

# THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche UMR 5257 - ICSM

## Conversion Hydrothermale d'Oxalates d'Actinides Tétravalents : De la Synthèse au Frittage des Poudres d'Oxydes

Présentée par **Jérémie MANAUD**  
le 10 novembre 2020

Sous la direction de **Nicolas CLAVIER**  
et encadrée par **Jérôme MAYNADIE**

Devant le jury composé de

Murielle RIVENET, Professeur des Universités, ENS Chimie de Lille - UCCS  
Jean-Louis HAZEMANN, Directeur de Recherche, CNRS – Institut Néel  
Eléonore WELCOMME, Ingénieure, CEA Marcoule  
Yannick GUARI, Directeur de Recherche, CNRS - ICGM  
Denis HORLAIT, Chargé de Recherche, CNRS - CENBG  
Nicolas CLAVIER, Chargé de Recherche, CNRS - ICSM  
Jérôme MAYNADIE, Maître de Conférences, Université de Montpellier - ICSM

Rapportrice  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examineur, Président  
Examineur  
Directeur de thèse  
Encadrant - Invité





# Remerciements



## Remerciements

---

Je tiens, tout d'abord, à remercier Nicolas Clavier qui m'a recruté et m'a fait confiance pour mener à bien ces travaux de thèse qu'il a dirigé, moi petit Limougeaud venu m'exiler dans le sud. Je ne vais pas mâcher mes mots en disant que je suis fier d'avoir eu un Directeur de thèse autant impliqué, disponible et hyper réactif. Ses qualités m'ont permis de vivre les trois années de thèse sereinement, même dans la période de rédaction et de confinement. Un grand merci également pour les bons moments passés dès mon premier jour à la Fête de la Musique la veille de mon oral à l'ED mais surtout les courses du midi (ou de nuit) et nos discussions nombreuses et variées au bureau. Je voudrais ajouter un mot sur la semaine à SOLEIL qui restera la plus importante de ma thèse par les résultats mais avant tout pour l'ensemble de nos discussions surtout celles sur mon avenir.

Bien évidemment, je remercie tout autant Jérôme Maynadié qui a encadré cette thèse, pour sa disponibilité et son implication pour l'ensemble de mes travaux, même ceux hors de son domaine d'expertise. Je le remercie aussi pour sa bonne humeur et son côté humain. Les discussions en tout genre dans le bureau, les blagues (plus ou moins sérieuses mais toujours drôles), le concours Miss LHyS et tous les moments conviviaux ont été autant de petites choses qui m'ont fait adorer venir travailler tous les jours.

Je voudrais ajouter un dernier mot sur ces deux personnes en leur disant très sincèrement qu'après avoir côtoyé une grande partie des thésards du Centre, je pense avoir eu le meilleur encadrement de thèse de Marcoule (voire de France, soyons fous !). Alors merci beaucoup pour ces trois belles années !

J'adresse mes remerciements sincères à Madame Murielle Rivenet et à Monsieur Jean-Louis Hazemann pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse ainsi qu'à Madame Eléonore Welcomme, Monsieur Yannick Guari et Monsieur Denis Horlait pour leur participation à mon jury de soutenance.

Tout ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes au sein de l'ICSM et mes sincères remerciements vont donc tout d'abord, à l'ensemble de l'équipe du L2ME pour sa bonne humeur quotidienne mais surtout pour son professionnalisme et tout particulièrement Renaud Podor, Joseph Lautru et Xavier Le Goff pour la microscopie et Bruno Corso pour la DRX. Ensuite je tiens à remercier Cyrielle Rey et Xavier Deschanel pour leur aide dans la salle thermique, tous les exploitants Franck Carminati, Renaud Varon et Claude Pesce pour nous permettre de travailler dans les meilleures conditions, Alice Vidal, Aurélie

## Remerciements

---

Menasria, Vainina Russello et Mathilde Dias pour leur disponibilité et leur réactivité pour toutes les questions possibles que l'on peut se poser au quotidien à l'institut à propos de nos missions, les nouvelles réglementations, les interactions avec le CEA etc. mais aussi pour l'ensemble de nos discussions moins professionnelles.

Je souhaite également remercier deux personnes hors ICSM qui m'ont grandement aidé, Myrtille Hunault pour son aide lors de mes expériences à SOLEIL et de la rédaction des articles ainsi que Philippe Martin pour nos nombreuses heures passées au téléphone et en visio à dépouiller les données récupérées sur synchrotron et comprendre les résultats.

Je tiens à remercier tous les permanents de l'équipe du LIME, en commençant par le chef du laboratoire Nicolas Dacheux tout d'abord pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire puis pour sa participation active à mes travaux de thèse et enfin pour son soutien notamment à Anvers lors de ma première réunion internationale. De manière plus légère, je le remercie pour avoir gentiment validé l'ensemble de mes congés sans aucune remarque... ou presque. Je souhaiterais remercier Adel Mesbah pour notre riche collaboration sur mon sujet à propos de l'ensemble des questions structurales, pour sa disponibilité et son franc-parler. Ensuite, je remercie Stéphanie Szenknect pour sa gentillesse et ses remarques toujours intéressantes sur mon sujet malgré son éloignement. Enfin, je remercie Laurent Claparède pour m'avoir aidé à intégrer l'IUT de Nîmes pour découvrir l'enseignement et pour nos échanges dans le bureau notamment à propos de mariage et de sport.

Je souhaite également remercier l'équipe du LHyS, bien que je n'aie pas souvent poussé la porte du laboratoire pour des manip, je me suis senti partie intégrante de cette équipe en prenant part aux réunions et divers pique-niques tout au long de ces trois ans.

Les équipes ne sont pas seulement composées des membres permanents donc je souhaite remercier grandement l'ensemble des thésards, post-docs, stagiaires et autres cdd de ces deux équipes que j'ai côtoyé et tout particulièrement :

Elisa Ré avec qui j'ai partagé les bons et les moins bons moments de ma thèse depuis presque mon premier jour à l'ICSM. Je la remercie pour tout ce qu'elle m'a apporté et surtout la joie de vivre quotidienne qui m'a permis de surmonter n'importe quelle journée de travail. Bien sûr, je n'oublierai pas tous les bons moments en dehors du travail (BBQ, soirées avignonaises, vacances et autres activités) qui nous ont permis de devenir de vrais amis, bien plus que des co-workers.

## Remerciements

---

Laura Bonato, ma coéquipière de la team Bonaud, pour toutes nos courses partagées et par-dessus tout, nos Duos Nocturnes et ce super panier garni remporté. On forme un super duo mais comme toujours j'arrive un peu en avance sur toi, même pour la soutenance (3 jours seulement). Je la remercie également pour tous les autres bons moments et pour m'avoir ravitaillé régulièrement en fromage de Savoie.

Solène Bertolotto pour son soutien dans l'équipe du LIME et pour nos discussions « politiques LIME ». Je la remercie également pour avoir co-organisé plusieurs événements conviviaux au sein de l'équipe, qui sont des moments importants. Bien sûr, je la remercie aussi pour les bons moments hors LIME (soirées, courses...), en revanche, je ne la remercie pas pour sa disponibilité à mes invitations (déménagement...).

Danwen « David » Qin pour toutes les courses du midi et pas que, le nouvel an, les congrès ... et je le remercie surtout pour son excellente cuisine chinoise et française. On se reverra j'en suis certain et pourquoi pas en Chine.

Malvina Massonnet pour sa gentillesse et ses nombreuses invitations viticoles (vendanges et nombreuses dégustations de vin). Je la remercie également pour son ravitaillement régulier en vin et pour tous les bons moments passés (nouvel an, soirées ...).

Je ne pourrai pas avoir de mots pour toutes les personnes de l'ICSM que je souhaiterai remercier personnellement mais je vais tenter de faire une liste exhaustive au risque de me faire des ennemis, alors merci à tous :

Morgan, Thibault, Victor, Thomas, Lara, Alison, Pierre, Théo(s), Ruwaid, Julie, Aline, Ali, Fabrice, Toni, Nicolas, Rémi, Justine, Manon, Sarah, Asmae, Alex, Zijie, Zijun ...

J'aimerais remercier de manière générale l'ensemble du personnel de l'ICSM pour tous les bons moments passés à vos côtés (séminaire, pique-nique de Noël, Olympiades, pots de thèse...) et la bonne ambiance qui règne au quotidien. Tout cela ne serait pas possible sans une direction à l'écoute du personnel donc je remercie tout particulièrement Dominique Alpe-Conchy, Stéphane Pellet-Rostaing et Olivier Diat.

Les derniers remerciements marcouliens seront pour l'association AISTHER, les membres du bureau ainsi que toutes les personnes croisées lors des événements : Laetitia, Elisa, Laura, Solène, Djudju, Julia, Marine, Oriane, Julie, Marion, Victor, Nico, PF, Valentin, Maxence, Vincent, Brandon, Pauline, Yohan ...

## Remerciements

---

Trois années de doctorat viennent conclure les 25 premières années de ma vie et pendant cette période j'ai eu la chance de toujours être soutenu par ma famille et mes amis. Il y a ceux qui sont à mes côtés depuis longtemps et qui m'ont permis de m'échapper de mon travail quotidien et qui font en quelque sorte partie de ma famille : Kévin, Damien, Aurélien, Daphné, Fabien, Maëlle, Mathilde, Mélanie, Amélie, Anthony, Mégane, Roman, Mathilde. Puis il y a ceux qui ont partagé les années d'études limougeaudes à mes côtés : Lucas, Robin, Mattou, Sophie, Jess', Siriny, Pais, Tony, Paul, Andréas, Alex, Julie, Ninon, Flav', Hugo, Max. Et tous les autres croisés dans un vestiaire de foot, dans un sas de départ ou encore en soirées.

Je souhaiterais avoir quelques mots pour les personnes qui me sont les plus chères et qui m'ont permis d'arriver là où j'en suis aujourd'hui. Tout d'abord, mes parents qui m'ont éduqué et donné toutes les cartes pour réussir car même si cela fait de nombreuses années qu'ils ne comprennent plus rien à ce que je fais (je ne peux pas leur en vouloir, même moi je ne comprends pas toujours tout), ils m'ont toujours soutenu et encouragé dans tous mes projets. Le plus important, et je ne les remercierai jamais assez pour ça, ils m'ont toujours laissé le choix de décider de ce que je voulais faire de ma vie. J'espère que par ce diplôme et surtout par ce que je suis devenu, ils sont fiers de moi.

Je désire remercier également mes grands-parents maternels qui ont toujours été présent et qui m'ont supporté quotidiennement pendant mes études. Je leur dois aussi une grande partie de ma réussite. J'imagine que mes grands-parents paternels, bien que partis trop tôt pour le voir aujourd'hui, sont fiers de mon parcours et de mon diplôme.

Que dire maintenant sur ma petite sœur ... C'est la personne la plus courageuse que je connaisse et bien qu'étant son grand frère, je pense qu'elle m'a plus appris et donné que ce que je n'ai pu le faire. Merci vraiment pour ton soutien, nos chamailleries et tout ce qu'on a partagé, tu m'as donné la force de me donner à fond dans tout ce que j'entreprends.

Pour finir, j'ajouterai ces quelques lignes pour remercier ma femme, Sirella. Je ne la remercierai jamais assez d'avoir accepté de me suivre dans cette aventure et m'accompagner quotidiennement. 2020, pour nous, rimera avec pandémie, confinement, rédaction, doctorat mais surtout avec mariage. Quelle idée folle d'organiser un mariage en dernière année de thèse et en pleine pandémie mondiale ... mais on l'a fait et d'une bien belle manière ! Alors merci pour tout, très sincèrement.

[Sommaire](#)



<b>Remerciements</b> .....	3
<b>Sommaire</b> .....	9
<b>Table des Figures et Tableaux</b> .....	17
<b>Introduction Générale</b> .....	31
<b>Chapitre I : Etat de l'Art</b> .....	41
1 Cristalochimie des Oxydes d'Actinides et/ou de Lanthanides .....	43
1.1 Le Système Uranium-Oxygène .....	43
1.1.1 $UO_{2\pm x}$ .....	44
1.1.2 $U_4O_{9-\delta}$ .....	46
1.1.3 $U_3O_8$ .....	47
1.2 Le Système Thorium-Oxygène.....	48
1.3 Le Système Lanthanide-Oxygène .....	48
1.4 Les Oxydes Mixtes d'Actinides et/ou de Lanthanides .....	50
1.4.1 Le Système $(U^{IV}_{1-y}Ce^{IV}_y)O_{2\pm x}$ .....	52
1.4.2 Le Système $(U^{IV}_{1-y}Nd^{III}_y)O_{2\pm x}$ .....	53
2 Méthodes de Synthèse des Oxydes d'Actinides et/ou de Lanthanides .....	56
2.1 Méthodes de Synthèse par Voie Sèche.....	56
2.2 Méthodes de Synthèse par Voie Humide.....	59
2.2.1 Voie ADU/ADUPu.....	59
2.2.2 Voie AUC/AUPuC .....	61
2.2.3 Voie Sol-Gel.....	62
2.2.4 Précipitation Oxalique .....	63
2.2.5 Autres Procédés.....	66
2.3 Conclusion sur les Méthodes de Synthèse .....	69
3 Oxalates d'Actinides et/ou de Lanthanides .....	70
3.1 Cristalochimie des Oxalates d'Actinides et/ou de Lanthanides .....	70
3.1.1 Oxalates d'Actinides(IV) .....	71
3.1.2 Oxalates d'Uranyle.....	74

3.1.3	Oxalates de Lanthanides(III) .....	76
3.2	Comportement Thermique des Oxalates.....	77
3.2.1	Dégradation Thermique de l'Oxalate d'Uranium(IV) .....	77
3.2.2	Dégradation Thermique de l'Oxalate de Thorium.....	82
3.2.3	Dégradation Thermique de l'Oxalate d'Uranyle .....	83
3.2.4	Dégradation Thermique des Oxalates de Lanthanide .....	85
4	Apports des Procédés Hydrothermaux à la Synthèse des Oxalates et Oxydes d'Actinides .....	87
4.1	Généralités sur les Procédés Hydrothermaux .....	87
4.2	Modification de la Température et de la Pression lors de Procédés Hydrothermaux.....	88
4.3	Chimie des Oxalates en Conditions Hydrothermales .....	90
4.3.1	Comportement de l'Acide Oxalique en Conditions Hydrothermales.....	90
4.3.2	Synthèse d'Oxalates en Conditions Hydrothermales .....	92
4.3.3	Utilisation des Conditions Hydrothermales pour la Conversion Oxalate → Oxyde .....	94
5	Conclusion .....	99
<b>Chapitre II : Conversion Hydrothermale Directe d'un Oxalate de Thorium en Dioxyde de Thorium.....</b>		<b>109</b>
1	Introduction .....	111
2	Préparation des Echantillons à base de Thorium .....	112
3	Effet de la Température du Traitement Hydrothermal.....	113
4	Effet du pH initial .....	116
4.1	Caractérisation Structurale .....	116
4.2	Caractérisation Morphologique .....	121
5	Effet de la Durée du Traitement Hydrothermal.....	124
5.1	Impact Structural .....	124
5.2	Caractérisation des Impuretés Présentes au sein des Echantillons en Fonction de la Durée de Traitement.....	128

6	Impact de la Température de Traitement à pH = 5.....	132
6.1	Caractérisation Structurale.....	132
6.2	Caractérisation de l'Environnement Local du Thorium par EXAFS.....	136
7	Conclusion et Résumé.....	140
<b>Chapitre III : Conversion Hydrothermale Directe d'un Oxalate d'Uranium(IV) en Oxyde d'Uranium.....</b>		
<b>145</b>		
1	Introduction.....	147
2	Préparation des Echantillons à base d'Uranium(IV).....	148
3	Effets de la Température sur la Conversion Hydrothermale de l'Oxalate d'Uranium(IV).....	150
3.1	Détermination de la Température de Conversion.....	150
3.2	Caractérisation des Oxydes d'Uranium en Fonction de la Température du Traitement Hydrothermal.....	154
3.2.1	Caractérisation Structurale.....	154
3.2.2	Caractérisations Morphologique et Chimique.....	160
4	Effets du pH de la Solution Initiale sur la Conversion Hydrothermale de l'Oxalate d'Uranium(IV).....	167
4.1	Impact du pH sur le Rendement de Conversion.....	167
4.2	Caractérisation des Echantillons.....	168
4.2.1	Caractérisation Structurale.....	168
4.2.2	Caractérisations Morphologique et Chimique.....	172
5	Effet de la Durée de Traitement Hydrothermal.....	175
5.1	Impact de la Durée de Traitement sur le Rendement de Conversion et les Caractéristiques Structurales.....	175
5.2	Caractérisation par HERFD-XANES des Echantillons d'Oxyde d'Uranium en Fonction de la Durée du Traitement Hydrothermal.....	179
5.3	Détermination des Taux d'Impuretés dans les Poudres.....	181
6	Conclusion et Résumé.....	183

<b>Chapitre IV : Etude du Frittage des Oxydes d'Uranium Produits</b> .....	189
1 Introduction .....	191
2 Etat de l'Art.....	192
2.1 Généralités sur le Frittage .....	192
2.1.1 Définition du Frittage .....	192
2.1.2 Présentation des Différents Mécanismes de Frittage .....	194
2.2 Comportement au Frittage des Oxydes d'Uranium $UO_{2+x}$ .....	196
2.2.1 Procédé Industriel de Frittage de $UO_2$ .....	197
2.2.2 Influence de la Stœchiométrie en Oxygène au cours du Frittage de $UO_{2+x}$ .....	197
2.2.3 Influence de l'Atmosphère de Frittage.....	199
2.2.4 Effets des Caractéristiques Physico-Chimiques de la Poudre .....	201
2.3 Bilan .....	202
3 Etude Dilatométrique des Oxydes d'Uranium Produits en fonction des Paramètres de Synthèse .....	204
3.1 Protocole Expérimental.....	204
3.2 Analyse Dilatométrique .....	205
4 Etablissement d'une Carte de Frittage.....	212
4.1 Introduction.....	212
4.2 Détermination de la Densité en Fonction des Conditions de Frittage .....	214
4.3 Détermination de la Taille des Grains par MEB.....	218
4.3.1 Méthodologie.....	218
4.3.2 Résultats .....	222
4.4 Carte de Frittage.....	225
5 Mécanismes de Frittage.....	227
5.1 Croissance Granulaire .....	227
5.2 Détermination des Valeurs d'Energie d'Activation à partir des Cinétiques de Croissance Granulaire .....	231
6 Conclusion et Résumé .....	233

<b>Chapitre V : Conversion Hydrothermale Directe d'Oxydes Mixtes <math>U_{1-y}M_yO_2</math> (M = Th, Ce) .....</b>	<b>239</b>
1 Introduction .....	241
2 Synthèse Directe d'Oxydes Mixtes Uranium-Thorium en Conditions Hydrothermales .....	242
2.1 Rappel des Conditions d'Obtention des Oxydes Simples .....	242
2.2 Synthèses des Oxydes Mixtes Uranium-Thorium .....	243
3 Synthèse Directe d'Oxydes Mixtes Uranium-Cérium .....	253
3.1 Synthèse du Dioxyde de Cérium par Conversion Hydrothermale du Précurseur Oxalate .....	253
3.2 Synthèse d'Oxydes Mixtes $U_{1-y}Ce_yO_2$ .....	257
4 Conclusion et Résumé .....	260
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>263</b>
<b>Annexe 1 : Techniques Expérimentales .....</b>	<b>273</b>
1 Réactifs.....	275
2 PERALS .....	275
3 Diffraction des Rayons X sur Poudre.....	276
4 Microscopie Electronique à Balayage .....	277
5 Mesures du Carbone Résiduel .....	278
6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	278
7 Analyse Thermogravimétrique.....	279
8 Etude Dilatométrique .....	279
9 Spectroscopie d'Absorption des Rayons X.....	280
9.1 HERFD-XANES.....	280
9.2 EXAFS .....	282
<b>Annexe 2 : Calcul du nombre d'atomes de surface d'une nanocristallite .....</b>	<b>285</b>



## Table des Figures et Tableaux



Figure 1 :	Diagramme de phase binaire Uranium-Oxygène établi par Guéneau <i>et al</i> [1] ; (a) Domaine U-O ; (b) Zone d'intérêt détaillée pour $1,50 \leq O/U \leq 2,33$ . Les courbes discontinues représentent les anciens équilibres avant la révision des calculs par Guéneau <i>et al.</i> [2]. Les symboles correspondent aux données issues de la littérature [1].....	44
Figure 2 :	Représentation de la structure fluorine CFC de cations (gris) avec la totalité des sites tétraédriques occupés par des anions $O^{2-}$ (vert).....	45
Figure 3 :	Représentation de la phase $\beta-U_4O_9$ de structure I-43d avec l'atome central d'oxygène (jaune) entouré par les atomes d'uranium (gris) au centre des polyèdres d'oxygène (rouge) [15].....	46
Figure 4 :	Représentation de la structure $\beta-U_3O_8$ orthorhombique Cmc <sub>m</sub> avec les atomes d'uranium en bleu et les atomes d'oxygène en rouge [27]. .....	47
Figure 5 :	Diagramme de phase du système Thorium-Oxygène [29].....	48
Figure 6 :	Représentation des structures fluorine type F, cubique type C, monoclinique type B et hexagonale type A [45], [46]. Les cations sont en rouge et les atomes d'oxygène en bleu. ....	50
Figure 7 :	Diagramme de phase ternaire U-Ce-O à température ambiante selon Markin <i>et al.</i> (a) [60] et selon Lorenzelli et Touzelin [61] (b) avec une meilleure description des oxydes sous-stœchiométriques et réédité par McMurray <i>et al.</i> [62].....	52
Figure 8 :	Diagramme de phases U-Nd-O à 300K et détails autour de la lacune de miscibilité pour un rapport O/M entre 1,50 et 3,00 calculé par Dottavio [71]. Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _A : structure hexagonale A. ....	54
Figure 9 :	Fractions de la phase fluorine F et cubique C dans la composition de Ce <sub>1-y</sub> Nd <sub>y</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub> [86].....	58
Figure 10 :	Comparaison d'images MEB de poudres (a) d'ADU et (b) d'oxyde d'uranium issues de la calcination dans un four à moufle à 450°C d'ADU [92]. .....	60
Figure 11 :	Schéma du procédé Sol-Gel [106]. ....	62
Figure 12 :	Influence des conditions de précipitation de l'oxalate de thorium sur la morphologie des poudres. Ajout direct : Solution d'acide oxalique versée dans la solution de thorium ; Ajout inverse : Solution de thorium versée dans la solution d'acide oxalique [121].....	64

Figure 13 :	Images MEB des poudres obtenues après conversion hydrothermale de l'aspartate d'uranium(IV) (pH initial = 2 ; T = 160°C ; t = 30h) pour différents rapports métal/ligand (U/AA) [133].....	67
Figure 14 :	Représentation de l'ion oxalate.....	70
Figure 15 :	Structure monoclinique C2/m de $An^{IV}(C_2O_4)_2,6H_2O$ ( $An^{IV}$ : U ou Th) dans la direction (001) à gauche et (100) à droite. Les atomes d'oxygène non liés représentent l'eau de structure [121].....	72
Figure 16 :	Structure orthorhombique Ccca de $U(C_2O_4)_2,2H_2O$ ou $Th(C_2O_4)_2,2H_2O, 1H_2O$ ou anhydre [138].....	72
Figure 17 :	Coordination de An(IV) au sein de l'oxalate hexahydraté (a), dihydraté (b) et monohydraté (c) [138]. Huit atomes d'oxygène forment un cube de coordination déformé autour de An(IV). Les liaisons jaunes montrent les atomes d'oxygène liés au cation. ....	73
Figure 18 :	Structure hexagonale P6 <sub>3</sub> /mmc de $(NH_4)_2U_2(C_2O_4)_5,0,7H_2O$ . U <sup>4+</sup> est en gris ; O et C de l'oxalate sont rose et jaune ; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> est en bleu foncé ; l'oxygène des molécules d'eau est en bleu ciel [141].....	74
Figure 19 :	Projection de la structure de a) $UO_2C_2O_4,3H_2O$ le long de l'axe (111), b) $(UO_2)_2C_2O_4(OH)_2(H_2O)_3$ le long de l'axe (100) et c) $(UO_2)_2C_2O_4(OH)_2(H_2O)_2$ le long de l'axe (101). Les polyèdres de coordination de U(VI) sont représentés en gris foncé, les atomes de C en noir, O en blanc et H en gris clair. Les H ne sont pas représentés sur c) [143].....	75
Figure 20 :	Structure monoclinique P21/c de $Ln^{III}_2(C_2O_4)_3,10H_2O$ (a) et structure triclinique de $Ln^{III}_2(C_2O_4)_3,6H_2O$ (b) [138]. Les sphères vertes représentent les cations Ln <sup>III</sup> , les atomes de C sont en noir et les atomes de O en rouge, les atomes de H ne sont pas représentés. ....	77
Figure 21 :	Représentation graphique des différents schémas de décomposition thermique de l'oxalate d'uranium anhydre présentés dans cette partie. Traits pleins : Données sous air ou oxygène ; Traits pointillés : Données sous atmosphère inerte (N <sub>2</sub> ou Ar). 1) [154] ; 2) [155] ; 3) [108] ; 4) [156] ; 5) [157]. ....	79
Figure 22 :	Variation du taux de carbone résiduel après conversion thermique de $U(C_2O_4)_2,2H_2O$ sous atmosphère réductrice (noir) et oxydante/réductrice (rouge). Les étoiles correspondent aux échantillons oxalates, les symboles vides sont un mélange d'oxides d'uranium et les symboles pleins sont des poudres d'UO <sub>2</sub> [130]. ....	81

Figure 23 :	Représentation graphique des différents schémas de décomposition thermique de l'oxalate de thorium anhydre présentés dans cette partie. Traits pleins : Données sous air ou vide ; Traits pointillés : Données sous argon humide. 1) [127] ; 2) [160] ; 3) [155] ; 4) [154] ; 5) [159] ; 6) [139] ; 7) [129].....	83
Figure 24 :	Pression développée par 10mL d'une solution d'acide chlorhydrique à différentes concentrations lors de l'augmentation de la température dans une enceinte de 23mL. Données issues de Gordon <i>et al.</i> [190]......	89
Figure 25 :	Résultats des expériences de Crossey à 160°C, 180°C et 200°C en fonction de la durée de traitement en heures et du pH [204]. .....	91
Figure 26 :	Images MEB de $U_{0,5}Th_{0,5}(C_2O_4)_2,2H_2O$ préparé par traitement thermique à 50°C sous agitation ultrasonique et par traitement hydrothermal à 130°C pendant 7 jours [123]......	94
Figure 27 :	Micrographie MET des nanocristallites d' $UO_2$ et $ThO_2$ obtenues par conversion hydrothermale à 250°C et thermique, sous argon ( $UO_2$ ) ou air ( $ThO_2$ ), au-delà de 600°C d'oxalates [52]......	98
Figure 28 :	Diagrammes DRX obtenus après traitement hydrothermal de $Th(C_2O_4)_2,2H_2O$ à différentes températures (130 - 170°C) pendant 24h à pH < 0,5 et comparaison avec l'échantillon préparé à température ambiante. Référence de $Th(C_2O_4)_2,2H_2O$ (bâtonnets marron) [7]. *: signal attribué au porte-échantillon.....	114
Figure 29 :	Diagramme de spéciation des complexes hydroxydes du thorium en fonction du pH à 25°C dans de l'eau [10]......	115
Figure 30 :	Diagrammes DRX enregistrés pour les échantillons de $ThO_2,nH_2O$ préparés par conversion hydrothermale de $Th(C_2O_4)_2,2H_2O$ (T = 250°C, t = 24h) en fonction de la valeur de pH de départ. Référence de $ThO_2$ (bâtonnets marron) [4]. *: signal attribué au porte-échantillon.....	117
Figure 31 :	Variation du volume de maille (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) des échantillons de $ThO_2,nH_2O$ en fonction du pH de départ (T = 250°C, t = 24h). L'erreur standard pour le volume de maille est $\pm 0,01 \text{ \AA}^3$ . .....	119
Figure 32 :	Spectres FTIR des échantillons obtenus à partir de la conversion hydrothermale de $Th(C_2O_4)_2,2H_2O$ à T = 250°C pendant 24 heures à différents pH. Vibrations antisymétriques des liaisons C-O à 1520 et 1350 $cm^{-1}$ .....	121

Figure 33 :	Images MEB d'un oxalate de thorium et de quatre dioxydes de thorium synthétisés dans des conditions hydrothermales de pH = 1 à pH = 8..	123
Figure 34 :	Evolution des diagrammes DRX obtenus pour des échantillons préparés par conversion hydrothermale de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 1h à 48h ( $T = 250^\circ\text{C}$ , pH = 5). $(\text{NH}_4)_2\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ a été obtenu après 1h et $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ après 5 h à 48 h. Références de $(\text{NH}_4)_2\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (marron) [7] et $\text{ThO}_2$ (bleu) [4].....	125
Figure 35 :	Evolution du volume de maille (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) des échantillons de $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ au cours de la conversion hydrothermale de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 5 à 48 heures ( $T = 250^\circ\text{C}$ , pH = 5). L'erreur standard pour le volume de maille est $\pm 0,01 \text{ \AA}^3$ .	127
Figure 36 :	Spectres FTIR des échantillons obtenus à partir de la conversion hydrothermale de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à $T = 250^\circ\text{C}$ et pH = 5 pendant 1 à 24 heures. $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ à $1600\text{cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$ 1310 et $1350 \text{ cm}^{-1}$ .....	129
Figure 37 :	Analyses TG d'échantillons $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ synthétisés en conditions hydrothermales ( $250^\circ\text{C}$ , pH = 5) après 1h, 5h, 24h et 48h avec analyses par spectroscopie de masse associées des gaz émis pour l'échantillon préparé après 1h ( $\text{H}_2\text{O}$ : $m/z = 18$ – ligne pointillée bleue claire ; $\text{CO}_2$ : $m/z = 44$ – ligne pointillée orange ; $\text{CO}$ : $m/z = 28$ – ligne pointillée violette) (a). Zoom des courbes obtenues pendant 5h, 24h et 48h (b).	130
Figure 38 :	Diagrammes DRX obtenus après traitement hydrothermal de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à différentes températures pendant 24h et pour pH = 5. Résultats obtenus pour $180^\circ\text{C}$ : $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pour $200^\circ\text{C}$ : $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et pour $220^\circ\text{C}$ - $250^\circ\text{C}$ : $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Références de $(\text{NH}_4)_2\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (marron) [7] et $\text{ThO}_2$ (bleu) [4]. ...	133
Figure 39 :	Variation du volume de maille (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) en fonction de la température du traitement hydrothermal (pH = 5, $t = 24\text{h}$ ). L'erreur standard pour le volume de maille est $\pm 0,01 \text{ \AA}^3$ .....	134
Figure 40 :	Spectres FTIR des échantillons obtenus à partir de la conversion hydrothermale de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entre $180^\circ\text{C}$ et $250^\circ\text{C}$ à pH = 5 pendant 24 heures. $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ à $1600\text{cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$ 1310 et $1350 \text{ cm}^{-1}$ .....	136
Figure 41 :	Transformées de Fourier (a) des données EXAFS au seuil $L_{\text{III}}$ du thorium pondérées par $k^3$ , (b) pour chaque échantillon au seuil $L_{\text{III}}$ du thorium, incluant les meilleurs affinements. La fenêtre indique les limites de l'affinement. La fenêtre de la TF a été prise sur la plage des $k$ de 3,5 et $13,7 \text{ \AA}^{-1}$ et multipliée par $k^3$ .	137

Figure 42 :	Diagrammes DRX obtenus après traitement hydrothermal de $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ pendant 24h à : a) RT (Température ambiante) - 170°C, b) 180°C - 250°C. Référence de $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (bâtonnets bleus). * : signal attribué au support. ....	151
Figure 43 :	Rendement de conversion de l'uranium(IV) déterminé par PERALS en fonction de la température de traitement hydrothermal. ....	152
Figure 44 :	Variation du volume de maille (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) d'oxyde d'uranium $UO_{2+x}$ (considéré comme une seule structure de type fluorine) en fonction de la température de traitement hydrothermal (pH < 1, t = 24h). ....	156
Figure 45 :	Spectres HERFD-XANES normalisés des échantillons références et des échantillons d'oxyde obtenus après traitement hydrothermal de $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ à différentes températures (t = 24 h ; pH < 1).....	159
Figure 46 :	Images MEB d'oxydes d'uranium synthétisés par traitement hydrothermal de $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (pH < 1, t = 24h) à différentes températures et comparaison avec le précurseur oxalate original. ....	162
Figure 47 :	Analyses TG des échantillons de $UO_{2+x} \cdot nH_2O$ synthétisés par conversion hydrothermale de $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (pH < 1, t = 24h) à 180, 200, 220 et 240°C (a) associés aux analyses par spectrométrie de masse des gaz émis pour l'échantillon préparé à 180°C (b). ....	165
Figure 48 :	Diagrammes DRX enregistrés pour les échantillons $UO_{2+x} \cdot nH_2O$ préparés par conversion hydrothermale de $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (T= 250°C, t = 24 h) pour différentes valeurs de pH initial. * : signal attribué au porte-échantillon. ....	169
Figure 49 :	Variation du volume de maille (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) des échantillons d'oxyde d'uranium en fonction du pH (T = 250°C, t = 24h). ....	171
Figure 50 :	Images MEB enregistrées pour les échantillons préparés par conversion hydrothermale de $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (T = 250°C, t = 24h) à différents pH.....	173
Figure 51 :	Evolution des diagrammes DRX obtenus pour des échantillons préparés par conversion hydrothermale de $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (T = 250°C, pH =5). * : signal attribué au porte-échantillon. ....	176
Figure 52 :	Evolution du volume de maille (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) des échantillons $UO_{2+x} \cdot nH_2O$ pendant la conversion hydrothermale de $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (T = 250°C, pH = 5). ....	178

Figure 53 :	Spectres HERFD-XANES normalisés des échantillons de référence et des échantillons d'oxyde obtenus après traitement hydrothermal de $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ à 250°C et pH = 5 pour plusieurs durées. ....	179
Figure 54 :	Schéma du mécanisme de conversion hydrothermale de l'oxalate d'uranium $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ en oxyde d'uranium $UO_{2+x}$ .....	181
Figure 55 :	Représentation des différents types de frittage pour les céramiques techniques [1].....	193
Figure 56 :	Schéma des trois étapes du frittage en fonction de la durée du traitement thermique [1]. ....	193
Figure 57 :	Représentation des différents mécanismes de diffusion menant à la formation d'un pont entre grains pendant le frittage [1]. ....	195
Figure 58 :	Courbes de retrait de pastilles de $UO_2$ sous différentes atmosphères (vide, Ar, Ar- $H_2$ 8%, $N_2$ , $N_2$ + 1000ppm $O_2$ et $CO_2$ ) obtenues par dilatométrie [30]. Rampe de température de 6°C/min. ....	200
Figure 59 :	Variation du retrait linéaire relatif ( $\Delta L/L_0$ ) des pastilles d'oxyde d'uranium en fonction de a) la température de synthèse (24h – pH < 1), b) la durée de traitement hydrothermal (250°C – pH = 5) et c) le pH de la solution initiale (250°C – 24h) utilisés lors de la synthèse des poudres. L'étoile et le triangle matérialisent les échantillons identiques sur les différentes figures. ....	207
Figure 60 :	Images MEB des trois échantillons sélectionnés pour l'étude du frittage. ....	214
Figure 61 :	Evolution de la densité relative à différentes températures 1500°C : ■ ; 1600°C : ▲ ; 1700°C : ● pour les pastilles préparées à partir des différentes poudres sélectionnées. ....	215
Figure 62 :	Représentation de l'inclinaison de la pastille dans la chambre du MEB. ...	220
Figure 63 :	Etapes du traitement d'image à l'aide du logiciel ImageJ illustrées avec une zone de la pastille, composée de nano-poudres, frittée à 1600°C pendant 1h. Les traits blancs représentent les joints de grains et les points blancs représentent les pores. 178 grains sont analysés sur cette zone.....	221
Figure 64 :	Représentation du logarithme de la fréquence de la taille médiane des grains pour les trois morphologies après frittage à 1600°C pendant 1h. La courbe rouge représente l'affinement gaussien. ....	222

Figure 65 :	Evolution de la taille médiane des grains ( $\mu\text{m}$ ) pour les trois morphologies de poudre en fonction de la durée de frittage (heures) à différentes températures 1500°C : ■ ; 1600°C : ▲ ; 1700°C : ● ..... 223
Figure 66 :	Evolution de la taille des grains sur une zone dans les pastilles frittées en fonction de la morphologie des poudres initiales et de la température de frittage pour une durée de palier de 1h..... 224
Figure 67 :	Carte de frittage d'oxydes d'uranium de morphologies variées (objets facettés en bleu, sphères en orange et nano-poudres en gris) obtenus par conversion hydrothermale de précurseurs oxalate à trois températures de frittage, 1500°C : □ ; 1600°C : △ et 1700°C : ○ ..... 225
Figure 68 :	Représentation de la distribution granulométrique au sein des pastilles obtenues à 1500°C..... 229
Figure 69 :	Variation de $\ln(D)$ en fonction de $\ln(t)$ au cours du frittage à 1500°C : ■ ; 1600°C : ▲ ; 1700°C : ● ..... 230
Figure 70 :	Diagramme DRX du précipité obtenu après mélange d'une solution équimolaire en thorium et uranium(IV) et d'acide oxalique à pH = 2 et 5. o : pics supplémentaires de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (fiche PDF : 22-1485). .... 244
Figure 71 :	Diagrammes DRX des poudres obtenues par conversion hydrothermale d'ammonium-oxalates mixtes d'uranium(IV) et de thorium à 250°C pendant 24h à pH = 2 et 5. * : signal attribué au porte-échantillon. .... 246
Figure 72 :	Distribution de la fraction molaire d'uranium au sein d'oxydes mixtes $\text{U}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{O}_2$ . a) Composés préalablement préparés par conversion thermique d'un oxalate mixte (I et II) ou par conversion des deux oxalates mélangés (III) ou par le mélange des deux oxydes issus de la conversion thermique des deux oxalates (IV et V) [10]; b) Composés préparés par conversion hydrothermale directe d'un oxalate mixte à 250°C pendant 24h à pH = 2 ou 5 (100 points ont été analysés par EDX par échantillon). ..... 250
Figure 73 :	Images MEB des oxydes mixtes U-Th préparés par conversion hydrothermale d'un oxalate mixte à 250°C pendant 24h à pH = 2 ou 5. ... ..... 251
Figure 74 :	Diagrammes DRX des produits issus de la conversion hydrothermale d'un oxalate de cérium(III) à 250°C pendant 24h à différents pH. Comparaison avec les signaux de référence de $\text{CeO}_2$ (bleu) [13], $\text{CeCO}_3\text{OH}$ (rose) [14] et $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HCO}_2)$ (gris) [15]. ..... 255

Figure 75 :	Diagrammes DRX des échantillons obtenus après conversion hydrothermale d'un oxalate de cérium(III) à 250°C pendant 24h à pH = 5 ou 8 et pour des quantités de cérium de $1,3 \cdot 10^{-2}$ M ou $2,6 \cdot 10^{-2}$ M. Comparaison avec le diagramme de référence de CeO <sub>2</sub> (bleu) [13]. * : signal attribué au support. ....	256
Figure 76 :	Diagramme DRX du précipité obtenu après mélange d'une solution équimolaire en cérium(III) et uranium(IV) et d'acide oxalique avec une concentration en cation de $2,6 \cdot 10^{-2}$ M à pH = 8. ....	257
Figure 77 :	Diagrammes DRX des oxydes mixtes U <sub>1-y</sub> Ce <sub>y</sub> O <sub>2</sub> préparés à 250°C pendant 24h à pH = 8. Diagramme de référence de CeO <sub>2</sub> (bleu) [2]. ....	258
Figure 78 :	Exemple d'un spectre de scintillation liquide $\alpha$ d'un surnageant contenant de l'uranium. ....	276
Figure 79 :	Spectres HERFD-XANES normalisés des échantillons de références. .	281
Figure 80 :	Transformée de Fourier du signal EXAFS avant (symboles) et après (lignes) la correction de la contribution de l'excitation du double-électron sur le spectre EXAFS. ....	283
Figure 81 :	Transformée de Fourier (a) des données EXAFS au seuil L <sub>III</sub> du thorium pondérées par $k^3$ (b) pour la référence ThO <sub>2</sub> au seuil L <sub>III</sub> du thorium, incluant le meilleur affinement et les contributions des trois principaux chemins de diffusion. La fenêtre indique les limites de l'affinement. La fenêtre de la TF a été prise sur la plage des $k$ de 3,5 et 13,7 Å <sup>-1</sup> et multipliée par $k^3$ . ....	284

Tableau 1 :	Bilan des principaux avantages et inconvénients potentiels de la précipitation oxalique pour obtenir un oxyde.....	65
Tableau 2 :	Pourcentages massiques des cations et rapport molaire associé déterminés par EDX ou ICP-AES lors de la synthèse de $An^{IV}_{1-y}Ln^{III}_yO_{1-y/2}$ par voie hydroxyde. ....	68
Tableau 3 :	Temps de demi-vie $t_{\text{demi-vie}}$ et énergie d'activation $E_a$ de la dégradation de l'acide oxalique avec la constante de vitesse $k$ et le logarithme du facteur pré-exponentiel $A$ en fonction de la température et du pH initial [204]. ..	92
Tableau 4 :	Conditions hydrothermales utilisées pour la fabrication d'oxydes d'actinides sous agitation à 2000 rpm associées au paramètre de maille $a$ et à la taille des particules $s$ [52], [215].* : composé obtenu avec un contrôle de la pression à 25bar. # : composé obtenu sans agitation.....	96
Tableau 5 :	Teneurs en carbone déterminées dans les échantillons préparés par conversion hydrothermale de $Th(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ( $T = 250^\circ C$ ; $t = 24h$ ) à différents pH initiaux.....	120
Tableau 6 :	Teneurs en carbone et en eau déterminée dans les échantillons préparés par conversion hydrothermale de $Th(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ( $T = 250^\circ C$ , $pH = 5$ ) pour différentes durées de traitement. ....	128
Tableau 7 :	Teneurs en carbone et en eau déterminées dans les échantillons préparés par conversion hydrothermale de $Th(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ( $t = 24h$ , $pH = 5$ ) pour différentes températures de synthèse. ....	135
Tableau 8 :	Résultats obtenus pour le meilleur affinement pour les trois premières sphères de coordination obtenues au seuil $L_{III}$ du thorium.....	138
Tableau 9 :	Distribution des états d'oxydation de l'uranium obtenue à partir de l'ajustement par combinaison linéaire des spectres HERFD-XANES..	160
Tableau 10 :	Teneurs en carbone et en eau mesurées dans les échantillons d'oxyde d'uranium issus de la conversion hydrothermale de $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ à différentes températures ( $pH < 1$ , $t = 24h$ ).....	164
Tableau 11 :	Rendements de conversion de l'uranium(IV) en fonction du pH déterminés par analyses PERALS ( $T = 250^\circ C$ , $t = 24h$ ). ....	168
Tableau 12 :	Teneurs en carbone et en eau déterminées dans les échantillons préparés par conversion de $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ( $T = 250^\circ C$ , $t = 24h$ ) pour plusieurs valeurs de pH initial.....	174

Tableau 13 : Rendements de conversion de l'uranium(IV) mesurés par analyses PERALS en fonction de la durée de traitement hydrothermal ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ , $\text{pH} = 5$ ). .....	177
Tableau 14 : Distribution des états d'oxydation de l'uranium obtenue à partir d'un affinement par combinaison linéaire des spectres HERFD-XANES. ...	180
Tableau 15 : Teneurs en carbone et en eau déterminées dans les échantillons préparés par conversion hydrothermale de $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ , $\text{pH} = 5$ ) pour plusieurs durées de synthèse. ....	182
Tableau 16 : Exposants caractéristiques des lois de croissance des grains au sein de céramiques poreuses [1].....	196
Tableau 17 : Energies d'activation $E_A$ (kJ/mol) et coefficients de diffusion $D$ de l'uranium ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) en fonction du mécanisme et de la stœchiométrie de $\text{UO}_{2+x}$ . ....	198
Tableau 18 : Densité relative $d_r$ de l'oxyde obtenu en fonction du rapport O/U final et des conditions de frittage (atmosphère et température). Aucun palier n'est utilisé sauf dans le cas où cela est indiqué (1h - 3h). ....	199
Tableau 19 : Densités géométriques à cru des pastilles en fonction des conditions de préparation des poudres.....	205
Tableau 20 : Surface Spécifique $S_{sp}$ des poudres en fonction du pH de la solution initiale. ....	209
Tableau 21 : Densités géométriques des pastilles après traitement thermique à $1600^{\circ}\text{C}$ en fonction des conditions expérimentales de préparation des poudres. . .....	210
Tableau 22 : Caractéristiques des poudres d'oxyde d'uranium sélectionnées pour l'étude du frittage préparés à $250^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures. ....	213
Tableau 23 : Densités relatives obtenues par mesures géométriques et pycnométrie hélium et porosités des pastilles en fonction de la morphologie de l'échantillon et des conditions de frittage. ....	217
Tableau 24 : Energies d'activation associées à la croissance granulaire lors du frittage des trois morphologies de $\text{UO}_{2+x}$ étudiées, et comparaison avec la littérature.....	231
Tableau 25 : Conditions d'obtention des oxydes simples de thorium et d'uranium et les conditions communes.....	242

Tableau 26 : Rendement de conversion des cations lors de la synthèse d'oxydes mixtes $U_{1-y}Th_yO_2$ par conversion hydrothermale d'un précurseur oxalate à 250°C pendant 24h à pH = 5.....	245
Tableau 27 : Pourcentage massique des phases constituant les échantillons et volumes de maille associés déterminés par affinement des diagrammes DRX. Les composés $UO_{2+x}$ et $ThO_2$ ont été obtenus dans les mêmes conditions de synthèse ( $T = 250^\circ C$ ; $t = 24h$ ) que les oxydes mixtes. ....	248
Tableau 28 : Compositions des oxydes mixtes $U_{1-y}Th_yO_2$ , obtenus par conversion hydrothermale du précurseur oxalate à 250°C pendant 24h.....	249
Tableau 29 : Teneurs en carbone résiduel au sein des poudres d'oxydes mixtes obtenues par conversion hydrothermale d'un oxalate mixte à 250°C pendant 24h et à pH = 5. ....	252
Tableau 30 : Compositions des oxydes mixtes $U_{1-y}Ce_yO_2$ préparés par traitement hydrothermal du précurseur oxalate à 250°C pendant 24h à pH = 8, déterminées par analyses élémentaires EDX. ....	259



# Introduction Générale



Les dioxydes d'actinides, tels que  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  ou  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  ( $\text{MOx}$ ), sont utilisés comme combustibles dans une grande majorité des centrales nucléaires dans le monde. Le dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) est ainsi le combustible le plus utilisé dans les réacteurs à eau légère (LWR) cependant de nombreux pays travaillent au développement de cycles basés sur l'utilisation du dioxyde de thorium ( $\text{ThO}_2$ ) [1]–[3].  $\text{ThO}_2$  constitue en outre un modèle intéressant pour les autres dioxydes d'actinides, en permettant de s'affranchir des réactions redox. Enfin, certains pays utilisent également des oxydes mixtes d'actinides ( $\text{MOx}$ ) tels que  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  dans des réacteurs de type LWR. Ces oxydes mixtes constituent de plus des composants de référence pour plusieurs concepts de génération IV, dont les réacteurs rapides refroidis au sodium (SFR) [4].

