la lumière. Une interaction U-acide citrique-cations trivalents au sein du sol est de cette manière créée et permet l'homogénéité à l'échelle nanométrique du matériau final.

Dans ce sens, la dernière partie de notre travail, consacrée à l'étude d'un système actif, se basera sur ces premiers résultats afin de synthétiser un sol à base d'uranium et d'étudier sa déstabilisation en vue d'une éventuelle gélification et mise en forme.

## IV. Conclusions du Chapitre 1

Au vue de cette étude bibliographique, nous avons pu mettre en avant tout l'intérêt que présentent les voies sol-gel concernant la synthèse de matériaux en voie humide structurés à l'échelle nanométrique. Ainsi, l'application de tels procédés, dits « de chimie douce », au domaine du nucléaire s'avère très prometteuse que ce soit pour la synthèse de matériaux pour les cibles de transmutation ou dans le cadre de la refabrication du combustible. Dans ce sens et au vue de l'absence de précurseur d'actinides sous forme alcoxyde, nos travaux se concentreront uniquement sur la voie sol-gel colloïdale.

Deux axes de recherches se dégagent alors de ce premier chapitre :

- **La compréhension des mécanismes régissant la synthèse de matériau par voie sol-gel colloïdale** : une méthodologie d'étude sera tout d'abord réalisée sur un système non actif à base de zirconium avant une transposition à un système à base d'uranium.
- **La mise en forme et synthèse matériaux poreux** : deux types de template distincts (émulsion et bille de polymère) ont été définis à la lumière des différents choix qu'offrent la bibliographie. A partir de cela, grâce à un couplage avec un procédé sol-gel colloïdal, des matériaux poreux vont pouvoir être synthétisés une fois encore sur un système non-actif (zirconium). Les premiers essais de transposition sur un système actif à base d'uranium laisseront finalement entrevoir de nombreuses perspectives d'étude.



# Chapitre 2 : Description des manipulations et des techniques expérimentales

---

Au cours de ce chapitre nous allons tout d'abord décrire les différents protocoles généraux de synthèse réalisés et développés tout au long de ces travaux de thèse. Chaque spécificité propre à un système en particulier sera ensuite explicitée plus en détails au moment opportun dans la suite du manuscrit.

Chacune de ces étapes de synthèse ayant été caractérisée par couplage entre différentes techniques de caractérisation, cette partie résume dans un second temps chaque outil utilisé et présente une description de la théorie associée si nécessaire en vue d'une compréhension optimale des mécanismes régissant chaque phénomène.

## I. Description des expériences

### I.1 Synthèse de zircone $\text{ZrO}_2$ par voie sol-gel colloïdale

La synthèse de zircone par voie sol-gel colloïdale telle qu'elle est étudiée au cours de ce manuscrit est réalisée selon le protocole suivant :

Le précurseur, nitrate de zirconyle hydraté, est dissous dans de l'eau distillée à différentes concentrations (*i.e.* 0.1M, 0.16M et 0.22M). Des volumes de 5 à 20 mL de solution ont ainsi été utilisés en fonction de l'application recherchée (étude de la gélification, synthèse de matériaux etc...). Après la dissolution complète du précurseur, le complexant, l'acétylacétone (noté acacH), est ajouté au sein de la solution ionique. Le volume d'acacH ajouté dépend de la concentration initiale en précurseur : la quantité de complexant a en effet été déterminée (en relation avec le pH final du système) de telle sorte que la gélification du système s'effectue au maximum en quelques heures (voir Chapitre 3.I.1).

On augmente ensuite progressivement le pH du système par ajout goutte à goutte d'une solution d'ammoniaque (3M) sous agitation magnétique. On observe alors la formation d'un précipité blanchâtre qui se redissout ou redisperse sous agitation au cours du temps.

Suite à la stabilisation du sol au pH souhaité (voir Chapitre 3.I.1), on laisse le système au repos afin que celui-ci puisse gélifier soit à température ambiante soit au sein d'une étuve à 40°C si l'on souhaite accélérer le processus.

Le gel obtenu est alors séché à l'étuve à 80°C pendant un ou plusieurs jours (en fonction de la quantité initiale de gel) menant à la formation d'une poudre orangée. Des traitements thermiques adaptés sont alors réalisés afin de synthétiser finalement la zircone  $\text{ZrO}_2$  dont la structure cristalline dépendra de la température de calcination appliquée (voir Chapitre 3.II).

## **I.2 Synthèse d'oxydes mixtes Zr+Nd par voie sol-gel colloïdale**

La synthèse d'un gel mixte à base de néodyme et de zirconium s'effectue de manière similaire à celle d'un gel à base de zirconium « seul » :

Les précurseurs, nitrate de zirconyle et nitrate de néodyme, sont dissous dans de l'eau distillée à différentes concentrations puis on ajoute de l'acétylacétone de manière à ce que la gélification, après augmentation du pH, s'effectue en un maximum de quelques heures (voir Chapitre 3.III).

Après gélification du système et séchage du gel, un traitement thermique final est appliqué au gel séché pour pouvoir obtenir un oxyde mixte à base de zirconium et de néodyme (voir Chapitre 3.III).

## **I.3 Synthèse d'émulsions stabilisées par des clusters colloïdaux composés de particules de $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$**

La synthèse d'émulsion stabilisée par des particules solides, ou émulsion de Pickering, fait suite à la réalisation d'un sol composé de particules de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ . Ainsi, à partir de 5 mL d'un tel sol (concentration initiale en zirconium de 0.1, 0.16 ou 0.22M) et avant la gélification du système, une phase organique (une huile hydrocarbonée) est ajoutée goutte à goutte. La quantité d'huile a été variée de telle manière que la fraction volumique en huile soit comprise entre 0.2 et 0.8. Tout au long de cet ajout, le système est cisailé dans le but de former des gouttelettes d'huile au sein de la phase aqueuse (émulsion directe). Le cisaillement dure ainsi quelques minutes et peut être réalisé par deux techniques différentes :

- A partir d'un homogénéiseur Ultra-Turrax couplé à un rotor (de chez IKA). Le cisaillement s'effectue alors à l'aide du rotor dont la vitesse de rotation peut varier entre 3000 et 20000 tours par minute.
- A partir d'une sonotrode (Sonifier150 de chez Branson). Le cisaillement provient d'ultrasons créés avec une puissance d'environ  $1 \text{ W.cm}^{-3}$ .

Dans les deux cas, en fonction des différents paramètres physico-chimiques du système (pH du sol, fraction volumique en huile etc... voir voir Chapitre 4.I), une émulsion blanche opaque stabilisée par des clusters colloïdaux de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  est formée. Des matériaux poreux sont finalement obtenus suite à la formation de ce type d'émulsion après un séchage lent du système, une élimination de l'huile (agissant comme un template) par traitement thermique ou chimique puis une dernière étape de calcination (voir Chapitre 4.II).

## I.4 Synthèse de sols à base d'Uranium

Le protocole utilisé pour la synthèse d'un sol à base d'uranium est semblable à celui décrit pour le système à base de zirconium. Mis en place il y a quelques années au Département de Radiochimie et Procédés (DRCP) du CEA Marcoule [48], ce protocole nécessite l'utilisation d'une solution d'U(IV) diluée en milieu nitrique (permettant de prévenir l'hydrolyse) obtenue par réduction catalytique d'U(VI) par  $\text{H}_2$  sur un support de Pt/silice. Cependant, l'U(IV) n'est pas stable en milieu nitrique et tend à se dégrader en U(VI). On ajoute pour cela un très fort réducteur, l'hydrazine, qui, sous forme d'ion hydrazinium en solution ( $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ), permet une stabilisation du degré d'oxydation IV. Différentes concentrations ont été testées : 0.05M, 0.2 et 0.5M pour des volumes de solutions allant de 3 à 5mL grâce à des dilutions réalisées dans  $\text{HNO}_3$  2M.

Le complexant, acide citrique ou acétylacétone, est ensuite ajouté directement au système puis le pH est augmenté et stabilisé par ajout d'ammoniaque 3M sous agitation magnétique. L'évolution du système est alors différente en fonction du complexant utilisé.

Pour l'acide citrique, différents stades sont observés :

- Pour des pH acides, l'ajout d'ammoniaque mène à la formation d'un précipité blanc qui se re-dissout progressivement.
- A partir de  $\text{pH} \approx 2$  et jusque  $\text{pH} \approx 6$ , un précipité beige laiteux est formé. Ce composé a été précédemment caractérisé en tant que citrate d'uranium [48].
- A partir de  $\text{pH} \approx 6$ , le précipité se dissout soudainement laissant place à un sol noir de particules d'oxy-hydroxyde d'uranium. Ce sol sera extrêmement stable pour des pH inférieurs à 10 et précipitera plus rapidement au-delà (voir Chapitre 5.I.1).

Le comportement du système comprenant de l'acétylacétone diffère légèrement :

- Pour des pH très acides, un précipité qui se re-dissout est toujours formé lors de l'ajout d'ammoniaque.

- Un sol noir se forme dès le pH 1.5 et on ne passe pas par une étape de précipité beige laiteux. On peut noter que ce sol n'est pas aussi stable que celui réalisé à partir d'acide citrique (seulement quelques heures / quelques jours en fonction du pH et de la concentration initiale en uranium).
- Pour des pH supérieurs à 2.2, le système se déstabilise très rapidement et précipite.

Une partie du Chapitre 5 est ainsi consacrée à l'étude chimique et morphologique de ces systèmes en fonction de leurs différents paramètres physico-chimiques (pH du sol, complexant, temps).

### **I.5 Formation d'une émulsion à partir d'un sol à base d'Uranium**

De la même manière que pour le système à base de zirconium, nous avons tenté de réaliser des émulsions à partir de colloïdes à base d'uranium. Le protocole de synthèse est le suivant :

- Le sol à base d'uranium est obtenu tel que décrit précédemment, en utilisant soit l'acide citrique, soit l'acétylacétone comme complexant.
- A partir de 3mL d'un tel sol, une phase organique (une huile hydrocarbonée) est ajoutée goutte à goutte au système. La fraction volumique d'huile a été variée de 0.2 à 0.8.
- Le système est finalement cisailé tout au long de l'ajout de l'huile à l'aide d'un homogénéiseur Ultra-Turrax à 13.000 tours/min.

Deux comportements sont observés au en fonction du complexant utilisé. Pour un sol réalisé à partir d'acide citrique (qui est très stable), aucune émulsion n'est formée. Le comportement d'un sol obtenu à partir d'acétylacétone diffère significativement :

- Si le cisaillement est réalisé juste après la formation du sol, aucune n'émulsion n'est formée
- Avec un cisaillement réalisé après environ 24h, on observe l'apparition d'une phase émulsion au sein de l'échantillon

Une partie du Chapitre 5 traite de la formation, de la caractérisation ainsi que de la stabilité de ces émulsions.

## II. Techniques de caractérisation

### II.1 Diffusion des Rayons X aux Petits Angles / Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

Les mesures de diffusion des rayons X aux petits angles ont été réalisées sur le banc Guinier-Mering disponible au Laboratoire d'Etude de la Matière en Mode Environnemental à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) (Figure 13). La source de rayon-X provient d'une anode utilisant la raie  $K_{\alpha}$  du molybdène, ce qui correspond à un rayonnement d'énergie  $E=17.4\text{keV}$  et de longueur d'onde monochromatique  $\lambda=0.71\text{\AA}$ . Ce rayonnement X traverse un système de double miroir multicouche courbe jouant à la fois le rôle de monochromateur et permettant la focalisation du faisceau. L'intensité diffusée est recueillie sur un détecteur 2D explorant une gamme de vecteurs d'onde comprise entre  $0.02$  à  $3\text{\AA}^{-1}$ .



Figure 13 : Banc Guinier-Mering de l'ICSM utilisé pour les mesures SAXS

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles repose sur la fluctuation du cortège électronique des atomes interagissant avec les photons du rayonnement électromagnétique traversant l'échantillon. L'onde diffusée est alors sphérique et surtout de même longueur d'onde que l'onde monochromatique incidente (phénomène de diffusion élastique). L'objet diffusant agit ainsi comme une source ponctuelle émettant une onde sphérique de longueur d'onde  $\lambda$ . Les ondes provenant des différents objets diffusants vont alors interférer (de manière constructive ou destructive) et l'intensité mesurée par le détecteur va dépendre du vecteur de diffusion  $q$  (voir Figure 14) qui s'exprime de la manière suivante :

(Equation 4) 
$$q = \|\vec{q}\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Il dépend ainsi de l'angle de diffusion  $\theta$  (voir Figure 14) et de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement utilisé (ici  $0.71\text{\AA}$ ). La figure de diffusion obtenue est finalement traitée par le logiciel FIT2D (ESRF, Grenoble) dans le but d'obtenir la valeur de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion

à partir de l'image 2D. Dans la pratique, l'intensité mesurée ( $I^{mes}$ ) étant dépendante du dispositif, un échantillon de polyéthylène est utilisé afin de normaliser les intensités et obtenir une intensité absolue  $I^{abs}$  ( $cm^{-1}$ ). On peut alors écrire :

(Equation 5) 
$$I^{abs} = k_{PE} \frac{I^{mes}}{T.e.t}$$

Avec :

- $k_{PE}$  un coefficient caractéristique du dispositif expérimental obtenu à l'aide du polyéthylène, en cm.seconde
- $T$  la transmission de l'échantillon, sans unité
- $e$  l'épaisseur de l'échantillon, en cm
- $t$  le temps d'acquisition de l'expérience, en seconde

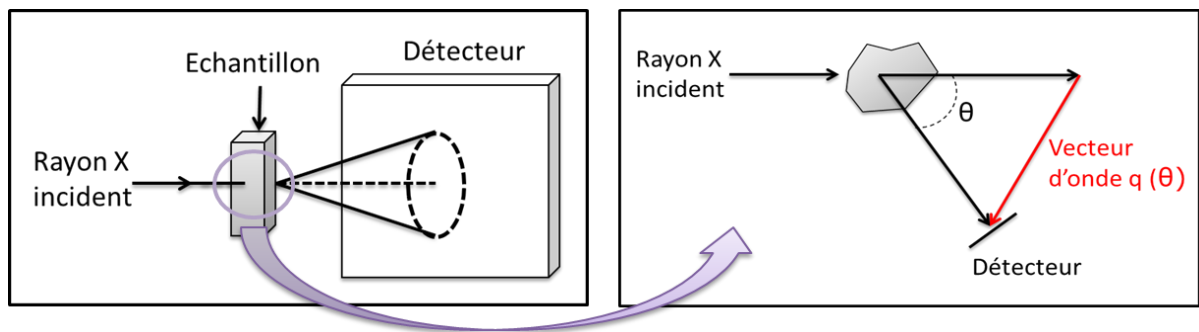


Figure 14 : Schéma explicatif du fonctionnement d'un banc SAXS

Afin d'exprimer de manière simple l'intensité captée par le détecteur on se place dans un premier temps dans le cas d'objets monodisperses ou peu polydisperses. On peut alors formuler l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde de la manière suivante :

(Equation 6) 
$$I(q) = \Phi v (\Delta\rho)^2 P(q) S(q, \Phi)$$

Avec :

- $\Phi$  la fraction volumique en objet diffusant, sans unité
- $v$  le volume d'un objet diffusant, en  $cm^3$
- $\Delta\rho$  le contraste de densité électronique entre le solvant et les objets diffusants, en  $cm^{-2}$
- $P(q)$  le facteur de forme résultant des interférences intra-objets, sans unité
- $S(q, \Phi)$  le facteur de structure résultant des interférences inter-objets, sans unité

On peut noter que, dans le cas d'un système très polydisperse, le facteur de forme total exprimé représente la somme des facteurs de forme caractéristiques de chaque taille d'objet. La détermination exacte de la forme ainsi que de la taille des objets diffusants est alors extrêmement délicate voire impossible sans effectuer une hypothèse sur l'un des paramètres  $S(q)$  ou  $P(q)$ . De manière générale, la forme de l'objet est supposée puis on déduit la distribution de taille au sein du système.

Différentes informations concernant la taille et la morphologie des objets étudiés peuvent être obtenues par diffusion des rayons X aux petits angles grâce à l'utilisation de quelques lois simples.

La loi dite « de Guinier » repose sur l'hypothèse d'un système très dilué dans lequel les objets diffusants présents en solution ne possèdent aucune interaction entre eux. Les interférences inter-objets sont donc considérées comme nulles et le facteur de structure vérifie ainsi  $S(q) \approx 1$ . Dans ces conditions, le rayon de giration  $R_g$ , caractéristique de la taille des objets en solution, peut être déduit à faible  $q$  à l'aide d'un développement limité du facteur de forme. On considère cette approximation valable pour des valeurs de  $q$  telles que  $qR_g < 1$ .

Dans le cas d'objets faiblement anisotropiques, le développement de Guinier donne l'expression suivante :

(Equation 7) 
$$I(q) \propto \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right)$$

Ainsi, en traçant  $\ln(I(q))$  en fonction de  $q^2$ , la valeur de la pente de la partie linéaire (pour  $qR_g < 1$ ) permet l'obtention de la valeur de  $R_g$ . Le rayon  $R$  de l'objet sphérique est finalement relié au rayon de giration  $R_g$  par la relation suivante :

(Equation 8) 
$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g$$

Dans le cas d'objets cylindriques ( $L > 5R$ , avec  $L$  la longueur et  $R$  le rayon du cylindre), le développement de Guinier mène à :

(Equation 9) 
$$qI(q) \propto \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{2}\right)$$

En traçant  $\ln(q \cdot I(q))$  en fonction de  $q^2$ , la valeur de la pente de la partie linéaire (toujours pour  $qR_g < 1$ ) permet l'obtention de la valeur de  $R_g$ . Le rayon  $R$  de l'objet cylindrique est finalement relié au rayon de giration  $R_g$  par la relation suivante :

(Equation 10) 
$$R = \sqrt{2} R_g$$

La seconde loi simple, dite « de Porod », s'applique, *a contrario*, aux grands vecteurs d'ondes. Cette loi s'applique dans le cas d'objets à surface lisse ce qui correspond à une intensité diffusée absolue proportionnelle à  $q^{-4}$  aux grands  $q$ . On peut alors exprimer la surface spécifique  $\Sigma$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) du matériau étudié grâce à l'expression suivante [96]:

(Equation 11) 
$$\Sigma = \frac{\lim_{q \rightarrow \infty} (I^{abs} \cdot q^4)}{2\pi(\Delta\rho)^2}$$

En divisant finalement  $\Sigma$  par la masse volumique du matériau « bulk »  $d$  (exprimée en  $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ), on obtient la surface spécifique finale du matériau  $S_{spé}$  (exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) :

(Equation 12) 
$$S_{spé} = \frac{\Sigma}{d}$$

On note finalement que le logiciel SASfit [97, 98] a également été utilisé dans le cadre du traitement des données SAXS. Ce logiciel nous a permis d'avoir accès à certains paramètres physico-chimiques propres aux systèmes tels que leur dimension fractale ou les dimensions géométriques des objets.

## II.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de caractériser la structure cristallographique ainsi que la composition d'un matériau. L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X et l'intensité diffractée est mesurée. Grâce aux interférences créées par les ondes diffractées, des maximums d'intensités vont apparaître en fonction de l'angle de déviation du faisceau et de la longueur d'onde associée au dispositif.

Seuls les échantillons cristallins vont pouvoir être caractérisés par diffraction des rayons X. En effet, c'est l'état cristallin, de par la présence de plans réticulaires, qui va permettre la diffraction des rayons X lorsque la loi de Bragg suivante est vérifiée :

(Equation 13) 
$$n\lambda = 2d_{(h,k,l)}\sin(\theta)$$

Avec :

- $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X
- $n$  l'ordre de réflexion (nombre entier)
- $d_{(h,k,l)}$  la distance inter-réticulaire entre les plans (h, k, l)
- $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X (voir Figure 15)

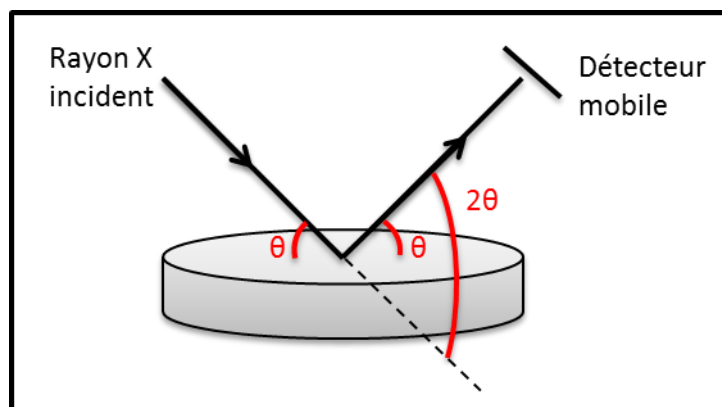


Figure 15 : Schéma d'un diffractomètre à montage Bragg-Brentano

L'intensité détectée va alors dépendre simultanément de la famille de plan (h, k, l), de leur distance inter-réticulaire et de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X. La structure cristallographique du composé va donc pouvoir être déterminée à partir du diffractogramme qui reporte  $I_{\text{détectée}}$  en fonction de l'angle de diffraction ( $\theta$ ).

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre D8-Advance (Brüker) disponible au Laboratoire d'Etude de la Matière en Mode Environnemental à l'ICSM. Ce diffractomètre est équipé d'un goniomètre à géométrie Bragg-Brentano en  $\theta$ - $\theta$  (voir Figure 15), c'est-à-dire que l'on effectue symétriquement un balayage en  $\theta$  du tube à rayons X et du détecteur sur l'échantillon fixe (ou en rotation sur lui-même). Il dispose d'une anode au cuivre permettant une source de rayons X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ . Après obtention du diffractogramme  $I_{\text{détectée}}=f(2\theta)$ , celui-ci est traité à l'aide du logiciel DiffracPlus EVA de chez Brüker à partir d'une bibliothèque des fiches JCPDS. Cela permet alors la détermination de la structure des phases en présence ainsi que la supposition de la composition du solide étudié par comparaison avec ces fiches JCPDS.

Pour déterminer la taille des cristallites au sein de nos échantillons, on utilise le modèle de Debye-Scherrer, qui relie la largeur des pics à mi-hauteur à la taille des cristallites à partir de l'équation suivante [52, 69] :

(Equation 14) 
$$D_{\text{cristallites}} = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

Avec :

- $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident (ici  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )
- $\beta$  la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en radian)
- $\theta$  l'angle de Bragg correspondant au pic étudié

- $k$  un facteur correctif qui prend en compte la non-sphéricité du cristallite (de manière générale égale à 0.9)

### II.3 Tensiométrie

Les différentes mesures de tensiométrie ont été réalisées sur un tensiomètre Krüss K100 disponible au Laboratoire des Ions aux Interfaces Actives à l'ICSM. Les valeurs des tensions interfaciales ont ainsi été obtenues à l'aide de la méthode dite de « du Noüy ». On utilise pour cela un anneau en platine, dit de « du Noüy », que l'on introduit au sein de la phase aqueuse dans un cristalliseur. La phase organique est ensuite ajoutée par-dessus la phase aqueuse. L'anneau de platine est déplacé de manière continue d'une phase à l'autre, la force maximum nécessaire pour effectuer cette opération est alors mesurée puis finalement corrélée à la valeur de la tension interfaciale :

(Equation 15)

$$\gamma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta}$$

Avec :

- $\gamma$  la tension interfaciale, en N/m
- $F$  la force mesurée par le tensiomètre, en N
- $L$  la somme des rayons interne et externe de l'anneau utilisé, en m
- $\theta$  l'angle de contact entre l'anneau et le liquide (généralement proche de 0°)

Cette méthode permet la détermination de la valeur de la tension interfaciale entre deux liquides au cours du temps grâce à l'évolution de la force maximum nécessaire pour passer d'une phase à l'autre.

Lors de l'introduction de l'anneau au sein de la phase aqueuse, un film se forme en son centre et le déplacement de l'anneau entre les phases va induire des tensions mécaniques sur ce film et donc permettre la mesure de la force nécessaire par l'appareil. La tenue mécanique du film à l'anneau va alors être un paramètre critique quant à la mesure de tension interfaciale. En effet, pour des tensions interfaciales faibles, une rupture de ce film est observée et il est donc impossible de déterminer précisément ces valeurs.

## II.4 Rhéologie

Les expériences de rhéologie ont été réalisées sur un rhéomètre AR1000-N de chez TA Instruments disponible au Laboratoire de Chimie des Fluides complexes et d'Irradiation au CEA Marcoule. Par cette technique, des temps de gélification, caractéristiques de la transition sol-gel des systèmes étudiés, ont pu être déterminés.

Le principe de l'étude rhéologique consiste à imposer une contrainte  $\sigma$  (ou une déformation  $\gamma$ ) sinusoïdale à l'aide du rhéomètre en fixant la fréquence  $\omega$  de cette oscillation. Le rhéomètre pourra alors mesurer la déformation (respectivement la contrainte) réponse du système qui variera également de manière sinusoïdale avec la même fréquence  $\omega$ . Seul un déphasage  $\delta$  interviendra dans l'expression sous forme d'équation de ces phénomènes physiques :

$$\text{(Equation 16)} \quad \sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

$$\text{(Equation 17)} \quad \gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

Avec :

- $\sigma$  la contrainte, en Pa,  $\sigma_0$  étant l'amplitude maximale de la contrainte (également exprimée en Pa)
- $\gamma$  la déformation, sans unité,  $\gamma_0$  étant l'amplitude maximale de la déformation (également sans unité)
- $\omega$  la fréquence, en rad/s
- $\delta$  le déphasage de la contrainte par rapport à la déformation, en °

Un module de cisaillement complexe  $G^*$ , également appelé module de rigidité complexe, reliant contrainte et déformation est défini. Pour ce faire, on utilise les grandeurs complexes de la contrainte et de la déformation associée :

$$\text{(Equation 18)} \quad \bar{\sigma}(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

$$\text{(Equation 19)} \quad \bar{\gamma}(t) = \gamma_0 e^{i(\omega t)}$$

On peut alors écrire :

$$\text{(Equation 20)} \quad \bar{\sigma}(t) = G^*(\omega) \cdot \bar{\gamma}(t)$$

L'expression de  $G^*$  dépend donc des propriétés du matériau étudié et ainsi, l'acquisition de ces différents paramètres permet de définir complètement l'état du système à l'échelle

macroscopique. En effet,  $G^*$  peut être décomposé en une partie réelle  $G'(\omega)$  et une partie imaginaire  $G''(\omega)$  ( $G^*(\omega)=G'(\omega)+iG''(\omega)$ ) qui vont l'une et l'autre caractériser un état du système.  $G'$  (exprimé en Pa) est appelé module de conservation, il représente l'énergie accumulée et conservée au sein du matériau. On peut ainsi l'associer à la réponse élastique du matériau et le considérer comme représentatif d'un état « gel ».  $G''$  (également exprimé en Pa) est appelé module de perte et représente l'énergie dissipée lors de frottement visqueux et perdue sous forme de chaleur ; il est représentatif de l'état « liquide » du système.

Grâce aux formules trigonométriques, nous pouvons exprimer  $G'$  et  $G''$  de la façon suivante :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ et } G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ et } \tan \delta = \frac{G''}{G'} ; \tan \delta \text{ étant alors la tangente de perte.}$$

Qu'elles soient mesurées ou imposées, les différentes valeurs de  $\sigma_0$ ,  $\gamma_0$ , et  $\delta$  sont obtenues à l'aide d'un rhéomètre oscillant. Il est ainsi possible de calculer les valeurs de  $G'$  et  $G''$  et donc de caractériser l'état du système étudié [99].

Un temps caractéristique de gélification peut alors être déterminé. Appelé temps de gélification ( $t_{gel}$ ), il correspond au temps au bout duquel on peut considérer l'état de gel atteint. En ce sens, Winter et Chambon ont développé une méthodologie basé sur la détermination des modules de conservation ( $G'$ ) et de perte ( $G''$ ). Dans un premier temps, ces auteurs ont démontré que les modules  $G'$  et  $G''$  étaient dépendants de la fréquence d'oscillation imposée au rhéomètre (sauf à une exception où  $G'$  et  $G''$  sont proportionnels à la racine carrée de la fréquence) [100]. Puis, ils ont prouvé que, au temps de gélification, le ratio  $G''/G'$  (soit  $\tan \delta$ ) est indépendant de la fréquence [101]. Ainsi, une méthode de détermination du temps de gel a été mise au point en suivant l'évolution de  $\tan \delta$  à diverses fréquences en fonction du temps (et donc de l'avancée de la gélification). On détermine alors le temps de gélification par l'intersection commune de toutes les courbes, c'est-à-dire le point où  $\tan \delta$  est bien indépendant de la fréquence [102, 103]. Ce type d'expérience reste délicat et ne fonctionne parfaitement que dans relativement peu de cas.

Le temps de gélification peut être déterminé d'une manière beaucoup plus simple en considérant le temps auquel les modules  $G'$  et  $G''$  sont égaux. En effet, après ce temps, le module de conservation  $G'$ , caractéristique de l'état « gel », devient prédominant par rapport au module de perte  $G''$ , caractéristique de l'état « liquide ». Cependant, ce résultat n'est pas toujours exact. Il ne le sera que dans le cas où  $G'$  et  $G''$  sont proportionnels à la racine carrée de la fréquence [100, 101], en dehors de cela, les modules  $G'$  et  $G''$  vont être dépendant de la fréquence d'utilisation du rhéomètre. Cependant, les différences entre les deux méthodes restent généralement peu significatives, c'est pourquoi cette dernière est tout de même régulièrement utilisée [104-107].

La géométrie du rhéomètre avec laquelle nos mesures ont été réalisées est une géométrie de type « vane » [108] (voir Figure 16). Le rhéomètre est utilisé en mode oscillation, en imposant une déformation maximale constante de  $2 \cdot 10^{-4}$  et avec une fréquence d'oscillation fixée à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  (i.e., 0.16Hz). Ces caractéristiques permettent de rester dans le régime viscoélastique du matériau, on évite ainsi une éventuelle dégradation du réseau tridimensionnel composant le gel et on peut également considérer les modules de conservation ( $G'$ ) et de perte ( $G''$ ) indépendants de l'amplitude de l'oscillation [107].

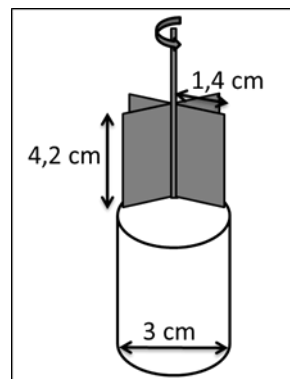


Figure 16 : Géométrie de type « vane »

Des exemples d'évolutions caractéristiques de ces modules en fonction du temps sont donnés en Figure 17.

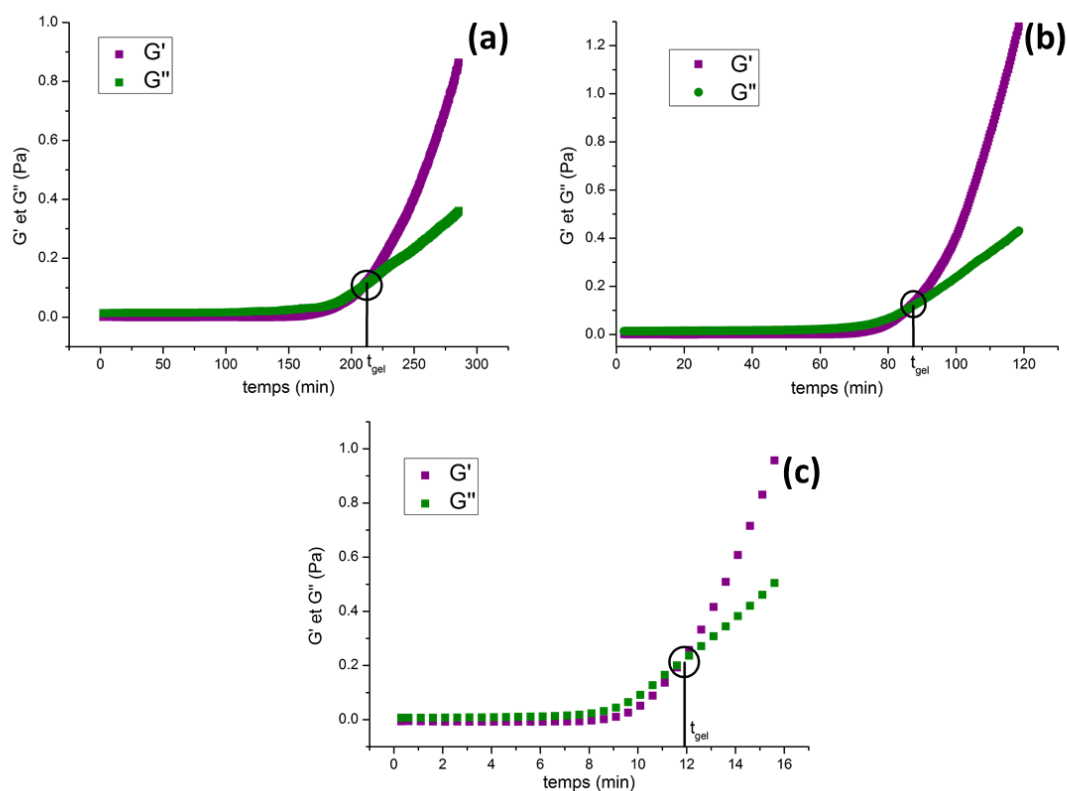


Figure 17 : Evolutions caractéristiques des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction du temps pour trois systèmes différents : (a)  $[Zr]=0.1M$  et  $pH=6$  (b)  $[Zr]=0.16M$  et  $pH=5.5$  (c)  $[Zr]=0.22M$  et  $pH=5.1$

Pour les différents systèmes étudiés, les formes générales de ces courbes sont similaires et caractéristiques de l'évolution générale du système quelle que soit sa composition. Pour  $t < t_{gel}$ , les valeurs des modules  $G'$  et  $G''$  sont très basses et restent à peu près constantes,  $G''$  est cependant

supérieur à  $G'$  (qui lui est très proche de zéro). Ainsi, le système réagit rhéologiquement comme un liquide et est donc toujours considéré dans l'état « sol ». Peu avant  $t_{gel}$ , les valeurs de  $G'$  et  $G''$  commencent à augmenter lentement, le système évolue et une composante élastique apparaît, caractéristique de l'amorce de la transition sol-gel. Finalement, à partir de  $t=t_{gel}$ , on a  $G'=G''$  puis l'augmentation des valeurs des modules s'intensifie. Le module de conservation  $G'$ , caractéristique de l'état « gel », devient alors prédominant par rapport au module de perte  $G''$ .  $G'$  augmente d'ailleurs beaucoup plus fortement que  $G''$ , démontrant l'élasticité de plus en plus importante causée par la formation du réseau tridimensionnel. La gélification du système peut alors être considérée comme effective. Visuellement, cette étape correspond à une opacification ainsi qu'à une augmentation rapide de la viscosité du système.

## II.5 Adsorption-Désorption d'Azote

L'adsorption-désorption d'azote est une technique expérimentale utilisée pour caractériser la porosité des matériaux. De cette manière, il est possible d'avoir accès à la surface spécifique, au volume poreux ainsi qu'à la distribution de taille des pores au sein du matériau. Cette technique repose sur l'adsorption puis désorption d'un gaz (ici l'azote) à la surface des pores de l'échantillon à une température constante proche de celle de condensation du gaz utilisé.

Les molécules du gaz vont alors s'adsorber à la surface du matériau et ainsi, la mesure de la pression relative  $P/P_0$  donne accès à des isothermes d'adsorption et de désorption représentant la quantité de gaz adsorbée (généralement exprimé en volume de gaz adsorbé) en fonction de la pression relative qui vont être caractéristiques de la porosité du matériau. Sing et al. ont reporté pour l'IUPAC [109] les différents types d'isothermes rencontrés. Ils sont représentés sur la Figure 18. L'isotherme de type I est caractéristique d'un matériau microporeux (diamètre des pores inférieur à 2 nm), celles de type II et III d'un matériau macro (diamètre des pores supérieur à 50 nm) ou non-poreux, celles de types IV et V d'un matériau mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm) et finalement l'isotherme de type VI représente une combinaison de plusieurs isothermes.

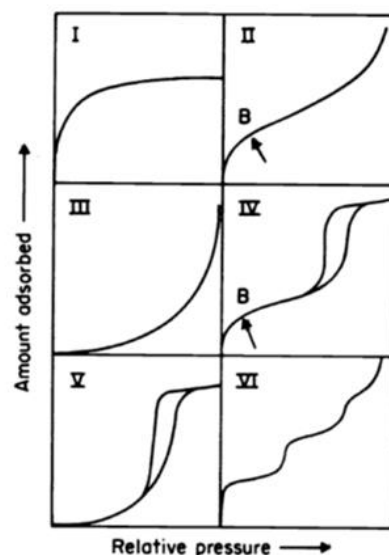


Figure 18 : Différents types d'isothermes reportés pour l'IUPAC (d'après [109])

Le dispositif expérimental utilisé est un Analyseur ASAP 2020 (Micromeritics) en fonctionnement avec du diazote (température de condensation de 77K) disponible à l'ICSM. La méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) est utilisée pour déterminer la surface spécifique de l'échantillon et la méthode BJH (Barret, Joyner et Halenda) pour obtenir la distribution de taille des pores.

La méthode BET suppose que les molécules d'azote s'adsorbent dans un premier temps sous forme d'une monocouche en surface de l'échantillon, sans interaction entre elles (modèle de Langmuir). Ainsi, à partir de la détermination du volume d'une monocouche de molécules adsorbées, il est possible d'en déterminer la surface spécifique du matériau.

Finalement, la méthode BJH permet de caractériser la taille des mésopores (<50nm) d'un échantillon. La distribution de la porosité correspondant à la répartition du volume poreux dans chaque catégorie de pores, des hypothèses sont à effectuer sur le modèle géométrique des pores (considérés rigides). Cette méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption (de manière itérative) de type IV ou V, c'est-à-dire comportant une boucle d'hystérésis engendrée par un phénomène de condensation capillaire au sein des mésopores, afin d'en déduire la distribution de taille des mésopores dans le matériau.

## **II.6 Spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman permet d'étudier la structure chimique et moléculaire d'un matériau. Le principe de cette spectroscopie repose sur la diffusion inélastique de la lumière. L'échantillon étudié est excité à l'aide d'une puissante source monochromatique et va donc réémettre une lumière diffusée. La majeure partie du faisceau incident sera diffusée élastiquement mais une faible fraction de ce faisceau va également diffuser inélastiquement, ce qui correspond à un échange d'énergie entre le rayonnement lumineux et la matière. Ce phénomène engendre donc un changement de fréquence de la partie diffusée inélastiquement dépendant de la fréquence de vibration des liaisons chimiques des molécules. L'analyse de la lumière diffusée donne accès à des spectres dans une gamme de vecteur d'ondes compris entre  $50\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Cette technique permet d'étudier des composés aussi bien cristallisés qu'amorphes et est particulièrement bien adaptée aux échantillons en milieu aqueux.

Les mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées sur un spectromètre micro-Raman confocal LabRAM ARAMIS (Horiba Scientific) équipé avec un détecteur CDD disponible au Laboratoire d'Etude de la Matière en Mode Environnemental à l'ICSM. La source monochromatique excitante est un laser de longueur d'onde de 532 nm (Laser Quantum). Les différents spectres ont été réalisés

entre 300 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  puisque les différentes vibrations des liaisons métal-oxygène qui nous intéresseront se situent dans cette gamme.

Dans le but de pouvoir comparer les différentes intensités des bandes caractéristiques étudiées, nous avons dû effectuer une normalisation des spectres par rapport à une référence fixe. Suite à la dissolution du sel métallique nitrate précurseur, nous avons ainsi considéré la quantité de nitrates constante au sein du système. De plus, les nitrates ne possèdent aucune activité lors de la transition sol-gel et leurs bandes caractéristiques peuvent de cette manière être utilisées comme référence interne. Les spectres effectués sur un même système ont donc été normalisés soit par rapport à l'aire sous la courbe entre 700 et 740  $\text{cm}^{-1}$ , obtenue suite à l'intégration de l'intensité totale entre ces bornes, soit par rapport à l'aire sous la courbe entre 1000 et 1100  $\text{cm}^{-1}$ , ces parties du spectre étant représentatives de la présence des nitrates (pics respectivement à 716  $\text{cm}^{-1}$  et 1047  $\text{cm}^{-1}$ ) [66].

## **II.7 Analyse Thermogravimétrique (ATG) et Thermodifférentielle (ATD)**

Une analyse thermogravimétrique (ATG) repose sur la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température à laquelle il est sollicité. Lors d'une augmentation progressive de la température, la composition et la structure du matériau vont évoluer et la mesure de la perte de masse va alors permettre l'identification des phénomènes associés (décomposition, réactions chimiques, adsorption...).

Une analyse thermodifférentielle (ATD) repose quant à elle sur la mesure de la variation de la différence de température de l'échantillon et d'une référence en fonction du temps ou de la température. Cette analyse permet d'étudier le caractère exothermique ou endothermique des phénomènes physico-chimiques (les changements de structure par exemple) au cours de l'évolution du système.

Les mesures ont été réalisées sur un dispositif Setsys-Evolution (Setaram) disponible à l'ICSM. Une masse de 20mg à 50mg d'échantillon est placée dans un creuset en alumine ou en platine (en fonction de la température à laquelle l'expérience a été réalisée ainsi que de l'échantillon étudié) préalablement calciné sous air afin de faire une mesure à blanc. La perte de masse obtenue est de cette manière systématiquement corrigée par une ligne de base enregistrée dans les mêmes conditions et sur le même creuset. Toutes les expériences ont été réalisées sous air.

## **II.8 Analyses Microscopiques**

### ***II.8.1 Microscopie Optique***

Les images de microscopie optique ont été réalisées à l'aide d'un microscope Zeiss Axio Imager A1 couplé au logiciel Axio Vision disponible au Laboratoire d'Etude de la Matière en Mode Environnemental à l'ICSM. Les différents échantillons (notamment les émulsions) ont été placés entre deux plaques de verre et observés en transmission.

### ***II.8.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)***

Les différents clichés MEB ont été réalisés sur un microscope FEI QUANTA 200 FEG environnemental disponible au Laboratoire d'Etude de la Matière en Mode Environnemental à l'ICSM. Après le dépôt de quelques milligrammes de poudre sur un scotch carbone, on place celui-ci au sein d'une chambre dans laquelle un vide poussé est réalisé. L'échantillon est ensuite balayé par un faisceau d'électron puis réémet différents types d'électrons et de rayonnements. Les images ont été réalisées à différents grossissements à partir de l'émission d'électrons secondaires provenant des couches superficielles du matériau. Nous avons ainsi accès à des images rendant parfaitement compte de l'état de surface du matériau et donc de sa morphologie générale.

La spécificité de ce microscope consiste en son mode environnemental. Un gaz (généralement de l'eau) est introduit dans la chambre à échantillon permettant ainsi de se placer sous vide partiel. Il nous a alors été possible d'observer des échantillons hydratés (tels que des gels) en minimisant leur dégradation.

De plus, des analyses ont été effectuées grâce à la spectrométrie EDS (Energy Dispersive Spectrometry) qui analyse le rayonnement X émis par l'échantillon. En couplant cette analyse avec des images réalisées à partir d'électrons rétrodiffusés (sensibles au numéro atomique des atomes), il est ainsi possible de déterminer l'homogénéité chimique d'un matériau et d'avoir une estimation quantitative de sa composition à l'échelle micronique.

### ***II.8.3 Microscopie Electronique à Transmission (TEM) Haute Résolution (HRTEM)***

Les différents clichés TEM ont été réalisés sur un microscope JEOL 1200 EXII alors que les clichés HRTEM ont pour leur part été réalisés sur un microscope JEOL 2200 FS. Ces deux appareils sont disponibles au Service Commun de Microscopie Electronique et Analytique de l'Université de Montpellier 2.

Les échantillons ont été préparés tel que suit :

- Si l'échantillon est une poudre, il est tout d'abord dispersé dans de l'éthanol. Puis une goutte de cette dispersion est déposée sur une grille porte-échantillon recouverte d'un film de carbone. On laisse finalement l'éthanol s'évaporer.
- Si l'échantillon est une solution colloïdale, on le dilue au maximum dans un solvant inerte ( $H_2O$  notamment) puis une goutte de la dilution est déposée sur le porte-échantillon. On laisse finalement le solvant s'évaporer.

Le principe de la microscopie électronique à transmission repose sur la capacité d'un faisceau d'électrons à se transmettre à travers un échantillon. Les électrons transmis sont alors analysés par un détecteur qui permet l'obtention d'une image en contraste de l'échantillon. L'intérêt d'utiliser un microscope à haute résolution est dans un premier temps d'obtenir une meilleure définition d'image mais surtout de pouvoir combiner ces images avec la diffraction des électrons due aux plans d'atomes présents au sein d'un cristal. Il est ainsi possible d'avoir accès à la structure cristalline d'un matériau ainsi qu'aux paramètres de maille associés. Ces informations sont obtenues de la manière suivante :

- Dans un premiers temps, on effectue la transformée de Fourier de l'image HRTEM. Les maximums d'intensités correspondent alors à la diffraction des électrons due aux plans inter-réticulaires. Pour plus de précision, les transformées de Fourier de plusieurs clichés peuvent être opérées et additionnées (voir Figure 19).
- A partir de ces transformées de Fourier, nous pouvons définir des « cercles » relatifs à différents plans d'une structure cristallographique (voir Figure 20) et des rapports de diamètres entre ces cercles (en pixels) peuvent être réalisés (voir Tableau 2).
- Ces rapports sont ensuite comparés aux rapports des distances inter-réticulaires entre les différents plans d'atomes (voir Tableau 3).
- En cas d'adéquation, il est alors possible d'indexer les différents plans réticulaires et de conclure quant à la présence ou non d'une phase cristalline (voir Figure 21).

Un exemple est donné ci-dessous sur le cas d'une zircone monoclinique. Il permet d'illustrer les différentes étapes de la démarche :

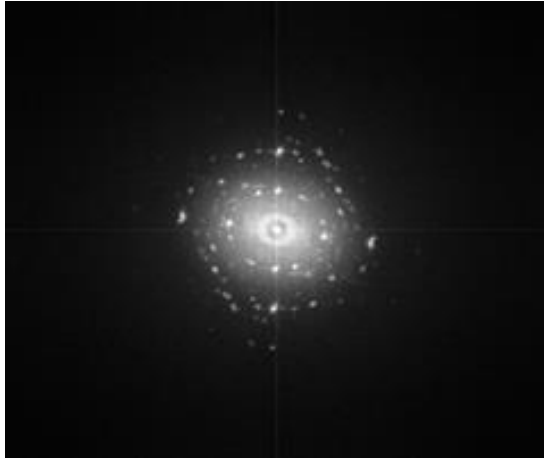


Figure 19 : Transformées de Fourier réalisées sur un échantillon de zircone monoclinique

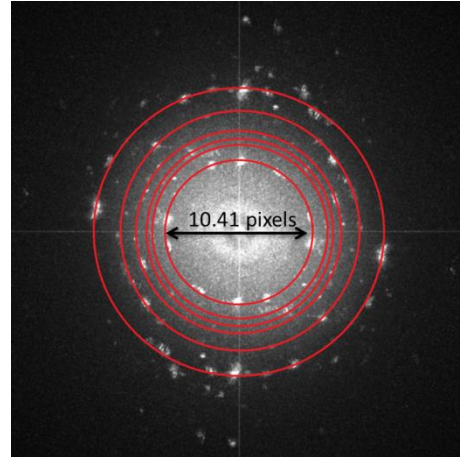


Figure 20 : Définition des plans inter-réticulaires.  
Chaque cercle rouge représente un plan inter-réticulaire particulier

Le Tableau 2 donne les différents rapports calculés entre les diamètres des cercles déterminés sur la transformée de Fourier (TDF). Chaque cercle est représenté par une valeur  $n$  croissante, du plus petit diamètre au plus grand.

| $n$ | Mesures en pixels sur la TDF | Rapports des mesures $n/1$ |
|-----|------------------------------|----------------------------|
| 1   | 10.41                        | 1                          |
| 2   | 12.15                        | 1.16                       |
| 3   | 13.35                        | 1.28                       |
| 4   | 14.41                        | 1.38                       |
| 5   | 17.1                         | 1.64                       |
| 6   | 20.8                         | 2.00                       |

Tableau 2 : Mesures des diamètres des cercles réalisées sur les transformées de Fourier et les rapports associés

Ces diamètres sont proportionnels aux distances inter-réticulaires et, en comparant les valeurs de leurs rapports à celles des rapports entre les distances inter-réticulaires théoriques, nous pouvons associer chaque cercle à une famille de plan d'atomes caractéristique de la structure cristalline. Le Tableau 3 donne les valeurs théoriques des distances inter-réticulaires entre différents plans d'atomes pour la zircone monoclinique. La valeur  $d_n$  représente la distance inter-réticulaire entre deux plans identiques suivant l'indexation donnée par  $n$  :

| n | $d_n$ (Å) | $d_n/d_1$ | Rapport TDF | Système      | Indexation |
|---|-----------|-----------|-------------|--------------|------------|
| 1 | 3.654     | 1         | 1           | Monoclinique | (110)      |
| 2 | 3.175     | 1.15      | 1.16        | Monoclinique | (-1-11)    |
| 3 | 2.856     | 1.28      | 1.28        | Monoclinique | (111)      |
| 4 | 2.638     | 1.39      | 1.38        | Monoclinique | (002)      |
| 5 | 2.262     | 1.62      | 1.64        | Monoclinique | (-112)     |
| 6 | 2.221     | 1.65      |             | Monoclinique | (-2-11)    |
| 7 | 1.827     | 2         | 2           | Monoclinique | (220)      |

Tableau 3 : Comparaison des données expérimentales tirées des transformées de Fourier et des données théoriques.

Les différentes indexations sont finalement reportées sur la Figure 21 :

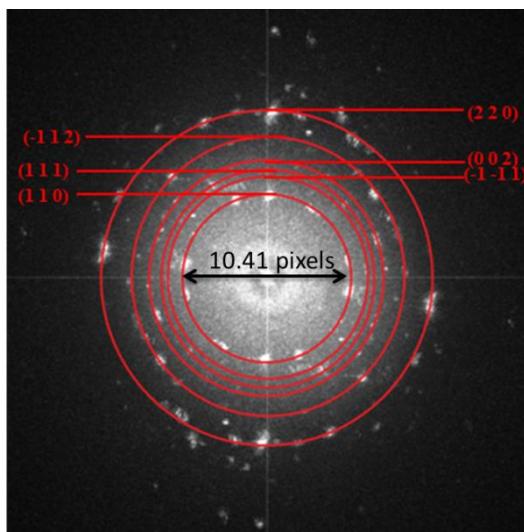


Figure 21 : Indexation des cercles associés aux différents plans d'atomes de la zircone monoclinique

# Chapitre 3 : De la solution initiale de sel de zirconium au gel colloïdal puis à l'oxyde final $\text{ZrO}_2$

---

Ce chapitre présente l'étude de la transformation d'une solution de sel de zirconium en un oxyde final  $\text{ZrO}_2$  par voie sol-gel colloïdale. Les objectifs de ces travaux sont les suivants :

- Etablir une méthodologie expérimentale et décrire le mécanisme des transitions solution-colloïde puis colloïde-gel d'un système non-radioactif (à base de zirconium) en vue d'une transposition ultérieure à un système radioactif précurseur de combustible nucléaire.
- Proposer une voie de synthèse de zircone innovante permettant le contrôle de la structure cristalline du matériau final grâce à la formation de particules colloïdales lors de la transition sol-gel.

Finalement, une étude complémentaire sera réalisée sur la synthèse par voie sol-gel colloïdale d'un oxyde mixte zirconium-néodyme. En effet, ce type de matériaux est actuellement considéré dans le but d'accueillir des actinides mineurs en tant que cible pour leur transmutation.

## **I. Etude de la transition sol-gel colloïdale d'un système à base de Zirconium**

Au travers cette étude, nous avons cherché à comprendre et maîtriser les différents mécanismes régissant la transition sol-gel colloïdale d'un système à base de zirconium.

### **I.1 Etude préliminaire – Définition du système d'étude**

L'étude de la transition sol-gel colloïdale d'un système à base de zirconium a été étudiée au travers des critères bien définis: (i) un temps de gélification d'un maximum de quelques heures, nous permettant ainsi de distinguer et caractériser les différentes étapes de la transition sol-gel colloïdale ; (ii) une maîtrise totale du système tout au long du processus de gélification grâce au contrôle des différents paramètres physico-chimiques tels que le pH, la présence de complexant ou la concentration en précurseur.

Au cours des travaux de thèse de Lemonnier, une méthode innovante de synthèse de sols colloïdaux mixtes composés de zirconium et de cations trivalents (Y, Nd) gélifiant après environ un mois [9, 47] a été développée. Ce sol a été obtenu par augmentation du pH d'une solution de sels métalliques et grâce à l'utilisation de l'acétylacétone (acacH) qui, par complexation, va créer une interaction Zr-acacH-cations trivalents dans des conditions bien précises (voir Chapitre 1.III). Ceci permet la formation d'un sol homogène organisé à l'échelle nanométrique. Le rôle de l'acétylacétone est alors doublement primordial. Par complexation, il permet de maîtriser la cinétique des réactions de condensation (qui ont lieu lors de l'augmentation du pH) en modifiant la sphère de coordination du zirconium et en ajustant sa réactivité. La gamme de pH à laquelle les réactions se produisent est alors élargie, décalant ainsi la formation d'oxy-hydroxyde à des pH plus élevés. De plus, il a été montré que l'acétylacétone possède un fort pouvoir stabilisant pour des dispersions nanoparticulaires, en particulier à base de zirconium, bloquant chimiquement les sites réactifs à la surface des colloïdes et limitant ainsi leur aggrégation [10].