Actuellement, la fabrication du combustible nucléaire est basée sur des procédés de métallurgie des poudres qui peuvent conduire, dans le cas des oxydes mixtes, à des hétérogénéités dans la distribution cationique [5], [6]. Afin de pallier les limitations potentielles dues à cet inconvénient [7], notamment lors des étapes de retraitement où des agrégats insolubles de  $\text{PuO}_2$  peuvent se former [8], [9], des schémas de fabrication utilisant des procédés par voie humide ont été étudiés. Ils sont généralement basés sur la précipitation d'un précurseur en solution (par exemple, les hydroxydes [10], les carbonates [11] ou les carboxylates [12]), qui est ensuite converti en oxyde au moyen d'un traitement thermique.

Dans ce contexte, les oxalates d'actinides ont fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières décennies [13] et la précipitation oxalique est déjà utilisée en France pour récupérer le plutonium à l'issue du processus de retraitement du combustible usé [14]. En effet, la conversion dite oxalique conduit à la précipitation rapide et quantitative des cations en solution. De plus, la cristallographie très riche des composés oxalates permet la formation de solutions solides mixtes incorporant des actinides sous différents états d'oxydation [15]–[17]. Enfin, les oxydes correspondants

sont facilement obtenus par une étape de conversion thermique à haute température (typiquement au-delà de 700°C) [14], [18].

Malgré ces avantages, les poudres d'oxyde préparées par ces méthodes peuvent contenir des quantités importantes de carbone résiduel (typiquement jusqu'à 0,1-0,2% en masse) provenant de la décomposition de la fraction organique lors de l'étape de calcination, qui peut alors dépasser les niveaux requis pour la fabrication du combustible (soit environ 0,01% en masse, *i.e.* 100 ppm) [19]–[22]. De plus, la teneur en carbone résiduel est fréquemment associée à des processus de dédensification observés lors de l'étape de frittage [20]. Enfin, ils héritent généralement de la morphologie initiale du précurseur (plaquettes carrées) du fait du caractère pseudomorphe de la conversion de l'oxalate en oxyde [21], ce qui peut entraver la coulabilité de la poudre pendant le processus de mise en forme conduisant à des pastilles. En conséquence, une densification moins efficace et une formation accrue de défauts macroscopiques ont pu être observées après le frittage [20].

Afin d'éviter ces problèmes potentiels et de supprimer l'étape de conversion thermique, plusieurs équipes ont récemment étudié l'utilisation de conditions hydrothermales douces (*i.e.* Température  $T = RT - 300^{\circ}\text{C}$  avec  $RT$  : Température ambiante et une pression  $P \approx 1$  bar [23], [24]) pour aboutir directement à la précipitation d'oxydes d'actinides en solution [25]–[27]. Dans de telles méthodes, la précipitation des cations est assurée par l'utilisation d'un agent complexant, qui est ensuite dégradé *in situ* par l'action combinée de la température et de la pression. Simultanément, les actinides sont hydrolysés pour former des espèces hydroxo- ou oxohydroxo qui évoluent finalement en oxydes [28]. Dans ce cadre, des dioxydes d'actinides tétravalents (avec  $\text{An(IV)} = \text{Th, U, Np et Pu}$ ) ont été préparés, généralement sous forme de poudres nanocristallines, après avoir chauffé les oxalates correspondants en milieu aqueux dans des conditions hydrothermales pendant plusieurs heures entre 200 et 250°C [25]–[27]. Certains auteurs ont également reporté la formation de particules

sphériques à l'échelle microscopique en utilisant de l'acide aspartique ou de l'urée comme agents complexant [29]–[32].

Cependant, même si la préparation d'échantillons  $AnO_2$  a fourni une preuve de concept de la conversion hydrothermale d'oxalates d'actinides tétravalents, les études se sont souvent concentrées sur la morphologie des poudres obtenues et une caractérisation chimique complète des échantillons fait encore défaut. Par exemple, la stoechiométrie précise des oxydes d'uranium(IV) préparés par conversion hydrothermale de précurseurs oxalate a rarement été évaluée, bien que les auteurs aient cherché à prévenir l'oxydation de l'uranium via l'utilisation d'agents antinitreux [27] ou d'une atmosphère inerte [25]. Enfin, le mécanisme exact qui sous-tend la conversion de l'oxalate en oxyde dans des conditions hydrothermales nécessite toujours une description précise.

Dans ce cadre, ce travail de thèse vise à mettre au point des méthodes de synthèse permettant de conserver les avantages de la précipitation oxalique, comme la précipitation quantitative des cations et la distribution homogène de ces derniers, tout en éliminant les inconvénients potentiels tels que la présence de carbone résiduel ou la formation de grains d'oxydes en plaquettes. Pour cela des conditions hydrothermales seront utilisées dans l'objectif d'obtenir directement des oxydes à base d'actinides et/ou de lanthanides, présentant le cas échéant une distribution cationique homogène. Une attention particulière sera portée à la caractérisation complète de ces composés tant au niveau structural, morphologique que chimique. Enfin, une description plus précise du mécanisme de conversion directe d'un oxalate en oxyde dans des conditions hydrothermales devra être proposée.

Sur cette base, le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à des rappels bibliographiques concernant les méthodes de synthèse utilisées pour obtenir des

oxydes d'actinides et/ou de lanthanides. Une partie présentera les différentes structures de ces oxydes en fonction des cations considérés puis une section importante sera dédiée aux oxalates qui seront les précurseurs utilisés dans cette étude. Les structures formées par les oxalates seront ainsi décrites tout comme leur comportement thermique. Une dernière section regroupera enfin les données de la littérature traitant de l'utilisation d'oxalates en conditions hydrothermales.

Dans un second temps, une étude multiparamétrique dédiée à la conversion de l'oxalate de thorium  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en dioxyde  $\text{ThO}_2$  sera entreprise. Ce modèle constitue une approche simplifiée du système à base d'uranium(IV), en permettant de s'affranchir de toute réaction redox. Il s'agira alors de mettre en évidence l'impact de la durée de traitement thermique, de la température et du pH sur les caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde final. Une attention particulière sera portée à la structure cristallographique des échantillons, ainsi qu'à leurs morphologies et à leurs teneurs en impuretés. Après avoir déterminé les conditions optimales conduisant à un oxyde bien cristallisé, et possédant la plus faible quantité d'impuretés possible, une étude structurale détaillée par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) sera présentée. Elle visera en particulier à fournir de nouvelles informations concernant la localisation du carbone résiduel dans les échantillons.

La troisième partie de ces travaux sera axée sur la conversion hydrothermale du précurseur  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en oxyde d'uranium(IV). Les effets des trois paramètres évoqués précédemment (*i.e.* la température, le pH et la durée de traitement hydrothermal) seront étudiés afin d'obtenir des informations sur le mécanisme de conversion hydrothermale. Pour tous les échantillons préparés, une caractérisation complète sera réalisée aux niveaux structural, morphologique et chimique. La variation des données cristallographiques corrélativement à celle du rapport O/U au sein des oxydes ainsi que la présence résiduelle de carbone et/ou d'eau seront particulièrement étudiées afin de proposer des conditions optimales permettant la

précipitation directe de dioxydes d'uranium purs aussi près que possible de la stœchiométrie.

A la suite de ces travaux, la quatrième partie de ce manuscrit sera dédiée au frittage direct des oxydes d'uranium produits par conversion hydrothermale d'un précurseur oxalate. Une étude dilatométrique préliminaire permettra de sélectionner des échantillons d'intérêt qui feront l'objet d'une étude approfondie de la densification. Les données recueillies sur la densité finale et la taille des grains des pastilles à l'issue de l'étape de frittage serviront à la création d'une carte de frittage. Cette dernière montrera de quelle façon il est possible de contrôler la microstructure finale des pastilles.

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit visera à transposer la méthode de synthèse développée lors de ces travaux sur les systèmes simples (*i.e.*  $\text{ThO}_2$  et  $\text{UO}_2$ ) à des oxydes mixtes  $\text{U}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_2$  et  $\text{U}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_2$ , le cérium étant utilisé ici comme simulant du plutonium. Une attention particulière sera portée à la composition du matériau obtenu à l'issue du processus de conversion hydrothermale directe ainsi qu'à la distribution cationique au sein des échantillons.

## Références

- [1] J. Serp, M. Allibert, O. Beneš, S. Delpech, O. Feynberg, V. Ghetta, D. Heuer, D. Holcomb, V. Ignatiev, J. L. Kloosterman, L. Luzzi, E. Merle-Lucotte, J. Uhlíř, R. Yoshioka, et D. Zhimin, *Prog. Nucl. Energ.*, vol. 77, p. 308-319, **2014**.
- [2] R. K. Sinha et A. Kakodkar, *Nucl. Eng. Des.*, vol. 236, n° 7, p. 683-700, **2006**.
- [3] D. Zhang, L. Liu, M. Liu, R. Xu, C. Gong, J. Zhang, C. Wang, S. Qiu, et G. Su, *Int. J. Energ. Res.*, vol. 42, n° 5, p. 1834-1848, **2018**.
- [4] J. E. Kelly, *Prog. Nucl. Energ.*, vol. 77, n° Supplement C, p. 240-246, **2014**.
- [5] G. Oudinet, I. Munoz-Viallard, L. Aufore, M.-J. Gotta, J. M. Becker, G. Chiarelli, et R. Castelli, *J. Nucl. Mater.*, vol. 375, n° 1, p. 86-94, **2008**.
- [6] Z. Talip, T. Wiss, P. E. Raison, J. Paillier, D. Manara, J. Somers, et R. J. Konings, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, n° 7, p. 2278-2285, **2015**.
- [7] L. Claparede, N. Clavier, A. Mesbah, F. Tocino, S. Szenknect, J. Ravaux, et N. Dacheux, *J. Nucl. Mater.*, vol. 514, p. 368-379, **2019**.
- [8] X. Machuron-Mandard et C. Madic, *J. Alloy. Compd*, vol. 213-214, p. 100-105, **1994**.
- [9] G. P. Nikitina, I. N. Zhukova, et V. P. Egorova, *Radiokhim.*, vol. 37, n° 3, p. 210-213, **1995**.
- [10] J. Martinez, N. Clavier, A. Mesbah, F. Audubert, X. F. Le Goff, N. Vigier, et N. Dacheux, *J. Nucl. Mater.*, vol. 462, p. 173-181, **2015**.
- [11] K. Tae-Joon, J. Kyung-Chai, P. Jin-Ho, C. In-Soon, et C. Cheong-Song, *J. Nucl. Mater.*, vol. 209, n° 3, p. 306-314, **1994**.
- [12] T. Loiseau, I. Mihalcea, N. Henry, et C. Volkringer, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 266-267, p. 69-109, **2014**.
- [13] F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, et S. Grandjean, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 266-267, p. 28-68, **2014**.
- [14] N. Vigier, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, et F. Abraham, *J. Alloy. Compd*, vol. 444-445, p. 594-597, **2007**.
- [15] S. Vaudez, R. C. Belin, L. Aufore, P. Sornay, et S. Grandjean, *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, n° 1, p. 227-234, **2013**.
- [16] S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, A. C. Robisson, F. Abraham, Ph. Martin, J.-Ph. Dancausse, N. Herlet, et C. Léorier, *J. Nucl. Mater.*, vol. 385, n° 1, p. 204-207, **2009**.
- [17] C. Tamain, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, S. Grandjean, et F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, vol. 236, p. 246-256, **2016**.

- [18] D. Dollimore, *Thermochim. Acta*, vol. 117, p. 331-363, **1987**.
- [19] K. Asakura et K. Takeuchi, *J. Nucl. Mater.*, vol. 348, n° 1, p. 165-173, **2006**.
- [20] C. Chambon, S. Vaudez, et J.-M. Heintz, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, n° 11, p. 4956-4967, **2018**.
- [21] J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier, et N. Dacheux, *J. Eur. Ceram.*, vol. 35, n° 16, p. 4535-4546, **2015**.
- [22] G. D. White, L. A. Bray, et P. E. Hart, *J. Nucl. Mater.*, vol. 96, n° 3, p. 305-313, **1981**.
- [23] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 24, n° 12, p. 1026-1040, **1985**.
- [24] J.-P. Jolivet et M. Henry, EDP Sciences, p. 7-30, **2012**.
- [25] O. Walter, K. Popa, et O. D. Blanco, *Open Chem.*, vol. 14, n° 1, p. 170-174, **2016**.
- [26] K. Popa, O. Walter, O. Dieste Blanco, A. Guiot, D. Bouëxière, J.-Y. Colle, L. Martel, M. Naji, et D. Manara, *CrystEngComm*, vol. 20, n° 32, p. 4614-4622, **2018**.
- [27] L. Balice, D. Bouëxière, M. Cologna, A. Cambriani, J.-F. Vigier, E. De Bona, G. D. Sorarù, C. Kübel, O. Walter, et K. Popa, *J. Nucl. Mater.*, vol. 498, p. 307-313, **2018**.
- [28] V. Neck et J. I. Kim, *Radiochim. Acta*, vol. 89, n° 1, p. 1-16, **2001**.
- [29] V. Trillaud, J. Maynadié, J. Manaud, J. Hidalgo, D. Meyer, R. Podor, N. Dacheux, et N. Clavier, *CrystEngComm*, vol. 20, n° 48, p. 7749-7760, **2018**.
- [30] G. I. N. Bouala, N. Clavier, R. Podor, J. Cambedouzou, A. Mesbah, H. P. Brau, J. Léchelle, et N. Dacheux, *CrystEngComm*, vol. 16, n° 30, p. 6944-6954, **2014**.
- [31] L. Wang, R. Zhao, C. Wang, L. Yuan, Z. Gu, C. Xiao, S. Wang, X. Wang, Y. Zhao, Z. Chai, et W. Shi, *Chem. Eur. J.*, vol. 20, n° 39, p. 12655-12662, **2014**.
- [32] R. Zhao, L. Wang, Z.-J. Gu, L.-Y. Yuan, C.-L. Xiao, Y.-L. Zhao, Z.-F. Chai, et W.-Q. Shi, *CrystEngComm*, vol. 16, n° 13, p. 2645-2651, **2014**.



Chapitre I :

Etat de l'Art



# 1 Cristallochimie des Oxydes d'Actinides et/ou de Lanthanides

Au cours de ces travaux de thèse, les procédés étudiés visent à produire des oxydes d'actinides et/ou de lanthanides. De ce fait, la première partie de ce chapitre sera dédiée à la présentation de ces oxydes, notamment d'un point de vue structural.

## 1.1 Le Système Uranium-Oxygène

Le diagramme de phase binaire du système uranium – oxygène (**Figure 1a**) est très complexe, en particulier du fait des nombreux degrés d'oxydation possibles pour l'uranium (+III à +VI). La **Figure 1b** représente ainsi la zone définie par un rapport molaire O/U compris entre 1,50 et 2,33 où figurent les phases les plus pertinentes dans la perspective de cette étude. Quatre composés définis sont présents :  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$  [1], [2]. L'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_7$  étant très instable thermodynamiquement, seuls les oxydes  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$  seront détaillés dans cette partie.

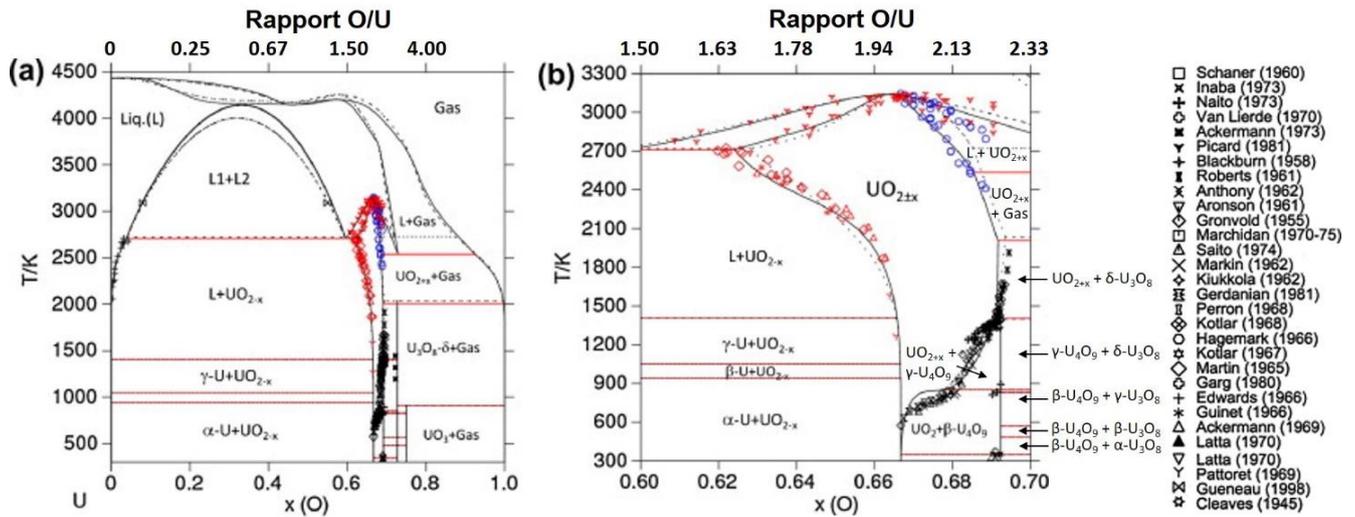


Figure 1 : Diagramme de phase binaire Uranium-Oxygène établi par Guéneau *et al* [1]; (a) Domaine U-O ; (b) Zone d'intérêt détaillée pour  $1,50 \leq O/U \leq 2,33$ . Les courbes discontinues représentent les anciens équilibres avant la révision des calculs par Guéneau *et al.* [2]. Les symboles correspondent aux données issues de la littérature [1].

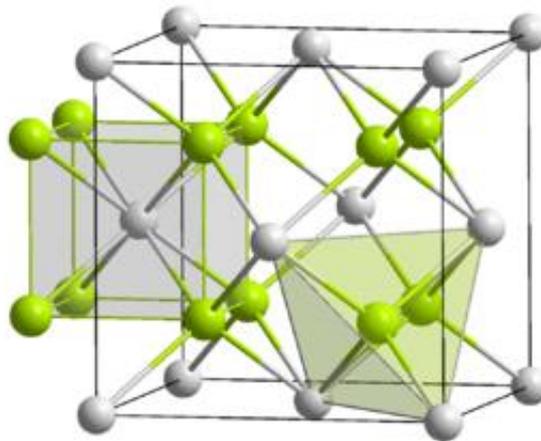
### 1.1.1 $UO_{2\pm x}$

L'oxyde d'uranium présentant le plus large domaine d'existence est la phase  $UO_{2\pm x}$ . En effet, comme le montre le diagramme présenté en **Figure 1**,  $UO_{2\pm x}$  est stable aussi bien en température jusqu'à son point de fusion (3142K) que sur une large gamme de stœchiométrie en oxygène. De la température ambiante jusqu'à environ 500K, le domaine de stabilité de  $UO_{2\pm x}$  est très étroit : la phase ne supporte alors qu'un très faible écart ( $x \leq 0,05$ ) à la stœchiométrie. Cependant, certains auteurs ont reporté la formation de composés  $UO_{2\pm x}$  avec un écart important ( $x \leq 0,15$ ) à la stœchiométrie à température ambiante [3], [4]. Des études identifient néanmoins ces composés à un mélange des phases  $UO_{2\pm x}$  et  $U_4O_{9-\delta}$  qui ont des réponses similaires par diffraction des rayons X [5]. Au-delà de 500K, le domaine d'existence de  $UO_{2\pm x}$  s'élargit d'abord vers les composés sur-stœchiométriques avec un maximum de  $UO_{2,24}$  à 2000K. Du côté des

composés sous-stœchiométriques, l'élargissement apparaît à partir de 1500K et un maximum de  $\text{UO}_{1,66}$  est atteint à 2700K [2].

Guéneau *et al.* ont affiné le point de fusion congruente (pour lequel la composition des phases solide et liquide est identique) du composé  $\text{UO}_{2\pm x}$  par modélisation. Celui-ci atteint 3142K pour  $\text{UO}_{1,98}$  [2], valeur qui est en accord avec celles obtenues dans la littérature par des moyens expérimentaux [6], [7]. Il est à noter que plus l'on s'éloigne du dioxyde stœchiométrique  $\text{UO}_2$ , plus la température de fusion diminue pour atteindre 2727K pour  $\text{UO}_{2,17}$  du côté sur-stœchiométrique et 2719K pour  $\text{UO}_{1,69}$  du côté sous-stœchiométrique [2], [6]–[8].

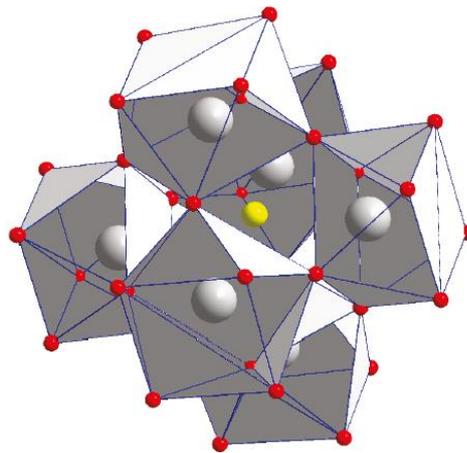
La phase  $\text{UO}_{2\pm x}$  se stabilise dans la structure cubique faces centrées CFC dite de type fluorine (type F) de groupe d'espace Fm-3m (**Figure 2**) [9]–[11]. Dans cette structure simple, les cations  $\text{U}^{4+}$  (gris) sont situés aux sommets de la maille et au centre des faces, formant ainsi 8 tétraèdres au sein desquels viennent s'insérer 8 atomes d'oxygène  $\text{O}^{2-}$  (vert). La coordinence des cations est donc de 8 dans cette structure.



**Figure 2 :** Représentation de la structure fluorine CFC de cations (gris) avec la totalité des sites tétraédriques occupés par des anions  $\text{O}^{2-}$  (vert).

### 1.1.2 $U_4O_{9-\delta}$

La phase  $U_4O_{9-\delta}$  présente un domaine de stabilité beaucoup moins étendu que  $UO_{2+x}$ . En effet, elle est stabilisée seulement pour  $2,235 \leq O/U \leq 2,25$  [12]. Cet oxyde présente trois formes allotropiques :  $\alpha$ - $U_4O_9$  de structure trigonale  $R3c$  est caractérisée par un arrangement cubique des atomes d'uranium, qui sont pour moitié en coordination 8 et l'autre en coordination 10. Cette phase est stable jusqu'à 348K, température à laquelle elle se transforme en  $\beta$ - $U_4O_9$  de structure cubique  $I-43d$  (**Figure 3**) en déstabilisant légèrement l'environnement des polyèdres [13]–[15].  $\gamma$ - $U_4O_9$ , formée à partir de 850K, possède la même structure  $I-43d$  mais présente un volume de maille plus important qui résulte de modifications des positions de U(IV) et U(V) au sein de la maille qui déstabilisent fortement l'environnement des polyèdres [15]–[18]. Cette dernière forme allotropique peut se décomposer en  $UO_{2+x}$  avec une valeur de  $x$  proche de 0,25 à 1399K [12], [19], [20]. L'ensemble de ces températures de transition a été observé expérimentalement avec quelques variations, principalement causées par un écart à la stœchiométrie en oxygène [21].



**Figure 3 :** Représentation de la phase  $\beta$ - $U_4O_9$  de structure  $I-43d$  avec l'atome central d'oxygène (jaune) entouré par les atomes d'uranium (gris) au centre des polyèdres d'oxygène (rouge) [15].

### 1.1.3 $U_3O_8$

La phase  $U_3O_8$  n'accepte pas d'écart à la stœchiométrie. De ce fait, son domaine de stabilité est restreint en composition. Ce composé possède quatre formes allotropiques [22], [23]. La forme  $\alpha$ - $U_3O_8$  orthorhombique (groupe d'espace  $C2mm$ ) est stable jusqu'à 483K puis se transforme en  $\beta$ - $U_3O_8$  orthorhombique ( $Cmcm$ ) (**Figure 4**) [15], [24]. Cette espèce se transforme ensuite à 648K en  $\gamma$ - $U_3O_8$  hexagonale ( $P-62m$ ), puis la forme  $\delta$ - $U_3O_8$  orthorhombique ( $Ccc2$ ) apparaît à 830K. Le point de fusion de ce dernier composé a été estimé à 2032K par modélisation [1]. Ces quatre formes allotropiques, structurellement très proches (orthorhombiques ou hexagonales) et sujettes à des phénomènes de dilatation thermique, donnent parfois lieu à des incohérences dans leur identification [25]. Il est néanmoins désormais établi qu'elles comportent toutes deux atomes d'uranium(V) et un d'uranium(VI), comme l'ont démontré Kvashnina *et al.*[26]. Au sein de ces structures, les atomes d'uranium (bleu) sont en coordinence 6 ou 7 avec 4 ou 5 atomes d'oxygène (rouge) sur le même plan puis deux atomes d'oxygène orthogonaux à ce plan. Ces deux atomes d'oxygène sont le lien entre les différents feuillets de la structure.

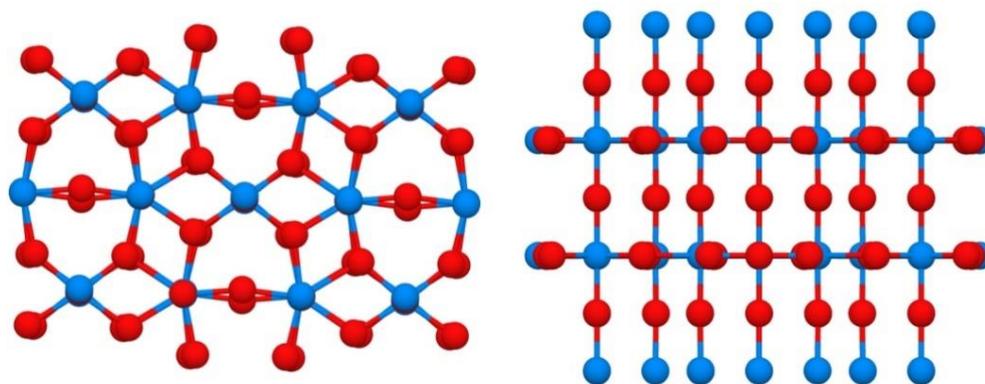


Figure 4 : Représentation de la structure  $\beta$ - $U_3O_8$  orthorhombique  $Cmcm$  avec les atomes d'uranium en bleu et les atomes d'oxygène en rouge [27].

## 1.2 Le Système Thorium-Oxygène

Le système Thorium-Oxygène est le plus simple des systèmes étudiés au cours de ces travaux puisqu'il ne comporte qu'un seul oxyde stable connu :  $\text{ThO}_2$ . Cet oxyde n'accepte qu'un infime écart à la stœchiométrie du rapport O/Th estimé à 0,003, possible uniquement à haute température vers  $3000^\circ\text{C}$  [28].  $\text{ThO}_2$  a un point de fusion de  $3390^\circ\text{C}$  (**Figure 5**) et possède une structure fluorine Fm-3m comme  $\text{UO}_{2\pm x}$  (**Figure 2**) [29].

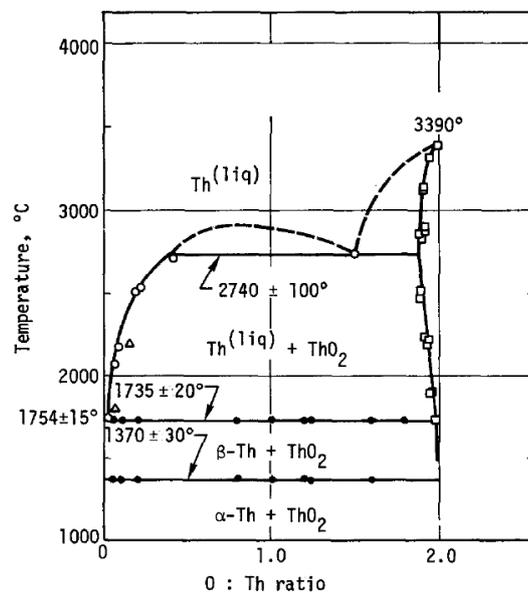


Figure 5 : Diagramme de phase du système Thorium-Oxygène [29].

## 1.3 Le Système Lanthanide-Oxygène

Le principal lanthanide qui sera abordé dans ces travaux est le cérium, notamment du fait de son utilisation en tant que simulant du plutonium en raison de ses caractéristiques physico-chimiques proches. Le cérium possède deux états

d'oxydation stables +III et +IV en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. Il peut donc se trouver sous la forme de plusieurs oxydes dont  $\text{Ce}^{\text{III}}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$  [30]. La forme  $\text{CeO}_2$ , la plus stable, cristallise dans une structure fluorine Fm-3m identique à celle du dioxyde d'uranium, alors que  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  présente une sur-structure de type C Ia-3 (**Figure 6**) [30]. La maille élémentaire de la sur-structure de type C est quatre fois plus grande que celle de la structure fluorine F [31], [32]. De plus, des lacunes d'oxygène sont présentes dans un quart des sites anioniques, réparties régulièrement dans l'ensemble de la structure de type C [30], [33]. Le passage d'une forme à une autre peut se faire par des phénomènes redox en température ( $500^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ ) sous atmosphère oxydante (*i.e.* air) ou réductrice (*i.e.*  $\text{H}_2$ ) [30], [34], [35].

Les autres lanthanides, qui sont principalement trivalents, forment majoritairement le sesquioxyde  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  dont la structure varie en fonction du cation, et est très sensible au taux d'hydratation [36]. Pour les lanthanides légers tels que le lanthane et le néodyme, Fedorov *et al.* [37] ont montré une transition cristalline du sesquioxyde de néodyme hydraté  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$  cubique de type C au sesquioxyde de néodyme anhydre  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  de structure hexagonale type-A (groupe d'espace P-3m1) (**Figure 6**). Cette transition a été confirmée plus récemment par Zawadski *et al.* [38], [39]. Pour le lanthane, une transition similaire est observée de la forme hydraté  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  monoclinique type-B (**Figure 6**) de groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{m}$  à la forme anhydre  $\text{La}_2\text{O}_3$  hexagonale type-A (groupe d'espace P-3m1) [37]. Mandal *et al.* [40] ont étudié le samarium et montré que  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  présente une structure monoclinique. Pour des lanthanides de milieux et fin de série, comme l'euprimum, le gadolinium ou l'ytterbium, des études ont reporté que les sesquioxydes  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  et  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  cristallisent sous forme cubique de type C [40]–[44].

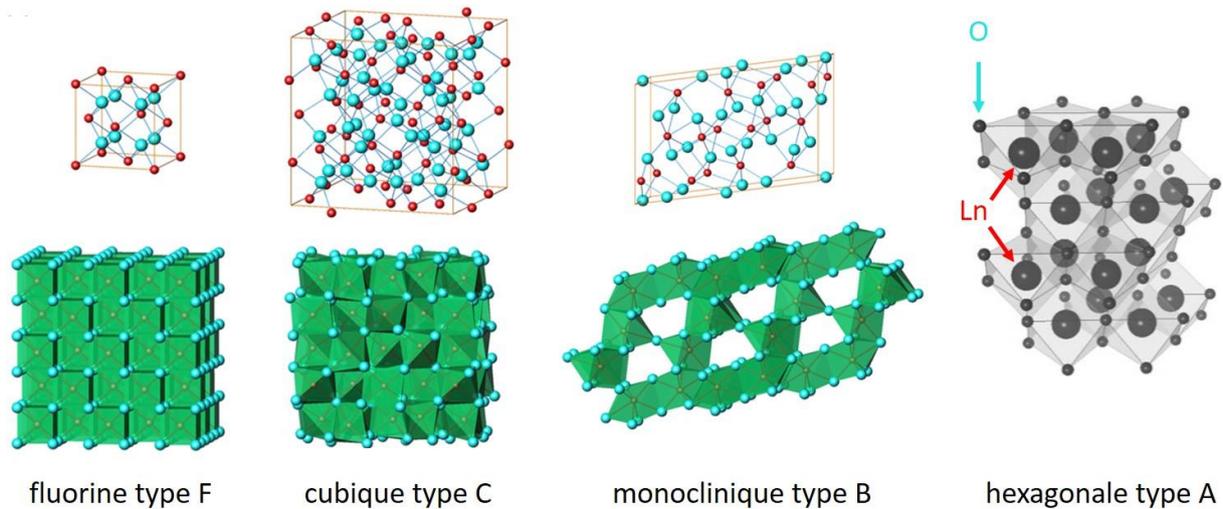


Figure 6 : Représentation des structures fluorine type F, cubique type C, monoclinique type B et hexagonale type A [45], [46]. Les cations sont en rouge et les atomes d'oxygène en bleu.

## 1.4 Les Oxydes Mixtes d'Actinides et/ou de Lanthanides

Des oxydes mixtes d'éléments actinides et/ou lanthanides peuvent être obtenus par substitution d'un actinide(IV) par un autre cation tétravalent voire par un cation trivalent au sein de la structure fluorine de  $\text{MO}_2$ . Lorsque la substitution met en jeu un cation de même valence, aucune compensation de charge n'est nécessaire. Dans ce cas, il est possible d'obtenir des solutions solides complètes comme c'est le cas pour le système  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$  [47]–[49] qui conserve sa structure stable sur l'ensemble du domaine de substitution. Néanmoins, certains oxydes mixtes tels que  $\text{UO}_2\text{-CeO}_2$  ou  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  présentent des lacunes de miscibilité au sein de leur diagramme de phase qui sera détaillé dans la partie 1.4.1. A l'inverse, lorsque la substitution implique un cation trivalent (donc de valence différente), plusieurs mécanismes sont possibles pour compenser la différence de charge au sein de la structure. La première possibilité est la formation de lacunes d'oxygène, conduisant à la formation d'oxydes sous-

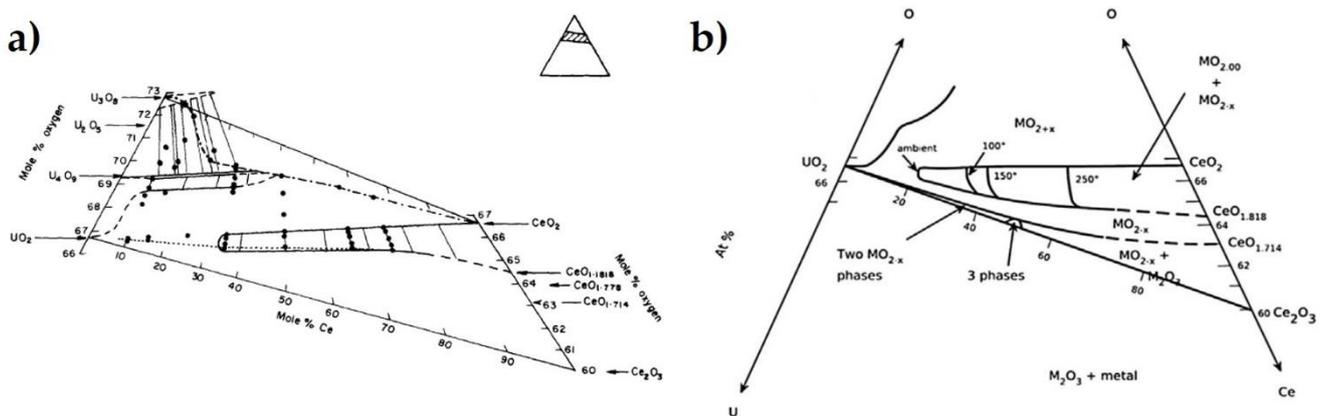
stœchiométrique de formule générale  $M^{IV}_{1-y}M^{III}_yO_{2-y/2}$  comme c'est le cas dans les solutions solides (Ce,  $Ln^{III}$ ) et (Th,  $Ln^{III}$ ) [9], [33]. La seconde possibilité réside dans l'oxydation du cation tétravalent de la matrice  $MO_2$ . C'est en particulier le cas lors des substitutions menées dans  $UO_2$ , où l'incorporation de  $Ln^{+3}$  conduit à l'oxydation de  $U^{4+}$  en  $U^{5+}$  [50]. Les dioxydes formés sont alors stœchiométriques, et sont caractérisés par un rapport  $O/M = 2$ .

De nombreuses études ont été menées sur les dioxydes mixtes  $(M, Ln^{III})O_{2\pm\delta}$  à base d'uranium [51]–[54], de thorium [9], [55], [56], de cérium [40], [41], [57] etc. De manière majoritaire, si les deux pôles purs cristallisent chacun dans la structure fluorine, alors l'oxyde mixte conserve cette structure globale tout en ayant recours localement à des réarrangements tels que cités précédemment [51]. La structure de base des oxydes  $(M, Ln^{III})O_{2\pm\delta}$  ( $M = U, Th$  ou  $Ce\dots$ ) reste en outre stable pour des taux d'incorporation de cations trivalents dans la structure variables en fonction de l'élément de substitution. Ainsi, la structure fluorine de  $ThO_2$  demeure stable pour un taux d'incorporation pouvant aller jusqu'à 50%mol. en néodyme ou 30%mol. en samarium, gadolinium, dysprosium, erbium et ytterbium [9], [55], [57]. Au-delà, la structure devient cubique de type C (bixbyite), qui est une surstructure de la fluorine  $Fm-3m$  de type F comme illustré dans la **Figure 6** [58]. Dans le cas du gadolinium, l'oxyde devient biphasique (type F + type C) à partir de 40%mol. d'incorporation. Des études menées sur les oxydes mixtes à base de cérium(IV) [40]–[42], [59] ont en outre montré la stabilité de la structure de type F jusqu'à 40%mol. pour l'ensemble de la série des lanthanides trivalents.

Afin d'aborder les mécanismes complexes de compensation de charges pour les systèmes à base d'uranium, deux systèmes binaires vont être présentés plus en détail :  $(U^{IV}_{1-y}Ce^{IV}_y)O_{2\pm x}$  et  $(U^{IV}_{1-y}Nd^{III}_y)O_{2\pm x}$ .

### 1.4.1 Le Système $(U^{IV}_{1-y}Ce^{IV}_y)O_{2\pm x}$

Le système ternaire Uranium-Cérium-Oxygène, dont le diagramme de phase est donné dans la **Figure 7** est souvent employé en tant qu'analogie de  $UO_2$ - $PuO_2$ , qui constitue le système d'intérêt d'un point de vue industriel (combustible MOx).



**Figure 7 :** Diagramme de phase ternaire U-Ce-O à température ambiante selon Markin *et al.* (a) [60] et selon Lorenzelli et Touzelin [61] (b) avec une meilleure description des oxydes sous-stœchiométriques et réédité par McMurray *et al.* [62].

Dans le cas des oxydes sous-stœchiométriques  $(U_{1-y}Ce_y)O_{2-x}$  (**Figure 7a**), Markin *et al.* ont mis en évidence la seule formation de la phase CFC de type fluorine [60]. A température ambiante, pour de faibles teneurs en cérium ( $y < 0,20$ ), le système est monophasé et forme une solution solide homogène  $MO_{2-x}$ . Pour des plus fortes teneurs en cérium ( $y \geq 0,20$ ) et après réduction partielle du  $Ce^{IV}$  en  $Ce^{III}$ , le système est composé de deux phases  $MO_{2,00}$  et  $MO_{2-x}$  de même teneur en cérium et de même structure, mais présentant des stœchiométries en oxygène différentes induisant une modification du paramètre de maille [60]–[63]. Le domaine biphasé est délimité d'un côté par les oxydes stœchiométriques et de l'autre par  $CeO_{1,815}$  [60], [61]. Les limites du domaine diminuent avec l'augmentation de la température comme illustré dans le diagramme

de phase (**Figure 7b**). Le domaine monophasé  $\text{MO}_{2-x}$ , qui augmente avec la température, s'étend jusqu'à un rapport  $\text{O/Ce} = 1,714$ . Un second domaine biphasé existe en-deçà de ce rapport  $\text{O/Ce}$  et est constitué soit de deux phases de structure fluorine  $\text{MO}_{2-x}$  ( $y < 0,50$ ), soit d'une phase  $\text{MO}_{2-x}$  et d'une phase  $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $y > 0,50$ ). Ce domaine biphasé est scindé en deux par une zone triphasée autour de  $y = 0,50$  [61].

Pour les oxydes sur-stœchiométriques, plusieurs auteurs ont montré que pour des teneurs en cérium importantes (typiquement  $y > 0,50$ ) ou des faibles teneurs ( $y < 0,50$ ) avec un rapport  $\text{O/M} < 2,179$ , seule la formation de la solution solide  $\text{MO}_{2+x}$  survient [60], [62], [64]. En revanche pour des faibles teneurs en cérium ( $y < 0,50$ ) et avec un rapport  $\text{O/M} > 2,25$ , il y a coexistence de deux phases, l'une de structure fluorine  $\text{MO}_{2+x}$  et l'autre de structure orthorhombique  $\text{M}_3\text{O}_8$  [60], [62], [65]. Pour des très faibles teneurs en cérium ( $y < 0,10$ ) et pour un rapport  $\text{O/M} = 2,67$ , la structure orthorhombique  $\text{M}_3\text{O}_8$  reste stable [62]. Pour des teneurs en cérium de 0,10 à 0,35 et un rapport  $\text{O/M}$  compris entre 2,179 et 2,25 ou pour  $y < 0,10$  et un rapport  $\text{O/M} < 2,179$ , il y a coexistence de deux structures fluorine [60].

Pour les oxydes stœchiométriques, Martin *et al.* ont montré, par EXAFS, la formation d'une solution solide idéale  $(\text{U}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{O}_2$  pour des teneurs en cérium de 0,00 à 0,50 [66]. En comparaison avec des oxydes non-stœchiométriques, ils ont mis en évidence l'absence de défauts d'oxygène au sein de leurs échantillons. De plus, la détermination des distances interatomiques n'a révélé aucune distance supplémentaire au sein de la structure confirmant l'absence de clusters d'oxyde de cérium.

#### 1.4.2 Le Système $(\text{U}^{\text{IV}}_{1-y}\text{Nd}^{\text{III}}_y)\text{O}_{2\pm x}$

Le diagramme de phase du système ternaire Uranium-Néodyme-Oxygène est donné dans la **Figure 8**. Ce dernier montre que le néodyme est très soluble dans  $\text{UO}_2$

[67]. Comme expliqué précédemment, le sesquioxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  anhydre possède à température ambiante une structure hexagonale ce qui est le cas sur l'ensemble du diagramme de phase présenté.

Pour les oxydes stœchiométriques, la teneur en néodyme maximale acceptée est proche de  $y = 0,18$ . Comme expliqué précédemment, le rapport O/M proche ou égal à 2 dans ces oxydes montre que la présence de  $\text{Ln}^{3+}$  est principalement compensée par l'oxydation de  $\text{U}^{4+}$  en  $\text{U}^{5+}$  [68], [69].

Pour les oxydes sur-stœchiométriques, en considérant de faibles valeurs d'incorporation de Nd ( $y < 0,18$ ), l'oxyde mixte se présente sous la forme d'une solution solide de structure fluorine CFC et se trouve successivement en équilibre avec les oxydes  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_3$  lorsque le rapport O/M augmente [70]. Pour une teneur en Nd supérieure à 0,18, la phase CFC est en équilibre avec la forme hexagonale de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et un gaz ou le métal Nd [68], [71].

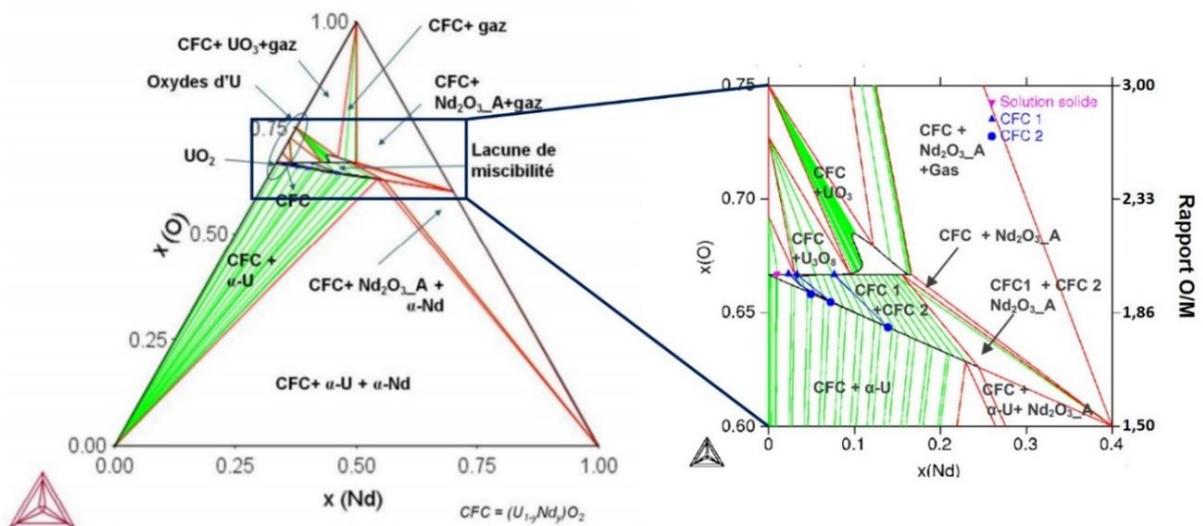


Figure 8 : Diagramme de phases U-Nd-O à 300K et détails autour de la lacune de miscibilité pour un rapport O/M entre 1,50 et 3,00 calculé par Dottavio [71].  $\text{Nd}_2\text{O}_3\_A$  : structure hexagonale A.

Pour les oxydes sous-stœchiométriques, une seule phase de structure CFC est observée pour  $y < 0,04$ . Pour une teneur en néodyme comprise entre 0,04 et 0,25, une lacune de miscibilité a été reportée [68], [72] alors que plusieurs auteurs ont remis en cause l'existence de cette lacune [73], [74]. Pour les auteurs reportant une lacune, deux phases de structure CFC sont présentes et notées CFC 1 et CFC 2 sur le diagramme. Dottavio *et al.* ont montré que la phase CFC 1 est quasi-stœchiométrique avec un rapport O/M proche de 2 [68]. De plus, la phase CFC 2, qui est plus riche en néodyme, est sous-stœchiométrique ( $O/M < 2$ ). Dans ce cas, l'incorporation de  $Nd^{3+}$  est majoritairement compensée par la création de lacunes d'oxygène [75]. A l'inverse, sur la même gamme de composition, Herrero *et al.* ont observé une seule phase CFC [76]. L'augmentation de la teneur en  $Nd^{3+}$  est alors compensée par l'oxydation de certains  $U^{4+}$  en  $U^{5+}$ . De plus, l'insertion aléatoire de cations trivalents au sein de la structure modifie l'ordre local en introduisant des lacunes d'oxygène. La lacune de miscibilité décrite auparavant dans la littérature semble alors venir de la méthode de préparation des oxydes mixtes. En effet, elle est seulement observée lors de mélanges hétérogènes d'oxydes simples et non dans le cas d'oxydes mixtes homogènes préparés par voie humide, comme la précipitation oxalique.

Enfin, pour une teneur en néodyme supérieure à 0,25, deux zones se distinguent : l'une biphasée avec une phase CFC et  $Nd_2O_3$  et la deuxième, triphasée avec les deux phases CFC 1 et 2 et  $Nd_2O_3$ . Pour un rapport O/M inférieur à 1,50 et pour une teneur en Nd croissante, la phase CFC est successivement en équilibre avec l'uranium métal puis les deux métaux U et Nd et enfin avec Nd et  $Nd_2O_3$ .

## 2 Méthodes de Synthèse des Oxydes d'Actinides et/ou de Lanthanides

Comme nous venons de le voir, la méthode de synthèse utilisée pour obtenir un oxyde d'actinides et/ou de lanthanides est très importante car elle peut modifier les caractéristiques chimiques (homogénéité, rapport O/M, ...) et morphologiques de l'échantillon et ainsi engendrer des différences dans ses propriétés physico-chimiques [77], [78] dont son aptitude au frittage. Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories principales : les « voies sèches », qui font intervenir des mélanges de poudres, et les « voies humides » reposant sur la précipitation de précurseurs en phase aqueuse. Les oxydes finaux sont alors obtenus après calcination à haute température.

### 2.1 Méthodes de Synthèse par Voie Sèche

Les méthodes par voie sèche sont basées sur le mélange intime de solides pulvérulents, par exemple par cobroyage, puis sur leur calcination. Elles sont souvent utilisées pour la préparation de poudres métalliques ou céramiques, et constituent la méthode de référence pour la fabrication du combustible nucléaire de type MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>.

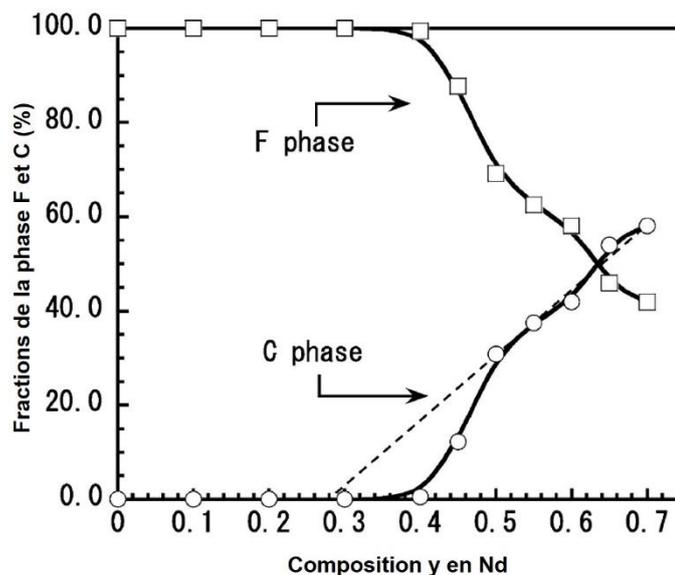
En France, le combustible MOX est préparé par le procédé MIMAS (MICronized MASTer Blend) au sein de l'installation MELOX (Marcoule) [79], [80]. Ce procédé se déroule en deux étapes successives. Tout d'abord, les oxydes d'actinides UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> sous forme pulvérulente sont cobroyés à l'aide d'un broyeur à boulets dans le but d'obtenir un mélange mère présentant une teneur en PuO<sub>2</sub> de 25 à 30% en masse. Les poudres mixtes obtenues sont ensuite tamisées pour éliminer tout agglomérat. La seconde étape repose sur une dilution du mélange préparé dans UO<sub>2</sub>, afin de ramener la teneur en PuO<sub>2</sub> entre 5 et 10% en masse [81].

Une seconde méthode, dénommée procédé COCA (COBroyage CADarache), consiste en un cobroyage direct des poudres d'oxydes d'actinide  $UO_2$  et  $PuO_2$  directement à la teneur en plutonium désirée [77]. Bien que cette technique améliore l'homogénéité de la répartition cationique dans le matériau combustible final, elle a été abandonnée au profit du procédé MIMAS de MELOX, principalement pour des raisons d'adaptabilité aux différents types de poudres nucléaires issues des fabricants [82]. Elle reste néanmoins envisagée dans le cadre de la fabrication de combustibles destinés aux réacteurs à neutrons rapides de quatrième génération.

A l'échelle du laboratoire, des voies de synthèse par cobroyage, faisant intervenir des réactions en phase solide, sont aussi répertoriées dans la littérature pour la fabrication d'oxydes mixtes d'actinides et/ou de lanthanides. Tyagi et Mathews ont incorporé de façon homogène par métallurgie des poudres à 2%mass. d' $UO_2$  dans une matrice de  $ThO_2$  [83]. Deux autres études ont également démontré l'obtention de solutions solides  $U_{1-y}Th_yO_2$  sur l'ensemble de la gamme de compositions, la variation du paramètre de maille suivant alors la loi linéaire de Vegard [47], [84]. Il est également possible de partir d'un mélange pulvérulent d'oxalates de thorium et d'uranium(IV) pour former un dioxyde mixte  $(Th,U)O_2$  grâce à deux étapes de calcination à  $900^\circ C$  pendant 24h sous air puis de réduction sous hydrogène à  $650^\circ C$  pendant 2h [85]. Cette technique permet d'améliorer l'homogénéité cationique grâce aux propriétés (surface spécifique, taille moyenne de particule, distribution en taille) très proches des deux oxalates et d'obtenir une solution solide. D'autres composés à base de thorium existent comme  $Th_{1-y}Ce_yO_2$  qui forme une solution solide cubique idéale sur l'ensemble de la gamme (*i.e.* pour  $0 \leq y \leq 1$ ). La structure cubique de  $Th_{0.5}Ce_{0.5}O_2$  peut en outre accueillir jusqu'à 15%mol de  $ZrO_2$  [86].

Plusieurs groupes ont étudié des oxydes mixtes à base de cérium(IV) préparés par réaction à l'état solide, notamment  $Ce_{1-y}Nd_yO_{2-\delta}$  avec  $0,0 < y < 1,0$  [86], [87]. Chavan *et al.* ont mis en évidence la conservation de la structure fluorine F de  $CeO_2$  jusqu'à  $y =$

0,50. Le système reste par la suite monophasique jusqu'à  $y = 0,65$  mais présente la surstructure cubique de type C. Enfin, à partir de  $y = 0,70$  le système devient biphasique avec la présence d'une phase cubique de type C et une phase hexagonale [87]. Hagiwara *et al.* ont étudié le même système sans observer le domaine de stabilisation de la seule phase C. Ils ont ainsi mis en évidence une transition directe de la phase F au domaine biphasé (F + C) pour  $y = 0,45$  [86]. La structure fluorine, seule phase présente jusqu'à  $y = 0,40$ , voit ainsi sa proportion au sein du matériau diminuer avec l'augmentation de  $y$  et l'apparition de la phase C (**Figure 9**). Cette dernière devient majoritaire à partir de  $y = 0,65$ .



**Figure 9 :** Fractions de la phase fluorine F et cubique C dans la composition de  $\text{Ce}_{1-y}\text{Nd}_y\text{O}_{2-\delta}$  [86].

L'ensemble des « voies sèches » présentées dans cette partie conduisent néanmoins à des composés hétérogènes du point de vue de la répartition des cations dans la structure cristalline. Cette hétérogénéité donne ainsi lieu à des incohérences dans la littérature, notamment pour des taux importants d'incorporation du dopant

[81], et sa limite d'incorporation dans la structure fluorine de l'oxyde  $MO_2$  de base peut donc différer d'un travail à un autre [86], [87]. Pour pallier ces inconvénients, de nouvelles méthodes d'élaboration des oxydes d'actinides et/ou de lanthanides sont à l'étude et plus particulièrement celles utilisant des voies humides.

## 2.2 Méthodes de Synthèse par Voie Humide

Les méthodes de synthèse par voie humide consistent généralement en la précipitation des cations d'intérêt *via* l'ajout d'un anion complexant (tels que les ions hydroxyde, carbonate ou oxalate).

Pour que les procédés de précipitation soient efficaces, plusieurs exigences doivent être satisfaites [88] :

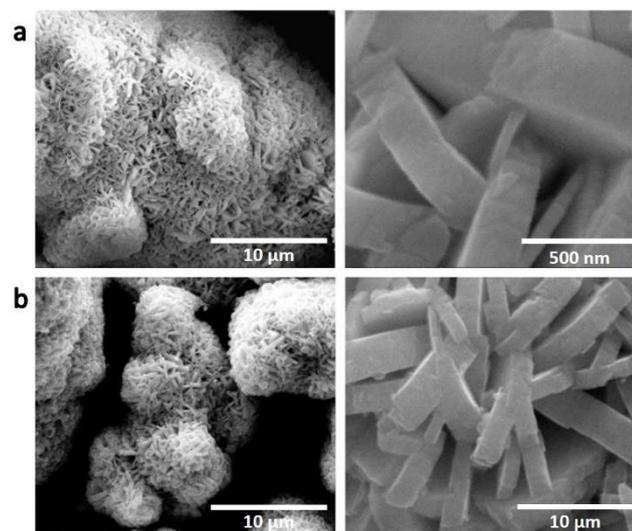
- Il convient de s'assurer qu'avant la précipitation, la solubilité des éléments en solution soit comparable et suffisamment élevée ;
- *A contrario* lors de la précipitation, la solubilité des phases néoformées doit être comparable et suffisamment faible ;
- Les éléments doivent présenter des vitesses de précipitation très proches.
- Les éléments doivent être stables aux bons états d'oxydation

Dans tous les procédés présentés ci-après, il est important de noter que le contrôle des conditions opératoires de synthèse (*e.g.* la température de précipitation, le pH ou la vitesse d'agitation) puis de récupération des produits est crucial pour la répétabilité des synthèses et le contrôle des propriétés des matériaux synthétisés.

### 2.2.1 Voie ADU/ADUPu

La voie ammoniacale appelée ADU (Ammonium DiUranate) est un procédé, initialement développé en Russie, qui fait appel à la précipitation du diuranate

d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Une solution de nitrate d'uranyle est balayée par un bullage constant d'ammoniac mélangé à de l'air à un pH contrôlé entre 7 et 8, pour former un gel. Ce dernier est ensuite filtré puis lavé afin d'obtenir le diuranate d'ammonium. Ce procédé a largement été étudié pour la fabrication du combustible nucléaire  $\text{UO}_2$  [89], [90]. Il a été démontré dans la littérature [91], [92] que le contrôle des paramètres de précipitation, notamment le pH, permet de contrôler la morphologie des espèces précipitées. En effet, plus le pH est élevé lors de la précipitation, plus les particules formées sont petites. Le diuranate d'ammonium peut ensuite être réduit sous la forme  $\text{UO}_2$  lors d'un double traitement thermique, tout d'abord à  $400^\circ\text{C}$  sous air (formation d' $\text{UO}_3$ ) puis entre  $500^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$  pendant plusieurs heures sous atmosphère réductrice. Après calcination, les oxydes formés conservent en outre la morphologie (pseudomorphisme) sous forme de bâtonnets du diuranate d'ammonium comme illustré dans la **Figure 10**. Un dérivé de ce procédé, appelé ADUPu, consiste à coupler la précipitation du diuranate d'ammonium avec celle de l'hydroxyde de plutonium  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  pour obtenir un oxyde mixte  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2\pm\delta}$  homogène [78].



**Figure 10 :** Comparaison d'images MEB de poudres (a) d'ADU et (b) d'oxyde d'uranium issues de la calcination dans un four à moufle à  $450^\circ\text{C}$  d'ADU [92].

Cette voie de synthèse possède cependant un inconvénient non négligeable dans la gestion des déchets produits, notamment le traitement des effluents de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  contenant des traces de plutonium et dont l'évaporation nécessite la mise en place d'un procédé complexe [93].

### 2.2.2 Voie AUC/AUPuC

La voie AUC (Ammoniaque-Uranyle-Carbonate) est un procédé, développé en Allemagne, qui repose sur la précipitation d'un sel de formule  $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$  [94]. Un dérivé de ce procédé appelé AUPuC permet la préparation d'oxydes  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  à partir d'un sel mixte  $(\text{NH}_4)_4(\text{U,Pu})\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$ . Les étapes du procédé AUPuC sont décrites par Collins *et al.* [93]. La particularité de l'étape initiale de précipitation est d'oxyder le plutonium (IV) en plutonium (VI), en chauffant les solutions acides de nitrate d'uranyle et de nitrate de plutonium de départ. Étant donné leur comportement chimique similaire, l'uranium(VI) et le plutonium(VI) permettent ainsi de réaliser une précipitation homogène du précurseur. Pour que la précipitation ait lieu, il convient d'ajuster la concentration en acide nitrique à 1M et d'assurer une alimentation de la solution en flux gazeux  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$ . Le sel précipité est ensuite récupéré pour être calciné sous air puis réduit sous hydrogène pendant plusieurs heures entre  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  pour obtenir  $\text{UO}_2$  (AUC) ou  $\text{UPuO}_2$  (AUPuC) [93], [95].

Des études de frittage [93], [96], [97] ont montré que les oxydes obtenus par ce procédé peuvent être mis en forme (pastillage) sans traitement additionnel (broyage, par exemple). Cette spécificité est due à la large distribution en taille des particules arrondies formées (30-400  $\mu\text{m}$ ) et à leur bonne propriété d'écoulement.

Comme pour le procédé ADU, le traitement des effluents demeure un inconvénient. Néanmoins, ces procédés ont vu le jour à l'échelle industrielle en Allemagne mais sont maintenant à l'arrêt.

### 2.2.3 Voie Sol-Gel

Le procédé sol-gel schématisé dans la **Figure 11** repose sur la précipitation d'un gel d'hydroxyde d'uranyle [98] dans l'objectif d'obtenir un oxyde d'uranium ou la précipitation d'un gel mixte d'uranium et d'un autre élément (*e.g.* thorium [99] ou cérium [100]) si un oxyde mixte est désiré après calcination [101].

Des solutions contenant les cations d'intérêt en milieu nitrique sont tout d'abord mélangées avec des additifs tels que l'urée et le HMTA (HexaMéthylène TétraAmine) utilisés comme complexant pour aider à la structuration et la formation d'un sol. La gélification survient ensuite lors de l'ajout d'un agent déclenchant la réaction telle qu'une solution d'hydroxyde d'ammonium [102], [103]. Le gel est ensuite évaporé puis calciné à 600-800°C sous atmosphère réductrice pour obtenir l'oxyde [104]. L'oxyde préparé à partir d'un gel peut être façonné sous forme sphérique, par pulvérisation du gel au sein d'une colonne de verre contenant de l'huile de paraffine et du tétrachloroéthylène, circulant en sens inverse [105]. En maintenant une température de colonne à 85°C, Kumar *et al.* ont ainsi obtenu des microsphères d'oxyde mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub> présentant une taille moyenne voisine du millimètre [102].

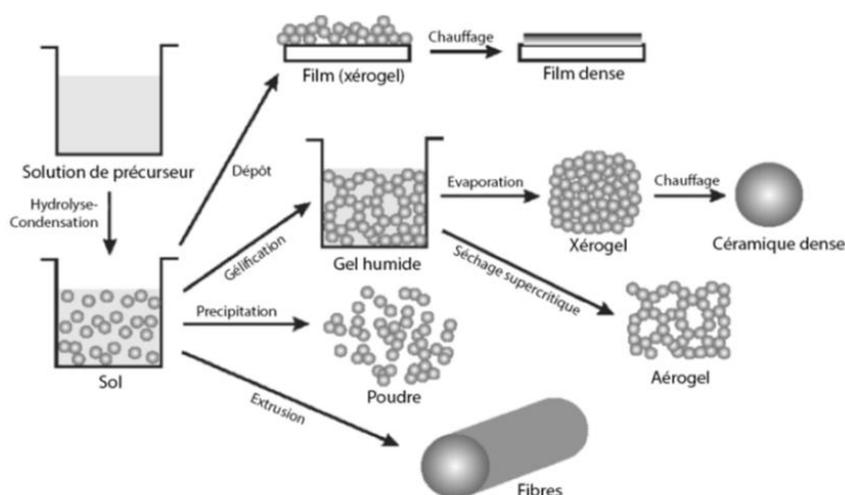


Figure 11 : Schéma du procédé Sol-Gel [106].

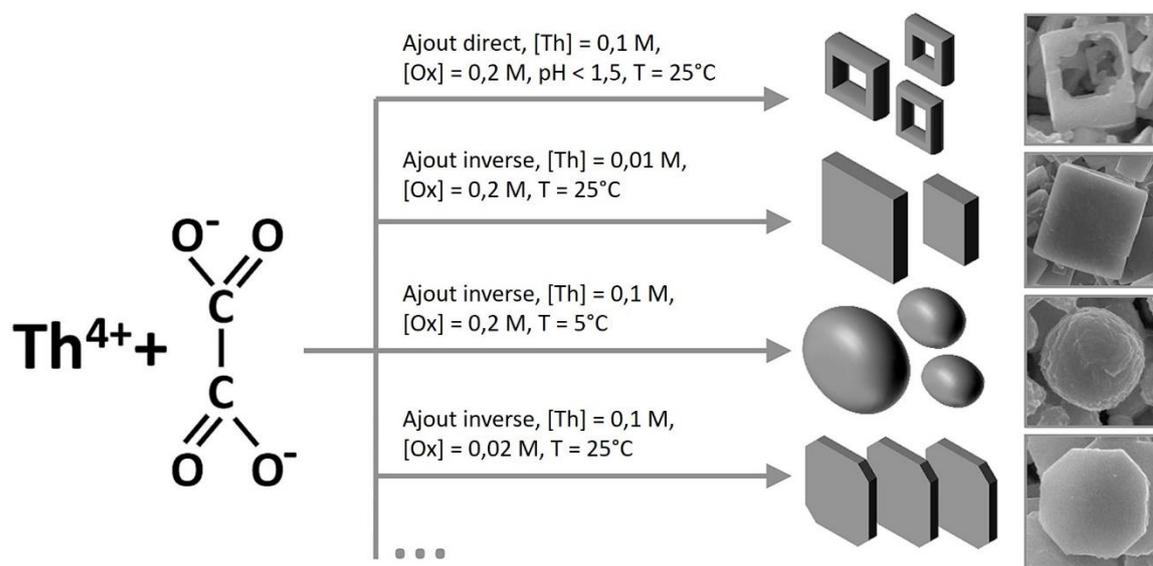
## 2.2.4 Précipitation Oxalique

La précipitation oxalique est un procédé qui repose sur l'utilisation de l'acide oxalique en tant qu'agent complexant d'un ou plusieurs précurseurs contenant le(s) élément(s) (actinide et/ou lanthanide) désiré(s), le plus souvent en milieu nitrique ou chlorhydrique, au degré d'oxydation (IV) pour les actinides et au degré d'oxydation (III) pour les lanthanides ou certains actinides [93].

La voie oxalique permet une précipitation rapide et quantitative des cations comme l'ont montré les études menées sur l'oxalate de thorium  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et l'oxalate d'uranium(IV)  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [107], [108]. L'un des exemples le plus important de l'utilisation de la précipitation oxalique reste l'oxalate de Pu(IV) qui est utilisé dans le procédé industriel de retraitement du combustible nucléaire à La Hague [109]. L'un des avantages de la voie oxalique est la possibilité de co-précipiter de façon homogène deux éléments pour former un composé mixte [110]. En effet, la synthèse d'oxalates mixtes d'actinides de même valence (IV/IV) est reportée notamment pour (U,Th) [111] et (U,Pu) [112][113]. Dans le deuxième cas cité, le système est néanmoins instable car l'uranium(IV) a tendance à s'oxyder et le plutonium(IV) à se réduire. Des additifs tels que des agents anti-nitreux (*e.g.*  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ) [112], sont alors nécessaires pour limiter l'oxydation de l'uranium(IV). La synthèse d'oxalates mixtes d'actinides et/ou de lanthanides de valences différentes (IV-III) est également reportée dans la littérature pour les éléments uranium, plutonium ou américium, entre autres [114], [115]. Pour les oxalates mixtes  $\text{U}(\text{IV})_{1-x}\text{Ln}(\text{III})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Arab-Chapelet *et al.* ont observé que jusqu'à  $x = 0,50$  (pour Ln = Nd ou Sm), l'oxalate conserve sa forme hexagonale puis se transforme en forme quadratique jusqu'à  $x = 0,70$  où la poudre précipitée est biphasée avec l'apparition de l'oxalate de lanthanide  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Pour les oxalates de formule générale  $\text{An}(\text{IV})_{1-x}\text{An}(\text{III})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , une différence structurale est observée selon l'élément tétravalent considéré. La structure est ainsi hexagonale avec  $\text{An}(\text{IV}) =$

Th ou U et quadratique avec An(IV) : Np ou Pu et/ou An(III) : Pu[114]. Pour tous les oxalates mixtes d'actinides de valence différente, la compensation de charge se fait par l'incorporation d'un cation monovalent (*i.e.*  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ) dans la seconde sphère de coordination et sera discutée dans la partie I.3.1.4[114], [115].

Le contrôle de la morphologie des oxalates a été étudié grâce à la modification des conditions de synthèse [116]–[120]. White *et al.* ont montré que la température de précipitation et/ou la méthode d'agitation modifient la morphologie des oxalates en passant de plaquettes à des grains sphéroïdes ou cubiques [108]. Plus récemment, Tyrpekl *et al.* ont étudié l'influence du pH de la solution cationique, la concentration en cation, la concentration de l'acide oxalique, la température sur la morphologie de l'oxalate de thorium et la méthode d'ajout des réactifs [121]. En combinant ces paramètres, il est possible d'obtenir des plaquettes, des cubes, des cadres (plaquette vide) ou encore des particules sphéroïdes (**Figure 12**).



**Figure 12 :** Influence des conditions de précipitation de l'oxalate de thorium sur la morphologie des poudres. Ajout direct : Solution d'acide oxalique versée dans la solution de thorium ; Ajout inverse : Solution de thorium versée dans la solution d'acide oxalique [121].

Plusieurs études ont été menées dans le but d'optimiser le procédé de (co-)précipitation oxalique, principalement en étudiant les conditions opératoires de la synthèse et leur impact sur les propriétés de l'oxalate formé et de l'oxyde qui en dérive [122], [123]. White *et al.* [108] ont étudié la durée de mûrissement (durée pendant laquelle le mélange cations/oxalate est laissé sous agitation), la méthode d'agitation et la température de précipitation (10°C et 70°C). Ils ont observé que la température de précipitation est le paramètre ayant les effets les plus significatifs sur les propriétés de l'oxyde dérivant de l'oxalate comme notamment une surface spécifique environ trois fois plus grande ( $9,26 \pm 0,12 \text{ m}^2/\text{g}$  au lieu de  $3,57 \pm 0,14 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et une taille de cristallite deux fois plus petite ( $201 \pm 20 \text{ \AA}$  à la place de  $432 \pm 49 \text{ \AA}$ ) pour une température de précipitation de 10°C. D'autres études ont montré que les précurseurs oxalates permettent d'obtenir, suite à une calcination, des oxydes présentant une granulométrie plus homogène et des densités relatives plus élevées lors du frittage des poudres [124]–[126]. La décomposition thermique de l'oxalate conduisant à l'obtention de l'oxyde a également été largement étudiée afin de comprendre les processus mis en jeu et sera détaillée dans la troisième partie de ce chapitre [120], [127]–[131].

Pour conclure, un bilan des principaux avantages et des inconvénients potentiels de l'utilisation de la précipitation oxalique pour l'obtention d'oxydes d'actinides et/ou de lanthanides est présenté dans le **Tableau 1**.

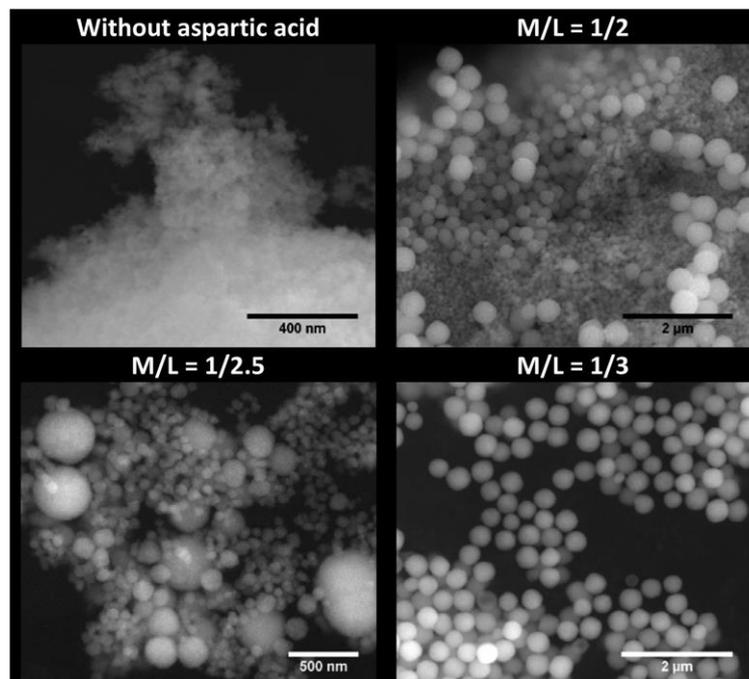
**Tableau 1 : Bilan des principaux avantages et inconvénients potentiels de la précipitation oxalique pour obtenir un oxyde.**

Principaux avantages	Inconvénients potentiels
Précipitation rapide et quantitative	Etape de conversion thermique pour obtenir l'oxyde
Co-précipitation homogène de cations de même valence ou différente	Carbone résiduel
Contrôle de la morphologie	
Pseudomorphisme (dépend de la morphologie souhaitée)	

## 2.2.5 Autres Procédés

### 2.2.5.1 Complexation par les Acides Aminés

La complexation d'actinides tétravalents à l'aide d'acides aminés en vue de l'obtention de phases oxydes a été développée récemment par Clavier *et al.* [132]. Elle repose en particulier sur l'utilisation d'acides aminés tels que la L-asparagine  $C_4H_8N_2O_3$  ou l'acide aspartique  $C_4H_7NO_4$  comme agent complexant. Les premières études publiées concernent l'aspartate de thorium tétrahydraté  $Th(C_4NO_4H_6)_4 \cdot 4H_2O$ . Les auteurs ont observé le caractère pseudomorphique de l'aspartate initial [9] lors de la conversion thermique en oxyde, la forme bipyramidale du précurseur étant conservée par l'oxyde. Trillaud *et al.* se sont par la suite basés sur cette voie pour synthétiser directement des particules sphériques d'oxyde d'uranium(IV) [133] *via* la conversion hydrothermale d'aspartate d'uranium(IV) hydraté  $U(C_4NO_4H_6)_4 \cdot nH_2O$ . L'étude multiparamétrique de la conversion hydrothermale de  $U(C_4NO_4H_6)_4 \cdot nH_2O$  a permis de déterminer des paramètres de synthèse (pH initial = 2 ; T = 160°C ; t = 30h ; U/Acide Aspartique = 1/3) pour lesquels des particules d'oxyde d'uranium sphériques et monodisperses sont obtenues (**Figure 13**). De plus, la taille des microsphères de  $UO_2$  produites a pu être contrôlée précisément entre 0,5  $\mu m$  et 2  $\mu m$  en ajustant les conditions hydrodynamiques au sein du réacteur par le biais d'une agitation mécanique.



**Figure 13 :** Images MEB des poudres obtenues après conversion hydrothermale de l'aspartate d'uranium(IV) (pH initial = 2 ; T = 160°C ; t = 30h) pour différents rapports métal/ligand (U/AA) [133].

#### 2.2.5.2 Voie Hydroxyde

La voie hydroxyde est une méthode reportée par Martinez *et al.* pour la préparation directe d'une large gamme d'oxydes simples ou mixtes à partir d'actinides (*i.e.* U(IV) et (VI), Th(IV), Pu(III), (IV) et (VI), Np(IV) et (VI), Am(III) et Cm(III)) et/ou de lanthanides (*i.e.* Ce(III) et (IV), Gd(III), Nd(III), Sm(III) et Eu(III)) et/ou de métaux de transitions (*i.e.* Ti(IV), Cr(III), Zr(IV), Sc(III), Y(III) et Hf(IV)) [51], [134]. Le(s) précurseur(s) contenant le(s) cation(s) (chlorure, sulfate ou nitrate) sont mélangés à un large excès d'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$  (400%) à température ambiante qui engendre directement la formation d'un précipité d'hydroxyde. Ce précipité est ensuite laissé pendant 1h sous agitation (vieillessement) puis récupéré par centrifugation. Après désagglomération dans l'éthanol [116], la suspension de poudres est placée sous vide et agitée en maintenant une température de 40°C. A la suite de

l'évaporation complète du solvant, le récipient est rempli d'azote pour éviter l'oxydation de l'uranium(IV). Les oxydes produits par cette voie sont très réactifs du fait de leur taille nanométrique. De plus, cette voie apparaît quantitative (**Tableau 2**) pour tous les taux d'incorporation étudiés dans le cas de la solution solide  $U_{1-y}Ce_yO_{2+n}H_2O$  et permet une distribution homogène des cations. Clavier *et al.* ont utilisé une méthode similaire pour synthétiser des oxydes mixtes avec des cations de valence différente, tels que  $Th^{IV}_{1-y}Y^{III}_yO_{1-y/2}$  (avec  $y = 0,08, 0,15$  et  $0,22$ ) et  $Ce^{IV}_{0,8}Ln^{III}_{0,2}O_{1,9}$  ( $Ln = Nd, Sm$  et  $Gd$ ) et ont montré que la précipitation reste quantitative et conserve les proportions des cations insérés initialement [135].

**Tableau 2 : Pourcentages massiques des cations et rapport molaire associé déterminés par EDX ou ICP-AES lors de la synthèse de  $An^{IV}_{1-y}Ln^{III}_yO_{1-y/2}$  par voie hydroxyde.**

$y_{calculé}$	U (%m)	Ce (%m)	Th (%m)	Y ou Ln (%m)	$X_{expérimental}$
0,1	$72,0 \pm 0,3$	$5,0 \pm 0,3$			$0,10 \pm 0,01$ [51]
0,2	$63,9 \pm 0,3$	$9,7 \pm 0,3$			$0,20 \pm 0,01$ [51]
0,45	$44,5 \pm 0,3$	$21,1 \pm 0,3$			$0,45 \pm 0,01$ [51]
0,08			$84,6 \pm 0,9$	$2,9 \pm 0,2$	$0,08 \pm 0,01$ [135]
0,15			$82,1 \pm 2,2$	$5,9 \pm 0,6$	$0,14 \pm 0,02$ [135]
0,20 (Nd)		$62,2 \pm 0,3$		$20,1 \pm 0,3$	$0,23 \pm 0,01$ [135]
0,20 (Sm)		$65,9 \pm 0,5$		$19,0 \pm 1,5$	$0,21 \pm 0,02$ [135]
0,20 (Gd)		$63,4 \pm 1,8$		$19,1 \pm 2,5$	$0,21 \pm 0,03$ [135]

## 2.3 Conclusion sur les Méthodes de Synthèse

L'ensemble des procédés présentés dans cette partie, qu'ils mettent en œuvre des méthodes de synthèse par voies sèche ou humide, peuvent être utilisés pour la fabrication d'oxydes simples ou mixtes d'actinides tétravalents et/ou de lanthanides. Dans le cadre du développement de nouvelles générations de réacteurs, de nombreux travaux sont actuellement focalisés sur la simplification des processus de fabrication du combustible, notamment afin de diminuer le nombre d'étapes de manipulation des poudres (voie humide privilégiée). Ces procédés doivent par ailleurs être optimisés afin d'obtenir des poudres présentant des caractéristiques physico-chimiques (surface spécifique, morphologie...) contrôlées, notamment pour faciliter leur mise en forme et améliorer l'étape de frittage. La distribution des cations au sein de l'oxyde revêt à ce titre une importance particulière : l'utilisation de précurseurs préparés par voie humide semble ainsi plus adaptée pour obtenir un matériau homogène [93]. La précipitation oxalique semble alors être la voie humide présentant le plus d'atouts pour répondre à ces besoins d'optimisation et de contrôle des objets produits.

### 3 Oxalates d'Actinides et/ou de Lanthanides

La voie de synthèse sélectionnée pour ces travaux de thèse est la voie oxalique. Cette partie va donc détailler les caractéristiques structurales des différents oxalates d'actinides et de lanthanides recensés dans la littérature ainsi que leur comportement lors des traitements thermiques menant à l'oxyde.

#### 3.1 Cristallochimie des Oxalates d'Actinides et/ou de Lanthanides

Le ligand oxalate de formule  $C_2O_4^{2-}$  (**Figure 14**) permet une précipitation rapide et quantitative des cations métalliques, dont les actinides et les lanthanides en général, principalement du fait de la faible solubilité des sels d'oxalates en milieu aqueux voire acide. A ce titre, la précipitation oxalique est actuellement utilisée à l'échelle industrielle dans les usines de retraitement d'Orano à La Hague [136]. Le procédé repose sur la précipitation de l'oxalate de plutonium(IV) à partir de nitrate de plutonium. La calcination sous oxygène de l'oxalate permet par la suite d'obtenir l'oxyde  $PuO_2$  [109]. Les sels d'oxalates simples de formule  $M(C_2O_4)_{y/2} \cdot nH_2O$  sont précipités à partir d'un mélange de cation  $M^{n+}$  et de l'ion  $C_2O_4^{2-}$ . Ils offrent une cristallographie extrêmement riche, qui permet la stabilisation de structures différentes selon les conditions de synthèse et la nature du cation  $M^{n+}$ .

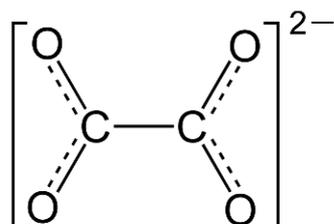


Figure 14 : Représentation de l'ion oxalate.

### 3.1.1 Oxalates d'Actinides(IV)

Bressat *et al.* [137] ont montré dès 1963 le caractère isostructural des oxalates d'uranium(IV) et de thorium. La structure cristalline des composés de thorium hexa-, di-, monohydraté et anhydre demeure donc identique à celles des composés uranifères. Les oxalates d'actinides(IV) peuvent en effet être obtenus sous différentes structures cristallines, notamment en raison de variations dans leur taux d'hydratation. Duvieubourg-Garela *et al.* [108] ont ainsi obtenu l'oxalate d'uranium hexahydraté  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  (**Figure 15**) après traitement hydrothermal d'une solution d'uranium(IV) avec de l'acide oxalique à 80°C pendant 3 jours et l'oxalate d'uranium dihydraté  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  (**Figure 16**) après le même traitement à 120°C. Ces formes peuvent être considérés comme des polymères de coordination (ou MOFs : Metal-Organic Frameworks). La forme hexahydratée  $An^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  présente une structure monoclinique  $C2/m$  qui diffère de la structure triclinique rapportée précédemment dans la littérature [129], [137]. La forme dihydratée  $An^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  présente quant à elle un dimorphisme en fonction de la température [111]. La structure monoclinique  $C2/c$  observée à température ambiante se transforme en orthorhombique  $Ccca$  [108], [129], [137] au-delà de 40°C pour U ou 110°C pour Th [111]. La transition de phase est visible notamment à travers un léger dédoublement des raies DRX (202) et (311) de la forme orthorhombique.

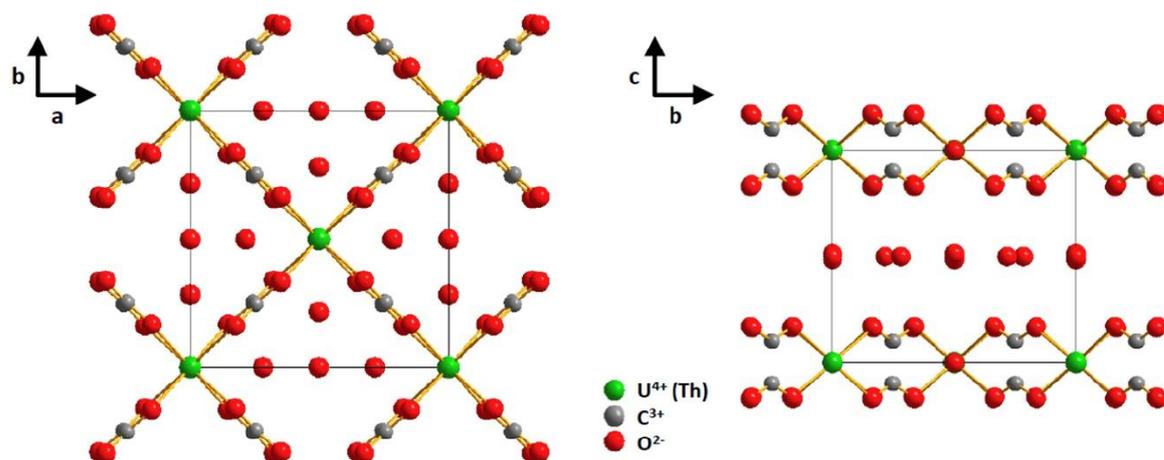


Figure 15 : Structure monoclinique  $C2/m$  de  $An^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $An^{IV}$  : U ou Th) dans la direction (001) à gauche et (100) à droite. Les atomes d'oxygène non liés représentent l'eau de structure [121].

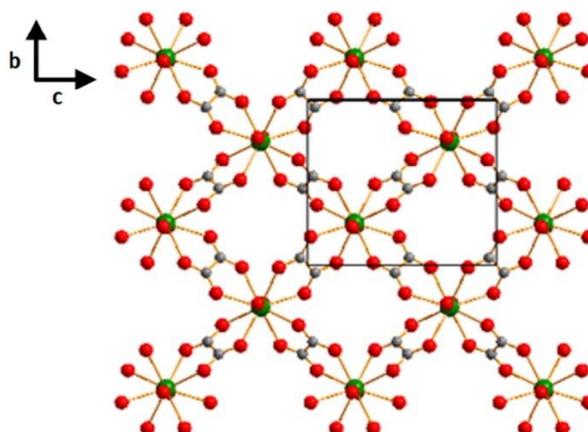
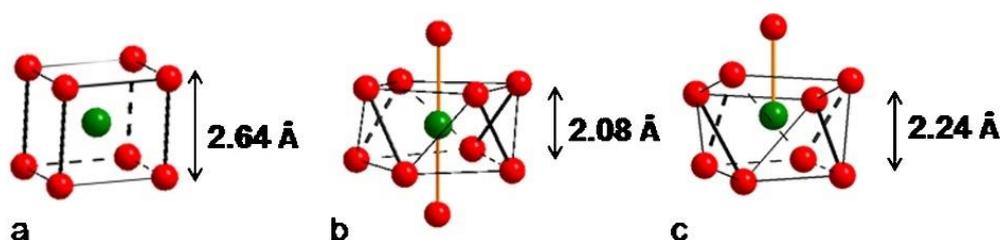


Figure 16 : Structure orthorhombique  $Ccca$  de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  ou  $Th(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $1H_2O$  ou anhydre [138].

Les oxalates d' $An(IV)$  monohydratés ( $An(C_2O_4)_2 \cdot 1H_2O$ ) et anhydres ( $An(C_2O_4)_2$ ), obtenus par décomposition thermique des hydrates supérieurs sont difficiles à stabiliser du fait de leur tendance rapide à se réhydrater. Cependant certaines études indiquent que ces deux formes seraient orthorhombiques [129], [137], [139]. Le changement de structure entre les oxalates d' $An(IV)$  hexahydratés d'une part et dihydratés ou monohydratés, d'autre part, a été expliqué par Abraham *et al.* par la

déformation du polyèdre de coordination (**Figure 17**) autour du cation en fonction de l'hydratation [138]. Dans le cas de l'oxalate d'An(IV) hexahydraté, l'eau n'entre pas dans la sphère de coordination du cation. En revanche, pour les oxalates d'An(IV) dihydratés et monohydratés, l'eau est liée au cation, déformant ainsi le polyèdre de coordination de ce dernier, ce qui entraîne une modification de la structure.



**Figure 17 :** Coordination de An(IV) au sein de l'oxalate hexahydraté (a), dihydraté (b) et monohydraté (c) [138]. Huit atomes d'oxygène forment un cube de coordination déformé autour de An(IV). Les liaisons jaunes montrent les atomes d'oxygène liés au cation.

Par ailleurs, il est possible de modifier la structure de l'oxalate d'uranium en insérant des cations monovalents dans la structure, tels que  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ . Chapelet-Arab *et al.* ont obtenu un oxalate d'uranium(IV) hydraté  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$  par ajout d'une solution acidifiée de  $\text{U}^{4+}$  et de  $\text{NH}_4^+$  sur un gel de silice imprégné d'acide oxalique maintenu à un pH entre 3,5 et 4 [140]. Le cristal formé à la surface du gel est de structure hexagonale de groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ . Le cation de coordination 10 est entouré de 5 groupements oxalate qui le relie à 5 autres cations [141]. Trois de ces cations sont sur le même plan ce qui permet de former un hexagone de 6 cations alors que les deux autres cations sont perpendiculaires et permettent de former un réseau en 3D et de créer des tunnels hexagonaux (**Figure 18**). Les molécules d'eau et le cation monochargé se placent à l'intérieur de ces tunnels [141], [142].

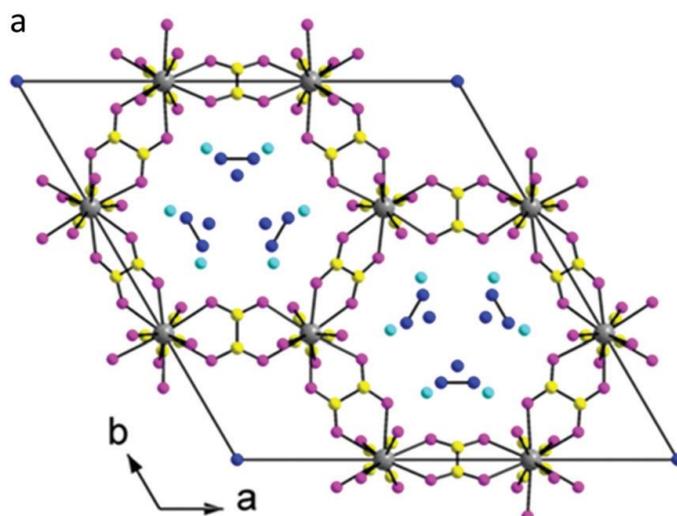
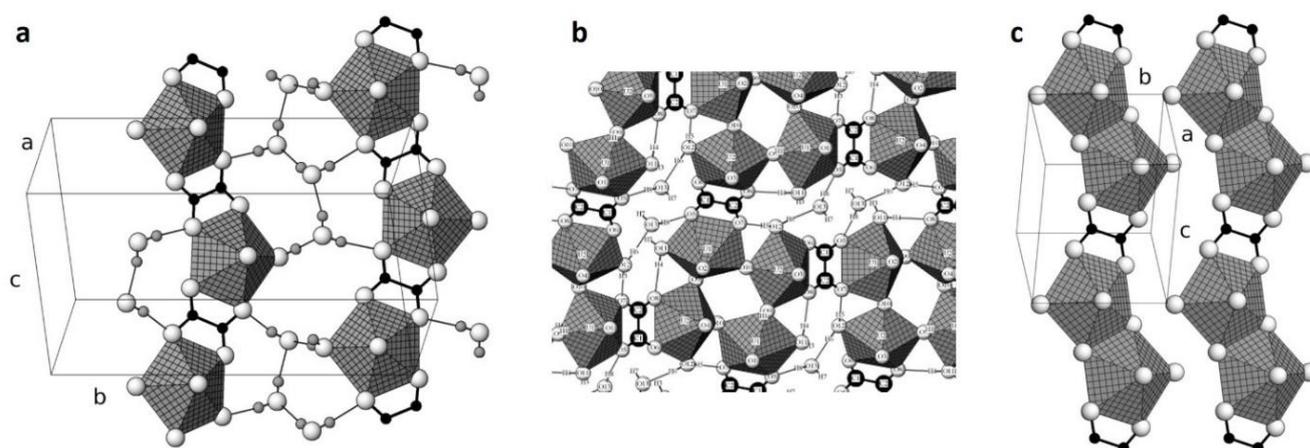


Figure 18 : Structure hexagonale  $P6_3/mmc$  de  $(NH_4)_2U_2(C_2O_4)_5 \cdot 0,7H_2O$ .  $U^{4+}$  est en gris ; O et C de l'oxalate sont rose et jaune ;  $NH_4^+$  est en bleu foncé ; l'oxygène des molécules d'eau est en bleu ciel [141].

### 3.1.2 Oxalates d'Uranyle

De très nombreux oxalates d'uranyle ont été reportés dans la littérature depuis plusieurs décennies. Parmi ceux-ci, plusieurs sont des complexes poly-nucléaires, et comportent également des groupements supplémentaires comme l'ion hydroxyle  $OH^-$  [143]. Seuls l'oxalate d'uranyle trihydraté et deux oxalates d'uranyle incorporant des ions hydroxyle sont présentés dans cette partie.  $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$  est choisi comme étant le plus simple oxalate d'uranyle avec seulement l'uranium en coordinence 7, les ligands oxalate et des molécules d'eau. Les deux autres oxalates d'uranyles présentés sont choisis puisqu'ils sont susceptibles d'être rencontrés lors de ce travail de par leur similitude avec  $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$ . En effet, ils sont constitués de la même base avec le polyèdre de coordinence 7, les ligands oxalate et des molécules d'eau. Ils n'ont pas besoin de cations supplémentaires comme  $K^+$ ,  $NH_4^+$  ou  $Na^+$  pour être stables mais seulement d'ions hydroxyles.

L'oxalate d'uranyle trihydraté  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  présente une structure monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$  [144], [145], tout comme l'hydroxo-oxalate d'uranyle trihydraté  $(\text{UO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ . L'hydroxo-oxalate dihydraté  $(\text{UO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  présente en revanche une structure triclinique P-1 (**Figure 19**) [143], [146].



**Figure 19 :** Projection de la structure de a)  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  le long de l'axe (111), b)  $(\text{UO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  le long de l'axe (100) et c)  $(\text{UO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  le long de l'axe (101). Les polyèdres de coordination de U(VI) sont représentés en gris foncé, les atomes de C en noir, O en blanc et H en gris clair. Les H ne sont pas représentés sur c) [143].

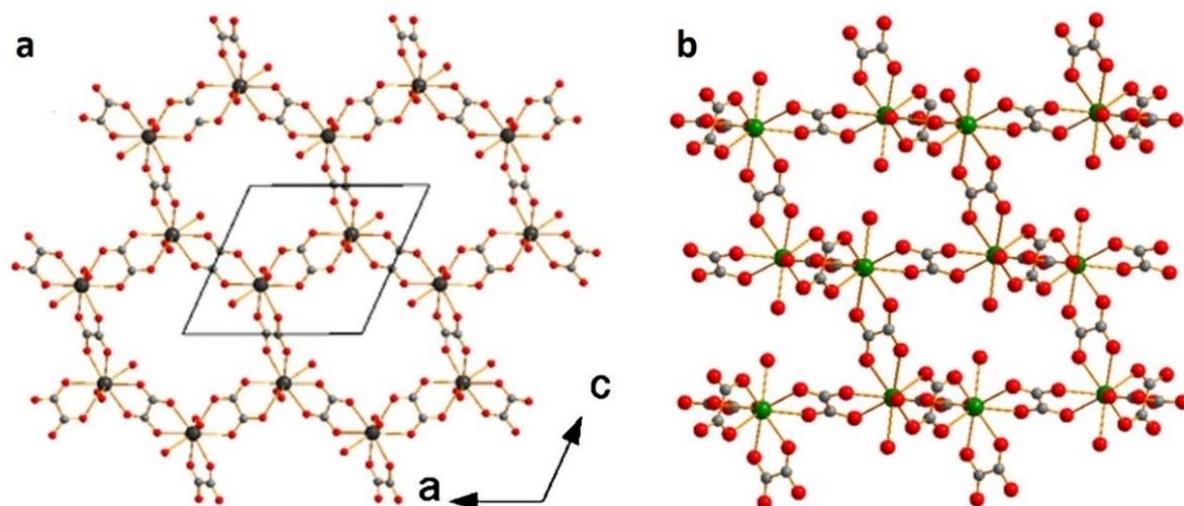
Dans toutes ces structures, l'uranium(VI) présente un polyèdre de coordination formé de 7 atomes d'oxygène dont deux sont impliqués dans la liaison quasi-linéaire ( $178^\circ$ ) uranyle  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  [144]. Dans le cas de l'oxalate  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , les atomes d'uranium sont coordonnés par deux groupements oxalates bis-bidentates. L'atome d'oxygène restant provient d'une molécule d'eau et sert de lien entre les chaînes uranyle-oxalate comme illustré dans la **Figure 19a**.