En lien avec cette précédente étude, le précurseur de zirconium utilisé pour cette étude est le nitrate de zirconyle. Ce choix repose sur deux points :

- C'est tout d'abord lié au contexte du nucléaire. En effet, en sortie de réacteur, le combustible usé est dissous dans de l'acide nitrique concentré donnant lieu à une importante présence d'ions nitrates au sein des solutions obtenues. Ainsi, en prévision d'une transposition à des matériaux précurseurs de combustible nucléaire, le nitrate de zirconyle est privilégié par rapport à d'autres sels utilisés dans la littérature (le chlorure de zirconyle notamment).
- La seconde raison réside dans le pouvoir complexant de l'anion associé. Si ce n'est en milieu très fortement acide ( $\text{pH} < -2$ ), on peut considérer que l'ion nitrate ne possède pas de pouvoir complexant vis-à-vis du zirconium, évitant ainsi toute intrusion au sein de la structure du composé final. Au contraire, la complexation du zirconium par des anions tels que les chlorures ou les sulfates peut s'effectuer dans des gammes de pH susceptibles d'être atteintes expérimentalement [7], et par conséquent, ces éléments pourraient se retrouver intégrer dans le matériau final.

Notre première démarche a été de définir les différentes zones du diagramme de phase quaternaire  $\{\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 ; \text{H}_2\text{O} ; \text{acacH} ; \text{NH}_4\text{OH}\}$  en faisant varier :

- La concentration en acétylacétone
- La concentration en nitrate de zirconyle
- La quantité de base ajoutée ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) et donc par équivalence, le pH du système

Ces différentes zones du diagramme de phase sont définies en fonction du comportement du système au cours du temps : sol stable, précipité, ou gel obtenu après quelques heures.

### 1.1.1 Optimisation de la quantité d'acétylacétone

Dans un premier temps, notre objectif a été d'optimiser la teneur en acétylacétone afin de simplifier le diagramme de phase quaternaire en un diagramme de phase ternaire et de modifier les conditions expérimentales décrites dans la thèse de S. Lemonnier afin d'obtenir des temps de gélification de quelques heures seulement au lieu de plusieurs semaines. En ce sens, la variation de la quantité de complexant a été étudiée pour une unique concentration initiale en zirconium fixée ( $[Zr]=0.1\text{mol.L}^{-1}$ ). Dans le cadre de ses travaux de thèse, Lemonnier a initié cette étude sur l'influence de la variation du rapport  $K = [acacH]/[Zr]$ . Les premières conclusions sont, tout d'abord, que la légère diminution de ce rapport, en passant de  $K=1$  à  $K=0.8$ , entraîne une augmentation de la vitesse moyenne d'agrégation des particules puis, qu'une légère augmentation, passant de  $K=1$  à  $K=1.2$ , ne modifiait pas de façon significative le comportement du système. Cependant, pour des rapports  $K>1.4$ , on observe la formation de complexes acétylacétonates de zirconium qui vont s'avérer insolubles et ainsi entraîner une floculation du système en lieu et place de la stabilisation espérée.

A partir de ces résultats et toujours avec l'objectif de diminuer le temps de gélification (de quelques minutes à quelques heures) tout en évitant une précipitation prématurée, nous avons choisi d'étudier l'influence d'une diminution du rapport  $K$  par rapport au système de référence  $K=1$ .

Trois valeurs de  $K$  ont été testées :  $K=0.75$ ,  $0.5$  et  $0.25$ . Le Tableau 4 résume le comportement du système en fonction de ces valeurs.

| $K = [acacH]/[Zr]$   | 0.25        | 0.5       | 0.75  |
|----------------------|-------------|-----------|-------|
| Maîtrise             | -           | +         | +     |
| Vitesse              | +           | +         | -     |
| Gamme de pH associée | $\approx 3$ | 4.5 - 6.5 | 5 - 7 |

Tableau 4 : Gélification du système en fonction de  $K$  (pour  $[Zr] = 0.1\text{mol.L}^{-1}$ )

Pour un rapport  $K=[acacH]/[Zr]=0.75$ , le temps de gélification est très proche de celui observé pour le système de référence ( $K=1$ ). En effet, pour un pH d'environ 6, on forme un sol stable qui ne gélifiera pas avant plusieurs jours. On remarque cependant que le pH de gélification est légèrement inférieur à celui observé pour  $K=1$ . En effet, si la teneur en complexant est moindre, la quantité de

sites réactifs libres est plus grande et les réactions de condensation nécessaires à la formation du gel se déclenchent à un pH plus faible.

En diminuant le rapport K à 0.25, le comportement du système se modifie complètement. La vitesse de gélification est très rapide et ce dès les pH d'environ 3. La maîtrise du système est extrêmement délicate car la gamme de pH dans laquelle le système gélifie est très restreinte et on observe rapidement la formation d'agrégats qui vont précipiter. En effet, la concentration en complexant est alors trop faible pour limiter suffisamment le nombre de sites réactifs.

Le meilleur compromis entre la maîtrise du système et une vitesse optimale de gélification est finalement obtenu pour un rapport K égal à 0.5. Une gamme de pH a ainsi pu être définie au sein de laquelle un gel sera formé lors d'un temps compris entre quelques minutes et quelques heures. Dans le reste de cette étude, le rapport K sera donc fixé à 0.5.

### ***1.1.2 Etude de la concentration en précurseur et du pH***

La concentration initiale en précurseur ainsi que les pH de gélification associés ont été étudiés simultanément afin de pouvoir réaliser une étude complète sur différents systèmes quaternaires {ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; H<sub>2</sub>O ; acacH ; NH<sub>4</sub>OH} et ce toujours dans le souci de maîtriser leur gélification pendant une période de quelques heures au maximum. Trois concentrations en zirconium ont été choisies : [Zr]=0.1, 0.16 et 0.22M. Après l'ajout d'acétylacétone (K=0.5), le pH de ces solutions a été ajusté à différentes valeurs afin d'observer le comportement gélifiant de ces systèmes. Tout comme pour l'étude concernant la quantité de complexant ajoutée, trois comportements ont été observés :

- Si le pH est trop bas, on aura soit la formation d'un sol stable qui ne gélifiera pas ou alors après un temps très long, soit, si le pH est vraiment trop bas, aucun colloïde ne sera formé et le système restera à l'état moléculaire.
- Si le pH est trop élevé, de gros agrégats vont se former puis précipiter sans se resolubiliser.
- Pour une gamme de pH intermédiaire, on obtient un sol qui va gélifier dans la période de temps désirée (quelques heures au maximum).

Résumés sur la Figure 22, ces résultats nous permettent finalement de définir plusieurs systèmes sur lesquels nous baserons la suite de nos travaux :

- [Zr]=0.1M / K=0.5 / 5.8<pH<6.7
- [Zr]=0.16M / K=0.5 / 5.2<pH<6.1
- [Zr]=0.22M / K=0.5 / 4.8<pH<5.3

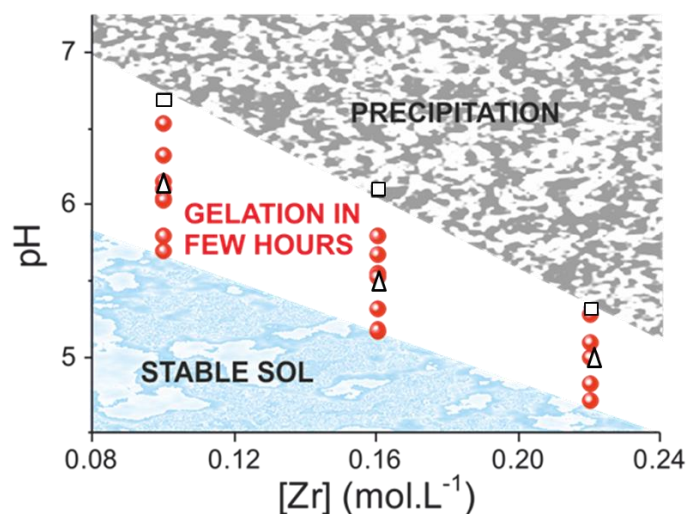


Figure 22 : Diagramme représentatif du système quaternaire  $\{ZrO(NO_3)_2; H_2O; acacH; NH_4OH\}$  avec  $K = 0.5$  en fonction du pH et  $[Zr]$  (d'après [110]). Les triangles et les carrés représentent respectivement les valeurs des pH « spécifiques » et « critiques » obtenus par rhéologie (voir Chapitre 1.1.4.3).

Les points rouges de la Figure 22 représentent des systèmes pour lesquels on observe une gélification après un maximum quelques heures.

Suite à cette étude préliminaire, à partir des différentes compositions du système  $\{ZrO(NO_3)_2; H_2O; acacH; NH_4OH\}$ , une étude mécanistique de la transition sol-gel colloïdale a été réalisée. Pour cela, plusieurs étapes réactionnelles ont été identifiées et caractérisées en fonction de différents paramètres physico-chimiques. Ces étapes sont au nombre de trois : (1) la solution initiale de précurseur (sans et avec complexant) ; (2) la formation du sol (suite à l'augmentation du pH) et (3) la dernière étape de gélification.

## 1.2 Etude de la solution initiale de nitrate de zirconyle

### 1.2.1 Solution de nitrate de zirconyle pure (sans complexant)

D'après la littérature (voir Chapitre 1.III.1), la dissolution de sels de zirconium ou zirconyle en milieu aqueux mène à la formation d'un tétramère cyclique  $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ . Plusieurs travaux ont déjà été effectués sur le comportement de ces tétramères en milieu aqueux. Dans un premier temps, il a pu être établi par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) que ce tétramère possédait un rayon de giration d'environ 4 Å [2]. Ces tétramères vont ensuite s'auto-organiser sous forme d'objets cylindriques qui peuvent être observés et étudiés par SAXS [111-114]. Cette organisation cylindrique est le fruit d'un empilement des unités tétramériques entre elles. Cependant, le type de

structuration de ces cylindres varie selon les études et les auteurs. Deux raisonnements apparaissent dans la bibliographie : soit les tétramères vont s'empiler les uns sur les autres formant ainsi un cylindre avec un rayon constant correspondant au rayon de l'unité tétramérique (environ 4 Å) et de longueur variable en fonction de la concentration initiale en précurseur [111, 113, 114], soit le cylindre sera composé de différents plans comportant eux-mêmes plusieurs unités tétramériques [112], son rayon dépendant lui aussi de la quantité de précurseur introduite dans le système.

Notre étude a ainsi débuté par la caractérisation des objets cylindriques présents en solution en fonction de la quantité de nitrate de zirconyle ajoutée. Plusieurs concentrations ont été testées et caractérisées par SAXS. Les trois concentrations définies dans l'étude préliminaire, en absence de complexant, ont été étudiées ainsi qu'une solution de concentration très faible ( $[Zr] = 0.03M$ ) et beaucoup plus élevée ( $[Zr] = 1.26M$ ).

Les résultats SAXS obtenus après la normalisation de l'intensité par rapport à la fraction volumique d'objets présents en solution sont présentés sur la Figure 23. Cette normalisation s'effectue de la façon suivante :

- (i) On calcule le nombre de moles de zirconium présentes en solution après dissolution du nitrate de zirconyle ( $M(ZrO(NO_3)_2, 6H_2O) = 339.3 \text{ g.mol}^{-1}$ )
- (ii) En considérant uniquement la présence de tétramère cyclique en solution  $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ , on en déduit le nombre de moles de ce tétramère puis sa masse ( $M(\text{tétramère}) = 788 \text{ g.mol}^{-1}$ )
- (iii) Grâce à la masse volumique de ce tétramère ( $\rho(\text{tétramère}) = 1.637 \text{ g.cm}^{-3}$  [115]), on a finalement accès à la fraction volumique du tétramère en solution aqueuse.

On observe, en Figure 23, la présence d'un pseudo-pic de Bragg à  $q = 0.37 \text{ Å}^{-1}$  pour la concentration en zirconium la plus élevée ( $[Zr] = 1.26M$ ), ce qui peut être attribué à la contribution d'un facteur de structure  $S(q)$  relatif à des interactions importantes entre les objets présents en solution. Cette concentration ne sera donc pas utilisée pour caractériser la géométrie des objets. En effet, la détermination de taille d'objets grâce à des mesures SAXS repose sur l'analyse d'un signal contenant uniquement le facteur de forme (*i.e.* pour  $S(q) \approx 1$ ). La caractérisation des objets présents dans une solution de nitrate de zirconyle par SAXS s'effectuera alors uniquement sur les solutions de concentration  $[Zr] = 0.03, 0.1, 0.16$  et  $0.22 \text{ M}$ .

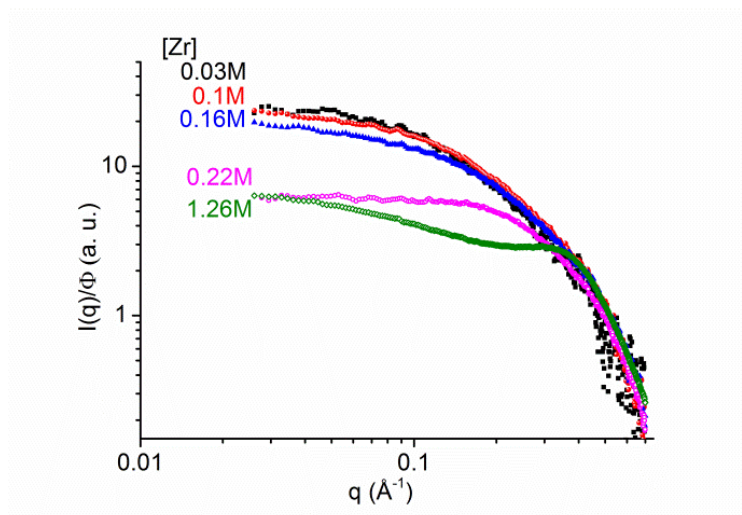


Figure 23 : Spectres SAXS représentatifs des solutions de nitrate de zirconyle pure (sans complexant) en fonction de leur concentration initiale.

Aucune de ces solutions n'évolue au cours du temps et leurs spectres SAXS associés ont été ajustés à l'aide du logiciel SASfit [97, 98] en utilisant un facteur de forme décrivant un système monodisperse d'objets de forme cylindrique (Figure 24). Les paramètres géométriques de ces objets diffusants tels que le rayon  $R_{\text{fit}}$  et la longueur de cylindre  $L_{\text{fit}}$  ont ainsi été extraits à partir de ces ajustements et sont résumés sur la Figure 25.

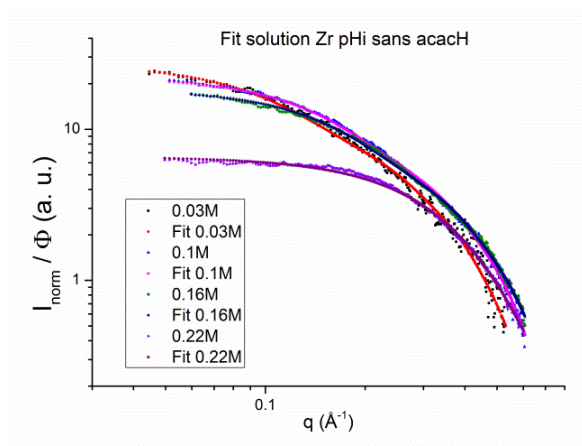


Figure 24 : Ajustement des spectres SAXS des solutions initiales à différentes concentrations (0.03M, 0.1M, 0.16M et 0.22M)

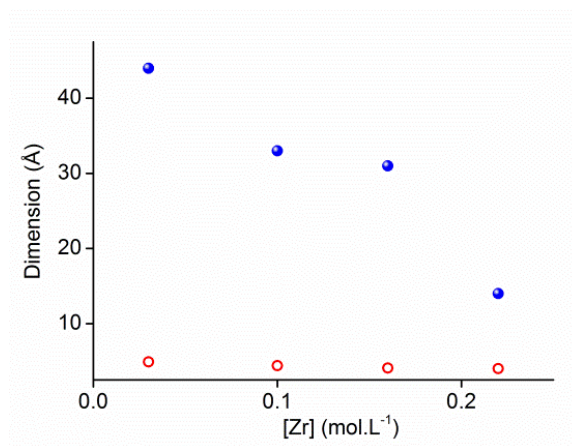


Figure 25 : Influence de la concentration initiale en précurseur sur la géométrie finale de l'empilement cylindrique. Les points bleus et rouges représentent respectivement la longueur et le rayon du cylindre.

Ces ajustement des spectres SAXS montrent la présence de cylindres de longueur variable, diminuant lorsque la concentration en de zirconium augmente, et de rayon semblable. Les différentes valeurs des dimensions géométriques des cylindres sont résumées dans le Tableau 5.

| [Zr] (mol.L <sup>-1</sup> ) | R <sub>cyl</sub> (Å) | L <sub>cyl</sub> (Å) |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|
| 0.03                        | 4.9                  | 44                   |
| 0.1                         | 4.4                  | 33                   |
| 0.16                        | 4.1                  | 31                   |
| 0.22                        | 4                    | 14                   |

Tableau 5 : Valeurs des dimensions géométriques des cylindres, déterminées par fit, en fonction de la concentration initiale en zirconium

Nous pouvons ainsi conclure que l'organisation des cylindres présents en solution s'effectue sous la forme d'un empilement de plan ne comportant qu'une seule unité tétramérique [111, 113, 114]. Considérant une projection plane cyclique du tétramère  $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ , cette organisation peut être schématisée suivant la Figure 26.

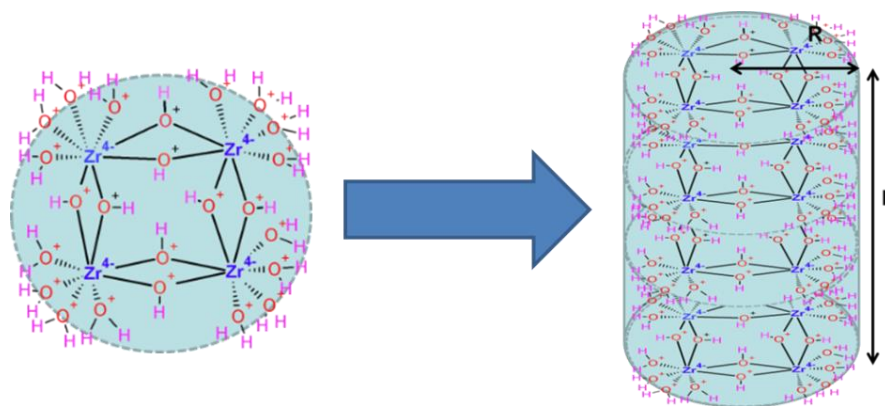


Figure 26 : Représentation schématique du tétramère cyclique  $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$  ainsi que de son arrangement sous forme de cylindres.

Quelques précisions sont à apporter concernant les ajustements effectués (Figure 24). En effet, pour les trois concentrations les plus faibles (*i.e.* [Zr] = 0.03M, 0.1M et 0.16M), le modèle d'ajustement à partir d'objets cylindriques est bien adapté, la longueur du cylindre étant nettement supérieure à son rayon ( $L_{fit} > 5R_{fit}$ ). Pour la concentration [Zr] = 0.22M, l'ajustement donne lieu à des valeurs de longueur et de rayon relativement proches ( $L_{fit}(0.22M) = 14\text{Å}$  et  $R_{fit} = 4\text{Å}$ ), ce qui peut amener à douter de la fiabilité de celles-ci. Une importante concentration en précurseur engendre en effet l'apparition et la contribution d'un facteur de structure au signal diffusé engendrant alors une diminution de son intensité aux petits  $q$ . Cependant, comme les valeurs obtenues sont cohérentes avec l'évolution du système (rayon du cylindre qui reste constant et longueur qui diminue lorsque la concentration initiale en zirconium augmente), il apparaît logique d'estimer que la forme des objets est bien celle d'un cylindre « très comprimé ».

Ces résultats permettent de proposer une auto-organisation des tétramères en fonction de la concentration initiale en zirconium.

Concernant le rayon du cylindre  $R$  : pour un système très dilué tel que la solution à  $[Zr]=0.03M$ , le rayon déterminé par l'ajustement des courbes expérimentales est de  $4.9 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire de l'ordre de grandeur du rayon du tétramère précédemment déterminé [2]. Cela est cohérent avec l'organisation proposée pour l'empilement cylindrique. On observe cependant une très légère diminution (de quelques dixièmes d'Angström) de ce rayon lorsque la concentration en précurseur augmente. Cette évolution n'est pas significative quant au mécanisme proposé et peut être interprétée comme une compression des molécules d'eau liées à cause de la présence de plus en plus importante d'anions au sein du système, autrement dit un effet de sel.

Concernant l'évolution de la longueur du cylindre  $L$  : on remarque une diminution de leur longueur lorsque la concentration en zirconium augmente. Deux hypothèses peuvent être avancées : soit moins d'unités tétramériques sont présentes au sein du cylindre, soit l'empilement se trouve comprimé lors de l'augmentation de la concentration en précurseur. C'est cette seconde hypothèse que nous avançons pour expliquer ce phénomène. En effet, l'augmentation de la concentration en nitrate de zirconyle entraîne naturellement une augmentation de la force ionique de la solution. Ainsi, les unités tétramériques présentes en solution vont être plus écrantées et par conséquent, avoir tendance à se rapprocher. La réalisation de réactions d'oxolation entre les tétramères composant le cylindre pourrait également expliquer la compression de l'empilement lors de l'augmentation de la concentration. Cette dernière hypothèse pourrait ainsi être vérifiée grâce au croisement de ces résultats avec d'autres techniques de caractérisation telles que l'EXAFS par exemple.

### ***1.2.2 Effet de l'ajout de complexant***

La seconde partie de l'étude de la solution initiale concerne l'effet de l'ajout du complexant (acacH) au système. La solution après ajout d'acétylacétone a ainsi été caractérisée par spectroscopie Raman afin de suivre la complexation du zirconium puis par SAXS afin d'observer une éventuelle influence de la présence du complexant sur la géométrie des empilements cylindriques de tétramères.

La Figure 27 présente le spectre Raman d'une solution contenant du nitrate de zirconyle seul ainsi que celui d'une solution nitrate de zirconyle + acétylacétone ( $[Zr] = 0.16M$  et  $K = [acacH]/[Zr] = 0.5$ ).

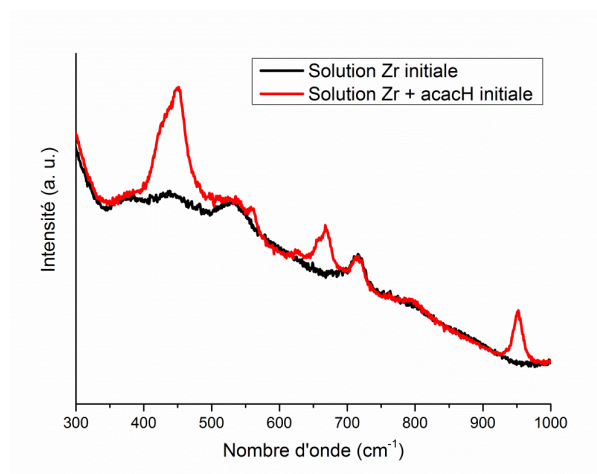


Figure 27 : Spectre Raman d'une solution de nitrate de zirconyle initiale ( $[Zr] = 0.16M$ ) complexée par l'acétylacétone ( $K = 0.5$ ).

Comme détaillé dans le Chapitre 2, ce spectre est analysé entre 300 et 750  $cm^{-1}$ , c'est-à-dire dans le domaine de fréquence relatif aux vibrations des liaisons métal-oxygène. Le spectre est normalisé par rapport à la quantité de nitrates présents en solution (voir Chapitre 2). On remarque tout d'abord l'apparition d'une bande à 450  $cm^{-1}$  assimilable à la complexation du zirconium par l'acacH au sein du tétramère cyclique  $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ . De même, la bande à 430  $cm^{-1}$  peut être assignée à la vibration des liaisons Zr-O complexées mais au sein d'espèces plus condensées, ce qui pourrait correspondre à la présence d'empilement des tétramères au sein de la solution [61, 116]. On observe également une bande à 660  $cm^{-1}$  correspondant toujours à la vibration Zr-O mais reliée à une chaîne alkyl [117]. La présence de ces différentes bandes montre ainsi une liaison entre l'acacH et le zirconium prouvant par conséquent la complexation du zirconium par l'acétylacétone. Finalement, la bande à 720  $cm^{-1}$  est assignée à la présence d'ions nitrates en solution provenant du précurseur (*i.e.* le nitrate de zirconyle) [66].

La mesure SAXS d'une même solution contenant le nitrate de zirconyle (à la concentration de 0.16M) avec et sans acacH ( $K=[acacH]/[Zr]=0.5$ ) est présentée sur la Figure 28.

La comparaison des spectres avec et sans complexant montre qu'aux plus grands  $q$ , les spectres se superposent, indiquant que le rayon du cylindre ne varie pas ou très peu. Aux plus petits  $q$  cependant, une faible diminution de l'intensité diffusée est observée en présence de complexant représentant une très faible diminution de la longueur du cylindre (celui-ci pouvant être légèrement compressé suite à l'ajout de l'acétylacétone).

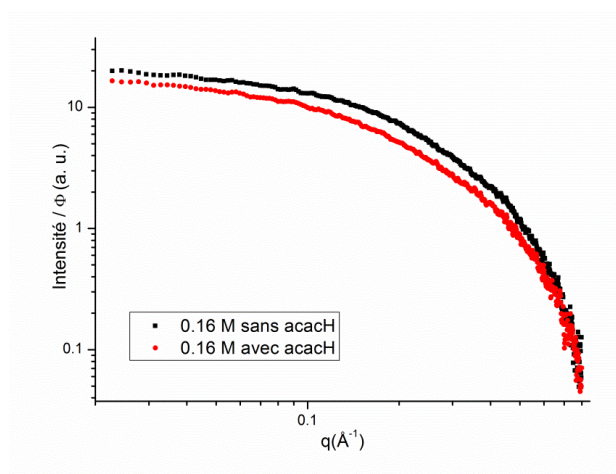


Figure 28 : Spectres SAXS d'une solution de nitrate de zirconyle ( $[Zr] = 0.16M$ ) pure (sans acétylacétone) et avec acétylacétone ( $K = 0.5$ ).

Les différentes études réalisées sur d'autres concentrations ont donné des résultats et des évolutions similaires permettant ainsi la généralisation de cette étude. Pour chaque concentration, la géométrie générale des objets cylindriques n'est pas modifiée après l'ajout de l'acétylacétone en solution. Pour la suite de cette partie, seule la concentration présentée dans cette étude (*i.e.*  $[Zr] = 0.16M$ ) sera exposée en détail afin d'en simplifier la lecture et la compréhension.

### I.3 Formation du sol

La formation d'une suspension colloïdale va s'effectuer par ajout d'une base ( $NH_4OH$ ) à la solution étudiée dans la partie précédente. La présence de l'acétylacétone va alors permettre un contrôle cinétique des réactions de condensation ainsi qu'une stabilisation des particules solides formées, évitant de cette manière l'apparition prématurée d'un précipité gélatineux d'oxy-hydroxyde de zirconium (voir Chapitre 1.III.1). La formation du sol a été caractérisée par spectroscopie Raman d'une part puis par SAXS d'autre part afin de démontrer les différentes hypothèses émises quant à la composition chimique du sol mais également et surtout quant à la morphologie du système.

#### I.3.1 Spectroscopie Raman

D'un point de vue chimique, les réactions menant à la formation d'un sol sont les mêmes que celles menant au précipité gélatineux formé en absence de complexant. La Figure 29 représente les spectres Raman d'une solution initiale à  $[Zr]=0.16M$  et  $K=[acacH]/[Zr]=0.5$  ainsi que le sol associé après l'augmentation du pH à 5.3.

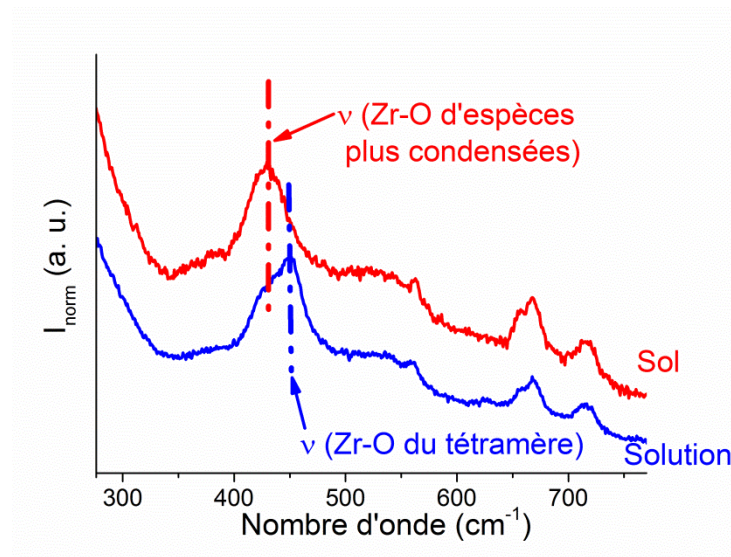


Figure 29 : Spectre Raman d'une solution de nitrate de zirconyle initiale ( $[Zr] = 0.16M$ ) complexée par l'acétylacétone ( $K = 0.5$ ) et du sol associé obtenu par augmentation du pH ( $pH_{sol} = 5.3$ ).

L'étude de ces spectres Raman se résume à l'évolution des bandes caractéristiques des liaisons Zr-O (représentatives de la formation de ponts « ol » et « oxo »). Lors du passage de la solution au sol, on observe une augmentation de l'intensité de la bande à  $430\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de la liaison Zr-O au sein d'espèces condensées alors que la bande à  $450\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de la liaison Zr-O au sein des unités tétramériques  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ , disparaît complètement. Cette observation est bien en accord avec les réactions de condensation menant à la formation d'un sol composé de particules de  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}, yH_2O$  par création de liaisons Zr-O entre mais également au sein des cylindres composant la solution initiale.

### 1.3.2 Analyse SAXS

Dans un deuxième temps, une étude par SAXS a été réalisée à différents pH pour déterminer la taille et la morphologie des objets du sol au cours de sa formation. Ces spectres ont été interprétés en considérant la formation de particules solides composées de cylindres ayant réagi entre eux par condensation. Cependant, la taille de ces particules reste très difficile à estimer. En effet, un phénomène d'agrégation tel que celui que nous étudions forme généralement des « clusters » possédant une importante polydispersité [111, 118]. On obtient alors un sol composé d'un mélange de particules primaires et de clusters composés de ces particules. Ce type d'arrangement est assez difficile à appréhender par SAXS.

La Figure 30 montre en représentation log-log l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde  $q$  pour un système à concentration initiale en précurseur de  $0.16M$  à différents pH.

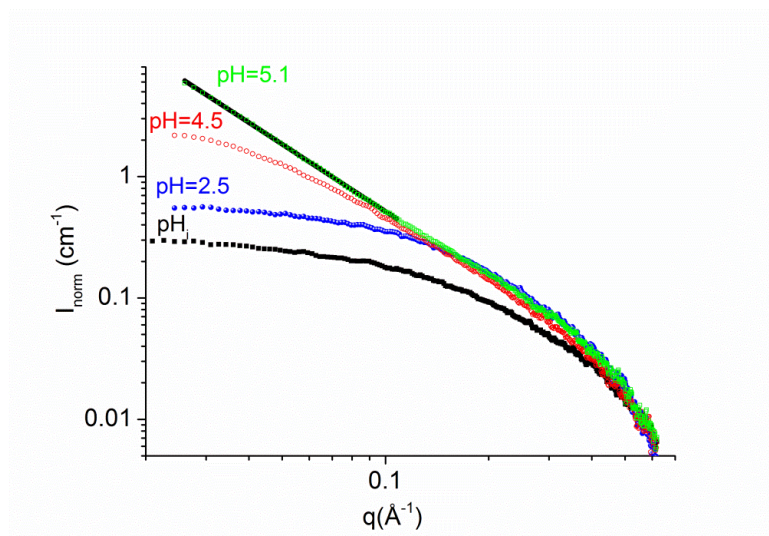


Figure 30 : Spectres SAXS obtenus pour une solution ( $[Zr] = 0.16M$  et  $K = 0.5$ ) ainsi que pour les systèmes associés lors de l'augmentation du pH. L'ajustement linéaire effectué pour le système  $pH = 5.1$  est caractéristique de la fractalité du système (voir plus bas)

Le rôle du pH est évident mais la présence simultanée de deux phénomènes influençant la taille des objets en solution, et donc la forme des courbes de diffusion des rayons X, rend extrêmement difficile l'interprétation. En effet, l'augmentation du pH entraîne tout d'abord la formation d'objets colloïdaux suite aux réactions de condensation inter- et intra-cylindres. Puis, la suspension, stabilisée notamment grâce à la présence d'acétylacétone en surface des particules [10], se déstabilise à cause de l'apparition d'interactions attractives supplémentaires au sein du système due également à l'augmentation du pH. Le facteur de structure  $S(q)$  (jusqu'ici approximé à 1 en considérant qu'il n'y avait aucune interaction entre les objets en solution) se doit alors d'être pris en compte. La détermination de la taille exacte des objets est ainsi impossible sans avoir au préalable normalisé le signal diffusé par le facteur de structure.

### 1.3.3 Représentation de Guinier

Toutefois, en considérant que les réactions de condensation entre les cylindres sont isotropes, on peut faire l'hypothèse que ces réactions inter- et intra-cylindres formant les particules sont approximativement sphériques comme schématisé sur la Figure 31. Avec cette hypothèse, l'expression des résultats SAXS sous forme de représentation de Guinier va permettre d'estimer de manière relative l'évolution de la taille des particules et des clusters avec l'augmentation du pH en tant qu'objets équivalents sphériques.

Sur la Figure 32 est représenté le tracé du logarithme népérien de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde au carré, permettant l'utilisation de la loi de Guinier (voir Chapitre 2.II.1).

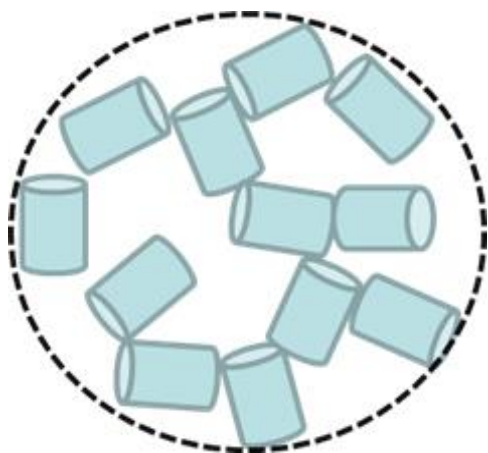


Figure 31 : Représentation schématisée des réactions inter- et intra-cylindres suite à l'augmentation du pH.

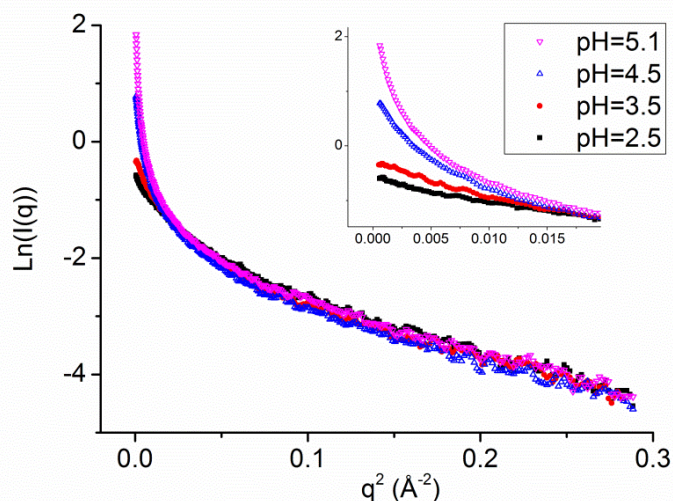


Figure 32 : Représentation de Guinier relative aux spectres SAXS obtenus pour un système ( $[Zr] = 0.16M$  et  $K = 0.5$ ) à différents pH en considérant des particules sphériques.

La première observation concerne l'évolution de la courbure aux petits vecteurs d'onde en fonction du pH. On peut considérer que la présence d'une courbure est caractéristique d'une certaine polydispersité au sein du système [118]. En effet, la pente des zones linéaires de chaque courbe peut ainsi être reliée au rayon de giration  $R_g$  d'un objet (pente =  $-R_g^2/3$ ), donnant accès au rayon final de la particule  $R_s$  considérée sphérique ( $R_s = (5/3)^{1/2} R_g$ ). Ainsi, pour une courbure plus importante, plusieurs zones linéaires peuvent être distinguées sur le graphe signe de la présence de clusters de différentes tailles. Sur la Figure 32, on remarque que la courbure augmente avec le pH. Ainsi plus le pH est élevé et plus le système serait polydisperse [118]. Cette polydispersité serait issue des réactions de condensation relatives à la transition sol-gel mais également de la présence d'interactions attractives de plus en plus significatives lorsque le pH augmente.

La contribution la plus importante à la diffusion aux grands  $q$  provient des objets de petites tailles, c'est la partie de la courbe où la pente est la plus faible. Les différentes courbes obtenues à différents pH s'y superposent, démontrant la présence des mêmes objets primaires quel que soit le pH. *A contrario*, ce sont les plus gros objets qui diffuseront aux petits  $q$ . Comme l'intensité diffusée à petit  $q$  augmente de façon significative en fonction du pH, cela prouve, d'une part, la formation de clusters de plus en plus gros et d'autre part, l'apparition d'interactions attractives de plus en plus importantes lorsque le pH augmente. On peut ainsi considérer, pour des pH élevés (*i.e.* pH = 5.1 pour l'exemple donné en Figure 32 où  $[Zr] = 0.16M$ ), des tailles d'objet comprises entre environ 2 nm (particule primaire) et 10 nm (clusters de particules primaires). On note ici que la taille des particules primaires est très petites, notamment comparée à celle des cylindres initiaux. Cette

observation s'explique par la compaction qui s'effectue au sein des cylindres due au déroulement des réactions de condensation lors de l'augmentation du pH ainsi qu'à une importante expulsion d'eau.

Finalement, en couplant les représentations SAXS « classique » et « de Guinier », on constate la formation d'agrégats de plus en plus gros (jusqu'à dépasser la limite de détection de l'appareil) composés d'objets primaires identiques lorsque le pH augmente.

### ***1.3.4 Fractalité***

Face à la difficulté d'obtenir des valeurs fiables concernant les tailles de particules en fonction du pH, un autre type d'analyse a été utilisé pour exploiter au mieux les courbes SAXS. En effet, on peut observer l'apparition d'une dimension fractale caractéristique de la formation de clusters colloïdaux.

Une dimension fractale se détermine par SAXS par la présence d'une loi de puissance entre l'intensité diffusée  $I(q)$  et le vecteur d'onde  $q$  dans une gamme de vecteur d'onde correspondant à  $1/R_g < q < 1/\xi$ , avec  $R_g$  le rayon de giration des plus gros clusters et  $\xi$  la rayon de la particule primaire composant le cluster [111]. On peut alors écrire  $I(q) \propto q^{-\alpha}$  où  $\alpha$  est le paramètre qui va définir la présence d'une dimension fractale. Il est important de noter qu'une loi de puissance entre  $I(q)$  et  $q$  dans une telle gamme de vecteur d'onde n'implique pas nécessairement la présence d'une dimension fractale. Cependant, comme un arrangement de type fractal est très souvent prévu dans le cas de réaction de type sol-gel, nous considérons dans le cadre de cette étude que la présence d'un paramètre  $\alpha$  équivaut à la présence d'une fractalité.

La théorie prévoit que si  $1 < \alpha < 3$ , la dimension fractale est de type massique et notée  $D_m$ . On a alors  $D_m = \alpha$ . Pour délimiter la gamme de vecteurs d'onde dans laquelle la recherche de dimension fractale sera effectuée, on considère comme borne à petits  $q$  des agrégats d'environ 10 nm ( $q = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ). Concernant la borne à grands  $q$ , on suppose la présence de particules primaires très petites d'environ 2 nm ( $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ ).

En Figure 30 sont représentés les différentes représentations log-log de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde  $q$  pour une concentration initiale en précurseur de 0.16M à différents pH ainsi que l'ajustement réalisé sur la partie linéaire présente dans la gamme de  $q$  définie précédemment.

Dans un premier temps, aucune fractalité n'est observée à faible pH et l'intensité diffusée à petits  $q$  augmente. Puis, des interactions attractives de plus en plus fortes apparaissent entre les objets présents en solution, ce qui va engendrer la formation du sol telle que décrit précédemment. A partir d'un pH suffisamment élevé, l'apparition d'une dimension fractale peut être distinguée. Elle est attribuée à une augmentation de l'agrégation des clusters de particules. Finalement, pour un pH

entraînant une gélification rapide du système, une dimension fractale massique caractéristique d'un système colloïdal (environ 1.8) est observée. Ce phénomène correspond au développement d'un volume fractal important au sein du système. Cette valeur de 1.8 correspond à une agrégation de type « diffusion-limited cluster aggregation » (DLCA) [119, 120], caractéristique d'un système au sein duquel il y a formation de liaisons chimiques à la première collision entre les clusters limitant ainsi leur diffusion et leur interpénétration. Le réseau tridimensionnel colloïdal se développe donc grâce à une agrégation limitée par la diffusion des clusters et la transition sol-gel débute.

### ***1.3.5 Conclusion***

L'étude du système par SAXS a permis de caractériser l'évolution morphologique du système lors de l'augmentation du pH. On observe la formation de clusters polydisperses et de taille d'autant plus importante que le pH est élevé.

Ainsi, en couplant cette technique à la spectroscopie Raman, qui met en avant la formation de liaison Zr-O au sein d'espèces plus condensées que les unités tétramériques initiales, on peut conclure que la formation du sol colloïdal découle de la création de ponts « ol » et « oxo » entre les cylindres précédemment observés dans les solutions de précurseurs mais également au sein même de ces cylindres donnant lieu à la formation de particules solides puis à un phénomène d'agrégation. C'est la présence d'acétylacétone et la valeur du pH imposée au système qui vont permettre le contrôle de la cinétique de formation de ce sol ainsi que sa stabilisation / déstabilisation dans le temps. Une déstabilisation maîtrisée du sol va ainsi pouvoir entraîner la création d'un gel colloïdal.

## **I.4 Transition sol-gel**

La dernière étape est la transition du sol jusqu'au gel qui consiste en un simple vieillissement du système. Le sol va alors converger, ou non, au fur et à mesure du temps vers un état de gel en fonction de la valeur du pH et de la concentration en précurseur. On peut noter que la gélification peut être accélérée par un léger chauffage (typiquement 40°C).

La Figure 33 présente l'évolution visuelle d'un sol à concentration initiale en zirconium de 0.16M en fonction du pH après un vieillissement de quelques heures.

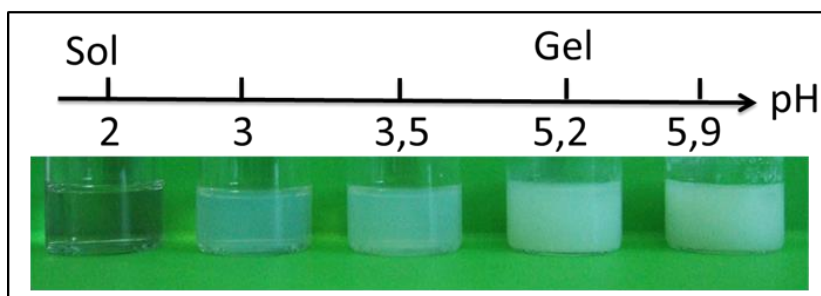


Figure 33 : Gélification d'un système ( $[Zr] = 0.16M$  et  $K = 0.5$ ) en fonction du pH du sol après environ 2 heures.

Pour des pH inférieurs à 3, le système est translucide et semblable à la solution initiale. Ceci est en accord avec les mesures SAXS effectuées et exposées précédemment où aucune évolution significative n'est remarquée pour des pH trop faibles. A partir de pH=3 et jusque des pH < 5, un sol est formé puis le système se trouble avec le temps. Le pH n'est cependant pas suffisamment important pour observer une gélification marquante. Finalement pour des pH supérieurs à 5 et inférieurs au pH de précipitation, le sol se trouble puis se déstabilise suffisamment pour former un gel en moins de quelques heures.

Le gel finalement obtenu a d'abord été étudié par spectroscopie Raman et SAXS afin de comparer la microstructure de ce gel par rapport à celle du sol colloïdal initial. Enfin, le suivi macroscopique de ce gel a été réalisé par des mesures de rhéologie.

#### 1.4.1 Spectroscopie Raman

Le spectre Raman est très similaire à celui effectué sur le sol de même composition avant la gélification (Figure 34). On constate cependant une nette augmentation du pic caractéristique de la vibration Zr-O au sein d'espèces condensées correspondant à la formation de nouvelles liaisons entre les clusters initiaux.

#### 1.4.2 SAXS

Il en est de même concernant les mesures effectuées par SAXS. Les spectres correspondant aux gels sont très ressemblants à ceux correspondant aux sols, ils ne diffèrent que par une pente légèrement plus importante (en valeur absolue) pour la partie linéaire du spectre correspondant à une zone démontrant la présence d'une dimension fractale. Une augmentation de la dimension fractale massique est ainsi observée durant la transition sol-gel. Cette augmentation est caractéristique d'une compaction de la structure général du système. Pour l'exemple illustré de la Figure 35 ( $[Zr]=0.16M$  et  $pH_{sol}=5.1$ ), on observe une dimension fractale de 1.8 pour le sol colloïdal instable puis de 2 pour le gel.

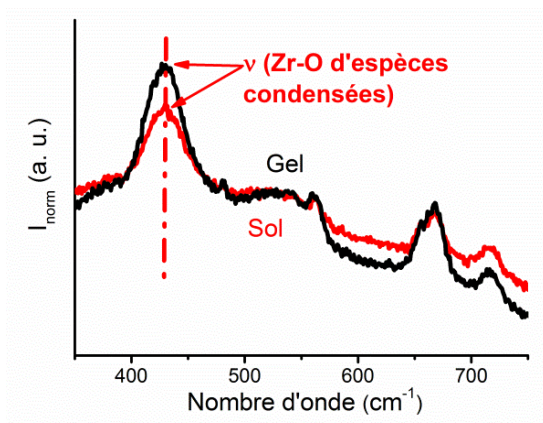


Figure 34 : Spectre Raman d'un sol composé d'agrégats fractaux ( $[Zr] = 0.16M$ ,  $K = 0.5$  et  $pH_{sol} = 5.3$ ) et du gel associé (après vieillissement).

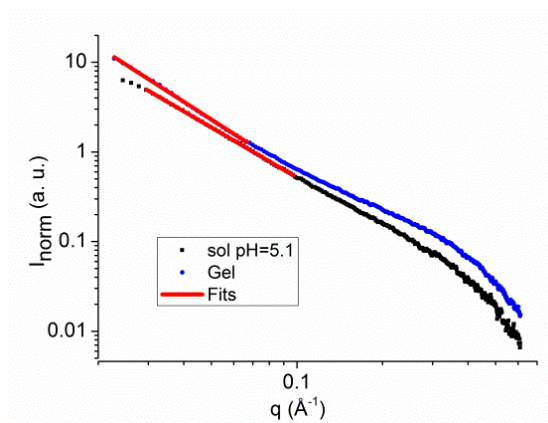


Figure 35 : Spectre SAXS d'un sol composé d'agrégats fractaux ( $[Zr] = 0.16M$ ,  $K = 0.5$  et  $pH_{sol} = 5.1$ ) et du gel associé (après vieillissement).

Ces caractérisations par spectroscopie Raman et par SAXS montrent que les objets présents au sein du sol et du gel restent identiques lors du vieillissement. Ainsi, la transition sol-gel repose sur l'interconnexion des clusters de particules créant un gel composé d'espèces plus condensées (cf spectres Raman) et plus compactes (cf spectres SAXS).

Ainsi, après l'augmentation du pH, le vieillissement du sol permet la continuation de la réaction lente d'oxolation (Chapitre 1.I.1.2). Après avoir eu lieu à l'échelle des cylindres ioniques, cette réaction se réalise maintenant à l'échelle de la particule colloïdale. Elle permet ainsi la liaison et l'interconnexion des clusters de particules entre eux menant ainsi à la formation d'un gel colloïdal. Au fur et à mesure du temps, le réseau tridimensionnel, composé des particules colloïdales, va s'accroître et se propager sans précipiter au sein du solvant emprisonnant ce dernier. On peut schématiquement décrire la transition sol-gel colloïdale comme sur la Figure 36.

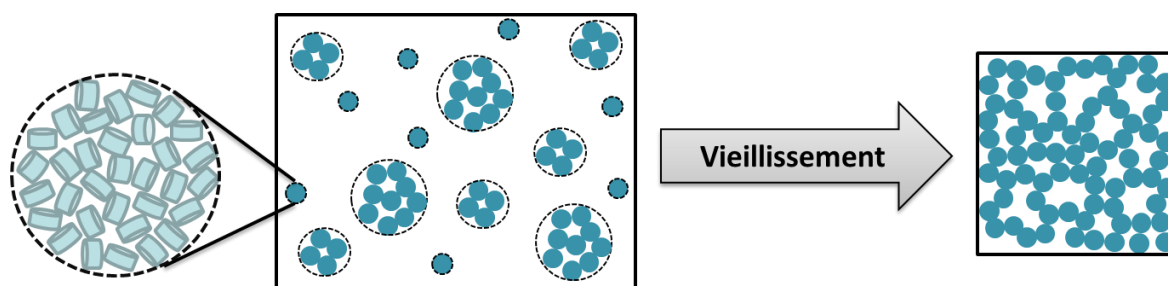


Figure 36 : Représentation schématique de l'interconnexion des particules colloïdales entraînant la formation d'un réseau tridimensionnel.

### 1.4.3 Rhéologie

La dernière partie de cette étude de la transition sol-gel concerne l'évolution macroscopique du système et a été réalisée par rhéologie. En effet, la formation au cours du temps d'un réseau tridimensionnel va conduire à une augmentation progressive de la viscosité du sol jusqu'à obtenir un gel après un temps défini. Les propriétés mécaniques de la transition sol-gel et le temps de gélification associé ont ainsi été caractérisés de manière comparative et quantitative à l'aide de la rhéologie.

Le but de cette étude est la description macroscopique du système quaternaire {ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; H<sub>2</sub>O ; acacH ; NH<sub>4</sub>OH} au moment de sa transition sol-gel et de comparer son évolution en fonction du pH et de la concentration initiale en précurseur. Dans ce sens, nous ne recherchons pas un temps exact de gélification mais plutôt l'observation d'une tendance, c'est pourquoi nous avons déterminé les différents temps de gélification en utilisant la méthode de l'intersection entre les modules de conservation G' et de perte G'' (voir Chapitre 2.II.4). Le temps de gélification  $t_{gel}$  est alors défini comme le temps au bout duquel la valeur du module G' (caractéristique de l'état « gel ») devient supérieure à celle du module G'' (caractéristique de l'état « sol »). Pour les trois concentrations en précurseur telles que définies lors de l'étude préliminaire et un rapport  $K = [acacH]/[Zr] = 0.5$ , le temps de gel a ainsi été mesuré à différents pH. Les résultats sont résumés en Figure 37.

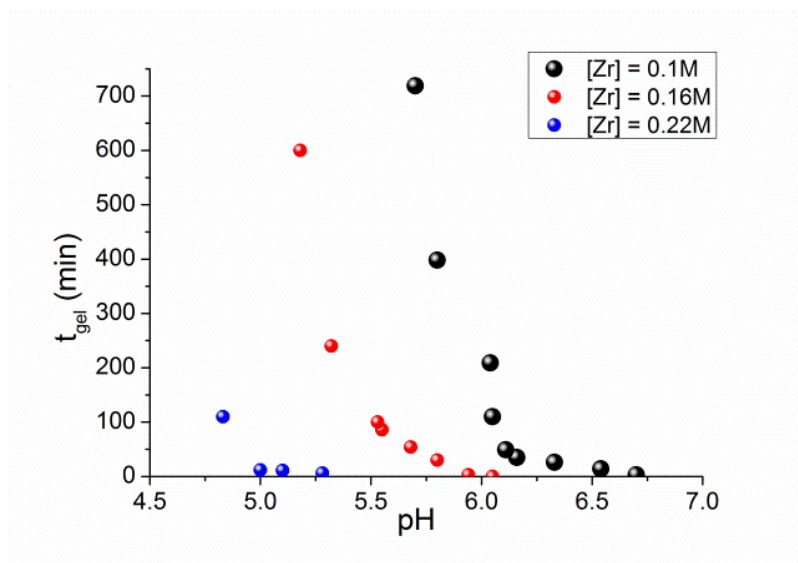


Figure 37 : Evolution du temps de gélification en fonction du pH pour différentes concentrations initiales en précurseur ( $K = 0.5$ ).

A partir de ces résultats, il apparaît que, de manière générale, la gélification s'effectue à des pH d'autant plus faible que la concentration initiale en précurseur est élevée. En effet, pour des systèmes concentrés, la proximité entre les clusters au sein du solvant va permettre d'engendrer leur interconnexion, et donc la formation d'un réseau tridimensionnel, à pH plus faibles.

On remarque ensuite que, quelle que soit la concentration initiale en précurseur, le comportement rhéologique du système peut être décrit en deux régimes :

- Un régime où la gélification du système sera considérée comme rapide ( $t_{gel} < 90 \text{ min}$ )
- Un régime où la gélification du système sera considérée comme longue ( $t_{gel} > 90 \text{ min}$ )

La transition entre ces deux régimes est relativement abrupte et s'effectue à un pH, que nous avons nommé « pH spécifique ( $pH_s$ ) », dépendant de la concentration initiale en zirconium (*i.e.*,  $pH_s = 5$  pour  $[Zr] = 0.22 \text{ M}$ ,  $pH_s = 5.5$  pour  $[Zr] = 0.16 \text{ M}$  et  $pH_s = 6.1$  pour  $[Zr] = 0.1 \text{ M}$ ). Un deuxième pH caractéristique a également été défini lors de cette étude, appelé « pH critique ( $pH_c$ ) ». Il représente le pH auquel le temps de gélification est égal à 0. Expérimentalement impossible à déterminer, sa valeur est évaluée en prolongeant de manière linéaire les points représentatifs d'un temps de gélification très court (partie droite des courbes de la Figure 37). On obtient alors :  $pH_c = 5.3$  pour  $[Zr] = 0.22 \text{ M}$ ,  $pH_c = 6$  pour  $[Zr] = 0.16 \text{ M}$  et  $pH_c = 6.8$  pour  $[Zr] = 0.1 \text{ M}$ . Il est important de noter que les valeurs de ces pH spécifiques et critiques sont légèrement approximées, du fait du type de mesure des temps de gel, et peuvent varier d'un ou deux dixièmes d'unité de pH.