Dans le cas de l'hydroxo-oxalate dihydraté  $(\text{UO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , les dimères sont reliés entre eux par un groupement oxalate comme le montre la **Figure 19c**. Les chaînes de polyèdres sont reliées entre elles par des liaisons hydrogènes [143], [146].

Enfin, dans le cas de l'hydroxo-oxalate trihydraté  $(\text{UO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  (**Figure 19b**), un polyèdre partage deux groupements OH avec deux autres polyèdres pour former un cluster de 4 polyèdres. Chaque polyèdre de ce cluster est relié à un polyèdre d'un autre cluster par un oxalate. Chaque cluster est ainsi relié à quatre autres clusters. Les molécules d'eau viennent se placer entre les clusters [143], [146].

### 3.1.3 Oxalates de Lanthanides(III)

Les oxalates de lanthanides trivalents  $\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  peuvent être séparés en deux groupes en fonction de l'élément lanthanide considéré. Les lanthanides de La à Er forment généralement un oxalate de lanthanide décahydraté  $\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  de structure monoclinique P21/c (**Figure 20a**) [145], [147]–[152]. Les lanthanides de la fin de série (Er à Lu) forment un oxalate de lanthanide hexahydraté  $\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de structure triclinique (groupe d'espace non renseigné) (**Figure 20b**) [148], [149], [153]. Dans le cas intermédiaire de l'erbium, le taux d'hydratation de l'oxalate semble lié à la température de précipitation, et atteint  $y = 10$  pour des basses températures et  $y = 6$  pour des températures supérieures à  $60^\circ\text{C}$  [149].



**Figure 20 :** Structure monoclinique P21/c de  $\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (a) et structure triclinique de  $\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (b) [138]. Les sphères vertes représentent les cations  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , les atomes de C sont en noir et les atomes de O en rouge, les atomes de H ne sont pas représentés.

Les deux structures sont très proches et sont composées des mêmes enchaînements d'atomes. Elles diffèrent seulement par la valeur des angles de la maille cristalline.

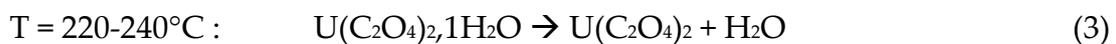
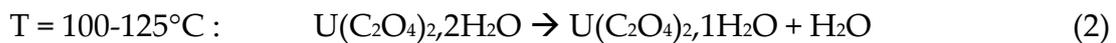
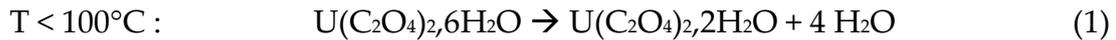
Dans les deux cas, les cations sont en coordination 9. Les groupements oxalates relient deux cations et chaque cation est relié à trois autres cations, ce qui entraîne la formation de cycles de 6 cations [150], [151]. Les trois atomes d'oxygène restant liés au cation appartiennent à des molécules d'eau, les autres molécules d'eau n'intervenant pas dans la structure.

## 3.2 Comportement Thermique des Oxalates

### 3.2.1 Dégradation Thermique de l'Oxalate d'Uranium(IV)

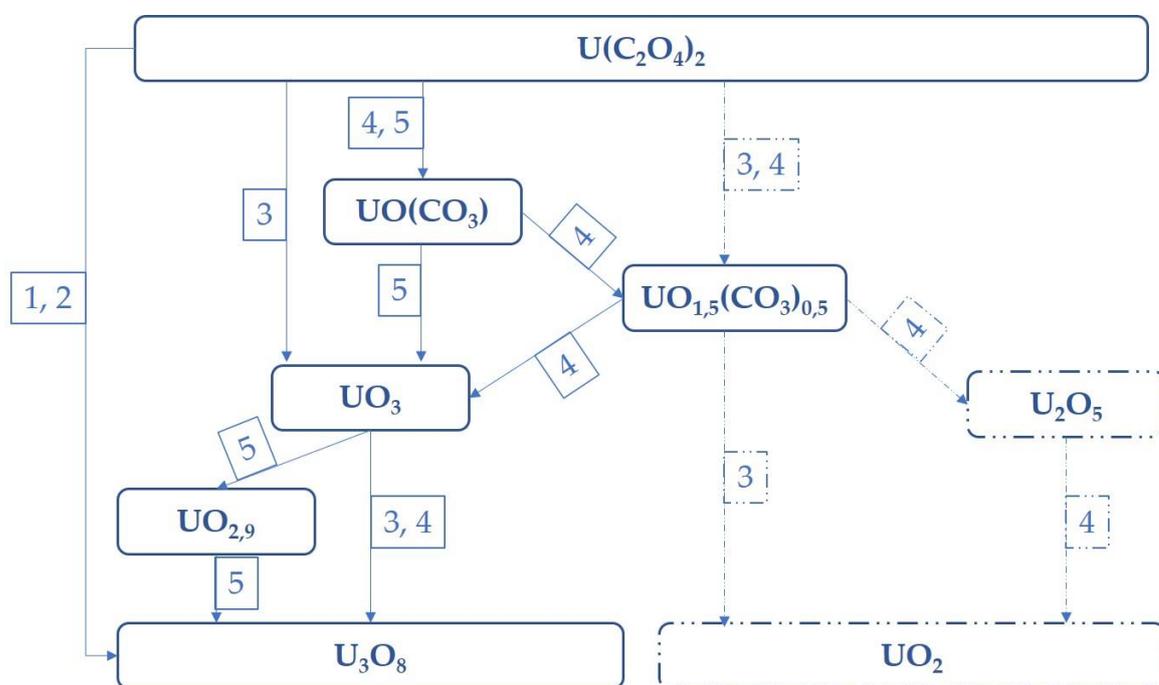
L'ensemble des auteurs ayant étudié la dégradation thermique de l'oxalate d'uranium(IV) hexahydraté s'accorde à dire que la déshydratation de l'oxalate

procède en trois étapes (schéma ci-après) qui correspondent successivement à la formation des oxalates dihydraté, monohydraté et anhydre, et ce quelle que soit l'atmosphère utilisée [108], [154]–[156]. La température associée à chaque réaction diffère en revanche légèrement en fonction des études et des atmosphères.



Contrairement à la déshydratation, la littérature n'offre pas de consensus pour la décomposition de l'oxalate d'uranium(IV) anhydre en oxyde d'uranium. Le seul point commun est l'obtention de  $\text{U}_3\text{O}_8$  sous air ou dioxygène ou de  $\text{UO}_2$  sous atmosphère inerte ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ). Les études les plus anciennes reportent généralement une transition directe entre  $290^{\circ}\text{C}$  et  $330^{\circ}\text{C}$  de l'oxalate anhydre à l'oxyde sous air [154], [155]. Dans les années 2000, Duvieuboug-Garela *et al.* ont observé la décomposition de l'oxalate d'uranium anhydre en deux étapes sous air et argon [108]. Sous air,  $\text{UO}_3$  apparaît vers  $300^{\circ}\text{C}$  puis se transforme en  $\text{U}_3\text{O}_8$  après réduction à  $550^{\circ}\text{C}$ . Sous argon, un oxy-carbonate  $\text{UO}_{1,5}(\text{CO}_3)_{0,5}$  est formé vers  $350^{\circ}\text{C}$  puis décomposé lentement en  $\text{UO}_2$ . Plus récemment, Çilgi *et al.* ont indiqué que la décomposition de l'oxalate en oxyde surviendrait en trois étapes quelle que soit l'atmosphère [156]. Sous azote, ils reportent tout d'abord la formation d'un oxy-carbonate  $\text{UO}_{1,5}(\text{CO}_3)_{0,5}$  vers  $310^{\circ}\text{C}$  puis l'apparition de  $\text{U}_2\text{O}_5$  vers  $380^{\circ}\text{C}$  qui se convertit lentement en  $\text{UO}_2$  au-delà de  $550^{\circ}\text{C}$ . Sous air ou oxygène, les espèces intermédiaires sont différentes puisqu'un oxo-carbonate  $\text{UO}(\text{CO}_3)$  est produit vers  $300^{\circ}\text{C}$  puis se décompose en  $\text{UO}_3$  vers  $370^{\circ}\text{C}$ . Ce dernier est par la suite réduit en  $\text{U}_3\text{O}_8$  à partir de  $565^{\circ}\text{C}$ . Dernièrement, grâce à une approche par palier isotherme permettant de stabiliser les intermédiaires réactionnels couplée à une

caractérisation complète de ces derniers, Desfougères *et al.* [157] ont observé un schéma de décomposition de l'oxalate d'uranium anhydre sous air proche de celui de Çilgı *et al.* Cependant, les températures de chaque réaction sont différentes, la formule exacte de l'oxo-carbonate reste à déterminer et un intermédiaire supplémentaire  $\text{UO}_{2,9}$  est observé. Le schéma de décomposition de l'oxalate d'uranium(IV) anhydre en oxyde reprenant les données de la littérature détaillées dans cette partie est représenté sur la **Figure 21**.



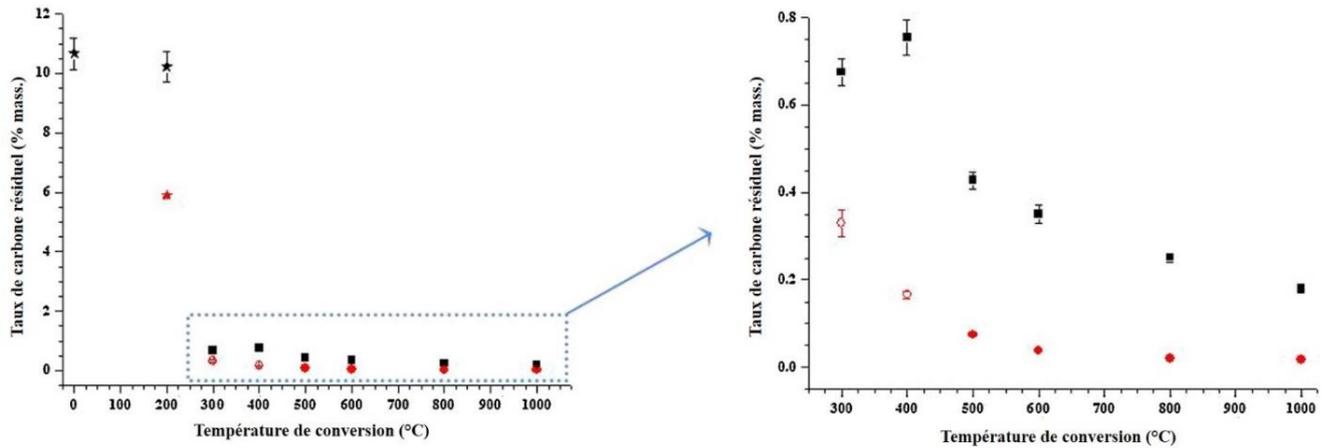
**Figure 21 :** Représentation graphique des différents schémas de décomposition thermique de l'oxalate d'uranium anhydre présentés dans cette partie. Traits pleins : Données sous air ou oxygène ; Traits pointillés : Données sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$  ou Ar). 1) [154] ; 2) [155] ; 3) [108] ; 4) [156] ; 5) [157].

Les différences observées dans la littérature sont dues au manque d'informations sur les précurseurs utilisés [156] et les conditions exactes de calcination (atmosphère, pression, qualité des analyses) [85]. De plus, la seule utilisation de mesures de masse

pour conclure sur la nature d'un composé peut laisser perplexe en comparaison d'une caractérisation complète comme ont réalisé Desfougères *et al.* [157].

Récemment, Martinez *et al.* ont approfondi l'étude de l'impact du traitement thermique utilisé pour convertir les oxalates en oxydes sur la microstructure, la morphologie, la surface spécifique ou encore le taux de carbone résiduel du produit final [130]. Sous atmosphère réductrice, la modification de la température de conversion n'engendre que très peu de modifications des propriétés de l'oxyde, hormis pour le taux de carbone résiduel. A l'inverse, l'utilisation successive de conditions oxydantes puis réductrices (double cycle) conduit à des modifications plus importantes des propriétés en fonction de la température appliquée.

Dans les deux cas, le taux de carbone est fortement impacté par la température de conversion thermique (**Figure 22**). A partir de 300°C, le taux de carbone résiduel dans les oxydes produits apparaît ainsi inférieur à 0,8%mass. [158]. Par la suite, le taux de carbone résiduel obtenu par double cycle apparaît environ 10 fois inférieur à celui obtenu dans les oxydes convertis par une seule étape. A 1000°C, il atteint ainsi 0,02%mass. *via* le double cycle de conversion alors qu'il est de 0,2%mass. sous atmosphère réductrice.

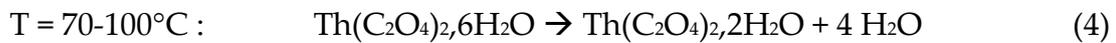


**Figure 22 :** Variation du taux de carbone résiduel après conversion thermique de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  sous atmosphère réductrice (noir) et oxydante/réductrice (rouge). Les étoiles correspondent aux échantillons oxalates, les symboles vides sont un mélange d'oxydes d'uranium et les symboles pleins sont des poudres d' $UO_2$  [130].

En plus d'avoir un plus fort impact sur le taux de carbone résiduel, l'utilisation d'un double cycle de conversion à 1000°C permet de modifier profondément la morphologie des poudres. On passe ainsi de plaquettes carrées à des grains quasi-sphériques, en multipliant dans le même temps par 4 la surface spécifique de la poudre. D'autres propriétés sont également impactées par l'augmentation de la température de 600°C à 1000°C, comme la taille des cristallites qui triple pour atteindre environ 300 nm ou le volume de maille qui augmente de presque  $3 \text{ \AA}^3$  (*i.e.* +1,3%), principalement sous l'effet de la modification du rapport O/M.

### 3.2.2 Dégradation Thermique de l'Oxalate de Thorium

La dégradation thermique de l'oxalate de thorium est proche du schéma proposé pour l'oxalate d'uranium(IV) même si certains points diffèrent. Un des points communs est l'existence d'un consensus autour des trois étapes de déshydratation successives pour passer de l'oxalate de thorium hexahydraté au composé anhydre [129], [139], [159].



Un autre point commun avec le composé à base d'uranium(IV) est le désaccord récurrent dans la littérature sur le schéma de décomposition de l'oxalate de thorium anhydre en  $\text{ThO}_2$ . Les études les plus anciennes reportent presque toutes une transition directe de l'oxalate anhydre au dioxyde de thorium sous air sur une gamme de températures entre  $350^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$  [9], [154], [155], [160]. Seuls D'Eye *et al.* ont mis en évidence sous air le passage par un carbonate  $\text{Th}(\text{CO}_3)_2$  à  $330^{\circ}\text{C}$  pour atteindre  $\text{ThO}_2$  autour de  $420^{\circ}\text{C}$  [127]. Presque un demi-siècle plus tard, Joseph *et al.* ont observé un intermédiaire oxo-carbonaté  $\text{ThOCO}_3$  sous argon humide à  $300^{\circ}\text{C}$  et sa décomposition en oxyde à  $370^{\circ}\text{C}$ . Deux autres études ont reporté le passage par ces deux intermédiaires  $\text{Th}(\text{CO}_3)_2$  ( $340^{\circ}\text{C}$  sous air et  $430^{\circ}\text{C}$  sous vide) puis  $\text{ThOCO}_3$  ( $390^{\circ}\text{C}$  sous air et  $480^{\circ}\text{C}$  sous vide) avant d'obtenir le dioxyde de thorium à  $410^{\circ}\text{C}$  et  $580^{\circ}\text{C}$ , respectivement sous air et sous vide [139], [159]. D'après ces données, les différents schémas de décomposition thermique de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  sont résumés dans la **Figure 23**.

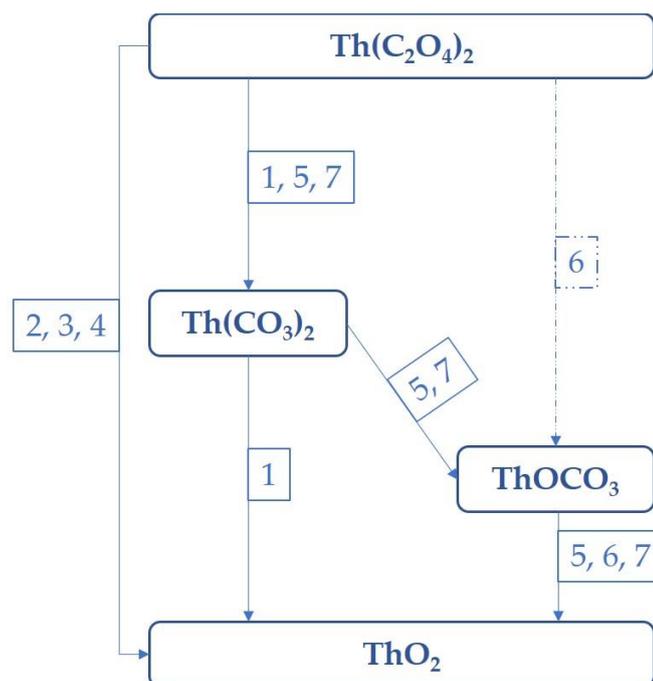


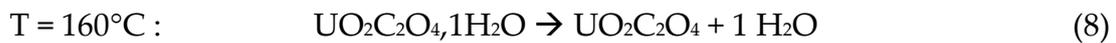
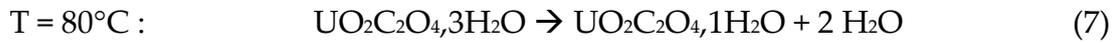
Figure 23 : Représentation graphique des différents schémas de décomposition thermique de l'oxalate de thorium anhydre présentés dans cette partie. Traits pleins : Données sous air ou vide ; Traits pointillés : Données sous argon humide. 1) [127] ; 2) [160] ; 3) [155] ; 4) [154] ; 5) [159] ; 6) [139] ; 7) [129].

Enfin plus récemment Rajee *et al.* ont reporté un schéma plus complexe de dégradation thermique de l'oxalate de thorium hexahydraté sous argon humidifié [161]. En effet, l'oxalate dihydraté obtenu se décomposerait en passant par plusieurs intermédiaires hydroxylés et carboxylés comme  $\text{Th}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_6(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{OH})_3,5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Th}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4$  avant d'aboutir à  $\text{ThO}_2$ .

### 3.2.3 Dégradation Thermique de l'Oxalate d'Uranyle

La dégradation thermique de l'oxalate d'uranyle  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4,3\text{H}_2\text{O}$  a été très peu étudiée. Cependant, Cetişli *et al.* ont réalisé une étude complète sous plusieurs atmosphères [162]. Tout d'abord, ils ont confirmé que la déshydratation de

$\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4,3\text{H}_2\text{O}$  se fait systématiquement en deux étapes, comme cela avait déjà été observé [122], [163] et selon le schéma suivant :

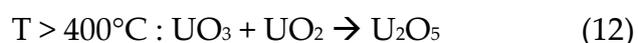
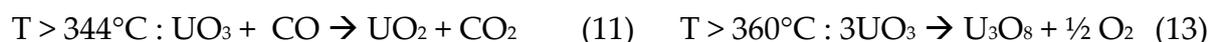


En revanche, l'atmosphère utilisée est très importante pour les étapes de décomposition de l'oxalate d'uranyle anhydre et conditionne l'oxyde final produit. Dans tous les cas, la décomposition se déroule en deux étapes avec des températures légèrement différentes en fonction de l'atmosphère. La première étape de décomposition, conduisant à la formation d'un carbonate d'uranyle  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ , est commune à toutes les atmosphères. Les gaz produits sont en revanche différents, *i.e.* du CO sous azote ( $\text{N}_2$ ) et du  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) sous air ou sous oxygène (Air/ $\text{O}_2$ ). La seconde étape de décomposition se fait en deux parties : l'intermédiaire  $\text{UO}_2\text{CO}_3$  instable se décompose d'abord en oxyde  $\text{UO}_3$  dans toutes les atmosphères étudiées, puis cet oxyde est converti en  $\text{U}_2\text{O}_5$  sous azote ou en  $\text{U}_3\text{O}_8$  sous air ou oxygène. Le schéma de décomposition de l'oxalate d'uranyle anhydre peut donc être représenté comme suit :



Sous  $\text{N}_2$  :

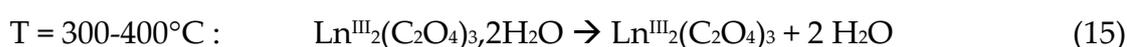
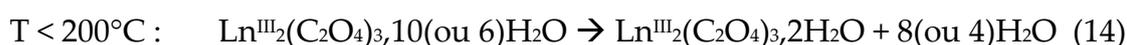
Sous Air/ $\text{O}_2$  :



Du fait du manque d'études et d'après les observations faites sur la dégradation thermique de l'oxalate d'uranium(IV), nous pouvons émettre quelques doutes quant à ces résultats, notamment le fait que l'oxyde  $U_2O_5$  soit la forme stable finale obtenue sous  $N_2$  à la place d' $UO_2$ . En effet, Çilgı *et al.* ont également reporté la transition de  $U_2O_5$  vers  $UO_2$  dans les mêmes conditions d'étude [156].

### 3.2.4 Dégradation Thermique des Oxalates de Lanthanide

Comme pour les aspects structuraux, le comportement thermique des oxalates de lanthanide diffère selon le cation considéré. Pour les oxalates de lanthanides  $Ln^{III}_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  ( $Ln^{III} = La - Er$ ), plusieurs auteurs s'accordent sur un mécanisme de déshydratation en deux étapes, quelle que soit l'atmosphère utilisée, avec une première perte progressive de huit molécules d'eau pour des températures inférieures à  $200^\circ C$  et une seconde perte de deux molécules d'eau entre  $300^\circ C$  et  $400^\circ C$  [152], [155], [160], [164]–[166]. Ubaldini *et al.* ont montré que l'oxalate de gadolinium présentait une déshydratation plus complexe en cinq étapes expliquée par la non équivalence des molécules d'eau au sein du matériau [152], [164], [167]. Les oxalates de lanthanides plus lourds  $Ln^{III}_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$  semblent également présenter une déshydratation en deux étapes [168], [169]. Dans tous les cas, l'oxalate dihydraté est le composé intermédiaire. La déshydratation de l'oxalate de lanthanide(III) peut donc être résumée pour la majorité des lanthanides comme suit :



La décomposition de l'oxalate anhydre de lanthanide en oxyde est complexe car elle dépend du cation mais également de l'atmosphère utilisée. Cependant, plusieurs

voies peuvent être distinguées. Une voie directe a été reportée pour le cérium ou des lanthanides plus lourds (Ho, Er, Tm, Yb et Lu) sous air vers 450°C ou au-delà de 540°C, respectivement [59], [165], [169]. Un intermédiaire oxo-carbonate  $\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  a également été reporté lors de la calcination d'un oxalate de cérium sous argon vers 400°C [165] ou de l'oxalate de lanthane sous azote vers 400°C [160], [166]. Cet intermédiaire est ensuite converti lentement en oxyde entre 500°C et 800°C. Une troisième voie, comportant la formation de deux intermédiaires,  $\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{CO}_3)_3$  et  $\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , respectivement vers 400°C et 500°C, a enfin été reportée pour les composés à base de néodyme et de gadolinium, sous air ou argon [152], [164], [165], [167]. Ce dernier intermédiaire est finalement converti en oxyde à partir de 600°C.

## 4 Apports des Procédés Hydrothermaux à la Synthèse des Oxalates et Oxydes d'Actinides

### 4.1 Généralités sur les Procédés Hydrothermaux

Le terme *hydrothermal* a été utilisé historiquement pour décrire des phénomènes en milieu géologique clos où de l'eau liquide portée à haute température et haute pression engendre la formation de cristaux et de minéraux.

La connaissance du rôle des phénomènes hydrothermaux dans la cristallogénèse des minéraux naturels a permis le développement de techniques de laboratoire ou industrielles. L'objectif premier étant de simuler les conditions naturelles de formation de cristaux, de nombreuses études sont menées depuis un siècle sur la formation de minéraux [170], [171] et notamment le quartz puisqu'il présente des caractéristiques intéressantes pour de nombreux domaines d'application et reste relativement simple à obtenir [172]. En parallèle des progrès technologiques sur le design du matériel, l'apparition de matériaux plus résistants à la haute pression ou encore l'utilisation de solvants (procédé renommé solvothérmal) ont permis d'obtenir dans diverses conditions de synthèse de nouveaux matériaux ou des matériaux existants mais par une voie imitant les conditions de formation « naturelles » du matériau [173]–[176]. Ces progrès ont provoqué la diffusion des procédés hydrothermaux dans de nombreux domaines scientifiques, dont les sciences des matériaux avec des applications à la préparation de couches minces, de nanomatériaux ou encore de composites [173], [177]. Parmi les composés dont la synthèse a été la plus étudiée en conditions hydrothermales [178], on retrouve des matériaux avec d'excellentes propriétés piézoélectriques [179] ou optiques [180], [181], notamment GaN [182]–[184]

ou ZnO [185], [186]. Des complexes de terre rares et d'actinides ont également pu être synthétisés en utilisant des conditions hydrothermales [146], [187].

De manière générale, les procédés hydrothermaux présentent un faible impact environnemental et sont applicables à une très large gamme de matériaux, pour des tailles très variées allant du nanomètre à plusieurs centimètres [178]. De plus, ces procédés en enceinte fermée permettent d'améliorer de façon significative les cinétiques de synthèse des matériaux. Ils peuvent facilement être couplés à d'autres techniques comme les microondes ou l'électrochimie. En outre, des conditions hydrothermales peuvent être appliquées à n'importe quelle voie de précipitation, comme le sol-gel ou la précipitation oxalique. Pour l'ensemble de ces raisons, les procédés hydrothermaux semblent être d'excellents candidats pour améliorer les voies de synthèses existantes tout en diminuant l'énergie à fournir.

## 4.2 Modification de la Température et de la Pression lors de Procédés Hydrothermaux

Les procédés hydrothermaux reposent sur deux paramètres clés qui vont influencer la phase obtenue après traitement thermique et/ou modifier ses propriétés physico-chimiques [173], [174], [188] : la pression et la température. Bien qu'aucune limite ne soit clairement établie dans la littérature, deux domaines peuvent être distingués : les conditions hydrothermales dites « douces », vont de la température ambiante et d'une pression de 1 bar jusqu'à des températures avoisinant les 200°C-300°C ; au-delà les conditions sont considérées comme « sévères » [175], [189]. Lors de ces travaux, seules des conditions hydrothermales « douces » seront explorées.

Au cours de procédés hydrothermaux, l'utilisation d'une enceinte fermée et d'un volume de solution constant lie la température et la pression (**Figure 24**). Les abaques reportés par Gordon *et al.* permettent ainsi de suivre la variation de la pression avec la

température au sein de ces dispositifs en fonction du solvant utilisé [190]. A titre d'exemple, dans la gamme de température utilisée lors de ce travail de thèse (20 - 250°C), la pression passe d'environ 50 bars à 180°C lors du traitement hydrothermal d'un volume de 10 mL de HCl 36%mass à 150 bars à 250°C.

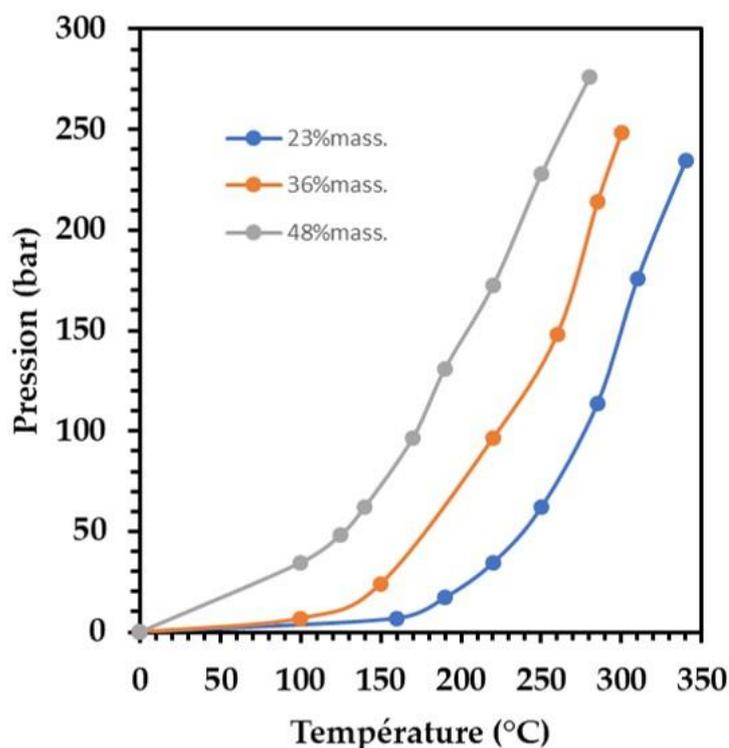


Figure 24 : Pression développée par 10mL d'une solution d'acide chlorhydrique à différentes concentrations lors de l'augmentation de la température dans une enceinte de 23mL. Données issues de Gordon *et al.* [190].

Le changement de température et de pression peut modifier de nombreux paramètres dont la cinétique de la réaction chimique, la stabilité des réactifs, la solubilité des précurseurs ou encore l'état d'oxydation des cations [191]–[193]. Demazeau *et al.* ont ainsi montré que dans le cas d'un cristal de quartz, la variation de la température et de la pression permettait d'optimiser la vitesse de croissance et la densité de défauts chimiques au sein de la structure [194]. Plus récemment, Estevenon

*et al.* ont montré dans le cas de la thorite  $\text{ThSiO}_4$  que la température peut faire varier la cristallinité des échantillons produits par synthèse hydrothermale, tout comme leur paramètre de maille et le rendement de conversion. En effet, l'augmentation de la température favorise le grossissement des cristallites ainsi que l'élimination d'eau ou d'impuretés piégées dans la structure [195], [196].

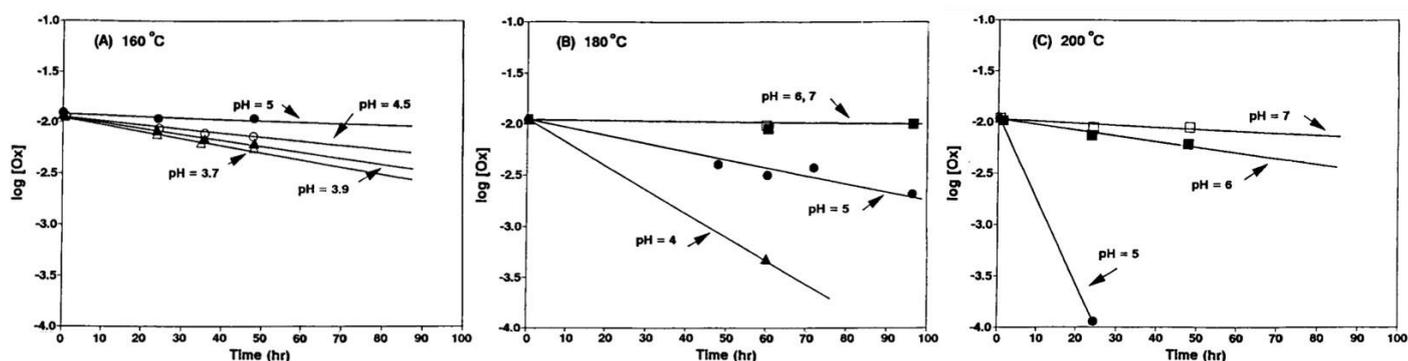
En conditions hydrothermales, les paramètres thermodynamiques sont modifiés par rapport à des conditions normales. Le pH de la solution initiale va donc être modifié, ce qui peut influencer la spéciation en solution. Ces modifications thermodynamiques vont donc en retour influencer la composition et/ou la structure du produit final obtenu [173], [174]. Des études ont ainsi montré une modification de la composition du produit obtenu lors de l'augmentation du pH de la solution initiale passant, par exemple, de  $\text{ThSiO}_4$  à  $\text{ThO}_2$  [195], [197]. D'autres études ont obtenu un même matériau avec deux structures différentes en modifiant seulement le pH de la solution. C'est par exemple le cas de  $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  qui présente une structure orthorhombique à  $\text{pH} = 2,1$  et un mélange de deux phases orthorhombique et triclinique à  $\text{pH} = 4,7$  [198]. En conditions hydrothermales, le pH semble aussi avoir une influence majeure sur la morphologie et la taille des cristallites finales comme l'ont montré Shao *et al.* en obtenant du PbS cubique tronqué, en étoile ou encore dendritique [193], [199]–[203].

## 4.3 Chimie des Oxalates en Conditions Hydrothermales

### 4.3.1 Comportement de l'Acide Oxalique en Conditions Hydrothermales

Crossey a étudié la décomposition thermique de l'acide oxalique en fonction de la température (160 - 230°C), du pH initial (4 - 7) et la durée de traitement (24 - 96h)

[204]. Les résultats obtenus à 160°C, 180°C et 200°C sont regroupés dans la **Figure 25**. En comparant les données à pH constant, il est évident que l'augmentation de la température génère une accélération de la dégradation des espèces oxalates en solution. En outre, la décomposition est plus rapide pour les valeurs de pH les plus faibles.



**Figure 25 :** Résultats des expériences de Crossey à 160°C, 180°C et 200°C en fonction de la durée de traitement en heures et du pH [204].

L'étude des espèces issues de la dégradation de l'acide oxalique montre la seule formation d'acide formique sur la gamme de températures 180-230°C selon une réaction cinétique de premier ordre. L'acide formique se décompose ensuite en espèces carbonées ou hydrogénées comme suit :



A titre d'exemple, quelques valeurs de temps de demi-vie et d'énergie d'activation déterminées par Crossey sont regroupées dans le **Tableau 3**. L'évolution des valeurs calculées de temps de demi-vie et d'énergie d'activation sont bien en

accord avec les résultats qui montrent une dégradation de l'acide oxalique plus rapide à plus haute température et plus bas pH.

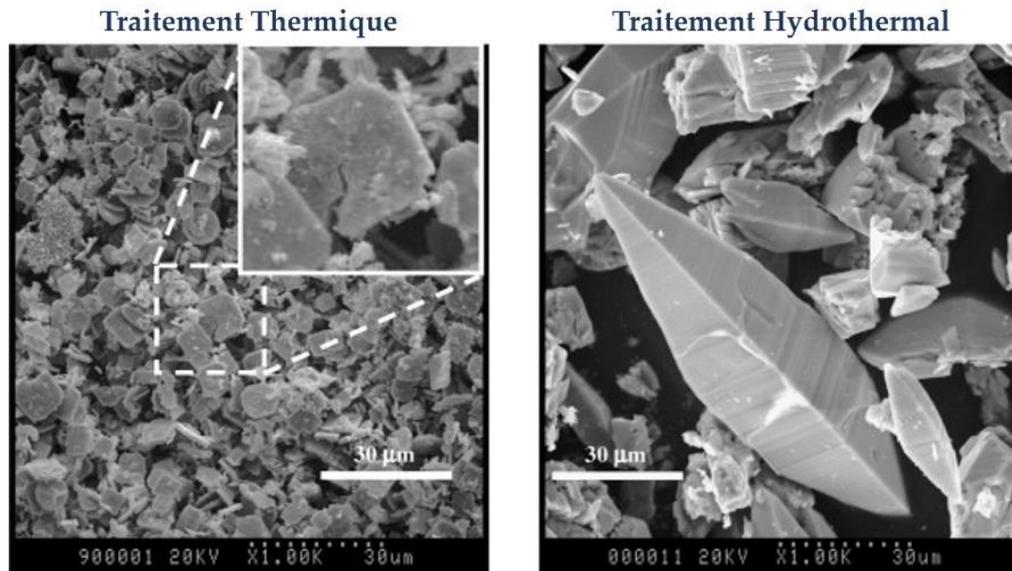
**Tableau 3 :** Temps de demi-vie  $t_{\text{demi-vie}}$  et énergie d'activation  $E_a$  de la dégradation de l'acide oxalique avec la constante de vitesse  $k$  et le logarithme du facteur pré-exponentiel  $A$  en fonction de la température et du pH initial [204].

Température (°C)	pH initial	$k(\text{h}^{-1})$	$t_{\text{demi-vie}}(\text{h})$	Log A ( $\text{s}^{-1}$ )	$E_a$ (kJ/mol)
180	4	$4,26 \times 10^{-2}$	16	12,0	116
	5	$1,68 \times 10^{-2}$	41	17,9	201
	6	$2,76 \times 10^{-3}$	250	8,1	123
	7	$1,54 \times 10^{-3}$	450	5,3	101
200	5	$1,61 \times 10^{-1}$	4,3	17,9	201
	6	$9,12 \times 10^{-1}$	76	8,1	123

### 4.3.2 Synthèse d'Oxalates en Conditions Hydrothermales

De nombreux travaux reportent la synthèse d'oxalates de cations métalliques en conditions hydrothermales, notamment afin de stabiliser des phases inaccessibles dans les conditions normales de température et de pression, ou de favoriser la croissance de monocristaux. Des monocristaux d'oxalates de strontium ont, à titre d'exemple, pu être obtenus après traitement à 240°C pendant 2h de chlorure de strontium hexahydraté et d'oxalate de fer(II) dihydraté dans de l'eau distillée [205]. Les auteurs ont également obtenu des nouveaux oxalates de plusieurs métaux de transition (Mn, Fe et Co) à 225°C pendant 2h. Les conditions hydrothermales modifient alors la solubilité des espèces, paramètre limitant dans les conditions ambiantes [206]. D'autres auteurs ont reporté la formation de nouveaux composés avec les mêmes métaux (Fe,

Co, Ni ou Zn) mais avec plusieurs ligands (oxalate/bipyridine) à 170°C pendant 7 jours [207]. De nouveaux composés à base d'uranium(VI) ont aussi été obtenus avec plusieurs ligands tels que oxalate/glycolate à 120°C pendant 14 jours [208], oxalate/pyridine ou oxalate/pyrazine à 120°C pendant 3 jours [209]. Des oxalates présentant des morphologies inédites ont également pu être obtenus, dont des microsphères d'oxalates comme lors de la conversion hydrothermale de nitrate de cuivre et d'acide ascorbique à 150°C pendant 6h en oxalate de cuivre d'environ 10µm de diamètre [210]. Des oxalates mixtes d'actinides  $U_{1-y}Th_y(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  ont été synthétisés à 130°C après une semaine de traitement [123]. Une comparaison avec un oxalate préparé par voie classique a permis de révéler des différences de morphologie (**Figure 26**). L'oxalate mixte obtenu par voie classique présente une morphologie en plaquettes carrées d'environ 10µm alors que celui obtenu en conditions hydrothermales est présent sous forme de monocristaux mesurant jusqu'à 80µm. Leur caractérisation montre également une meilleure homogénéité dans la répartition des cations à l'issue du traitement hydrothermal [123], [211]. Grâce aux conditions hydrothermales, il est donc possible de préparer de nouveaux composés, d'obtenir des morphologies inédites, et/ou de modifier les propriétés physico-chimiques des solides.



**Figure 26 :** Images MEB de  $U_{0,5}Th_{0,5}(C_2O_4)_2,2H_2O$  préparé par traitement thermique à  $50^\circ C$  sous agitation ultrasonique et par traitement hydrothermal à  $130^\circ C$  pendant 7 jours [123].

### 4.3.3 Utilisation des Conditions Hydrothermales pour la Conversion Oxalate $\rightarrow$ Oxyde

Des conditions hydrothermales à des températures supérieures ont également été employées pour assurer la conversion d'oxalates en oxydes. Ces études, ont par exemple, mené à l'obtention de deux phases différentes de  $TiO_2$  (anatase et rutile) dans des proportions différentes en fonction des paramètres de synthèse ( $T = 150^\circ C$  ou  $250^\circ C$  ;  $t = 10\text{min}$ ,  $1\text{h}$  ou  $6\text{h}$  ;  $P = 1,5\text{MPa}$  ou  $4\text{MPa}$ ) et de la concentration initiale en oxalate ( $0,07\text{M}$  ou  $0,28\text{M}$ ) [212]. Liu *et al.* ont montré l'influence de l'acide oxalique comme précipitateur mais également comme modificateur de morphologie [213]. En effet, ils ont précipité un oxalate de cérium en forme de fleur dont la morphologie est conservée par l'oxyde de cérium formé après traitement hydrothermal à  $150^\circ C$  pendant 5h. Plus récemment, Walter *et al.* ont synthétisé des nanocristaux d'oxydes d'actinides (Th, U et Pu) à partir des oxalates correspondants [214]. Les paramètres de

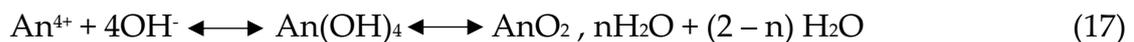
synthèse regroupés dans le **Tableau 4** sont différents en fonction du cation considéré de telle sorte que  $\text{PuO}_2$  est obtenu après 120h à  $T < 100^\circ\text{C}$ ,  $\text{UO}_2$  après 3h30 à  $170^\circ\text{C}$  et  $\text{ThO}_2$  après 4h à  $250^\circ\text{C}$ . Dans le cas d'une conversion thermique « classique » d'un oxalate d'actinide,  $\text{UO}_2$  [108], [130], [156] et  $\text{PuO}_2$  [109], peuvent être obtenus à partir de  $300^\circ\text{C}$  sous atmosphère réductrice et  $\text{ThO}_2$  à partir de  $350^\circ\text{C}$  [9], [154], [155], [160]. Cela signifie que la conversion hydrothermale, en une étape, permet un gain d'au moins  $100^\circ\text{C}$  quel que soit le cation considéré. Des oxydes mixtes d'actinides  $\text{U}_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_2$  ont également été obtenus par conversion hydrothermale d'oxalates pour une durée plus longue de 18h à  $250^\circ\text{C}$  [52], [215]. Il faut en outre noter que dans toutes les synthèses à base d'uranium(IV), de l'urée ou de l'hydrazine ont été ajoutées pour limiter l'oxydation de U(IV).

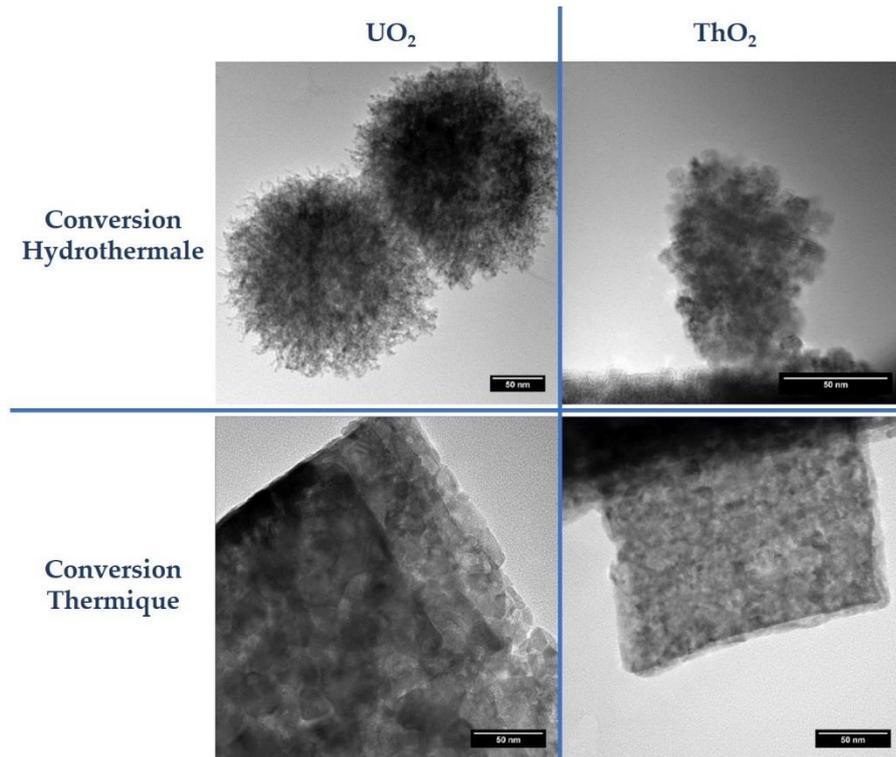
**Tableau 4 :** Conditions hydrothermales utilisées pour la fabrication d'oxydes d'actinides sous agitation à 2000 rpm associées au paramètre de maille  $a$  et à la taille des particules  $s$  [52], [215].\* : composé obtenu avec un contrôle de la pression à 25bar. # : composé obtenu sans agitation.

Composé	T(°C) / t(h)	Solution	$a$ (Å)	$s$ (nm)
ThO <sub>2</sub>	250 / 3,5	Eau (3mL)	5,611(1)	6,1 ± 0,7
	250 / 3	Eau (5mL)	5,610(1)	6,8 ± 1,1
	250 / 18	Eau (4mL)	5,613(1)	7,1 ± 0,9
UO <sub>2+x</sub>	250 / 18	Eau (3mL) + Urée (20 µL)	5,454(2)	5,5 ± 0,5
	250 / 4	Eau (5mL) + Urée (100 µL)	5,461(2)	6,3 ± 0,6
	250 / 3	Eau (5mL) + Urée (50 µL)	5,467(2)	7,2 ± 0,8
	170 / 3,5	Eau (3mL) + Urée (10 µL)	5,463(2)	7,8 ± 0,9
	170 / 4	Eau (7mL) + Urée (1000 µL)	5,459(2)	4,5 ± 0,5*#
PuO <sub>2</sub>	95 / 120	Eau (5mL)	5,397(1)	3,7 ± 1,0#
U <sub>0,5</sub> Th <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	250 / 18	Eau (4mL) + Urée (15 µL)	5,542(2)	6,4 ± 1,1
		Eau (2mL) + Urée (20 µL)	5,541(2)	3,1 ± 0,4
U <sub>0,85</sub> Th <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>			5,466(2)	6,0 ± 0,6
U <sub>0,7</sub> Th <sub>0,3</sub> O <sub>2</sub>			5,472(2)	5,8 ± 0,6
U <sub>0,6</sub> Th <sub>0,4</sub> O <sub>2</sub>	250 / 18	Eau (3mL) +	5,500(2)	5,3 ± 0,5
U <sub>0,5</sub> Th <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>		Hydrazine (20 - 50 µL)	5,534(2)	5,6 ± 0,5
U <sub>0,4</sub> Th <sub>0,6</sub> O <sub>2</sub>			5,558(2)	5,8 ± 0,8
U <sub>0,2</sub> Th <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub>			5,575(2)	5,9 ± 0,6

Les particules d'oxydes synthétisées par conversion hydrothermale des oxalates d'actinides sont plus petites et présentent une morphologie différente de celles obtenues par conversion thermique classique comme illustré dans la **Figure 27**. En effet, la conversion de l'oxalate en conditions hydrothermales engendre la formation

de nanoparticules qui s'agrègent sous forme de sphères d'environ 100-200 nm alors qu'en conditions thermiques classiques des plaquettes de plus grande taille sont communément obtenues. Après avoir éliminé l'influence de l'agitation, les auteurs suggèrent qu'un changement de mécanisme réactionnel entre les deux conditions pourrait expliquer la modification de la morphologie [215]. Le mécanisme mis en jeu lors d'un traitement hydrothermal de carboxylates d'actinides a été étudié dans le cas d'oxalate d'uranium(IV) [214] et d'aspartate d'uranium(IV) [133]. Les deux études s'accordent à dire que le mécanisme est en deux étapes avec en premier la décomposition du complexe carboxylate associé au passage en solution des cations. Dans un second temps, les cations  $U^{4+}$  en solution ont tendance à s'hydrolyser plus ou moins rapidement en fonction du pH pour former un hydroxyde. L'oxyde d'actinide est alors obtenu après le vieillissement de l'hydroxyde [51], [135]. Les réactions d'hydrolyse et de vieillissement mises en jeu au cours du traitement hydrothermal de carboxylates d'actinides tétravalent après la décomposition de ce dernier peut alors s'écrire :





**Figure 27 :** Micrographie MET des nanocristallites d' $UO_2$  et  $ThO_2$  obtenues par conversion hydrothermale à 250°C et thermique, sous argon ( $UO_2$ ) ou air ( $ThO_2$ ), au-delà de 600°C d'oxalates [52].

Les auteurs n'ont cependant pas étudié l'impact des paramètres de synthèse sur les propriétés physico-chimiques des oxydes préparés (morphologie, paramètre de maille...). De plus, le taux de carbone présenté précédemment comme étant un paramètre important dans le combustible nucléaire n'a pas du tout été investigué. Pour finir, la conversion directe d'oxalate de cations trivalents en oxydes n'a pas encore été démontrée.

## 5 Conclusion

*Parmi l'ensemble des voies de synthèse reportées dans ce chapitre, la précipitation oxalique a été sélectionnée sur la base des avantages importants qu'elle présente, dont un rendement de conversion quantitatif et l'homogénéité de la distribution des cations au sein des composés finaux. Un autre avantage est la cristalochimie très riche des oxalates qui présentent des structures variées pouvant incorporer de nombreux éléments de valences différentes.*

*En contrepartie, plusieurs inconvénients ont pu être relevés. Tout d'abord, la nécessité d'une étape de calcination de l'oxalate pour le convertir en oxyde ne permet pas de disposer d'une voie directe permettant de passer des ions en solution à l'oxyde. De plus, le comportement thermique très proche des oxalates d'uranium(IV) et de thorium lors de cette étape de calcination est différent de celui des oxalates de lanthanides ou des oxalates mixtes. D'autre part, la présence de résidus carbonés au sein de l'oxyde à l'issue du traitement thermique peut s'avérer néfaste pour l'étape de frittage voire pour la vie du combustible en réacteur.*

*Afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des poudres d'oxydes obtenues, et de manière à convertir l'oxalate en oxyde directement au sein du milieu de précipitation, des conditions hydrothermales vont être étudiées lors de ce travail. Les premières études menées sur la conversion hydrothermale d'oxalates d'actinides semblent en effet prometteuses quant à l'obtention directes d'oxydes simples ou mixtes pour des températures inférieures à celles classiquement reportées lors d'un traitement thermique. Cependant, de nombreux points restent à élucider, tant sur les mécanismes mis en jeu lors de la conversion que sur les propriétés des oxydes formés. L'influence des conditions de synthèse sur les propriétés chimiques et structurales de ces oxydes semble ainsi un point important à étudier, notamment dans le cas de cations sensibles à l'oxydo-réduction comme l'uranium(IV).*

## Références

- [1] C. Guéneau, N. Dupin, B. Sundman, C. Martial, J.-C. Dumas, S. Gossé, S. Chatain, F. D. Bruycker, D. Manara, et R. J. M. Konings, *J. Nucl. Mater.*, vol. 419, n° 1, p. 145-167, **2011**.
- [2] C. Guéneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, et B. Sundman, *J. Nucl. Mater.*, vol. 304, n° 2, p. 161-175, **2002**.
- [3] B. T. M. Willis, *Acta Cryst. A*, vol. 34, n° 1, p. 88-90, **1978**.
- [4] H. He et D. Shoesmith, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, n° 28, p. 8109-8118, **2010**.
- [5] B. E. Schaner, *J. Nucl. Mater.*, vol. 2, n° 2, p. 110-120, **1960**.
- [6] R. E. Latta et R. E. Fryxell, *J. Nucl. Mater.*, vol. 35, n° 2, p. 195-210, **1970**.
- [7] D. Manara, C. Ronchi, M. Sheindlin, M. Lewis, et M. Brykin, *J. Nucl. Mater.*, vol. 342, n° 1, p. 148-163, **2005**.
- [8] J.-F. Babelot, R. W. Ohse, et M. Hoch, *J. Nucl. Mater.*, vol. 137, n° 2, p. 144-153, **1986**.
- [9] D. Horlait, N. Clavier, N. Dacheux, R. Cavalier, et R. Podor, *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, n° 12, p. 4017-4025, **2012**.
- [10] B. T. M. Willis, *J. Phys.*, vol. 25, n° 5, p. 431-439, **1964**.
- [11] G. Leinders, T. Cardinaels, K. Binnemans, et M. Verwerft, *J. Nucl. Mater.*, vol. 459, p. 135-142, **2015**.
- [12] W. Van Lierde, J. Pelsmaekers, et A. Lecocq-Robert, *J. Nucl. Mater.*, vol. 37, n° 3, p. 276-285, **1970**.
- [13] D. J. M. Bevan, I. E. Grey, et B. T. M. Willis, *J. Solid State Chem.*, vol. 61, n° 1, p. 1-7, **1986**.
- [14] R. I. Cooper et B. T. M. Willis, *Acta Cryst. A*, vol. 60, n° 4, p. 322-325, **2004**.
- [15] L. Desgranges, G. Baldinozzi, D. Siméone, et H. E. Fischer, *Inorg. Chem.*, vol. 50, n° 13, p. 6146-6151, **2011**.
- [16] K. Naito, T. Tsuji, et T. Matsui, *J. Nucl. Mater.*, vol. 48, n° 1, p. 58-66, **1973**.
- [17] F. Grønvold, N. J. Kveseth, A. Sveen, et J. Tichý, *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 2, n° 5, p. 665-679, **1970**.
- [18] L. Desgranges, G. Baldinozzi, D. Simeone, et H. E. Fischer, *Inorg. Chem.*, vol. 55, n° 15, p. 7485-7491, **2016**.
- [19] B. Belbeoch, J. C. Boivineau, et P. Perio, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 28, n° 7, p. 1267-1275, **1967**.
- [20] L. E. J. Roberts et A. J. Walter, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 22, n° 3, p. 213-229, **1961**.
- [21] T. Ishii, K. Naito, et K. Oshima, *Solid State Commun.*, vol. 8, n° 9, p. 677-683, **1970**.
- [22] H. L. Girdhar et E. F. Westrum, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 13, n° 4, p. 531-533, **1968**.
- [23] K. Naito, H. Inaba, et S. Takahashi, *J. Nucl. Mater.*, vol. 110, n° 2, p. 317-323, **1982**.
- [24] B. O. Loopstra, *Acta Cryst. B*, vol. 26, n° 5, p. 656-657, **1970**.

- [25] R. J. Ackermann, A. T. Chang, et C. A. Sorrell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 39, n° 1, p. 75-85, **1977**.
- [26] K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, P. Martin, et P. Glatzel, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, n° 25, p. 253002, **2013**.
- [27] K. Persson, LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Lab. (LBNL), Berkeley, CA (United States), mp-559906, **2016**. doi: 10.17188/1271140.
- [28] C. A. Colmenares, *Prog. Solid State Chem.*, vol. 9, p. 139-239, **1975**.
- [29] R. Benz, *J. Nucl. Mater.*, vol. 29, n° 1, p. 43-49, **1969**.
- [30] R. Wang, P. A. Crozier, et R. Sharma, *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 14, p. 5700-5704, **2009**.
- [31] L. Pauling et M. D. Shappell, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, vol. 75, n° 1, p. 128-142, **1930**.
- [32] G. Adachi et N. Imanaka, *Chem. Rev.*, vol. 98, n° 4, p. 1479-1514, **1998**.
- [33] D. R. Ou, T. Mori, F. Ye, J. Zou, G. Auchterlonie, et J. Drennan, *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 2, p. 024108, **2008**.
- [34] H. C. Yao et Y. F. Y. Yao, *J. Catal.*, vol. 86, n° 2, p. 254-265, **1984**.
- [35] J. Kammert, J. Moon, et Z. Wu, *Chinese J. Catal.*, vol. 41, n° 6, p. 901-914, **2020**.
- [36] R. J. M. Konings, O. Beneš, A. Kovács, D. Manara, D. Sedmidubský, L. Gorokhov, V. S. Iorish, V. Yungman, E. Shenyavskaya, et E. Osina, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 43, n° 1, p. 013101, **2014**.
- [37] P. P. Fedorov, M. V. Nazarkin, et R. M. Zakalyukin, *Crystallogr. Rep.*, vol. 47, n° 2, p. 281-286, **2002**.
- [38] M. Zawadzki et L. Kępiński, *J. Alloy. Compd*, vol. 380, n° 1, p. 255-259, **2004**.
- [39] L. Kępiński, M. Zawadzki, et W. Mišta, *Solid State Sci.*, vol. 6, n° 12, p. 1327-1336, **2004**.
- [40] B. P. Mandal, V. Grover, et A. K. Tyagi, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 430, n° 1, p. 120-124, **2006**.
- [41] V. Grover et A. K. Tyagi, *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, n° 6, p. 859-866, **2004**.
- [42] Z. Tianshu, P. Hing, H. Huang, et J. Kilner, *Solid State Ion.*, vol. 148, n° 3, p. 567-573, **2002**.
- [43] V. B. Glushkova et A. G. Boganov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, vol. 14, n° 7, p. 1101-1107, **1965**.
- [44] Eugene. Staritzky, *Anal. Chem.*, vol. 28, n° 12, p. 2023-2024, **1956**.
- [45] B. Wu, M. Zinkevich, F. Aldinger, D. Wen, et L. Chen, *J. Solid State Chem.*, vol. 180, n° 11, p. 3280-3287, **2007**.
- [46] J. Zhang, C. Ke, H. Wu, J. Yu, J. Wang, et Y. Wang, *J. Alloy. Compd*, vol. 718, p. 85-91, **2017**.
- [47] W. A. Lambertson, M. H. Mueller, et F. H. Gunzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 36, p. 397-397, **1953**.
- [48] P. Balakrishna, *Nat. Sci.*, vol. 04, n° 11, p. 943-949, **2012**.
- [49] J. Kim et S. S. Kim, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*
- [50] D. Shin et T. M. Besmann, *J. Nucl. Mater.*, vol. 433, n° 1, p. 227-232, **2013**.

- [51] J. Martinez, N. Clavier, A. Mesbah, F. Audubert, X. F. Le Goff, N. Vigier, et N. Dacheux, *J. Nucl. Mater.*, vol. 462, p. 173-181, **2015**.
- [52] L. Balice, D. Bouëxière, M. Cologna, A. Cambriani, J.-F. Vigier, E. De Bona, G. D. Sorarù, C. Kübel, O. Walter, et K. Popa, *J. Nucl. Mater.*, vol. 498, p. 307-313, **2018**.
- [53] T. Tsuji, M. Iwashita, T. Yamashita, et K. Ohuchi, *J. Alloy. Compd*, vol. 271-273, p. 391-394, **1998**.
- [54] D.-J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, n° 8, p. 1415-1421.
- [55] M. D. Mathews, B. R. Ambekar, et A. K. Tyagi, *J. Alloy. Compd*, vol. 386, n° 1, p. 234-237, **2005**.
- [56] A. M. Diness et R. Roy, *J. Mater. Sci.*, vol. 4, n° 7, p. 613-624, **1969**.
- [57] V. Grover et A. K. Tyagi, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 9, p. 2917-2921.
- [58] Y. Le Fur, S. Aleonard, M. Perroux, M. F. Gorius, et M. T. Roux, *J. Solid State Chem.*, vol. 72, n° 2, p. 173-180, **1988**.
- [59] D. Horlait, L. Claparède, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, J. Ravaux, et R. Podor, *Inorg. Chem.*, vol. 50, n° 15, p. 7150-7161, **2011**.
- [60] T. L. Markin, R. S. Street, et E. C. Crouch, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 32, n° 1, p. 59-75, **1970**.
- [61] R. Lorenzelli et B. Touzelin, *J. Nucl. Mater.*, vol. 95, n° 3, p. 290-302, **1980**.
- [62] J. W. McMurray, S. Hirooka, T. Murakami, K. Suzuki, J. T. White, S. L. Voit, A. T. Nelson, B. W. Slone, T. M. Besmann, K. J. McClellan, et M. Kato, *J. Nucl. Mater.*, vol. 467, p. 588-600, **2015**.
- [63] H. Tagawa, T. Fujino, K. Watanabe, Y. Nakagawa, et K. Saita, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, vol. 54, n° 1, p. 138-142, **1981**.
- [64] K. Suresh Kumar, T. Mathews, H. P. Nawada, et N. P. Bhat, *J. Nucl. Mater.*, vol. 324, n° 2, p. 177-182, **2004**.
- [65] H. P. Nawada, P. Sriramamurti, K. V. G. Kutty, S. Rajagopalan, R. B. Yadav, P. R. V. Rao, et C. K. Mathews, *J. Nucl. Mater.*, vol. 139, n° 1, p. 19-26, **1986**.
- [66] P. Martin, M. Ripert, T. Petit, T. Reich, C. Hennig, F. D'Acapito, J. L. Hazemann, et O. Proux, *J. Nucl. Mater.*, vol. 312, n° 1, p. 103-110, **2003**.
- [67] H. Kleykamp, *J. Nucl. Mater.*, vol. 206, n° 1, p. 82-86, **1993**.
- [68] G. Dottavio, Y. Pontillon, L. Desgranges, C. Guéneau, et R. C. Belin, *J. Nucl. Mater.*, vol. 458, p. 394-405, **2015**.
- [69] Y. Hinatsu et T. Fujino, *J. Solid State Chem.*, vol. 73, n° 2, p. 388-397, **1988**.
- [70] J.-F. Wadier, CEA-R-4507, **1973**.
- [71] G. Dottavio, thèse de l'Université Aix-Marseille, **2014**.
- [72] L. Desgranges, M. Marcet, Y. Pontillon, F. Porcher, J. Lamontagne, P. Matheron, X. Iitis, et G. Baldinozzi, *Solid State Phenom.*, vol. 172-174, p. 624-629, **2011**.
- [73] S. M. Lee, T. W. Knight, J. W. McMurray, et T. M. Besmann, *J. Nucl. Mater.*, vol. 473, p. 272-282, **2016**.

- [74] R. I. Barabash, S. L. Voit, D. S. Aidhy, S. M. Lee, T. W. Knight, D. J. Sprouster, et L. E. Ecker, *J. Mater. Res.*, vol. 30, n° 20, p. 3026-3040, **2015**.
- [75] G. Dottavio, Y. Pontillon, L. Desgranges, R. C. Belin, J.-C. Richaud, J. Noirot, et C. Valot, *Prog. Nucl. Energy*, vol. 72, p. 22-26, **2014**.
- [76] B. Herrero, R. Bès, F. Audubert, N. Clavier, M. O. J. Y. Hunault, et G. Baldinozzi, *J. Nucl. Mater.*, vol. 539, **2020**
- [77] T. Abe et K. Asakura, in *Comprehensive Nuclear Materials*, R. J. M. Konings, Éd. Oxford: Elsevier, p. 393-422, **2012**.
- [78] R. E. Lerch et R. E. Norman, *Radiochim. Acta*, vol. 36, n° 1-2, **1984**.
- [79] J.-F. Parisot, *Nuclear Fuel*, Éditions le Moniteur : CEA, **2009**.
- [80] D. Haas, A. Vandergheynst, J. van Vliet, R. Lorenzelli, et J.-L. Nigon, *Nucl. Technol.*, vol. 106, n° 1, p. 60-82, **1994**.
- [81] G. Oudinet, I. Munoz-Viallard, L. Aufore, M.-J. Gotta, J. M. Becker, G. Chiarelli, et R. Castelli, *J. Nucl. Mater.*, vol. 375, n° 1, p. 86-94, **2008**.
- [82] B. Sicard et A. Zaetta, *Techniques de l'Ingénieur*, p. 19, **2004**.
- [83] A. K. Tyagi et M. D. Mathews, *J. Nucl. Mater.*, vol. 278, n° 1, p. 123-125, **2000**.
- [84] E. Slowinski et N. Elliott, *Acta Cryst.*, vol. 5, n° 6, p. 768-770, **1952**.
- [85] Y. Altaş, M. Eral, et H. Tel, *J. Nucl. Mater.*, vol. 294, n° 3, p. 344-348, **2001**.
- [86] T. Hagiwara, Z. Kyo, A. Manabe, H. Yamamura, et K. Nomura, *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 117, n° 1372, p. 1306-1310, **2009**.
- [87] S. V. Chavan, M. D. Mathews, et A. K. Tyagi, *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, n° 9, p. 1558-1568, **2005**.
- [88] S. Grandjean, A. Beres, C. Maillard, et J. Rousselle, WO2005119699A1, **2005**.
- [89] S. Manna, P. Karthik, A. Mukherjee, J. Banerjee, S. B. Roy, et J. B. Joshi, *J. Nucl. Mater.*, vol. 426, n° 1, p. 229-232, **2012**.
- [90] B. Narasimha Murty, P. Balakrishna, R. B. Yadav, et C. Ganguly, *Powder Technol.*, vol. 115, n° 2, p. 167-183, **2001**.
- [91] J. Janov, P. G. Alfredson, et V. K. Vilkaitis, *J. Nucl. Mater.*, vol. 44, n° 2, p. 161-174, **1972**.
- [92] S. Manna, S. B. Roy, et J. B. Joshi, *J. Nucl. Mater.*, vol. 424, n° 1, p. 94-100, **2012**.
- [93] E. D. Collins, S. L. Voit, et R. J. Vedder, Oak Ridge National Lab. ORNL/TM-2011/164, **2011**.
- [94] A. Mellah, S. Chegrouche, et M. Barkat, *Hydrometall.*, vol. 85, n° 2, p. 163-171, **2007**.
- [95] L. Hålldahl et O. T. Sörensen, *Thermochim. Acta*, vol. 29, n° 2, p. 253-259, **1979**.
- [96] P. Yi-Ming, M. Che-Bao, et H. Nien-Nan, *J. Nucl. Mater.*, vol. 99, n° 2, p. 135-147, **1981**.
- [97] K. Tae-Joon, J. Kyung-Chai, P. Jin-Ho, C. In-Soon, et C. Cheong-Song, *J. Nucl. Mater.*, vol. 209, n° 3, p. 306-314, **1994**.
- [98] J. L. Collins, M. H. Lloyd, et R. L. Fellows, *Radiochim. Acta*, vol. 42, n° 3, p. 121-134, **1987**.

- [99] C. Ganguly, H. Langen, E. Zimmer, et E. R. Merz, *Nucl. Technol.*, vol. 73, n° 1, p. 84-95, **1986**.
- [100] C. Ganguly, U. Linke, et E. Kaiser, *Metallogr.*, vol. 20, n° 1, p. 1-14, **1987**.
- [101] E. Zimmer, C. Ganguly, J. Borchardt, et H. Langen, *J. Nucl. Mater.*, vol. 152, n° 2, p. 169-177, **1988**.
- [102] N. Kumar, R. V. Pai, J. K. Joshi, S. K. Mukerjee, V. N. Vaidya, et V. Venugopal, *J. Nucl. Mater.*, vol. 359, n° 1, p. 69-79, **2006**.
- [103] C. Ganguly, *Bull. Mater. Sci.*, vol. 16, n° 6, p. 509-522, **1993**.
- [104] C. Ganguly et U. Basak, *J. Nucl. Mater.*, vol. 178, n° 2, p. 179-183, **1991**.
- [105] K. P. Louwrier et H. Schönherr, *J. Nucl. Mater.*, vol. 51, n° 2, p. 232-236, **1974**.
- [106] M. Niederberger et N. Pinna, Springer Science & Business Media, **2009**.
- [107] G. D. White, L. A. Bray, et P. E. Hart, *J. Nucl. Mater.*, vol. 96, n° 3, p. 305-313, **1981**.
- [108] L. Duvieubourg-Garela, N. Vigier, F. Abraham, et S. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, vol. 181, n° 8, p. 1899-1908, **2008**.
- [109] N. Vigier, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, et F. Abraham, *J. Alloy. Compd.*, vol. 444-445, p. 594-597, **2007**.
- [110] Y. Altaş, M. Eral, et H. Tel, *J. Nucl. Mater.*, vol. 249, n° 1, p. 46-51, **1997**.
- [111] N. Clavier, N. Hingant, M. Rivenet, S. Obbade, N. Dacheux, N. Barré, et F. Abraham, *Inorg. Chem.*, vol. 49, n° 4, p. 1921-1931, **2010**.
- [112] C. Tamain, these, Lille 1, **2011**.
- [113] C. Mesmin, these, Paris 11, **2000**.
- [114] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, et F. Abraham, *J. Nucl. Mater.*, vol. 373, n° 1, p. 259-268, **2008**.
- [115] S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, A. C. Robisson, F. Abraham, Ph. Martin, J.-Ph. Dancausse, N. Herlet, et C. Léorier, *J. Nucl. Mater.*, vol. 385, n° 1, p. 204-207, **2009**.
- [116] K. Ananthasivan, S. Anthonysamy, A. Singh, et P. R. Vasudeva Rao, *J. Nucl. Mater.*, vol. 306, n° 1, p. 1-9, **2002**.
- [117] V. Tyrpekl, J.-F. Vigier, D. Manara, T. Wiss, O. Dieste Blanco, et J. Somers, *J. Nucl. Mater.*, vol. 460, p. 200-208, **2015**.
- [118] C. Tamain, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, F. Abraham, R. Caraballo, et S. Grandjean, *Inorg. Chem.*, vol. 52, n° 9, p. 4941-4949, **2013**.
- [119] C. Tamain, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, S. Grandjean, et F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, vol. 236, p. 246-256, **2016**.
- [120] E. Oktay et A. Yayli, *J. Nucl. Mater.*, vol. 288, n° 1, p. 76-82, **2001**.
- [121] V. Tyrpekl, M. Beliš, T. Wangle, J. Vleugels, et M. Verwerft, *J. Nucl. Mater.*, vol. 493, p. 255-263, **2017**.
- [122] H. Tel, M. Bülbül, M. Eral, et Y. Altaş, *J. Nucl. Mater.*, vol. 275, n° 2, p. 146-150, **1999**.

- [123] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, N. Barre, S. Hubert, S. Obbade, F. Taborda, et F. Abraham, *J. Nucl. Mater.*, vol. 385, n° 2, p. 400-406, **2009**.
- [124] J. M. Pope et K. C. Radford, *J. Nucl. Mater.*, vol. 52, n° 2, p. 241-254, **1974**.
- [125] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, et N. Baglan, *J. Nucl. Mater.*, vol. 297, n° 2, p. 206-213, **2001**.
- [126] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, et P. Moisy, *Inorg. Chem.*, vol. 50, n° 22, p. 11702-11714, **2011**.
- [127] R. W. M. D'Eye et P. G. Sellman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 1, n° 1, p. 143-148, **1955**.
- [128] R. Beckett et M. E. Winfield, *Aust. J. Chem.*, vol. 4, n° 4, p. 644-650, **1951**.
- [129] S. Dash, R. Krishnan, M. Kamruddin, A. K. Tyagi, et B. Raj, *J. Nucl. Mater.*, vol. 295, n° 2, p. 281-289, **2001**.
- [130] J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier, et N. Dacheux, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, n° 16, p. 4535-4546, **2015**.
- [131] A. Venturin, Thèse de l'EMSE, **2015**.
- [132] N. Clavier, J. Maynadié, A. Mesbah, J. Hidalgo, R. Lauwerier, G. I. Nkou Bouala, S. Parrès-Maynadié, D. Meyer, N. Dacheux, et R. Podor, *J. Nucl. Mater.*, vol. 487, p. 331-342, **2017**.
- [133] V. Trillaud, J. Maynadié, J. Manaud, J. Hidalgo, D. Meyer, R. Podor, N. Dacheux, et N. Clavier, *CrystEngComm*, vol. 20, n° 48, p. 7749-7760, **2018**.
- [134] J. Martinez, F. Audubert, N. Clavier, et N. Dacheux, US10347383B2, 09-juill-2019.
- [135] N. Clavier, Y. Cherkaski, J. Martinez, S. Costis, T. Cordara, F. Audubert, L. Brissonneau, et N. Dacheux, *ChemPhysChem*, vol. 18, n° 19, p. 2666-2674, **2017**.
- [136] F.-J. Poncelet, J.-P. Moulin, N. Hubert, M.-F. Debreuille, et S. Runge, présenté à WM'01 Conference, Tuscon, AZ, 2001.
- [137] R. Bressat, B. Claudel, et Y. Trambouze, *J. Chim. Phys.*, vol. 60, p. 1265-1269, **1963**.
- [138] F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, et S. Grandjean, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 266-267, p. 28-68, **2014**.
- [139] K. Joseph, R. Sridharan, et T. Gnanasekaran, *J. Nucl. Mater.*, vol. 281, n° 2, p. 129-139, **2000**.
- [140] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, et S. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, vol. 178, n° 10, p. 3046-3054, **2005**.
- [141] B. Arab-Chapelet, P. M. Martin, S. Costenoble, T. Delahaye, A. C. Scheinost, S. Grandjean, et F. Abraham, *Dalton Trans.*, vol. 45, n° 16, p. 6909-6919, **2016**.
- [142] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, et F. Abraham, *J. Alloy. Compd*, vol. 444-445, p. 387-390, **2007**.
- [143] P. Giesting, Thesis of University Of Notre Dame, **2006**.
- [144] N. C. Jayadevan et D. M. Chackraburttty, *Acta Cryst. B*, vol. 28, n° 11, p. 3178-3182, **1972**.

- [145] I. L. Jenkins, F. H. Moore, et M. J. Waterman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 27, n° 1, p. 77-80, **1965**.
- [146] L. Duvieubourg, G. Nowogrocki, F. Abraham, et S. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, vol. 178, n° 11, p. 3437-3444, **2005**.
- [147] B. A. A. Balboul et A. Y. Z. Myhoub, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 89, n° 1, p. 95-101, **2010**.
- [148] D. E. Morris et D. E. Hobart, *J. Raman Spectrosc.*, vol. 19, n° 4, p. 231-237.
- [149] M. Watanabe et K. Nagashima, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 33, n° 10, p. 3604-3608, **1971**.
- [150] W. Ollendorff et F. Weigel, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, vol. 5, n° 4, p. 263-269, **1969**.
- [151] S.-H. Huang, G.-D. Zhou, et T. C. W. Mak, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, vol. 21, n° 2, p. 127-131, **1991**.
- [152] A. Ubaldini, C. Artini, G. A. Costa, M. M. Carnasciali, et R. Masini, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 91, n° 3, p. 797-803, **2008**.
- [153] B. A. A. Balboul, *Thermochim. Acta*, vol. 351, n° 1, p. 55-60, **2000**.
- [154] M. S. Subramanian, R. N. Singh, et H. D. Sharma, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 31, n° 12, p. 3789-3795, **1969**.
- [155] W. W. Wendlandt, T. D. George, et G. R. Horton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 17, n° 3, p. 273-280, **1961**.
- [156] G. K. Çilgi, H. Cetişli, et R. Donat, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 115, n° 2, p. 2007-2020, **2014**.
- [157] L. Desfougères, E. Welcomme, M. Ollivier, P. M. Martin, J. Hennuyer, M. O. J. Y. Hunault, R. Podor, N. Clavier, et L. Favergeon, *Inorg. Chem.*, vol. 59, n° 12, p. 8589-8602, **2020**
- [158] V. Tyrpekl, C. Berkmann, M. Holzhäuser, F. Köpp, M. Cologna, T. Wangle, et J. Somers, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 86, n° 2, p. 023904, **2015**.
- [159] M. T. Aybers, *J. Nucl. Mater.*, vol. 252, n° 1, p. 28-33, **1998**.
- [160] V. M. Padmanabham, S. C. Saraiya, et A. K. Sundaram, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 12, n° 3, p. 356-359, **1960**.
- [161] N. Raje et A. V. R. Reddy, *Thermochim. Acta*, vol. 505, n° 1, p. 53-58, **2010**.
- [162] H. Cetişli, G. K. Çilgi, et R. Donat, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 108, n° 3, p. 1213-1222, **2011**.
- [163] D. Dollimore, L. F. Jones, T. Nicklin, et P. Spooner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, vol. 69, n° 0, p. 1827-1833, **1973**.
- [164] K. G. Nair, V. V. Sreerajan, V. S. V. Nayar, et C. G. R. Nair, *Thermochim. Acta*, vol. 39, n° 3, p. 253-266, **1980**.
- [165] L. De Almeida, S. Grandjean, N. Vigier, et F. Patisson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 31, p. 4986-4999, **2012**.
- [166] G. Zhan, J. Yu, Z. Xu, F. Zhou, et R. Chi, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, n° 4, p. 925-934, **2012**.

- [167] A. Ubaldini, C. Artini, G. A. Costa, M. M. Carnasciali, et R. Masini, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 84, n° 1, p. 207-211, **2006**.
- [168] A. Glasner et M. Steinberg, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 22, n° 1, p. 156-159, **1961**.
- [169] S. S. Moosath, J. Abraham, et T. V. Swaminathan, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 324, n° 1-2, p. 99-102, **1963**.
- [170] H. P. Eugster, *Am. Mineral.*, vol. 71, n° 5-6, p. 655-673, **1986**.
- [171] A. Daubrée, *Études synthétiques de géologie expérimentale*, Dunod, **1879**.
- [172] R. A. Laudise, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 81, n° 3, p. 562-566, **1959**.
- [173] G. Demazeau, *Res. Chem. Intermed.*, vol. 37, n° 2, p. 107-123, **2011**.
- [174] G. Demazeau, *Z. Naturforsch. B*, vol. 65, n° 8, p. 999-1006, **2014**.
- [175] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 24, n° 12, p. 1026-1040, **1985**.
- [176] R. I. Walton, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 57, n° 4, p. 93-108, **2011**.
- [177] K. Byrappa et M. Yoshimura, William Andrew, **2012**.
- [178] M. Yoshimura et K. Byrappa, *J. Mater. Sci.*, vol. 43, n° 7, p. 2085-2103, **2008**.
- [179] O. Cambon, P. Yot, S. Rul, J. Haines, et E. Philippot, *Solid State Sci.*, vol. 5, n° 3, p. 469-472, **2003**.
- [180] M. Mann, S. Jackson, et J. Kolis, *J. Solid State Chem.*, vol. 183, n° 11, p. 2675-2680, **2010**.
- [181] C. McMillen, D. Thompson, T. Tritt, et J. Kolis, *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, n° 10, p. 4386-4391, **2011**.
- [182] B. Wang, M. J. Callahan, K. D. Rakes, L. O. Bouthillette, S.-Q. Wang, D. F. Bliss, et J. W. Kolis, *J. Cryst. Growth*, vol. 287, n° 2, p. 376-380, **2006**.
- [183] D. Ehretraut, Y. Kagamitani, T. Fukuda, F. Orito, S. Kawabata, K. Katano, et S. Terada, *J. Cryst. Growth*, vol. 310, n° 17, p. 3902-3906, **2008**.
- [184] T. Hashimoto, F. Wu, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, et S. Nakamura, *J. Cryst. Growth*, vol. 310, n° 5, p. 876-880, **2008**.
- [185] D. Ehretraut, K. Maeda, M. Kano, K. Fujii, et T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, vol. 320, n° 1, p. 18-22, **2011**.
- [186] Nishizawa Hitoshi, Tani Takuhiro, et Matsuoka Kiyoshi, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, n° 6, p. C-98-C-100, **2006**.
- [187] L. D. Sanjeewa, K. Fulle, C. D. McMillen, et J. W. Kolis, *Dalton Trans.*, vol. 48, n° 22, p. 7704-7713, **2019**.
- [188] G. Demazeau et A. Largeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 641, n° 2, p. 159-163, **2015**.
- [189] J.-P. Jolivet et M. Henry, EDP Sciences, **2012**.
- [190] C. L. Gordon, W. G. Schlecht, et E. Wichers, *J. Res. Natl. Bur. Stan.*, vol. 33, n° 6, p. 457, **1944**.
- [191] D. W. Aldous et P. Lightfoot, *Solid State Sci.*, vol. 11, n° 2, p. 315-319, **2009**.

- [192] D. W. Aldous, N. F. Stephens, et P. Lightfoot, *Dalton Trans.*, vol. 0, n° 37, p. 4207-4213, **2007**.
- [193] J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wang, et H. Yan, *Ceram. Int.*, vol. 29, n° 6, p. 629-633, **2003**.
- [194] G. Demazeau, A. Largeteau, et S. Darracq, *Z. Naturforsch. B*, vol. 65, n° 8, p. 1007-1014, **2014**.
- [195] P. Estevenon, E. Welcomme, S. Szenknect, A. Mesbah, P. Moisy, C. Poinssot, et N. Dacheux, *Inorg. Chem.*, vol. 57, n° 15, p. 9393-9402, **2018**.
- [196] F. W. Guicun Li et Z. Zhang, *J. Nanopart. Res.*, vol. 7, n° 6, p. 685-689, **2005**.
- [197] K. P. Reis, A. Ramanan, et M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.*, vol. 96, n° 1, p. 31-47, **1992**.
- [198] K. Eda, K. Chin, N. Sotani, et M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.*, vol. 177, n° 3, p. 916-921, **2004**.
- [199] X. Ren, G. Zhao, H. Li, W. Wu, et G. Han, *J. Alloy. Compd.*, vol. 465, n° 1, p. 534-539, **2008**.
- [200] S. Shao, G. Zhang, H. Zhou, P. Sun, Z. Yuan, B. Li, D. Ding, et T. Chen, *Solid State Sci.*, vol. 9, n° 8, p. 725-731, **2007**.
- [201] T. He, L. Xiang, et S. Zhu, *CrystEngComm*, vol. 11, n° 7, p. 1338-1342, **2009**.
- [202] J. T. Klopogge, L. Hickey, et R. L. Frost, *J. Solid State Chem.*, vol. 177, n° 11, p. 4047-4057, **2004**.
- [203] K. Chen et D. Xue, *CrystEngComm*, vol. 14, n° 23, p. 8068-8075, **2012**.
- [204] L. J. Crosse, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 55, n° 6, p. 1515-1527, **1991**.
- [205] D. J. Price, A. K. Powell, et P. T. Wood, *Polyhedron*, vol. 18, n° 19, p. 2499-2503, **1999**.
- [206] D. J. Price, A. K. Powell, et P. T. Wood, *Dalton Trans.*, n° 12, p. 2478-2482, **2003**.
- [207] J. Y. Lu, M. A. Lawandy, J. Li, T. Yuen, et C. L. Lin, *Inorg. Chem.*, vol. 38, n° 11, p. 2695-2704, **1999**.
- [208] K. E. Knope et C. L. Cahill, *Inorg. Chem.*, vol. 46, n° 16, p. 6607-6612, **2007**.
- [209] M. B. Andrews et C. L. Cahill, *CrystEngComm*, vol. 13, n° 23, p. 7068-7078, **2011**.
- [210] X.-L. Zhou, Z.-G. Yan, et X.-D. Han, *Mater. Lett.*, vol. 118, p. 39-42, **2014**.
- [211] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, S. Hubert, N. Barré, R. Podor, et L. Aranda, *Powder Technol.*, vol. 208, n° 2, p. 454-460, **2011**.
- [212] Y. V. Kolen'ko, V. D. Maximov, A. V. Garshev, P. E. Meskin, N. N. Oleynikov, et B. R. Churagulov, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 388, n° 4, p. 411-415, **2004**.
- [213] W. Liu, L. Feng, C. Zhang, H. Yang, J. Guo, X. Liu, X. Zhang, et Y. Yang, *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 23, p. 6942-6948, **2013**.
- [214] O. Walter, K. Popa, et O. D. Blanco, *Open Chem.*, vol. 14, n° 1, p. 170-174, **2016**.
- [215] K. Popa, O. Walter, O. Dieste Blanco, A. Guiot, D. Bouëxière, J.-Y. Colle, L. Martel, M. Naji, et D. Manara, *CrystEngComm*, vol. 20, n° 32, p. 4614-4622, **2018**.

Chapitre II :

Conversion Hydrothermale Directe  
d'un Oxalate de Thorium en  
Dioxyde de Thorium

**Résultats extraits de la publication :**

J. Manaud, J. Maynadié, A. Mesbah, M. O. J. Y. Hunault, P. M. Martin, M. Zunino, N. Dacheux, et N. Clavier, , *Inorg. Chem.*, vol. 59, n° 20, p. 14954-14966, 2020.



## 1 Introduction

A partir de l'état de l'art du chapitre précédent, la précipitation oxalique couplée à des conditions hydrothermales douces a montré un potentiel important. Ce présent chapitre sera dédié à l'application de la méthode de synthèse sélectionnée à la fabrication d'échantillons de dioxyde de thorium. Le thorium ne possédant qu'un seul degré d'oxydation stable, ce système pourra être considéré comme une référence exempte de réactions redox.

Tout d'abord, les conditions générales de synthèse utilisées dans l'ensemble de ce chapitre seront établies. Ensuite, l'influence de trois paramètres de synthèse, *i.e.* la température du traitement hydrothermal, le pH de la solution initiale et la durée du traitement hydrothermal va être étudiée. Enfin, une étude du matériau synthétisé dans des conditions optimales complètera le chapitre.

Pour chaque paramètre étudié, la structure du matériau produit sera vérifiée par DRX et les paramètres de maille ainsi que la taille des cristallites en seront extraits. La morphologie de ThO<sub>2</sub> synthétisé sera également caractérisée. Une attention toute particulière sera portée à la variation du taux d'impuretés (carbone et eau) au sein de l'oxyde qui sera un élément important à considérer pour l'établissement des conditions optimales de synthèse.

Enfin, une caractérisation approfondie de l'environnement local du thorium sera réalisée par EXAFS. Elle permettra de déduire la structure fine de ThO<sub>2</sub> produit ainsi que la localisation et l'influence des impuretés au sein du matériau.

## 2 Préparation des Echantillons à base de Thorium

La préparation de la solution de nitrate de thorium a été effectuée en dissolvant du nitrate de thorium pentahydraté dans de l'acide nitrique concentré (15,6 M). La concentration de thorium dans la solution finale a été mesurée à  $0,170 \pm 0,002$  M par analyses ICP-AES.

La préparation de tous les échantillons d'oxyde de thorium est basée sur la précipitation initiale d'oxalate de thorium hexahydraté,  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , et sa conversion en  $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  dans des conditions hydrothermales douces. La précipitation oxalique du thorium est opérée en mélangeant environ 1 mmol de thorium en solution nitrique avec 2 mmol d'acide oxalique 0,5 M. Un précipité blanc de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est immédiatement formé, puis agité mécaniquement de manière à obtenir une dispersion homogène. Le pH de la solution résultante est généralement inférieur à 0,5 et est ajusté, si nécessaire, en ajoutant du  $\text{NH}_4\text{OH}$  dilué (3,5 M) ou du  $\text{HCl}$  (0,5 M). Par la suite, la solution est transférée dans un autoclave de 23 ml en téflon (Parr). Dans tous les cas, le volume de la solution est ajusté à 15 ml (*i.e.* 2/3 du volume disponible) pour éviter tout biais dû aux variations incontrôlées de la pression autogène pendant le traitement thermique. Le réacteur est ensuite fermé et chauffé entre 130 et 250°C pendant 1 à 48 heures. Dans ces conditions, la pression maximale atteinte à 250°C est estimée à 80 bars [1]. A l'issue du traitement hydrothermal, l'autoclave est naturellement refroidi à température ambiante. Le précipité final est alors séparé par centrifugation à 14 000 tr/min, puis lavé deux fois avec de l'eau déionisée puis avec de l'éthanol avant séchage final durant une nuit à 90°C dans une étuve. À cette température, des études antérieures ont déjà montré que le taux d'hydratation des échantillons  $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Th}, \text{U}$  ou  $\text{Ce}$ ) n'était pas modifié, permettant ainsi d'éviter tout biais lors des caractérisations ultérieures [2], [3].

### 3 Effet de la Température du Traitement Hydrothermal

L'effet de la température du traitement hydrothermal sur les propriétés physico-chimiques des poudres synthétisées a été examiné entre 130 et 170°C. La durée du traitement hydrothermal a été arbitrairement fixée à 24 heures tandis que le pH du milieu initial n'a pas été modifié et reste fortement acide (*i.e.* pH < 0,5). De plus, un échantillon d'oxalate de thorium a également été synthétisé sans traitement hydrothermal additionnel pour servir de référence à température ambiante. Il correspond au précipité blanc initialement formé après le mélange des réactifs.

Les poudres synthétisées dans des conditions hydrothermales entre 130°C et 170°C ainsi que la référence ont tout d'abord été caractérisées par DRX (**Figure 28**). L'ensemble de ces échantillons ainsi que la référence présentent la structure monoclinique (groupe d'espace C2/c) reportée par Clavier *et al.* pour  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4]. L'obtention de la forme dihydratée de l'oxalate de thorium est en bon accord avec les conditions de séchage utilisées dans ce travail (*i.e.* T = 90°C, une nuit), la littérature mentionnant une transition de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à basse température (70 - 100°C) [5], [6].

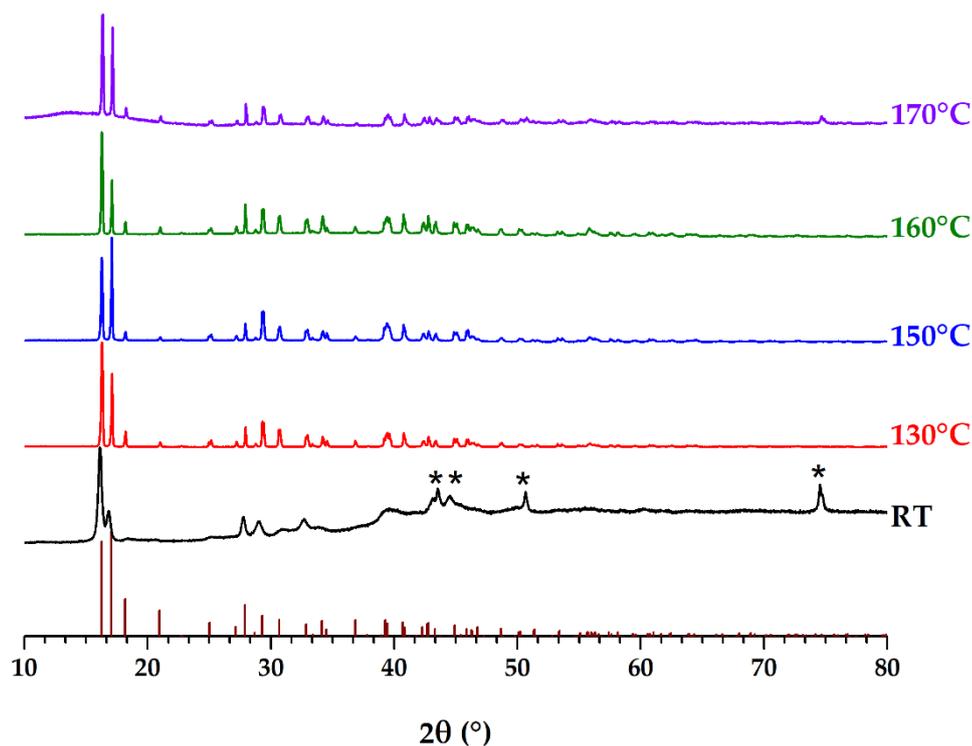


Figure 28 : Diagrammes DRX obtenus après traitement hydrothermal de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à différentes températures (130 - 170°C) pendant 24h à  $\text{pH} < 0,5$  et comparaison avec l'échantillon préparé à température ambiante. Référence de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (bâtonnets marron) [7]. \*: signal attribué au porte-échantillon.

De 180°C à 250°C, aucun précipité n'a été recueilli après le traitement hydrothermal de 24 heures. L'oxalate de thorium initialement formé est donc complètement dissous dans ces conditions. Par conséquent, il est probable que les groupes oxalates se soient décomposés au cours de ce processus [8], mais l'hydrolyse complète du thorium, conduisant à  $\text{Th}(\text{OH})_4$  puis par vieillissement à  $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ne s'est pas produite. Les milieux fortement acides résultant du mélange des réactifs pourraient donc empêcher l'hydrolyse du thorium, cette dernière ne devenant prépondérante que pour un  $\text{pH} > 3$  à température ambiante [9], [10]. En effet, d'après le diagramme de spéciation du thorium (Figure 29), pour  $\text{pH} < 3$ , l'espèce majoritaire est le cation  $\text{Th}^{4+}$  libre alors qu'au-delà de cette valeur de  $\text{pH}$ , les différentes formes

hydroxylées  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ ,  $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$  et  $\text{Th}(\text{OH})_4$  deviennent successivement majoritaires. Le pH apparaît donc comme un paramètre primordial devant être maîtrisé afin d'assurer la conversion hydrothermale de l'oxalate de thorium en dioxyde de thorium en suivant la chaîne de réactions suivante [11] :

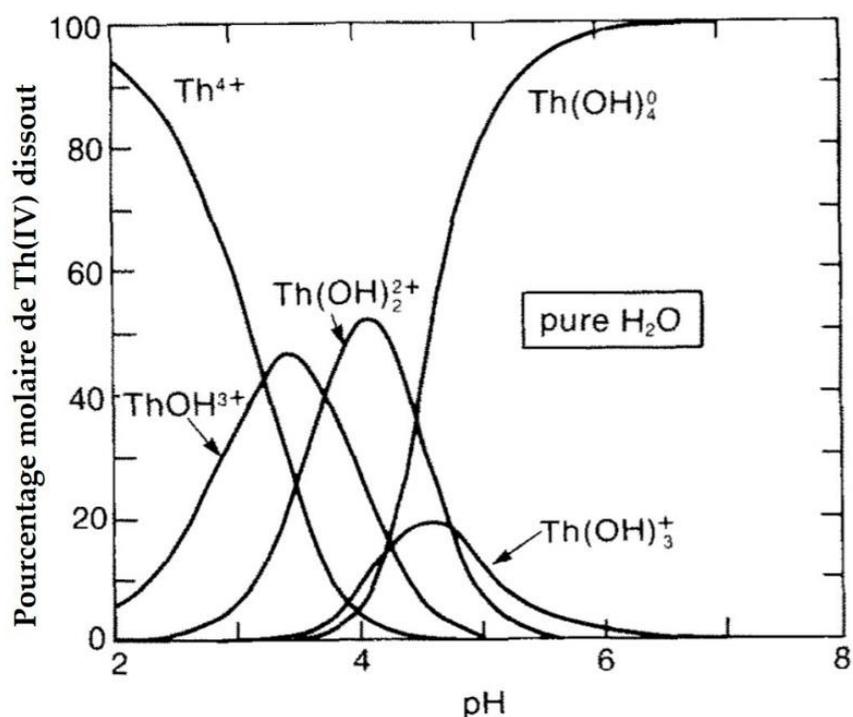
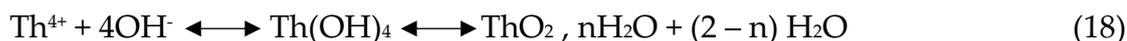


Figure 29 : Diagramme de spéciation des complexes hydroxydes du thorium en fonction du pH à 25°C dans de l'eau [10].