Sur la Figure 22, les différentes valeurs de pH spécifique et critique ont été reportées sur le diagramme de phase établi lors de l'étude préliminaire. Il est intéressant de remarquer que ces valeurs sont en bonne adéquation avec les zones de gélification et de précipitation déterminées lors de cette étude et permet justement d'affiner les différentes zones du diagramme de phase.

## I.5 De la solution au gel : Conclusions

Tout au long de cette partie, différentes techniques de caractérisations (spectroscopie Raman, diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et rhéologie) ont permis de caractériser en détails chaque étape de la transition sol-gel colloïdale d'un système quaternaire à base de zirconium  $\{ZrO(NO_3)_2 ; H_2O ; acacH ; NH_4OH\}$ . La dissolution de nitrate de zirconyle va ainsi mener à la formation d'empilements cylindriques de tétramères cycliques  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ , la géométrie de ces cylindres étant dépendante de la concentration initiale en précurseur. Puis, grâce à l'utilisation d'un complexant (l'acétylacétone), l'augmentation du pH va permettre la formation d'un sol suite aux différentes réactions de condensation ayant lieu au sein et entre les empilements cylindriques. Après une étape de vieillissement, ce sol, composé d'agrégats fractals de particules primaires, va alors gélifier ou non en fonction des paramètres physico-chimiques du système (pH, concentration en précurseur...).



Figure 38 : Gel colloïdal monolithique de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}, y\text{H}_2\text{O}$ .

Le séchage lent d'un tel gel mène finalement à la formation d'un gel monolithique de composition  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}, y\text{H}_2\text{O}$  non-pulvérulent (voir Figure 38), étape clé en vue d'une mise en forme en voie humide, critère essentiel pour une éventuelle transposition à des matériaux à base d'actinides permettant ainsi d'éviter au maximum la dissémination de poudres radiotoxiques.

La formation d'un gel colloïdal va de plus permettre d'envisager la synthèse de matériaux céramiques (et plus particulièrement de zircone  $\text{ZrO}_2$  si l'on considère ce système à base de zirconium simple) comportant une morphologie parfaitement maîtrisée à l'échelle nanométrique.

Ainsi, la suite de ce travail va consister en l'étude de la transition « gel-matériau » du système quaternaire  $\{\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 ; \text{H}_2\text{O} ; \text{acacH} ; \text{NH}_4\text{OH}\}$ , c'est-à-dire principalement l'étude de la cristallinité et de la microstructure du matériau final en fonction de l'étape de séchage et des différents traitements thermiques appliqués au gel.

## II. Du gel au matériau : Synthèse de zircone par voie sol-gel colloïdale

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence des différents paramètres entrant en compte lors de l'étape de calcination (tels que la température de calcination ou la durée du traitement thermique) en plus des paramètres physico-chimiques relatifs à la transition sol-gel colloïdale (la concentration initiale en précurseur ou la présence du complexant) sur la nanostructure du matériau final.

La zircone étant un matériau polymorphe (voir Chapitre 1.III.1), elle possède de nombreuses applications en fonction de la phase synthétisée. En effet, les propriétés de la zircone, notamment mécaniques et thermiques, vont dépendre de la phase cristalline. Par exemple pour les propriétés mécaniques, il est intéressant d'augmenter la proportion de phase tétragonale par rapport à la phase monoclinique pour augmenter la ténacité et la résistance à la rupture du matériau. La phase tétragonale possède en effet une plus grande résistance mécanique que la phase monoclinique (module d'Young de 220 GPa pour la zircone tétragonale et de 150 GPa pour la monoclinique) [121, 122]. Pour les propriétés thermiques, la zircone, sous forme tétragonale notamment, dispose d'une bonne résistance à la température et est régulièrement utilisée dans les revêtements des barrières thermiques grâce à sa faible conductivité thermique ( $1.675 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$ ) [123].

## II.1 Etude de la phase de séchage du gel

Avant la caractérisation de la cristallisation du système, nous avons étudié l'étape de séchage du gel. Un gel, dit « de référence », ( $[Zr]=0.16M$ ,  $K=0.5$ ,  $pH=5.5$ ) a ainsi été synthétisé puis porté à l'étuve à 80°C dans le but d'effectuer un séchage relativement rapide et de comprendre l'évolution du système au cours de ce séchage grâce notamment à la diffusion des rayons X aux petits angles. La Figure 39 présente différents spectres SAXS réalisés tout au long de cette étape de séchage.

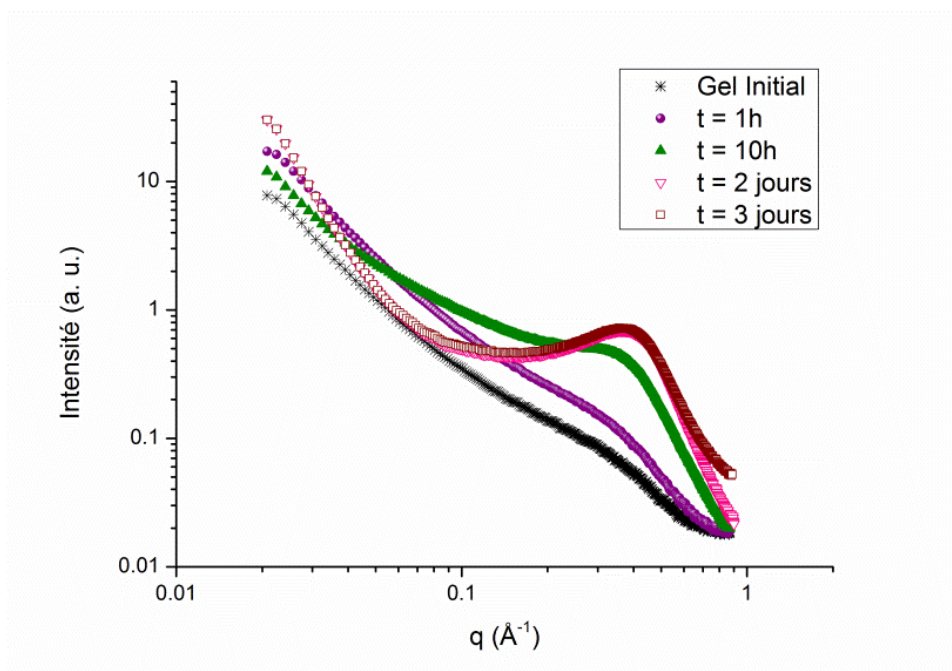


Figure 39 : Spectres SAXS réalisés à différents temps de séchage pour un système gélifié  
 $[Zr] = 0.16M$ ,  $K=0.5$  et  $pH_{sol}=5.5$

On remarque que, au fur et à mesure du séchage du gel, un pic large apparaît entre 0.2 et 0.7 Å<sup>-1</sup>. Ce pic devient de plus en plus intense et fin au cours du temps et se décale vers les plus grands vecteurs d'ondes jusqu'à se stabiliser. On peut noter que la durée de séchage en légende sur la Figure 39 n'est ici qu'indicative. En effet, cette durée va dépendre de la quantité de gel à sécher et donc mise à l'étuve. L'évolution du système restera cependant similaire pour n'importe quelle quantité de gel à sécher.

La présence d'un tel pic sur les spectres SAXS correspond à l'apparition d'une distance caractéristique au sein du matériau. Nous allons pouvoir associer cette distance caractéristique à la

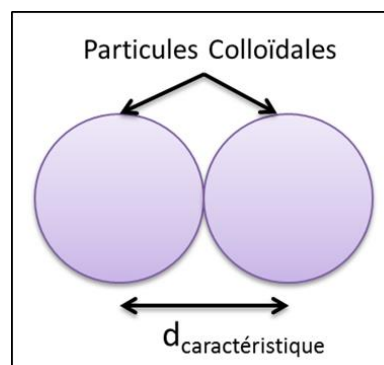


Figure 40 : Représentation schématique de la distance caractéristique au sein du gel séché

taille des particules composant le gel sec. Lors du séchage, l'évaporation du solvant (ici l'eau) va engendrer une compaction du réseau tridimensionnel composé des particules colloïdales. Ainsi nous pouvons considérer que la taille caractéristique mesurée sur le gel sec correspond à la taille des particules du sol initial formées lors la gélification (voir Figure 40). Cette détermination repose sur l'hypothèse que les particules colloïdales sont sphériques. La taille caractéristique mesurée à partir du spectre SAXS donne alors la distance entre les centres de chaque particule.

De cette manière, lorsque la position du pic du spectre SAXS n'évolue plus au cours du temps, le gel est considéré sec et la distance caractéristique du système permet le calcul de la taille d'une particule d'oxy-hydroxyde de zirconium formée au cours de la transition sol-gel (voir Chapitre 3.1.3). Cette distance est déterminée de la manière suivante :

(Equation 21)

$$d_{carac} = \frac{2\pi}{q_{pic}} \approx \frac{2\pi}{0.4} \approx 1.6 \text{ nm}$$

D'après la position du pic caractéristique sur les spectres SAXS, le gel sec est donc composé de particules colloïdales d'oxy-hydroxyde de zirconium d'environ 1.6 nm de diamètre. Cette taille a pu être confirmée par microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM) validant ainsi l'hypothèse de particules colloïdales sphériques réalisée précédemment et permettant de distinguer leur taille comprise entre 1 et 2 nm (voir Figure 41). On note également que ces mesures sont en accord avec la mesure de taille de particule primaire réalisée directement au sein du sol colloïdal (Chapitre 3.1.3).

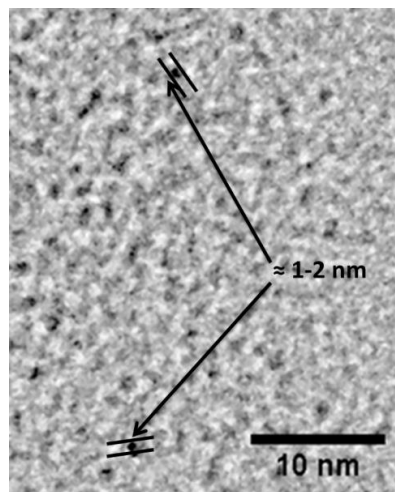


Figure 41 : Image HRTEM d'un gel séché ([Zr] = 0.16M, K=0.5 et pH<sub>sol</sub>=5.5)

Dans la suite de cette étude, les différents systèmes ont été séchés à 80°C pendant plusieurs heures avant tout traitement thermique.

## II.2 Comportement du système au cours du traitement thermique

Les transformations chimiques se réalisant lors du traitement thermique ont dans un premier temps été étudiées grâce à des analyses thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD). La Figure 42 présente l'exemple d'un échantillon du gel de référence ([Zr]=0.16M, K=0.5, pH=5.5) séché et soumis à une montée en température de 20°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1200 °C sous air.

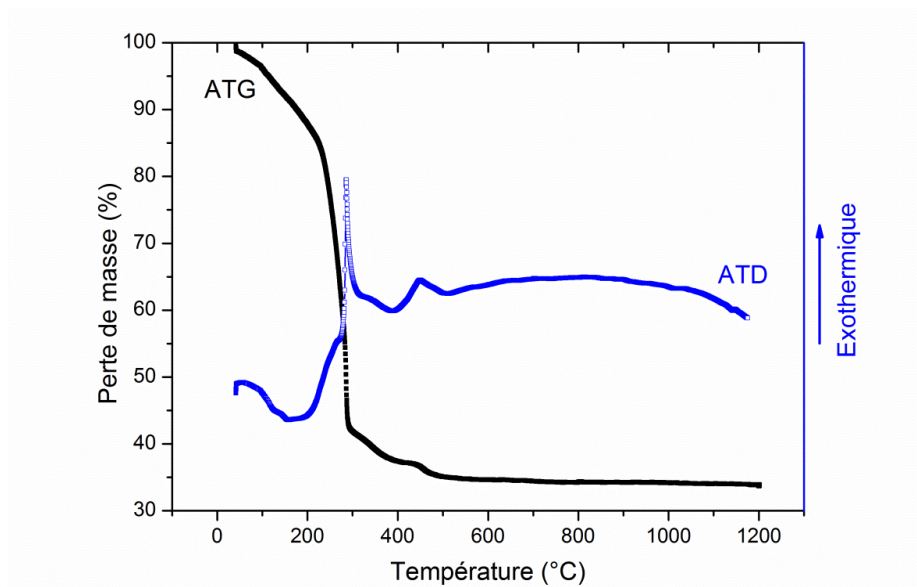


Figure 42 : Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle du gel de référence séché ([Zr] = 0.16M, K=0.5 et pH<sub>sol</sub>=5.5)

La première étape est une perte de masse associée à réaction endothermique due à l'évaporation de l'eau résiduelle (jusqu'à environ 200°C). On peut également attribuer une part de cette perte de masse à une décomposition partielle d'une partie de l'acétylacétone présent dans le gel [124]. On observe ensuite une importante perte de masse couplée à un pic exothermique très fin entre 240 et 280°C. Ce phénomène correspond à la réaction violente entre les nitrates et les composés organiques présents au sein du système [78, 125]. Finalement, deux légères pertes de masses (associées à deux larges pics exothermiques) à 340 et 450°C sont observées. Elles peuvent être associées à la double décomposition de l'acétylacétone restant [124].

Nous avons ensuite comparé ces analyses thermiques avec celles réalisées sur un oxy-hydroxide de zirconium amorphe obtenu par précipitation, c'est-à-dire obtenu à partir d'une solution sans complexant (K = 0), afin de mieux appréhender les phénomènes réactionnels mis en jeu par comparaison entre les deux systèmes suivants :

- (i) le gel colloïdal de référence, c'est-à-dire issu d'une solution initiale de nitrate de

zirconyle de concentration 0.16M, contenant de l'acétylacétone comme complexant tel que le rapport K soit égal à 0.5, et pour laquelle le pH a été stabilisé à 5.5. Un temps de vieillissement de 24h à température ambiante suivi d'un séchage à 80°C pendant plusieurs heures ont précédé tout traitement thermique de ce gel.

- (ii) un précipité issu d'une solution initiale de nitrate de zirconyle de même concentration mais ne contenant pas de complexant et pour laquelle le pH a été porté à 9 induisant ainsi une précipitation de l'oxy-hydroxyde. On peut noter que cette précipitation s'effectue déjà à pH acide, l'intérêt de monter le pH à 9 est d'assurer une précipitation totale du système. Ce précipité est ensuite récupéré par filtration Büchner puis séché à 80°C pendant plusieurs heures avant de subir tout traitement thermique.

La Figure 43 présente les courbes ATG et ATD de ces systèmes, colloïdal et précipité, réalisé avec le même traitement thermique (montée en 20°C/min jusqu'à 1200°C sous air).

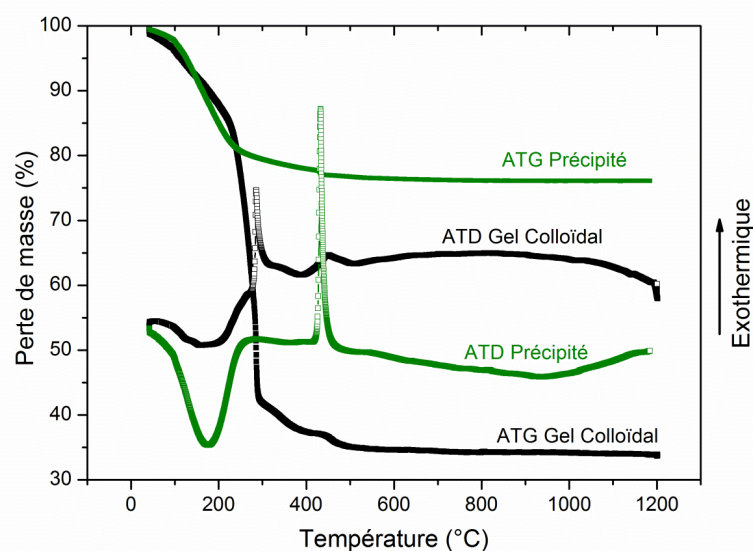


Figure 43 : Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle du gel de référence séché ( $[Zr] = 0.16M$ ,  $K=0.5$  et  $pH_{sol}=5.5$ ) et d'un précipité ( $[Zr] = 0.16M$ ,  $K=0$ )

Lors de la synthèse du précipité, celui est récupéré par filtration avant d'être séché. Aucun lavage n'a été effectué mais une importante quantité de nitrates présents en solution est tout de même éliminée dans le Büchner. Ainsi, la perte de masse relative à leur décomposition, observée entre 200°C et 300°C, est beaucoup plus faible pour le précipité que pour le gel colloïdal séché. De plus, pour le système précipité, l'acacH n'a pas été ajouté. La réaction entre l'acacH et nitrates n'a donc pas lieu et aucun pic exothermique relatif à ce phénomène n'est observé sur la courbe ATD.

Quel que soit le système, l'évaporation endothermique de l'eau résiduelle a toujours lieu aux alentours de 200°C. En revanche pour le système précipité, c'est-à-dire sans acétylacétone, le pic exothermique à 340°C accompagné d'une perte de masse, caractéristique de la décomposition de l'acétylacétone, n'est pas présent et le second pic exothermique à 450°C est difficile à caractériser dans ce système à cause d'un pic fin exothermique à 430°C. Cependant, aucune perte de masse n'est visible à 450°C, on peut ainsi conclure quant à la cohérence de ces observations avec l'absence d'acétylacétone dans l'échantillon issu de la précipitation.

L'important pic fin exothermique pour le système « précipité » à 430°C est attribué à la cristallisation explosive de la zircone régulièrement rapportée dans la littérature [49, 126]. Or, cette cristallisation explosive n'est pas observée pour le système comprenant de l'acétylacétone. Ce phénomène peut s'expliquer par un effet cinétique doublé d'un effet thermodynamique. D'une part, la présence de l'acétylacétone pourrait empêcher la cristallisation explosive en agissant comme une « barrière cinétique » autour des nanoparticules de zircone [10]. De plus, les deux systèmes étudiés sont chimiquement différents : le précipité est composé de liaison Zr-O et Zr-OH tandis que le gel séché renferme également des liaisons Zr-acacH. Ainsi, ces deux systèmes vont réagir thermodynamiquement de manière différente au cours du traitement thermique.

La réaction de cristallisation du système colloïdal n'est ainsi pas détectable sur les analyses thermiques. Celle-ci semble donc être plus progressive au cours du traitement thermique que dans le cas du précipité qui présente un phénomène de cristallisation explosive. Une étude cristallographique de ces deux systèmes a alors été réalisée afin de poursuivre la compréhension des mécanismes réactionnels ayant lieu au cours de ce traitement thermique.

## **II.3 Etude de la nanostructure du composé final**

Après avoir caractérisé l'évolution du système au cours du traitement thermique par ATD/ATG, nous avons approfondi l'étude grâce à la diffraction des rayons X. Ainsi, il nous a été possible d'une part d'analyser les différentes phases cristallines en présence (nature et proportion au sein de l'échantillon) mais également de déterminer la taille des cristallites du système en utilisant la méthode de Scherrer (voir Chapitre 2.II.2).

### **II.3.1 Théorie**

La zircone massique adopte plusieurs phases cristallines en fonction de la température à laquelle le matériau est porté : la phase monoclinique si la température est inférieure à 1170°C ; tétragonale pour une température comprise entre 1170°C et 2370°C et cubique si la température est

supérieure à 2370°C. Toutefois, il a été largement rapporté depuis plusieurs années la possibilité d'avoir de la zircone tétragonale à température ambiante si la taille de cristallite est suffisamment petite, c'est ce qu'on appelle classiquement « l'effet nano ». Ainsi, il a été montré l'existence d'une taille critique de cristallite dont va dépendre la structure cristallographique finale du matériau : pour une taille de cristallite supérieure à cette taille critique, la zircone adopte une structure monoclinique alors qu'en dessous, une structure tétragonale se stabilise à température ambiante (la structure cubique étant obtenue pour des températures de calcinations très élevées) [127-129]. Les travaux de Garvie [127] ont porté sur le lien entre la transition tétragonale-monoclinique (t-m), la taille des cristallites, la surface spécifique et l'énergie surfacique libre du matériau. L'apparition de zircone de phase tétragonale à température ambiante pour de faibles tailles de cristallite s'explique par le fait que l'énergie libre de surface de cette phase (0.77 J/m<sup>2</sup>) est plus faible que celle de la phase monoclinique (1.13 J/m<sup>2</sup>). Ainsi les petites particules, qui possèdent une plus grande surface spécifique, présentent une barrière thermodynamique moindre à la transition t-m et se trouvent donc préférentiellement stabilisée en phase tétragonale. Une augmentation de la taille des cristallites va alors permettre le déclenchement de cette transition t-m et donc l'apparition de cristallites de phase monoclinique.

L'expression de cette taille critique de cristallite théorique pour une zircone non contrainte a été modélisée en fonction des différents paramètres du système [128] :

(Equation 22)

$$r_c = -3 * \frac{(\sigma' - \sigma)}{h(1 - T/T_b)}$$

h correspondant à l'enthalpie de transition d'un cristal de dimension infinie par unité de volume (2,82x10<sup>8</sup> J/m<sup>3</sup>), T<sub>b</sub> la température de transition du cristal infini, c'est-à-dire d'un matériau massique, (1448 K), T la température étudiée, σ et σ' respectivement l'énergie surfacique libre du cristal en phase monoclinique (1.13 J/m<sup>2</sup>) et tétragonale (0.77 J/m<sup>2</sup>). En utilisant cette relation, Garvie a montré que la valeur de la taille critique de cristallite théorique était d'environ 10 nm de diamètre pour qu'à température ambiante la zircone tétragonale puisse être thermodynamiquement stable. Puis, lorsque la taille des cristallites est supérieure à environ 30nm à température ambiante, la zircone est alors totalement en phase monoclinique. Ces valeurs ont pu être vérifiées expérimentalement dans la littérature [50, 130].

### ***II.3.2 Méthode de suivi de la présence des différentes phases cristallines***

Le suivi des proportions de chaque phase (tétragonale ou monoclinique) se fait à partir des diffractogrammes. D'après la littérature, la fraction volumique de phase monoclinique (V<sub>m</sub>) et la

fraction volumique de phase tétragonale ( $V_t$ ) peuvent être déterminées de la façon suivante [51, 131] :

$$(Equation\ 23) \quad V_m = \frac{1.311X_m}{1+0.311X_m}$$

$$(Equation\ 24) \quad V_t = 1 - V_m$$

Où  $X_m$  est appelé ratio d'intensité et est défini tel que :

$$(Equation\ 25) \quad X_m = \frac{I_m(-111)+I_m(111)}{I_m(-111)+I_m(111)+I_t(111)}$$

Avec  $I_t$  correspondant à l'intégrale du pic de diffraction du plan (111) de la phase tétragonale dont l'angle associé est 30.1° en  $2\Theta$  et  $I_m$  à la somme de l'intégrale des pics de diffraction relatifs aux plans (-111) et (111) de la phase monoclinique (avec les angles associés 28.1° et 31.2° en  $2\Theta$  respectivement). La Figure 44 présente un exemple de diffractogramme d'une zircone purement tétragonale (a) et purement monoclinique (b) mettant ainsi en avant les pics définis et utilisés dans ce calcul.

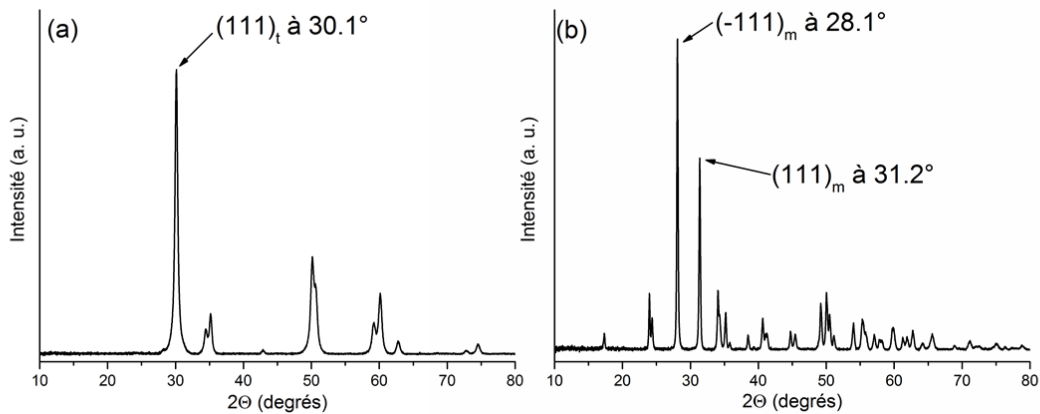


Figure 44 : Diffractogrammes de zircone pure (a) tétragonale et (b) monoclinique

### II.3.3 Relation entre structure cristallographique et taille de cristallite pour le gel de référence

La taille des cristallites, supposés monodisperses, pour chaque échantillon a été estimée à partir de la loi de Scherrer (voir Chapitre 2.II.2) en utilisant les valeurs déterminées à partir des pics de diffraction des plans (111)<sub>t</sub> et (-111)<sub>m</sub> (voir Figure 44). On note que les valeurs obtenues pour chacun de ces pics sont relativement proches et, au maximum, éloignées d'environ 2 nm. C'est pourquoi nous utiliserons cette valeur en tant que barre d'erreur tout au long de cette étude.

Nous avons tout d'abord étudié l'évolution de la taille des cristallites et de la structure cristallographique du gel séché de référence ( $[Zr] = 0,16M$ ,  $K = 0,5$  et  $pH=5.5$ ) en fonction de la température de calcination. Suite à un vieillissement de 24h après la stabilisation du pH, le gel a été séché pendant plusieurs heures à 80°C avant une calcination, pendant deux heures, à différentes températures entre 400°C et 1200°C. Les diffractogrammes obtenus après refroidissement à température ambiante sont présentés en Figure 45.

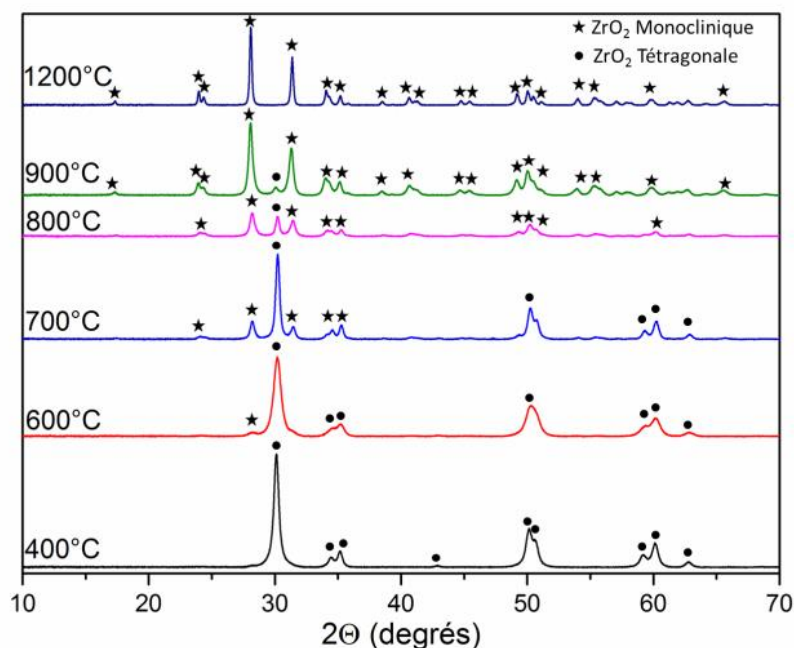


Figure 45 : Evolution cristalline d'un gel de référence ( $[Zr] = 0.16M$ ,  $K=0.5$ ,  $pH_{sol}=5.5$ ) en fonction de la température de calcination

Une phase tétragonale pure est obtenue lorsque que la calcination est effectuée à 400°C. Puis, on observe clairement la disparition progressive de cette phase tétragonale au détriment de la phase monoclinique lorsque la température de calcination augmente. On obtient finalement une phase monoclinique pure pour des températures de calcination supérieures à 900°C.

La Figure 46 représente l'évolution de la fraction volumique de la phase tétragonale (sphères noires) et la taille des cristallites (triangles bleus) en fonction de la température du traitement thermique.

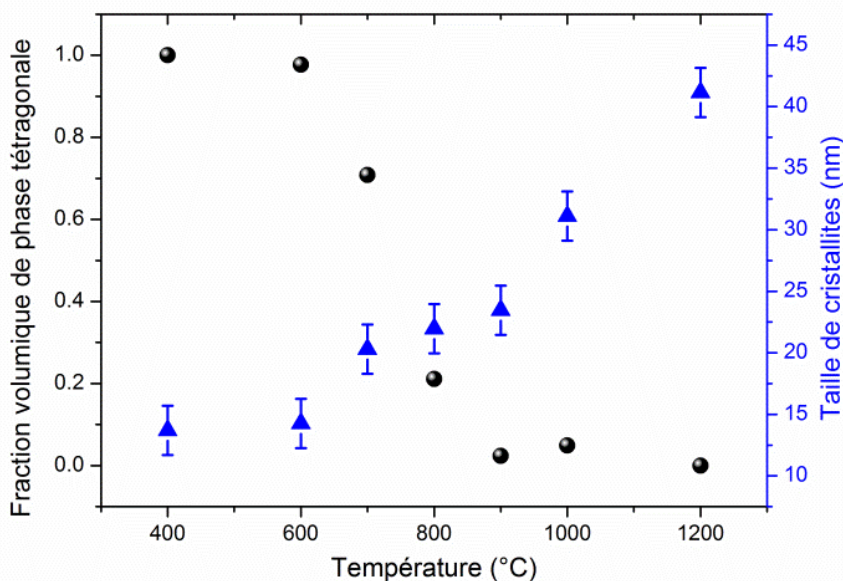


Figure 46 : Proportion de phase tétragonale au sein du gel de référence ( $[Zr] = 0.16M$ ,  $K=0.5$  et  $pH_{sol}=5.5$ ) et évolution de la taille de cristallites en fonction de la température de calcination

Pour les températures inférieures à 600°C, la taille des cristallites est de l'ordre de 14 nm et seule la phase tétragonale est présente. Cette taille est en accord avec l'équation théorique de taille de cristallite critique déterminée par Garvie (environ 10 nm). Cette taille de 14 nm est tout de même légèrement supérieure à la théorie, ce qui pourrait laisser entrevoir un effet de l'acétylacétone sur la taille critique des cristallites. Ensuite lorsque la température du traitement thermique augmente au-delà de 600°C, on observe une augmentation de la taille des cristallites et l'apparition de la phase monoclinique et donc la présence simultanée de la phase tétragonale et monoclinique. Finalement, pour des températures supérieures à 900°C et à partir d'une taille de cristallite d'environ 25 nm, la phase monoclinique pure est synthétisée. Cette valeur est en accord avec d'autres travaux rapportés dans la littérature [50, 127]. Logiquement, la taille de cristallites continue d'augmenter avec la température de calcination et on obtient toujours une phase monoclinique pure.

### II.3.4 Comparaison entre un système colloïdal et un système précipité

#### II.3.4.1 Calcination à basse température

Une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur deux échantillons : précipité et gel colloïdal (définis précédemment) calcinés à basse température (entre 300 et 500°C) afin de déterminer leur état cristallographique (amorphe ou cristallin). Cette première étape va ainsi nous permettre d'approfondir la gamme de température au sein de laquelle les systèmes étudiés cristallisent ainsi que les phases cristallines en présence. Les échantillons ont été calcinés sous air avec une montée

en température de 10°C/min. Le temps de pallier a dans un premier temps été fixé à 2h. La Figure 47 présente les diffractogrammes obtenus après refroidissement à température ambiante.

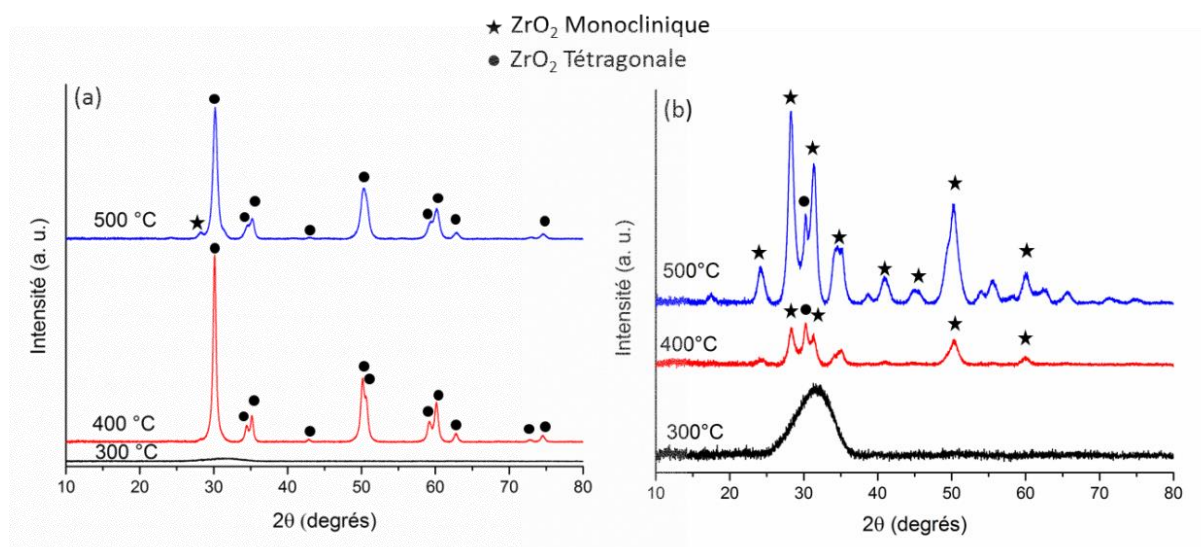


Figure 47 : Diffractogrammes de (a) un gel de référence ( $[Zr] = 0.16M$ ,  $K=0.5$  et  $pH_{sol}=5.5$ ) et (b) un précipité calciné entre 300°C et 500°C

Que ce soit dans le cas du gel colloïdal séché (Figure 47a) ou du précipité (Figure 47b), on remarque que l'échantillon est toujours amorphe après un traitement thermique à 300°C. Après le traitement thermique à 400°C, le gel colloïdal séché est parfaitement cristallisé en phase tétragonale. Par contre, le précipité ne semble que partiellement cristallisé mais présente déjà à la fois une partie tétragonale et une autre monoclinique. La cristallisation du gel colloïdal séché s'effectue ainsi entre 300 et 400°C, phénomène non-observé par analyse thermique, notamment sur la courbe ATD (pas de pic exothermique important), ce qui confirme la non-explosivité de la cristallisation et par conséquent son caractère plus progressif.

#### II.3.4.2 Comparaison sur une gamme de température plus importante

La Figure 48 présente l'évolution des diffractogrammes obtenus pour le gel colloïdal séché ainsi que pour le précipité, calcinés entre 400°C et 1200°C (rampe de 10°C/min et pallier de 2h). Ainsi, la zircone obtenue par voie sol-gel colloïdale cristallise dans un premier temps en structure tétragonale à basse température puis la présence à la fois de la phase tétragonale et monoclinique apparaît lorsque la température du traitement thermique augmente comme décrit précédemment. Concernant le précipité, quelle que soit la température du traitement thermique, la phase monoclinique est toujours observée, avec la présence également de la phase tétragonale pour des

températures inférieures à 600°C. Au-delà, l'échantillon est sous la forme de zircon purement monoclinique.

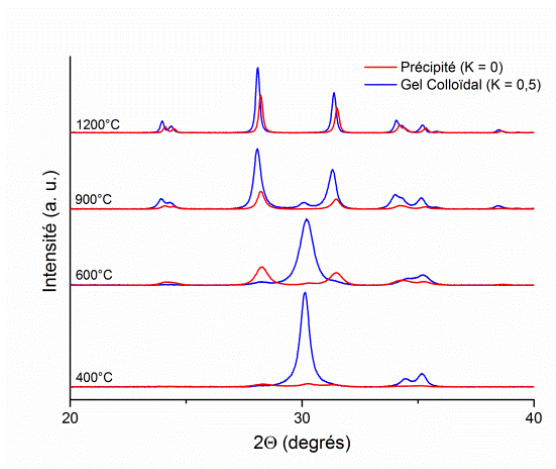


Figure 48 : Diffractogrammes d'un gel de référence ( $[Zr] = 0.16M$ ,  $K=0.5$  et  $pH_{sol}=5.5$ ) (en bleu) et d'un précipité (en rouge) calcinés entre 400°C et 1200°C

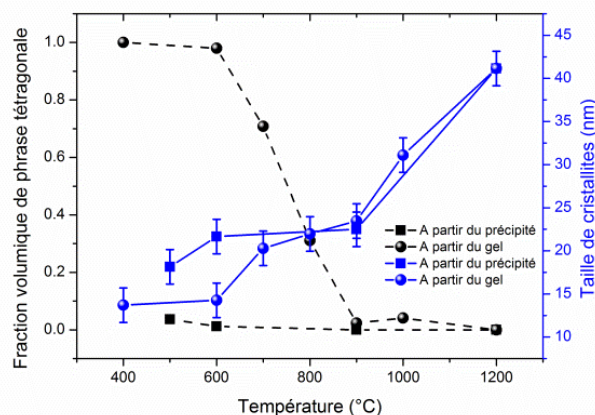


Figure 49 : Influence de la présence de complexant sur la proportion de phase tétragonale au sein du matériau et sur l'évolution de la taille de cristallites en fonction de la température de calcination

De même que précédemment, nous avons déterminé, et représenté en Figure 49 pour chaque système, l'évolution de la taille des cristallites ainsi que la proportion de phase tétragonale au sein du matériau. On remarque alors que la concordance entre la taille des cristallites et la proportion des phases cristallines en présence diffère grandement entre le précipité et le gel, notamment aux basses températures (en dessous de 600°C). En effet, pour des tailles de cristallites du même ordre de grandeur, la phase tétragonale n'est que très peu présente au sein du précipité. La transition t-m s'effectue alors beaucoup plus facilement pour le précipité après que les cristallites aient dépassés la taille critique théorique décrite par Garvie (10 nm) [128] que pour le gel colloïdal séché. Cette différence peut s'expliquer par un effet du complexant qui agirait comme une « barrière cinétique » ralentissant la transition t-m mais également par un effet thermodynamique dû à la différence de composition chimique entre les deux systèmes.

#### II.3.4.3 Conclusion quant à l'influence du complexant

La stabilisation de la phase tétragonale après un traitement thermique réalisé entre 400 et 600°C nécessite la présence d'un complexant tel que l'acétylacétone. Ce complexant agit alors comme un modérateur permettant une cristallisation plus progressive et ainsi un meilleur contrôle de la phase cristalline obtenue. Le passage par la voie sol-gel colloïdale, en lieu et place d'une voie par précipitation, est de cette manière une voie de synthèse de zircon tétragonale très intéressante en

vue d'obtenir une structure cristallographique tétragonale recherchée dans de nombreux domaines d'applications pour ses propriétés mécaniques ou thermiques notamment.

### II.3.5 Détermination des phases en présence grâce à l'imagerie électronique à transmission haute résolution (HRTEM)

Grâce à la diffraction des électrons, détectable par imagerie HRTEM, nous avons pu compléter et confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X avec des images effectuées sur des échantillons similaires. La Figure 50 montre deux clichés HRTEM d'échantillons de gels colloïdaux de référence séchés et calcinés à  $400^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$  et donc représentatifs respectivement des structures cristallographiques tétragonale et monoclinique.

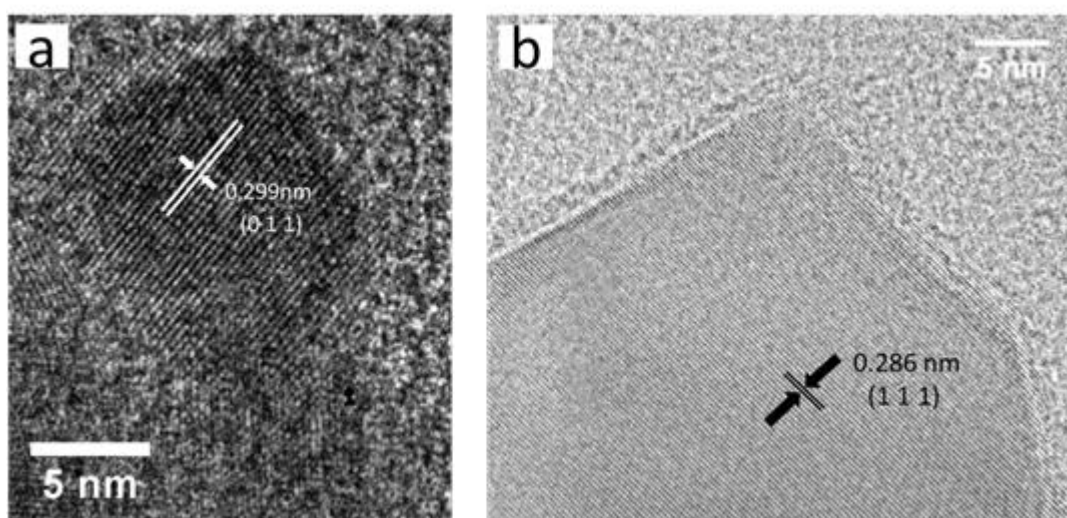


Figure 50 : Image HRTEM d'échantillons de zircone (a) tétragonale et (b) monoclinique obtenus après calcination d'un gel de référence séché ( $[\text{Zr}] = 0.16\text{M}$ ,  $K=0.5$  et  $\text{pH}_{\text{sol}}=5.5$ ) à respectivement  $400$  et  $1200^\circ\text{C}$

On distingue clairement sur ces clichés des franges d'interférences relatives aux plans d'atomes caractéristiques de chacune des phases cristallines. Les distances inter-réticulaires associées à ces plans d'atomes ont été déterminées grâce aux transformées de Fourier réalisées directement d'après les images HRTEM (voir Chapitre 2.II.8.3). Ainsi, la Figure 50a montre une particule de  $\text{ZrO}_2$  tétragonale sur laquelle on peut distinguer des franges de diffraction associées aux plans (011) espacés d'une distance inter-réticulaire de  $0.299\text{ nm}$ . De même, sur la Figure 50b, on distingue les plans (111) de la zircone monoclinique avec une distance inter-réticulaire de  $0.286\text{ nm}$ . On peut noter que sur les clichés réalisés sur l'échantillon calciné à  $400^\circ\text{C}$  (*i.e.*  $\text{ZrO}_2$  tétragonale), quelques cristallites en structure monoclinique peuvent parfois être observés alors qu'aucun pic caractéristique n'est présent sur le diffractogramme relatif à ce même échantillon. En effet, la diffraction des rayons X ne nous donnent que des informations générales et par conséquent, si une faible quantité de  $\text{ZrO}_2$  monoclinique est présente au sein de l'échantillon, elle ne sera pas

nécessairement observable par cette technique. Au contraire, un cliché HRTEM n'est seulement représentatif que d'une très petite zone de l'échantillon, la présence d'une phase monoclinique sur un tel cliché peut donc être directement détectée.

### II.3.6 Influence des différents paramètres du système colloïdal

Différents types d'expérimentation ont été réalisés en modifiant certains paramètres du système colloïdal de référence ( $[Zr] = 0.16M$ ,  $K = 0.5$ ,  $pH = 5.5$ ). Ainsi, une éventuelle influence de la concentration initiale en précurseur ainsi que du temps de palier du traitement thermique ont été étudiées.

#### II.3.6.1 Concentration initiale en précurseur

Dans un premier temps, l'influence de la concentration initiale en zirconium sur la structure du matériau final a été étudiée. Cette concentration a ainsi été variée : 0.1M, 0.16M et 0.22M, les pH auxquels ont été stabilisés les systèmes étant alors respectivement, 6, 5.5 et 5. Ni le rapport  $K = n_{acacH}/n_{Zr}$  ni le traitement thermique appliqué (vieillessement 24h, séchage à 80°C et calcination pendant 2h sous air) n'ont ensuite été modifiés.

Comme pour le gel de référence séché, la taille des cristallites pour chaque échantillon a été évaluée par la méthode de Scherrer en utilisant valeurs obtenues à partir des pics de diffraction des plans  $(111)_t$  et  $(-111)_m$  et la proportion des différentes phases cristallines (tétraгонаle et monoclinique) par la méthode décrite précédemment. L'ensemble des résultats est résumé sur la Figure 51 qui reporte la variation de la taille des cristallites et de la proportion de phase cristalline en fonction de la température du traitement thermique pour chaque concentration en zirconium.

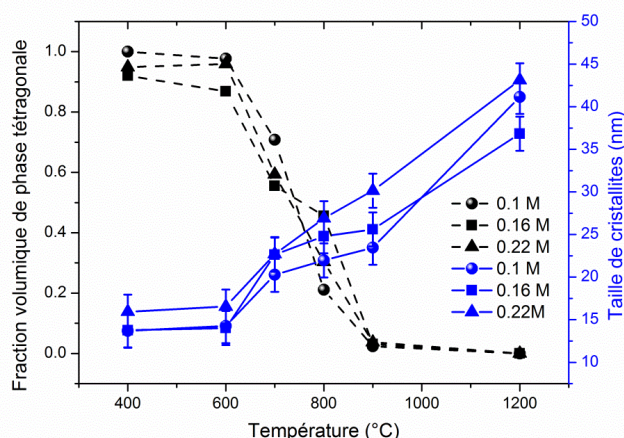


Figure 51 : Influence de la concentration initiale en précurseur sur la proportion de phase tétraгонаle au sein du matériau et sur l'évolution de la taille de cristallites en fonction de la température de calcination

Les évolutions de la taille de cristallites et la proportion de phase cristalline restent très similaires lorsque l'on fait varier la concentration initiale en sel de zirconium. On considère ainsi que cette concentration n'a aucune influence significative sur la nanostructure finale du matériau. Ce résultat est en accord avec l'étude réalisée précédemment sur la gélification colloïdale (voir Chapitre 3.I). Nous avons en effet montré que seule la vitesse d'agrégation des particules solides primaires variait lors de l'augmentation de la concentration en zirconium et non la taille des particules initiales. Ainsi, les objets primaires au sein du gel séché sont semblables pour les trois concentrations étudiées et c'est pourquoi il apparaît logique que la taille des cristallites, et par conséquent les proportions de phases en présence, évoluent de façon similaire lors du traitement thermique.

### II.3.6.2 Temps de palier du traitement thermique

Deux différents temps de palier ont ensuite été étudiés : 2h et 10h, les autres paramètres étant restés constants (pour une concentration en zirconium de 0.16M). La Figure 52 reporte la variation de la taille des cristallites et de la proportion de phase cristallisée en fonction de la température de palier pour chacune de ces deux durées de traitement thermique.

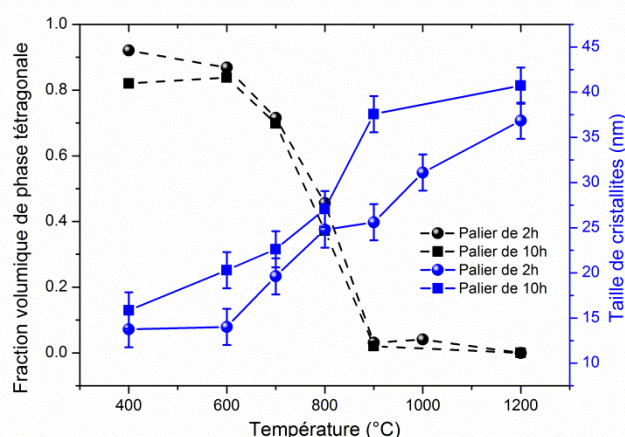


Figure 52 : Influence du temps de palier de calcination sur la proportion de phase tétragonale au sein du matériau et sur l'évolution de la taille de cristallites en fonction de la température de calcination

Au regard de la Figure 52, l'influence du temps de palier ne semble pas grandement affecter la composition cristallographique du matériau final. En effet, même si un léger accroissement général de la taille des cristallites est observé, la proportion de phase tétragonale au sein du matériau ne semble pas être significativement affectée. Une étude concernant des temps de palier beaucoup plus longs (24 ou 48h par exemple) pourrait ainsi être réalisée afin d'observer éventuellement un effet plus conséquent de ce paramètre [132].

## II.4 Du gel au matériau : Conclusions

L'étude de la transition gel-matériau du système quaternaire {ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; H<sub>2</sub>O ; acacH ; NH<sub>4</sub>OH} a permis de mettre en avant l'intérêt d'une synthèse par voie sol-gel colloïdale. En effet, grâce à la présence de particules solides nanométriques provenant de la formation du sol et stabilisées par l'acétylacétone, nous avons pu obtenir une zircone tétragonale à température ambiante suite à un traitement thermique adapté. Cette étape est beaucoup plus compliquée voire impossible à partir d'une synthèse par précipitation classique.

## III. Application : Synthèse d'oxyde mixte Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> par voie sol-gel colloïdale

Dans cette partie, notre but est de synthétiser par voie sol-gel colloïdale des oxydes mixtes Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en structure pyrochlore en contrôlant l'homogénéité du système à l'échelle nanométrique.

Cette voie de synthèse permet, de limiter le nombre d'étapes de manipulation de poudres en travaillant en milieu humide mais également et surtout de pouvoir envisager l'intégration d'un template pour obtenir un matériau poreux en vue d'une imprégnation ultérieure par des solutions ou sols à base d'actinides mineurs. En effet, comme décrit en Chapitre 1.III.2, ce type de matériau est actuellement à l'étude pour être utilisé en tant que cible de transmutation.

### III.1 Définition des systèmes d'étude

Les travaux de thèse de Lemonnier [9, 47] ont permis de mettre en évidence une organisation homogène à l'échelle nanométrique d'un sol stable composé de zirconium et de cations trivalents (Y, Nd) gélifiant après environ un mois. Ce sol stable a été obtenu grâce à l'utilisation de l'acétylacétone (acacH) comme complexant « double » permettant une interaction Zr-acacH-cations trivalents dans une certaine gamme de pH.

Une solution initiale composée de nitrate de zirconyle, de cations trivalents (Y, Nd) et d'acacH se comporte en effet de manière singulière lors de l'augmentation du pH. A pH initial ( $\approx 1.5$ ), l'acacH complexe le zirconium mais pas les cations trivalents, la complexation de ces derniers intervenant à des pH plus élevés. L'augmentation du pH mène ainsi à la formation de nanoparticules d'oxyhydroxyde de zirconium ZrO<sub>2-x</sub>(OH)<sub>2x</sub>, yH<sub>2</sub>O (dès pH = 3-4) stabilisées grâce à l'acétylacétone présent

à l'interface solide-solution. A ce stade, aucune interaction notable entre le zirconium et le néodyme ou l'yttrium n'est observée.

A partir de  $\text{pH} = 4-5$ , la complexation des cations trivalents par l'acacH devient compétitive par rapport à celle du zirconium. Par spectroscopie Infrarouge et UV-Visible, Lemonnier montre la formation d'une interaction  $\text{Zr-acacH-cation trivalent}$  à l'interface solide-solution des nanoparticules de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}, y\text{H}_2\text{O}$  [9]. Cette interaction est d'autant plus importante que le pH est élevé. On note que l'adsorption des cations trivalents en surface des particules de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}, y\text{H}_2\text{O}$  contribue de plus à la stabilisation du sol par répulsion électrostatique par un apport de charge à la surface de la particule.

Le sol de l'étude du système mixte  $\text{Zr-Nd}$  utilisé lors de la thèse de Lemonnier est synthétisé à partir d'une solution de nitrate de zirconyle, de nitrate de néodyme et/ou d'yttrium et d'acétylacétone de concentration  $[\text{Zr}^{4+}] = [\text{acacH}] = 0.1\text{mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Y}^{3+}] = [\text{Nd}^{3+}] = 0.025\text{mol.L}^{-1}$ . Le pH de cette solution est alors stabilisé entre 6 et 7 par ajout d'ammoniaque formant ainsi un sol constitué de particules de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  comportant en surface des cations trivalents adsorbés dû à l'interaction  $\text{Zr-acacH-cation trivalent}$  ayant lieu à l'interface solide-solution. Ce sol est monodisperse et composé de nanoparticules d'environ 5nm de diamètre [9]. Cette taille a été déterminée par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Or cette technique mesure le rayon hydrodynamique des particules, ce qui engendre une surestimation de la taille réelle de l'objet. Nous avons montré précédemment (voir Chapitre 3.I) que, pour un système zirconium « seul », la taille de particules était de l'ordre de 1.5-2 nm.

Ce sol va se déstabiliser très lentement jusqu'à former (après un mois) un gel homogène et organisé à l'échelle nanométrique. Un couplage entre l'étude réalisée précédemment sur un système à base de zirconium « seul » et les travaux de Lemonnier pourrait ainsi mener à l'obtention d'un oxyde mixte  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en structure pyrochlore par voie sol-gel colloïdale en adaptant les différents paramètres physico-chimiques propres au système.

Le système étudié par Lemonnier a ainsi été modifié avec les contraintes suivantes :

- Les concentrations en précurseur de néodyme et de zirconium doivent être égales afin d'aboutir à la structure pyrochlore. Il faut donc augmenter la teneur en néodyme au sein du système gélifiant.
- Le pH du sol gélifiant doit être le plus élevé possible (au moins supérieur à 5) afin de favoriser au maximum les interactions  $\text{Zr-acacH-Nd}$  au sein du sol et donc son homogénéité.