## 4 Effet du pH initial

L'effet du pH initial du mélange réactionnel a ensuite été étudié afin de permettre l'hydrolyse quantitative du thorium et la formation de  $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  après la décomposition des groupements oxalate. Sur la base de travaux antérieurs menés sur la décomposition thermique des oxalates [8] qui ont montré que l'augmentation de la température du traitement permet d'accélérer la dégradation, la température de traitement hydrothermal a été fixée à  $250^\circ\text{C}$ , ce qui correspond aux conditions maximales et optimales utilisables avec notre matériel. La durée du traitement hydrothermal est restée inchangée (*i.e.* 24 heures) tandis que le pH du mélange réactionnel a été ajusté entre  $\text{pH} = 1$  et  $\text{pH} = 8$ , après la précipitation initiale de l'oxalate de thorium. L'utilisation de cette procédure exclut toute formation directe d'oxyde de thorium pour les valeurs de pH les plus élevées testées où l'hydrolyse de  $\text{Th}^{4+}$  peut conduire à la formation de  $\text{Th}(\text{OH})_4$  puis à son vieillissement en  $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

### 4.1 Caractérisation Structurale

Les échantillons préparés ont tout d'abord été caractérisés par DRX sur poudre (**Figure 30**). Pour toutes les valeurs de pH étudiées, les raies DRX caractéristiques de la structure de type fluorine (groupe d'espace Fm-3m) du dioxyde de thorium sont observées [12]. Cela indique que des composés de type  $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sont obtenus par conversion hydrothermale du précurseur oxalate quel que soit le pH considéré entre 1 et 8. Il est important de noter que le pH du milieu réactionnel est ajusté après la précipitation initiale de l'oxalate de thorium. De plus, la formation d'oxyde de thorium a également été obtenue pour des valeurs de pH de 1 et 2, conduisant à un échantillon bien cristallin, même si l'hydrolyse du thorium est généralement signalée comme un processus intervenant pour des valeurs de  $\text{pH} > 3$  à température ambiante [13], [14].

L'utilisation de conditions hydrothermales (température, pression) a donc affecté la thermodynamique de l'hydrolyse et a offert la possibilité de former le dioxyde de thorium à des pH inférieurs à ceux reportés dans les conditions normales de température et de pression. La gamme des conditions opératoires permettant la conversion hydrothermale de l'oxalate de thorium est aussi plus large que celle rapportée par Walter *et al.* qui ne travaillaient que dans de l'eau distillée [15].

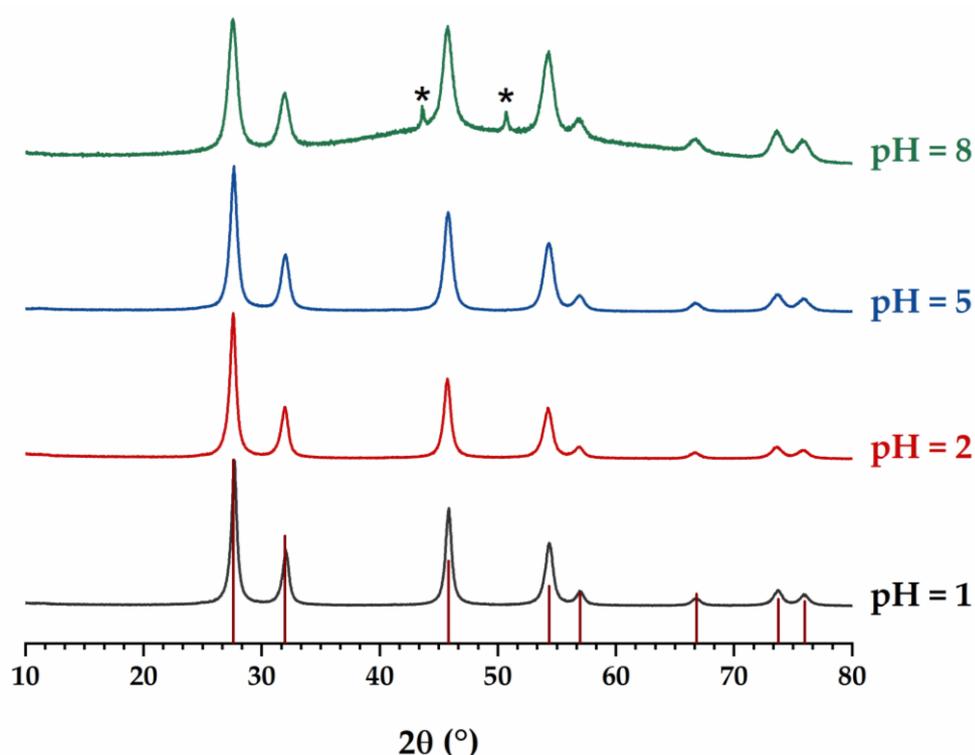


Figure 30 : Diagrammes DRX enregistrés pour les échantillons de  $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  préparés par conversion hydrothermale de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $t = 24\text{h}$ ) en fonction de la valeur de pH de départ. Référence de  $\text{ThO}_2$  (bâtonnets marron) [4]. \*: signal attribué au porte-échantillon.

De plus, des affinements de Rietveld des données DRX (Annexe 1.3) ont été effectués afin de déterminer les volumes de maille et les tailles moyennes des cristallites (Figure 31). La modification de la valeur initiale du pH entre 1 et 8 a un

impact limité sur l'évolution du volume de maille (**Figure 31a**). Cependant, pour tous les échantillons, la valeur du volume de maille demeure environ  $1 \text{ \AA}^3$  (*i.e.* +0,8%) au-dessus de celle habituellement rapportée pour  $\text{ThO}_2$  dans la littérature, qui est de  $175,43 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$  [12]. Cet écart pourrait souligner la présence d'impuretés dans la structure comme des molécules d'eau ou du carbone résiduel, déjà mentionnées lors de la préparation directe du dioxyde de thorium par des processus hydrothermaux [16]. Elle pourrait également être associée à une nano-structuration des échantillons, celle-ci ayant récemment été associée à des volumes de maille légèrement plus élevés [16]-[19]. En effet, Plakhova *et al.* ont montré que le volume de maille d'un oxyde de thorium de 2,5 nm est augmenté de 1,1% par rapport à celui de  $\text{ThO}_2$  massif [17]. Diehm *et al.* ont attribué cette expansion du volume aux contraintes de surface négative qui induisent un effet de traction sur la maille [20]. Dans notre cas, la taille moyenne des cristallites se situe généralement entre 9 et 11 nm pour nos échantillons (**Figure 31b**). Cette plage de valeurs est presque quatre fois inférieure à celle rapportée par Clavier *et al.* pour les échantillons de dioxyde de thorium directement préparés par conversion hydrothermale de l'aspartate de thorium. Cette différence pourrait provenir des divers complexants utilisés (*i.e.* aspartate vs oxalate) et de la température appliquée pour la conversion hydrothermale ( $160^\circ\text{C}$  vs  $250^\circ\text{C}$ ) : dans le cas de l'aspartate de thorium, une plus faible température a probablement conduit à ralentir la décomposition du précipité initial, favorisant ainsi la croissance par rapport à la nucléation lors de la formation de l'oxyde. Néanmoins, la taille moyenne des cristallites déterminée dans cette étude reste du même ordre de grandeur que les échantillons de  $\text{ThO}_2$  de 6 nm obtenus par conversion hydrothermale d'oxalate de thorium [16]-[18], ou que les nanoparticules de  $\text{ThO}_2$  obtenues par Bonato *et al.* en calcinant l'oxalate de thorium entre  $485^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  [19]. En revanche, les voies classiques utilisées pour la préparation des poudres de  $\text{ThO}_2$ , souvent basées sur la pyrolyse de sels de thorium (*e.g.* : nitrate, carbonate ou hydroxyde) à haute

température [21], sont généralement associées à des poudres microcristallines, avec une taille moyenne de cristallite dépassant typiquement 100 nm.

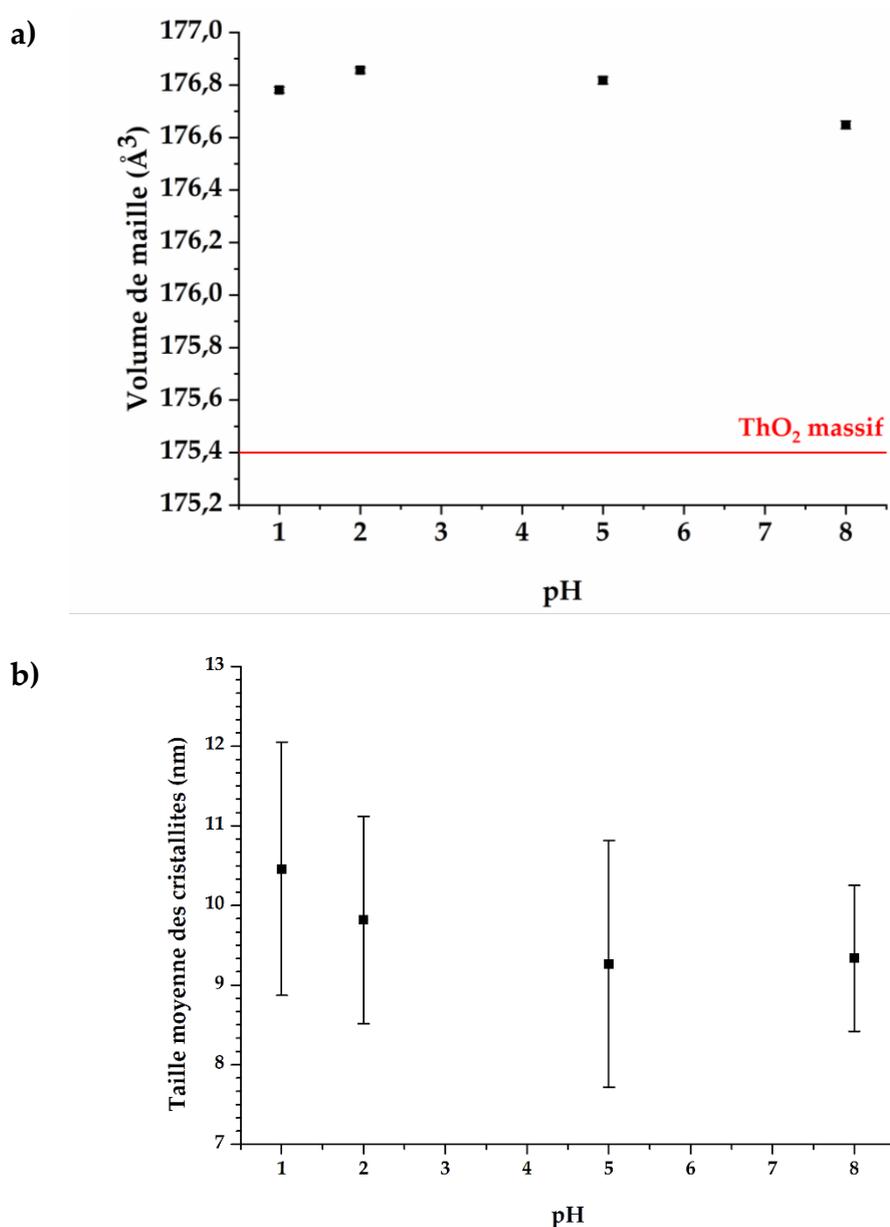


Figure 31 : Variation du volume de maille (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) des échantillons de ThO<sub>2</sub>,nH<sub>2</sub>O en fonction du pH de départ (T = 250°C, t = 24h). L'erreur standard pour le volume de maille est  $\pm 0,01 \text{ \AA}^3$ .

La quantité de carbone résiduel dans les échantillons de  $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  a été évaluée (Annexe 1.5) pour tous les échantillons préparés (**Tableau 5**). Pour des valeurs de pH de 1 à 5, la teneur en carbone résiduel présente une valeur moyenne proche de  $0,36 \pm 0,06$  %mass. Cette valeur est proche de celle obtenue par Clavier *et al.* (0,27%mass.) lors de la préparation de  $\text{ThO}_2$  par conversion hydrothermale de l'aspartate de thorium [16] mais plus élevée que celles habituellement obtenues par conversion thermique sous atmosphères oxydantes (0,005%mass.) [22]. Pour un pH de départ égal à 8, la teneur en carbone résiduel est encore plus élevée et atteint  $0,84 \pm 0,01$  %mass. Cette observation peut être associée à celle de Crossey, qui rapporte un fort ralentissement de la dégradation de l'oxalate lors de l'augmentation du pH de la solution [8].

**Tableau 5 : Teneurs en carbone déterminées dans les échantillons préparés par conversion hydrothermale de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 250^\circ\text{C}$  ;  $t = 24\text{h}$ ) à différents pH initiaux**

pH initial	1	2	5	8
C (%mass.)	$0,40 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,01$

Quelle que soit la quantité de carbone mesurée, une caractérisation des échantillons par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (Annexe 1.6), a permis de confirmer la présence de carbone dans les échantillons sous forme de carbonates, très probablement à l'état amorphe (**Figure 32**). En effet, tous les spectres présentent deux bandes d'absorption aux alentours de  $1520$  et  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , associées à la vibration antisymétrique des liaisons C-O [23]. La présence de carbonates à la suite de la décomposition hydrothermale des groupes oxalate n'est pas surprenante, en raison des intermédiaires de réaction carbonate ou oxocarbonate déjà signalés lors de la décomposition thermique des oxalates d'actinide [5], [24], [25]. Cependant, il faut noter que malgré d'importantes variations de la teneur en carbone entre  $\text{pH} = 1$  et  $\text{pH} = 8$ , le

volume de maille n'apparaît que légèrement affecté : si la présence d'impuretés semble impacter les caractéristiques structurales des échantillons d'oxydes, c'est alors principalement indépendant de leur quantité dans la gamme 0,3-0,9%mass. Il est à noter également la présence d'une bande d'absorption à  $1600\text{ cm}^{-1}$ , associée à la vibration de cisaillement des molécules d'eau, confirmant la présence d'eau au sein des échantillons.

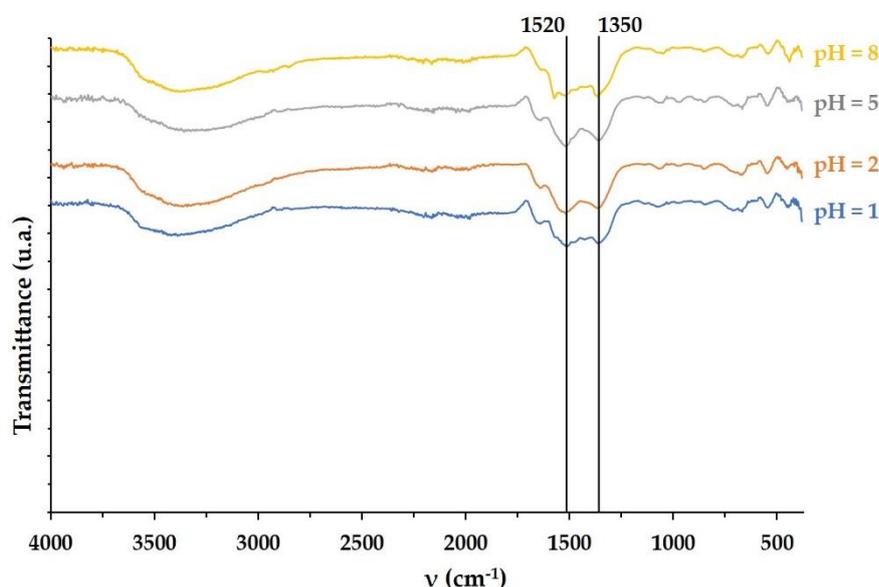


Figure 32 : Spectres FTIR des échantillons obtenus à partir de la conversion hydrothermale de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à  $T = 250^\circ\text{C}$  pendant 24 heures à différents pH. Vibrations antisymétriques des liaisons C-O à  $1520$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$

## 4.2 Caractérisation Morphologique

Outre la formation d'échantillons de dioxyde de thorium (à partir de  $\text{pH} \geq 1$ ), l'augmentation du pH initial a également conduit à modifier la morphologie des poudres. En effet, comme le montre la **Figure 33**, l'oxalate de thorium précipité

présente initialement la morphologie classique de type plaquette largement décrite dans la littérature pour les oxalates d'An(IV) [26]–[29]. En revanche, les échantillons de dioxyde de thorium obtenus après traitement hydrothermal adoptent systématiquement une forme tendant vers la sphère. À pH = 1 et 2, la morphologie pourrait être décrite comme ressemblant à des litchis, c'est-à-dire des sphères creuses ouvertes (**Figure 33** : pH = 1, 2 ou 5), de moins de 500 nm de diamètre. Ces objets correspondent à des agrégats de cristallites nanométriques. À des valeurs de pH plus élevées, de plus grands agrégats de 1 à 2,5  $\mu\text{m}$  de diamètre, présentant une forme sphérique, sont formés. Pour des pH basiques, comme à pH = 8, les poudres d'oxydes de thorium sont essentiellement constituées de cristallites nanométriques agrégées ne présentant pas de morphologie particulière. Plusieurs auteurs, parmi lesquels Tyrpekl *et al.*, ont déjà montré des modifications dans la morphologie de l'oxalate de thorium grâce à la variation des conditions de précipitation (concentration en cations, pH de départ, température...). Dans ces conditions, les particules d'oxalate de thorium adoptent des morphologies allant des plaquettes aux cubes ou aux formes sphéroïdes puis sont transformées par conversion thermique en oxyde, en subissant une conversion pseudomorphe [26], [27], [30]. En revanche, peu d'auteurs ont déjà décrit la préparation en une étape d'échantillons de dioxyde de thorium à morphologie contrôlée à partir de la conversion hydrothermale de précurseurs de type carboxylates. En particulier, Balice *et al.* ont rapporté la formation d'agrégats sphériques de nanocristallites de  $\text{ThO}_2$  d'environ 6-7 nm [18], [31]. Une telle morphologie sphérique est probablement induite par la présence de molécules organiques résiduelles adsorbées sur les surfaces des cristallites. Des processus similaires ont également été signalés récemment par Clavier *et al.* en partant de l'aspartate de thorium [16] ou d'uranium(IV) [32].

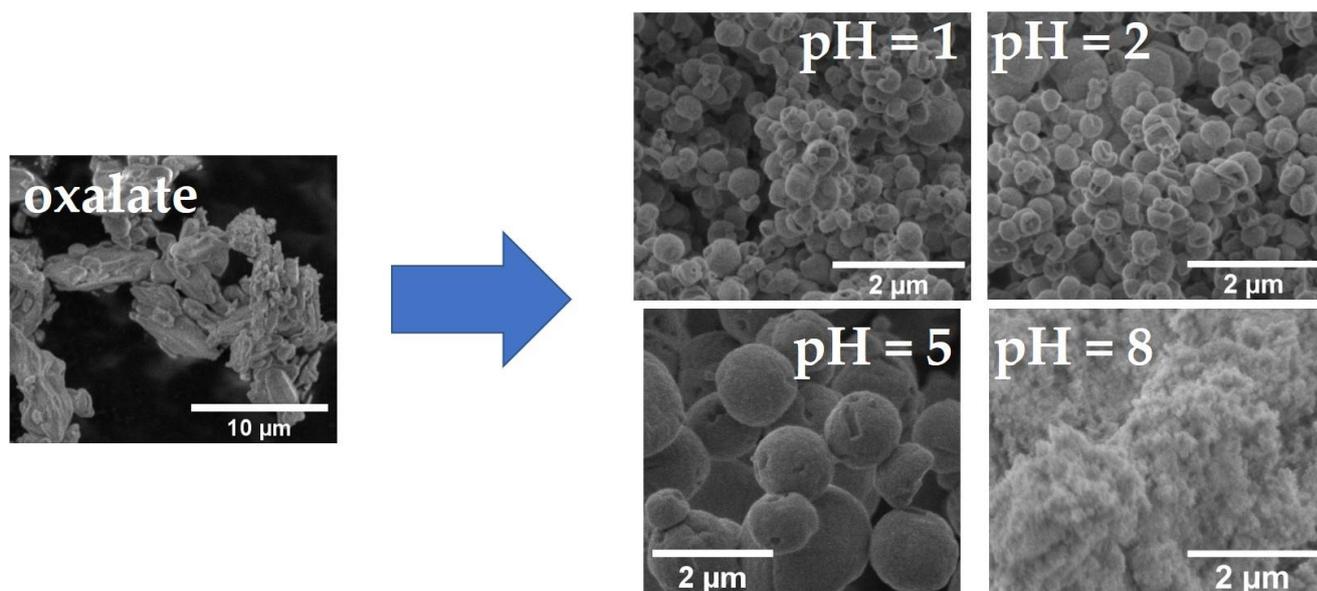


Figure 33 : Images MEB d'un oxalate de thorium et de quatre dioxydes de thorium synthétisés dans des conditions hydrothermales de pH = 1 à pH = 8.

## 5 Effet de la Durée du Traitement Hydrothermal

L'impact de la durée du traitement hydrothermal sur les propriétés physico-chimiques des échantillons de dioxyde de thorium préparés par conversion hydrothermale de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a ensuite été étudié. Dans ce but, la température a été maintenue à  $250^\circ\text{C}$  tandis que la valeur de pH initiale a été fixée à 5. De telles conditions conduisent en effet à des échantillons  $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  bien cristallisés et présentant une morphologie sphérique, qui peut être considérée en première approche comme étant la plus adaptée au frittage des poudres. Lors de cette série d'expériences, la durée de traitement hydrothermal varie ainsi de 1 à 48 heures.

### 5.1 Impact Structural

Toutes les poudres obtenues dans de telles conditions sont cristallines comme l'illustrent les diagrammes DRX rapportés sur la **Figure 34**. Cependant, si seuls les pics DRX caractéristiques de  $\text{ThO}_2$  sont observés entre 5 et 48 heures de traitement hydrothermal [12], le solide collecté après 1 heure de traitement hydrothermal est toujours constitué d'oxalate de thorium. Néanmoins, l'oxalate  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  initial évolue vers le composé hexagonal  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  récemment reporté par Blanchard *et al.* [33]. Cette transformation provient de la basification du milieu réactionnel par ajout d'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$ , et du traitement thermique supplémentaire. Cependant, il est probable que le réacteur n'ait pas atteint l'équilibre thermique en si peu de temps, de sorte que la température moyenne du milieu réactionnel ait été inférieure à  $250^\circ\text{C}$ .

D'après les travaux rapportés par Crossey sur l'énergie d'activation de la décomposition de l'oxalate organique ( $E_A = 207 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), cette dernière devrait être totale à  $200^\circ\text{C}$  après environ 40h. En supposant que l'énergie d'activation reste

constante jusqu'à 250°C, on peut déterminer la constante cinétique associée à la décomposition de l'oxalate, supposée comme étant une réaction de premier ordre [8]. De tels calculs conduisent à un temps de demi-réaction d'environ 1,5 minutes à pH = 5. Sur cette base, la décomposition devrait donc être considérée comme terminée après 10 périodes, soit 15 minutes, ce qui correspond à 99,9% du produit ayant réagi. Cependant dans notre cas, l'oxalate de thorium est toujours présent après une heure de traitement, ce qui indique que la décomposition est incomplète et certainement que le réacteur n'a pas atteint la température fixée de 250°C. Le thorium, non présent dans les travaux de Crossey, peut également ralentir la décomposition de l'oxalate dans nos conditions.

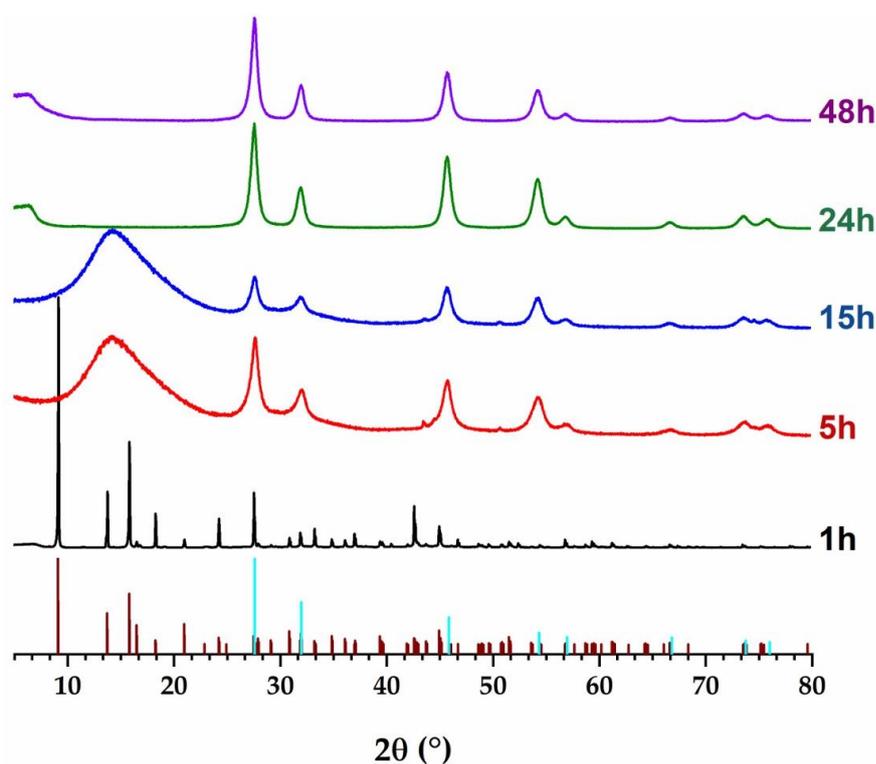


Figure 34 : Evolution des diagrammes DRX obtenus pour des échantillons préparés par conversion hydrothermale de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de 1h à 48h ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$ ).  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  a été obtenu après 1h et  $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  après 5 h à 48 h. Références de  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (marron) [7] et  $\text{ThO}_2$  (bleu) [4].

Par la suite, les affinements de Rietveld des données DRX (**Figure 35**) ont révélé de légères différences entre les échantillons de dioxyde de thorium formés après 5 à 48 heures de traitement hydrothermal. Le plus grand volume de maille de  $177,55 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$  est obtenu après 5 heures de chauffage, puis il diminue jusqu'à une valeur de  $176,80 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$  après 24 heures. Plus généralement, les échantillons préparés après 24 et 48 heures de traitement hydrothermal semblent présenter les valeurs les plus proches de la valeur de référence de  $175,4 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$  [12], ce qui pourrait être lié à une meilleure cristallisation du dioxyde de thorium. Cette hypothèse est confirmée en considérant la taille des cristallites, qui s'avère plus grande pour les poudres préparées après 24 ou 48 heures (10 – 14 nm) que pour celles obtenues après seulement 5 et 15 heures de traitement hydrothermal (6 - 8 nm). Dans les deux cas, ces valeurs restent toutefois en bon accord avec celles rapportées par Popa *et al.* pour un processus similaire de conversion hydrothermale à 250°C pendant 3 à 18 heures (6 - 7 nm) [17], [18]. De plus, malgré quelques légères différences dans la taille moyenne des cristallites, la morphologie des échantillons d'oxydes consiste toujours en des agrégats sphériques, en bon accord avec les résultats rapportés dans la section précédente 4.2.

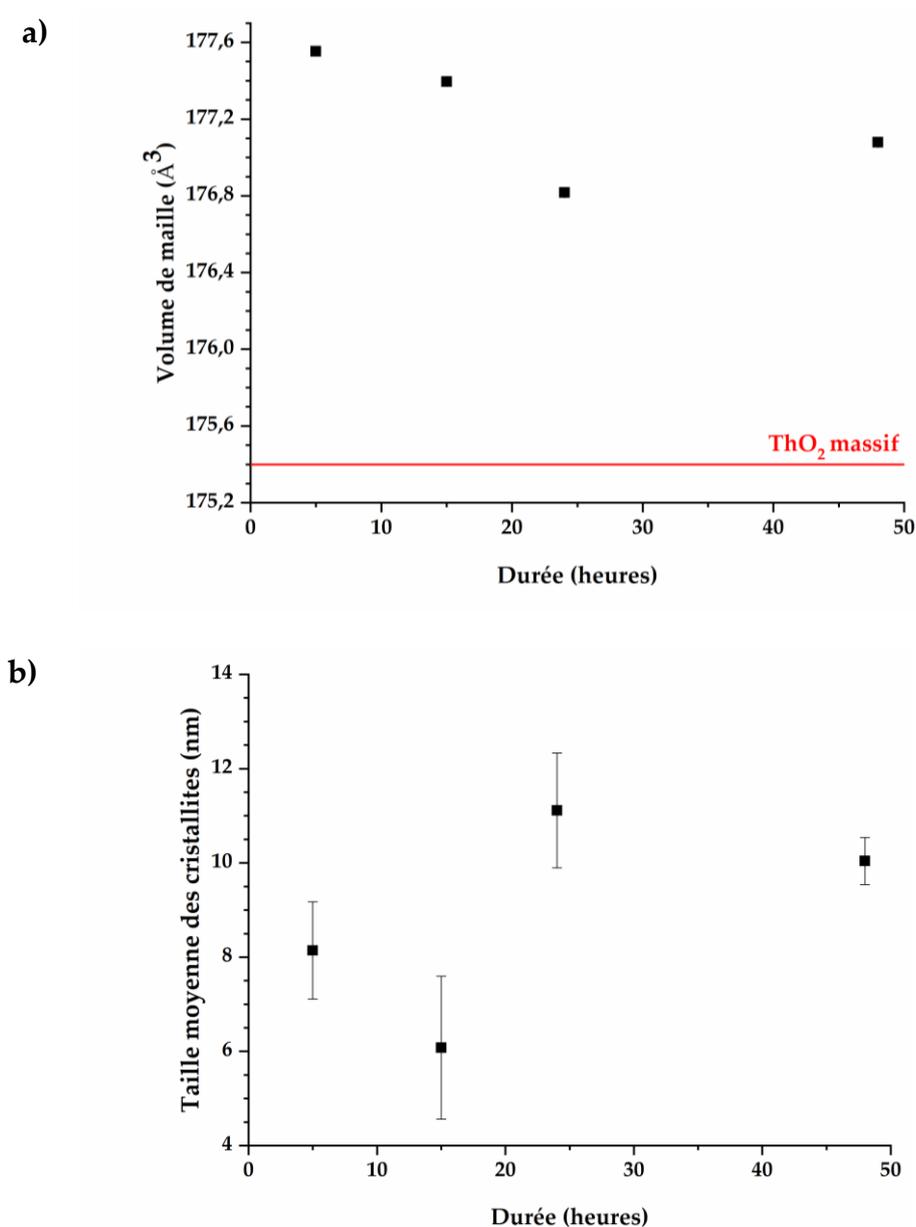


Figure 35 : Evolution du volume de maille (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) des échantillons de  $\text{ThO}_2, n\text{H}_2\text{O}$  au cours de la conversion hydrothermale de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$  de 5 à 48 heures ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$ ). L'erreur standard pour le volume de maille est  $\pm 0,01 \text{\AA}^3$ .

## 5.2 Caractérisation des Impuretés Présentes au sein des Echantillons en Fonction de la Durée de Traitement

La présence d'impuretés dans les poudres a ensuite été évaluée, notamment afin de déterminer les quantités de carbone résiduel et d'eau provenant de la dégradation hydrothermale de la fraction organique du précurseur, puis du vieillissement de  $\text{Th}(\text{OH})_4$  en oxyde. En accord avec les résultats de DRX qui montrent la formation de l'oxalate de thorium-ammonium, l'échantillon obtenu après 1 heure de traitement hydrothermal présente la quantité de carbone la plus élevée ( $11,10 \pm 0,02$  %mass., *i.e.*  $73,31 \pm 0,02$  %at.) (**Tableau 6**). La formation de dioxyde de thorium observée au-delà de 5 heures de traitement conduit en revanche à une chute de la quantité de carbone résiduel ( $0,65 \pm 0,01$  %mass.).

**Tableau 6 :** Teneurs en carbone et en eau déterminée dans les échantillons préparés par conversion hydrothermale de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$ ) pour différentes durées de traitement.

Durée (heures)	Perte de masse totale à $1000^\circ\text{C}$ (%)	C (%mass.)	C (%at.)	H <sub>2</sub> O (%mass.)	H <sub>2</sub> O (mol. par Th)
1	$48,78 \pm 0,05$	$11,10 \pm 0,02$	$73,31 \pm 0,02$	$8,26 \pm 0,05$	$4,70 \pm 0,01$
5	$4,83 \pm 0,05$	$0,65 \pm 0,01$	$12,57 \pm 0,01$	$4,18 \pm 0,05$	$0,64 \pm 0,01$
15	$4,00 \pm 0,05$	$0,38 \pm 0,02$	$7,70 \pm 0,02$	$3,62 \pm 0,05$	$0,55 \pm 0,01$
24	$2,66 \pm 0,05$	$0,36 \pm 0,02$	$7,27 \pm 0,02$	$2,30 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,01$
48	$3,17 \pm 0,05$	$0,28 \pm 0,02$	$5,88 \pm 0,02$	$2,89 \pm 0,05$	$0,44 \pm 0,01$

Néanmoins, des analyses FTIR complémentaires ont révélé que les bandes de vibrations caractéristiques des groupes oxalates sont encore détectées dans l'échantillon formé après 5h de traitement hydrothermal (**Figure 36**). En effet, le mode

$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$  autour de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , ainsi que le doublet  $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$  à  $1310$  et  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspondent aux bandes de vibrations les plus intenses observées pour l'échantillon  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  formé après 1h de traitement hydrothermal, sont toujours visibles, bien que moins intenses. Ces signaux disparaissent ensuite lors de l'augmentation de la durée du traitement hydrothermal, en corrélation avec la quantité de carbone résiduel. Ce dernier atteint  $0,28 \pm 0,02 \%$  mass. après 48 heures. À ce stade, les espèces carbonatées ou le carbone amorphe provenant de la décomposition des oxalates pourraient rester piégés entre les cristallites ou même partiellement substitués dans la structure du dioxyde de thorium. De plus, ces quantités sont en bon accord avec celles rapportées pour les échantillons de  $\text{ThO}_2$  préparés par conversion hydrothermale de précurseurs carboxylate [16] mais restent plus de 10 fois plus élevées que celles rapportées pour les oxydes issus de la conversion thermique d'oxalate sous atmosphère oxydante [22], [28].

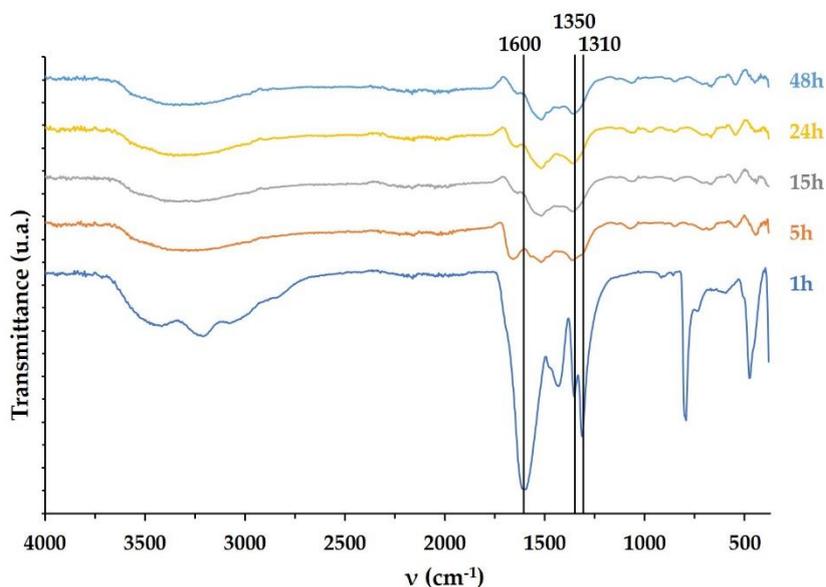
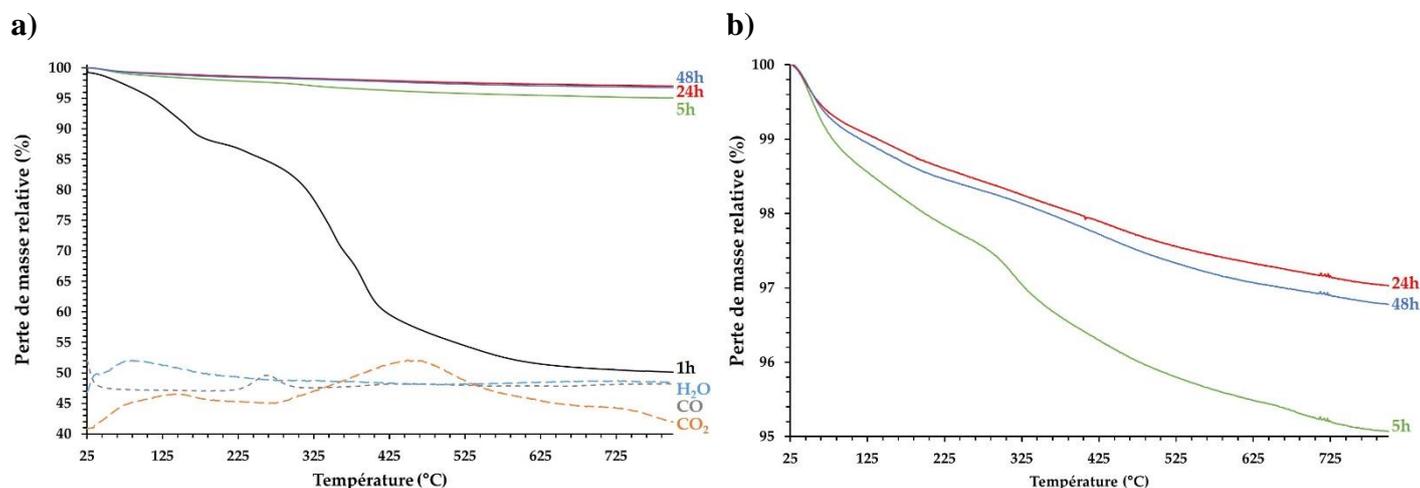


Figure 36 : Spectres FTIR des échantillons obtenus à partir de la conversion hydrothermale de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à  $T = 250^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 5$  pendant 1 à 24 heures.  $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$  à  $1600\text{cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$   $1310$  et  $1350 \text{ cm}^{-1}$ .

De plus, des expériences thermogravimétriques (Annexe 1.7) ont été réalisées sous air afin de déterminer la teneur en eau des oxydes et de suivre l'élimination du carbone résiduel (**Figure 37**). Comme attendu, l'oxalate de thorium recueilli après 1 heure de traitement hydrothermal présente la perte de masse relative la plus élevée. Sur la base d'analyses par spectrométrie de masse des gaz émis lors de la combustion et la littérature sur l'homologue d'uranium  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5,0,7\text{H}_2\text{O}$  [27], la première perte de masse commençant à 25°C et se poursuivant jusqu'à 200°C est attribuée à la déshydratation de l'échantillon et au départ de l'ammonium. Elle est suivie entre 250°C et 600°C, par une seconde perte de masse associée à la décomposition des fractions oxalate qui libère un mélange de CO et de CO<sub>2</sub>. La perte de masse finale atteint environ 50%, ce qui est en bon accord avec la précipitation initiale de  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5,n\text{H}_2\text{O}$ , bien que le taux d'hydratation déterminé ici ( $n \approx 5$ ) s'avère plus élevé que celui reporté dans la littérature [25], [33].



**Figure 37 :** Analyses TG d'échantillons  $\text{ThO}_2, n\text{H}_2\text{O}$  synthétisés en conditions hydrothermales (250°C, pH = 5) après 1h, 5h, 24h et 48h avec analyses par spectroscopie de masse associées des gaz émis pour l'échantillon préparé après 1h ( $\text{H}_2\text{O}$ :  $m/z = 18$  – ligne pointillée bleue claire ;  $\text{CO}_2$ :  $m/z = 44$  – ligne pointillée orange ;  $\text{CO}$  :  $m/z = 28$  – ligne pointillée violette) (a). Zoom des courbes obtenues pendant 5h, 24h et 48h (b).

Pour des durées plus longues de traitement hydrothermal, la perte de masse totale observée est beaucoup plus faible et atteint entre 2,5% et 5% en masse. Cependant, l'échantillon préparé après 5 heures présente toujours le comportement de dégradation en deux étapes décrit précédemment pour l'oxalate de thorium. Ceci pourrait indiquer que même si elles ne sont pas détectées par DRX, des traces de molécules organiques pourraient être incluses dans cet échantillon. De plus, compte tenu de la quantité de carbone résiduel dans l'échantillon et de la perte de masse totale mesurée, le taux d'hydratation est estimé à  $0,64 \pm 0,01$  H<sub>2</sub>O par mole de ThO<sub>2</sub>. Cette valeur diminue ensuite lors de l'allongement de la durée du traitement hydrothermal (24h et 48h) à environ  $0,40 \pm 0,01$  H<sub>2</sub>O par mole de ThO<sub>2</sub>. Il convient de noter que ces valeurs sont en bon accord avec les taux d'hydratation généralement rapportés dans la littérature (*i.e.* 0 - 2 H<sub>2</sub>O) pour les échantillons de dioxyde de thorium provenant du vieillissement des hydroxydes, qui est le processus le plus probable conduisant à la formation de ThO<sub>2</sub> suite à la décomposition de l'oxalate de thorium [37].

## 6 Impact de la Température de Traitement à pH = 5

Les expériences précédentes nous ont conduit à fixer le pH initial à 5 et la durée du traitement hydrothermal à  $t = 24\text{h}$ , ce qui a permis de préparer des poudres cristallisées de  $\text{ThO}_2, n\text{H}_2\text{O}$  avec les plus faibles quantités d'impuretés (*i.e.* le carbone et l'eau) possibles. La dernière série d'expériences est donc consacrée à l'optimisation de la température de synthèse nécessaire à la conversion directe de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{ThO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ . Comme discuté précédemment, une attention particulière est portée sur la quantité résiduelle de carbone ou d'eau dans les échantillons et sur la variation du volume de maille qui est jusqu'à présent demeuré supérieur à la valeur de référence de  $\text{ThO}_2$ . Avec cet objectif, la conversion hydrothermale de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$  a été réalisée pour des températures variant entre  $180^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$ .

### 6.1 Caractérisation Structurale

Toutes les poudres préparées dans les conditions évoquées ci-dessus sont cristallines mais présentent des structures différentes (**Figure 38**). À  $180^\circ\text{C}$ , la poudre présente les raies DRX de  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5, 1,5\text{H}_2\text{O}$  alors qu'à  $200^\circ\text{C}$ , des pics supplémentaires mettant en évidence la formation de  $\text{ThO}_2, n\text{H}_2\text{O}$  sont identifiés à  $28^\circ$ ,  $32^\circ$ ,  $46^\circ$  et  $54^\circ$  (2 $\theta$ ). Ces premières observations montrent que l'augmentation de pH à 5 a permis de stabiliser l'oxalate de thorium à plus haute température, soit  $180^\circ\text{C}$  (oxalate pur) ou  $200^\circ\text{C}$  (oxalate et oxyde) alors qu'elle n'était que de  $170^\circ\text{C}$  à  $\text{pH} < 0,5$ .  $\text{ThO}_2, n\text{H}_2\text{O}$  est en revanche obtenu en tant que phase pure par conversion hydrothermale de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$  à  $\text{pH} = 5$  entre  $220^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$ . Il faut noter que cette gamme de températures est plus étendue que celle rapportée par Popa *et al.* qui n'ont obtenu du  $\text{ThO}_2$  pur qu'à  $250^\circ\text{C}$  [18].

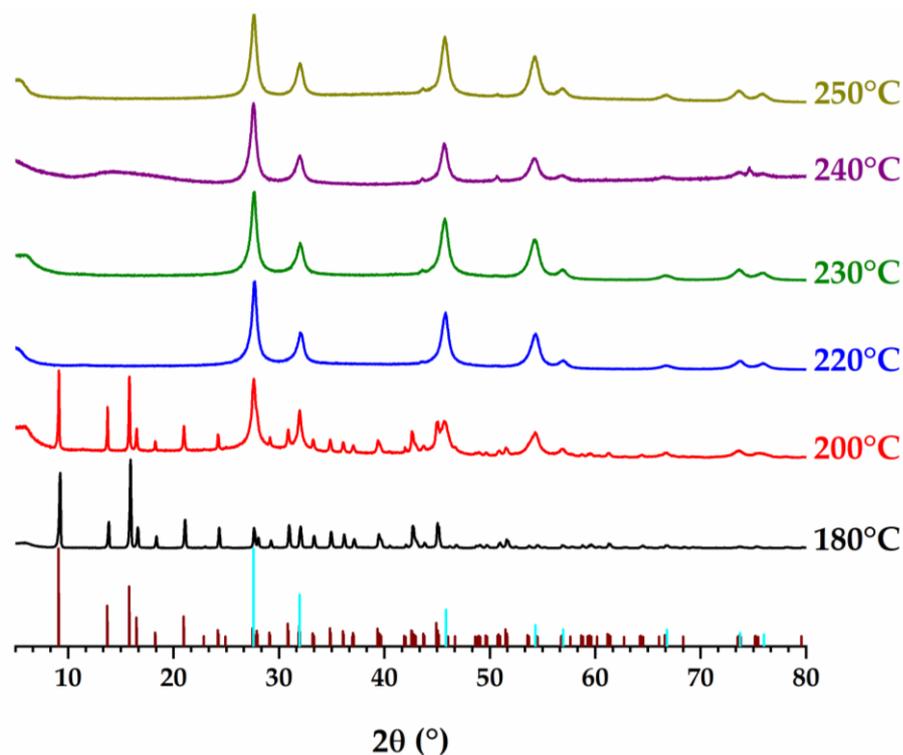


Figure 38 : Diagrammes DRX obtenus après traitement hydrothermal de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2,2\text{H}_2\text{O}$  à différentes températures pendant 24h et pour pH = 5. Résultats obtenus pour 180°C :  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2,2\text{H}_2\text{O}$ , pour 200°C :  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2,2\text{H}_2\text{O} + \text{ThO}_2,n\text{H}_2\text{O}$  et pour 220°C-250°C :  $\text{ThO}_2,n\text{H}_2\text{O}$ . Références de  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5,1,5\text{H}_2\text{O}$  (marron) [7] et  $\text{ThO}_2$  (bleu) [4].

Ensuite, le volume de maille et la taille moyenne des cristallites ont été déterminés par des affinements de Rietveld (Figure 39). Le volume de maille diminue avec la température de synthèse jusqu'à atteindre  $176,8 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$  à 250°C, valeur qui demeure supérieure à celle de référence rapportée pour un échantillon de  $\text{ThO}_2$  massif [12]. La présence d'impuretés telles que le carbone résiduel ou des molécules d'eau piégées dans la structure, ainsi que le caractère nanométrique de nos échantillons (taille moyenne des cristallites proche de 10 nm) pourraient expliquer cette valeur. En effet, sur la base de cette valeur, le volume de maille déterminé dans ce travail apparaît en très bon accord avec les données récemment rapportées par Plakhova *et al.* lors de

son étude liant la taille nanométrique de  $\text{ThO}_2$  à une augmentation du volume de maille.[17]

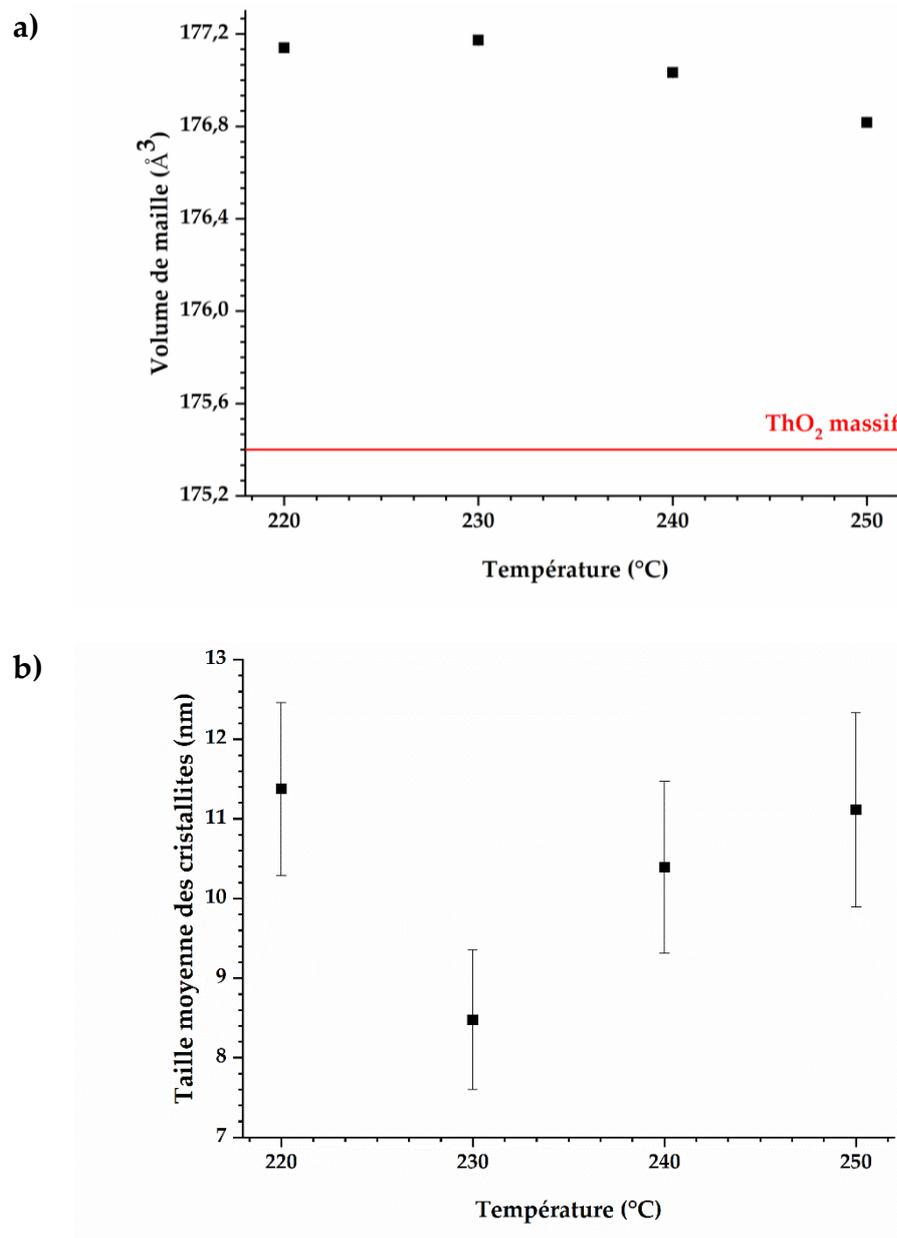


Figure 39 : Variation du volume de maille (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) en fonction de la température du traitement hydrothermal (pH = 5, t = 24h). L'erreur standard pour le volume de maille est  $\pm 0,01 \text{\AA}^3$ .