Outre ces deux contraintes imposées par le système, nous avons également cherché à optimiser deux autres paramètres :

- La diminution du temps de gélification à quelques heures. Pour cela, nous avons diminué la quantité de complexant utilisé (de la même manière que dans le Chapitre 3.1.1.1) dans le but d'accélérer les réactions de la transition sol-gel.
- L'augmentation de la concentration initiale en précurseur tout en maîtrisant la gélification du système ainsi que la formation de Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en structure pyrochlore.

Nos travaux concernant le système quaternaire {ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; H<sub>2</sub>O ; acacH ; NH<sub>4</sub>OH} (voir Chapitre 3.1) s'avèrent à ce titre très précieux. En se basant sur ces résultats, nous avons ainsi sélectionné trois systèmes :

- (i) [Zr] = [Nd] = 0.1M avec un ratio  $K = n_{\text{acacH}}/n_{\text{Zr}} = 1$
- (ii) [Zr] = [Nd] = 0.1M avec un ratio  $K = n_{\text{acacH}}/n_{\text{Zr}} = 0.5$
- (iii) [Zr] = [Nd] = 0.15M avec un ratio  $K = n_{\text{acacH}}/n_{\text{Zr}} = 0.5$

Concernant ces trois systèmes, la formation d'un sol facilement maîtrisable et gélifiant à des pH supérieurs à 5 a déjà été démontré soit pour un système avec le zirconium « seul » ((ii) et (iii), voir Chapitre 3.1) soit pour un système comportant une plus faible quantité de néodyme que de zirconium ((i) [47]).

### III.2 Etude de la gélification

Le protocole de synthèse jusqu'à l'obtention d'un gel à partir des systèmes définis précédemment est en tout point similaire à celui réalisé pour le système zirconium « seul ». Des sels de zirconyle et de néodyme sont simultanément dissous dans l'eau ultrapure. Des solutions de 15 mL sont alors synthétisées avec les concentrations suivantes : [Zr] = [Nd] = 0.15M et [Zr] = [Nd] = 0.1M. L'acétylacétone est ensuite ajoutée au système avec un rapport  $K = n_{\text{acacH}}/n_{\text{Zr}} = 0.5$  ou 1. Le pH est finalement ajusté par ajout d'ammoniaque 3M sous agitation magnétique. On observe alors la formation d'un précipité blanc qui se re-dissout sous agitation au cours du temps. Comme décrit précédemment, le pH du sol doit être supérieur à 4-5 pour créer une interaction Zr-acacH-Nd mais inférieure à 7 pour éviter toute précipitation prématurée. Les caractéristiques des différents systèmes sont regroupées dans le Tableau 6 :

| [Zr <sup>4+</sup> ] | [Nd <sup>3+</sup> ] | $K = n_{\text{acacH}}/n_{\text{Zr}}$ | pH <sub>sol</sub> | t <sub>gel</sub> |
|---------------------|---------------------|--------------------------------------|-------------------|------------------|
| 0.1 M               | 0.1 M               | 0.5                                  | 6.4               | environ 1h       |
| 0.1 M               | 0.1 M               | 1                                    | 6.7               | quelques heures  |
| 0.15 M              | 0.15 M              | 0.5                                  | 5.5               | environ 1h       |

Tableau 6 : Différents systèmes étudiés pour la synthèse de Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en structure pyrochlore

Plusieurs remarques peuvent être effectuées à partir de l'observation du comportement général des différents systèmes.

Concernant l'influence du rapport  $K$ , on observe une meilleure stabilisation du système lorsque qu'il est égal à 1 plutôt qu'à 0.5. Ce phénomène a déjà été observé précédemment lors de l'étude sur le système zirconium « seul » et se comprend aisément par la complexation par l'acétylacétone de plus de sites réactifs susceptibles de déclencher les réactions de condensation induisant la transition sol-gel. Le pH doit ainsi être stabilisé à une valeur plus élevée et le temps de gélification augmente significativement.

Concernant la concentration totale en précurseur dans la solution initiale, plus celle-ci est importante et plus le pH d'apparition de la transition sol-gel est faible. Là encore, ce phénomène peut être relié au comportement observé sur le système zirconium « seul » : la formation de plus de clusters de particules en solution va entraîner une transition sol-gel du système à pH plus faibles car il nécessite, proportionnellement, une quantité moins importante en ions  $\text{OH}^-$  pour créer l'interconnexion de ces clusters.

Enfin concernant les cations trivalents, il a été montré [9, 47] que leur présence au sein du système permettait une meilleure stabilisation du sol. En effet, adsorbés à l'interface solution-particule de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ , le cation trivalent (ici le néodyme) va induire un apport de charge en surface de la particule et donc une meilleure stabilisation électrostatique du sol. L'étude de cette stabilisation n'a pas été effectuée au cours de ces travaux de thèse. On peut cependant noter qu'une étude rhéologique pourrait être réalisée afin de déterminer les temps de gélification ainsi que les pH « spécifiques » ( $\text{pH}_s$ ) et « critiques » ( $\text{pH}_c$ ) (voir Chapitre 3.1.4.3) et de comparer l'évolution des systèmes en fonction de la quantité de cation trivalent et/ou de complexant ajoutée.

### **III.3 Etude du traitement thermique en vue d'obtenir $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en structure pyrochlore**

Après la gélification du système, différents traitements thermiques ont été effectués dans le but d'obtenir une solution solide  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en structure pyrochlore. L'influence de plusieurs paramètres a ainsi pu être étudiée :

- La température de traitement thermique : le passage par un système sol-gel colloïdal en amont du traitement thermique a-t-il un impact significatif sur la température de synthèse de la phase pyrochlore ?
- La valeur du rapport  $K = n_{\text{acacH}}/n_{\text{Zr}}$  : la variation de la quantité en complexant permet-elle une meilleure homogénéité du système à l'état final ?

- Les concentrations en précurseur (*i.e.* ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) : la variation de la quantité de précurseur au sein de la solution initiale modifie-t-elle la structure du composé final ?

Suite à un séchage lent (quelques jours à 40°C), les différents gels mixtes synthétisés tels que décrits précédemment ont subi un traitement thermique à différentes températures : 1000°C, 1200°C et 1400°C pendant 5h avec une montée en température de 5°C.min<sup>-1</sup>. Dans tous les cas, une poudre violette aux reflets bleus est obtenue. Ces poudres ont été caractérisées par différentes techniques : la diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer la structure cristalline des composés, la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec la microanalyse EDS (Energy Dispersive Spectrometry) afin de déterminer la morphologie des poudres et d'obtenir une analyse semi-quantitative de la composition du matériau, et finalement des analyses thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD) dans le but de déterminer les températures auxquelles les différents phénomènes thermiques se réalisent.

### III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X

Une analyse par diffraction des rayons X nous a permis d'identifier la présence ou non de structure pyrochlore au sein du matériau. Même si les diffractogrammes des structures fluorite et pyrochlore sont très similaires, la Figure 53 montre cependant les différences existant entre les deux diffractogrammes des phases pures. Le diffractogramme de la structure pyrochlore laisse apparaître des pics supplémentaires représentatifs des plans (111), (311), (331), (511) et (531). Ainsi, l'indexation de ces pics est régulièrement rapportée dans la littérature pour pouvoir caractériser l'apparition de composés en structure pyrochlore par diffraction des rayons X au cours du traitement thermique [74, 76, 77].

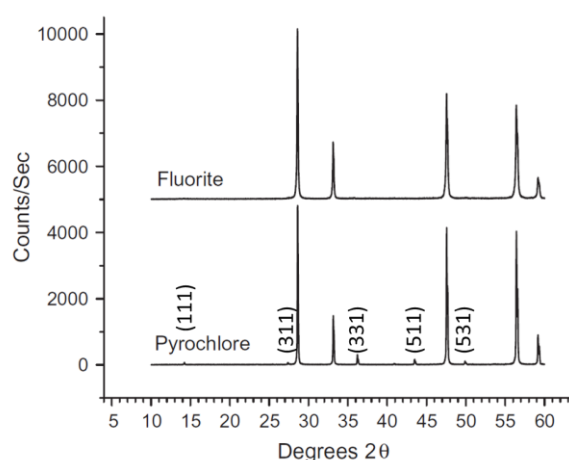


Figure 53 : Diffractogrammes caractéristiques d'une structure de type fluorite pure et pyrochlore pure (d'après [75])

En Figure 54 sont donnés, les diffractogrammes relatifs aux trois systèmes étudiés après traitement thermique à différentes températures.

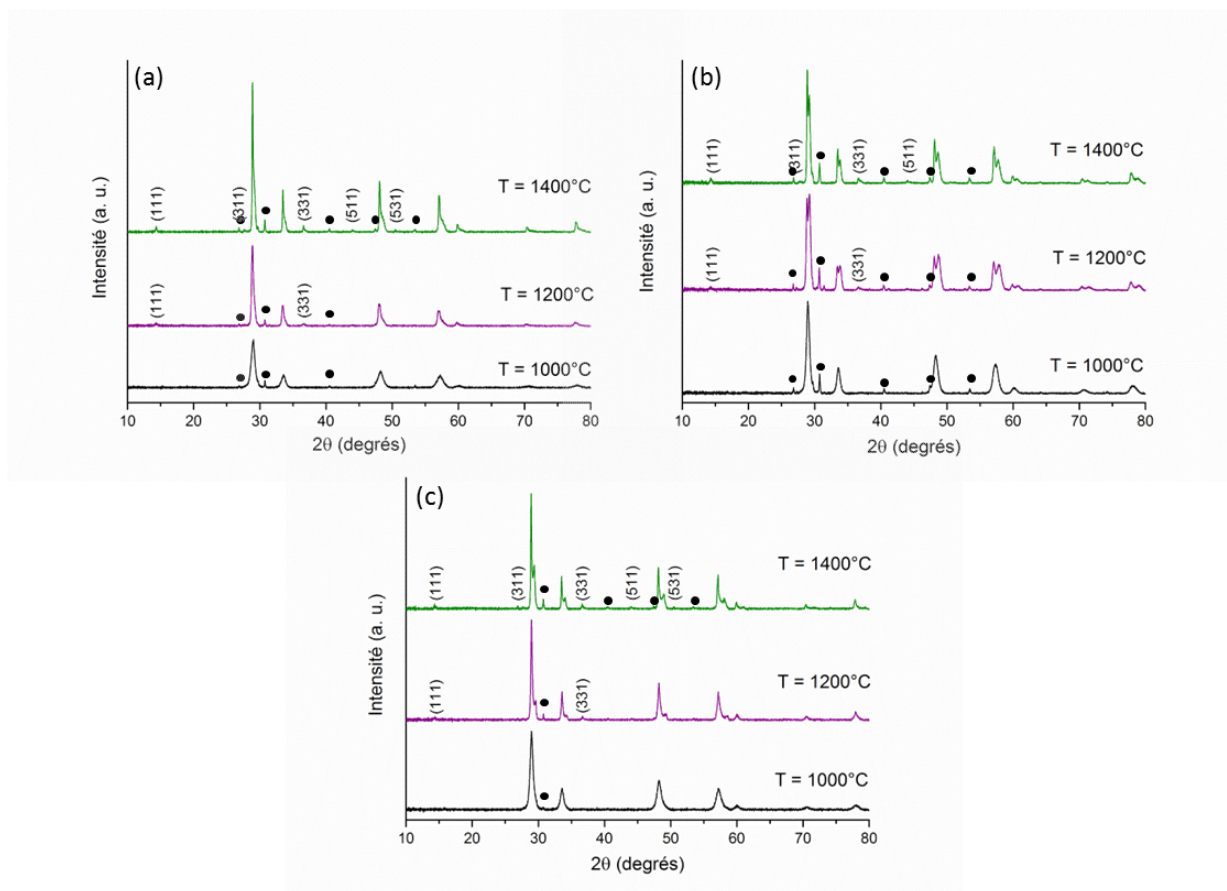


Figure 54 : Diffractogrammes des gels séchés (a)  $[Zr] = [Nd] = 0.1M$  et  $K=0.5$  (b)  $[Zr] = [Nd] = 0.1M$  et  $K=1$  (c)  $[Zr] = [Nd] = 0.15M$  et  $K=0.5$  calcinés à différentes températures (de 1000°C à 1400°C). Les points noirs distinguent les pics caractéristiques de la structure  $Nd_2O_3$  hexagonale

On remarque que tous les systèmes présentent le même comportement au cours du traitement thermique. Il n'y a ainsi, à première vue, aucune influence de la concentration initiale en précurseur ou de la quantité de complexant ajoutée lors de la synthèse du composé sur la structure cristallographique du matériau final.

L'évolution générale de ces systèmes peut ainsi être décrite de la manière suivante :

- On observe, à toute température, la présence d'oxyde de néodyme  $Nd_2O_3$ . L'interaction Zr-acacH-Nd ne semble donc pas parfaitement optimisée quelle que soit la quantité de complexant ajoutée ( $K=0.5$  ou  $K=1$ )
- La phase pyrochlore est présente après un traitement thermique à 1200°C comme l'atteste la présence des pics décrits précédemment et indexés sur les diffractogrammes. Cette température est comparable avec les données issues de la littérature, notamment obtenue après précipitation [76]. Lorsque la température de traitement thermique augmente

(1400°C), la présence de la phase pyrochlore est de plus en plus nette. Pour une calcination à 1000°C, seule la structure fluorite de la solution solide est observée.

- Un doublement des pics caractéristiques vers les plus grands angles de diffraction apparaît. Ce dédoublement montre une inhomogénéité au sein du matériau avec notamment l'existence de solutions solides Zr+Nd de différentes compositions avec plus particulièrement des déficits en néodyme. En effet, les différentes fiches JCPDS rapportent un décalage des pics représentatifs d'une solution solide Zr+Nd vers les plus grands angles de diffraction lorsque le rapport Nd/Zr diminue.
- On peut noter qu'aucun pic caractéristique de zircone pure n'est observé

Pour conclure, malgré la quantité molaire égale ajoutée en zirconium et néodyme, trois phases sont systématiquement observées suite aux traitements thermiques à des températures supérieures à 1200°C : (i) une phase pyrochlore Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ii) des solutions solides Zr+Nd possédant un déficit en néodyme et (iii) une phase pure de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### III.3.2 MEB, Cartographie et Microanalyse Electronique par EDS

Une cartographie EDS a été réalisée sur les différents échantillons synthétisés afin de caractériser leur composition à l'échelle du micron et de la comparer aux différentes phases déterminées précédemment par diffraction des rayons X. Un exemple de ce type de cartographie est donné en Figure 56, pour le système {[Zr] = [Nd] = 0.15M et K= 0.5)}. On note que les mêmes types de cartographie microscopique sont observés sur les trois systèmes décrits précédemment.

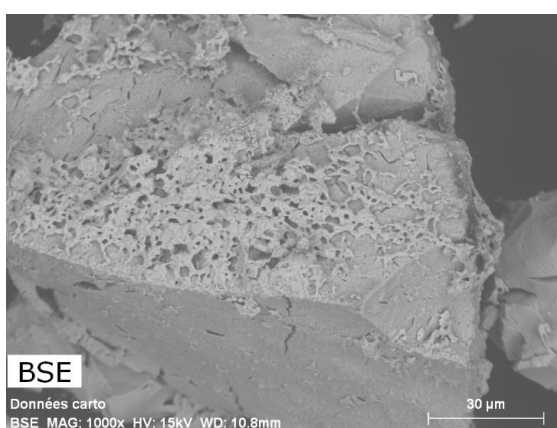


Figure 55 : Image MEB réalisée à partir d'électrons rétrodiffusés d'un échantillon {[Zr]=[Nd]=0.15M et K=0.5} calciné à 1400°C

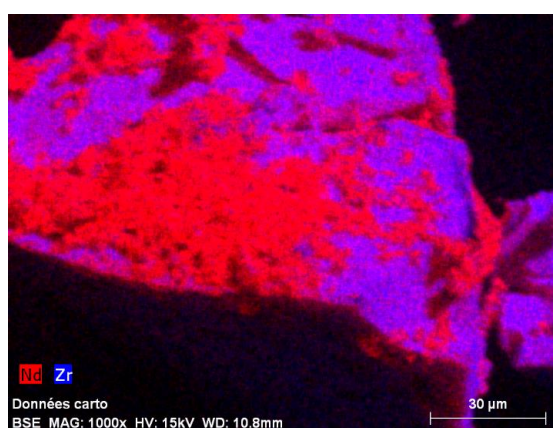


Figure 56 : Cartographie EDS réalisée sur un échantillon {[Zr]=[Nd]=0.15M et K=0.5} calciné à 1400°C

La phase violette (bleue + rouge) observée sur la Figure 56 révèle la présence d'une phase mixte composée de zirconium et de néodyme. L'analyse EDS, effectuée point par point sur différentes zones de l'échantillon, nous donne la composition semi-quantitative de cette phase mixte au sein de laquelle on observe alors une certaine inhomogénéité. Certaines zones sont représentatives d'une phase pyrochlore possédant la composition recherchée (*i.e.* Nd/Zr = 1) tandis que d'autres ont des teneurs en zirconium plus importantes ( $0 < \text{Nd/Zr} < 1$ ). On note que l'oxygène n'est ici pas quantifié mais déterminé par stœchiométrie. Cette analyse cartographique EDS fait également ressortir une phase d'oxyde de néodyme Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pure (phase plus claire sur la Figure 55 représentative d'atomes plus lourds et complètement rouge sur la Figure 56). Cette phase Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble déposée en surface de la partie mixte et compacte de l'échantillon. Il est finalement intéressant de remarquer qu'aucune phase ZrO<sub>2</sub> pure n'a été observée sur les différents échantillons synthétisés.

Ces différentes observations sont en accord avec les diffractogrammes étudiés précédemment. L'interaction Zr-acacH-Nd incomplète peut de la même manière expliquer ces phénomènes. En effet, au vue de la faible quantité de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présent dans l'échantillon, on peut considérer qu'une majeure partie du néodyme a été en interaction avec les molécules d'acétylacétone après augmentation du pH, menant ainsi la formation d'une solution solide comportant zirconium et néodyme. Cependant, une petite partie des ions Nd<sup>3+</sup> est restée en solution. Ainsi, lors du séchage du gel, ces ions peuvent être expulsés et déposés en surface du réseau tridimensionnel séché. Après calcination, une couche de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourrait ainsi être obtenue en surface de la solution solide. Le matériau final comporte alors certaines zones où la phase pyrochlore Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est formée (bonne interaction Zr-acacH-Nd) mais également d'autres zones où le déficit de néodyme mène à des structures dans lesquelles la quantité de zirconium est majoritaire.

### ***III.3.3 Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles (ATG/ATD)***

Les comportements de ces systèmes mixtes pendant le traitement thermique ont finalement été étudiés par analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/ATD) pour un traitement thermique allant jusqu'à 1300°C avec une rampe de 20°C.min<sup>-1</sup>. La Figure 57 montre les différentes courbes obtenues pour chaque système défini précédemment.

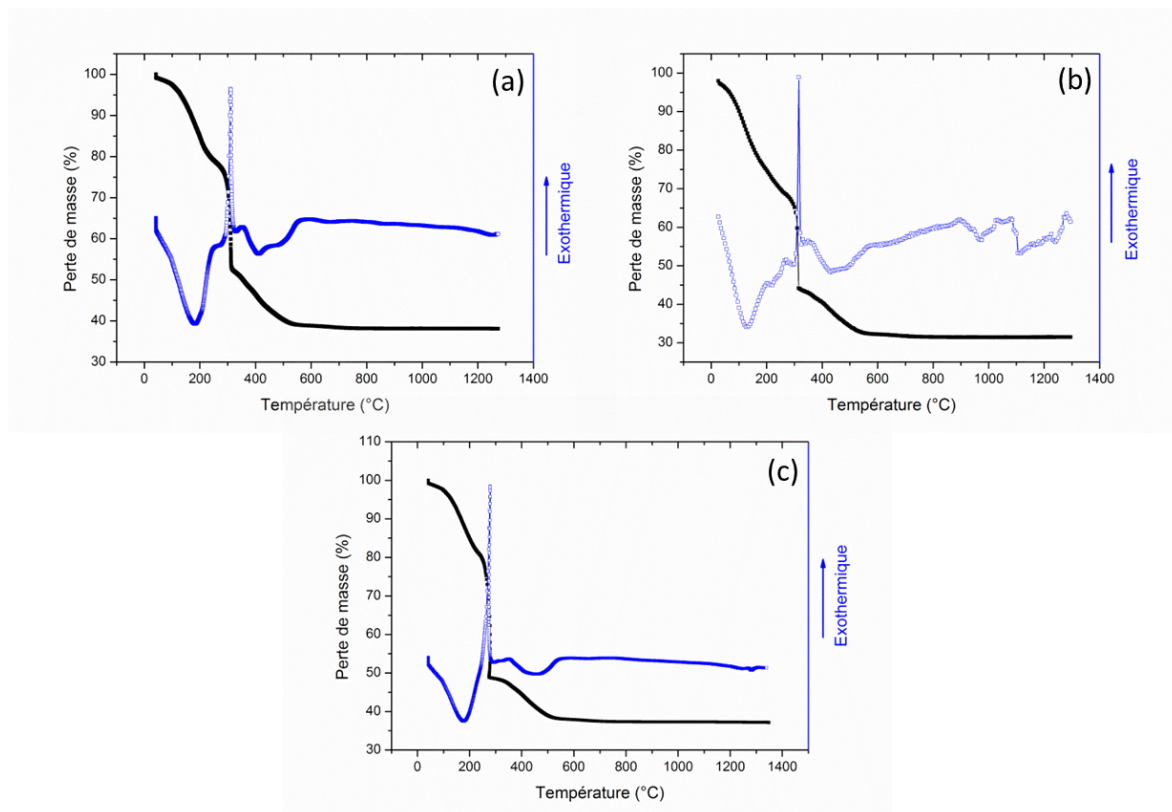


Figure 57 : Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles des gels séchés (a)  $[Zr] = [Nd] = 0.1M$  et  $K=0.5$  (b)  $[Zr] = [Nd] = 0.1M$  et  $K=1$  (c)  $[Zr] = [Nd] = 0.15M$  et  $K=0.5$  réalisées sous air

Comme observé lors de l'étude par diffraction des rayons X, les trois systèmes ont le même type d'évolution lors du traitement en température.

A environ 200°C, un phénomène endothermique couplé à une perte de masse variable en fonction du composé est constaté. Cette étape correspond à une perte d'eau résiduelle (plus ou moins importante en fonction du séchage du gel) toujours présente au sein du système.

Aux alentours de 300°C, un important pic fin exothermique ainsi qu'une importante perte de masse sont observés. Tout comme pour la zircone pure (voir Chapitre 1.II.2), ce phénomène est associé à la réaction violente entre les nitrates et les composés organiques présents au sein des systèmes [76, 78].

Entre 300°C et 600°C, deux phénomènes se réalisent simultanément :

- Le départ de l'acétylacétone qui entraîne l'apparition de deux pics exothermiques à environ 340°C et 450°C ainsi qu'une légère perte de masse [124].
- La formation d'oxyde de néodyme (à partir des précurseurs dissous et qui n'ont pas interagi avec le complexant lors de la formation du sol) que l'on observe grâce à deux phénomènes endothermiques à environ 370°C et 530°C [133].

On peut noter que du fait de cette simultanéité, ces différents phénomènes ne sont pas forcément distinguables ou différenciables sur tous les systèmes.

Finalement, la formation des structures fluorite et pyrochlore, qui pourrait être repérable grâce à des pics endothermiques fins à haute température ( $T > 800^{\circ}\text{C}$ ) [74], n'ont pas été observés dans les conditions d'analyse employées.

Des mesures par diffractions des rayons X ont été réalisées sur des composés calcinés à plus basse température (*i.e.*  $500^{\circ}\text{C}$  et  $700^{\circ}\text{C}$ ) afin de confirmer les phénomènes observés en ATG/ATD. Les diffractogrammes associés sont donnés en Figure 58 et comparés à ceux obtenus suite à des calcinations à plus haute température.

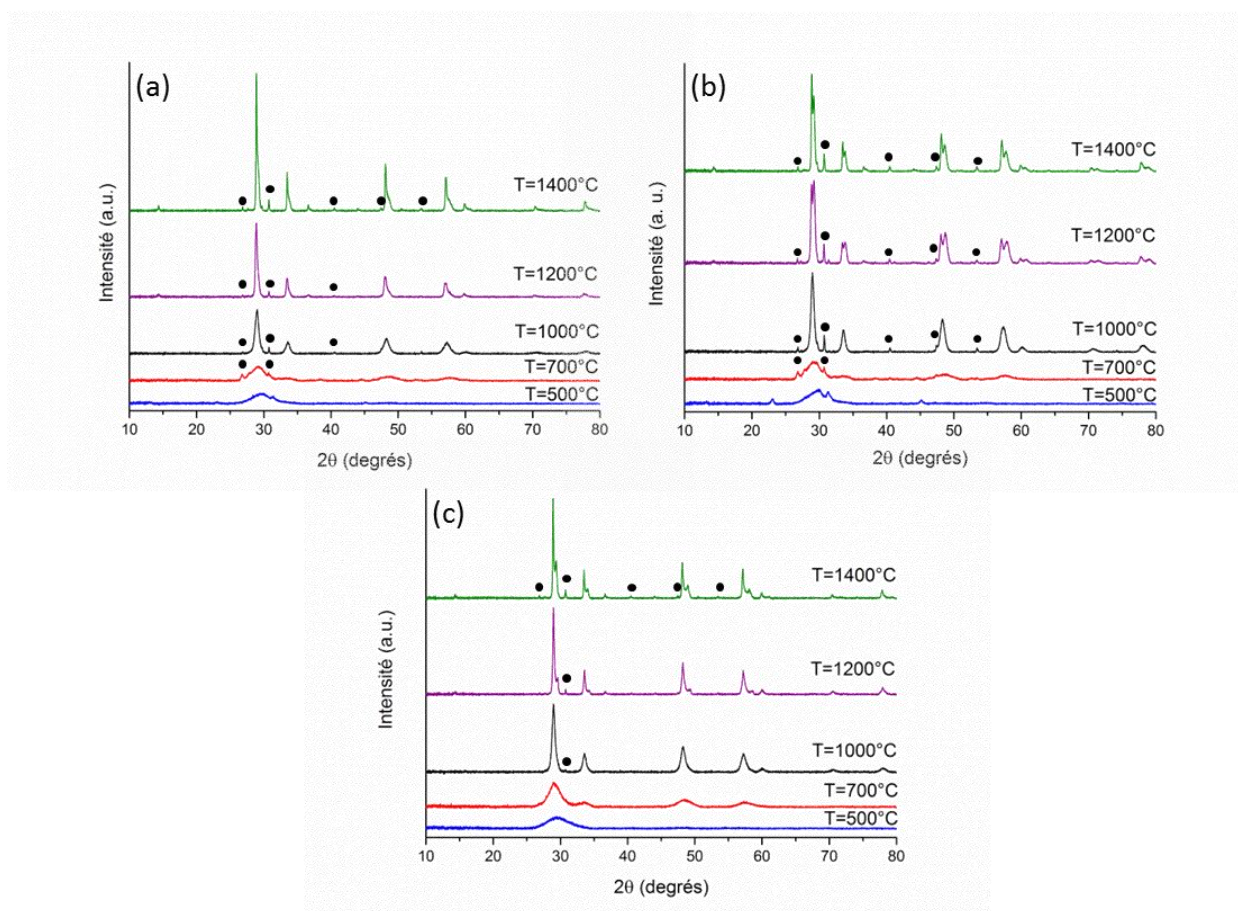


Figure 58 : Diffractogrammes des gels séchés (a)  $[\text{Zr}] = [\text{Nd}] = 0.1\text{M}$  et  $K=0.5$  (b)  $[\text{Zr}] = [\text{Nd}] = 0.1\text{M}$  et  $K=1$  (c)  $[\text{Zr}] = [\text{Nd}] = 0.15\text{M}$  et  $K=0.5$  calcinés à différentes températures (de  $500^{\circ}\text{C}$  à  $1400^{\circ}\text{C}$ ). Les points noirs distinguent les pics caractéristiques de la structure  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  hexagonale

Ainsi pour une température de  $500^{\circ}\text{C}$ , nous sommes bien en présence d'un composé principalement amorphe puis à  $700^{\circ}\text{C}$ , le diffractogramme met en avant la phase  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (qui se forme à un peu plus de  $500^{\circ}\text{C}$  [133]) mais également un début de cristallisation de solutions solides Zr+Nd en structure cubique.

### III.3.4 Proposition de mécanisme

Les travaux de Lemonnier [9, 47] ont montré que, pour des pH supérieurs à 5, les cations trivalents étaient en interaction avec l'acétylacétone et s'adsorbaient en surface des particules de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ . En effet, la complexation du néodyme par l'acétylacétone devient alors compétitive par rapport à celle du zirconium et un échange de ligand peut avoir lieu à l'interface solide-solution. Cet échange agit de cette manière comme une force motrice vis-vis de la sorption du néodyme en surface de la particule de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ .

Cependant, l'interaction Zr-acacH-Nd ne s'effectue pas complètement, ce qui engendre la présence d'ions  $\text{Nd}^{3+}$  toujours en solution. Ainsi, lors du séchage du gel et donc de l'évaporation du solvant, les ions  $\text{Nd}^{3+}$  en solution vont être expulsés du gel séché mixte Zr+Nd et ne seront pas incorporés au sein de la solution solide mais déposés en surface du matériau. La quantité de néodyme se trouve alors en sous-stœchiométrie (par rapport aux concentrations initiales  $[\text{Zr}] = [\text{Nd}]$ ) dans certains domaines de l'échantillon. Finalement, le traitement thermique va permettre la formation d'une solution solide d'oxyde de zirconium et de néodyme ainsi que la formation d'une « croûte » de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  en surface de l'échantillon due à l'expulsion des ions  $\text{Nd}^{3+}$  « libres » hors du gel mixte séché. Ces différentes étapes sont résumées sur la Figure 59.

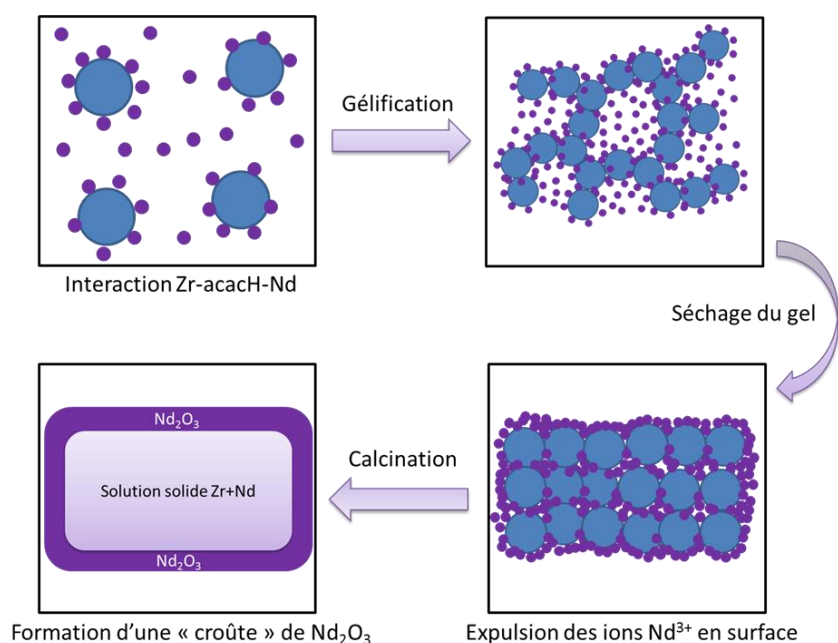


Figure 59 : Mécanisme schématisé de la formation d'une « croûte » de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  en surface d'une solution solide d'oxyde mixte de néodyme et de zirconium. Les sphères bleues correspondent aux particules de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  et les petites sphères violettes aux ions  $\text{Nd}^{3+}$ .

### III.4 Perspectives

Inspiré de travaux préliminaires [9, 47], cette étude fait état de la synthèse par voie sol-gel colloïdale d'un oxyde mixte à base de zirconium et de néodyme, dans le cadre d'une application en tant que cible de transmutation pour les actinides mineurs. Plus précisément, le type de matériau recherché est un oxyde  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en structure pyrochlore.

Lemonnier et al. [9, 47] ont ainsi synthétisé, par cette voie sol-gel colloïdale, des composés mixtes Zr-cations trivalents (Y et Nd) homogènes en structure cristallographique cubique pure. Cependant, les concentrations initiales en cations trivalents sont relativement faibles et donc hors de la fenêtre nécessaire pour l'obtention de la phase recherchée [71].

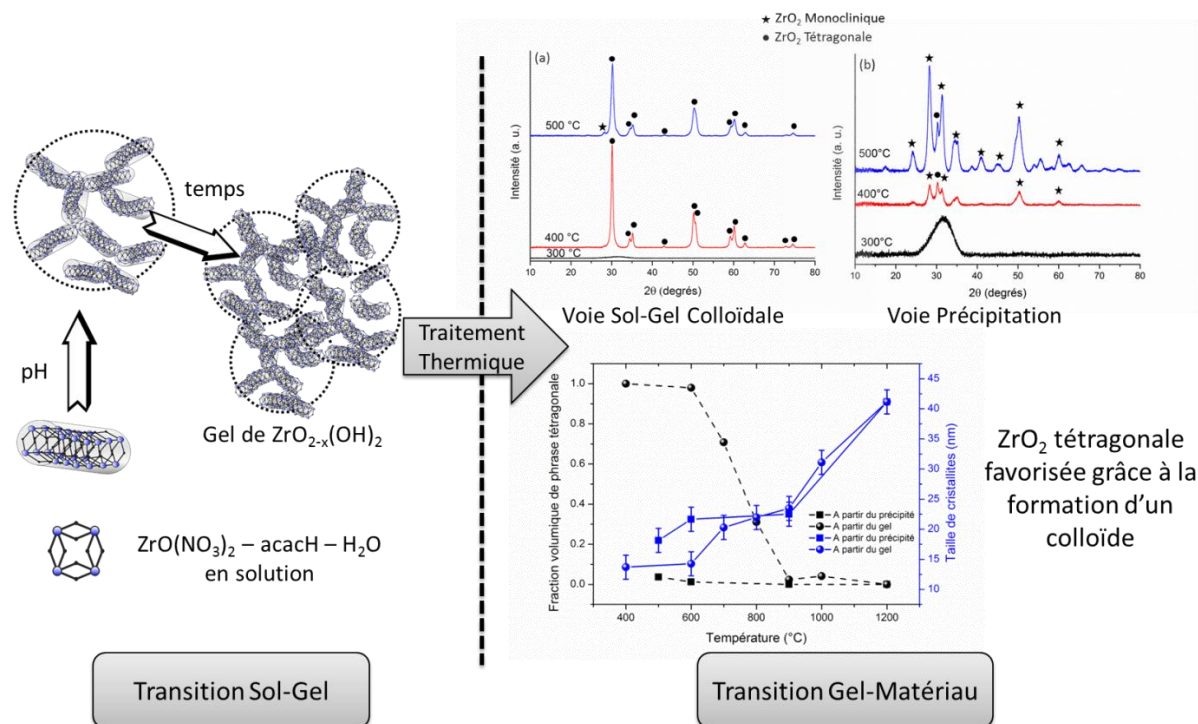
La synthèse d'oxyde  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en structure pyrochlore à partir de solutions plus riches en néodyme a été relatée est dans cette partie. Nous avons montré la formation systématique d'une « croûte » de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  pour des concentrations en néodyme égales à celles en zirconium. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une interaction Zr-acacH-Nd imparfaite. Dans ce cas, une partie des ions  $\text{Nd}^{3+}$  n'interagit pas avec les particules de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  et se retrouve alors libre en solution. Ces ions sont finalement expulsés du gel mixte lors du séchage et vont finalement cristalliser en phase hexagonale  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  en surface de la solution solide, par conséquent plus pauvre en néodyme, lors du traitement thermique.

A la vue de ces résultats, différents axes d'études sont à poursuivre autour de ce système :

- le ratio  $[\text{Nd}]/[\text{Zr}]$  pourrait être modifié (tout en restant dans la fenêtre nécessaire pour l'obtention d'une phase pyrochlore [71]) dans le but de diminuer la quantité d'ions  $\text{Nd}^{3+}$  n'interagissant pas avec l'acacH. En effet, en faisant l'hypothèse que la quantité d'ions  $\text{Nd}^{3+}$  complexée par l'acacH est constante, la réduction de la concentration initiale en néodyme dans la solution de précurseur devrait limiter le nombre d'ions  $\text{Nd}^{3+}$  expulsés lors du séchage et donc diminuer la présence de la croûte de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .
- L'optimisation de la complexation des cations. L'homogénéisation de l'interaction Zr-acacH-Nd au sein d'un système suffisamment concentré en néodyme permettrait en effet l'obtention d'un matériau final mixte en structure pyrochlore. Des recherches pourraient également être portées sur l'utilisation éventuelle d'autres complexants peut-être mieux adaptés.

## IV. Conclusions du Chapitre 3

Les premières expérimentations réalisées au cours de ces travaux de thèse nous ont permis de décrire la synthèse de zircone par voie sol-gel colloïdale. Chaque étape de cette synthèse a été finement caractérisée dans le but de comprendre les différents mécanismes mis en jeu. La Figure 60 présente schématiquement les principaux résultats tirés de cette étude.



Un couplage entre le SAXS, la spectroscopie Raman et la rhéologie nous a permis d'identifier les différentes étapes de la transition solution-sol-gel ainsi que de détailler le comportement du système durant cette transition. La dissolution de nitrate de zirconyle en milieu aqueux va engendrer la formation de tétramères cycliques  $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$  qui vont spontanément s'auto-organiser sous forme de cylindre. L'ajout d'un complexant (l'acétylacétone) permet alors un contrôle cinétique des réactions de condensation qui se produisent lors de l'augmentation du pH. De cette manière, il est possible d'obtenir un sol composé de nanoparticules de  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  suite à la condensation des objets cylindriques. Une déstabilisation maîtrisée du sol, toujours par l'augmentation du pH, va finalement permettre la formation de clusters composés des nanoparticules puis la gélification du système sur une période de temps dépendante des conditions de synthèse ( $[Zr]$ , pH...) [110].

Nous nous sommes ensuite intéressés à la transition gel-matériau et plus particulièrement l'influence de la voie sol-gel colloïdale quant aux propriétés du matériau. Nous avons ainsi montré

que ce type de synthèse permettait un meilleur contrôle de la structure cristallographique du composé final grâce à la formation (lors de la transition sol-gel) de nanoparticules primaires ainsi qu'à la présence d'acétylacétone qui agit tel un modérateur de cristallisation. Plus précisément, la zircone a pu être obtenue en phase tétragonale à température ambiante, ce qui est beaucoup plus compliquée voire impossible à réaliser à partir d'une synthèse par précipitation classique.

Ainsi, une telle étude, bien qu'appliquée à un système particulier à base de zirconium « seul », pourrait être considérée et envisagée comme une « méthodologie modèle » transposable à d'autres systèmes colloïdaux. Une étude complémentaire sur un système mixte zirconium-néodyme a en ce sens été réalisée en fin de chapitre.



## Chapitre 4 : Synthèse de matériaux poreux par gélification d'un sol colloïdal autour d'un template

---

L'étude bibliographique réalisée sur différentes voies de templates (Chapitre 1.II) nous a permis de différencier deux familles, définies « template mou » et « template dur ». Nous avons alors décidé de focaliser notre étude sur un template issu de chacune de ces familles. L'originalité de cette démarche réside dans l'adaptation des systèmes décrits dans la littérature aux contraintes liées au domaine du nucléaire. En ce sens, les travaux réalisés précédemment sur la synthèse de zircone par voie sol-gel colloïdale apparaissent comme très précieux de par la connaissance et la maîtrise d'un système de référence.

Ainsi, dans un premier temps, nous avons étudié la possibilité de synthétiser de la zircone poreuse à partir d'une émulsion en tant que template « mou ». Ceci a été réalisé grâce à un couplage entre la gélification contrôlée d'un sol colloïdal et une émulsion stabilisée par des clusters de particules du sol (dite émulsion de Pickering). Cette voie permet l'obtention d'une zircone macroporeuse (voire mésoporeuse) d'une part et est susceptible d'être bien adaptée pour une transposition ultérieure à l'uranium car elle évite l'utilisation d'alcoxydes. De plus, ce procédé se réalise en mode « one-pot » et n'utilise aucun agent organique tensioactif, que ce soit pour la formation des colloïdes ou la stabilisation de l'émulsion. Enfin, en contrôlant les paramètres physico-chimiques de cette émulsion gélifiante ainsi que le séchage et la calcination du système, un monolithe de zircone a été obtenu.

Dans un deuxième temps, des essais préliminaires d'utilisation de billes de polystyrène comme template dur ont été testées. Dans ce cas, il ne s'agit que d'une étude de faisabilité et de détermination des paramètres clés pour l'obtention de zircone à porosité organisée par cette voie.

### **I. Utilisation d'un template « mou » : la « voie émulsion »**

Un couplage entre la gélification d'un sol colloïdal et la formation d'une émulsion stabilisée par les particules du sol apparaît comme prometteur en vue d'une réalisation de matériaux à poreux.

## **I.1 Définition du système d'étude**

La stabilisation d'une émulsion par des particules solides issues d'un sol colloïdal se fait dans un premier temps grâce à la maîtrise de la composition et de la stabilité du sol initial ainsi que par l'étude de l'interaction entre les particules et l'huile utilisée pour former l'émulsion.

### ***I.1.1 Choix de la solution aqueuse colloïdale***

La préparation du sol colloïdal, précurseur de la stabilisation de l'émulsion, a été exposée précédemment (Chapitre 3.I). Ainsi, à partir d'un tel sol, une huile est ajoutée goutte à goutte afin d'obtenir un système solution aqueuse-colloïdes-huile. Ce système est alors cisailé à l'aide d'un homogénéiseur de type Ultra-Turrax (nommé simplement « Ultra-Turrax » dans la suite du manuscrit) pour permettre la formation d'une émulsion. Le protocole de synthèse détaillé est rapporté dans le Chapitre 2. Un contrôle cinétique de la stabilisation du sol est alors nécessaire afin d'éviter une gélification prématurée de celui-ci lors de l'émulsification. Ce contrôle est rendu possible grâce à la maîtrise du système  $\{Zr(NO_3)_2 \cdot H_2O - NH_4OH - acacH\}$  présentée dans le Chapitre 3 qui nous a permis d'identifier les différents comportements du sol en fonction des paramètres physico-chimiques du système : la précipitation, l'obtention d'un sol stable ou d'un sol gélifiant. Les conditions expérimentales permettant le contrôle de la cinétique de gélification ont ainsi pu être définies. Il est donc possible de choisir des conditions initiales telles que le sol de particules de  $ZrO_2 \cdot x(OH)_{2x}$  soit stable pendant des temps très longs, voire ne gélifie pas. De cette manière, à partir des études précédentes, trois systèmes ont été sélectionnés :

- $[Zr] = 0.1M$  et  $pH \leq 5.5$  avec  $K = [acacH]/[Zr] = 0.5$  (noté Zr0.1K0.5)
- $[Zr] = 0.1M$  et  $pH \leq 5.5$  avec  $K = [acacH]/[Zr] = 1$  (noté Zr0.1K1)
- $[Zr] = 0.15M$  et  $pH \leq 5$  avec  $K = [acacH]/[Zr] = 0.5$  (noté Zr0.15K0.5)

Ces systèmes, dont les temps de gélifications peuvent être considérés longs (voire infinis), ont été choisis dans le but d'éviter au maximum l'influence de leur gélification sur la formation et la stabilité de l'émulsion.

### ***I.1.2 Choix de l'huile***

La nature chimique de l'huile utilisée pour l'émulsification a été étudiée et différentes huiles ont été testées : des hydrocarbures de type alcane linéaire (heptane ( $C_7H_{16}$ ), dodécane ( $C_{12}H_{26}$ ) et tétradécane( $C_{14}H_{30}$ )), alcane cyclique (cyclohexane ( $C_6H_{12}$ )) et alcane aromatique (toluène ( $C_7H_8$ )). Ainsi, à partir d'un sol initial de composition fixée  $\{[Zr]=0.1M, K=0.5 \text{ et } pH=5\}$ , les différentes phases organiques ont été ajoutées goutte à goutte au système avec une fraction volumique d'huile

constante ( $f_{vol}(huile)=0.4$ ) tout en cisillant le système à vitesse également constante (13.000 tours/min). Une émulsion a alors pu être formée à partir de chacune de ces huiles. La Figure 61 présente les images réalisées par microscopie optique pour l'ensemble de ces systèmes.

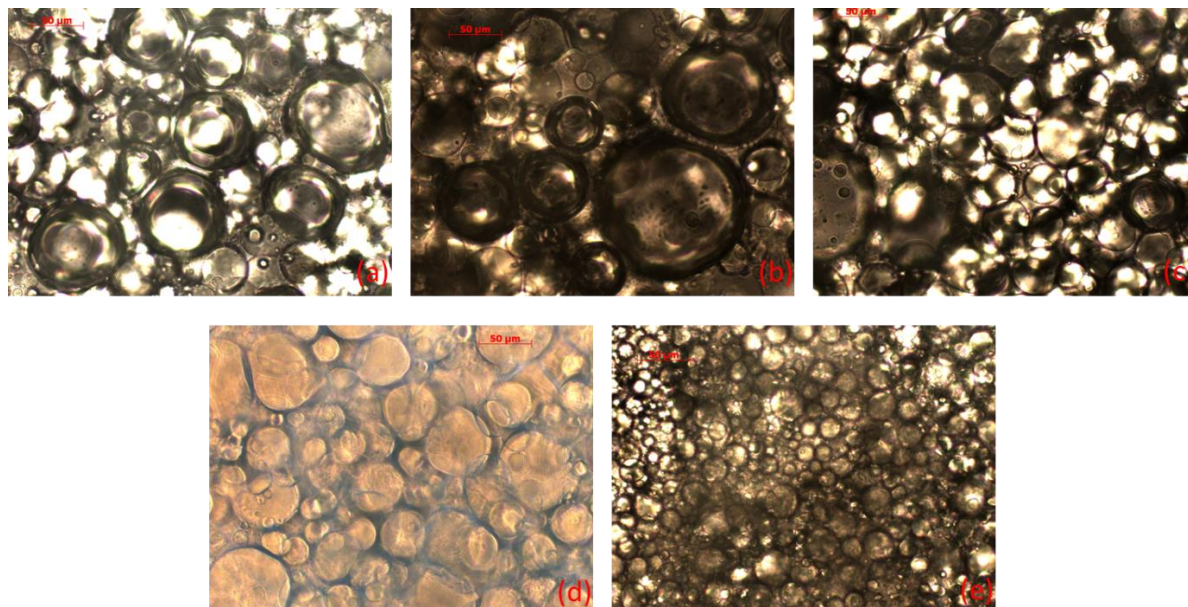


Figure 61 : Images réalisées par microscopie optique d'émulsions cisillées à 13.000 tours/min. La phase aqueuse est composée d'un sol {[Zr]=0.1M, K=0.5,  $pH_{sol}=5$ } et la phase huileuse ( $f_{vol}(huile)=0.04$ ) de (a) cyclohexane (b) heptane (c) tétradécane (d) dodécane (e) toluène

D'une part, quelle que soit l'huile utilisée, l'émulsion est toujours très polydisperse. D'autre part, la taille moyenne des gouttelettes est du même ordre de grandeur pour les différents alcanes linéaires ainsi que pour le cyclohexane. Elle est cependant plus faible pour l'émulsion obtenue à partir du toluène. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Tcholakova et al. [134] qui ont proposé une relation empirique entre le diamètre de goutte d'une émulsion ( $D_{goutte}$ ) et différents paramètres physico-chimiques de cette même émulsion, dont la tension interfaciale de l'huile utilisée (entre autres  $D_{goutte} \propto \gamma^{3/5}$  avec  $\gamma$  la tension interfaciale de l'huile). Ainsi, en considérant tous les autres paramètres physico-chimiques constants, ce modèle empirique prédit une diminution de la taille des gouttelettes d'huile lorsque la tension interfaciale chute. Dans notre cas, pour les alcanes linéaires et cycliques étudiés, la valeur de tension interfaciale avec l'eau avoisine les 50  $mN.m^{-1}$  [135, 136] alors que pour le toluène, cette valeur décroît de manière significative à 35  $mN.m^{-1}$  [135]. Ainsi, ce modèle empirique permet donc bien d'expliquer les observations expérimentales de cette étude concernant la variation de la taille de goutte avec la nature de l'huile utilisée pour l'émulsion.

Pour la suite de ces travaux, la caractérisation du système « sol + huile » a été réalisée uniquement pour le **dodécane**, chimiquement inerte et non nocif, mais elle peut être facilement transposable aux autres huiles énoncées précédemment. Le dodécane est de plus une huile régulièrement utilisée pour la synthèse d'émulsions stabilisées par des particules solides [28, 137]. La vitesse de cisaillement de l'Ultra-Turrax a été maintenue constante à **13.000 tours/min**. Nous avons ainsi pu étudier l'influence de différents paramètres physico-chimiques propres au système : (i) la concentration initiale en zirconium [Zr] (ii) la valeur du ratio  $K = n_{\text{acacH}}/n_{\text{Zr}}$  (iii) le pH du sol avant émulsification et (iv) la fraction volumique en huile.

## I.2 Nature physico-chimique du système huile/sol

A partir des trois systèmes définis précédemment (Zr0.1K0.5, Zr0.1K1 et Zr0.15K0.5), et en fonction du pH initial de la phase aqueuse et de la quantité de dodécane ajoutée, différents états peuvent être observés après émulsification :

- Un système biphasique : huile - phase aqueuse (H-E)
- Un système monophasique stable sous forme d'émulsion (Em)
- Un système biphasique : émulsion - phase aqueuse (Em-E)
- Un système biphasique : émulsion – huile (Em-H)
- Un système triphasique : huile – émulsion – phase aqueuse (H-Em-E)

La Figure 62 présente ainsi les diagrammes d'états indicatifs de l'état du mélange huile/sol pour chaque système. Il est important de souligner que ces diagrammes sont qualitatifs et permettent seulement de définir des zones de comportement macroscopique en fonction des paramètres étudiés.

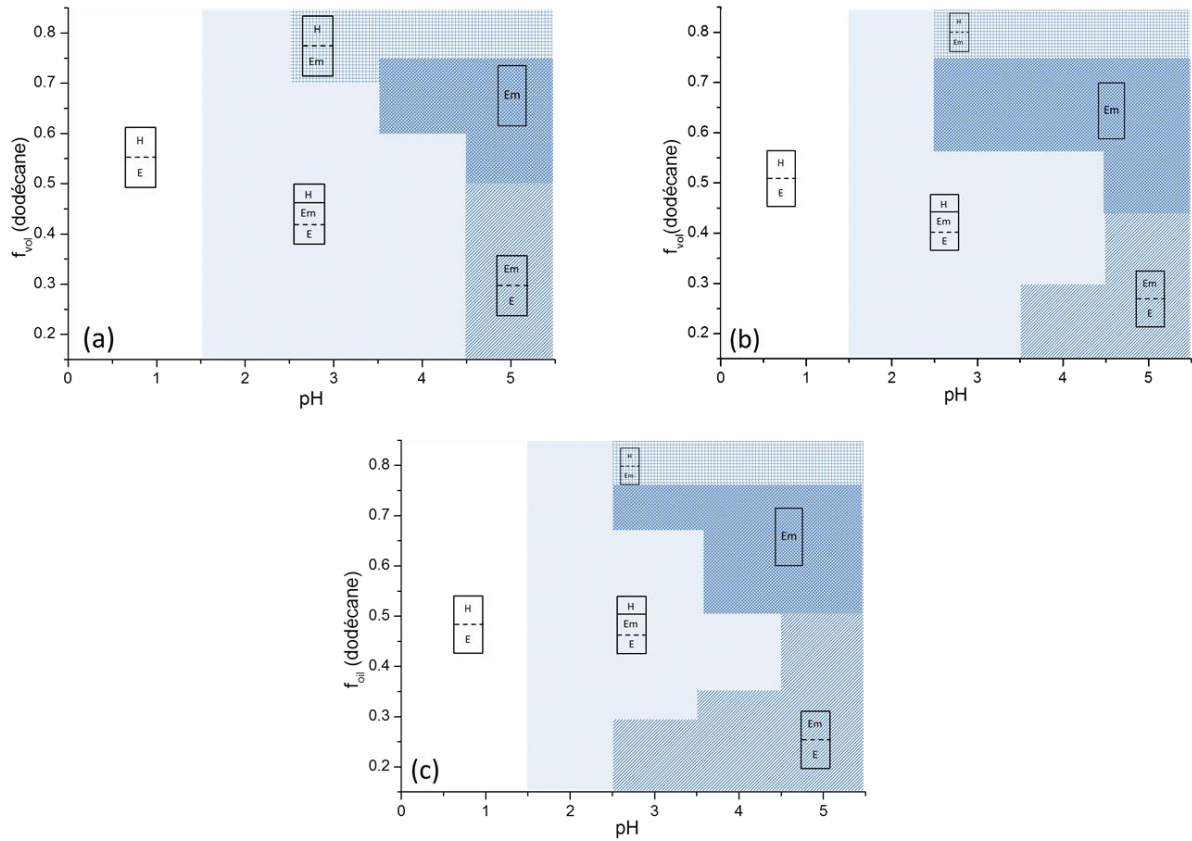


Figure 62 : Diagrammes d'état indicatifs du comportement de l'émulsion en fonction du pH et de la fraction volumique en dodécane pour les systèmes : (a)  $ZrO.1K0.5$  (b)  $ZrO.15K0.5$  et (c)  $ZrO.1K1$

A titre d'exemple, des photographies illustrant l'évolution caractéristique de ces systèmes sont présentées en Figure 63.