Parallèlement, les teneurs en carbone et en eau des échantillons d'oxyde ont été déterminées (**Tableau 7**). La teneur en carbone atteint 0,8 - 1 %mass. pour les dioxydes de thorium préparés à 220°C et 230°C. Comme cela a été démontré précédemment pour des échantillons préparés pour de courtes durées de traitement, de telles quantités de carbone étaient associées à la présence de groupes oxalate restants dans les échantillons. Ces derniers ont été mis en évidence sur les spectres FTIR par la présence d'une bande intense  $\nu_{as}(\text{CO})$  autour de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , et du doublet  $\nu_s(\text{CO})$  à  $1310$  et  $1350 \text{ cm}^{-1}$  (**Figure 40**). La teneur en carbone est ensuite divisée par 2 lors de l'augmentation de la température jusqu'à 240°C et 250°C ( $0,40 \pm 0,02$  %mass. et  $0,36 \pm 0,02$  %mass., respectivement). Simultanément, la teneur en eau atteint une valeur minimale de  $0,35 \pm 0,01$  mole de  $\text{H}_2\text{O}$  par mole de  $\text{ThO}_2$  à 250°C. Le carbone provenant de la décomposition de l'oxalate n'est pas totalement éliminé par le processus hydrothermal et reste partiellement piégé dans la structure du dioxyde de thorium final ou dans les agrégats de nanocristallites.

**Tableau 7 :** Teneurs en carbone et en eau déterminées dans les échantillons préparés par conversion hydrothermale de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $t = 24\text{h}$ ,  $\text{pH} = 5$ ) pour différentes températures de synthèse.

Température (°C)	Perte de masse totale à 1000°C (%)	C (%mass.)	H <sub>2</sub> O (%mass.)	H <sub>2</sub> O (mol. par Th)
220	/	$0,80 \pm 0,01$	/	/
230	/	$0,95 \pm 0,01$	/	/
240	$3,38 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,02$	$2,98 \pm 0,05$	$0,45 \pm 0,01$
250	$2,66 \pm 0,05$	$0,36 \pm 0,02$	$2,30 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,01$

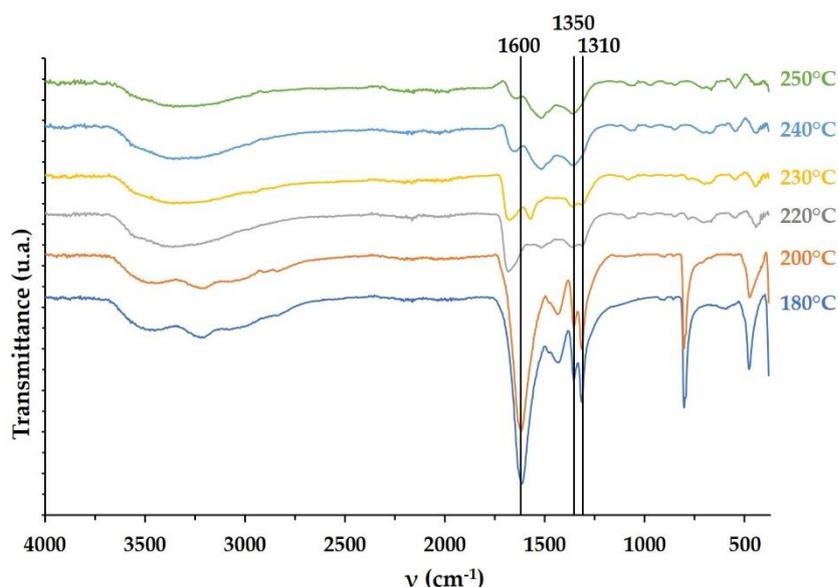


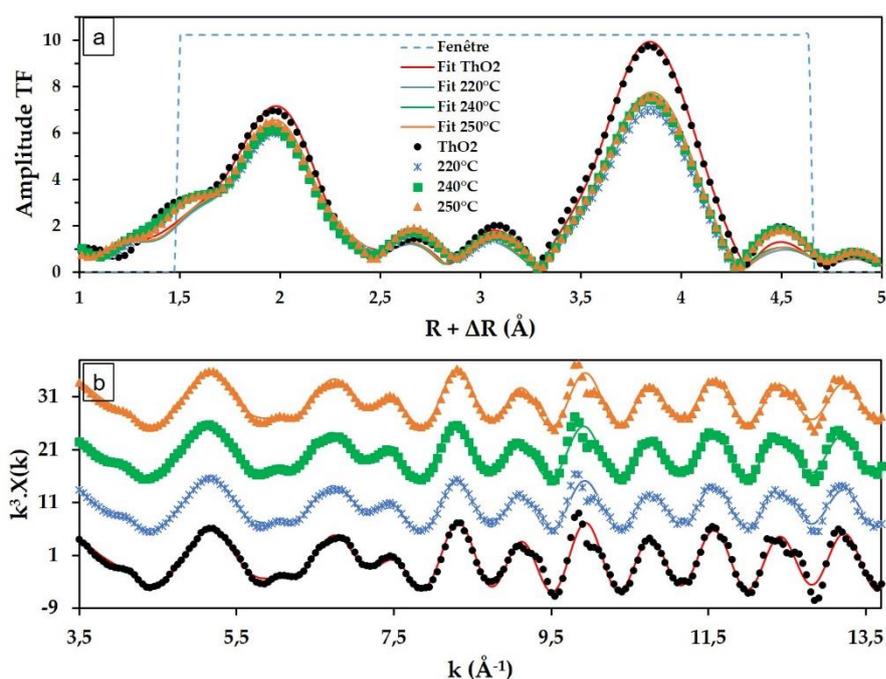
Figure 40 : Spectres FTIR des échantillons obtenus à partir de la conversion hydrothermale de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entre 180°C et 250°C à  $\text{pH} = 5$  pendant 24 heures.  $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$  à  $1600\text{cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$  1310 et  $1350\text{cm}^{-1}$ .

## 6.2 Caractérisation de l'Environnement Local du Thorium par EXAFS

Afin d'évaluer l'impact de ces impuretés sur la structure de  $\text{ThO}_2$ , et de mieux comprendre la localisation du carbone dans l'échantillon, une étude EXAFS complémentaire (Annexe 1.9.2) a été réalisée pour caractériser l'environnement local du cation thorium au sein de la structure des échantillons préparés à différentes températures (220°C, 240°C et 250°C).

Un échantillon de référence issu de la conversion thermique de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à 1000°C pendant 2 heures sous air a été sélectionné. Les transformées de Fourier (TF) des données EXAFS collectées à partir des échantillons d'oxyde préparés par conversion hydrothermale du précurseur oxalate sont comparées avec un échantillon

ThO<sub>2</sub> de référence dans la **Figure 41**. Le premier pic à environ 2Å correspond à la distance apparente de la première sphère de coordination Th-O<sub>1</sub> tandis que le deuxième pic à environ 4Å est principalement dû à la première sphère de coordination Th-Th avec une petite contribution de la seconde sphère Th-O<sub>2</sub>. La principale différence entre la référence et nos échantillons semble être l'amplitude de la TF, qui est liée au nombre de coordination et/ou au désordre (facteur de Debye-Waller  $\sigma^2$ ). Le premier pic de la sphère Th-O<sub>1</sub> est proche de celui de la référence ThO<sub>2</sub> tandis que le deuxième pic des sphères Th-Th et Th-O<sub>2</sub> semble être plus impacté par le traitement hydrothermal avec une différence plus importante entre les échantillons et la référence. Les résultats des affinements sont donnés dans le **Tableau 8**.



**Figure 41 :** Transformées de Fourier (a) des données EXAFS au seuil L<sub>III</sub> du thorium pondérées par  $k^3$ , (b) pour chaque échantillon au seuil L<sub>III</sub> du thorium, incluant les meilleurs affinements. La fenêtre indique les limites de l'affinement. La fenêtre de la TF a été prise sur la plage de  $k$  de 3,5 et 13,7 Å<sup>-1</sup> et multipliée par  $k^3$ .

**Tableau 8 : Résultats obtenus pour le meilleur affinement pour les trois premières sphères de coordination obtenues au seuil  $L_{III}$  du thorium.**

Température de Traitement Hydrothermal	Facteur R	$\Delta E_0$ (eV)	Première sphère			Seconde sphère			Troisième sphère		
			Th-O <sub>1</sub>			Th-Th			Th-O <sub>2</sub>		
			N	R (Å)	$\sigma^2$ $\times 10^3$ (Å <sup>2</sup> )	N	R (Å)	$\sigma^2$ $\times 10^3$ (Å <sup>2</sup> )	N	R (Å)	$\sigma^2$ $\times 10^3$ (Å <sup>2</sup> )
Données DRX			8	2,4263		12	3,9621		24	4,6459	
Référence ThO <sub>2</sub>	0,005	5.3(9)	8	2,429(4)	9(1)	12	3,959(3)	4,8(6)	24	4,65(2)	11(4)
220°C	0,008	5(1)	7,6(3)	2,429(4)	10(4)	9,6(6)	3,958(4)	5,4(9)	15(4)	4,67(3)	12(9)
240°C	0,008	3(1)	7,7(3)	2,430(5)	9(1)	9,9(6)	3,959(4)	5,2(9)	18(4)	4,67(3)	13(9)
250°C	0,007	5(1)	7,9(3)	2,429(5)	9(1)	10,8(6)	3,958(4)	5,5(8)	20(4)	4,66(2)	13(7)

Aucune variation n'est observée pour le facteur de Debye-Waller  $\sigma^2$  lié à l'agitation thermique au sein de la structure et au désordre structural. En effet, sa valeur est proche de celle reportée pour des échantillons de ThO<sub>2</sub> massif [38], [39], confirmant la bonne cristallinité de nos échantillons et l'absence de quantités importantes de défauts structuraux. Pour la première sphère Th-O<sub>1</sub>, les conditions de synthèse des échantillons n'ont pas d'impact significatif. En effet, le nombre de coordination N est systématiquement proche de 8, tandis que la distance interatomique se trouve en très bon accord avec celle de la référence ThO<sub>2</sub>. Pour la deuxième sphère Th-Th, la distance interatomique n'est pas modifiée par le processus hydrothermal alors que le nombre de coordination est impacté par la température du traitement hydrothermal. En effet, N est voisin de 10-11 au lieu de 12. Cette valeur inférieure s'explique par la taille nanométrique de nos échantillons où la surface est prédominante par rapport au cœur, conduisant à un nombre moyen de voisins inférieur à celui observé dans un échantillon de ThO<sub>2</sub> massif. A titre d'exemple, un simple calcul (Annexe 2) prenant en compte la maille cubique de ThO<sub>2</sub> et basé sur la taille moyenne des cristallites (*i.e.* environ 10 nm) montre que 50 à 60% des atomes de

thorium de l'échantillon (en considérant deux couches d'atomes de thorium) sont localisés en surface. Une observation similaire est faite pour la troisième sphère Th-O<sub>2</sub>, toutes les valeurs N déterminées étant significativement inférieures à celle de la référence ThO<sub>2</sub> [40], ce qui confirme une fois de plus la nanostructuration des échantillons pulvérulents. De plus, N augmente avec la température de traitement hydrothermal, indiquant que la taille des nanocristallites augmente, ce qui est en bon accord avec la variation de la taille des cristallites déterminée par affinement de Rietveld des données DRX, et avec la diminution du volume de maille (**Figure 39**). Cette croissance cristalline n'a toujours pas d'impact sur la structure cristallographique puisque les distances interatomiques et les facteurs de Debye-Waller restent proches de leurs valeurs de référence dans ThO<sub>2</sub>. La première sphère Th-O<sub>1</sub> correspond clairement à celle d'un ThO<sub>2</sub> cristallin sans aucune modification du signal EXAFS. En raison des teneurs mesurées dans nos échantillons (typiquement de l'ordre de 0,5-1 %mass., soit 3-7 %at.), les espèces résiduelles de carbone ne sont alors pas principalement situées à l'intérieur de la structure cristalline de ThO<sub>2</sub>, même si l'insertion de très faibles quantités de carbone dans le réseau de type fluorine ne peut être exclue. Corrélativement, le carbone résiduel et les molécules d'eau sont plus susceptibles d'être adsorbées sur la surface des cristallites nanométriques, où elles peuvent générer un effet de traction sur le réseau cristallin, comme récemment proposé par Plakhova *et al.* [17]. Par conséquent, le résidu de matière organique est probablement présent sous une forme amorphe sans aucune orientation spécifique, mais avec un désordre important qui n'a aucun impact au-delà la première sphère de coordination du thorium.

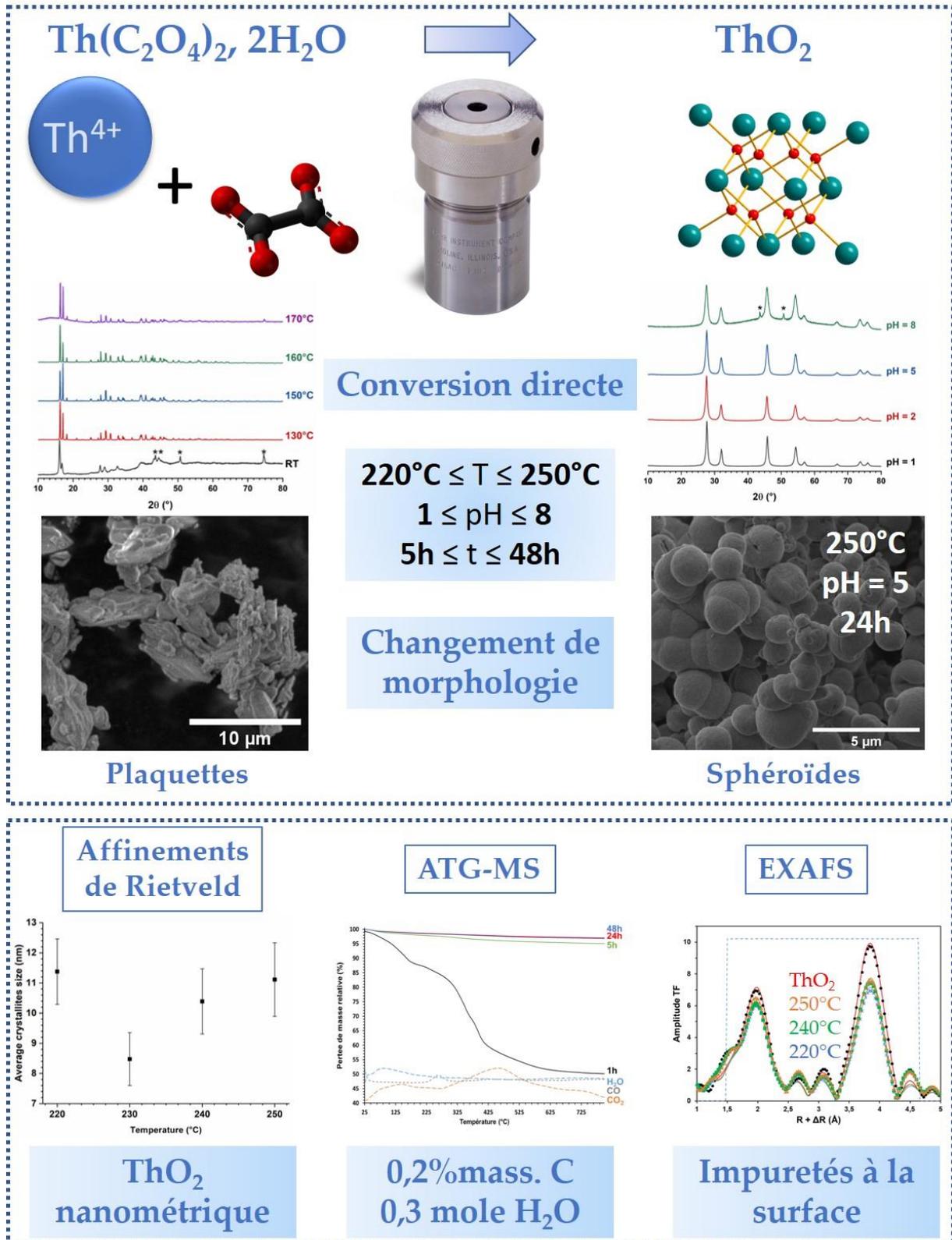
## 7 Conclusion et Résumé

*L'étude multiparamétrique de la conversion hydrothermale de l'oxalate de thorium,  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en  $\text{ThO}_2$  nous a permis de tracer quelques lignes directrices pour la préparation d'échantillons cristallins d'oxyde présentant des quantités minimales de carbone et d'eau. Premièrement, comme la formation de  $\text{ThO}_2$  semble s'opérer par l'hydrolyse de  $\text{Th}^{4+}$ , des valeurs de pH généralement supérieures à 1 doivent être prises en compte afin de récupérer quantitativement une phase solide. En outre, la durée et la température minimales du traitement hydrothermal sont respectivement de 5 heures et de 220°C.*

*Malgré ces conditions, des quantités significatives de carbone et d'eau demeurent présentes au sein des échantillons préparés, généralement dans la gamme de 0,2 à 0,3% mass. et environ 0,3 mole par mole de  $\text{ThO}_2$ , respectivement. Une analyse approfondie utilisant la spectroscopie EXAFS a été mise en place pour déterminer l'influence de ces impuretés sur la structure de l'oxyde produit. Cette analyse a systématiquement montré que les distances moyennes Th-O et Th-Th n'étaient pas modifiées pour toutes les conditions de conversion testées, c'est-à-dire indépendamment de la quantité de carbone. Dans le même temps, la diminution du nombre de coordination dans la deuxième sphère pour les basses températures de conversion a mis en évidence le caractère nanocristallin des échantillons pulvérulents. Le carbone résiduel semble donc être piégé entre des cristallites élémentaires de taille nanométrique, plutôt que d'être substitué directement dans le réseau. En conséquence, il génère probablement un effet de traction sur le réseau, ce qui peut expliquer le volume de maille déterminé par DRX, légèrement au-dessus des valeurs habituellement rapportées dans la littérature pour  $\text{ThO}_2$  massif. La présence de carbone à la surface des cristallites élémentaires pourrait également expliquer leur tendance à former des agrégats sphériques, car la matière organique adsorbée favorise généralement l'autoassemblage.*

*Le système thorium n'étant pas sensible aux phénomènes d'oxydo-réduction, l'oxyde final obtenu dans les conditions hydrothermales étudiées ne pouvait être que  $\text{ThO}_2$ . Cependant, il serait intéressant d'étudier le comportement dans des conditions hydrothermales similaires d'un autre actinide tel que l'uranium(IV) afin d'observer le résultat notamment en matière de composition et de morphologie en fonction du rapport O/M.*

## Fiche résumé



## Références

- [1] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 24, n° 12, p. 1026-1040, **1985**.
- [2] J. Martinez, N. Clavier, A. Mesbah, F. Audubert, X. F. Le Goff, N. Vigier, et N. Dacheux, *J. Nucl. Mater.*, vol. 462, p. 173-181, **2015**.
- [3] D. J. Dzimitrowicz, P. J. Wiseman, et D. Cherns, *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 103, n° 1, p. 170-177, **1985**.
- [4] N. Clavier, N. Hingant, M. Rivenet, S. Obbade, N. Dacheux, N. Barré, et F. Abraham, *Inorg. Chem.*, vol. 49, n° 4, p. 1921-1931, **2010**.
- [5] S. Dash, R. Krishnan, M. Kamruddin, A. K. Tyagi, et B. Raj, *J. Nucl. Mater.*, vol. 295, n° 2, p. 281-289, **2001**.
- [6] W. W. Wendlandt, T. D. George, et G. R. Horton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 17, n° 3, p. 273-280, **1961**.
- [7] M. Idiri, T. Le Bihan, S. Heathman, et J. Rebizant, *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 1, p. 014113, **2004**.
- [8] L. J. Crossey, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 55, n° 6, p. 1515-1527, **1991**.
- [9] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, et M. H. Rand, *OECD NEA.*, vol. 5, **2003**.
- [10] D. Langmuir et J. S. Herman, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 44, n° 11, p. 1753-1766, **1980**.
- [11] N. Clavier, Y. Cherkaski, J. Martinez, S. Costis, T. Cordara, F. Audubert, L. Brissonneau, et N. Dacheux, *ChemPhysChem*, vol. 18, n° 19, p. 2666-2674, **2017**.
- [12] S. Hubert, J. Purans, G. Heisbourg, P. Moisy, et N. Dacheux, *Inorg. Chem.*, vol. 45, n° 10, p. 3887-3894, **2006**.
- [13] E. Bentouhami, G. M. Bouet, J. Meullemeestre, F. Vierling, et M. A. Khan, *C. R. Chim.*, vol. 7, n° 5, p. 537-545, **2004**.
- [14] L. R. Morss, N. M. Edelstein, et J. Fuger, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer Science & Business Media, **2007**.
- [15] O. Walter, K. Popa, et O. D. Blanco, *Open Chem.*, vol. 14, n° 1, p. 170-174, **2016**.
- [16] N. Clavier, J. Maynadié, A. Mesbah, J. Hidalgo, R. Lauwerier, G. I. Nkou Bouala, S. Parrès-Maynadié, D. Meyer, N. Dacheux, et R. Podor, *J. Nucl. Mater.*, vol. 487, p. 331-342, **2017**.
- [17] T. V. Plakhova, A. Yu. Romanchuk, D. V. Likhosherstova, A. E. Baranchikov, P. V. Dorovatovskii, R. D. Svetogorov, T. B. Shatalova, T. B. Egorova, A. L. Trigub,

- K. O. Kvashnina, V. K. Ivanov, et S. N. Kalmykov, *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, n° 37, p. 23167-23176, **2019**.
- [18] K. Popa, O. Walter, O. Dieste Blanco, A. Guiot, D. Bouëxière, J.-Y. Colle, L. Martel, M. Naji, et D. Manara, *CrystEngComm*, vol. 20, n° 32, p. 4614-4622, **2018**.
- [19] L. Bonato, M. Viro, T. Dumas, A. Mesbah, E. Dalodière, O. D. Blanco, T. Wiss, X. L. Goff, M. Odorico, D. Prieur, A. Rossberg, L. Venault, N. Dacheux, P. Moisy, et S. I. Nikitenko, *Nanoscale Advances*, vol. 2, n° 1, p. 214-224, **2020**.
- [20] P. M. Diehm, P. Ágoston, K. Albe, *ChemPhysChem*, vol. 13, n° 10, p. 2443-2454, **2012**.
- [21] J. Belle et R. M. Berman, DOE/NE--0060, **1984**.
- [22] P. Balakrishna, B. P. Varma, T. S. Krishnan, T. R. R. Mohan, et P. Ramakrishnan, *J. Nucl. Mater.*, vol. 160, n° 1, p. 88-94, **1988**.
- [23] S. Dash, A. Singh, P. K. Ajikumar, H. Subramanian, M. Rajalakshmi, A. K. Tyagi, A. K. Arora, S. V. Narasimhan, et B. Raj, *J. Nucl. Mater.*, vol. 303, n° 2, p. 156-168, **2002**.
- [24] N. Vigier, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, et F. Abraham, *J. Alloy. Compd*, vol. 444-445, p. 594-597, **2007**.
- [25] L. Desfougeres, É. Welcomme, M. Ollivier, P. M. Martin, J. Hennuyer, M. O. J. Y. Hunault, R. Podor, N. Clavier, et L. Favergeon, *Inorg. Chem.*, vol. 59, n° 12, p. 8589-8602, **2020**.
- [26] G. D. White, L. A. Bray, et P. E. Hart, *J. Nucl. Mater.*, vol. 96, n° 3, p. 305-313, **1981**.
- [27] V. Tyrpekl, J.-F. Vigier, D. Manara, T. Wiss, O. Dieste Blanco, et J. Somers, *J. Nucl. Mater.*, vol. 460, p. 200-208, **2015**.
- [28] J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier, et N. Dacheux, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, n° 16, p. 4535-4546, **2015**.
- [29] R. M. Orr, H. E. Sims, et R. J. Taylor, *J. Nucl. Mater.*, vol. 465, p. 756-773, **2015**.
- [30] V. Tyrpekl, M. Beliš, T. Wangle, J. Vleugels, et M. Verwerft, *J. Nucl. Mater.*, vol. 493, p. 255-263, **2017**.
- [31] L. Balice, D. Bouëxière, M. Cologna, A. Cambriani, J.-F. Vigier, E. De Bona, G. D. Sorarù, C. Kübel, O. Walter, et K. Popa, *J. Nucl. Mater.*, vol. 498, p. 307-313, **2018**.
- [32] V. Trillaud, J. Maynadié, J. Manaud, J. Hidalgo, D. Meyer, R. Podor, N. Dacheux, et N. Clavier, *CrystEngComm*, vol. 20, n° 48, p. 7749-7760, **2018**.
- [33] F. Blanchard, M. Rivenet, N. Vigier, I. Hablot, S. Grandjean, et F. Abraham, *Crys. Growth Des.*, vol. 18, n° 8, p. 4593-4601, **2018**.

- [34] R. Bressat, B. Claudel, et Y. Trambouze, *J. Chim. Phys.*, vol. 60, p. 1265-1269, **1963**.
- [35] R. Beckett et M. E. Winfield, *Aust. J. Chem.*, vol. 4, n° 4, p. 644-650, **1951**.
- [36] E. Oktay et A. Yayli, *J. Nucl. Mater.*, vol. 288, n° 1, p. 76-82, **2001**.
- [37] V. Neck et J. I. Kim, *Radiochim. Acta*, vol. 89, n° 1, p. 1-16, **2001**.
- [38] L. A. Bertolo et M. M. Shukla, *Phys. Status Solidi B*, vol. 77, n° 2, p. 433-439, **1976**.
- [39] T. C. Pandya, P. R. Vyas, C. V. Pandya, et V. B. Gohil, *Czech. J. Phys.*, vol. 51, n° 1, p. 49-58, **2001**.
- [40] I. Llorens, P. L. Solari, B. Sitaud, R. Bes, S. Cammelli, H. Hermange, G. Othmane, S. Safi, P. Moisy, S. Wahu, C. Bresson, M. L. Schlegel, D. Menut, J.-L. Bechade, P. Martin, J.-L. Hazemann, O. Proux, et C. Den Auwer, *Radiochim. Acta*, vol. 102, n° 11, p. 957-972, **2014**.

Chapitre III :

Conversion Hydrothermale Directe  
d'un Oxalate d'Uranium(IV) en  
Oxyde d'Uranium

**Résultats extraits de la publication :**

J. Manaud, J. Maynadié, A. Mesbah, M. O. J. Y. Hunault, P. M. Martin, M. Zunino, D. Meyer, N. Dacheux, et N. Clavier, *Inorg. Chem.*, vol. 59, n° 5, p. 3260-3273, **2020**.



## 1 Introduction

La précipitation oxalique couplée à des conditions hydrothermales, choisie comme méthode de référence pour ce travail, a été appliquée à la synthèse d'oxyde de thorium dans le chapitre précédent. Les résultats ont montré que cette méthode permet d'obtenir directement  $\text{ThO}_2$  cristallisé à l'échelle nanométrique avec une proportion non négligeable de carbone résiduel piégé à la surface des cristallites.

Dans ce chapitre, cette méthode de synthèse va être appliquée à la conversion de l'oxalate d'uranium(IV). Ce système étant sensible aux phénomènes d'oxydo-réduction, une attention particulière sera portée au degré d'oxydation de l'uranium au sein des poudres synthétisées. Pour cela, une caractérisation par HERFD-XANES (High-Energy Resolution Fluorescence Detected – X-ray Absorption Near Edge Structure) sera réalisée sur plusieurs échantillons issus de conditions opératoires variées.

L'influence de la température du traitement hydrothermal, du pH de la solution initiale après la précipitation oxalique ainsi que de la durée du traitement hydrothermal sera étudiée et comparée avec les résultats obtenus pour le dioxyde de thorium. Des caractérisations structurales et morphologiques seront bien évidemment réalisées, tout comme la détermination du taux d'impuretés résiduelles au sein de l'oxyde à l'issue de la synthèse.

## 2 Préparation des Echantillons à base d'Uranium(IV)

Une solution chlorhydrique d'uranium(IV) a été préparée par dissolution de copeaux d'uranium métallique dans de l'acide chlorhydrique concentré. Les copeaux ont d'abord été lavés avec du dichlorométhane, de l'acétone et de l'eau, décapés dans une solution HCl 2M dans le but d'éliminer les traces possibles d'oxydes passivant la surface puis finalement dissous dans une solution HCl 6M. Une concentration élevée en chlorures permet en effet de stabiliser l'état d'oxydation tétravalent de l'uranium en solution aqueuse pendant plusieurs mois [1]. La concentration en uranium de la solution finale a été mesurée par ICP-AES à  $0,68 \pm 0,01$  M.

Tous les échantillons étudiés dans ce chapitre ont été préparés via la précipitation d'un oxalate d'uranium(IV) suivie de sa conversion en oxyde dans des conditions hydrothermales considérées comme « douces » ( $T \leq 250^\circ\text{C}$ ). La précipitation initiale est obtenue par mélange d'environ 0,5 mmol d'uranium tétravalent en milieu chlorhydrique avec 1,0 mmol d'acide oxalique 0,5M. Le mélange des réactifs conduit quasi instantanément à la formation d'un précipité verdâtre. Le pH de la solution initiale est généralement inférieur à 0,5 et a été ajusté si nécessaire par ajout de  $\text{NH}_4\text{OH}$  dilué (3,5 M) ou HCl (0,5 M). Ensuite, l'ensemble du mélange initial (phase solide et surnageant) est transféré dans un autoclave Parr. Pour toutes les conditions de synthèse testées, le volume de la solution est ajusté à 15mL afin de supprimer tout biais dû à des différences de pression autogène pendant le traitement thermique.

Le réacteur est finalement fermé puis chauffé entre 130 et 250°C pendant 1 à 48 heures. L'autoclave est refroidi naturellement avant la récupération du précipité final. Ce dernier est séparé par centrifugation à 14000 rpm, lavé deux fois à l'eau désionisée et deux fois avec de l'éthanol et enfin séché une nuit à 90°C à l'étuve.

En parallèle, le surnageant, à l'issue du traitement hydrothermal, est analysé par scintillation liquide  $\alpha$  PERALS (Photo-Electron Rejecting Alpha Liquid Scintillation)

pour déterminer la concentration résiduelle en uranium et calculer le rendement de conversion (Annexe 1.2). Le protocole d'extraction décrit par Dacheux *et al.* [2] repose sur l'utilisation de Alphaex® comme phase d'extraction (contenant l'acide di-2-éthylhexylphosphorique (HDEHP) comme molécule extractante et le 2-(4-biphénylyl)-6-phénylbenzoxazole (PBBO) comme molécule scintillante).

### 3 Effets de la Température sur la Conversion Hydrothermale de l'Oxalate d'Uranium(IV)

Les effets de la température du traitement hydrothermal sur les propriétés physico-chimiques des poudres préparées ont été étudiés entre 130 et 250°C. Dans cette optique, la durée du traitement hydrothermal a été arbitrairement fixée à 24 heures et le pH du milieu réactionnel est resté libre et est donc systématiquement fortement acide (*i.e.* pH < 1). De plus, un échantillon n'ayant pas subi de traitement hydrothermal a été préparé et est considéré comme la référence obtenue à température ambiante.

#### 3.1 Détermination de la Température de Conversion

Les échantillons obtenus après traitement hydrothermal entre 130 et 250°C ont d'abord été caractérisés par DRX sur poudre (**Figure 42**). L'échantillon de référence préparé sans traitement hydrothermal confirme la formation de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ . En effet, le diagramme DRX collecté présente les raies (bâtonnets sur la **Figure 42a**) caractéristiques de la structure monoclinique (groupe d'espace C2/c) reportée par Clavier *et al.* [3]. L'obtention de la forme dihydratée de l'oxalate d'uranium(IV), en lieu et place du composé hexahydraté  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  [4], est ici due à l'étape de séchage à 90°C qui a lieu à la fin du protocole de synthèse [5], [6].

Comme on peut le voir sur la **Figure 42**, la phase  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  demeure stable lors des traitements hydrothermaux opérés jusqu'à 170°C. Cependant, de légères modifications, notamment dans les intensités des pics, sont visibles et peuvent être dues à des temps d'attente différents entre la synthèse et l'analyse de ces échantillons. Plus spécialement, il est à noter à 170°C l'apparition de raies supplémentaires proches de 17, 29 et 34°. Une telle transformation est sûrement due à la déshydratation partielle

de l'oxalate. Aucune donnée n'étant disponible dans la littérature pour les composés  $U(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$  avec  $n < 2$ , l'identification de la nouvelle phase a été réalisée à partir des travaux de Dash *et al.* sur les oxalates de thorium [7]. Les signaux supplémentaires ont alors été attribués à l'apparition d'une phase oxalate monohydratée de formule  $U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ . Cette phase conserve la structure orthorhombique de l'oxalate dihydraté mais présente une légère contraction de volume.

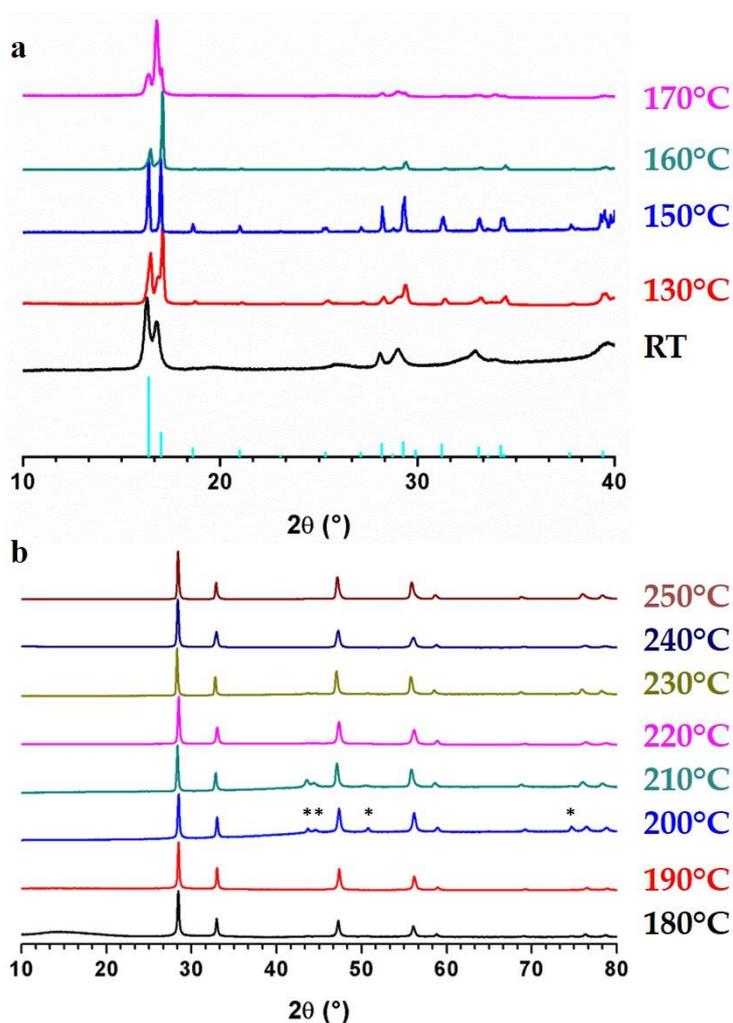
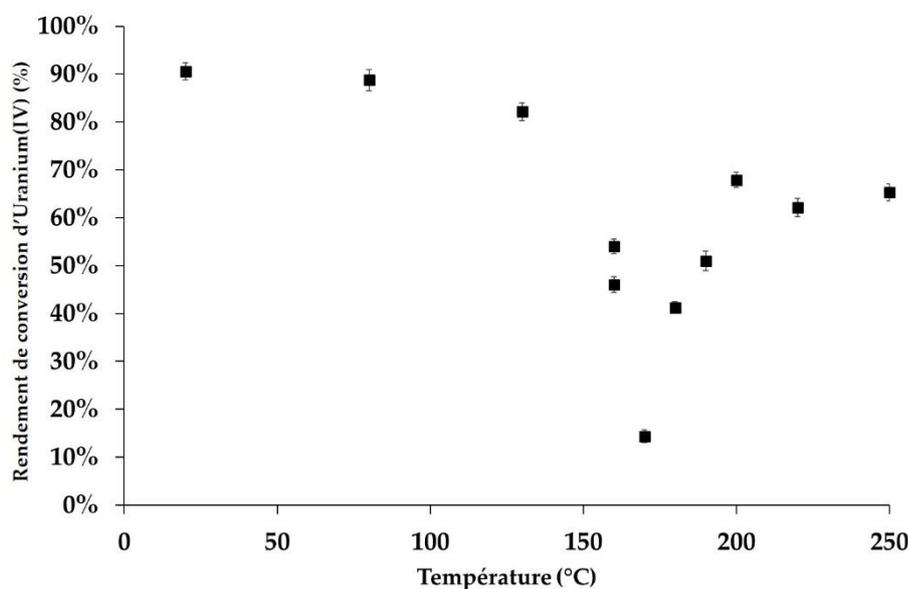


Figure 42 : Diagrammes DRX obtenus après traitement hydrothermal de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  pendant 24h à : a) RT (Température ambiante) - 170°C, b) 180°C - 250°C. Référence de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  (bâtonnets bleus). \* : signal attribué au support.

En revanche, tous les échantillons préparés à des températures supérieures à 180°C présentent les raies DRX caractéristiques de la structure de type fluorine de  $UO_{2+x}$  [8]. Dans nos conditions opératoires, la conversion hydrothermale de l'oxalate d'uranium(IV) en oxyde se produit donc sur une plage de température réduite, entre 170°C et 180°C. Cette observation est confirmée par la détermination du rendement de conversion (**Figure 43**). En effet, pour les plus basses températures étudiées (*i.e.* jusqu'à 130°C), le rendement de conversion reste proche de la valeur déterminée pour l'oxalate obtenu à température ambiante et peut être considéré comme quasi quantitatif, ce qui est en bon accord avec l'abondante littérature dédiée aux oxalates d'uranium [9], [10]. Le rendement de conversion chute ensuite jusqu'à seulement 15% autour de 170°C, ce qui marque la transition de l'oxalate vers l'oxyde. Cette température est également en bon accord avec la littérature, Crossey ayant reporté la décomposition des espèces moléculaires d'oxalates dans une gamme de températures allant de 180 à 230°C (*cf.* I.4.3.1) [11].



**Figure 43 :** Rendement de conversion de l'uranium(IV) déterminé par PERALS en fonction de la température de traitement hydrothermal.

Pour les plus hautes températures, le rendement de synthèse augmente progressivement entre 180°C et 200°C puis se stabilise pour atteindre environ 70%. L'uranium(IV) est ainsi partiellement précipité dans les conditions étudiées, ce qui peut être expliqué par un pH trop faible de la solution initiale (*i.e.* pH < 1). En effet, après la décomposition initiale des groupements oxalate, la formation de l'oxyde est susceptible de se produire via la formation d'hydroxydes, qui vieillissent rapidement pour former  $UO_{2+x}, nH_2O$  comme indiqué dans le chapitre précédent [12] :



L'hydrolyse de l'uranium(IV) survient ainsi à un pH plus faible (pH < 1) que celui du thorium (pH ≥ 1), ce qui est en bon accord avec les constantes d'hydrolyse qui atteignent respectivement  $\log_{10}K_0 = 46,7$  et  $54,5$  pour  $Th^{4+}$  et  $U^{4+}$  [13], [14]. Le mécanisme proposé, qui inclut la formation de  $U(OH)_4$ , est déjà décrit par plusieurs auteurs pour des précurseurs aspartate (30h à 160°C en conditions hydrothermales) et hydroxyde (1h à température ambiante) [15], [16]. Rai *et al.* ont reporté qu'une telle réaction a lieu à température ambiante pour un pH > 2 [17], tandis que la solubilité de  $UO_2$  amorphe ne subit pas de variation importante jusqu'à 300°C [18]. La formation de  $U(OH)_4$  (*i.e.* hydrolyse totale de l'ion  $U^{4+}$ ) est alors incomplète dans nos conditions expérimentales, ce qui diminue le rendement de conversion. Le pH initial de la solution apparaissant comme un paramètre crucial, une étude détaillée sera présentée dans la section 4 de ce chapitre.

## 3.2 Caractérisation des Oxydes d'Uranium en Fonction de la Température du Traitement Hydrothermal

### 3.2.1 Caractérisation Structurale

Afin de compléter la caractérisation structurale des oxydes d'uranium obtenus par conversion hydrothermale d'oxalates, des affinements de Rietveld des diagrammes DRX ont été effectués afin de déterminer les volumes de maille et les tailles moyennes de cristallite de chaque échantillon (**Figure 44**). Pour certaines conditions, plusieurs synthèses ont été réalisées afin d'évaluer la répétabilité du protocole de synthèse.

McEachern et Taylor ont montré qu'à des températures inférieures à 400°C, l'oxydation de l'uranium(IV) ne conduisait qu'à une sur-stœchiométrie limitée dans la structure fluorine du dioxyde d'uranium (généralement jusqu'à  $x = 0,05$ ) et produisait ensuite, pour  $x > 0,05$ , rapidement des mélanges complexes de  $UO_{2+x}$ ,  $U_4O_9$  voire même  $U_3O_7$  [19]. Néanmoins, les caractéristiques typiques du diagramme DRX de  $U_3O_7$  (telles que le dédoublement des raies de diffraction situées autour de 32,5 et 47 °) [20], [21] n'ont jamais été observées dans nos échantillons. Inversement, la présence de  $U_4O_9$ , qui cristallise dans une surstructure (description dans I.1.1.3) dérivée de la structure de type fluorine, ne peut pas être écartée à l'aide d'un appareil de diffraction des rayons X de laboratoire classique [20]–[22]. En effet, les pics de faible intensité qui pourraient permettre d'identifier cette surstructure ne sont pas visibles. Par conséquent, la similitude des diagrammes DRX de  $UO_{2+x}$  et  $U_4O_9$ , combinée à la résolution limitée de nos données DRX, excluent toute quantification de phase dans l'hypothèse d'un mélange  $UO_{2+x}/U_4O_9$ . A titre d'approche préliminaire, une seule structure de type fluorine, correspondant à une phase  $UO_{2+x}$  unique, a donc été considérée dans la

procédure d'affinement. Par conséquent, le paramètre de maille dérivé n'est qu'un indicateur qualitatif du degré d'oxydation.

Quelle que soit la température considérée pour la conversion de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  dans la plage 180-250°C, le volume de maille s'avère systématiquement inférieur à la valeur de référence récemment rapportée par Leinders *et al.* pour  $UO_{2,00}$  [23] (*i.e.* 163,781 Å<sup>3</sup>). Ce constat demeure valide en considérant tout l'intervalle de variation des valeurs collectées dans la littérature, allant de 163,5 à 163,8 Å<sup>3</sup> [24], [25]. De plus pour nos échantillons, certains volumes de maille sont même inférieurs à la valeur de référence reportée pour  $UO_{2,25}$  (*i.e.* 161,0 Å<sup>3</sup>) [26]–[28] qui constitue la limite supérieure de la structure de type fluorine ( $UO_{2,25}$  étant indexé dans le groupe d'espace R3c ou I-43d en fonction de la température considérée [29]). Cela indique clairement la formation d'oxydes sur-stœchiométriques. Toutefois, deux gammes de températures peuvent être distinguées en fonction de la valeur du volume de maille.

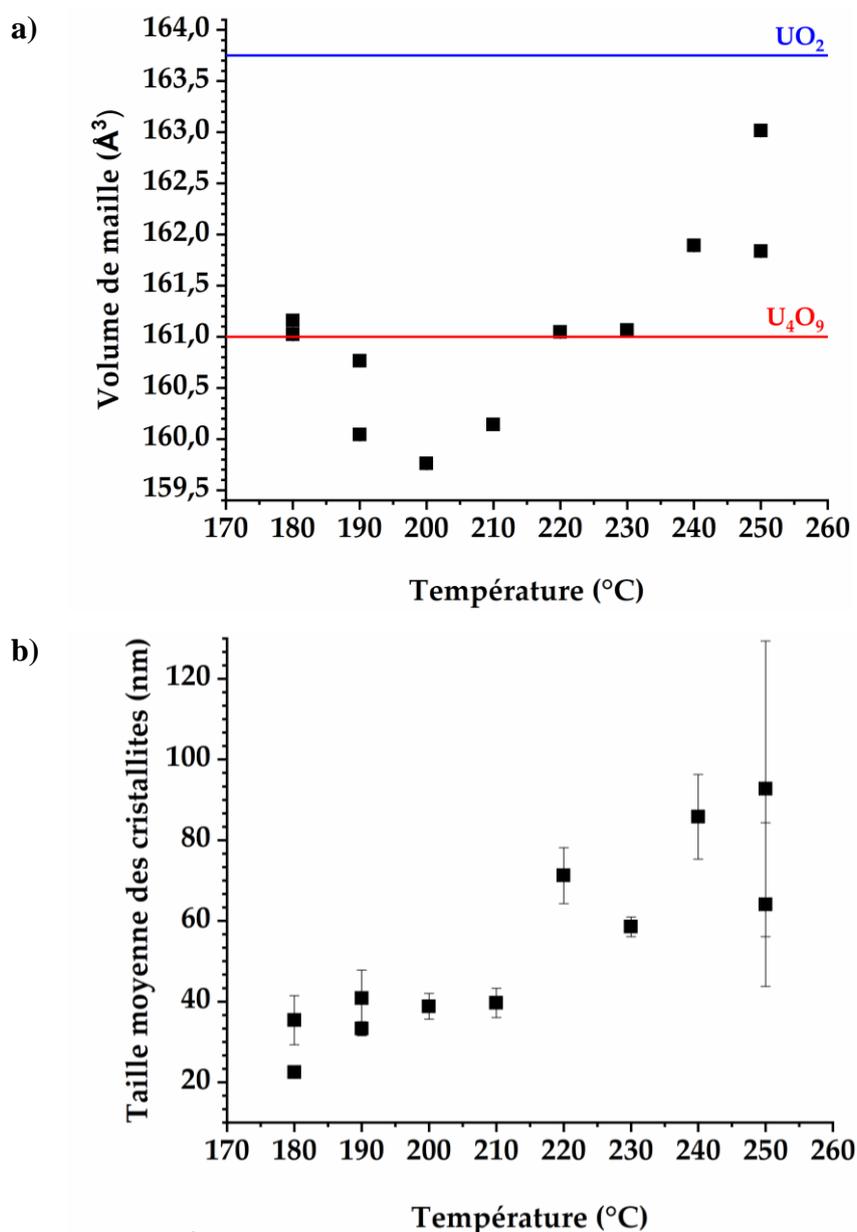


Figure 44 : Variation du volume de maille (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) d'oxyde d'uranium  $\text{UO}_{2+x}$  (considéré comme une seule structure de type fluorine) en fonction de la température de traitement hydrothermal ( $\text{pH} < 1$ ,  $t = 24\text{h}$ ).