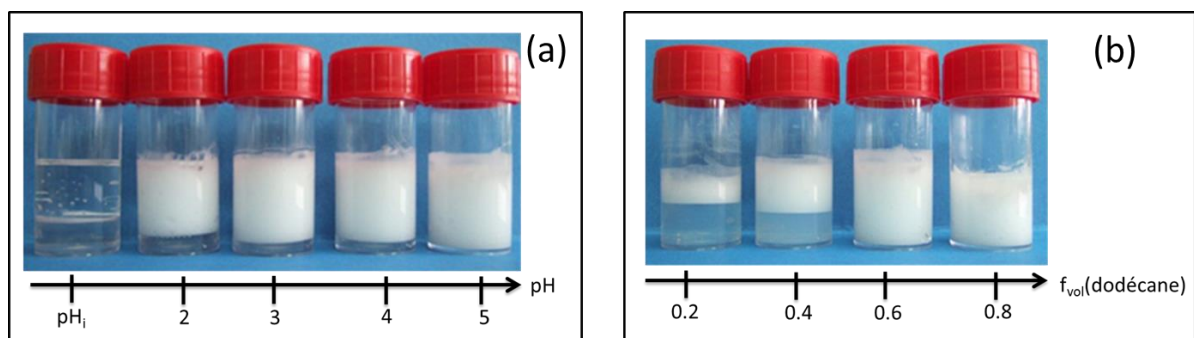


Figure 63 : Evolution du système  $ZrO.1K0.5$  pour : (a)  $f_{vol}(\text{dodécane}) = 0.6$  à en fonction du pH du sol et (b)  $pH_{sol} = 5$  en fonction de la fraction volumique en huile

L'obtention d'une émulsion stable peut être liée à la fois à la nature physico-chimique du sol, tel que décrit dans le Chapitre 3, ainsi qu'à la fraction volumique en huile ajoutée.

### ***1.2.1 Détermination de la nature de la phase émulsion***

Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer la nature de l'émulsion : directe dans le cas d'une émulsion huile dans eau ou inverse dans le cas d'une émulsion eau dans huile

Comme décrit dans le Chapitre 1, la nature de l'émulsion formée va dépendre du caractère hydrophobe ou hydrophile des particules qui stabilisent l'interface huile-eau et par conséquent de la valeur de l'angle de contact  $\theta$  défini entre la phase aqueuse, la phase huileuse et la particule (mesuré du côté de la phase aqueuse). Une simple mesure de conductivité peut permettre la détermination de la nature de l'émulsion. Régulièrement rapportée dans la littérature [44, 45, 138-140], cette technique repose sur le caractère apolaire de la phase huileuse ainsi que sur la forte conductivité des phases aqueuses. Ainsi, pour des émulsions avec une conductivité de l'ordre du  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ , la phase continue est la phase huileuse et nous sommes en présence d'une émulsion eau-dans-huile. *A contrario*, des émulsions huile-dans-eau mèneront à des valeurs de conductivité beaucoup plus importantes, de l'ordre du  $\text{mS.cm}^{-1}$ . Une étude conductimétrique a ainsi été réalisée pour permettre la détermination de la nature des émulsions formées.

La détermination de la nature de l'émulsion a été étudiée sur les trois systèmes  $\text{ZrO}_2.1\text{K}0.5$ ,  $\text{ZrO}_2.1\text{K}1$  et  $\text{ZrO}_2.15\text{K}0.5$ . Afin d'obtenir une immersion complète des électrodes et donc une valeur de conductivité la plus exacte possible, les différentes mesures de conductivité ont été réalisées dans les zones pour lesquelles les émulsions sont suffisamment stables (telles que décrites sur la Figure 62). Ainsi, quels que soient le pH du sol initial ou la fraction volumique en dodécane (dans la gamme où les émulsions sont stables), les mesures rapportent des valeurs de conductivité de l'ordre du  $\text{mS.cm}^{-1}$ . Ces différentes valeurs ainsi que leurs évolutions en fonction des paramètres physico-chimiques du système sont résumées en Annexe 1. Nous pouvons ainsi conclure quant à la formation d'une dispersion de gouttelettes de dodécane au sein d'une phase continue qui est la phase aqueuse, autrement dit une émulsion huile-dans-eau (appelée également émulsion directe).

D'après les résultats obtenus dans le Chapitre 3, dans ces conditions de pH et de concentrations initiales en zirconium et en complexant, la solution est un sol colloïdal contenant des clusters de particules de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  possédant une dimension fractale représentative d'une agrégation de type DLCA (*i.e.* « diffusion-limited cluster aggregation »), la formation des particules provenant de la création de ponts « ol » et « oxo » entre les cylindres composés de tétramères cycliques  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]^{8+}$ . La stabilisation de l'émulsion serait donc issue de la présence de ces particules et de leur agrégation qui viendrait stabiliser l'interface huile-phase aqueuse. Nous pouvons alors bien parler d'émulsion de Pickering.

De plus, quel que soit le système, les mesures de conductivité montrent qu'il n'y pas d'inversion d'émulsion (directe à inverse) lorsque que la fraction volumique d'huile augmente. D'après la littérature cette inversion de la nature de l'émulsion peut être causée par une variation de la fraction volumique huile/solution aqueuse, de la concentration en particule ou du pH de la phase aqueuse [26, 42, 46, 139]. L'observation d'émulsions directes dans le cas où la fraction volumique de la phase huileuse est plus importante que celle de la phase aqueuse signifie que nous sommes en présence d'émulsions à haute teneur en phase interne, nommées HIPE (High Internal Phase Emulsion) [141-143]. Cette propriété pourrait être attribuée à l'hydrophilicité des particules de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ .

Finalement, on remarque une légère diminution de la conductivité lorsque la fraction volumique en huile augmente. Cette baisse s'explique par la présence en solution d'un nombre de plus en plus important de gouttelettes d'huile, diminuant ainsi la quantité de phase aqueuse conductrice présente entre les deux électrodes de mesures et donc la valeur absolue de la conductivité [144].

### ***1.2.2 Système biphasique : huile-phase aqueuse***

Pour chaque système étudié, quelles que soient la concentration en zirconium, en complexant et la fraction volumique en huile, un système biphasique est obtenu après seulement quelques minutes lorsque le pH est inférieur à 2. D'après les études précédentes sur la nature du sol, dans ces conditions de pH, les objets présents en solution sont à l'état moléculaire initial (*i.e.* les empilements cylindriques des tétramères  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ ). Il n'y a donc présence d'aucune particule susceptible de stabiliser une éventuelle émulsion, expliquant ainsi l'obtention d'un tel système biphasique huile-solution aqueuse.

### ***1.2.3 Systèmes biphasiques : émulsion-huile ou émulsion-phase aqueuse***

Lorsque le pH est augmenté plus significativement, des particules de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  sont formées et vont entraîner la stabilisation d'une émulsion. Deux types de systèmes biphasiques, contenant une part d'émulsion, peuvent alors être observés (voir Figure 62).

En présence d'une trop grande fraction volumique en huile (supérieure à 0.75), il y a formation d'un système biphasique huile - émulsion : la quantité d'agrégats de particules n'est alors pas suffisante pour stabiliser une telle quantité d'huile. D'un point de vue théorique, pour une émulsion parfaitement monodisperse, la fraction d'huile présente en phase interne ne peut dépasser 73 % (paramètre d'empilement maximal critique de sphères monodisperses au sein d'un volume rectangulaire). Toutefois, ce paramètre peut sensiblement varier pour des émulsions très polydisperses.

Pour des fractions volumiques en huile faibles (inférieures à 0.4 ou 0.5 selon les systèmes), on observe la formation d'un système biphasique émulsion – phase aqueuse. Dans ce cas, un phénomène de crémage a lieu au sein du système. Le dodécane possédant une densité moins importante que celle de l'eau, les gouttelettes stabilisées migrent au sein de la phase aqueuse et s'accumulent en surface en raison des forces de gravité. On observe alors une partie « émulsion concentrée en gouttelettes » au-dessus et une partie « solution aqueuse » sans gouttelette en-dessous.

#### ***1.2.4 Système monophasique : émulsion stable***

La quantité d'huile ajoutée pour un même sol a donc un impact significatif sur le comportement final du système. Pour une fraction volumique en huile adaptée, il est ainsi possible d'obtenir un système homogène. Pour le système  $Zr_{0.15}K_{0.5}$  à pH=4 par exemple, lorsque la fraction volumique en huile est comprise entre 0.55 et 0.75, une émulsion stable est formée. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la viscosité qui a lieu lorsque la phase interne de l'émulsion est de plus en plus importante. En effet, pour une même taille de particule stabilisant l'interface, l'augmentation de la viscosité induit une diminution de la mobilité des espèces et donc un ralentissement du phénomène de crémage, entraînant de cette manière la formation d'une émulsion stable.

#### ***1.2.5 Système triphasique : huile – émulsion - phase aqueuse***

Finalement, dans certains cas dépendant à la fois de la nature du sol (pH, concentration initiale en zirconium et en complexant) et de la fraction volumique en huile, on observe la formation d'un système triphasique avec la présence d'une émulsion, d'une phase huile et d'une phase aqueuse. D'après les résultats du Chapitre 3, pour des faibles pH, les particules (si elles sont formées) ne sont que très peu agrégées sous forme de cluster et seraient donc moins susceptibles de stabiliser l'émulsion. Une certaine quantité d'huile est alors expulsée après l'émulsification. Dans le même temps, du crémage se produit au sein de la phase aqueuse. De cette manière, ces deux phénomènes simultanés peuvent expliquer la formation d'un tel système triphasé.

### **1.3 Etude de l'interface huile/solution aqueuse**

L'aptitude des particules à stabiliser une émulsion eau-huile peut se caractériser grâce à des mesures de tension interfaciale entre la phase aqueuse et la phase organique. En effet, en s'adsorbant sur une interface liquide-liquide, les particules induisent une diminution de l'énergie libre à l'interface et par conséquent une chute de la valeur de tension interfaciale entre ces deux liquides. Des mesures de tension interfaciale ont ainsi été effectuées sur les trois systèmes étudiés

à différents pH. Ces mesures ont été réalisées à l'aide de la méthode de « du Noüy ». Rapportée plus en détails dans le Chapitre 2, cette méthode permet la détermination de la valeur de la tension interfaciale au cours du temps grâce à la mesure de la force nécessaire à appliquer pour déplacer un anneau de platine, dit de « du Noüy », d'une phase à une autre. De cette manière, nous avons pu étudier le comportement à l'interface des objets présents en solution et interpréter les observations macroscopiques précédemment exposées.

La Figure 64 présente l'évolution de la tension interfaciale dodécane - solution aqueuse en fonction du temps pour différentes valeurs du pH du système, différents rapports K et différentes concentrations initiales en zirconium.

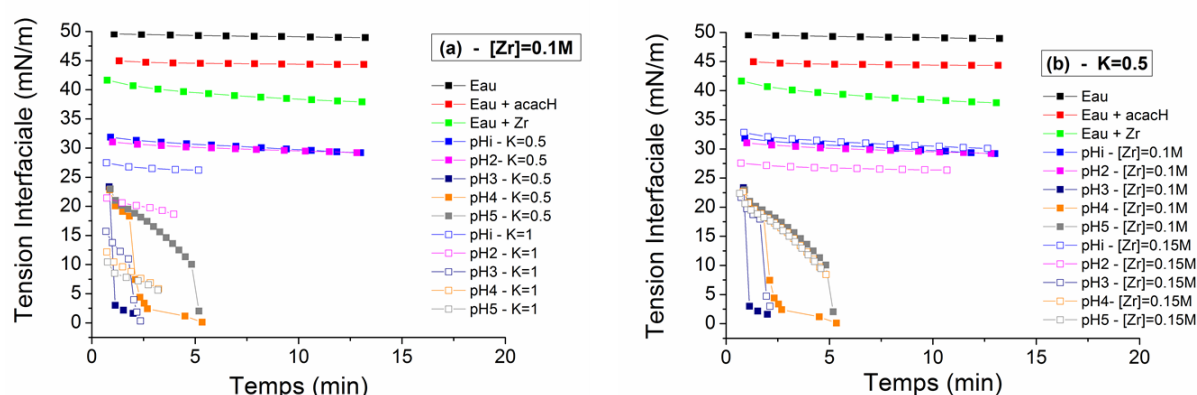


Figure 64 : Evolution de la tension interfaciale dynamique entre le dodécane et l'eau à différents pH. (a) Effet de la quantité d'acétylacétone pour  $[Zr] = 0.1M$  et (b) Effet de la concentration en précurseur pour  $K = 0.5$

### 1.3.1 Impact du pH du système

Au regard de la Figure 64, on observe que, pour les trois systèmes étudiés (et quelle que soit la valeur de K ou la concentration initiale en zirconium), la valeur de la tension interfaciale phase aqueuse/dodécane évolue en fonction du temps de manière similaire lors de l'augmentation du pH. Tout d'abord, nous avons mesuré la tension à l'interface eau pure/dodécane égale à 49 mN.m<sup>-1</sup>. Cette valeur est proche de celle rapportée dans la littérature, c'est-à-dire 53 mN.m<sup>-1</sup> [145], et valide de cette manière le protocole de mesure mis au point (voir Chapitre 2.II.3).

L'ajout de nitrate de zirconyle ou d'acacH « seul » au système dodécane-eau ne modifie que très peu cette valeur, on passe alors à 38 mN.m<sup>-1</sup> et 44.3 mN.m<sup>-1</sup> respectivement ( $\pm 0.1mN.m^{-1}$ ), sans variation au cours du temps. L'équilibre auquel ont été déterminées ces valeurs est atteint très rapidement. En effet, les tétramères cycliques formés  $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$  (après dissolution du nitrate de zirconyle) et l'acacH sont sous forme moléculaire en solution. Ces « objets » sont de très petite taille et leurs cinétiques d'adsorption sont très rapides, ce qui permet d'atteindre l'équilibre presque immédiatement. Il est intéressant de noter que lorsque le nitrate de zirconyle et l'acacH

sont introduits ensemble en solution, la valeur de la tension interfaciale est nettement plus faible que celle mesurée sur les systèmes (eau+nitrate de zirconyle)/dodécane ou (eau+acacH)/dodécane. Cette valeur est par exemple de  $29.2 \text{ mN.m}^{-1}$  ( $\pm 0.1 \text{ mN.m}^{-1}$ ) pour le système  $\{[\text{Zr}]=0.1\text{M}, K = 0.5, \text{pH}_{\text{initial}}\}$ , comparée à  $38 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $44.3 \text{ mN.m}^{-1}$  ( $\pm 0.1 \text{ mN.m}^{-1}$ ) pour les systèmes ne contenant que l'une ou l'autre des espèces. Ceci peut s'expliquer par la formation spontanée de complexes acacH/Zr ayant déjà une influence, non significative, sur la tension interfaciale mais ne permettant pas la stabilisation d'une émulsion.

Lorsque l'on augmente progressivement le pH de la solution aqueuse, en présence à la fois d'acacH et de nitrate de zirconyle, on observe que l'équilibre de mesure de la tension interfaciale n'est atteint qu'après plusieurs minutes. Les cinétiques d'adsorption sont plus lentes, ce qui indique que les objets adsorbés à l'interface solution aqueuse-dodécane grossissent et par conséquent que leur mobilité au sein de la phase aqueuse diminue. De plus, on remarque que plus le pH est élevé et plus la tension interfaciale diminue. Ces observations confirment l'adsorption des particules colloïdales à l'interface après leur formation, ce qui fait baisser de façon drastique la tension interfaciale entre la phase aqueuse et le dodécane. Ces résultats sont bien en accord avec les différents états macroscopiques observés dans les diagrammes indicatifs (voir Figure 62).

A partir de  $\text{pH} = 3$ , on observe l'apparition d'une brusque chute de la tension interfaciale en fonction du temps qui s'effectue avant la stabilisation à la valeur finale. Cette importante diminution provient de l'adsorption de gros clusters de particules solides directement à l'interface phase aqueuse-huile. En pratique, le déplacement d'une phase à une autre de l'anneau de du Noüy engendre la formation d'un film au centre de l'anneau qui va alors permettre la mesure. Cependant, lorsque la tension interfaciale chute trop brutalement, on observe une rupture de ce film et c'est pourquoi les très faibles valeurs sont difficilement mesurables de manière précise par cette méthode. Nous pouvons seulement considérer que la valeur finale est de quelques  $\text{mN.m}^{-1}$ , voire très proche de 0. Ces faibles valeurs expliquent ainsi la grande stabilité des émulsions huile-dans-eau formées. Il est intéressant de noter que plus le pH du sol est élevé et plus la brusque diminution de la tension interfaciale intervient tard. En effet, des plus gros clusters sont présents à pH élevé et, leur mobilité au sein du système étant moindre, ces clusters mettent plus de temps à atteindre l'interface pour s'y adsorber.

### ***1.3.2 Influence de la concentration initiale en précurseur :***

La Figure 64b compare les évolutions de tension interfaciale à différents pH pour deux concentrations initiales différentes en nitrate de zirconyle ( $[\text{Zr}]=0.1\text{M}$  et  $[\text{Zr}]=0.15\text{M}$ ) et pour le même rapport  $K=0.5$ . A faible pH, les deux systèmes se comportent de manière similaire. Mais, à  $\text{pH}>3$ , avec l'apparition de clusters de particules, on observe, pour le système plus concentré en

zirconium, un décalage vers les temps plus longs de la diminution brusque de la tension interfaciale. En effet, comme décrit précédemment (voir Chapitre 3.I), le système le plus concentré a tendance à s'agréger à pH plus faible que le système moins concentré. Les clusters formés sont donc, à même pH, plus agrégés et leur mobilité au sein de la phase aqueuse se réduit.

### ***1.3.3 Influence du ratio $K = [acacH]/[Zr]$ :***

L'augmentation du ratio  $K$  permet une meilleure stabilisation des colloïdes, l'agrégation des particules s'en trouve de cette manière fortement ralentie. La Figure 64a montre la différence d'évolution de tension interfaciale à différents pH pour deux systèmes de concentration initiale en précurseur constante ( $[Zr] = 0.1M$ ) mais l'un avec un ratio de  $K=0.5$  et le second avec  $K=1$ . On observe dans un premier temps que la diminution de la tension interfaciale est plus continue et moins brusque pour le rapport  $K=1$  comparé au rapport  $K=0.5$ . En effet, pour  $K=1$ , on a présence au sein de la phase aqueuse de particules colloïdales non agrégées (au contraire d'un système avec  $K=0.5$  où l'agrégation des particules va engendrer la formation de clusters plus gros et plus polydisperses), et c'est pourquoi leur adsorption à l'interface phase aqueuse-huile se fait de manière plus continue.

De plus, les valeurs de tension interfaciale, plus faibles dans le cas du système  $K=1$ , sont en accord avec les diagrammes indicatifs réalisés précédemment (voir Figure 62), les zones de stabilité des émulsions étant plus étendues dans le cas où  $K=1$  que dans celui où  $K=0.5$ . Comme le système est composé de particules moins agrégées pour  $K=1$ , la surface développée disponible pour stabiliser l'émulsion est plus importante et un meilleur recouvrement des gouttelettes d'huile par les colloïdes est possible.

Pour conclure quant à l'influence de la quantité de complexant ajoutée, on considère que, malgré le fait que les plus gros colloïdes (ici les agrégats de particules) sont connus pour mieux stabiliser les émulsions, l'importante surface développée pour le système où  $K=1$  permet de compenser l'agrégation qui se produit pour le système où  $K=0.5$ .

## **1.4 Evolution de la taille des gouttelettes d'huile**

La dernière partie de cette étude est une caractérisation par microscopie optique de la taille, de la distribution et de l'évolution des gouttelettes de dodécane en fonction des différents paramètres physico-chimiques du système. La variation de certains paramètres devrait permettre l'observation d'un phénomène propre aux émulsions de Pickering : la coalescence limitée [26, 27]. En effet, en présence d'une faible quantité de particules stabilisant l'émulsion, les gouttelettes peuvent

coalescer jusqu'à minimiser l'aire interfaciale entre les phases aqueuse et huileuse. Cette coalescence s'accompagne alors d'une augmentation de la taille des gouttelettes ainsi que d'un affinement de leur distribution de taille pouvant même théoriquement aboutir à l'obtention d'un système parfaitement monodisperse [146]. Ce phénomène peut s'observer simplement par microscopie optique.

Quatre paramètres physico-chimiques ont été choisis afin d'étudier leur impact sur la taille des gouttelettes d'huile :

- la concentration initiale en zirconium : le système  $Zr0.1K0.5$  a été dilué dix fois ( $[Zr]=0.01M$ ) afin de diminuer significativement la quantité de particules, et donc de clusters de particules, au sein de la phase aqueuse.
- la valeur du pH initial de la phase aqueuse, permettant de faire varier la formation et l'agrégation des particules solides au sein du sol initial.
- le vieillissement de l'émulsion, afin de pouvoir observer la réalisation du phénomène de coalescence limitée au cours du temps.
- la fraction volumique en huile, dans le but de modifier l'aire interfaciale solution aqueuse – dodécane par rapport à la quantité de particules solides.

Chaque observation au microscope optique a été effectuée sur des échantillons tirés de la zone « émulsion » des systèmes. Les Figure 66 à 68 présentent les clichés réalisés et le Tableau 7 donne une étude statistique du diamètre des gouttelettes (effectuée sur environ cent gouttelettes par système).

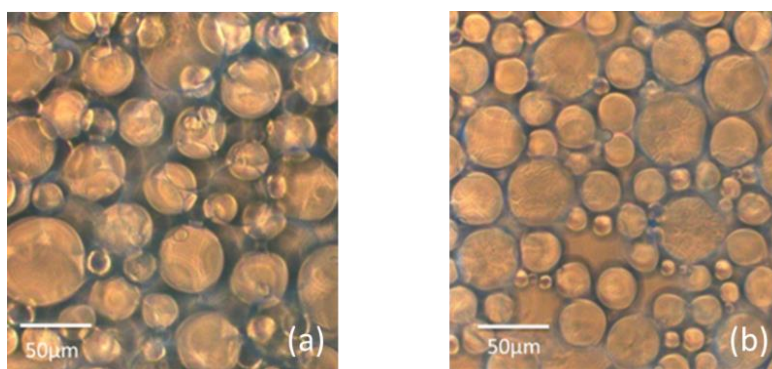


Figure 65 : Influence du vieillissement : (a)  $t=0$  (b)  $t=5$  jours. Images réalisées par microscopie optique du système  $[Zr]=0.1M$ ,  $K=0.5$ ,  $f_{vol}(dodecane)=0.4$ ,  $pH_{sol}=4$ .

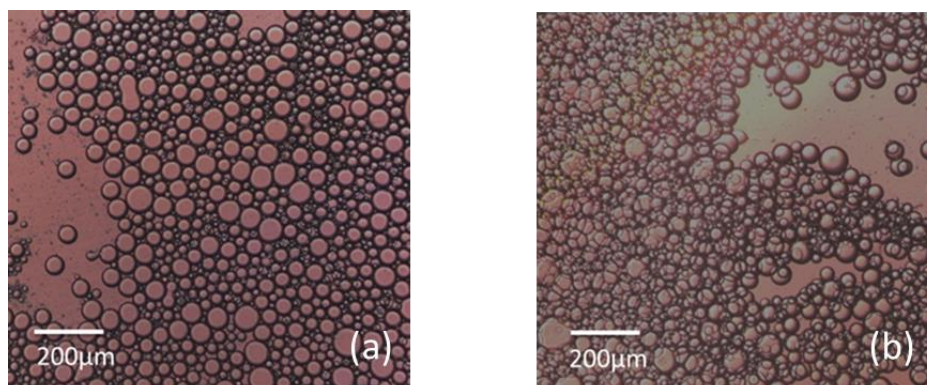


Figure 66 : Influence du pH du sol : (a)  $pH_{sol}=3$  (b)  $pH_{sol}=5$ . Images réalisées par microscopie optique du système  $[Zr]=0.1M$ ,  $K=0.5$ ,  $f_{vol}(dodecane)=0.4$ .

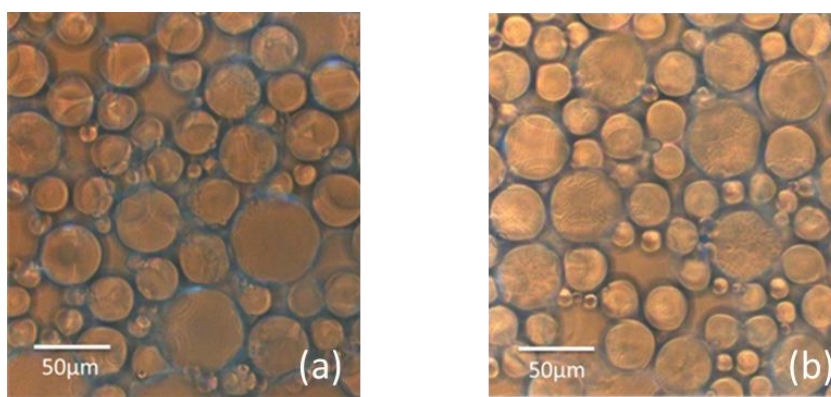


Figure 67 : Influence de la concentration initiale en zirconium : (a)  $[Zr]=0.01M$  (b)  $[Zr]=0.1M$ . Images réalisées par microscopie optique du système  $K=0.5$ ,  $f_{vol}(dodecane)=0.4$ ,  $pH_{sol}=4$ .

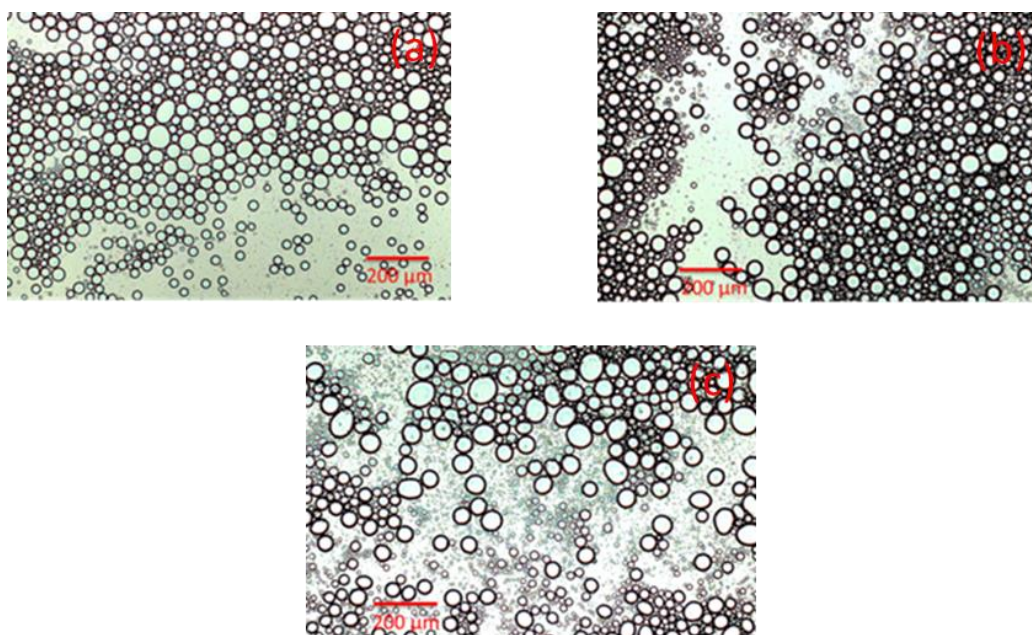


Figure 68 : Influence de la fraction volumique en huile : (a)  $f_{vol}(dodecane)=0.4$  (b)  $f_{vol}(dodecane)=0.6$  (c)  $f_{vol}(dodecane)=0.8$ . Images réalisées par microscopie optique du système  $[Zr]=0.1M$ ,  $K=0.5$ ,  $pH_{sol}=4$ .

| Echantillon         | Influence du temps |             | Influence du pH      |                      | Influence de [Zr] |           | Influence de $f_{vol}(\text{dodécane})$ |                       |                       |
|---------------------|--------------------|-------------|----------------------|----------------------|-------------------|-----------|-----------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                     | t = 0              | t = 5 jours | pH <sub>sol</sub> =3 | pH <sub>sol</sub> =5 | [Zr]=0.01M        | [Zr]=0.1M | f <sub>vol</sub> =0.4                   | f <sub>vol</sub> =0.6 | f <sub>vol</sub> =0.8 |
| Diamètre moyen (μm) | 42                 | 44          | 44                   | 46                   | 45                | 42        | 40                                      | 41                    | 46                    |
| Ecart-type (μm)     | 10                 | 9           | 12                   | 12                   | 10                | 9         | 11                                      | 9                     | 12                    |

Tableau 7 : Analyse statistique de la taille des gouttelettes d'émulsion à partir des images réalisées par microscopie optique

Il apparaît, dans tous les cas étudiés, que les différentes émulsions sont composées de gouttelettes très polydisperses avec une gamme de taille comprise entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres. Aucune évolution significative de leur taille et de leur distribution n'est observée quels que soient les différents paramètres expérimentaux étudiés (temps, pH, concentration en zirconium, fraction volumique en huile). Ces résultats montrent que les modifications de la nature physico-chimique du sol et de la fraction volumique en huile n'ont pas ou très peu d'impact sur la morphologie de l'émulsion. La variation de ces paramètres a ainsi un impact surtout sur l'aspect macroscopique du système avec la formation d'une ou plusieurs phases et non sur la taille et la distribution de taille des gouttelettes d'huile constitutive de l'émulsion.

Des clusters de gouttelettes sont observés et le système semble figé, ne permettant pas le déclenchement du phénomène de coalescence limitée. Cette fixation peut s'expliquer par un effet de pontage qui pourrait avoir lieu entre les gouttelettes [147]. En effet, nous avons montré que les particules de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ , composant le sol ont tendance à s'agréger plus ou moins rapidement (en fonction des paramètres physico-chimiques du système) ce qui favorise le pontage entre les gouttelettes, que l'on peut également assimiler à un phénomène précoce de gélification, malgré les précautions prises à ce sujet (voir Chapitre 4.1.1). Ainsi, l'apparition d'une gélification pour des sols qui, en l'absence d'huile, ont une cinétique de gélification quasi-infinie s'expliquerait par un effet de confinement du sol entre les gouttelettes entraînant une diminution de l'enthalpie de nucléation-croissance à l'interface phase aqueuse-huile et favorisant alors la transition sol-gel. Nous pouvons donc conclure quant à la stabilisation de l'émulsion par synergisme entre l'adsorption de clusters de particules colloïdales à l'interface eau-huile et un procédé sol-gel rigidifiant l'interface des gouttelettes.

En couplant cette étude au phénomène gélification colloïdale, la formation d'un réseau de zircon amorphe autour des gouttelettes de l'émulsion peut être considérée comme précurseur de zircon cristallisé poreuse. La réalisation d'un tel matériau est le thème central de la partie suivante.

## II. Synthèse de Zircon poreuse à partir d'émulsion de Pickering

L'émulsion stabilisée par des clusters colloïdaux à base de zirconium décrite dans la partie précédente peut agir comme précurseur pour l'obtention de zircon poreuse, sous forme de poudre ou de monolithe. Pour ce faire, la gélification du système, la consolidation du réseau tridimensionnel et enfin l'élimination de l'huile (agissant comme un template) est nécessaire.

### II.1 Définition du système d'étude

#### *Sol précurseur*

Afin de simplifier l'étude à partir des connaissances acquises dans les précédents chapitres, différents paramètres physico-chimiques d'un sol précurseur ont été fixés :

- La concentration en précurseur de zirconium au sein de la solution initiale est fixée à 0.15M.
- Le rapport  $K = n_{\text{acacH}}/n_{\text{Zr}}$  est imposé à 0.5.
- $\text{pH}_{\text{sol}} \approx 5.6$  afin d'assurer un temps de gélification relativement rapide

Ces différentes valeurs vont ainsi permettre au système de gélifier dans un temps assez court. On peut noter que l'influence de chacun de ces paramètres pourrait être étudiée séparément en marge de ces travaux de thèse.

#### *Traitement thermique*

Différentes étapes thermiques sont réalisées sur l'émulsion afin d'obtenir une zircon poreuse :

- Une phase de séchage à 40°C de plusieurs jours est tout d'abord effectuée dans le but d'évaporer lentement l'eau de la phase aqueuse de l'émulsion et dans le même temps de consolider le réseau composé des clusters colloïdaux de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ . Lors de cette phase de séchage, on observe macroscopiquement une rétraction importante du gel monolithique, accompagnée de l'expulsion d'un volume conséquent d'huile. La quantité finale d'huile présente au sein du gel séché est principalement dépendante du taux d'évaporation de l'eau lors de cette étape de séchage et de la tenue mécanique des murs du réseau tridimensionnel. C'est pourquoi, à concentration en précurseur constante, une plus grande

quantité d'huile est expulsée pour des fractions volumiques en huile importantes et inversement pour des fractions volumiques en huile plus faibles. Différentes expériences ont ainsi montré que la quantité d'huile introduite lors de la synthèse de l'émulsion ne possède aucune influence significative sur la porosité du matériau final. On fixe finalement  $f_{vol}(\text{dodécane})=0.4$  pour la suite de cette étude.

- Une seconde phase de séchage permet ensuite l'élimination de la phase huile de l'émulsion. Cette étape consiste en un long palier de plusieurs heures à 150°C ( $T_{eb}(\text{dodécane})=216^\circ\text{C}$ ) et permet d'éliminer un maximum d'huile restant au sein du gel séché avant calcination tout en évitant son auto-inflammation ( $T_{auto}(\text{dodécane})=200^\circ\text{C}$ ). L'élimination de la phase organique peut également être réalisée à l'aide d'un extracteur de soxhlet utilisant comme extractant du tétrahydrofurane (THF) (qui permet la solubilisation du dodécane) pendant 48h.
- Finalement, une étape de calcination à une température supérieure ou égale à 400°C est réalisée. Cette dernière étape va permettre de conférer aux murs du matériau une tenue mécanique suffisante pour définir sa porosité mais également de cristalliser la zircone en fonction de la température de calcination (voir Chapitre 3.II).

### **Conclusion**

Le système d'étude utilisé pour la synthèse de zircone poreuse à partir d'une émulsion est le suivant :

- La composition du sol initial est ( $\{[\text{Zr}]=0.15\text{M}, \text{K}=0.5, \text{pH}_{sol}\approx 5.6\}$ )
- la fraction volumique en dodécane est fixée à 0.4 ( $f_{vol}(\text{dodécane})=0.4$ )

Les effets du **mode de cisaillement de l'émulsion** et de la **température de calcination du système** ont alors été mis en relation avec les propriétés du matériau final (porosité, morphologie).

## **II.2 Influence du mode de cisaillement**

Le mode de cisaillement est un point clé concernant la maîtrise de la porosité finale du matériau. En effet, la taille des gouttelettes d'huile (et donc par conséquent la taille finale des pores) va dépendre de la manière dont a été réalisée l'émulsion. Afin d'observer cette évolution, nous avons fait varier le mode d'émulsification de deux manières :

- Tout d'abord, nous avons utilisé différentes vitesses de rotation du rotor de l'Ultra-Turrax : 10.000 tours/min, 13.000 tours/min et 20.000 tours/min (on note qu'aucune émulsion

suffisamment stable n'a été obtenue pour des vitesses de cisaillement inférieures à 10.000 tours/min).

- Dans un deuxième temps, nous avons effectué un cisaillement beaucoup plus intense à l'aide d'ultrasons grâce l'utilisation d'une sonotrode en lieu et place de l'Ultra-Turrax.

On note ici que la durée de cisaillement du système a été maintenue constante, de l'ordre de quelques minutes. Pour simplifier les notations dans la suite de cette partie, les matériaux obtenus (après calcination) sont dorénavant désignés de la manière suivante :

| Mode de cisaillement | Ultra-Turrax                |                             |                             | Sonotrode                |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Vitesse de rotation  | 10.000 tour/min             | 13.000 tour/min             | 20.000 tour/min             | /                        |
| Nom échantillon      | <b>ZrO<sub>2</sub>_UT10</b> | <b>ZrO<sub>2</sub>_UT13</b> | <b>ZrO<sub>2</sub>_UT20</b> | <b>ZrO<sub>2</sub>_S</b> |

Tableau 8 : Dénomination des échantillons en fonction du mode de synthèse

Pour l'ensemble de ces échantillons, le traitement thermique utilisé pour cette étude comparative de l'effet de cisaillement est une étape de séchage à 40°C pendant une semaine , suivi d'une étape de séchage à 150°C pendant 24 heures et d'une étape de calcination à 600°C pendant deux heures avec une rampe de montée en température de 10°C/min.

### II.2.1 Effet de la vitesse de cisaillement par Ultra-Turrax

La Figure 69 présente des images réalisées par microscopie optique d'une émulsion cisailée par Ultra-Turrax à 13.000 tour/min et 20.000 tour/min à partir du système décrit précédemment.

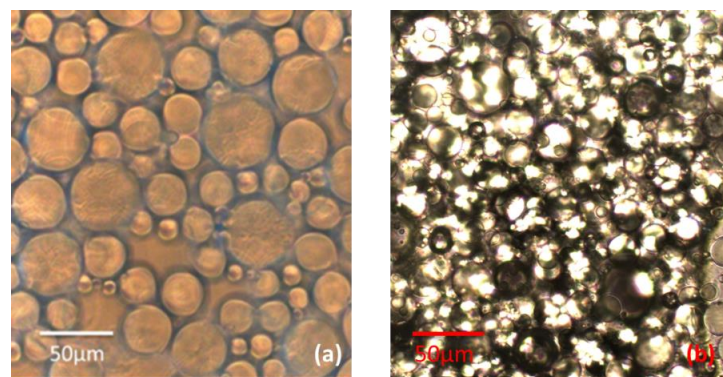


Figure 69 : Influence de la vitesse de cisaillement sur la taille des gouttelettes d'une émulsion obtenue à partir d'un sol {[Zr]=0.1M, K=0.5, pH<sub>sol</sub>=4} avec une quantité de dodécane telle que  $f_{vol}(\text{dodécane})=0.4$  et cisailé à l'Ultra-Turrax à (a) 13.000 tours/min et (b) 20.000 tours/min

En accord avec la littérature [134, 148], on observe une diminution de la taille des gouttelettes d'huile lorsque la vitesse (et donc le taux) de cisaillement augmente.

La Figure 70 présente les clichés de microscopie électronique à balayage obtenus sur des échantillons calcinés et issus d'émulsions réalisées avec des vitesses de rotation de 10.000, 13.000 et 20.000 tours/min. Les matériaux obtenus sont poreux. Il est donc intéressant de relier la porosité de ces matériaux avec les tailles des gouttelettes d'huile de l'émulsion initiale. En effet ces gouttelettes agissent comme des « templates » et donc ces deux évolutions vont être liées entre elles.

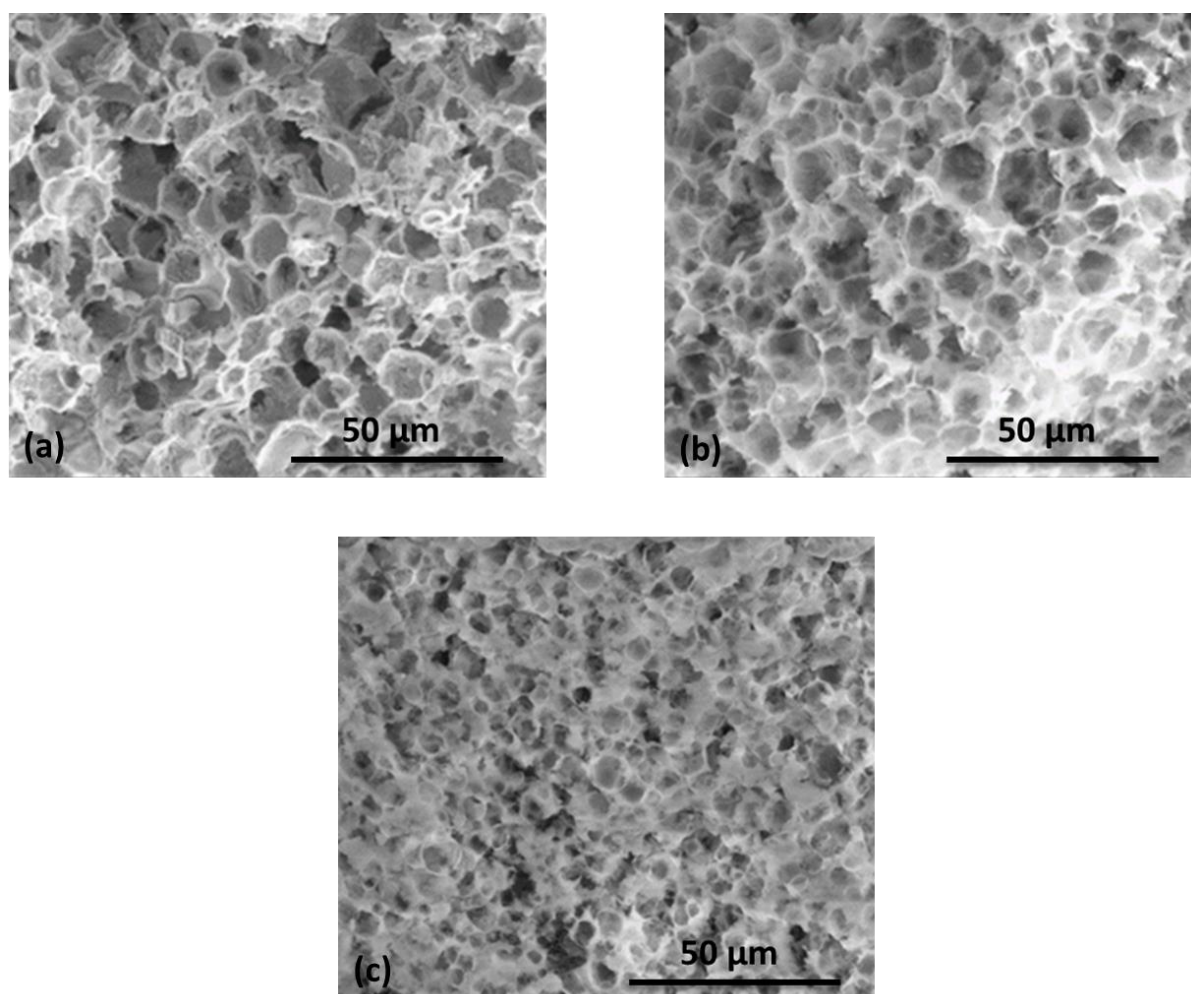


Figure 70 : Image MEB des échantillons suivants calcinés à 600°C : (a)  $\text{ZrO}_2\text{\_UT10}$  (b)  $\text{ZrO}_2\text{\_UT13}$  (c)  $\text{ZrO}_2\text{\_UT20}$

Le Tableau 9 résume les différentes valeurs de taille de pores mesurées grâce à une étude statistique réalisée à partir des clichés MEB de la Figure 70.

| Echantillon                   | ZrO <sub>2</sub> _UT10 | ZrO <sub>2</sub> _UT13 | ZrO <sub>2</sub> _UT20 |
|-------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Diamètre moyen des pores (μm) | 13.0                   | 13.2                   | 6.2                    |
| Ecart-type (μm)               | 1.3                    | 1.2                    | 1.2                    |

Tableau 9 : Gammes de tailles de pores obtenues en fonction du cisaillement et mesurées à partir d'images

MEB

Dans un premier temps, on ne remarque aucune différence significative entre les échantillons obtenus suite à un cisaillement à 10.000 et 13.000 tours/min (environ 13 μm), ces vitesses étant trop proches pour pouvoir distinguer une éventuelle influence sur la morphologie du matériau final. Cependant, on observe que pour une vitesse de cisaillement de 20.000 tours/min, la taille moyenne des pores au sein du matériau diminue fortement (6.2 μm). Ce résultat est en accord avec les observations réalisés sur les émulsions (Figure 69) qui montre qu'avec une augmentation du taux de cisaillement la taille des gouttelettes initialement formées est en moyenne plus petite.

De plus, on remarque que la distribution de taille de pores est relativement large. En effet, comme décrit dans la partie précédente, un cisaillement à l'Ultra-Turrax entraîne la formation d'émulsions très polydisperses. De plus, le pH du sol a été fixé tel que le système puisse gélifier, et donc se figer, rapidement. Cela explique cette grande distribution de taille de pores au sein du matériau, la coalescence limitée des gouttelettes d'huile n'ayant alors pas lieu.

Finalement, on observe que la taille moyenne des pores du matériau est beaucoup plus petite que celle des gouttelettes initialement présentes dans l'émulsion. En effet, pour un matériau ZrO<sub>2</sub>\_UT13 calciné à 600°C (voir Figure 70b), la taille moyenne des pores est d'environ 13 μm alors que les gouttelettes présentes au sein de l'émulsion initiale possèdent un diamètre d'environ 45 μm (voir Chapitre 4.1.4). Ce phénomène s'explique par l'importante rétraction du réseau tridimensionnel lors de la première phase de séchage engendrant une expulsion d'huile conséquente. La coalescence limitée étant alors impossible due au phénomène de gélification rapide, c'est donc la taille générale des pores du système qui diminue lors de l'évaporation du solvant (l'eau).

## II.2.2 Cisaillement par sonification

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'effet d'un cisaillement de l'émulsion par sonification. Ce taux de cisaillement très important entraîne la formation de gouttelettes extrêmement petites et la taille des pores du matériau final va s'en trouver significativement affectée (voir Figure 71). Les matériaux obtenus par cette voie ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage. On

distingue alors des pores de quelques nanomètres de diamètre jusqu'à un maximum d'approximativement 500 nm. Des mesures d'adsorption-désorption d'azote ont également été réalisées et, grâce à la méthode BJH, on observe que la gamme de tailles de pores présents au sein du matériau débute à environ 15 nm (Figure 72). On peut ainsi considérer ce matériau à la fois méso et macroporeux [109]. On note finalement que les tailles de pores sont toujours très polydisperses.

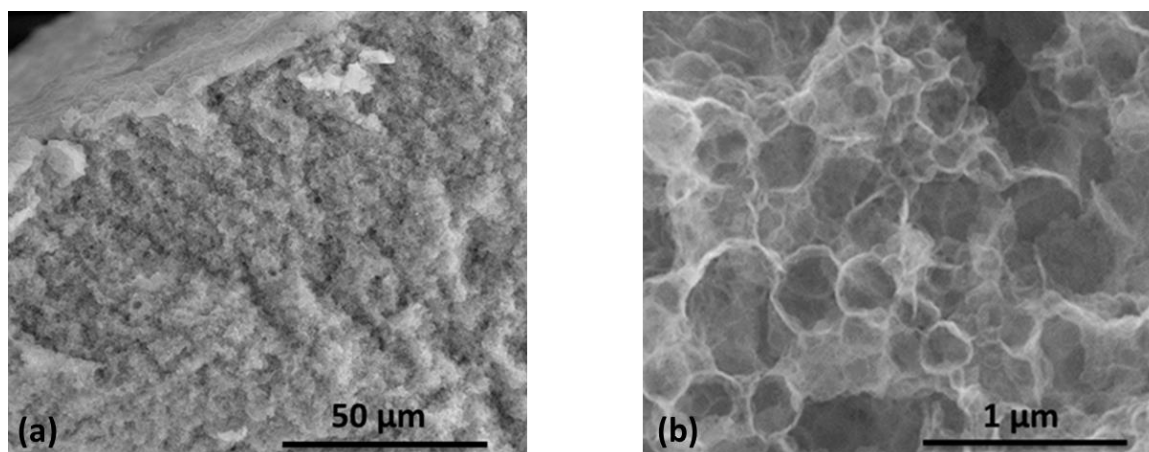


Figure 71 : Images MEB de  $ZrO_2\_S$  calciné à 600°C à deux grossissements différents

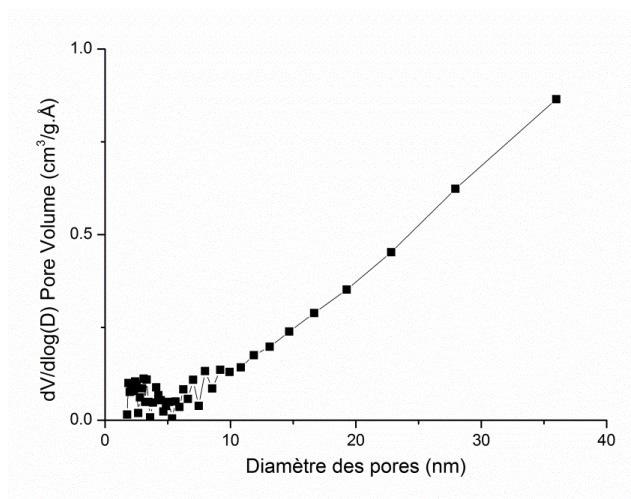


Figure 72 : Courbe BJH d'adsorption de  $ZrO_2\_S$  calciné à 600°C

### II.3 Effet des étapes de traitement thermique

L'effet des différentes étapes du traitement thermique sur les propriétés du matériau final sont décrites au cours de cette partie. On rappelle ici que le système de référence utilisé est un sol ayant les caractéristiques suivantes :  $[Zr]=0.15M$  avec  $K=n_{acacH}/n_{Zr}$  à  $pH \approx 5.6$  et dans lequel est ajouté du

dodécane tel que  $f_{vol}(\text{dodécane}) = 0.4$ . Le traitement thermique est alors divisé en trois étapes. Les deux premières, séchage et élimination du template, ont été fixées précédemment et sont brièvement rappelées puis, l'effet de la calcination sur la structure finale du matériau est étudiée.

### ***II.3.1 Etape de séchage à 40°C***

Une étape de plusieurs jours à 40°C a été dans un premier temps été réalisée. Cette étape a pour objectif d'une part la consolidation du réseau à base de zirconium précurseur du matériau final poreux (en augmentant sa tenue mécanique) ainsi que l'évaporation de l'eau de la phase aqueuse de l'émulsion. Cette étape se doit d'être lente et progressive afin d'éviter tout effondrement des murs du système. Elle s'accompagne d'une importante rétraction du réseau (due à l'évaporation d'une grande quantité d'eau) combinée à une significative expulsion d'huile.

### ***II.3.2 Etape d'élimination de l'huile***

Les gouttelettes d'huile, agissant comme un template, vont permettre la formation de porosité au sein du matériau. Une étape d'élimination de cette phase organique est par conséquent nécessaire. Cette élimination peut se faire soit thermiquement soit par lavage à l'aide d'un soxhlet. Cette dernière permet une élimination « douce » de l'huile restante avant l'étape de calcination et donc d'éviter d'éventuelles réactions d'auto-inflammation du dodécane ( $T_{\text{auto}}(\text{dodécane})=200^\circ\text{C}$ ). Dans le cas d'un séchage thermique une étape de 24h à 150°C est réalisée afin d'éliminer une quantité maximum de dodécane avant la calcination.

### ***II.3.3 Etape de calcination***

L'étape de calcination est finalement réalisée pour consolider le mur du matériau final et définir la structure cristalline du matériau. En effet, la zircone est un matériau polymorphe dont la structure cristallographique finale est majoritairement dépendante du traitement thermique final (voir Chapitre 3.II). Chacune des émulsions séchées a ainsi été calcinée entre 400°C et 1000°C (montée en 10°C/min et palier de température de 2h) dans le but de synthétiser des matériaux en phase pure tétragonale et monoclinique.

### ***ZrO<sub>2</sub> après cisaillement par Ultra-Turrax***

Conformément aux études précédentes, la phase tétragonale pure a pu être obtenue pour des températures de calcination basses (de l'ordre de 400°C) alors que la phase monoclinique a été formée à des températures de calcination plus élevées (environ 1000°C). Des mélanges de phases ont été synthétisés pour des températures intermédiaires. On note que, quelle que soit la vitesse de cisaillement appliquée (10.000 tours/min, 13.000 tours/min et 20.000 tours/min) et donc la

taille des macropores du matériau, aucun effet significatif du traitement thermique sur la porosité finale n'a été observé.

### ***ZrO<sub>2</sub> après cisaillement par sonotrode***

Concernant la relation entre structure cristallographique et température de calcination, les échantillons synthétisés à partir de la sonotrode présentent le même comportement que ceux obtenus après cisaillement à l'Ultra-Turrax. C'est donc logiquement la température de calcination qui pilote la nature cristallographique du matériau final et non la morphologie initiale de l'émulsion.

Cependant, concernant la porosité finale du matériau, ces échantillons sont amenés à être plus sensibles au frittage dû à la faible épaisseur de leurs murs et, par conséquent, leur porosité peut s'en trouver dégradée pour des températures de calcination trop importantes.

Ainsi, la Figure 73 présente deux clichés réalisés par microscopie électronique à balayage de cette zircone méso-macroporeuse obtenue après des traitements thermiques à 600 et 1000°C.

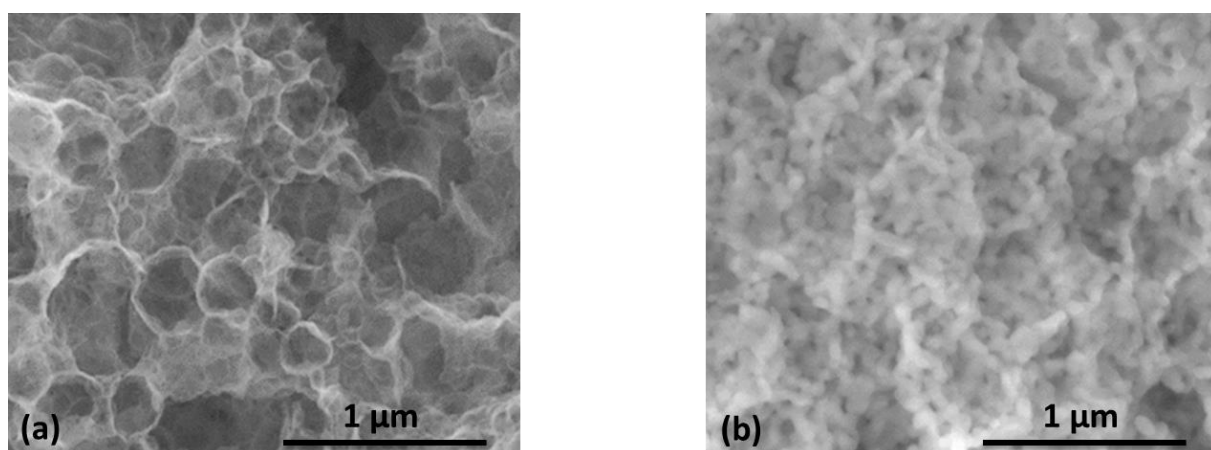


Figure 73 : Images MEB de zircone ZrO<sub>2</sub>\_S calcinée à (a) 600°C et (b) 1000°C

On observe clairement sur ces clichés qu'une augmentation de la température de calcination à 1000°C entraîne une importante dégradation de la porosité au sein du matériau. En effet, pour une température de calcination de 1000°C, la taille des grains devenant de l'ordre de grandeur de celle des plus petits pores (*i.e.* 15-100 nm), le réseau poreux se dégrade et on ne distingue plus que l'empreinte restante des pores les plus gros ( $\approx 500$  nm). Cette perte de porosité est décrite dans la partie suivante grâce à une étude de la surface spécifique des matériaux. Par conséquent, la zircone méso-macroporeuse synthétisée à partir de la sonotrode ne pourra être obtenue que purement tétragonale ou selon un mélange de phase tétragonale-monoclinique. On note finalement qu'une

étude *in situ* du frittage serait intéressante à effectuer en vue d'une caractérisation plus précise de la dégradation de la porosité avec l'augmentation de la température.

## **II.4 Mesures de surfaces spécifiques : parallèle entre méthode BET et SAXS**

La surface spécifique des matériaux, inhérente à la taille de leurs pores, a été caractérisée d'une part par adsorption-désorption d'azote mais également par diffusion des rayons X aux petits angles en s'appuyant sur la loi de Porod. Cette loi permet de déterminer la surface spécifique des pores dans le cas de matériau à interface lisse. Une interface lisse se caractérise sur un spectre SAXS par une pente en  $q^{-4}$ . Grâce à un tracé de Porod ( $I \cdot q^4 = f(q)$ ) il est possible de définir une limite aux grands  $q$ , dite limite de Porod, qui va permettre une détermination de la surface spécifique du matériau (voir Chapitre 2.II.1).

Nous avons pu de cette manière caractériser l'influence du mode de cisaillement ainsi que de la température de calcination sur les propriétés des matériaux synthétisés et, finalement, comparer les résultats obtenus par adsorption-désorption d'azote et par SAXS.

### **II.4.1 Influence du mode de cisaillement**

La Figure 74 présente les courbes (SAXS et méthode BET) correspondant aux échantillons  $ZrO_2\_S$  (synthétisé à partir de la sonotrode) et  $ZrO_2\_UT13$  (synthétisé à partir de l'Ultra-Turrax à 13.000 tours/min) tous deux calcinés à 600°C pendant 2h. Pour rappel, ces deux échantillons ont subi un séchage préalable d'une semaine à 40°C puis de 24h à 150°C.

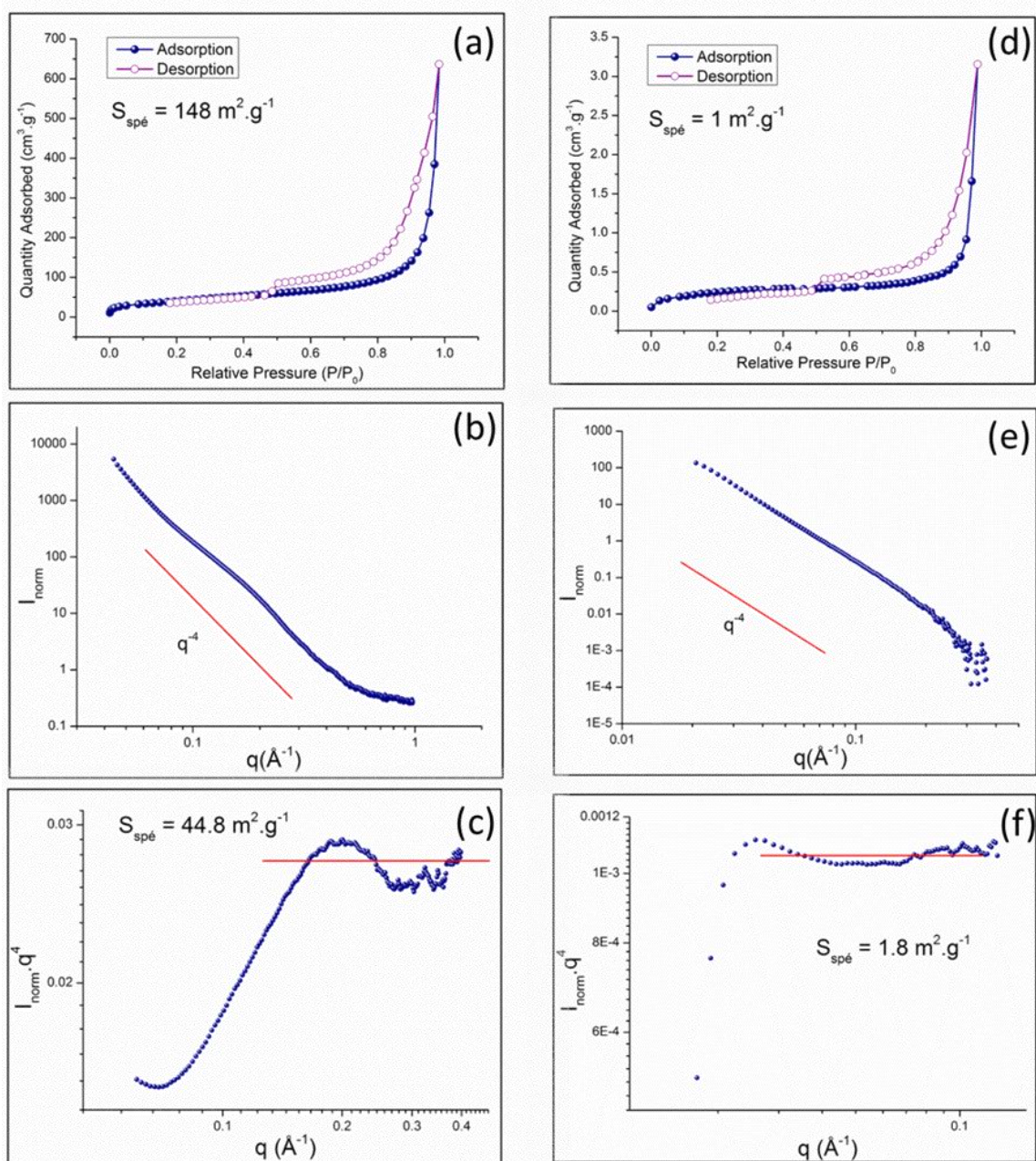


Figure 74 : Influence du mode de cisaillement sur la surface spécifique des matériaux  $ZrO_2\_S$  ((a) (b) (c)) et  $ZrO_2\_UT13$  ((d) (e) (f)) grâce à leurs isothermes d'adsorption-désorption d'azote ((a) et (d)) et leurs spectres SAXS ((b) et (e)) associés à leurs représentations de Porod ((c) et (f))

Les deux méthodes mènent à des résultats similaires.  $ZrO_2\_S$  possède une surface spécifique importante ( $148 \text{ m}^2/\text{g}$  par mesure BET) due à la faible taille de ses pores (*i.e.* 15-500 nm) (Figure 74a et 74c). Cette valeur de surface spécifique chute très nettement ( $1 \text{ m}^2/\text{g}$  par mesure BET) pour l'échantillon macroporeux  $ZrO_2\_UT13$  (Figure 74c et 74f). En effet, la présence de macropores seuls (*i.e.* environ  $13 \text{ }\mu\text{m}$  pour  $ZrO_2\_UT13$ ) au sein du matériau n'augmente pas significativement la surface spécifique au contraire de pores plus petits tels que les micro- ou mésopores (comme c'est

le cas pour  $\text{ZrO}_2\text{-S}$ ). On peut noter que, concernant les différents échantillons synthétisés à l'aide de l'Ultra-Turrax, une faible surface spécifique de quelques  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  a toujours été déterminée et ce, quelle que soit la vitesse de rotation du rotor appliquée.

#### ***II.4.2 Influence de la température de calcination***

Dans un deuxième temps, l'influence de la température de calcination sur la surface spécifique des matériaux a été caractérisée. Concernant les matériaux obtenus après cisaillement à l'Ultra-Turrax, aucun effet significatif n'a été observé. Les échantillons synthétisés à partir de la sonotrode sont cependant beaucoup plus sensibles à la température de calcination. La Figure 75 présente les courbes (SAXS et méthode BET) correspondant à deux échantillons  $\text{ZrO}_2\text{-S}$  (synthétisés à partir de la sonotrode) calcinés à 600°C et 1000°C pendant 2h. Pour rappel, ces deux échantillons ont subi un séchage préalable d'une semaine à 40°C puis de 24h à 150°C.

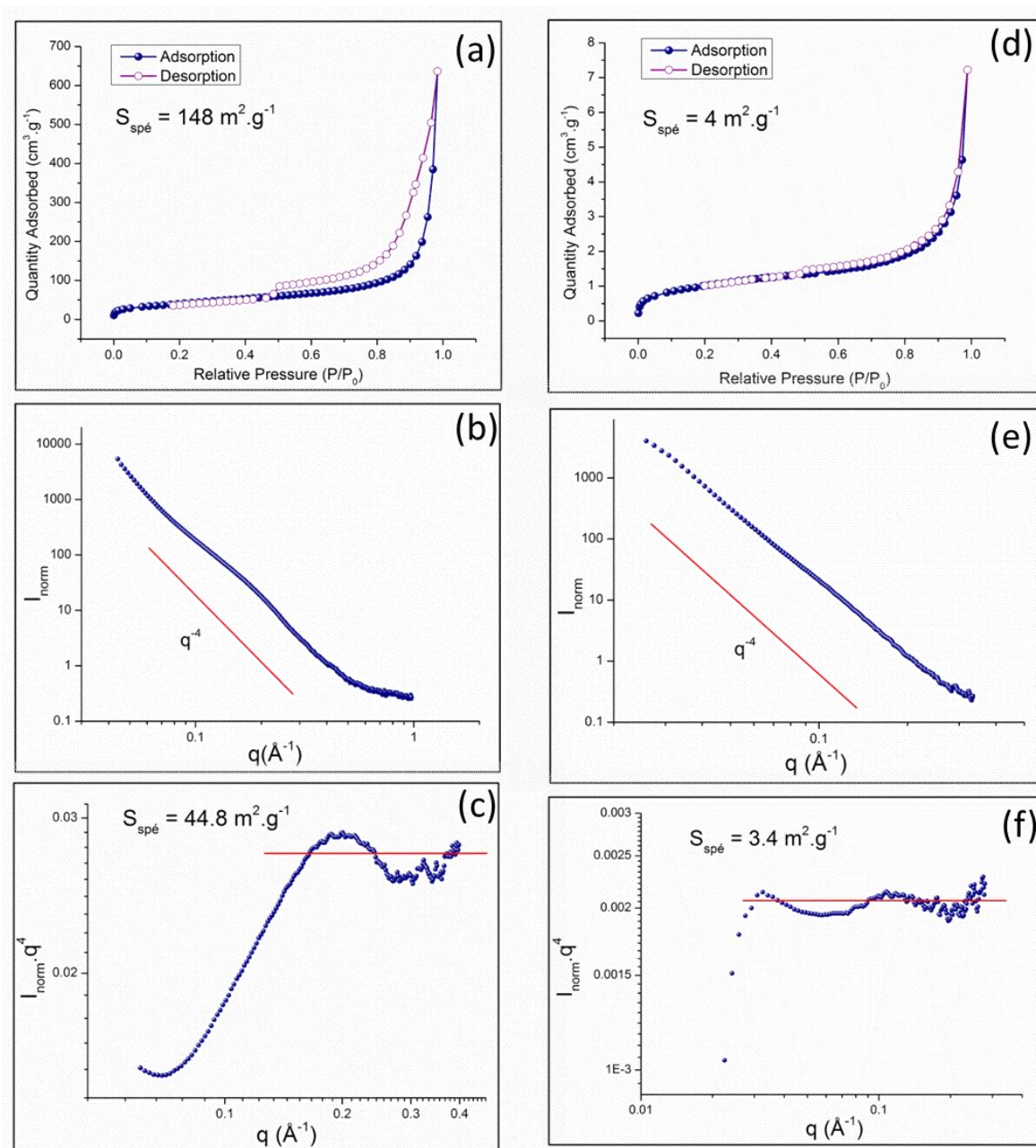


Figure 75 : Influence de la température de calcination sur la surface spécifique des matériaux  $\text{ZrO}_2\text{-S}$  calcinés à  $600^\circ\text{C}$  ((a) (b) (c)) et  $1000^\circ\text{C}$  ((d) (e) (f)) grâce à leurs isothermes d'adsorption-désorption d'azote ((a) et (d)) et leurs spectres SAXS ((b) et (e)) associés à leurs représentations de Porod ((c) et (f))

Ainsi, pour un traitement thermique de  $1000^\circ\text{C}$ , une importante chute de la surface spécifique est observée par rapport à un traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$ . En effet, dû à la faible épaisseur des murs du matériau, un phénomène de frittage a lieu pour des températures de calcination trop importantes (voir précédemment). Ce phénomène entraîne alors une dégradation significative de la structure poreuse et par conséquent une chute drastique de la surface spécifique du matériau.

### ***II.4.3 Conclusion quant à la concordance entre méthode BET et SAXS***

Deux techniques de caractérisation très différentes, adsorption-désorption d'azote et diffusion des rayons X aux petits angles, ont été utilisées afin de déterminer les surfaces spécifiques des échantillons de zircone poreuse synthétisés grâce à un template « émulsion ».

Ainsi, même si les valeurs exactes des surfaces spécifiques déterminées par ces techniques ne sont pas tout à fait similaires (notamment pour des surfaces spécifiques importantes), les ordres de grandeurs tout comme les évolutions observées sont cohérents et peuvent être considérés satisfaisants :

- La surface spécifique du matériau  $\text{ZrO}_2\text{-S}$  calciné à 600°C est beaucoup plus importante de celle du matériau  $\text{ZrO}_2\text{-UT13}$  calciné à cette même température (présence de pores plus petits).
- Cette surface spécifique chute drastiquement si la calcination est effectuée à trop haute température à cause d'un phénomène de frittage.

Finalement, grâce au couplage entre méthode BET et SAXS, nous pouvons affirmer qu'aucune porosité interne n'a été créée au cours du frittage. En effet, au contraire des techniques d'adsorption-désorption d'azote, la détermination de la surface spécifique par diffusion des rayons X aux petits angles peut permettre d'observer une éventuelle porosité interne (non ouverte). Or, après un traitement thermique à 1000°C, la surface spécifique déterminée par SAXS est très faible et de l'ordre de grandeur de celle déterminée par la méthode BET, ce qui démontre bien une absence de mésoporosité interne au sein du matériau fritté.

## **II.5 Obtention de monolithe de $\text{ZrO}_2$**

Le mode de synthèse de matériaux poreux décrit tout au long de cette partie peut mener à la formation d'un matériau monolithique si les différents paramètres étudiés précédemment sont optimisés.

### ***II.5.1 Optimisation du traitement thermique***

Comme décrit en amont, la phase de séchage de l'émulsion à 40°C entraîne une rétraction significative du réseau ainsi qu'une importante expulsion d'huile. Ainsi, afin de conserver la forme monolithique du gel après cette étape de séchage, il est nécessaire d'évacuer l'huile expulsée. Dans le cas contraire, le gel séché sera immergé dans l'huile expulsée et va se détériorer. Un système a donc été mis en place : l'émulsion est séchée sur papier filtre dans un moule percé pour permettre

l'évacuation de l'huile en excès à travers le papier filtre puis sa récupération dans un pilulier (voir Figure 76). L'écroulement du gel monolithique est de cette manière évité.

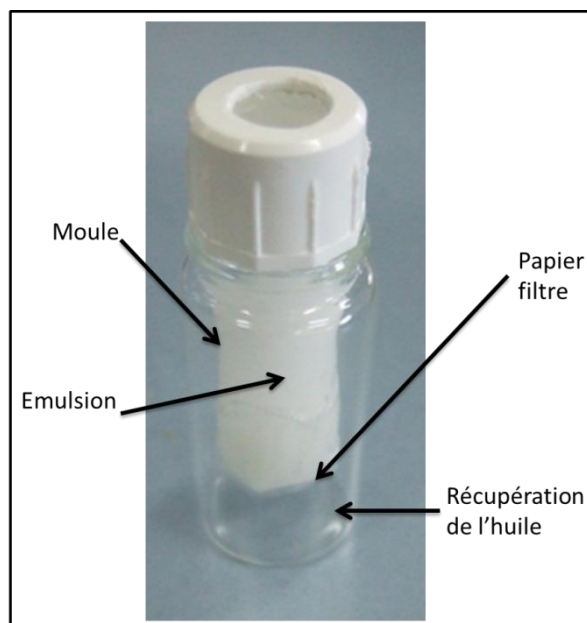


Figure 76 : Système utilisé pour l'évacuation de l'huile expulsée lors du séchage de l'émulsion

L'obtention d'un monolithe est ensuite conditionnée à la technique utilisée pour éliminer le template. En effet, l'utilisation d'un soxhlet permet un lavage efficace du gel séché mais induit un effondrement complet de la structure monolithique et donc l'obtention de poudre poreuse (la porosité finale du matériau est tout de même conservée). Ainsi, nous avons décidé de ne pas conserver cette étape de lavage et de seulement procéder à une élimination du template par traitement thermique. Le meilleur compromis obtenu dans le cas du dodécane est alors un palier de plusieurs heures à 150°C entre la phase de séchage et la calcination.

### II.5.2 Optimisation du cisaillement

Le mode de cisaillement, et par conséquent la taille des pores au sein du matériau, ont également un impact important sur la tenue monolithique du matériau.

Concernant le système cisailé par sonification (macro-mésoporeux), une poudre est obtenue après séchage sur papier filtre puis calcination alors que les matériaux synthétisés à partir d'une émulsion cisailée à l'Ultra-Turrax possèdent une tenue mécanique bien plus intéressante. La formation d'un monolithe semble donc s'effectuer grâce à la présence de macropores au sein du matériau. Nous avons, pour cette raison, uniquement travaillé sur la synthèse de monolithe de  $\text{ZrO}_2$  à partir d'émulsions réalisées à l'aide de l'Ultra-Turrax et l'influence de la vitesse de cisaillement a été étudiée.

Pour des vitesses de cisaillement de 10.000 et 13.000 tours/min ( $\text{ZrO}_2\text{-UT10}$  et  $\text{ZrO}_2\text{-UT13}$ ), correspondant à des tailles de pores d'environ 13  $\mu\text{m}$ , un matériau monolithique de l'ordre du centimètre est formé suite aux différents traitements thermiques (voir Figure 77). Or, pour une vitesse de cisaillement de 20.000 tours/min ( $\text{ZrO}_2\text{-UT20}$ , taille de pores d'environ 6  $\mu\text{m}$ ), le monolithe obtenu s'effrite beaucoup plus facilement. Là encore, le maintien de la structure monolithique semble être optimal pour des macropores suffisamment gros.



Figure 77 : Monolithe de zircone  $\text{ZrO}_2\text{-UT13}$  et calciné à 600°C

Pour résumer, la synthèse d'un monolithe de  $\text{ZrO}_2$  repose d'une part sur un séchage optimal de l'émulsion couplé à un système d'évacuation de l'huile en excès et d'autre part sur un cisaillement, et donc une taille de gouttelettes puis de pores, adapté. En effet, il apparaît qu'une taille de pores suffisamment importante est nécessaire pour permettre la tenue monolithique du matériau.

### III. Synthèse de $\text{ZrO}_2$ poreuse grâce à l'utilisation d'un template « dur » : des billes de polystyrène (PS)

La deuxième voie de synthèse développée en vue de l'obtention d'une zircone poreuse à partir d'un système sol-gel colloïdal est basée sur l'utilisation d'un template « dur » (voir Chapitre 1.II.3.2). Cette partie est ainsi consacrée à l'étude et l'optimisation d'une voie de synthèse de zircone poreuse dont les pores seront les répliques de billes de polystyrène commerciales d'environ 200 nm de diamètre (Polybead®).

La recherche d'une porosité organisée est l'objectif principal de cette partie. En effet, une organisation des pores permettrait, d'une part, d'obtenir un maximum de porosité et d'autre part, de synthétiser un matériau structurellement homogène en vue d'une imprégnation ultérieure. En cela, l'utilisation d'un cristal colloïdal comme template pourrait s'avérer prometteuse [131, 149, 150]. Un cristal colloïdal est défini comme un empilement organisé et compact de sphères (telles que des sphères de polystyrène ou poly(méthyl méthacrylate))[149]. Ainsi, grâce à leur structure

parfaitement ordonnée, l'emploi de ce type de matériau en tant que réplique solide, couplée à une synthèse par voie sol-gel, permet de synthétiser des matériaux à porosité organisée et périodique. Au cours de cette partie, nous avons dans un premier temps démontré la possibilité d'obtenir un matériau poreux à partir de billes de polystyrène en suspension dans un sol gélifiant. Puis, ce type de synthèse a été optimisé dans le but d'obtenir une porosité réplique d'un cristal colloïdal composé des billes de polystyrène.

### III.1 Dispersion puis gélification

Les premières expériences ont été réalisées en diluant la suspension initiale de billes de polystyrène de 200 nm de diamètre dans une solution de nitrate de zirconyle ( $[\text{Zr}] = 0,15 \text{ M}$  et  $K = n_{\text{acacH}}/n_{\text{Zr}} = 0,5$ ). Cette solution a été mélangée sous agitation magnétique pendant 30 minutes afin d'obtenir une dispersion la plus homogène possible des billes de polystyrène. Le pH du système a ensuite été augmenté, toujours sous agitation magnétique, à l'aide d'une solution d'ammoniaque 3M (ajout goutte à goutte) dans le but de faire gélifier le sol rapidement (pH stabilisé à environ 5.5). Le système est ensuite laissé à gélifier pendant 24 heures puis séché sous air à 80°C pendant plusieurs heures et calciné (toujours sous air) en deux étapes : une première rampe (5°C/min) jusqu'à 350°C suivi d'un premier palier de deux heures et une deuxième rampe (10°C/min) jusqu'à 600°C suivi d'un second palier de deux heures. Le palier à 350°C est nécessaire ici, contrairement à la synthèse de poudre « classique », puisque c'est aux alentours de cette température que les billes de polystyrène se décomposent et devraient laisser leur empreinte au sein du matériau [39]. Le résumé de ces différentes étapes est donné en Figure 78.

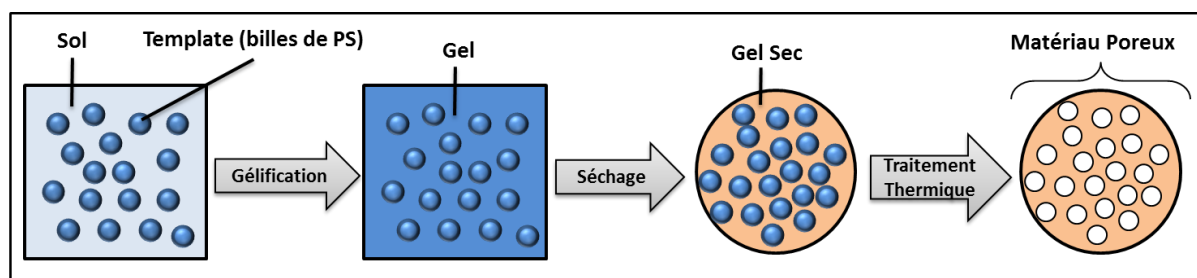


Figure 78 : Schéma explicatif de la synthèse de zircone poreuse à partir de billes de polystyrène (PS)

Dans le but d'obtenir une organisation hexagonale compacte de la porosité, la quantité de billes de polystyrène à utiliser doit être calculée à partir du paramètre théorique d'empilement critique pour des sphères monodisperses. Cette quantité théorique correspond à 73% volumique [39] au sein du système par rapport au volume final de zircone (après calcination).

Pour atteindre au final 73% en volume, à partir de la suspension commerciale initiale contenant 2.6% volumique de billes de polystyrène, il est alors nécessaire d'ajouter, à 4 mL de solution initiale tel que décrite précédemment ( $[Zr]=0.15$  M,  $K=0.5$ ), un volume de 1.31 mL de cette suspension. Les différents calculs sont reportés en Annexe 2. Les premières expériences menées avec une telle quantité de billes conduisent à une précipitation prématurée du système et aucune gélification n'est observée. Ce comportement peut s'expliquer par une quantité trop importante de billes de polystyrène, déstabilisant le système avant la transition sol-gel et la formation du réseau à base de zirconium.

Suite à cela, la concentration initiale en bille de polystyrène a été diminuée et deux systèmes « V1 » et « V2 » ont été étudiés dans lesquels la fraction volumique en bille par rapport à celle de la zircone finale sera respectivement de 31% (ajout de 0.223 mL de suspension de billes commerciales à 4 mL de la solution  $\{[Zr]=0.15$  M,  $K=0.5\}$ ) et 48% (ajout de 0.446 mL de suspension de billes commerciales à 4 mL de la solution  $\{[Zr]=0.15$  M,  $K=0.5\}$ ). Pour ces deux concentrations, le système gélifie suite à l'augmentation du pH à 5.5. Après séchage et traitement thermique (*i.e.* montée en 5°C/min jusque 350°C avec palier de 2h permettant l'élimination du template puis montée en 10°C/min à 600°C avec un palier de 2h), les matériaux obtenus sont observés par microscopie électronique à balayage (voir Figure 79).

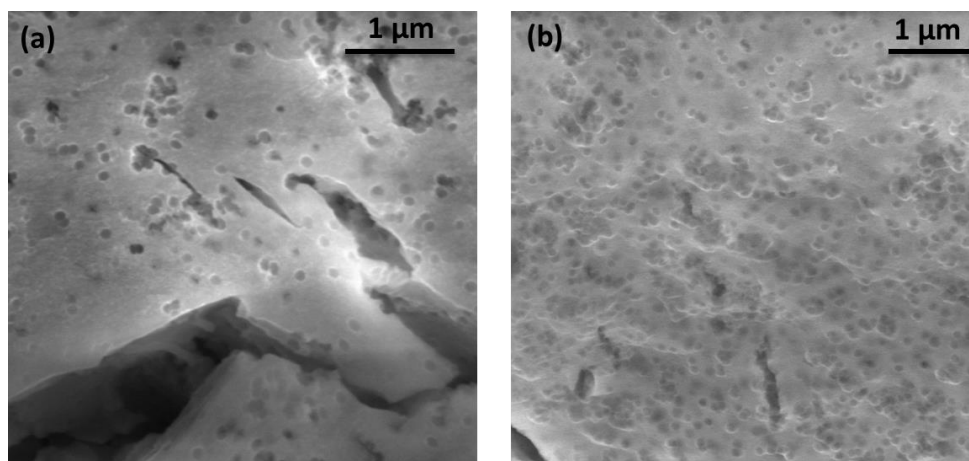


Figure 79 : Clichés MEB des matériaux obtenus après simple dispersion des billes de PS au sein du sol avec une concentration volumique en billes par rapport au système final de (a) 31% (V1) et (b) 48% (V2)

Ces simples observations MEB permettent de tirer les conclusions suivantes :

On observe une influence de la concentration initiale en billes de polystyrène, précurseurs des pores du matériau. En effet, la quantité d'empreinte relative aux billes est nettement plus importante sur la Figure 79b (V2, 48% volumique) que sur la Figure 79a (V1, 31% volumique). Il est intéressant de noter ici que, même si aucune organisation n'est présente au sein du matériau, la

dispersion des pores est tout de même relativement homogène sur tout l'échantillon et ce pour les deux systèmes.

La taille des pores (relative à l'empreinte de billes) est d'environ 130-140 nm, et ce quelle que soit la concentration en billes de polystyrène. Cette taille est plus petite que celle de la taille initiale des billes (environ 200 nm). Cette diminution peut être expliquée par un phénomène de frittage du matériau qui a lieu lors du traitement thermique, après la dégradation du polystyrène (au-delà de 350°C) [39]. Différents paramètres du traitement thermique peuvent également être à l'origine de cette diminution de la taille de pores (rampe de température, atmosphère etc... [151]).

### III.2 Dispersion, centrifugation puis gélification

Dans le but de concentrer encore plus le système en bille de polystyrène et ainsi de pouvoir organiser les billes en un cristal colloïdal, nous avons optimisé le protocole décrit précédemment en ajoutant une étape de centrifugation. La démarche a été la suivante :

- Des billes de polystyrène sont dispersées au sein d'une solution contenant du nitrate de zirconyle et de l'acétylacétone. 0.446 mL de suspension initiale de billes sont ainsi dispersés, pendant 30 minutes sous agitation, au sein de 4mL d'une solution ayant les caractéristiques suivantes :  $[Zr]=0.15$  M et  $K=0.5$ .
- Le système est porté à un pH de 5.5 par ajout goutte à goutte d'ammoniaque 3M, ce qui le fera gélifier en environ une heure.
- Sitôt le pH stabilisé, le système est centrifugé pendant deux heures à 4500 tours/min dans le but de compresser les billes de polystyrène tout en y insérant le sol gélifiant.
- Après un séchage à 80°C sous air pendant plusieurs heures et un traitement thermique adapté (*i.e.* montée en 5°C/min jusque 350°C avec pallier de 2h permettant l'élimination du template puis montée en 10°C/min à 600°C avec un pallier de 2h), les matériaux sont observés par microscopie électronique à balayage.

L'effet de cette étape de centrifugation sur le système final peut être comparé avec les résultats précédents obtenus sur le système V2. En effet, ces deux systèmes ont les mêmes caractéristiques chimiques ( $[Zr]=0.15$  M,  $K=0.5$ ,  $pH_{sol}\approx 5.5$  et pourcentage volumique en bille par rapport au matériau final de 48%) et ont subi le même traitement thermique. La Figure 80 présente des clichés MEB des matériaux synthétisés en fonction de la zone de prélèvement du gel dans le tube de centrifugation.

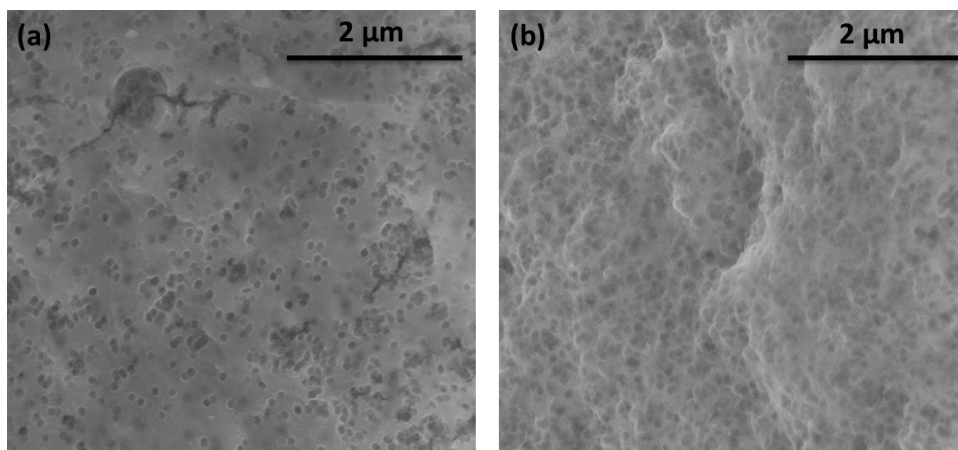


Figure 80 : Clichés MEB du matériau obtenu après dispersion et centrifugation des billes de PS au sein du sol (système V2) : (a) partie supérieure du tube de centrifugation et (b) partie inférieure du tube de centrifugation

Une plus grande quantité de pores est présente au sein du matériau tiré de la partie inférieure du tube de centrifugation, preuve d'un effet probable de l'étape de centrifugation. Une certaine inhomogénéité de la porosité apparaît ainsi logiquement au sein du matériau. Cependant, aucune organisation n'est observée. Le système sol + bille semble donc préférentiellement se tasser simultanément au fond du tube de centrifugation au lieu de permettre l'organisation des billes de polystyrène.

On remarque finalement que, comme précédemment, la taille des pores (130-140 nm) est plus faible que la taille initiale des billes de polystyrène (environ 200 nm). Cette diminution provenant vraisemblablement de l'étape de calcination après dégradation du polystyrène explique ce comportement identique avec ou sans étape de centrifugation au cours de la synthèse.

### III.3 Imprégnation d'un cristal colloïdal

#### III.3.1 Mise en place du système d'étude

Afin d'obtenir une porosité ordonnée au sein du matériau, nos recherches se sont finalement orientées vers la formation du cristal colloïdal à partir de billes de polystyrène en amont d'une imprégnation par un sol gélifiant. Inspiré par les travaux de Davis et al. [150], nous avons procédé de la façon suivante :

- 3 mL de la suspension commerciale de billes de polystyrène (billes de 200 nm de diamètre à 2.6 % volumique) sont centrifugés pendant 2h à 4500 tours/min puis séchée à 80°C pendant toute une nuit afin de former le cristal colloïdal.
- On obtient alors un cristal colloïdal massif. Cependant, afin de faciliter l'imprégnation du sol, ce cristal colloïdal est délicatement broyé à l'aide d'un mortier puis les agrégats de

billes organisées sont déposées sur un papier filtre lui-même placé sur un entonnoir Büchner.

- Le cristal colloïdal est alors trempé par un sol possédant un temps de gélification rapide (inférieur à une heure, typiquement  $\{[Zr]=0.15M, K=0.5 \text{ et } pH_{sol}\approx 5.5\}$ ), le système Büchner permettant une meilleure imprégnation au sein du cristal colloïdal.
- Le sol est finalement laissé à gélification au sein des espaces interstitiels du cristal colloïdal, séché à 80°C pendant plusieurs heures puis traité thermiquement (*i.e.* montée en 5°C/min jusque 350°C avec palier de 2h permettant l'élimination du template puis montée en 10°C/min à 600°C avec un palier de 2h).

La Figure 81 résume les différentes étapes de cette synthèse.

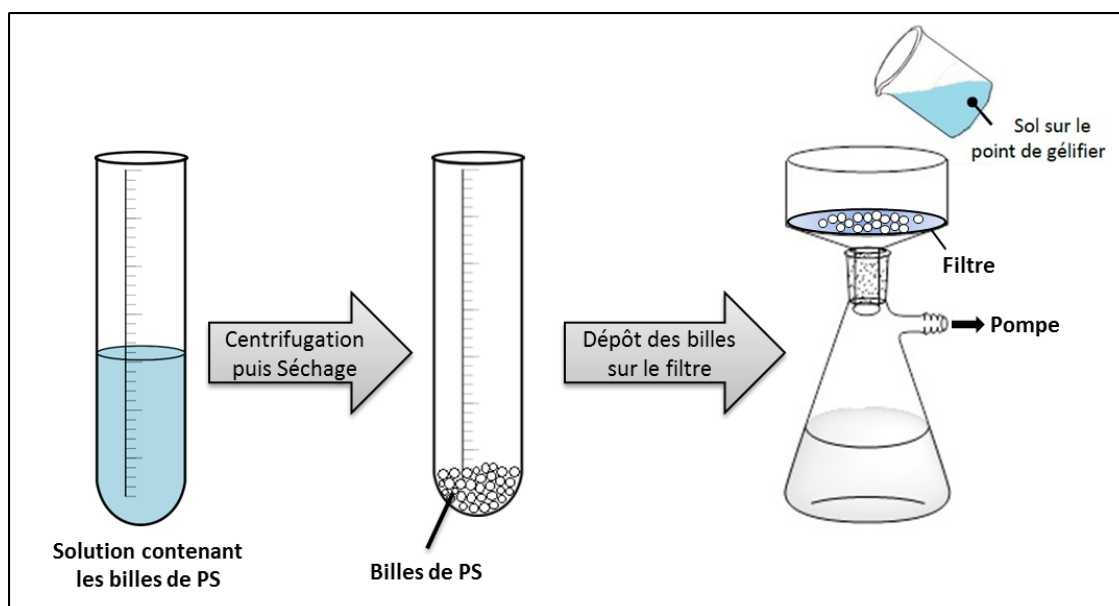


Figure 81 : Schéma de synthèse de zircone poreuse à partir d'un cristal colloïdal de billes de polystyrène

Dans la suite de cette partie, nous illustrons ces différentes étapes à l'aide de la microscopie électronique à balayage, utilisée en mode « classique » ou en mode « environnemental ». Le mode environnemental permet d'observer au MEB des échantillons fortement hydratés en évitant au maximum leur dégradation au cours de la mesure (voir Chapitre 2.II.8.2).

### III.3.2 Imprégnation du cristal colloïdal

La Figure 82 montre deux clichés MEB (réalisés en mode environnemental) du cristal colloïdal formé suite aux étapes de centrifugation, séchage et dépôt des billes sur le filtre avant (Figure 82a) et après imprégnation par le sol gélifiant (Figure 82b). La distribution des billes semble bien monodisperse et de plus, on observe clairement un arrangement de type cubique au sein du cristal

colloïdal. La Figure 82b laisse finalement entrevoir l'arrangement des billes de polystyrène emprisonnées au sein du gel à base de zirconium avant le traitement thermique.

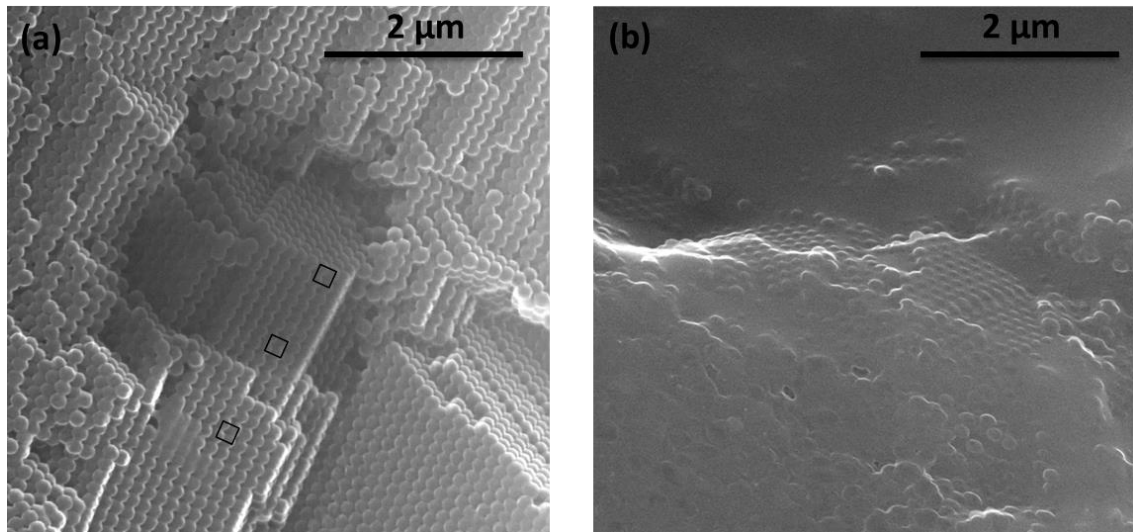


Figure 82 : Clichés MEB en mode environnemental du cristal colloïdal obtenu après centrifugation, séchage et dépôt des billes sur le filtre avant (a) et après (b) imprégnation par le sol gélifiant

### III.3.3 Traitement thermique et caractérisation de la porosité par MEB

Afin de former le réseau tridimensionnel autour des billes de polystyrène, le gel a dans un premier temps été séché à 80°C pendant plusieurs heures et traité thermiquement (*i.e.* montée en 5°C/min jusque 350°C avec palier de 2h permettant l'élimination du template puis montée en 10°C/min à 600°C avec un palier de 2h). Les matériaux obtenus ont finalement été caractérisés par MEB « classique » (voir Figure 83).

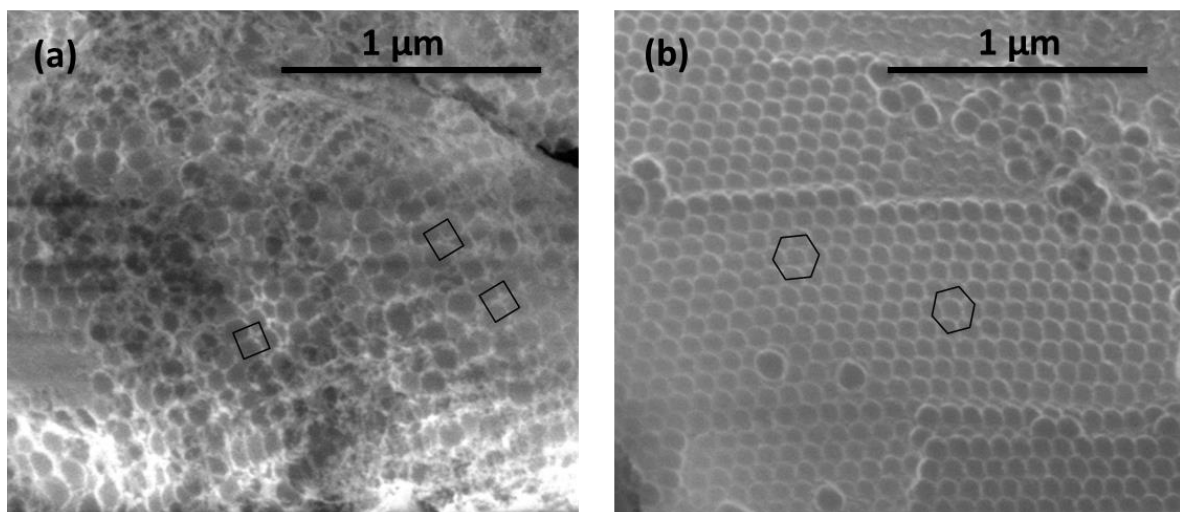


Figure 83 : Clichés MEB des matériaux obtenus après imprégnation du cristal colloïdal de billes de PS avec organisation de la porosité : (a) cubique et (b) hexagonale

Deux organisations de la porosité sont ainsi observées sur les clichés MEB : cubique (Figure 83a) et hexagonale ou « nid d'abeille » (Figure 83b). Déjà distinguée sur le cristal colloïdal précurseur de la porosité, la structure cubique est donc logiquement de nouveau présente au sein du matériau. La structure hexagonale apparaît de manière plus surprenante. Toutefois, comme rapporté par la littérature, il est très probable d'avoir une organisation hexagonale sur des cristaux colloïdaux en plus de l'organisation cubique [39]. Les observations MEB étant très locale il est possible que cette organisation hexagonale n'ait pas été détectée dans notre cas, bien que présente.

On remarque de plus que la taille des pores est significativement plus petite (100-110 nm) que la taille des billes de polystyrène. Ces pores sont également plus petits que ceux présents au sein d'un matériau obtenu après suspension des billes dans le sol gélifiant pour un même traitement thermique. Cette différence peut s'expliquer par la taille des murs existant entre les pores qui est plus faible dans le cas d'un matériau synthétisé à partir d'un cristal colloïdal. Ainsi, ce matériau est plus sensible au frittage et la taille des pores est encore plus affectée par le traitement thermique.

Ces résultats obtenus à partir de la formation d'un cristal colloïdal suivi de l'imprégnation de celui-ci par un sol gélifiant sont extrêmement prometteurs. Le matériau final possède bien une porosité organisée soit sous forme cubique soit sous forme tétragonale.

A ce stade cependant, cette technique reste optimisable. En effet, même si le matériau final présente certaines zones où sa morphologie est parfaitement poreuse et ordonnée, d'autres zones sont complètement denses. Ce phénomène s'explique au travers la très grande présence de gel par rapport à la quantité de billes déposée sur le filtre (voir Figure 84). Afin d'imprégner au maximum le cristal colloïdal, le sol gélifiant a été introduit en large excès, une importante partie traversant d'ailleurs le filtre. Le gel, finalement séché et calciné, est donc composé d'une partie contenant le cristal colloïdal, menant à la formation de zircone poreuse, et d'une autre partie non-imprégnée engendrant la formation d'un matériau dense (voir Figure 84).

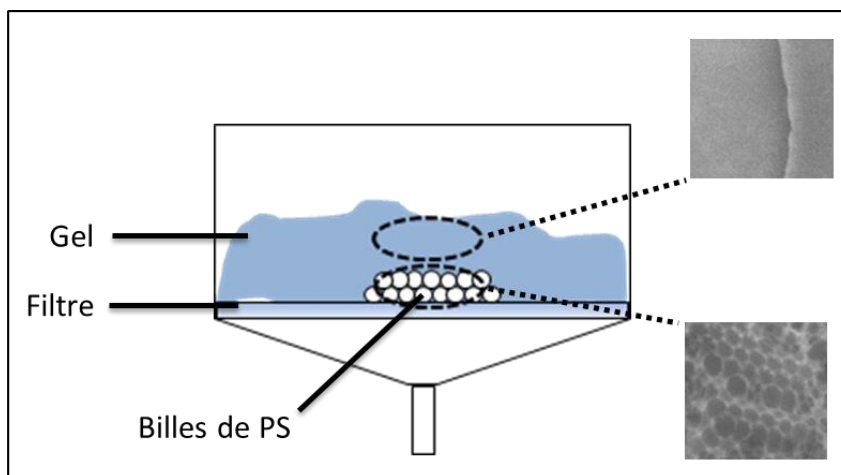


Figure 84 : Vue en coupe du système Büchner

## IV. Conclusions du chapitre 4

Les synthèses de matériaux poreux à partir des deux templates définis au cours de l'étude bibliographique, émulsion (template « mou ») et billes de polymère « (template dur »), ont été exposées dans cette partie. Nous avons ainsi pu démontrer la possibilité de synthèse de zirconium poreux mais également de mise en forme de ce matériau, notamment sous une forme monolithique.

Dans un premier temps, la « voie émulsion », a été développée, le mode de synthèse est ainsi décrit schématiquement en Figure 85.

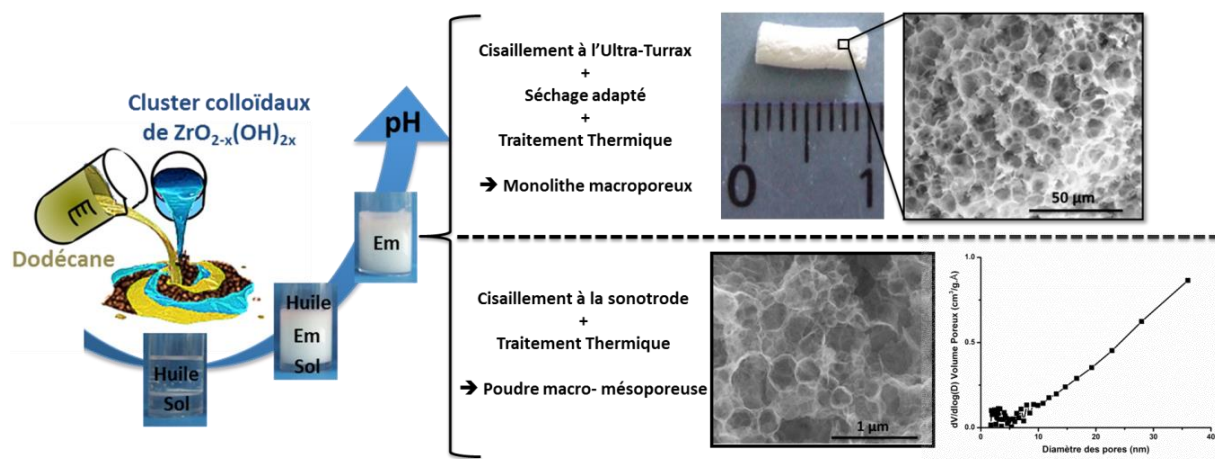


Figure 85 : Schéma descriptif de la synthèse de zirconium poreux par « voie émulsion »

La formation d'une émulsion stabilisée par des clusters de particules de  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  a dans un premier temps été étudiée. Des diagrammes d'état ont ainsi été établis afin de définir les domaines d'existence d'une telle émulsion en fonction des différents paramètres physico-chimiques du système (pH du sol, concentration initiale en zirconium et quantité de complexant ajoutée). Ainsi, à pH suffisamment élevé, un synergisme entre l'adsorption des particules à l'interface huile-phase aqueuse et le procédé sol-gel nous a permis de stabiliser, sans tensioactif, une émulsion précurseur de matériaux poreux [152].

Ainsi, suite à des traitements thermiques adaptés (séchage puis calcination), la formation de zirconium poreux a pu être obtenue, la taille finale des pores dépendant du mode de cisaillement utilisée pour l'émulsion. Nous avons de cette manière pu synthétiser de la zirconium méso-macroporeuse sous forme de poudre grâce à un cisaillement sonochimique, mais également et surtout, un monolithe de zirconium macroporeux au travers l'utilisation de l'Ultra-Turrax à un cisaillement adapté ainsi qu'à un séchage permettant l'évacuation de la phase organique en excès.

La caractérisation des différentes propriétés mécaniques (module d'Young, dureté...) de ce monolithe pourrait, en perspective de cette thèse, être réalisée dans le but d'appréhender plus en détails les possibilités d'application.

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la formation de zircone à porosité ordonnée à l'aide d'un template « dur » : des billes de polystyrène organisées en cristal colloïdal. Ces travaux nécessitent encore de nombreuses optimisations mais un premier protocole de synthèse, résumé en Figure 86, a pu être mise en place.

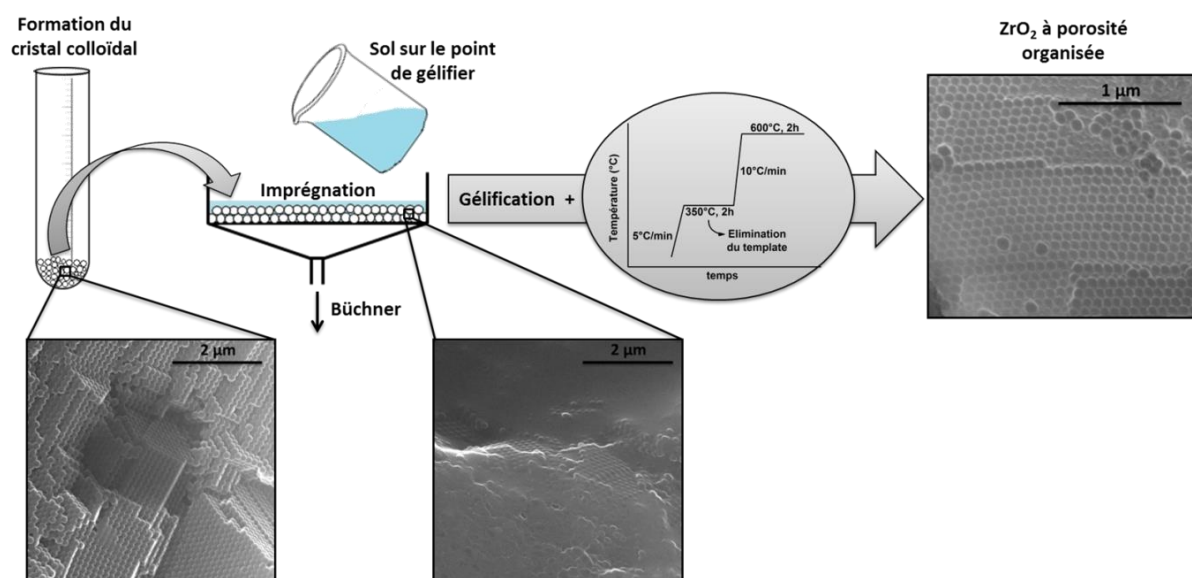


Figure 86 : Schéma descriptif de la synthèse de zircone poreuse par « voie cristal colloïdale »

Suite à la formation, par centrifugation, du cristal colloïdal composé de billes de polystyrène, un sol gélifiant de clusters de particules de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  est imprégné à l'aide d'un système Büchner. Un traitement thermique permet finalement l'obtention d'un matériau à porosité organisée réplique du cristal colloïdal. A partir de ces premières expériences, différentes perspectives d'optimisation et d'amélioration apparaissent :

- Il serait tout d'abord intéressant de diminuer au maximum la proportion de partie dense au sein du matériau final. Pour cela, il est possible de se baser sur les différents calculs effectués en Annexe 2 pour déterminer le rapport optimal entre quantité de billes et de précurseur de zircone à ajouter [39].
- Une étude concernant l'organisation préférentielle des billes (cubique ou hexagonale), et donc de la porosité finale au sein du matériau, pourrait être réalisée.
- Différentes tailles de billes ainsi que des mélanges pourraient mener une porosité hiérarchisée.

- L'étude des différents paramètres du traitement thermique influençant la porosité finale serait intéressante en vue d'obtenir une meilleure définition et homogénéité de la porosité [151].
- Finalement la synthèse d'un monolithe de zircone grâce à l'utilisation d'un cristal colloïdal est un objectif envisageable et présenterait l'avantage de pouvoir être combiné à des templates « mous », tels que des tensioactifs, en vue d'une hiérarchisation de la porosité [153].



# Chapitre 5 : Transposition à l'oxyde d'Uranium

---

Les études réalisées jusqu'ici ont permis, d'une part, de mettre en place une méthodologie de synthèse et de caractérisation d'un matériau, la zircone, à partir d'une voie sol-gel colloïdale mais également de proposer des possibilités de mise en forme à partir de cette voie de synthèse. Le but de cette dernière partie est de réaliser une transposition de ces travaux, et plus particulièrement de la méthode de template par « voie émulsion », sur un système actif à base d'uranium.

A partir d'études précédemment réalisées au CEA, il a été possible de définir un système à base d'uranium à partir duquel un sol stable a pu être synthétisé (voir Chapitre 1.III.3) [48, 94]. Plusieurs complexants (l'acide citrique et l'acétylacétone notamment) ont été testés [94] avec l'objectif de démontrer la possibilité de transposition des travaux de Lemmonier [47] sur un système à base d'uranium. Ainsi la complexation de l'uranium IV par l'acide citrique a montré qu'il était possible d'obtenir d'un sol mixte à base d'uranium et de néodyme en milieu basique [48]. La gélification de ce sol n'a toutefois pas été obtenue.

Dans le cadre de ces travaux, après la description de l'obtention de sol à base d'uranium à pH acide et basique, le couplage d'une caractérisation spectroscopique (Raman) et morphologique (SAXS) nous a permis de proposer une étude des sols obtenus ainsi que des mécanismes mis en jeu. Nous avons finalement étudié en détail leur déstabilisation afin de décrire la formation (ou non) d'émulsions à partir de ces sols.

## **I. Etude d'un système à partir d'acide citrique : formation d'un sol à pH basique**

### **I.1 Etude préliminaire et définition du système**

La formation d'un sol à base d'uranium « seul », c'est-à-dire sans ajout de néodyme, a été étudiée dans cette partie grâce à l'utilisation de l'acide citrique comme complexant. Le protocole (décrit plus en détails dans Chapitre 2.I.4), est le suivant :

- La solution initiale est une solution d'uranium stabilisée au degré d'oxydation IV grâce à l'ajout d'hydrazine (agent anti-nitieux). La concentration en uranium est ajustée par dilution dans de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  2M.

- L'agent complexant, l'acide citrique, est directement dissous dans cette solution diluée.
- Le pH du système est alors augmenté par ajout goutte à goutte d'une solution d'ammoniaque 3M.
- On observe dans un premier temps la formation d'un précipité blanc qui se re-dissout très rapidement. Puis à partir de  $\text{pH} \approx 1-2$ , un précipité gris apparaît. Ce précipité a été identifié comme étant un citrate d'uranium [48]. Finalement, à  $\text{pH} \approx 6-7$ , un sol transparent marron/noir se forme après la dissolution du précipité gris (voir Figure 87). La stabilité de ce sol va dépendre des caractéristiques physico-chimiques du système.



Figure 87: Photographie d'un sol  $\{[U]=0.2M, R=1 \text{ et } \text{pH}=9\}$  à  $t=t_0$

En vue d'obtenir une déstabilisation maîtrisée de ce sol et de former un gel, l'influence de plusieurs paramètres a été étudiée : (i) la concentration initiale en précurseur, c'est-à-dire la concentration initiale en U; (ii) la quantité de complexant ajoutée au système, on définit ici un rapport  $R = n_{\text{complexant}}/n_U$  et (iii) le pH auquel le sol est stabilisé. Les comportements des différents systèmes sont résumés dans les Tableaux 10, 11 et 12. Leur stabilité y est décrite de la manière suivante :

- +++ très stable
- ++ stable environ une semaine puis précipitation
- + stable environ 1-2 jours puis précipitation
- - précipitation rapide
- -- précipitation directe

| [U] = 0.05M              |     |    |    |     |     |     |    |     |     |     |    |     |
|--------------------------|-----|----|----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|----|-----|
| R                        | 0.5 |    |    |     | 0.7 |     |    |     | 1   |     |    |     |
| $\text{pH}_{\text{sol}}$ | 8   | 9  | 10 | >10 | 8   | 9   | 10 | >10 | 8   | 9   | 10 | >10 |
| Comportement du système  | ++  | ++ | -  | --  | +++ | +++ | +  | -   | +++ | +++ | ++ | +   |

Tableau 10 : Comportement d'un sol concentré à 0.05M en U en fonction de  $R=n_{\text{acide citrique}}/n_U$  et du pH

| [U] = 0.2M               |     |   |    |     |     |    |    |     |     |     |    |     |
|--------------------------|-----|---|----|-----|-----|----|----|-----|-----|-----|----|-----|
| R                        | 0.5 |   |    |     | 0.7 |    |    |     | 1   |     |    |     |
| $\text{pH}_{\text{sol}}$ | 8   | 9 | 10 | >10 | 8   | 9  | 10 | >10 | 8   | 9   | 10 | >10 |
| Comportement du système  | -   | - | -- | --  | +++ | ++ | +  | -   | +++ | +++ | +  | +   |

Tableau 11 : Comportement d'un sol concentré à 0.2M en U en fonction de  $R=n_{\text{acide citrique}}/n_U$  et du pH

| [U] = 0.5M              |     |   |    |     |     |    |    |     |     |     |    |     |
|-------------------------|-----|---|----|-----|-----|----|----|-----|-----|-----|----|-----|
| R                       | 0.5 |   |    |     | 0.7 |    |    |     | 1   |     |    |     |
| pH <sub>sol</sub>       | 8   | 9 | 10 | >10 | 8   | 9  | 10 | >10 | 8   | 9   | 10 | >10 |
| Comportement du système | -   | - | -- | --  | +++ | ++ | +  | -   | +++ | +++ | +  | +   |

Tableau 12 : Comportement d'un sol concentré à 0.5M en U en fonction de  $R = n_{\text{acide citrique}}/n_U$  et du pH

Ces résultats montrent que, malgré les différentes variations des paramètres physico-chimiques que sont la concentration initiale en précurseur, le pH du système ou la quantité de complexant ajoutée, aucune gélification n'a pu être observée. Différentes conclusions peuvent cependant être tirées de ces expériences préliminaires :

- La quantité de complexant ajoutée impacte significativement la stabilité du sol. En effet, le sol n'est stable très longtemps que lorsque le rapport  $R = n_{\text{acide citrique}}/n_U$  est suffisamment élevé, c'est-à-dire 0.7 ou 1. Si R est trop faible, la stabilité du sol n'est pas assurée et le système précipite rapidement.
- La stabilité du sol est également liée au pH du système. Le sol se forme à  $\text{pH} \approx 6-7$ , mais si on continue d'augmenter le pH le système va se déstabiliser d'autant plus rapidement que le pH est élevé.
- Enfin, la concentration en uranium n'a que très peu d'influence sur la stabilité du sol, si ce n'est une précipitation plus rapide lorsque la concentration est fortement augmentée.

Pour conclure quant à l'étude préliminaire réalisée sur le système **{U(IV)-HNO<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH-acide citrique}**, aucune composition testée ne permet l'obtention d'un gel à base d'uranium. En effet, quelles que soient les conditions expérimentales, aucune transition sol-gel n'est observée et on forme soit un sol très stable soit un précipité.

Des essais d'évaporation progressive du solvant ont été menés en parallèle afin de déclencher la transition sol-gel. Tous ces essais se sont également avérés infructueux, un précipité étant systématiquement obtenu en fin d'évaporation.

Pour comprendre le comportement du système et tenter d'expliquer les phénomènes mis en jeu, un couplage entre la spectroscopie Raman et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) a été réalisé. Suite aux résultats préliminaires et dans le souci de ne pas multiplier les essais en uranium, la concentration en précurseur d'uranium a été fixée à 0.2M (**[U] = 0.2M**) et le rapport  **$R = n_{\text{acide citrique}}/n_U$  à 1.**

## I.2 Caractérisation de l'évolution du système en fonction du pH et du temps

### I.2.1 Etude par spectroscopie Raman

Dans un premier temps, le comportement chimique du système en fonction du pH puis du temps a été étudié par spectroscopie Raman. Les nombres d'onde caractéristiques de la vibration des liaisons du système se situent entre 400 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ , les spectres seront donc donnés dans cette gamme. On note de plus que la bande caractéristique des nitrates (à 716  $\text{cm}^{-1}$ ) a été utilisée comme référence interne afin de comparer les différents spectres entre eux (voir Chapitre 2.II.6).

#### I.2.1.1 Comportement lors de l'augmentation du pH

La Figure 88 présente le spectre Raman de la solution initiale d'uranium IV diluée dans  $\text{HNO}_3$  2M ( $[\text{U}]=0.2\text{M}$ ).

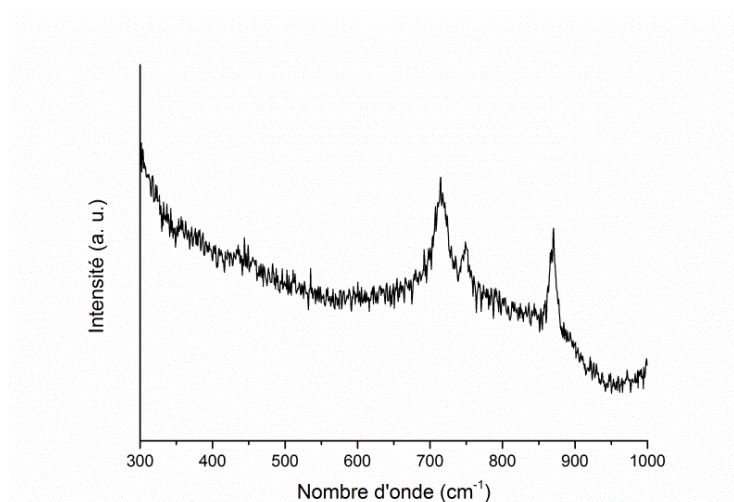


Figure 88 : Spectre Raman de la solution initiale d'uranium diluée dans  $\text{HNO}_3$  2M ( $[\text{U}]=0.2\text{M}$ )

Trois bandes sont distinguées sur ce spectre :

- Une bande centrée sur 716  $\text{cm}^{-1}$ , représentative des nitrates de la solution diluante [66]
- Deux bandes centrées à 750 et 870  $\text{cm}^{-1}$  qui caractérisent la présence de complexes de nitrate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$  et  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  [154]. Ce point montre qu'il y a déjà un début d'oxydation du système, provenant vraisemblablement de l'ajout des ions nitrates réalisé lors de la dilution.

La suite du protocole est l'ajout du complexant (ici l'acide citrique) puis l'augmentation du pH à l'aide d'une solution d'ammoniaque pour former un sol de couleur noire. Les spectres Raman de ce système à différents pH ( $\text{pH} = \text{pH}_{\text{initial}}$  (négatif), 0.3, 6.6 et 9) sont donnés en Figure 89. Le pH de 6.6

représente le pH auquel le précipité grisâtre, correspondant à des citrates d'uranium [48], disparaît et laisse place au sol noir.

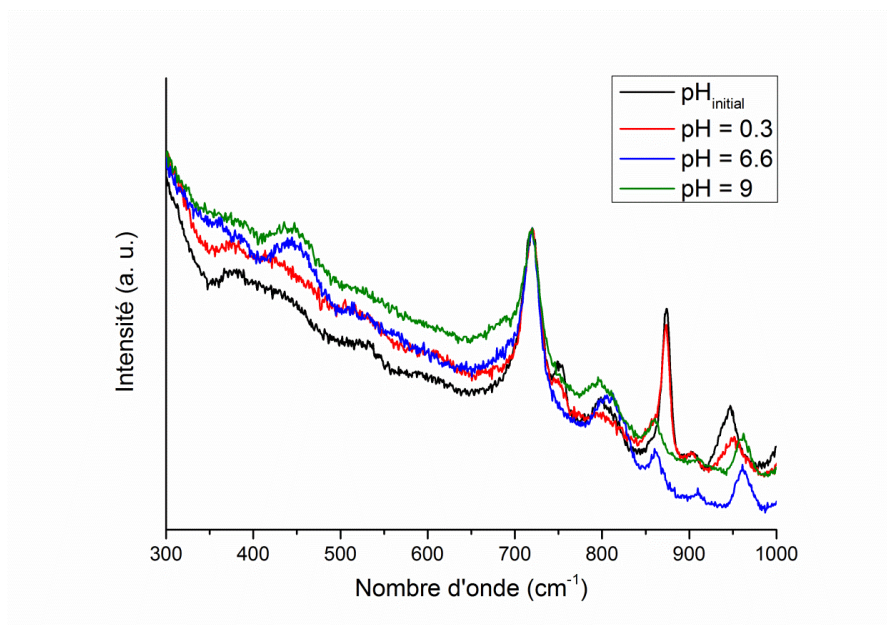


Figure 89 : Evolution des spectres Raman d'un système {[U]=0.2M,  $R=n_{\text{acide citrique}}/n_U=1$ } en fonction du pH

D'après ces analyses, l'ajout d'acide citrique est accompagné de l'apparition d'une bande à 948  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande peut être assimilée à la vibration de la liaison C-C de l'acide citrique en solution. Les bandes à 750 et 870  $\text{cm}^{-1}$  sont quant à elles toujours présentes.

L'augmentation du pH à 0.3 ne modifie pas sensiblement le spectre Raman, le système est toujours à l'état d'une solution ionique et aucun changement significatif n'est encore observé.

A partir de pH = 6.6, donc après la formation puis redissolution du précipité de citrate d'uranium, plusieurs variations notables sont à noter :

- La bande caractéristique de la liaison C-C, signe de la présence d'acide citrique, est légèrement décalée vers les plus grands nombres d'onde (de 948 à 963  $\text{cm}^{-1}$ ). Cela s'expliquerait par une modification de l'environnement de l'uranium complexé par l'acide citrique.
- On remarque dorénavant l'absence des pics à 750 et 870  $\text{cm}^{-1}$  alors qu'un nouveau pic apparaît à 860  $\text{cm}^{-1}$ . Ce comportement peut être attribué à la disparition progressive des différents complexes de nitrate d'uranyle et à l'apparition de complexes plus hydrolysés tels que  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  [154].
- En parallèle, il apparaît un pic à 443  $\text{cm}^{-1}$  dès pH = 6.6. Un tel pic peut être caractéristique de la formation d' $\text{UO}_2$  [155, 156] même s'il se présente plus généralement sous la forme

d'un pic plus fin et plus intense. On peut alors supposer la faible présence d'oxyde d'uranium au degré IV ainsi que des composés à stœchiométrie plutôt de type  $\text{UO}_{2+x}$ .

### 1.2.1.2 Comportement lors du vieillissement

Le sol, à  $\text{pH} = 9$ , est finalement laissé au repos. Son comportement chimique a été étudié sur deux jours et la Figure 90 présente l'évolution des spectres Raman réalisés au cours de cette période. On note que l'évolution du système peut être généralisée sur une gamme de temps plus importante.

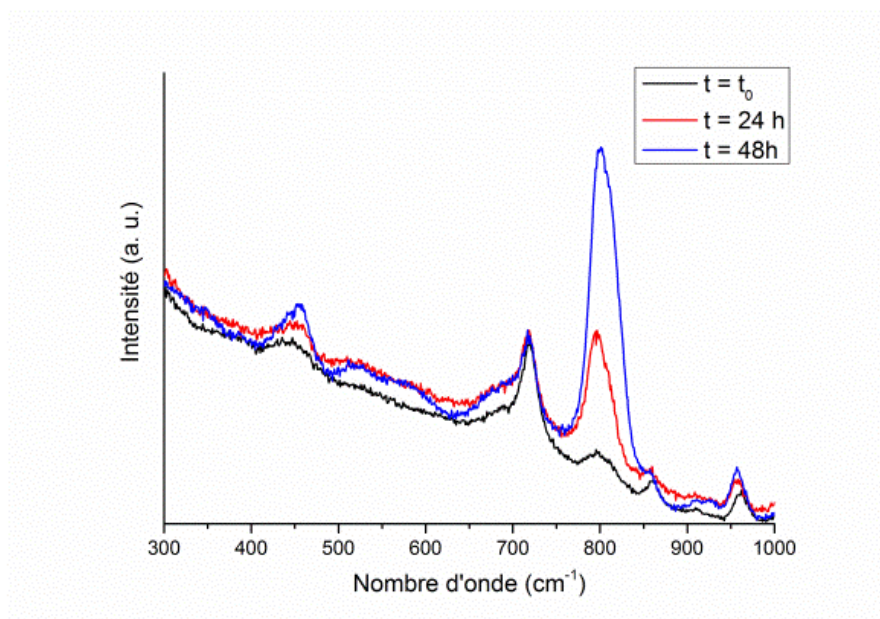


Figure 90 : Evolution des spectres Raman d'un système  $\{[U]=0.2M, R=n_{\text{acide citrique}}/n_U=1 \text{ et } \text{pH}=9\}$  en fonction du temps

On observe tout d'abord une importante évolution d'un pic à  $799 \text{ cm}^{-1}$  qui devient de plus en plus intense avec le temps de vieillissement. Cette bande pourrait être attribuée à un phénomène d'oxydation du système [157] en partie à cause de la présence de nitrates provenant de l'étape de dilution.

En parallèle, on remarque que l'intensité du pic caractéristique de la formation d' $\text{UO}_2$  augmente peu à peu au fil du temps, preuve que les réactions de condensation continuent de s'effectuer.

Enfin, le pic représentatif de l'acide citrique se décale de nouveau vers les nombres d'onde plus faibles. Ce comportement s'expliquerait par une redissolution partielle de l'uranium complexé par l'acide citrique et donc qu'une partie de l'uranium présent au sein du système redevienne peu à peu sous sa forme ionique initiale (au degré d'oxydation près).

### 1.2.2 Etude par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

L'influence du pH du sol ainsi que du vieillissement sur la morphologie des objets présents en solution ont ensuite été caractérisées par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).

#### 1.2.2.1 Comportement lors de l'augmentation du pH

La Figure 91a présente les spectres SAXS obtenus pour un sol de référence  $\{[U]=0.2M, R = n_{\text{acide citrique}}/n_U = 1\}$  à différents pH : 8, 9 et 10. Grâce à l'utilisation du logiciel SASfit [97, 98], ces spectres ont pu être ajustés et décrits selon un modèle d'agrégat DLCA, *i.e.* « diffusion-limited clusters aggregate » (Figure 91b). Ce type d'agrégats se caractérise par la formation d'un réseau interconnecté provenant de la forte probabilité de réaction qui existe entre deux objets (monomère ou cluster), limitant alors leur diffusion et donc leur interpénétration au sein du réseau naissant. Une collision entre les objets entraîne ainsi un développement d'un réseau fractal expansé et de manière générale peu compact [2].

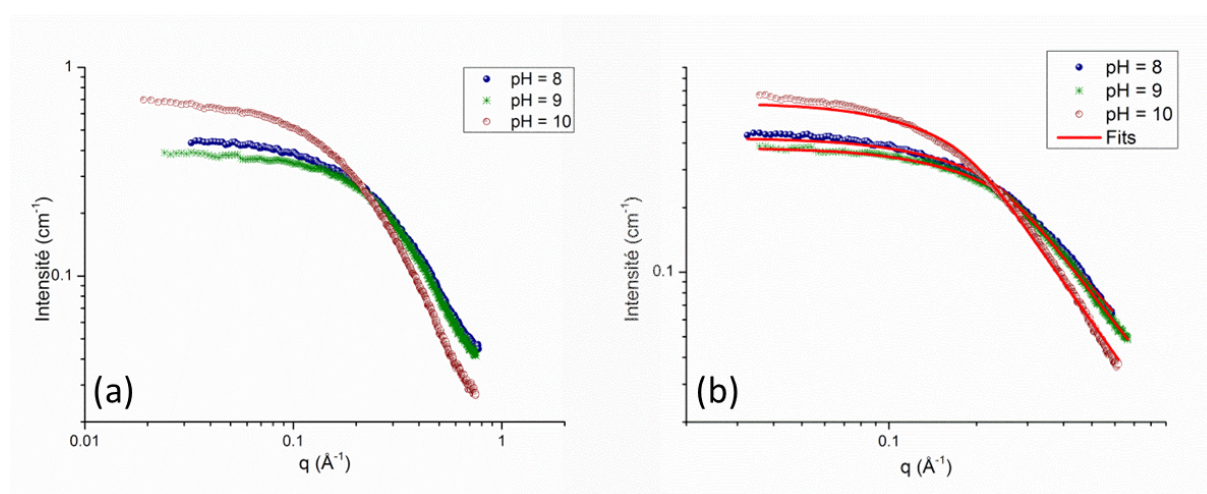


Figure 91 : Spectres SAXS d'un système  $\{[U]=0.2M, R=n_{\text{acide citrique}}/n_U=1\}$  à différents pH sans (a) et avec les ajustements associés (b)

Deux données caractéristiques de ces agrégats sont obtenues grâce aux ajustements réalisés : le rayon de giration de l'objet primaire et la dimension fractale du système dont les valeurs sont résumées dans le Tableau 13.

| pH du sol | Rayon de giration (Å) | Dimension fractale |
|-----------|-----------------------|--------------------|
| 8         | 5.7                   | 1.54               |
| 9         | 5.2                   | 1.68               |
| 10        | 7.3                   | 1.84               |

Tableau 13 : Rayons de giration et dimensions fractales du système  $\{[U]=0.2M, R=n_{\text{acide citrique}}/n_U=1\}$  à différents pH déterminés par ajustement

On observe tout d'abord que les objets diffusants sont de très petite taille (moins d'un nanomètre). Nous pouvons ainsi faire l'hypothèse d'une agrégation de type monomère-cluster plutôt que cluster-cluster qui aurait mené à des objets de taille plus importante.

De plus, l'augmentation du pH influence de manière significative la valeur de la dimension fractale. En effet, l'ajout d'ions  $\text{OH}^-$  va permettre d'engendrer les réactions de condensation au sein du système et donc l'agrégation des monomères. Des clusters de monomères vont alors être formés entraînant une compaction des objets. Ce phénomène d'agrégation favorisée avec le pH est cohérent avec l'étude précédente concernant le sol. En effet, l'étude préliminaire a montré que le système se déstabilise de plus en plus rapidement lorsque l'on augmente le pH.

On note finalement que, à pH élevé, les ajustements par le modèle DLCA sont de moins en moins représentatifs du spectre expérimental. On peut interpréter ce phénomène par une agrégation plus rapide du système suivi de la formation d'amas qui vont précipiter. Cela entraîne alors d'importantes inhomogénéités au sein du système et par conséquent de moins bons ajustements sont réalisés.

### 1.2.2.2 Comportement lors du vieillissement

Le rôle du temps de vieillissement sur le comportement des agrégats fractals a également été suivi par SAXS. Les spectres correspondants sont donnés en Figure 92. Ces mesures ont été réalisées sur un sol ayant les caractéristiques suivantes :  $\{[U]=0.2M, R=n_{\text{acide citrique}}/n_U = 1\}$ . Le pH est fixé à 8. En effet, nous avons pu voir que les comportements des systèmes à pH = 8 et 9 sont très semblables et qu'un pH trop important ( $\text{pH} > 10$ ) entraîne des inhomogénéités et par conséquent une difficulté d'ajuster correctement les spectres SAXS.

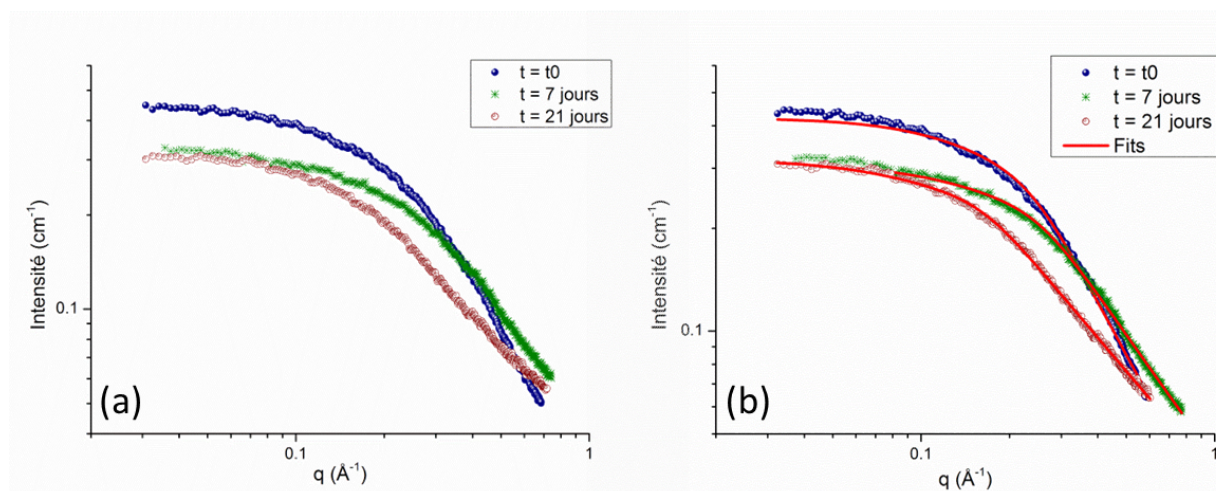


Figure 92 : Spectres SAXS d'un système {[U]=0.2M,  $R=n_{\text{acide citrique}}/n_U=1$ , pH=8} à différents temps de vieillissement sans (a) et avec les ajustements associés (b)

Comme précédemment, l'ajustement des spectres par le modèle DLCA permet la détermination des rayons de giration des objets primaires ainsi que des dimensions fractales. L'ensemble des données issues de ces ajustements est résumé dans le Tableau 14.

| Vieillissement | Rayon de giration (Å) | Dimension fractale |
|----------------|-----------------------|--------------------|
| $t = t_0$      | 5.7                   | 1.54               |
| $t = 7$ jours  | 5.4                   | 1.18               |
| $t = 21$ jours | fit non retenu        | fit non retenu     |

Tableau 14 : Rayons de giration et dimensions fractales du système {[U]=0.2M,  $R=n_{\text{acide citrique}}/n_U=1$ , pH=8} à différents temps de vieillissement déterminés par ajustement

Au cours du vieillissement, une importante diminution de la dimension fractale est observée. Pour des temps de vieillissement très longs, la dimension fractale n'est même plus représentative d'un agrégat et l'ajustement des courbes par le modèle DLCA n'est plus valable. L'interprétation de ce résultat serait une évolution chimique du système, comme évoqué précédemment lors de l'étude des spectres Raman. Il est en effet très probable que le système s'oxyde au cours du temps. Cette oxydation pourrait être confirmée ultérieurement par des analyses UV-visible, mais déjà visuellement un changement de couleur du système, du noir vers le jaune, est observé ce qui renforce cette hypothèse.

Les espèces à base d'uranium ainsi modifiées chimiquement sont plus solubles et donc le système redevient alors peu à peu sous une forme ionique par redissolution, entraînant alors une forte diminution de la dimension fractale tout au long du vieillissement.

### 1.3 Essais d'émulsions

Par transposition des travaux à base de zirconium, nous avons cherché à développer une méthode de mise en forme du matériau final à l'aide d'une « voie émulsion ». Le but de cette étape est, dans un premier temps, d'induire la gélification du système par émulsification puis d'obtenir un matériau dont la porosité pourrait être définie grâce au contrôle des paramètres physico-chimiques.

La concentration initiale en uranium est toujours fixée à 0.2M. La quantité d'acide citrique (et donc le rapport R) ainsi que le pH auquel le sol a été stabilisé sont quant à eux variables. Puis, à partir du sol synthétisé, une huile organique, le dodécane, est ajoutée goutte à goutte et le tout est cisaillé à l'aide d'un Ultra-Turrax à 13.000 tours/min. La fraction volumique en dodécane est fixée à 0.4.

#### 1.3.1 Influence du pH du sol initial

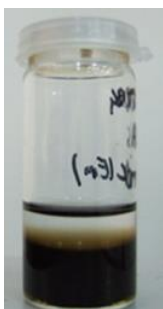


Figure 93 : {[U]=0.2M,  $R=n_{\text{acide citrique}}/n_U=1$ , pH=9 et  $f_{\text{vol}}(\text{dodécane})=0.4$ } suite à un cisaillement à l'Ultra-Turrax à 13.000 tours/min

Les premiers essais d'émulsions ont été réalisés sur des sols dont le pH a été stabilisé à 8 et à 9. Ces essais se sont révélés totalement infructueux, les deux phases se séparant immédiatement après le cisaillement. Une photographie d'un système {[U]=0.2M,  $R=n_{\text{acide citrique}}/n_U=1$ , pH=9 et  $f_{\text{vol}}(\text{dodécane})=0.4$ } est donnée en exemple en Figure 93.

Dans un deuxième temps, des essais à pH =10 et 11 ont été effectués afin d'obtenir un sol plus instable, éventuellement susceptible de mieux stabiliser une émulsion grâce à un phénomène de gélification plus rapide. Mais, tout comme pour les sols à pH 8 et 9, ces expériences ont également menés à des systèmes totalement biphasiques huile-phase aqueuse.

#### 1.3.2 Influence de la valeur du rapport $R = n_{\text{acide citrique}} / n_U$

Dans un deuxième temps, l'effet de la variation du coefficient R, et donc de la quantité de complexant ajoutée, a été étudiée. Des systèmes {[U]=0.2M,  $R=n_{\text{acide citrique}}/n_U=0.7$ , pH=9} ont ainsi été testés. Que ce soit pour R=0.7 ou R=1, des systèmes biphasiques sont toujours obtenus et aucune émulsion n'est formée. On note qu'aucun essai n'a été réalisé pour R=0.5, le système précipitant trop prématurément.

#### 1.3.3 Influence du temps de vieillissement du système

Finalement, nous avons étudié l'influence de l'évolution du sol au cours du temps sur son comportement lors de l'émulsification. Un système {[U]=0.2M,  $R=n_{\text{acide citrique}}/n_U=1$ , pH=9 et

$f_{\text{vol}}(\text{dodécane}) = 0.4$  a été choisi et cisailé à 13.000 tours/min toutes les 24 heures pendant 7 jours. Bien que la morphologie des objets varie un peu au cours de cette période (voir précédemment), l'émulsification n'a jamais lieu tout au long de ces 7 jours (voir Figure 94).

Pour le vieillissement d'un système similaire mais à  $\text{pH}=8$ , le même comportement est observé. Pour des  $\text{pH}$  supérieurs (10 et 11) formant des sols plus instables au cours du temps, aucune émulsion n'est non plus formée puis le sol précipite après deux jours.

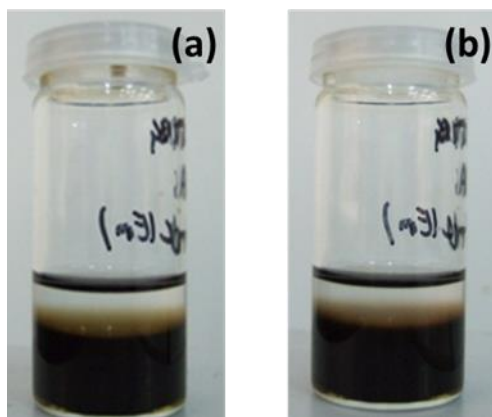


Figure 94 : Influence du temps de vieillissement sur le comportement d'un système  $\{[U]=0.2\text{M}, R=n_{\text{acide citrique}}/n_U=1, \text{pH}=9 \text{ et } f_{\text{vol}}(\text{dodécane}) = 0.4\}$  après cisaillement à 13.000 tours/min toutes les 24h : (a)  $t = t_0$  et (b)  $t = 7 \text{ jours}$

### 1.3.4 Conclusion

La formation d'une émulsion à partir d'un système  $\{U(IV) - \text{HNO}_3 - \text{acide citrique} - \text{NH}_4\text{OH}\}$  ne s'est pas avérée concluante. En effet, les agrégats formés lors de l'augmentation du  $\text{pH}$  ne sont pas aptes à stabiliser une émulsion et leur évolution, que ce soit en fonction du  $\text{pH}$  ou du temps, n'influence en rien ce phénomène.

## II. Etude d'un système à partir d'acétylacétone : formation d'un sol à $\text{pH}$ acide

Dans cette seconde partie, un deuxième complexant a été étudié : l'acétylacétone. Ce complexant, moins fort, pourrait permettre une déstabilisation plus facilement maîtrisable que dans le cas de l'acide citrique. De cette manière, les mêmes types de caractérisation ont été réalisées et les deux systèmes ont été comparés.

### II.1 Etude préliminaire et définition du système

Le protocole de synthèse est en tout point semblable à celui réalisé avec l'acide citrique :

- Une solution d'uranium stabilisée au degré d'oxydation IV grâce à l'ajout d'hydrazine (agent anti-nitreux) est utilisée comme solution précurseur. La concentration en uranium est ajustée par dilution dans de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  2M. L'étude précédente ayant montré que l'influence de la concentration en uranium n'était pas significative, nous avons donc fixé celle-ci à 0.2M.

- L'acétylacétone est ensuite ajoutée (R représente dorénavant le rapport  $n_{\text{acacH}} / n_U$ ).
- L'ajout, goutte à goutte, d'ammoniaque 3M permet finalement la formation d'un sol dans une certaine gamme de pH. Un précipité gris est alors observé puis se redissout mais contrairement au système comportant de l'acide citrique, on ne passe pas par une phase grisâtre. Un sol vert foncé-noir (voir Figure 95) est obtenu pour un pH d'environ 2.2. Au-delà de ce pH, le système précipite directement.



Figure 95 : Photographie d'un sol  $\{[U]=0.2M, R=n_{\text{acacH}}/n_U=1 \text{ et } pH=2\}$  à  $t=t_0$

Un tableau récapitulatif des différents comportements est donné ci-dessous (Tableau 15). Leur stabilité y est décrite de la manière suivante :

- +++ très stable
- ++ stable environ une semaine puis précipitation
- + stable environ 1-2 jours puis précipitation
- - précipitation rapide
- -- précipitation directe

| R                       | 0.5 |     |      | 0.7 |     |      | 1   |     |      |
|-------------------------|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|------|
| pH <sub>sol</sub>       | 2   | 2.2 | >2.2 | 2   | 2.2 | >2.2 | 2   | 2.2 | >2.2 |
| Comportement du système | +   | --  | --   | +   | --  | --   | +++ | +   | --   |

Tableau 15 : Comportement d'un sol concentré à 0.2M en U en fonction de  $R=n_{\text{acacH}}/n_U$  et du pH

On note ici que l'utilisation de l'acétylacétone comme complexant mène à des systèmes beaucoup moins stables qu'avec l'acide citrique. Cependant, les mêmes conclusions peuvent être tirées en comparant les deux études préliminaires.

## II.2 Caractérisation de l'évolution du système en fonction du pH et du temps

### II.2.1 Etude par spectroscopie Raman

L'évolution chimique du système lors l'augmentation du pH ainsi que du vieillissement a été étudiée par spectroscopie Raman. Tout comme dans la partie précédente, chaque spectre a été

normalisé par l'aire du pic représentatif des nitrates à  $716\text{ cm}^{-1}$  afin de permettre une comparaison quantitative entre les différents systèmes.

### II.2.1.1 Comportement lors de l'augmentation du pH

La Figure 96a montre l'évolution du spectre Raman d'une solution initiale d'uranium diluée dans  $\text{HNO}_3$  2M avant et après ajout d'acétylacétone ( $[\text{U}]=0.2\text{M}$  et  $R = n_{\text{acacH}} / n_{\text{U}} = 1$ ). Un parallèle peut alors être réalisé avec le système à base de zirconium (Figure 96b). En effet, que ce soit pour l'uranium ou le zirconium, trois pics caractéristiques apparaissent à environ  $430$ ,  $660$  et  $950\text{ cm}^{-1}$  dès l'ajout d'acétylacétone. Ces pics peuvent ainsi être assimilés, par comparaison avec les résultats obtenus sur le zirconium (voir Chapitre 3.1.2), à la vibration de la liaison U-O ( $430$  et  $660\text{ cm}^{-1}$ ) telle que le métal (U) soit complexé par l'acacH. Comme pour les essais réalisés avec l'acide citrique, la vibration caractéristique de la liaison C-C du complexant relié à l'uranium ( $950\text{ cm}^{-1}$ ) est observée.

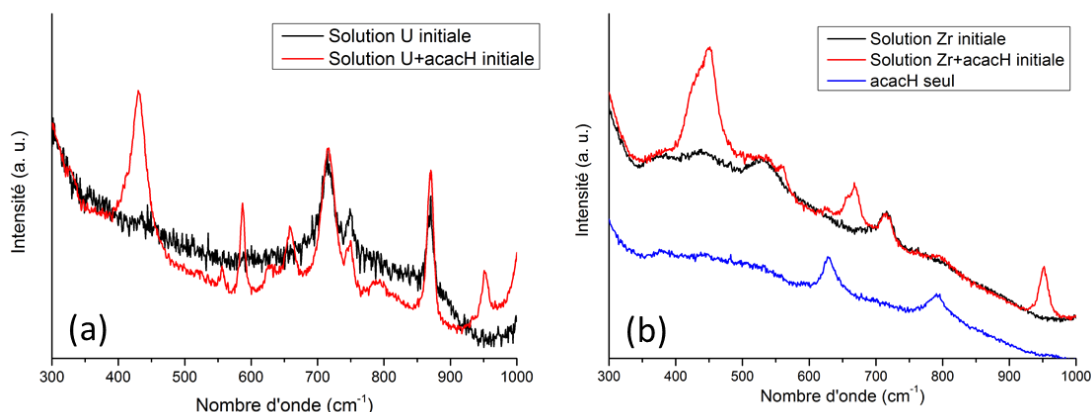


Figure 96 : Spectres Raman des solutions initiales de (a) Uranium et Uranium + acacH et (b) Zirconium, acacH et Zirconium+acacH

Suite à l'augmentation du pH jusqu'à 2, peu de changements sont visibles sur les spectres Raman (Figure 97) :

- Les pics représentant la complexation de l'uranium à l'acacH sont toujours présents (à environ  $430$ ,  $660$  et  $950\text{ cm}^{-1}$ )
- On observe seulement la disparition d'un pic à  $750\text{ cm}^{-1}$ , pouvant être assimilé à la disparition d' $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  lors de l'augmentation du pH, couplée à la légère apparition d'un pic à environ  $850\text{ cm}^{-1}$  attribué à la présence de complexes hydratés  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  [154]

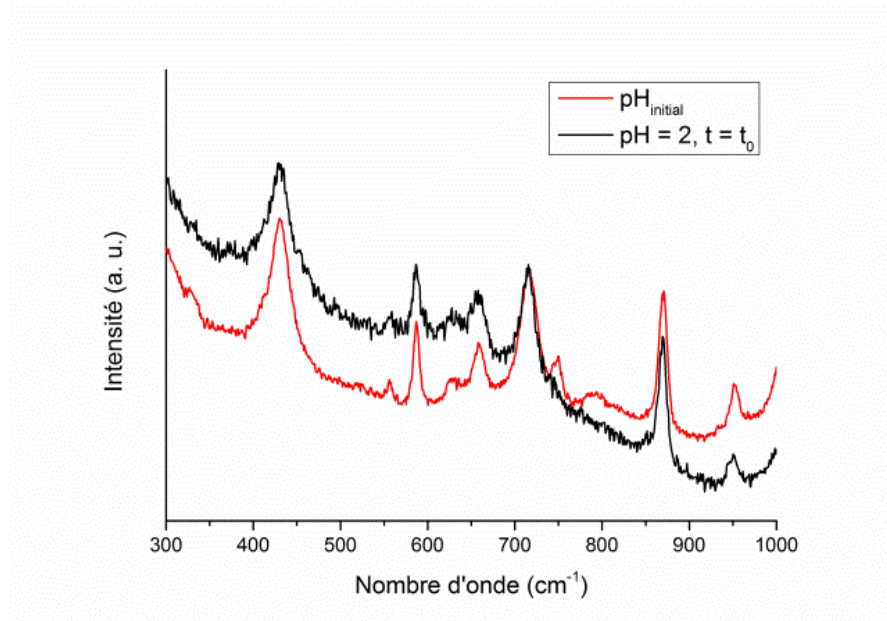


Figure 97 : Spectres Raman de la solution initiale  $\{[U]=0.2M, R=n_{acacH}/n_U=1\}$  et du sol formé à  $pH=2$  à  $t=t_0$

### II.2.1.2 Comportement lors du vieillissement

La Figure 98 présente l'évolution des spectres Raman réalisés sur un système  $\{[U]=0.2M, R=n_{acacH}/n_U=1, pH_{sol}=2\}$  après différents temps de vieillissement.

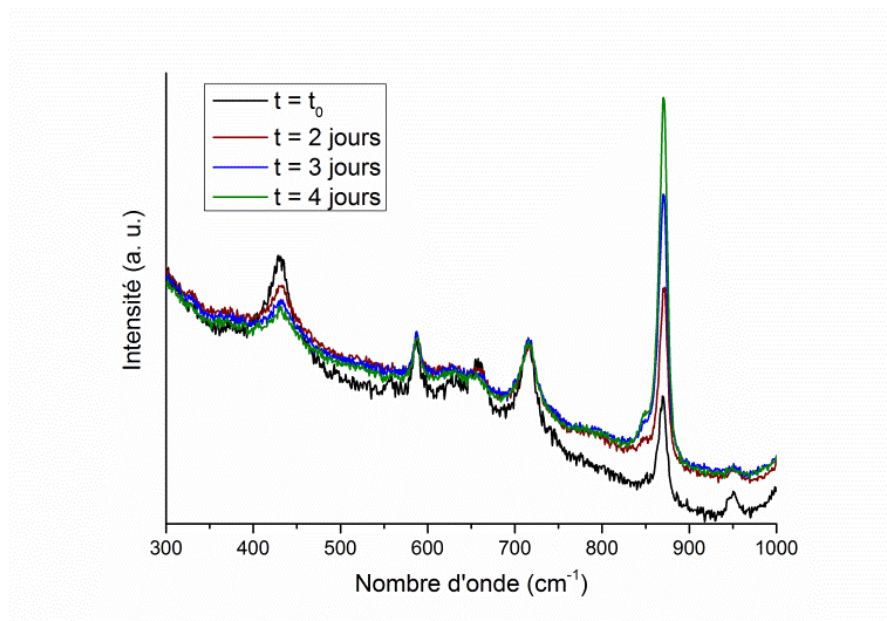


Figure 98 : Evolution des spectres Raman d'un système  $\{[U]=0.2M, R=n_{acacH}/n_U=1$  et  $pH=2\}$  en fonction du temps

Deux phénomènes sont observés :

- Tout d'abord la diminution progressive des pics à 430, 657 et 950  $cm^{-1}$  qui peut être attribuée à une perte de la complexation de l'uranium par l'acacH.

- En parallèle, l'intensité des pics à 850 et 870  $\text{cm}^{-1}$  augmente fortement. Ainsi, au fur et à mesure du vieillissement, la décomplexation de l'uranium entraînerait la formation progressive des complexes de nitrate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$  ainsi que de complexes hydratés  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  [154].

## II.2.2 Etude par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

### II.2.2.1 Comportement lors de l'augmentation du pH

Des mesures SAXS ont été réalisés sur un système  $\{[\text{U}]=0.2\text{M}, R=n_{\text{acacH}}/n_{\text{U}}=1\}$  à différents pH (Figure 99a).

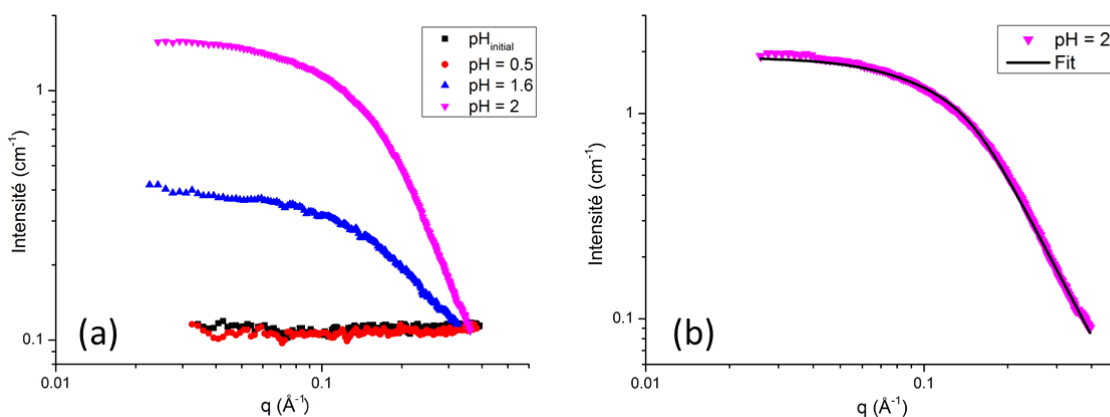


Figure 99 : Spectres SAXS d'un système  $\{[\text{U}]=0.2\text{M}, R=n_{\text{acacH}}/n_{\text{U}}=1\}$  à différents pH sans (a) et avec les ajustements associés (b)

Ces analyses SAXS permettent de faire les conclusions suivantes :

- Pour des pH très bas, aucun objet n'est observable en solution, qui peut alors être considérée comme uniquement ionique. Puis, lorsque le pH augmente, un signal apparaît progressivement.
- A pH = 2, le spectre expérimental peut ainsi être ajusté (à l'aide du logiciel SASfit) par le modèle de cluster de type DLCA (*diffusion-limited cluster agregate*), comme ce qui a été fait pour le système utilisant l'acide citrique comme complexant (voir Figure 99b). Avec l'acacH toutefois, la dimension fractale du cluster, tout comme son rayon de giration, sont plus importants (dimension fractale de 2.5 et rayon de giration d'environ 9 Å par rapport à 1.7 et 5-6 Å en fonction du pH), ce qui est donc caractéristique d'un cluster plus gros et plus compact. Il est cependant difficile ici de relier précisément l'effet du pH sur les réactions de condensation comme dans le cas du système à base d'acide citrique et ce à cause de la faible gamme de pH accessible ici.

### II.2.2.2 Comportement lors du vieillissement

La Figure 100a présente les spectres SAXS réalisés après différents temps de vieillissement d'un système  $\{[U]=0.2M, R=1, pH=2\}$  ainsi que certains (afin d'en faciliter la lecture) des ajustements associés (Figure 100b).

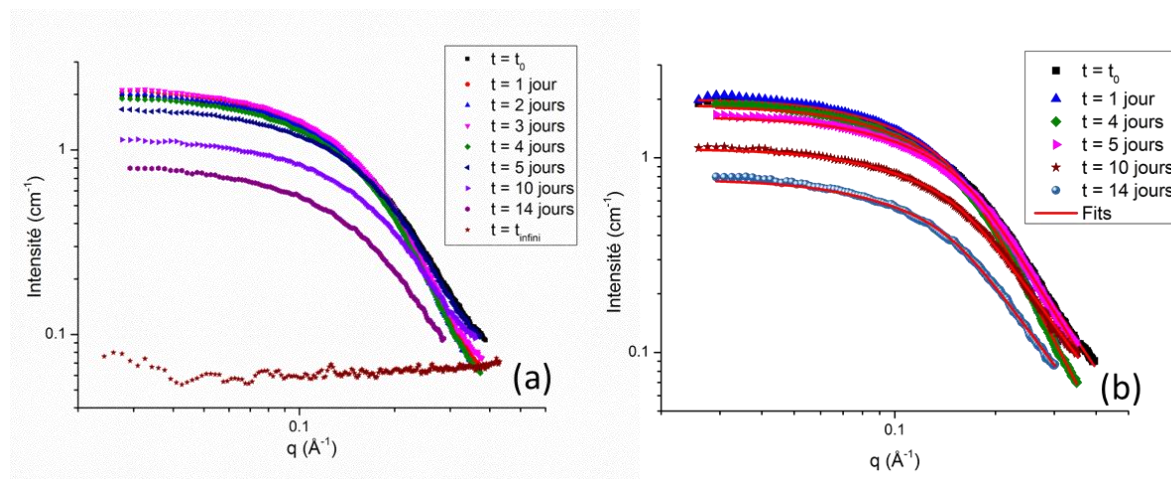


Figure 100 : Spectres SAXS d'un système  $\{[U]=0.2M, R=n_{acacH}/n_U=1, pH=2\}$  à différents temps de vieillissement sans (a) et avec les ajustements associés (b)

Les différents ajustements ont tous été réalisés sur le même modèle de cluster DLCA. Les valeurs des rayons de giration ainsi que des dimensions fractales déterminées sont présentées dans le Tableau 16.

| Vieillissement      | Rayon de giration (Å) | Dimension fractale |
|---------------------|-----------------------|--------------------|
| $t = t_0$           | 8.8                   | 2.5                |
| $t = 1$ jour        | 8.3                   | 3.1                |
| $t = 2$ jours       | 8.3                   | 3.1                |
| $t = 3$ jours       | 8.4                   | 3.1                |
| $t = 4$ jours       | 8.1                   | 3.2                |
| $t = 5$ jours       | 8.1                   | 2.7                |
| $t = 10$ jours      | 8.5                   | 2.3                |
| $t = 14$ jours      | 9.1                   | 2.2                |
| $t = \text{infini}$ | /                     | /                  |

Tableau 16 : Rayons de giration et dimensions fractales du système  $\{[U]=0.2M, R=n_{acacH}/n_U=1, pH=2\}$  à différents temps de vieillissement déterminés par ajustement

On observe alors un comportement singulier de la morphologie des clusters :

- La dimension fractale de l'objet augmente au début de la période de vieillissement (on passe de 2.5 à 3.1), les objets ont donc tendance à se compacter. Puis elle se stabilise avant de chuter progressivement. On note que les différentes valeurs de ces dimensions fractales sont caractéristiques d'une agrégation monomère-cluster engendrant la formation de clusters relativement compacts pour une agrégation de type DLCA.
- On remarque ensuite que le rayon de giration des clusters varie peu, de l'ordre de 8-9 Å (les variations de l'ordre du dixième d'Ångström peuvent être considérées comme faisant partie de l'erreur expérimentale).
- Finalement, pour des temps très longs, aucun objet n'est détecté.

Ces différents résultats permettent de proposer un mécanisme concernant le comportement des clusters au fil du temps. Tout d'abord, lors des premières 24 heures, on assiste à une importante compaction des clusters, signe que les réactions d'hydrolyse et de condensation s'effectuent plus lentement due à la présence d'acétylacétone. Durant quelques jours, le système reste stable et la complexation de l'uranium par l'acacH se perd progressivement. Finalement, une redissolution partielle puis complète des clusters est observée après plusieurs jours de vieillissement. En effet, la décomplexation de l'uranium ainsi que l'oxydation du système, à cause de la présence de nitrate, entraînent, au fur et à mesure du temps, la dissolution partielle puis totale des clusters menant, à des temps extrêmement longs, à l'obtention d'une solution finale ionique en absence d'agrégats fractaux. Cette solution est d'ailleurs de coloration jaune confirmant la présence d'U(VI) et donc l'oxydation de ce dernier. Des analyses UV-visibles pourraient appuyer cette hypothèse.

### II.3 Essais d'émulsions

Des essais d'émulsification à partir de systèmes contenant l'acétylacétone comme complexant ont ensuite été réalisés, avec la même démarche que pour le système à base d'acide citrique. L'huile de nouveau utilisée est le dodécane (fraction volumique en dodécane fixée à 0.4) et le cisaillement est effectué à 13.000 tours/min à l'aide d'un Ultra-Turrax. De plus, suite aux résultats obtenus sur les systèmes à base d'acide citrique dans lesquels aucune influence des paramètres physico-chimiques n'a été observée, une seule et même composition de sol a été choisie pour ces essais: {[U]=0.2M,  $R=n_{acacH}/n_U=1$ ,  $pH_{sol}=2$  et  $f_{vol}(dodécane)=0.4$ }. Seule l'évolution du système au cours temps a donc été étudiée.

### II.3.1 Emulsification au cours du temps

- A  $t = t_0$

Aucune émulsion n'a été formée. En effet, les deux phases se séparent immédiatement après le cisaillement du système dodécane-sol (voir Figure 101a).

- A  $t = 1-4$  jours

Pour un vieillissement entre 24h et 4 jours, une émulsion a pu être obtenue suite au cisaillement du système. Après l'émulsification, des gouttelettes d'huile sont dans un premier temps stabilisées sur une courte période puis la phase aqueuse semble gélifier stabilisant définitivement l'émulsion. Deux phases sont alors distinguées : une phase émulsion gélifiée ainsi qu'une phase sol toujours très peu visqueuse emprisonnée sous la phase émulsion gélifiée (voir Figure 101b et c).

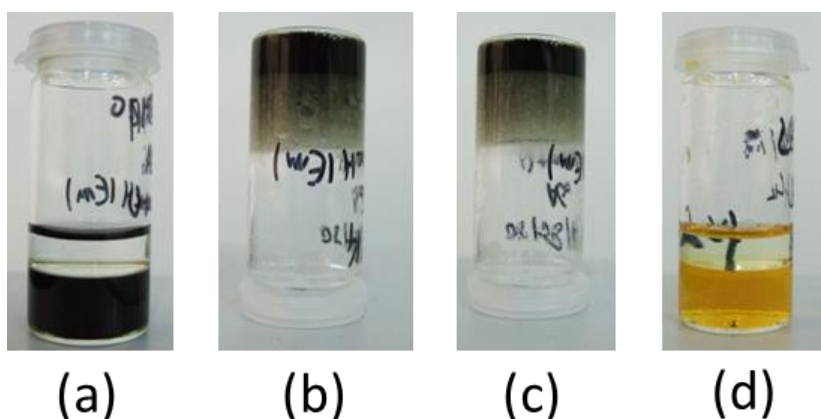


Figure 101 : Influence du temps de vieillissement sur le comportement d'un système  $\{[U]=0.2M, R=n_{acacH}/n_U=1, pH=2 \text{ et } f_{vol}(\text{dodécane}) = 0.4\}$  après cisaillement à 13.000 tours/min toutes les 24h : (a)  $t = t_0$  et (b)  $t = 1$  jour (c)  $t = 2$  jours et (d)  $t = \text{plusieurs jours}$

- A  $t > 4$  jours

Pour des temps de vieillissement supérieurs à 4 jours, le phénomène de stabilisation de l'émulsion mais aussi et surtout la gélification de la phase aqueuse se réalisent de moins en moins bien. Le système ne gélifie plus aussi facilement et on observe l'apparition de phase organique (dodécane) au-dessus de l'émulsion. Certaines gouttelettes n'ont donc pas suffisamment été stabilisées. Finalement, pour des temps extrêmement longs au bout desquels le système est complètement oxydé et sous forme ionique (solution devenue jaune), aucune stabilisation de l'émulsion n'est plus observée (voir Figure 101d).

### II.3.2 Interprétation

Le comportement singulier observé lors de l'émulsification du système au cours du temps peut être expliqué à partir des conclusions tirées de l'étude SAXS et donc de l'évolution de la morphologie des clusters présents en solution.

En effet, il apparaît clairement que la stabilisation de l'émulsion par gélification de la phase aqueuse ne peut être réalisée que pendant la période au cours de laquelle la dimension fractale des clusters est suffisamment importante. Puis, lorsque la dimension fractale décroît par redissolution partielle des clusters, cette stabilisation ne s'effectue plus ou très peu (voir Figure 102).

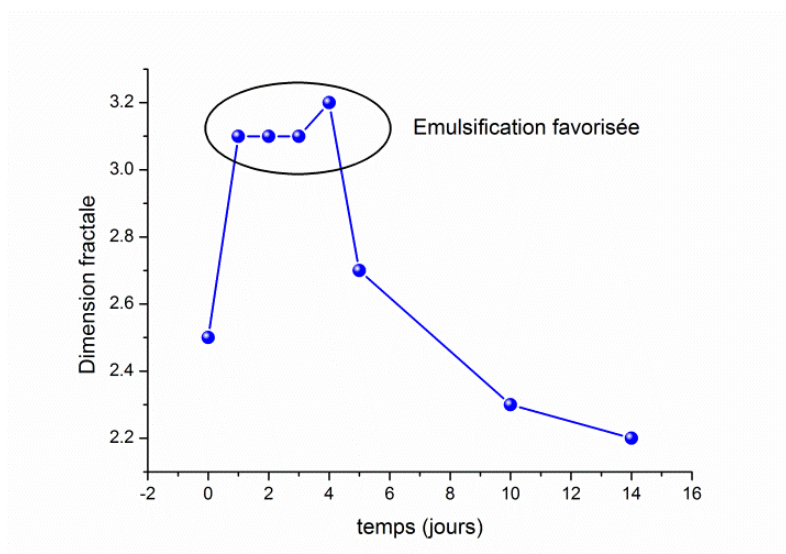


Figure 102 : Evolution de la dimension fractale d'un système  $\{[U]=0.2M, R=n_{acacH}/n_U=1, pH=2 \text{ et } f_{vol}(\text{dodécane}) = 0.4\}$ , déterminée par ajustement, en fonction du temps

Ainsi, la formation d'un réseau tridimensionnel à base d'uranium se crée plus facilement lorsque la dimension fractale des clusters initiaux est importante. Leur confinement entre les gouttelettes lors de l'émulsification pourrait alors permettre une diminution de l'enthalpie de nucléation-croissance à l'interface sol-dodécane déclenchant la percolation du réseau et donc une gélification de la phase aqueuse. *A contrario*, lorsque la dimension fractale du cluster est trop faible, celui n'est pas assez compact pour former un réseau tridimensionnel suffisamment résistant pour permettre une rigidification efficace de l'interface des gouttelettes.

### II.3.3 Comparaison avec le système comportant de l'acide citrique

Cette hypothèse permet également d'expliquer la non-stabilisation d'une émulsion pour les systèmes à base d'acide citrique. En effet, il a été montré que la dimension fractale des clusters formés lors de l'utilisation d'acide citrique ne dépassait jamais la valeur de 1.8 à un pH donné. Puis, l'évolution au cours du temps mène à une dissolution des clusters et par conséquent à une chute

de la dimension fractale qui ne sera donc jamais suffisante pour déclencher un phénomène de nucléation-croissance.

La maîtrise de la morphologie des clusters composant le sol initial apparaît donc finalement comme un point clé de la synthèse d'une émulsion gélifiée à base d'uranium. Les systèmes à base d'acétylacétone sont de cette manière plus propices à l'obtention de matériaux poreux « templatés » par ce type émulsion que ceux à base d'acide citrique.

### II.3.4 Etude de la morphologie de l'émulsion et du comportement lors du séchage

L'émulsion synthétisée grâce à un système à base d'U(IV) complexé par l'acétylacétone a été caractérisée par microscopie optique. La Figure 103a montre ainsi un cliché réalisé sur une émulsion obtenue à partir d'un système  $\{[U]=0.2M, R=1, pH=2, t = 2 \text{ jours}, f_{vol}(\text{dodécane}) = 0.4\}$  cisailé à 13.000 tours/min à l'aide de l'Utra-Turrax. On y détecte la présence de gouttelettes très polydisperses dans une gamme de taille de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres.

La Figure 103b montre quant à elle un cliché réalisé par microscopie optique d'une émulsion séchée grâce au même procédé que celui décrit pour le système à base de zirconium, *i.e.* par l'utilisation d'un papier filtre permettant l'évacuation de l'huile éjectée lors du séchage (voir Figure 76). Le séchage a été réalisé à 40°C pendant 2 jours. Cependant, après cette étape, plus aucune trace de gouttelettes n'est observée dans cette émulsion séchée.

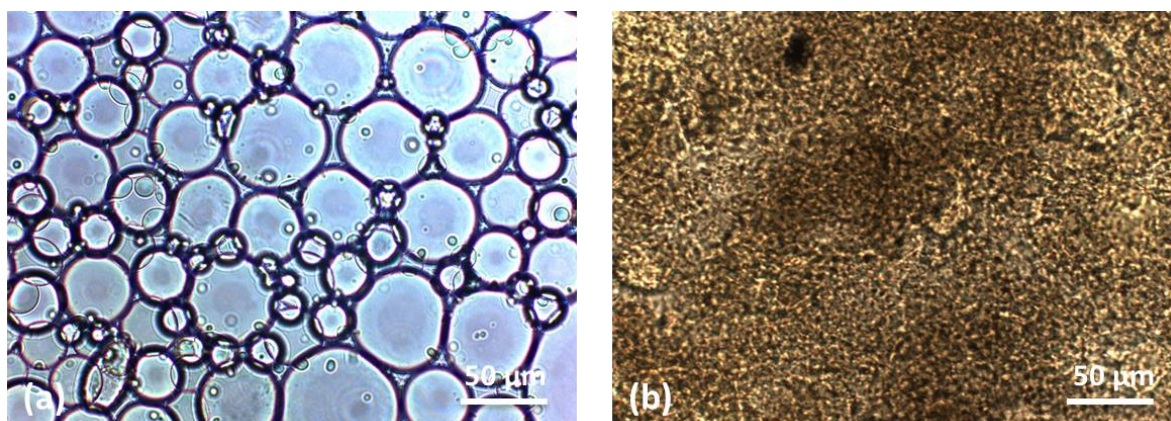


Figure 103 : Images réalisées par microscopie optique de (a) une émulsion fraîchement préparée à partir d'un système  $\{[U]=0.2M, R=n_{acacH}/n_U=1, pH=2 \text{ et } f_{vol}(\text{dodécane}) = 0.4\}$  cisailé à 13.000 tours/min à  $t=2$  jours et (b) le gel séché sur papier filtre à 40°C pendant 2 jours

Il semblerait ainsi que le réseau tridimensionnel composé des clusters à base d'uranium ne résiste pas à la phase de séchage à 40°C, engendrant alors une destruction de l'émulsion durant cette étape. Cette déstructuration du réseau à base d'uranium autour des gouttes d'huile pourrait

provenir d'une oxydation au cours du séchage, entraînant ainsi une dissolution partielle de l'uranium et une destruction des clusters stabilisant les gouttelettes d'huile. Cette hypothèse sera à confirmer lors d'essais supplémentaires en perspectives de cette thèse.

La morphologie du matériau final s'en trouvera par conséquent affectée et aucune porosité ne sera observée.

### III. Conclusions du Chapitre 5 et Perspectives

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié la possibilité de transposition des travaux réalisés sur le zirconium sur un système actif à base d'uranium. La Figure 104 est un schéma descriptif résumant les principaux résultats obtenus.

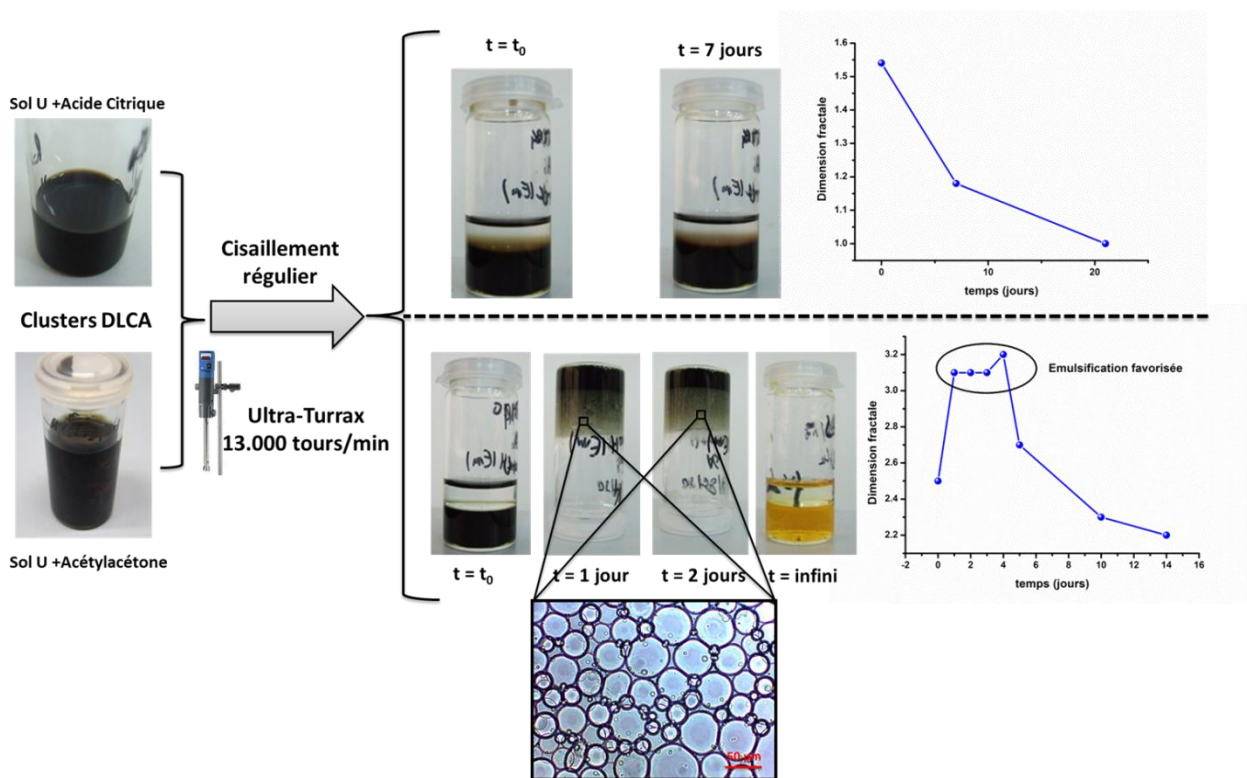


Figure 104 : Schéma descriptif de l'influence du temps et du complexant sur la formation d'une émulsion gélifiée

Ainsi dans un premier temps, nous avons caractérisé, en couplant la spectroscopie Raman et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), la formation et l'évolution en fonction du temps de sols à base d'uranium. Ces sols ont pu être synthétisés grâce à la présence de complexants : l'acide citrique permettant l'obtention d'un sol en milieu basique et l'acétylacétone en milieu acide. Aucune gélification de ces systèmes n'a pu être observée, les sols étant très stables ou formant un

précipité. Nous avons cependant montré la formation de clusters de type DLCA (*i.e.* « diffusion-limited cluster aggregate ») dont la taille et la dimension fractale sont dépendantes du complexant utilisé et du vieillissement du système.

Suite à ces travaux, la « voie émulsion » développée sur le système à base de zirconium a été testée sur ces différents sols. Nous avons ainsi montré qu'une émulsion gélifiée à base d'uranium ne pouvait être synthétisée qu'à partir d'une dimension fractale seuil des clusters. Cette condition est obtenue pour des sols contenant de l'acétylacétone et non pour des systèmes à base d'acide citrique. Finalement, des études concernant la conversion de cette émulsion en un matériau poreux seront à poursuivre.

Ces travaux exploratoires concernant l'obtention d'une émulsion à partir d'un sol à base d'uranium laisse entrevoir de nombreuses perspectives.

Dans un premier temps, une étude plus approfondie de l'influence des différents paramètres physico-chimiques (fraction volumique en huile, concentration initiale en uranium ou quantité d'acétylacétone) permettrait une meilleure maîtrise de la gélification de la phase aqueuse. En ce sens, l'interface entre la phase aqueuse et l'huile pourrait également être caractérisée, de façon similaire à l'étude réalisée sur le système à base de zirconium, afin de déterminer les phénomènes régissant une éventuelle adsorption des clusters d'uranium à cette interface.

La synthèse du matériau final est un autre point clé des perspectives d'étude à court terme. La tenue du réseau tridimensionnel à base d'uranium autour des gouttelettes d'émulsion est en particulier un paramètre à optimiser. Différents protocoles peuvent être envisagés comme par exemple un séchage sous flux d'ammoniac qui favoriserait le développement des réactions de condensation au sein de l'émulsion tout en évaporant le solvant, ou un séchage en milieu réducteur pour éviter l'oxydation (et donc la redissolution) des clusters stabilisant les gouttelettes d'huile de l'émulsion.

Finalement, quelques modifications et améliorations pourraient être apportées au déroulement général de la synthèse. En effet, à cause de la dilution par une solution d' $\text{HNO}_3$ , l'uranium, initialement au degré IV, s'oxyde et passe progressivement au degré VI engendrant des modifications chimiques et morphologiques au cours du temps. Il serait ainsi intéressant d'effectuer les mêmes types de travaux à partir de solution d' $\text{UCl}_4$  par exemple, ce qui permettrait d'éviter ce phénomène d'oxydation en vue de synthétiser en une seule et même étape du dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$ . Dans ce cas cependant, l'interaction des chlorures avec les phases à base d'uranium sera à prendre en compte, notamment concernant la structure des complexes et donc celle du matériau final.

# Conclusion générale

---

L'objectif de ces travaux de thèse a été de démontrer la faisabilité de synthèse par voie sol-gel colloïdale de matériaux de composition et de structure maîtrisée au sein desquels les actinides mineurs pourraient être incorporés de manière homogène dans le cadre soit d'une refabrication du combustible usé, soit de leur transmutation. Deux axes d'étude ont ainsi guidé nos recherches : la compréhension des mécanismes régissant la synthèse de matériaux par voie sol-gel colloïdale d'une part et la mise en forme et l'obtention de matériaux poreux d'autre part en vue d'une imprégnation ultérieure par une solution ou un sol contenant des actinides mineurs. Un système modèle à base de zirconium a ainsi été étudié en amont d'une étape de transposition sur un système à base d'uranium.

Dans un premier temps, un état de l'art de la synthèse de matériaux par voie sol-gel a été réalisé, et plus particulièrement concernant les matériaux étudiés au sein de ce manuscrit : le zirconium, pour la partie non-active, et l'uranium. Leur comportement en solution ainsi que les voies d'obtention des oxydes finaux par sol-gel colloïdal ont ainsi été investigués.

Suite à cette étude bibliographique, une description fine de la transition solution-sol-gel-matériau d'un système colloïdal à base de zirconium a été réalisée.

Tout d'abord, la spectroscopie Raman couplée à la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et à la rhéologie nous ont permis de mettre en place une méthodologie de caractérisation des différentes étapes de la gélification. Grâce à l'utilisation d'un agent complexant, l'acétylacétone, les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation du zirconium ont pu être ajustées et ont permis un contrôle fin de la gélification du système lors de l'augmentation du pH. L'influence des différents paramètres physico-chimiques a été étudiée en vue d'une maîtrise complète de cette gélification. Nous avons ainsi montré la formation de nanoparticules de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  qui vont s'agglomérer pour former des clusters. Ce sont ces clusters qui vont finalement s'interconnecter et déclencher la transition sol-gel.

L'influence de la voie sol-gel colloïdale quant à la structure finale du matériau a ensuite été démontrée. En effet, suite à un traitement thermique adapté, la formation de nanoparticules colloïdales stabilisées à l'aide d'acétylacétone permet l'obtention d'une zircone en phase tétragonale à température ambiante, caractéristique difficile voire impossible à obtenir avec une

simple voie de synthèse par précipitation qui conduit à un mélange de phase tétragonale-monoclinique.

La continuité de ces travaux s'est organisée autour du second axe d'étude concernant la synthèse et la mise en forme de matériaux poreux grâce à l'utilisation de deux types de template : « mou » et « dur ».

La « voie émulsion » a été choisie en tant que template « mou ». L'ajout d'une huile à un sol à base de zirconium amené à gélifier permet, après cisaillement, de former une émulsion stabilisée grâce à un synergisme entre l'adsorption de clusters colloïdaux (composé de particules du sol) à l'interface dodécane-phase aqueuse et la gélification de la phase aqueuse. Cette émulsion gélifiée est alors est précurseur de matériaux poreux obtenus après des traitements thermiques adaptés. Le mode de cisaillement lors de la phase d'émulsification va alors permettre le contrôle de la taille des gouttelettes de l'émulsion et par conséquent de la porosité finale du matériau suite à l'élimination du template. Des monolithes de zircone peuvent ainsi être synthétisés grâce à un taux de cisaillement et à un traitement thermique adéquat.

Une synthèse de zircone poreuse a ensuite été mise au point grâce à l'utilisation de billes de polystyrène structurées en cristal colloïdal (template « dur »). La gélification d'un sol de particules de  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$  au sein des espaces interstitiels d'un cristal colloïdal suivi de traitements thermiques permettant l'élimination des billes de polystyrène conduit à la formation d'une poudre dont la porosité est la réplique du cristal colloïdal. L'avantage de cette synthèse réside dans l'organisation de la porosité finale (due à celle du template initial), permettant ainsi d'envisager une éventuelle imprégnation de manière très homogène au sein de ce type de matériau. De plus, la taille des pores pourra être modifiée simplement selon la taille des billes utilisées pour le template.

Au cours de la dernière partie, la transposition des travaux précédents sur un système radioactif à base d'uranium a été initiée. Deux sols à base d'uranium ont ainsi pu être synthétisés et caractérisés (par spectroscopie Raman et SAXS) grâce à l'utilisation de deux complexants : l'acide citrique (sol en milieu basique) et l'acétylacétone (sol en milieu acide). Ces sols sont composés de clusters de types DLCA (« diffusion-limited cluster aggregate »). La morphologie de ces clusters (rayon de giration ou dimension fractale) va alors dépendre des paramètres physico-chimiques du système tels que le pH ou le complexant utilisé.

Des premières expériences appliquées à la transposition de la voie de template « émulsion » ont finalement été réalisées. Nous avons ainsi montré que la maîtrise de la dimension fractale des clusters composant le sol est un point clé concernant la formation d'une émulsion gélifiée à base d'uranium. Une dimension fractale suffisamment importante, et par conséquent des objets plus

compacts, doit être privilégiée. Le système utilisant l'acétylacétone comme complexant est de cette manière beaucoup plus propice à la formation d'une émulsion que celui à base d'acide citrique.

Les différents résultats obtenus tout au long de cette thèse offrent de nombreuses perspectives d'études. En effet, les travaux exploratoires réalisés sur le système à base d'uranium ont montré toute la potentialité de synthèse d'un matériau poreux, voire d'un monolithe d' $\text{UO}_2$ , par voie humide. Une étude plus approfondie concernant les possibilités de mise en forme, notamment à partir de la « voie émulsion », permettrait ainsi de confirmer ces premiers résultats prometteurs, de mieux appréhender les étapes clés des mécanismes mis en jeu et finalement de maîtriser la synthèse du matériau final.

Concernant le système non-radioactif à base de zirconium, il serait intéressant de mettre en œuvre des premiers tests d'imprégnation des monolithes de zircone, et plus généralement des différents matériaux poreux obtenus, par des solutions ou sols contenant des actinides mineurs (ou simulants) afin de démontrer l'intérêt d'une transposition de ces synthèses à des matériaux susceptibles d'intégrer ces radioéléments.



# Références bibliographiques

- [1] Livage, J., Henry, M., and Sanchez, C., *Sol-gel chemistry of transition-metal oxides*. Progress in Solid State Chemistry, 1988. 18(4): p. 259-341.
- [2] Brinker, C.J. and Scherer, G.W., *Sol-gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990.
- [3] Pajonk, G.M., *Application of the sol-gel method to the preparation of some catalytic solid materials*. Heterogeneous Chemistry Reviews, 1995. 2(2): p. 129-141.
- [4] Derjaguin, B.V. and Landau, L.D., 1941. 14: p. 633.
- [5] Verwey, E.J.W. and Overbeek, J.T.G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. 1948, Amsterdam.
- [6] Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces - Second Edition*. Academic Press ed.
- [7] Jolivet, J.-P., Henry, M., and Livage, J., *De la solution à l'oxyde*. EDP Sciences ed. 1994.
- [8] Holmberg, K., et al., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution - Second Edition*. John Wiley & Sons, LTD ed. 2002.
- [9] Lemonnier, S., et al., *Synthesis of zirconia sol stabilized by trivalent cations (yttrium and neodymium or americium): a precursor for Am-bearing cubic stabilized zirconia*. Dalton Transactions, 2010. 39(9): p. 2254-2262.
- [10] Peyre, V., et al., *Stability of a nanometric zirconia colloidal dispersion under compression: Effect of surface complexation by acetylacetone*. Journal of Colloid and Interface Science, 1997. 187(1): p. 184-200.
- [11] Berggren, A., Palmqvist, A.E.C., and Holmberg, K., *Surfactant-templated mesostructured materials from inorganic silica*. Soft Matter, 2005. 1(3): p. 219-226.
- [12] Chen, H., et al., *One pot synthesis of mesostructured non-silica oxides nanocrystallites*. Journal of Materials Science, 2009. 44(24): p. 6531-6537.
- [13] Zhang, H.F. and Cooper, A.I., *Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials*. Soft Matter, 2005. 1(2): p. 107-113.
- [14] Ramsden, W., Proc. Roy. Soc., 1903. 72.
- [15] Pickering, S.U., Journal of Chemical Society, 1907. 91: p. 2001-2021.
- [16] Kresge, C.T., et al., *Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. Nature, 1992. 359(6397): p. 710-712.
- [17] Zhao, D.Y., et al., *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*. Science, 1998. 279(5350): p. 548-552.

- [18] Fang, H., et al., *Design and synthesis of large-pore 6mm mesoporous zirconia thin films templated by a novel block copolymer*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. 353(16-17): p. 1657-1661.
- [19] Yang, P.D., et al., *Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework*. Chemistry of Materials, 1999. 11(10): p. 2813-2826.
- [20] Pacheco, G., et al., *Syntheses of mesoporous zirconia with anionic surfactants*. Journal of Materials Chemistry, 1998. 8(1): p. 219-226.
- [21] Imhof, A. and Pine, D.J., *Ordered macroporous materials by emulsion templating*. Nature, 1997. 389(6654): p. 948-951.
- [22] Imhof, A. and Pine, D.J., *Uniform macroporous ceramics and plastics by emulsion templating*. Advanced Materials, 1998. 10(9): p. 697-700.
- [23] Binks, B.P., *Macroporous silica from solid-stabilized emulsion templates*. Advanced Materials, 2002. 14(24): p. 1824-1827.
- [24] Neirinck, B., et al., *Production of porous materials through consolidation of Pickering emulsions*. Advanced Engineering Materials, 2007. 9(1-2): p. 57-59.
- [25] Destribats, M., et al., *Tailored Silica Macrocellular Foams: Combining Limited Coalescence-Based Pickering Emulsion and Sol-Gel Process*. Advanced Functional Materials, 2012. 22(12): p. 2642-2654.
- [26] Binks, B.P., Philip, J., and Rodrigues, J.A., *Inversion of silica-stabilized emulsions induced by particle concentration*. Langmuir, 2005. 21(8): p. 3296-3302.
- [27] Arditty, S., et al., *Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions*. European Physical Journal E, 2003. 11(3): p. 273-281.
- [28] Carn, F., et al., *Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar template*. Journal of Materials Chemistry, 2004. 14(9): p. 1370-1376.
- [29] Ryoo, R., et al., *Ordered mesoporous carbons*. Advanced Materials, 2001. 13(9): p. 677-681.
- [30] Fuertes, A.B. and Nevskaya, D.M., *Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructured silica as template*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. 62(3): p. 177-190.
- [31] Smatt, J.H., et al., *Hierarchically porous metal oxide monoliths prepared by the nanocasting route*. Chemistry of Materials, 2006. 18(6): p. 1443-1450.
- [32] Smatt, J.H., et al., *Synthesis of micrometer sized mesoporous metal oxide spheres by nanocasting*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. 112(1-3): p. 308-318.
- [33] Shi, Z.G., Xu, L.Y., and Feng, Y.Q., *A new template for the synthesis of porous inorganic oxide monoliths*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. 352(38-39): p. 4003-4007.

- [34] Stein, A., *Sphere templating methods for periodic porous solids*. Microporous and Mesoporous Materials, 2001. 44: p. 227-239.
- [35] Sakka, Y., et al., *Fabrication of porous ceramics with controlled pore size by colloidal processing*. Science and Technology of Advanced Materials, 2005. 6(8): p. 915-920.
- [36] Santa Cruz, H., Spino, J., and Grathwohl, G., *Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> ceramics with idealized macropores*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(9): p. 1783-1791.
- [37] Duan, G.R., et al., *Preparation and characterization of mesoporous zirconia made by using a poly (methyl methacrylate) template*. Nanoscale Research Letters, 2008. 3(3): p. 118-122.
- [38] Grosso, D., et al., *Nanocrystalline transition-metal oxide spheres with controlled multi-scale porosity*. Advanced Functional Materials, 2003. 13(1): p. 37-42.
- [39] Lashtabeg, A., et al., *Synthesis and characterisation of macroporous Yttria Stabilised Zirconia (YSZ) using polystyrene spheres as templates*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. 117(1-2): p. 395-401.
- [40] Camerel, F., Gabriel, J.C.R., and Batail, P., *Magnetically induced large mesoporous single-domain monoliths using a mineral liquid crystal as a template*. Advanced Functional Materials, 2003. 13(5): p. 377-381.
- [41] Aveyard, R., Binks, B.P., and Clint, J.H., *Emulsions stabilised solely by colloidal particles*. Advances in Colloid and Interface Science, 2003. 100: p. 503-546.
- [42] Binks, B.P. and Lumsdon, S.O., *Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions*. Langmuir, 2000. 16(23): p. 8622-8631.
- [43] Binks, B.P. and Whitby, C.P., *Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: improving emulsion stability*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. 253(1-3): p. 105-115.
- [44] Binks, B.P. and Lumsdon, S.O., *Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000. 2(13): p. 2959-2967.
- [45] Binks, B.P. and Lumsdon, S.O., *Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: Effects of particle size*. Langmuir, 2001. 17(15): p. 4540-4547.
- [46] Binks, B.P. and Rodrigues, J.A., *Inversion of emulsions stabilized solely by ionizable nanoparticles*. Angewandte Chemie-International Edition, 2005. 44(3): p. 441-444.
- [47] Lemonnier, S., *Synthèse par voie douce d'oxydes polymétalliques incluant des actinides : réactivité et structure de la solution au solide*. 2007, Université Paris VI - Pierre et Marie Curie: CEA VALRHO, Site de Marcoule.
- [48] Tamain, C., Robisson, A.C., and Grandjean, S., *Elaboration de précurseurs de combustible de transmutation par une voie sol-gel colloïdale (U(IV), Actinides mineurs (III))*. 2009, CEA/DEN/MAR/DRCP/SCPS.

- [49] Guinebretiere, R., et al., *Tetragonal zirconia powders from the zirconium n-propoxide acetylacetone water isopropanol system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. 147: p. 542-547.
- [50] Wang, J.A., et al., *Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods*. Catalysis Today, 2001. 68(1-3): p. 21-30.
- [51] Li, W.Z., et al., *Facile synthesis of pure monoclinic and tetragonal zirconia nanoparticles and their phase effects on the behavior of supported molybdena catalysts for methanol-selective oxidation*. Langmuir, 2008. 24(15): p. 8358-8366.
- [52] Davar, F., Hassankhani, A., and Loghman-Estarki, M.R., *Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol-gel method*. Ceramics International, 2013. 39(3): p. 2933-2941.
- [53] Minh, N.Q., *Ceramic fuel-cells*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. 76(3): p. 563-588.
- [54] Shane, M. and Mecartney, M.L., *Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings*. Journal of Materials Science, 1990. 25(3): p. 1537-1544.
- [55] Denry, I. and Kelly, J.R., *State of the art of zirconia for dental applications*. Dental Materials, 2008. 24(3): p. 299-307.
- [56] Lin, F.-Q., et al., *In situ source-template-interface reaction route to hollow ZrO<sub>2</sub> microspheres with mesoporous shells*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. 323(2): p. 365-371.
- [57] Fernandez, A., et al., *Transmutation of actinides*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. 85(3): p. 694-696.
- [58] Naestren, C., et al., *Actinide incorporation in a zirconia based pyrochlore (Nd<sub>1.8</sub>An<sub>0.2</sub>)Zr<sub>2</sub>O<sub>7+x</sub> (An = Th, U, Np, Pu, Am)*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. 182(1): p. 1-7.
- [59] Ward, D.A. and Ko, E.I., *Synthesis and structural transformation of zirconia aerogels*. Chemistry of Materials, 1993. 5(7): p. 956-969.
- [60] Drisko, G.L., et al., *One-Pot Synthesis of Hierarchically Structured Ceramic Monoliths with Adjustable Porosity*. Chemistry of Materials, 2010. 22(15): p. 4379-4385.
- [61] Ambrosi, M., et al., *Bottom-up/top-down synthesis of stable zirconium hydroxide nanophases*. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(44): p. 23497-23505.
- [62] Mondal, A. and Ram, S., *Monolithic t-ZrO<sub>2</sub> nanopowder through a ZrO(OH)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O polymer precursor*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. 87(12): p. 2187-2194.
- [63] Clearfield, A. and Vaughan, P.A., *The crystal structure of zirconyl chloride octahydrate and zirconyl bromide octahydrate*. Acta Crystallographica, 1956. 9(6): p. 555-558.
- [64] Clearfield, A., *Structural aspects of zirconium chemistry*. Reviews of Pure and Applied Chemistry, 1964. 14(SEP): p. 91-&.

- [65] Mak, T.C.W., *Refinement of crystal structure of zirconyl chloride octahydrate*. Canadian Journal of Chemistry, 1968. 46(22): p. 3491-&.
- [66] Southon, P.D., et al., *Formation and characterization of an aqueous zirconium hydroxide colloid*. Chemistry of Materials, 2002. 14(10): p. 4313-4319.
- [67] Fan, X.J., et al., *Facile fabrication of ZrO<sub>2</sub> hollow porous microspheres with yeast as bio-templates*. Materials Research Bulletin, 2011. 46(8): p. 1315-1319.
- [68] Zhao, Z.Q., Chen, D.R., and Jiao, X.L., *Zirconia aerogels with high surface area derived from sols prepared by electrolyzing zirconium oxychloride solution: Comparison of aerogels prepared by freeze-drying and supercritical CO<sub>2</sub>(l) extraction*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. 111(50): p. 18738-18743.
- [69] Rashad, M.M. and Baioumy, H.M., *Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. 195(1-3): p. 178-185.
- [70] Ewing, R.C., Weber, W.J., and Lian, J., *Nuclear waste disposal-pyrochlore (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and "minor" actinides*. Journal of Applied Physics, 2004. 95(11): p. 5949-5971.
- [71] Ohtani, H., et al., *Equilibrium between fluorite and pyrochlore structures in the ZrO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system*. Materials Transactions, 2005. 46(6): p. 1167-1174.
- [72] Lutique, S., et al., *Zirconate pyrochlore as a transmutation target: thermal behaviour and radiation resistance against fission fragment impact*. Journal of Nuclear Materials, 2003. 319: p. 59-64.
- [73] David, F., *Thermodynamic properties of lanthanide and actinide ions in aqueous solution*. Journal of the Less Common Metals, 1986. 121: p. 27-42.
- [74] Chen, H., et al., *Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 480(2): p. 843-848.
- [75] Holliday, K., et al., *TRLFS of Eu<sup>3+</sup> and Cm<sup>3+</sup> doped La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: A comparison of defect fluorite to pyrochlore structures*. Journal of Nuclear Materials, 2013. 433(1-3): p. 479-485.
- [76] Kong, L., et al., *Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore prepared by aqueous chemical synthesis*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. 33(15-16): p. 3273-3285.
- [77] Rao, K.K., et al., *Preparation and characterization of bulk and nano particles of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> by sol-gel method*. Materials Letters, 2002. 54(2-3): p. 205-210.
- [78] Ion, E.-D., Malic, B., and Kosec, M., *Lanthanum zirconate nanoparticles and ceramics produced using a nitrate-modified alkoxide synthesis route*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007. 44(3): p. 203-209.
- [79] Kong, L., et al., *A Novel Chemical Route to Prepare La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Pyrochlore*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. 96(3): p. 935-941.

- [80] Kumar, N., et al., *Studies of the preparation of thoria and thoria-urania microspheres using an internal gelation process*. Nuclear Technology, 1991. 96(2): p. 169-177.
- [81] Suryanarayana, S., et al., *Fabrication of  $UO_2$  pellets by gel pelletization technique without addition of carbon as pore former*. Journal of Nuclear Materials, 1996. 230(2): p. 140-147.
- [82] Vaidya, V.N., *Status of sol-gel process for nuclear fuels*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2008. 46(3): p. 369-381.
- [83] Sood, D.D., *The role sol-gel process for nuclear fuels-an overview*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011. 59(3): p. 404-416.
- [84] Collins, J.L., Lloyd, M.H., and Fellows, R.L., *The basic chemistry involved in the internal-gelation method of precipitating uranium as determined by pH measurements*. Radiochimica Acta, 1987. 42(3): p. 121-134.
- [85] Vaidya, V.N., et al., *A study of chemical-parameters of the internal gelation based sol-gel process for uranium-dioxide*. Journal of Nuclear Materials, 1987. 148(3): p. 324-331.
- [86] Mukerjee, S.K., et al., *Effect of feed solution composition and heat treatment conditions on the morphology of uranium oxide microspheres prepared by sol-gel process*. Journal of Nuclear Materials, 2006. 359(1-2): p. 80-9292.
- [87] Mukerjee, S.K., et al., *Preparation of  $(U,Pu)O_2$  pellets through sol-gel microsphere pelletization technique*. Journal of Nuclear Materials, 2006. 359(1-2): p. 69-7979.
- [88] Daniels, H., et al., *Fabrication of oxidic uranium-neodymium microspheres by internal gelation*. Progress in Nuclear Energy, 2012. 57: p. 106-110.
- [89] Kumar, K.S., Nawada, H.P., and Bhat, N.P., *Comparative study of thermal decomposition of the sol-gel products of U and Ce by external and internal gelation processes*. Journal of Nuclear Materials, 2003. 321(2-3): p. 263-268.
- [90] Kovacheva, P., Avdeev, G., and Todorovsky, D., *Mechanochemically induced synthesis of  $UO_{2+x}$  and uranium-thorium mixed oxides from sol-gel produced precursors*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2011. 287(2): p. 519-524.
- [91] Fu, X.M., et al., *Preparation of  $UO_2$  kernel for HTR-10 fuel element*. Journal of Nuclear Science and Technology, 2004. 41(9): p. 943-948.
- [92] Deptula, A., et al. *Synthesis of uranium and thorium dioxides by Complex Sol-Gel Processes (CSGP)*. in ACSEPT. 2010. Lisbonne, Portugal.
- [93] Brykala, M., et al., *Synthesis of microspheres of triuranium octaoxide by simultaneous water and nitrate extraction from ascorbate-uranyl sols*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014. 299(1): p. 651-655.
- [94] Mathieu-Charre, C., *Elaboration de sols de cations métalliques en présence d'un complexant*. 2006, CEA/DEN/MAR/DRCP/SCPS.
- [95] Neck, V. and Kim, J.I., *Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides*. Radiochimica Acta, 2001. 89(1): p. 1-16.

- [96] Spalla, O., Lyonnard, S., and Testard, F., *Analysis of the small-angle intensity scattered by a porous and granular medium*. Journal of Applied Crystallography, 2003. 36: p. 338-347.
- [97] Kohlbrecher, J., Bressler, I., *SASfit*. 2011.
- [98] Kohlbrecher, J., *SASfit: A program for fitting simple structural models to small angle scattering data*. 2010.
- [99] Couarraze, G., Grossiord, J.L., *Initiation à la rhéologie*. Tec & Doc ed. 2000.
- [100] Winter, H.H. and Chambon, F., *Analysis of linear viscoelasticity of a cross-linking polymer at the gel point*. Journal of Rheology, 1986. 30(2): p. 367-382.
- [101] Chambon, F. and Winter, H.H., *Linear viscoelasticity at the gel point of a cross-linking pdms with imbalanced stoichiometry*. Journal of Rheology, 1987. 31(8): p. 683-697.
- [102] Ponton, A., Barboux-Doeuff, S., and Sanchez, C., *Physico-chemical control of sol-gel transition of titanium alkoxide-based materials studied by rheology*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. 351(1): p. 45-53.
- [103] Izuka, A., Winter, H.H., and Hashimoto, T., *Molecular-weight dependence of viscoelasticity of polycaprolactone critical gels*. Macromolecules, 1992. 25(9): p. 2422-2428.
- [104] VanCantfort, O., et al., *Rheological characterization of the BaTiO<sub>3</sub> sol-gel transition*. Faraday Discussions, 1995. 101: p. 265-274.
- [105] Alie, C., Pirard, R., and Pirard, J.P., *Preparation of low-density xerogels from mixtures of TEOS with substituted alkoxysilanes. II. Viscosity study of the sol-gel transition*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. 320(1-3): p. 31-39.
- [106] Job, N., et al., *Rheological determination of the sol-gel transition during the aqueous synthesis of resorcinol-formaldehyde resins*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. 293(1-3): p. 224-228.
- [107] Oppong, F.K., Coussot, P., and de Bruyn, J.R., *Gelation on the microscopic scale*. Physical Review E, 2008. 78(2).
- [108] Barnes, H.A. and Nguyen, Q.D., *Rotating vane rheometry - a review*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2001. 98(1): p. 1-14.
- [109] Sing, K.S.W., et al., *Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984)*. Pure and Applied Chemistry, 1985. 57(4): p. 603-619.
- [110] Gossard, A., et al., *Coupling between SAXS and Raman spectroscopy applied to the gelation of colloidal zirconium oxy-hydroxide systems*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2014. 71(3): p. 571-579.
- [111] Singhal, A., et al., *Growth and structure of zirconium hydrous polymers in aqueous solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1997. 194(2): p. 470-481.

- [112] Geiculescu, A.C. and Rack, H.J., *X-ray scattering studies of polymeric zirconium species in aqueous xerogels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. 306(1): p. 30-41.
- [113] Riello, P., et al., *Synchrotron SAXS study of the mechanisms of aggregation of sulfate zirconia sols*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. 107(15): p. 3390-3399.
- [114] Stawski, T.M., et al., *Time-resolved small angle X-ray scattering study of sol-gel precursor solutions of lead zirconate titanate and zirconia*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. 369: p. 184-192.
- [115] Hagfeldt, C., Kessler, V., and Persson, I., *Structure of the hydrated, hydrolysed and solvated zirconium(IV) and hafnium(IV) ions in water and aprotic oxygen donor solvents. A crystallographic, EXAFS spectroscopic and large angle X-ray scattering study*. Dalton Transactions, 2004(14): p. 2142-2151.
- [116] Tosan, J.L., et al., *pH-metric and Raman investigations of zirconium aqueous-solutions and gels submitted to a reflux*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993. 160(1-2): p. 167-176.
- [117] Laaziz, I., et al., *Hydrolysis of mixed titanium and zirconium alkoxides by an esterification reaction*. Journal of Solid State Chemistry, 1992. 98(2): p. 393-403.
- [118] Hu, M.Z.C., et al., *Small-angle x-ray scattering studies of early-stage colloid formation by thermohydrolytic polymerization of aqueous zirconyl salt solutions*. Journal of Materials Research, 1999. 14(1): p. 103-113.
- [119] Zaccarelli, E., *Colloidal gels: equilibrium and non-equilibrium routes*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2007. 19(32).
- [120] Babu, S., Gimel, J.C., and Nicolai, T., *Diffusion limited cluster aggregation with irreversible slippery bonds*. European Physical Journal E, 2008. 27(3): p. 297-308.
- [121] Heuer, A.H., *Transformation toughening in ZrO<sub>2</sub>-containing ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1987. 70(10): p. 689-698.
- [122] Bernard, O., et al., *Synthesis, structure, microstructure and mechanical characteristics of MO CVD deposited zirconia films*. Applied Surface Science, 2007. 253(10): p. 4626-4640.
- [123] Park, J., *Bioceramis : Properties, Characterizations and Applications*. Springer ed. 2008.
- [124] Dyukov, V.V., et al., *Film-forming capacity of Sn(II), Zr(IV), and Hf(IV) acetylacetonates*. Russian Journal of Applied Chemistry, 2001. 74(10): p. 1636-1640.
- [125] Mathew, S., Krishnan, K., and Ninan, K.N., *A DSC study on the effect of RDX and HMX on the thermal decomposition of phase stabilized ammonium nitrate*. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1998. 23(3): p. 150-154.
- [126] Kundu, P., Pal, D., and Sen, S., *Preparation and thermal evolution of sol-gel derived transparent ZrO<sub>2</sub> and MgO-ZrO<sub>2</sub> gel monolith*. Journal of Materials Science, 1988. 23(5): p. 1539-1546.
- [127] Garvie, R.C., *Occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect*. Journal of Physical Chemistry, 1965. 69(4): p. 1238-&.

- [128] Garvie, R.C., *Stabilization of tetragonal structure in zirconia microcrystals*. Journal of Physical Chemistry, 1978. 82(2): p. 218-224.
- [129] Garvie, R.C. and Goss, M.F., *Intrinsic size dependence of the phase-transformation temperature in zirconia microcrystals*. Journal of Materials Science, 1986. 21(4): p. 1253-1257.
- [130] Winterer, M., et al., *Phase-stability in nanostructured and coarse-grained zirconia at high-pressures*. Nanostructured Materials, 1995. 5(6): p. 679-688.
- [131] Al-Daous, M.A. and Stein, A., *Preparation and catalytic evaluation of macroporous crystalline sulfated zirconium dioxide templated with colloidal crystals*. Chemistry of Materials, 2003. 15(13): p. 2638-2645.
- [132] Silva, M.C., et al., *Early stages of crystallization in gel derived ZrO<sub>2</sub> precursors*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997. 8(1-3): p. 419-424.
- [133] Balboul, B.A.A. and Myhoub, A.Y.Z., *The characterization of the formation course of neodymium oxide from different precursors: A study of thermal decomposition and combustion processes*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010. 89(1): p. 95-101.
- [134] Tcholakova, S., et al., *Efficient Emulsification of Viscous Oils at High Drop Volume Fraction*. Langmuir, 2011. 27(24): p. 14783-14796.
- [135] Alpbaz, M., Bilgesü, A., Tutkun, O., *The measurement of interfacial tension by drop-weight method*. Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Serie B, 1988. 34: p. 103-112.
- [136] Aveyard, R. and Haydon, D.A., *Thermodynamic properties of aliphatic hydrocarbon-water interfaces*. Transactions of the Faraday Society, 1965. 61(514P): p. 2255-&.
- [137] Destribats, M., et al., *Pickering Emulsions Stabilized by Soft Microgels: Influence of the Emulsification Process on Particle Interfacial Organization and Emulsion Properties*. Langmuir, 2013. 29(40): p. 12367-12374.
- [138] Zhao, Z.H., et al., *Phase inversion of TiO<sub>2</sub> nanoparticle stabilized emulsions of alkenyl succinic anhydride*. Chemical Engineering Science, 2013. 87: p. 246-257.
- [139] Binks, B.P. and Lumsdon, S.O., *Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica*. Langmuir, 2000. 16(6): p. 2539-2547.
- [140] Binks, B.P. and Lumsdon, S.O., *Transitional phase inversion of solid-stabilized emulsions using particle mixtures*. Langmuir, 2000. 16(8): p. 3748-3756.
- [141] Menner, A., et al., *High internal phase emulsion templates solely stabilised by functionalised titania nanoparticles*. Chemical Communications, 2007(41): p. 4274-4276.
- [142] Ikem, V.O., Menner, A., and Bismarck, A., *High Internal Phase Emulsions Stabilized Solely by Functionalized Silica Particles*. Angewandte Chemie-International Edition, 2008. 47(43): p. 8277-8279.

- [143] Silverstein, M.S., *PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers*. Progress in Polymer Science, 2014. 39(1): p. 199-234.
- [144] Varka, E.M., et al., *On the use of electrical conductance measurements for the stability of oil-in-water Pickering emulsions*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. 365(1-3): p. 181-188.
- [145] Zeppieri, S., Rodriguez, J., and de Ramos, A.L.L., *Interfacial tension of alkane plus water systems*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2001. 46(5): p. 1086-1088.
- [146] Whitesides, T.H. and Ross, D.S., *Experimental and theoretical-analysis of the limited coalescence process - stepwise limited coalescence*. Journal of Colloid and Interface Science, 1995. 169(1): p. 48-59.
- [147] Ashby, N.P., Binks, B.P., and Paunov, V.N., *Bridging interaction between a water drop stabilised by solid particles and a planar oil/water interface*. Chemical Communications, 2004(4): p. 436-437.
- [148] Sturzenegger, P.N., et al., *Controlling the formation of particle-stabilized water-in-oil emulsions*. Soft Matter, 2012. 8(28): p. 7471-7479.
- [149] Veleev, O.D. and Kaler, E.W., *Structured porous materials via colloidal crystal templating: From inorganic oxides to metals*. Advanced Materials, 2000. 12(7): p. 531-534.
- [150] Davis, M., Ramirez, D.A., and Hope-Weeks, L.J., *Formation of Three-Dimensional Ordered Hierarchically Porous Metal Oxides via a Hybridized Epoxide Assisted/Colloidal Crystal Templating Approach*. Acs Applied Materials & Interfaces, 2013. 5(16): p. 7786-7792.
- [151] Yan, H.W., et al., *Influence of processing conditions on structures of 3D ordered macroporous metals prepared by colloidal crystal templating*. Chemistry of Materials, 2001. 13(11): p. 4314-4321.
- [152] Gossard, A., et al., *High-internal phase emulsions stabilized by colloidal Zr-based solid clusters*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. 462(0): p. 162-169.
- [153] Cao, L., et al., *Fabrication of silica monolithic columns with ordered meso/macropore structure*. Materials Chemistry and Physics, 2011. 130(3): p. 1280-1286.
- [154] Nguyentrung, C., Begun, G.M., and Palmer, D.A., *Aqueous uranium complexes .2. raman-spectroscopic study of the complex-formation of the dioxouranium(VI) ion with a variety of inorganic and organic-ligands*. Inorganic Chemistry, 1992. 31(25): p. 5280-5287.
- [155] Allen, G.C., Butler, I.S., and Tuan, N.A., *Characterization of uranium-oxides by micro-Raman spectroscopy*. Journal of Nuclear Materials, 1987. 144(1-2): p. 17-19.
- [156] Stefaniak, E.A., et al., *Recognition of uranium oxides in soil particulate matter by means of mu-Raman spectrometry*. Journal of Nuclear Materials, 2008. 381(3): p. 278-283.
- [157] Jegou, C., et al., *Raman spectroscopy characterization of actinide oxides ( $U_{1-y}Pu_y$ )O<sub>2</sub> Resistance to oxidation by the laser beam and examination of defects*. Journal of Nuclear Materials, 2010. 405(3): p. 235-243.

# Annexe 1 : Mesure de conductivité des émulsions à base de zirconium

Le Tableau 17 résume les différentes valeurs de conductivité mesurées pour des émulsions suffisamment stables, c'est-à-dire synthétisées à partir d'une phase aqueuse ayant un pH supérieur ou égal à 3 et contenant un volume d'huile suffisamment important ( $f_{\text{vol}}(\text{dodécane}) \geq 0.4$ ).

| $f_{\text{vol}}(\text{dodécane})$ | Conductivité (mS/cm)                   |                            |                            |                                         |                            |                            |                                       |                            |                            |
|-----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                                   | $[\text{Zr}]_i=0.1\text{M}$ et $K=0.5$ |                            |                            | $[\text{Zr}]_i=0.15\text{M}$ et $K=0.5$ |                            |                            | $[\text{Zr}]_i=0.1\text{M}$ and $K=1$ |                            |                            |
|                                   | $\text{pH}_{\text{sol}}=3$             | $\text{pH}_{\text{sol}}=4$ | $\text{pH}_{\text{sol}}=5$ | $\text{pH}_{\text{sol}}=3$              | $\text{pH}_{\text{sol}}=4$ | $\text{pH}_{\text{sol}}=5$ | $\text{pH}_{\text{sol}}=3$            | $\text{pH}_{\text{sol}}=4$ | $\text{pH}_{\text{sol}}=5$ |
| 0.4                               | 4                                      | 3.1                        | 2.9                        | 5.6                                     | 5.3                        | 7.6                        | 2.4                                   | 3.6                        | 2.7                        |
| 0.6                               | 2.5                                    | 2.4                        | 2.1                        | 4.1                                     | 3                          | 5.6                        | 2                                     | 2.2                        | 2.4                        |
| 0.8                               | 1.9                                    | 2                          | 1.6                        | 2.5                                     | 2                          | 2.5                        | 1.8                                   | 1.3                        | 1.7                        |

Tableau 17 : Valeurs de conductivité des émulsions pour chaque système en fonction du pH et de la fraction volumique en dodécane

Ces valeurs sont reportées graphiquement en Figure 105.

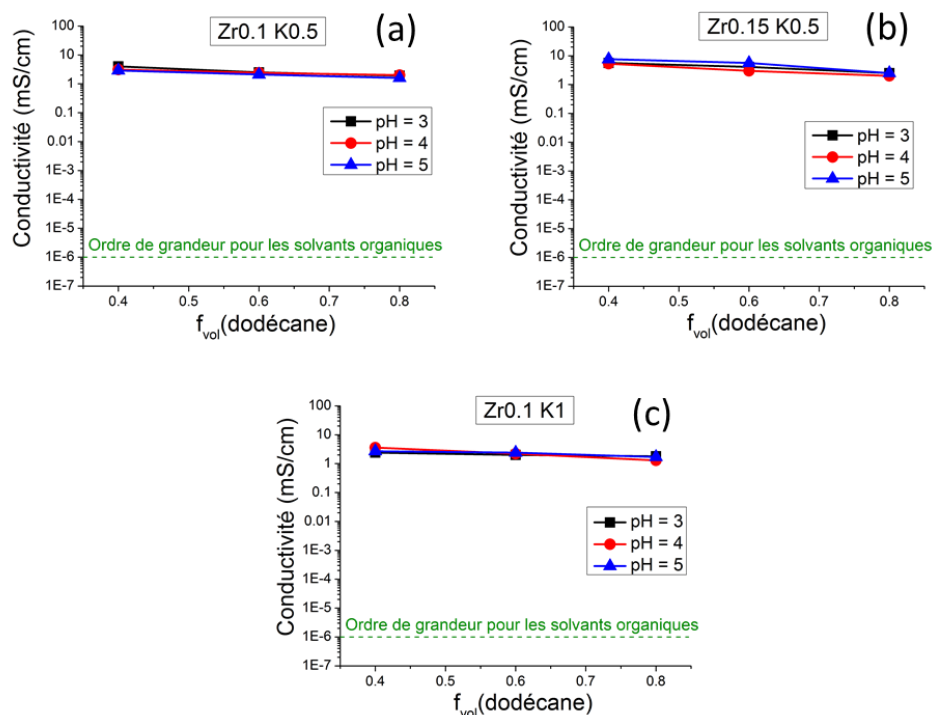


Figure 105 : Evolution de la conductivité des émulsions en fonction de la fraction volumique en huile à pour différents pH pour les systèmes : (a)  $\text{Zr}0.1\text{K}0.5$  (b)  $\text{Zr}0.15\text{K}0.5$  (c)  $\text{Zr}0.1\text{K}1$



## Annexe 2 : Calcul théorique de la quantité de billes de polystyrène

Afin de déterminer la quantité de billes nécessaire pour obtenir un empilement naturellement compact (hexagonal compact ou cubique face-centré), nous avons calculé la quantité de billes nécessaire pour atteindre le paramètre d'empilement compact P suivant :

$$P = \frac{V_{sphères}}{V_{cube}} = 0.73$$

Avec :

- $V_{sphères}$  le volume totale des billes de polystyrène
- $V_{cube}$  le volume total matériau + bille

On considère ainsi un cube composé de 73% de billes et 27% de matériau final, *i.e.* la zircone  $ZrO_2$ . Pour 4 mL d'une solution à  $[Zr]=0.15M$ , on a donc  $6.10^{-4}$  mol de zirconium. La masse molaire de la zircone étant de  $123.22 \text{ g.mol}^{-1}$  et sa masse volumique de  $5.89 \text{ g.cm}^{-3}$ , on obtient facilement que le volume total de zircone finalement synthétisé sera de  $0.0126 \text{ cm}^3$ .

Afin d'atteindre le paramètre d'empilement compact, nous avons donc besoin de  $0.0341 \text{ cm}^3$  de billes de polystyrène. Connaissant le diamètre d'une bille (200 nm), nous pouvons donc déterminer le nombre total de billes nécessaires pour atteindre ce volume :

$$V_{1 \text{ bille}} = \frac{4}{3}\pi r^3 = 4.19 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3$$

$$N_{billes} = \frac{V_{totale}}{V_{1 \text{ bille}}} = \frac{0.0341}{4.19 \cdot 10^{-15}} = 8.14 \cdot 10^{12} \text{ billes}$$

Comme la solution initiale contient 2.6% volumique de billes, nous avons 0.026 mL de billes dans 1mL, ce qui correspond à  $6.20 \cdot 10^{12}$  billes/mL.

Pour 4mL de sol, il faut donc finalement :  $8.14 \cdot 10^{12} / 6.2 \cdot 10^{12} = \mathbf{1.31 \text{ mL}}$  de solution de billes initiale.