De 180 à 210 $^{\circ}\text{C}$ , tous les traitements hydrothermaux effectués ont conduit à des volumes de maille inférieurs à la valeur limite de 161,0  $\text{\AA}^3$ , ce qui pourrait être interprété comme une forte augmentation du rapport O/U dans les échantillons. L'utilisation de conditions hydrothermales pourrait ainsi stabiliser une structure

dérivée de la fluorine pour des valeurs du rapport O/M  $\geq 0,25$ . En effet, des échantillons de  $UO_{2+x}$  de structure cubique avec  $x = 0,24 - 0,50$  ont déjà été rapportés après oxydation de  $UO_{2,00}$  submicrométrique sous air à température ambiante [19], [21], [30].

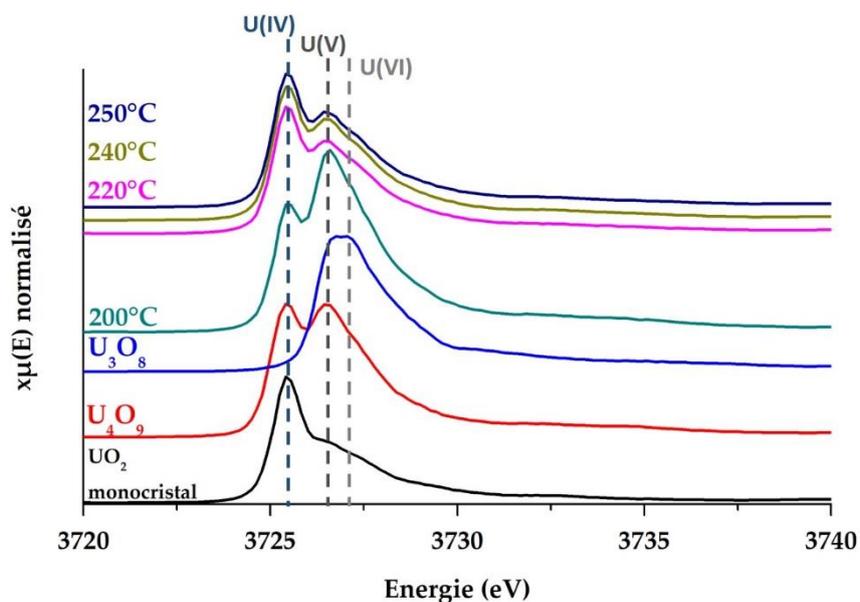
Dans la gamme 220-250°C, le volume de maille des échantillons préparés augmente, ce qui indique une diminution du rapport O/U dans les échantillons sur-stœchiométriques  $UO_{2+x}$ , ou de la quantité de  $U_4O_9$  dans les mélanges  $UO_{2+x}/U_4O_9$ . Cependant, la corrélation directe des paramètres de maille avec une valeur précise de  $x$  reste difficile dans un système aussi complexe comportant plusieurs phases. En effet, Elorrieta *et al.* [31] ont montré qu'une loi de Vegard, bien que très courante, ne pouvait pas expliquer les modifications de paramètres de maille causées par les transitions de phases entre les oxydes [20] dans une plage de stœchiométrie aussi large ( $0 < x < 0,25$ ).

De plus, la variation de la taille des cristallites (**Figure 44b**) a également été analysée. En ne considérant qu'une seule phase  $UO_{2+x}$  à la place de deux phases (*i.e.*  $UO_{2+x}$  et  $U_4O_9$ ), l'aire des pics considérés est alors doublée ce qui engendre des valeurs de taille de cristallites sous-estimées. Dans la gamme 180-210°C, la taille des cristallites demeure essentiellement constante et proche de 30-40 nm. Pour des températures plus élevées de traitement hydrothermal, des processus de croissance sont activés et conduisent à des tailles de cristallites pouvant aller jusqu'à 90 nm. Un tel comportement en deux étapes a également été observé lors de la conversion thermique entre 400°C et 1200°C d'oxalates à base d'An(IV) (5 – 50 nm) [32] ainsi que pour la croissance des nanocristaux d' $AnO_2$  (9 – 140 nm) entre 820°C et 1100°C pour des durées de 36min à 360min [33]. De plus, aucune corrélation claire n'a été établie entre la variation de la stœchiométrie des oxydes et celle de la taille des cristallites. Le rapport O/U est alors probablement un paramètre de second ordre par rapport à la température en ce qui concerne la croissance des cristallites.

Afin de préciser la stœchiométrie (*i.e.* la valeur du rapport O/U) des oxydes produits par conversion hydrothermale de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ , des expériences complémentaires par HERFD-XANES (Annexe 1.9.1) au seuil  $M_4$  de l'uranium [34] ont été réalisées sur des échantillons sélectionnés ainsi que sur les oxydes de référence  $UO_2$ ,  $U_4O_9$  et  $U_3O_8$  (**Figure 45** et **80**). Comme attendu,  $UO_2$  présente un seul pic intense à 3725,5 eV, correspondant à la contribution de U(IV), tandis que  $U_4O_9$  présente deux pics d'intensités similaires à 3725,5 eV et 3726,5 eV correspondant aux contributions de l'uranium aux degrés d'oxydation +IV et +V. Comparativement,  $U_3O_8$  présente un signal large situé autour de 3727eV qui correspond aux contributions de l'uranium aux degrés d'oxydation +V et +VI. Comme l'ont déjà démontré Leinders *et al.* [35], les différents pics sont suffisamment séparés en énergie pour permettre d'étudier avec précision les états d'oxydation de l'uranium dans nos échantillons.

Tous les spectres enregistrés sur les oxydes préparés après conversion hydrothermale de l'oxalate d'uranium (IV) entre 200 et 250°C présentent deux pics distincts, qui confirment une valence mixte U(IV)/U(V) dans ces composés. Néanmoins, l'intensité des deux pics est systématiquement inégale, ce qui exclut la simple formation de  $U_4O_9$ . De plus, il est important de noter que la présence d'entités uranyle peut être écartée dans ces échantillons en raison de l'absence de bande autour de 3733 eV [34].

Des différences significatives sont néanmoins notées entre l'échantillon obtenu à 200°C, et ceux synthétisés à des températures plus élevées. D'une part, l'échantillon préparé à 200°C présente une contribution attribuée à U(V) significativement supérieure à celle de U(IV) alors que l'on observe l'inverse pour les autres échantillons. D'autre part, on peut également distinguer une très légère bande autour de 3732 eV pouvant traduire la présence d'une quantité limitée d'U(VI) dans le système. Inversement, U(IV) est prédominant dans les échantillons obtenus à 220°C, 240°C et 250°C.



**Figure 45 :** Spectres HERFD-XANES normalisés des échantillons références et des échantillons d'oxyde obtenus après traitement hydrothermal de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  à différentes températures ( $t = 24 \text{ h}$  ;  $pH < 1$ ).

La contribution de U(IV), U(V) et U(VI) a ensuite été quantifiée en ajustant les spectres collectés à l'aide d'une combinaison linéaire des trois spectres de référence (**Tableau 9**). Pour l'échantillon préparé à 200°C, le spectre n'a été correctement affiné qu'en considérant les trois états d'oxydation de l'uranium. Au contraire, un affinement satisfaisant a été obtenu en utilisant uniquement une combinaison de  $UO_2$  et de  $U_4O_9$  pour les échantillons synthétisés entre 220 et 250°C. Avec ces résultats, le rapport O/U global dans les échantillons a été estimé à  $2,38 \pm 0,10$  à 200°C et proche de  $2,13 \pm 0,04$  dans la plage de 220-250°C. Sur la base du diagramme de phase U-O rapporté par Guéneau *et al.* [36], l'échantillon préparé à 200°C devrait alors correspondre à un mélange entre  $U_3O_7$  et  $U_3O_8$ . Néanmoins, comme mentionné précédemment, la présence de ces phases a été écartée par l'analyse DRX. Ce résultat confirme que l'utilisation de conditions hydrothermales a bien permis de stabiliser la structure cubique d' $UO_{2+x}/U_4O_9$  jusqu'à des rapports O/U plus élevés que ceux prédits par les données thermodynamiques de référence. Au contraire, les échantillons préparés à des

températures plus élevées présentent une stœchiométrie correspondant approximativement à un mélange de 60% de  $UO_{2,05}$  et 40% de  $U_4O_9$ , ce qui est en bon accord avec les diagrammes DRX enregistrés.

**Tableau 9 : Distribution des états d'oxydation de l'uranium obtenue à partir de l'ajustement par combinaison linéaire des spectres HERFD-XANES.**

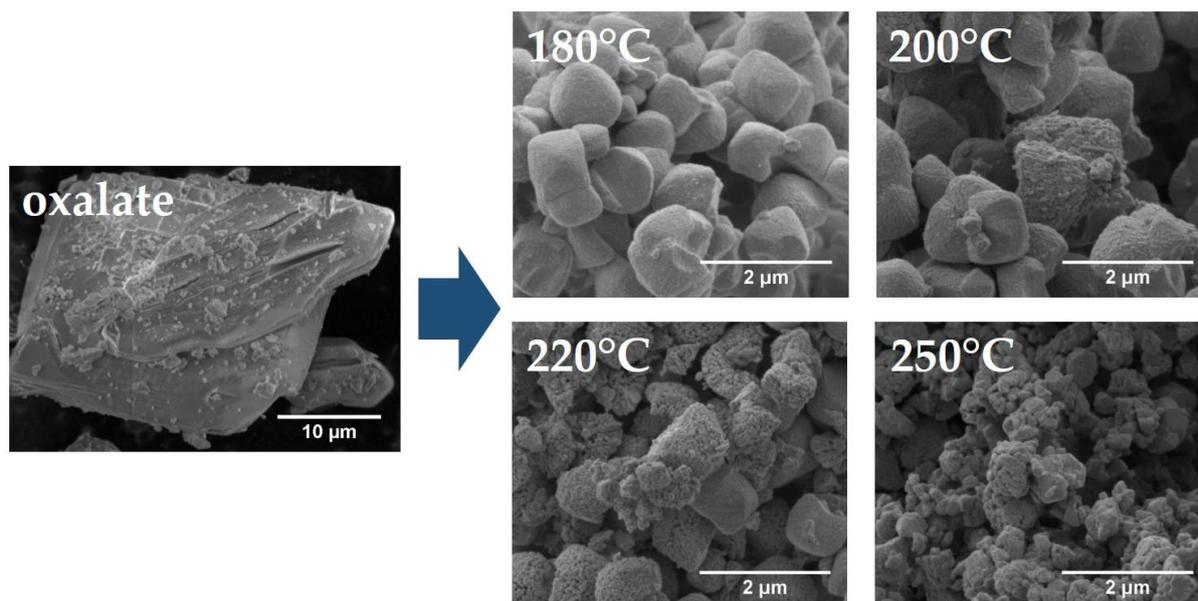
Température (°C)	U(IV) (%)	U(V) (%)	U(VI) (%)	Rapport O/U	Etat d'oxydation moyen de U
200	36,0 ± 1,8	52,5 ± 1,8	11,5 ± 0,6	2,38 ± 0,10	4,8
220	76,3 ± 1,5	23,7 ± 0,5	0	2,12 ± 0,04	4,2
240	73,8 ± 1,4	26,2 ± 0,4	0	2,13 ± 0,04	4,3
250	74,9 ± 1,1	25,1 ± 0,4	0	2,13 ± 0,03	4,3

### 3.2.2 Caractérisations Morphologique et Chimique

Les échantillons d'oxyde préparés par conversion hydrothermale de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  entre 180 et 250°C (pH < 1 ; t = 24 heures) ont ensuite été caractérisés du point de vue morphologique et chimique. Dans ce but, des images MEB ont été collectées pour des échantillons sélectionnés (**Figure 46**). Alors que les échantillons d'oxalate conservent leur forme classique de type plaquettes jusqu'à 170°C, la conversion en oxyde s'accompagne d'une modification drastique de la morphologie. En effet, dès 180°C, les poudres sont constituées par des agrégats en forme de bipyramide d'une longueur d'environ 1  $\mu$ m. Ces objets sont composés de cristallites plus petites d'environ 40 nm, comme en témoigne l'affinement des données DRX sur poudre, qui s'organisent en une microstructure fréquemment observée dans des échantillons obtenus par les méthodes hydrothermales [15], [37]. Un processus similaire d'agrégation de cristallites a été observé pour  $CeO_2$  préparé à partir de nitrate

de cérium(IV) et d'ammonium en présence d'urée à 120°C pendant 8h [38]. L'utilisation de conditions hydrothermales a donc permis de s'affranchir de la morphologie habituelle de type plaquette des oxalates d'An(IV), qui semble mal adaptée à la mise en forme et au frittage et qui est habituellement conservée en utilisant une étape de conversion thermique isomorphe. De plus, il convient de noter que cette morphologie diffère légèrement de celle rapportée par Balice *et al.* lors de la préparation d'oxydes à base d'actinides(IV) par conversion hydrothermale de précurseurs d'oxalate, qui étaient pour la plupart des poudres nanométriques [39]. Cette variation est probablement due à des différences dans les protocoles de synthèse. En effet, Balice *et al.* ont d'abord séparé le précipité d'oxalate initial du surnageant, puis l'ont versé dans un mélange d'eau déionisée et d'hydrazine pour effectuer la conversion hydrothermale. Les concentrations d'espèces organiques dans le milieu réactionnel, fréquemment décrites comme agents de mise en forme [40], étaient alors inférieures à celles utilisées dans ce travail de thèse. Par conséquent, cette concentration devait être trop faible pour favoriser l'agrégation des nanocristallites.

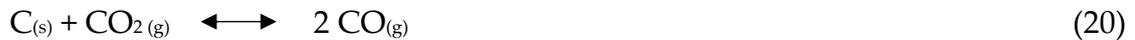
La taille et la forme des agrégats obtenus sont en outre maintenues jusqu'à 220°C, bien que la rugosité apparente augmente sensiblement. Une telle modification de la microstructure des agrégats est corrélée à l'augmentation de la taille moyenne des cristallites avec la température, comme l'ont déjà démontré les mesures DRX. En revanche, les particules obtenues à 250°C sont plus petites avec des tailles typiquement comprises entre 200 et 500 nm. Cette caractéristique est probablement liée à la cinétique de dégradation de l'oxalate. Cette dernière, accélérée par l'augmentation de la température, favorise l'apparition de particules isolées. La nucléation des particules isolées a alors lieu préférentiellement à l'agrégation.



**Figure 46 :** Images MEB d'oxydes d'uranium synthétisés par traitement hydrothermal de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $pH < 1$ ,  $t = 24h$ ) à différentes températures et comparaison avec le précurseur oxalate original.

La présence d'impuretés provenant de la dégradation hydrothermale de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  a finalement été vérifiée dans les échantillons d'oxyde. En effet, des travaux antérieurs ont montré que la présence de carbone résiduel dans les poudres d'oxyde pouvait avoir un impact négatif sur l'étape de densification, par exemple en générant un gonflement de la pastille causé par du CO piégé dans des pores fermés [41]–[43]. Les poudres ont d'abord été caractérisées grâce à un analyseur de carbone (**Tableau 10**). Après traitement hydrothermal à 180°C, la teneur en carbone résiduel dans les poudres d'oxyde atteint  $0,82 \pm 0,01$  %mass. Une quantité aussi importante pourrait indiquer que la décomposition des espèces oxalate reste incomplète, même si seuls des oxydes de type fluorine sont détectés par DRX. En effet, des groupes oxalates, très probablement à l'état amorphe, ont été mis en évidence sur les spectres FTIR des oxydes de thorium du chapitre précédent. Ces derniers pourraient être piégés soit dans la structure de l'oxyde, soit entre les cristallites formant les agrégats. Néanmoins, la teneur en carbone diminue rapidement avec la température. En effet, elle atteint  $0,12 \pm 0,02$  %mass. après traitement hydrothermal à 200°C, ce qui est inférieur à la valeur

mesurée par Martinez *et al.* dans des oxydes  $UO_{2+x}$  provenant de la conversion thermique directe de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  sous atmosphère réductrice à  $1000^\circ C$  (soit 0,2 %mass.) [41]. Au-delà de  $220^\circ C$ , la valeur devient encore plus faible et diminue d'environ un ordre de grandeur pour atteindre  $0,01 \pm 0,03$  %mass. (environ 100 ppm). Cette quantité est proche de celle généralement rapportée pour les oxydes préparés par calcination des précurseurs d'oxalate sous atmosphères oxydantes [41], [44], [45], ce qui favorise fortement l'élimination du carbone par l'équilibre de Boudouard :



De plus, elle satisfait à la norme ASTM C753 qui établit la limite supérieure (100 ppm) en carbone dans les poudres d'oxyde d'uranium de qualité nucléaire [46]. L'utilisation de conditions hydrothermales douces apparaît donc comme un moyen efficace pour éliminer les résidus carbonés au sein des échantillons et conduit à la préparation de dioxydes d'uranium très purs pour des températures de traitement supérieures à  $220^\circ C$ . Ces teneurs sont, en outre, inférieures d'au moins un ordre de grandeur à celles mesurées pour les dioxydes de thorium.

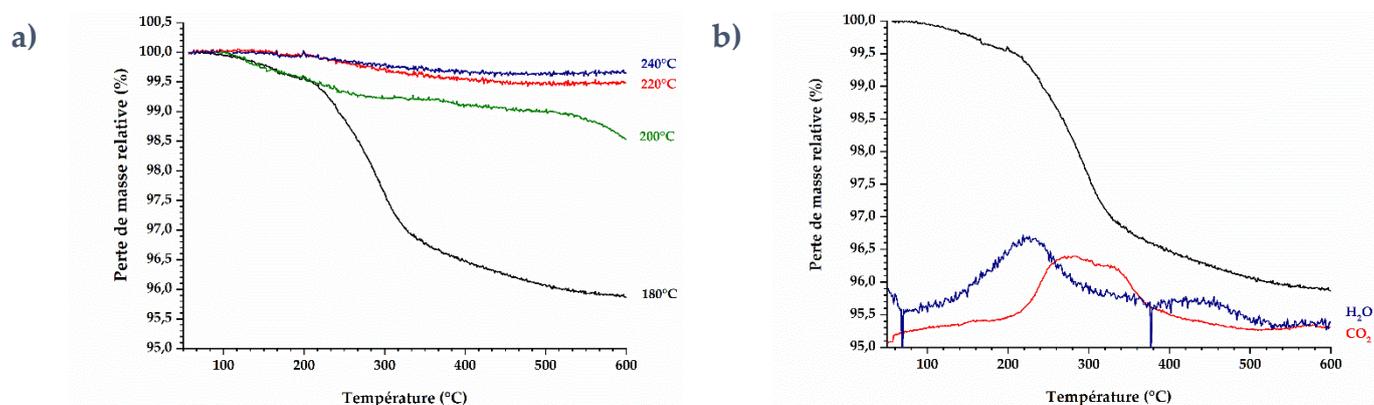
**Tableau 10 : Teneurs en carbone et en eau mesurées dans les échantillons d'oxyde d'uranium issus de la conversion hydrothermale de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  à différentes températures ( $pH < 1$ ,  $t = 24h$ ).**

T (°C)	Perte de masse totale à 1000°C (%)	C (%mass.)	H <sub>2</sub> O (%mass.)	H <sub>2</sub> O (mol. par unité)
180	5,00 ± 0,05	0,82 ± 0,01	4,18 ± 0,05	0,66 ± 0,01
200	2,75 ± 0,05	0,12 ± 0,02	2,63 ± 0,05	0,41 ± 0,01
220	0,80 ± 0,05	0,01 ± 0,03	0,79 ± 0,06	0,12 ± 0,01
240	0,50 ± 0,05	0,02 ± 0,03	0,48 ± 0,06	0,07 ± 0,01
250	0,80 ± 0,05	< 0,01	0,80 ± 0,05	0,12 ± 0,01

Par la suite, des analyses thermogravimétriques sous gaz inerte (Ar) couplées à un spectromètre de masse ont été entreprises afin de suivre l'élimination du carbone résiduel et d'évaluer la teneur en eau dans les poudres préparées (**Figure 47**). La courbe de l'échantillon préparé à 180°C présente trois pertes de masses alors que les autres échantillons n'en ont que deux. Dans tous les cas, au-delà de 350°C et jusqu'à 600°C, une perte de masse continue est enregistrée et affectée à l'élimination des molécules d'eau et des espèces carbonées résiduelles [41].

Comme prévu par les analyses carbone, l'échantillon préparé à 180°C présente la perte de masse totale la plus élevée, même si celle-ci n'est que de quelques pourcents. D'après les analyses par spectrométrie de masse, la première perte de masse entre 100°C et 200°C coïncide avec le pic le plus important du signal de H<sub>2</sub>O et peut donc être attribuée au départ des molécules d'eau. Au-dessus de 250°C et jusqu'à environ 350°C, une seconde perte de masse plus importante est observée. Elle est encore faiblement associée à la déshydratation de l'échantillon, mais correspond surtout au pic du signal de CO<sub>2</sub> et donc à l'élimination du carbone résiduel sous forme d'un mélange de CO et de CO<sub>2</sub>. Cette plage de température semble être inférieure à celle rapportée par Martinez *et al.* lors de l'étude du comportement thermique des oxydes

hydratés d'uranium(IV)-cérium(IV) [16], ce qui plaide une fois de plus pour l'élimination rapide et efficace des espèces carbonées lors du processus hydrothermal. Sur la base d'une perte de masse totale d'environ 4% et compte tenu de la contribution des espèces carbonées, le taux d'hydratation de l'échantillon s'avère alors proche de 0,7 H<sub>2</sub>O par mole de UO<sub>2+x</sub>. Cette valeur correspond bien au mécanisme proposé pour la formation des échantillons UO<sub>2+x,n</sub>H<sub>2</sub>O, basé sur l'hydrolyse de U(IV) en U(OH)<sub>4</sub> après conversion hydrothermale de U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, suivie de son vieillissement rapide en oxyde d'uranium hydraté. En effet, même si l'évolution du tétrahydroxyde d'uranium(IV) devrait conduire à une formulation de UO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, ce dernier est connu pour se déshydrater très facilement. Le nombre de molécules d'eau rapportées dans la littérature pour le dioxyde d'uranium hydraté est ainsi généralement compris entre 0 et 2 [18]. Cette déshydratation est même plus prononcée à 200°C, et conduit à 0,4 H<sub>2</sub>O par mole d'UO<sub>2+x</sub>.



**Figure 47 :** Analyses TG des échantillons de UO<sub>2+x,n</sub>H<sub>2</sub>O synthétisés par conversion hydrothermale de U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (pH < 1, t = 24h) à 180, 200, 220 et 240°C (a) associés aux analyses par spectrométrie de masse des gaz émis pour l'échantillon préparé à 180°C (b).

Pour des températures plus élevées de traitement hydrothermal, une très faible perte de masse totale, ne dépassant pas 0,7%, est observée. Comme la teneur en

carbone est négligeable dans ces conditions, la perte de masse est principalement attribuée au départ des molécules d'eau, permettant de déduire un taux d'hydratation d'environ 0,1 H<sub>2</sub>O par mole d'UO<sub>2+x</sub>. Néanmoins, il faut garder à l'esprit qu'une réduction partielle des échantillons pourrait également se produire lors du traitement thermique sous atmosphère d'argon très pure [47]. A titre d'exemple, la réduction totale de UO<sub>2,12</sub> en UO<sub>2,00</sub> représenterait dans ces conditions une perte de masse d'environ 0,7%. Comme la déshydratation de l'échantillon d'oxyde et sa réduction se déroulent probablement de manière concomitante, il est donc difficile de conclure avec précision sur le taux d'hydratation de l'échantillon. Quoiqu'il en soit, en raison de la faible valeur déterminée, ces échantillons peuvent être considérés comme étant anhydres.

## 4 Effets du pH de la Solution Initiale sur la Conversion Hydrothermale de l'Oxalate d'Uranium(IV)

### 4.1 Impact du pH sur le Rendement de Conversion

Afin d'améliorer le rendement de conversion de l'uranium et de contrôler la morphologie de la poudre finale, une deuxième étude a été consacrée aux effets du pH initial sur la conversion hydrothermale de l'oxalate d'uranium(IV). Sur la base des résultats précédents, la température du traitement hydrothermal a été fixée à 250°C, ce qui correspond aux échantillons présentant le rapport O/U le plus proche de la stoechiométrie ainsi qu'aux teneurs les plus faibles en carbone résiduel et en eau. La durée du traitement hydrothermal est restée inchangée (24 heures) tandis que le pH du mélange réactionnel initial a été fixé à différentes valeurs comprises entre 1 et 10.

Le contrôle du pH initial du milieu réactionnel a rapidement conduit à une récupération quantitative de l'uranium. En effet, les analyses PERALS réalisées sur les surnageants après traitement hydrothermal ont montré que le rendement de conversion est proche de 100% pour toutes les valeurs de  $\text{pH} \geq 1$  (**Tableau 11**). Même si Rai *et al.* ont rapporté l'hydrolyse de U(IV) uniquement pour un  $\text{pH} > 2$  à température ambiante [17], l'utilisation de conditions hydrothermales (température, pression) permet la modification des constantes d'équilibre. Ces conditions offrent donc la possibilité d'une hydrolyse complète de l'uranium tétravalent pour des pH inférieurs à ceux reportés dans les conditions normales de température et de pression.

Tableau 11 : Rendements de conversion de l'uranium(IV) en fonction du pH déterminés par analyses PERALS (T = 250°C, t = 24h).

pH	n(U) <sub>i</sub> (mol.)	n(U) <sub>sol.</sub> (mol.)	Rendement de conversion d'uranium(IV) (%)
<1	4,79·10 <sup>-4</sup>	(1,35 ± 0,03)×10 <sup>-4</sup>	71,7 ± 2,3
1	4,78·10 <sup>-4</sup>	(2,27 ± 0,07)×10 <sup>-6</sup>	99,5 ± 2,9
2	4,79·10 <sup>-4</sup>	< L.D.	99,9 ± 0,2
4	4,79·10 <sup>-4</sup>	< L.D.	99,9 ± 0,2
5	4,78·10 <sup>-4</sup>	(1,3 ± 0,2)×10 <sup>-7</sup>	99,9 ± 12,2*
6	4,78·10 <sup>-4</sup>	(6,9 ± 0,6)×10 <sup>-7</sup>	99,9 ± 9,0*
8	4,78·10 <sup>-4</sup>	(3,6 ± 0,1)×10 <sup>-7</sup>	99,9 ± 3,0
10	4,79·10 <sup>-4</sup>	(4,9 ± 0,1)×10 <sup>-6</sup>	99,0 ± 3,4

Limite de détection (L.D.) : 1.10<sup>-8</sup> mol.

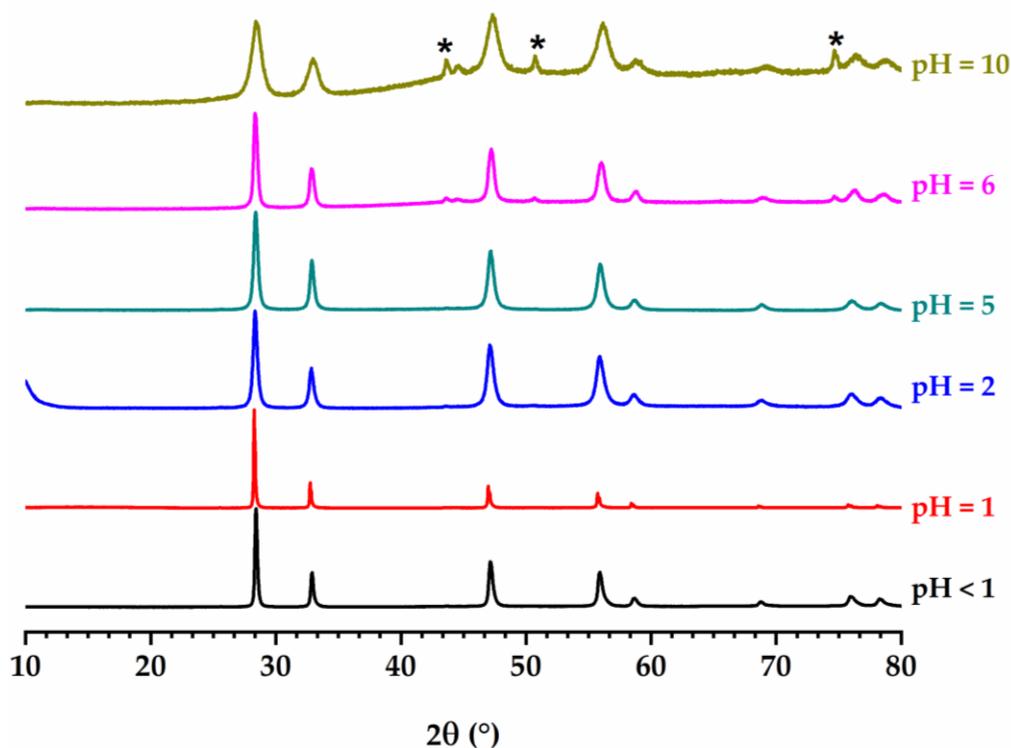
\*Incertitude de mesure importante due à la très faible activité mesurée.

## 4.2 Caractérisation des Echantillons

### 4.2.1 Caractérisation Structurale

Les échantillons préparés à des valeurs de pH comprises entre 1 et 10 ont tout d'abord été caractérisés par DRX sur poudre (**Figure 48**). Le diagramme du composé précédemment obtenu à 250°C sans contrôle du pH a également été reporté à titre de comparaison et identifié comme «pH < 1». Quelles que soient les conditions d'acidité initiales testées, tous les diagrammes DRX collectés correspondent bien à une structure de type fluorine unique caractéristique des oxydes UO<sub>2+x</sub> ou d'un mélange UO<sub>2+x</sub>/U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> [8]. Comme pour les échantillons synthétisés à pH < 1, aucun dédoublement de pic DRX, caractéristique de la formation de U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, n'est observé. De plus, l'élévation du pH n'a pas conduit à stabiliser U(OH)<sub>4</sub>, qui vieillit systématiquement pour former l'oxyde d'uranium. Alors que des travaux récents n'ont reporté la formation d'échantillons d'oxyde entre 170°C et 250°C pendant 3 à 18h que pour des pH proches de la neutralité

[39], [48], [49], la conversion hydrothermale de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  apparaît donc possible dans une plus large gamme de conditions opératoires, notamment en ce qui concerne le pH.



**Figure 48 :** Diagrammes DRX enregistrés pour les échantillons  $UO_{2+x} \cdot nH_2O$  préparés par conversion hydrothermale de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $T = 250^\circ C$ ,  $t = 24$  h) pour différentes valeurs de pH initial. \* : signal attribué au porte-échantillon.

Bien que les signaux DRX caractéristiques de la structure de type fluorine soient systématiquement obtenus, les affinements de Rietveld des diagrammes DRX (**Figure 49**) ont révélé comme précédemment que la variation du pH a un impact sur les paramètres de maille et la taille moyenne des cristallites. Néanmoins, à l'inverse de ce qui est observé en modifiant la température de traitement hydrothermal, le volume de maille reste ici principalement dans la plage de variation classique des oxydes sur-stœchiométriques  $UO_{2+x}$ . Jusqu'à  $pH = 1$ , la valeur du paramètre de maille est ainsi

proche de la valeur de référence rapportée pour  $\text{UO}_{2,00}$  ( $V = 163.781 \text{ \AA}^3$ ) [23], indiquant donc que le rapport O/U reste probablement voisin de 2 dans de telles conditions de synthèse. L'augmentation du pH dans le milieu réactionnel initial conduit par la suite à favoriser l'oxydation de l'uranium(IV), qui est illustrée par la diminution du volume de maille. Ce dernier demeure constant autour de  $161,3 \text{ \AA}^3$  pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 6, ce qui correspond à des mélanges  $\text{UO}_{2+x}/\text{U}_4\text{O}_9$  avec un rapport O/U global situé dans une plage allant de 2,20 à 2,25 sur la base des données rapportées dans la littérature [28]. En milieu basique (*i.e.* pH = 10), le volume de maille s'avère finalement inférieur à  $161 \text{ \AA}^3$ , ce qui pourrait indiquer une augmentation du rapport O/U et la présence d'uranium(VI) dans le système, comme cela a été observé lors de l'étude de l'effet de la température du traitement hydrothermal.

Dans le même temps, une forte diminution de la taille moyenne des cristallites est observée lors de l'élévation du pH du milieu réactionnel. En effet, les échantillons préparés autour de pH = 1 sont formés de cristallites dont la taille est comprise entre 80 et 110 nm alors que cette valeur chute de façon drastique à 15-40 nm pour les échantillons synthétisés à des pH compris entre 2 et 10. Cette tendance s'explique facilement par l'hydrolyse plus rapide de l'uranium(IV) puis la précipitation de  $\text{U}(\text{OH})_4$  pour pH > 2, ce qui favorise l'étape de nucléation des cristallites par rapport aux processus de croissance.

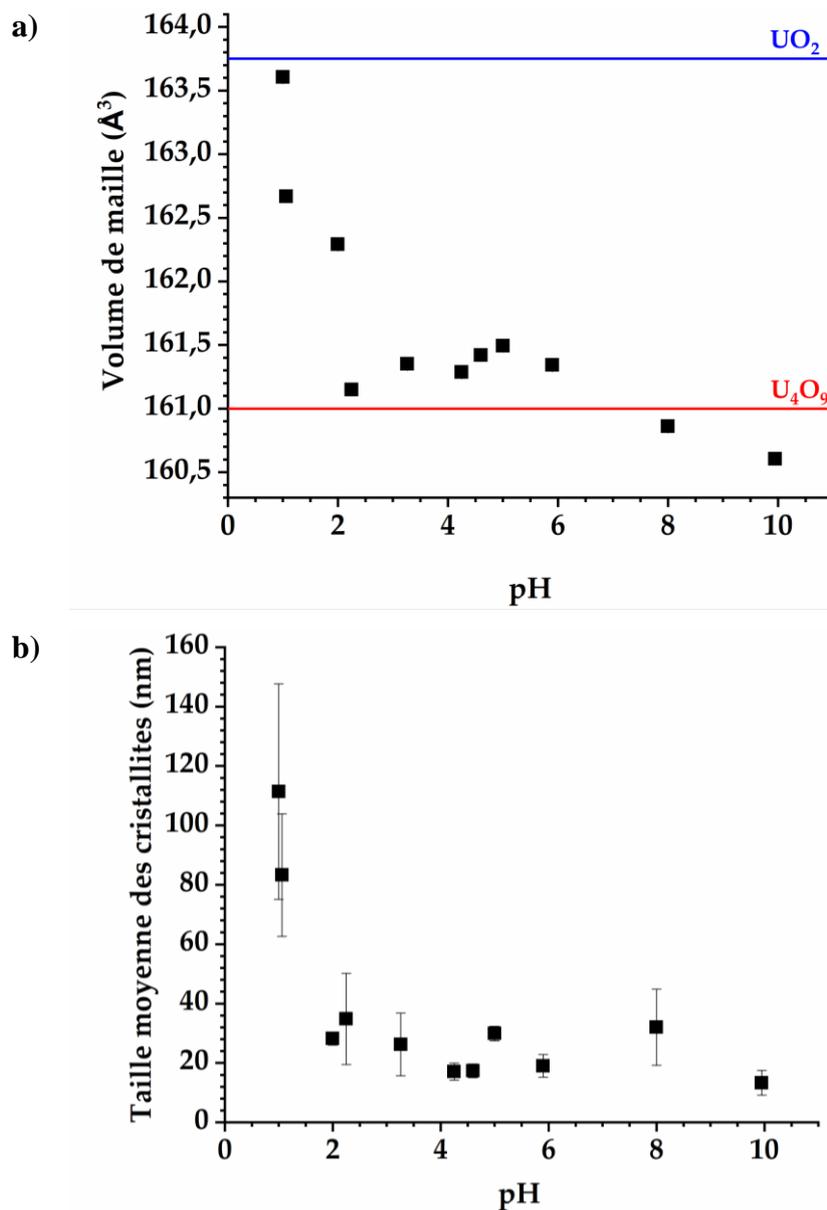
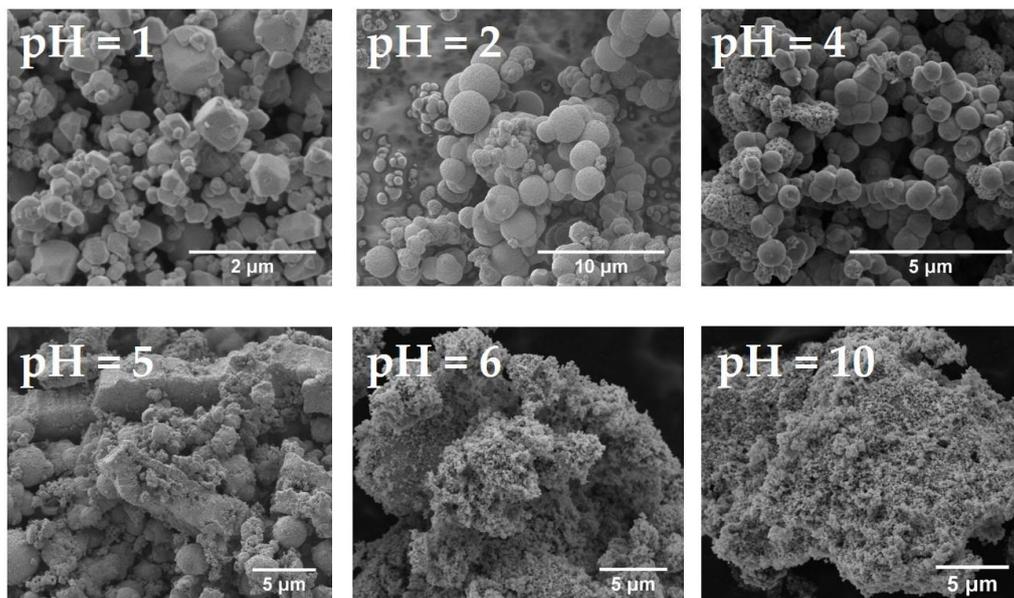


Figure 49 : Variation du volume de maille (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) des échantillons d'oxyde d'uranium en fonction du pH (T = 250°C, t = 24h).

## 4.2.2 Caractérisations Morphologique et Chimique

Par la suite, des analyses par MEB ont été entreprises et ont révélé d'importantes modifications de la morphologie de la poudre en fonction de la valeur de pH initiale (**Figure 50**). À pH = 1, les poudres présentent la morphologie précédemment décrite légèrement plus facettée, et sont constituées d'agrégats sub-micrométriques formés par l'assemblage de cristallites élémentaires. Pour pH = 2, les échantillons semblent être systématiquement composés de microsphères présentant une distribution de taille hétérogène. Une telle morphologie a déjà été mentionnée dans la littérature dans des conditions d'acidité similaires après la conversion hydrothermale de l'aspartate d'uranium(IV) [15]. Cela souligne clairement le rôle crucial joué par le pH dans la conception d'oxydes d'uranium à morphologie contrôlée préparés par des méthodes de chimie douce en conditions hydrothermales. La morphologie sphérique des poudres est maintenue jusqu'à pH = 5, avec une apparition de plus en plus prononcée de cristallites nanométriques isolées. Enfin, pour les valeurs de pH plus élevées (typiquement entre 6 et 10), les poudres sont majoritairement composées de cristallites nanométriques élémentaires agglomérées. Cette observation confirme clairement l'hydrolyse rapide de l'uranium(IV) dans les milieux basiques, qui empêche une croissance supplémentaire des particules et entrave les phénomènes d'assemblage. Par conséquent, la poudre présente une morphologie proche de celle déjà décrite par Martinez *et al.* pour les échantillons de dioxyde d'uranium préparés par précipitation directe en présence d'hydroxyde de sodium[16].



**Figure 50 :** Images MEB enregistrées pour les échantillons préparés par conversion hydrothermale de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $T = 250^\circ C$ ,  $t = 24h$ ) à différents pH.

Enfin, la teneur en carbone et le taux d'hydratation des échantillons ont été suivis par ATG et analyseur de carbone. Quelles que soient les conditions considérées, les poudres ne contiennent que des quantités limitées d'impuretés (**Tableau 12**), bien qu'elles augmentent avec le pH. En effet, alors que des conditions très acides (*i.e.* pour  $pH \leq 1$ ) conduisent à des quantités de carbone proches de 100 ppm, on peut constater une augmentation d'environ un ordre de grandeur entre  $pH = 2$  et 10. Sur cette base, il est probable que l'augmentation de la cinétique de précipitation avec le pH favorise le piégeage du carbone dans la structure, et/ou entre les cristallites formant les agrégats. Une autre explication pourrait être liée à la présence de carbonates, mis en évidence sur les spectres FTIR des dioxydes de thorium, en solution à la suite de la dégradation des ions oxalates. En effet, leur spéciation entre  $pH = 3$  et  $pH = 6$  stabilise les ions  $HCO_3^-$ , qui pourraient substituer partiellement les ions  $OH^-$  au cours du processus de précipitation. Néanmoins, il est important de mentionner que les quantités de carbone mesurées sont encore une fois proches de celles obtenues après traitement thermique des oxalates sous atmosphère oxydante puis réductrice [41], et

bien inférieures à celles mesurées dans des microsphères de  $\text{UO}_2$  préparées par voie humide à partir d'aspartate ou d'urée, qui peuvent atteindre jusqu'à 3%mass. [15], [37]. La décomposition de l'oxalate semble donc plus complète que celle de ligands organiques plus « complexes ».

**Tableau 12 : Teneurs en carbone et en eau déterminées dans les échantillons préparés par conversion de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $t = 24\text{h}$ ) pour plusieurs valeurs de pH initial.**

pH	Perte de masse totale à $1000^\circ\text{C}$ (%)	C (%mass.)	$\text{H}_2\text{O}$ (%mass.)	$\text{H}_2\text{O}$ (mol. par U)
< 1	$0,80 \pm 0,05$	< 0,01	$0,80 \pm 0,05$	$0,12 \pm 0,01$
1	< 0,10	< 0,01	< 0,01	< 0,01
2	$1,20 \pm 0,05$	$0,09 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,05$	$0,17 \pm 0,01$
5	$1,60 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,02$	$1,50 \pm 0,05$	$0,23 \pm 0,01$
6	$1,55 \pm 0,05$	$0,32 \pm 0,02$	$1,23 \pm 0,05$	$0,19 \pm 0,01$
8	$2,51 \pm 0,05$	$0,07 \pm 0,02$	$2,44 \pm 0,05$	$0,38 \pm 0,01$
10	$5,90 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,02$	$5,82 \pm 0,05$	$0,93 \pm 0,01$

D'autre part, la teneur en eau reste quasiment constante jusqu'à  $\text{pH} = 6$  et atteint environ 0,1-0,2  $\text{H}_2\text{O}$  par mole d'uranium. Comme précédemment, et en prenant en compte une éventuelle réduction partielle de l'uranium qui pourrait induire une perte de masse similaire, les échantillons peuvent donc être considérés comme presque anhydres. Néanmoins, une forte augmentation de la teneur en eau des échantillons est notée pour les  $\text{pH} \geq 8$ , pour lesquels le taux d'hydratation augmente progressivement jusqu'à une mole de  $\text{H}_2\text{O}$  par mole d'uranium. Bien que cette valeur soit toujours en bon accord avec un mécanisme de précipitation basé sur l'hydrolyse de  $\text{U}(\text{IV})$ , elle montre que les conditions basiques ralentissent la déshydratation du composé final. De plus, en raison de la valeur élevée suspectée pour le rapport O/U dans cette gamme de pH, la formation d'oxohydroxydes d'uranium(VI) amorphes tels que la schoepite  $(\text{UO}_2)_4\text{O}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [50] ne peut être exclue dans notre système.

## 5 Effet de la Durée de Traitement Hydrothermal

### 5.1 Impact de la Durée de Traitement sur le Rendement de Conversion et les Caractéristiques Structurales

Enfin, la dernière série d'expériences portant sur la conversion hydrothermale de l'oxalate d'uranium(IV) a été consacrée à l'impact de la cinétique sur les propriétés physico-chimiques des échantillons d'oxyde d'uranium produits. Dans cette optique, le traitement hydrothermal a été maintenu à 250°C tandis qu'un pH initial de 5 a été choisi afin de garantir la précipitation quantitative de l'uranium. Pour rappel, ces conditions conduisent à des échantillons d'oxydes sur-stœchiométriques (généralement avec  $2,20 \leq O/U \leq 2,25$ ) contenant des quantités limitées mais mesurables de carbone et d'eau. Afin de suivre l'évolution des teneurs en impuretés ainsi que le rapport O/U, le processus de conversion hydrothermale a été mené avec des durées variant de 1 à 48 h.

Pour toutes les conditions testées, et comme observé précédemment, les poudres obtenues sont cristallines et présentent des pics DRX compatibles avec la formation d'oxydes  $UO_{2+x}$  ou de mélanges  $UO_{2+x}/U_4O_9$  (**Figure 51**). De plus, même au bout d'une heure de traitement hydrothermal, aucun signal supplémentaire, tel que celui de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  résiduel, n'est observé. Ceci semble attester d'une conversion complète et rapide dans de telles conditions de synthèse, même si la formation d'espèces amorphes ne peut être exclue. La conversion directe de l'oxalate d'uranium(IV) en dioxyde d'uranium dans des conditions hydrothermales semble ainsi plus rapide que pour l'oxalate de thorium. En effet, dans le chapitre précédent, nous avons montré que la conversion directe de l'oxalate de thorium en  $ThO_2$  dans des conditions expérimentales similaires (*i.e.* 250 ° C, pH = 5) ne se produit qu'à partir de 5 heures de traitement hydrothermal. Dans le cas de l'uranium, les résultats obtenus concordent

bien avec les travaux rapportés par Crossey sur l'énergie d'activation de la décomposition de l'oxalate ( $E_A = 207 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). En utilisant une réaction de premier ordre comme proposé par l'auteure, la décomposition de l'oxalate devrait être terminée après 15 minutes à  $\text{pH} = 5$  [11]. En bon accord avec ces calculs, le rendement de conversion de l'uranium est quantitatif après une heure de traitement hydrothermal (**Tableau 13**). L'oxalate d'uranium(IV) apparaît donc moins stable que son homologue de thorium, ce qui est en bon accord avec les constantes thermodynamiques rapportées dans la littérature pour la formation des complexes  $\text{An}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , soit  $\log_{10}\beta_0 = 17,5$  et  $16,9$  pour  $\text{Th}^{4+}$  et  $\text{U}^{4+}$ , respectivement [51], [52].

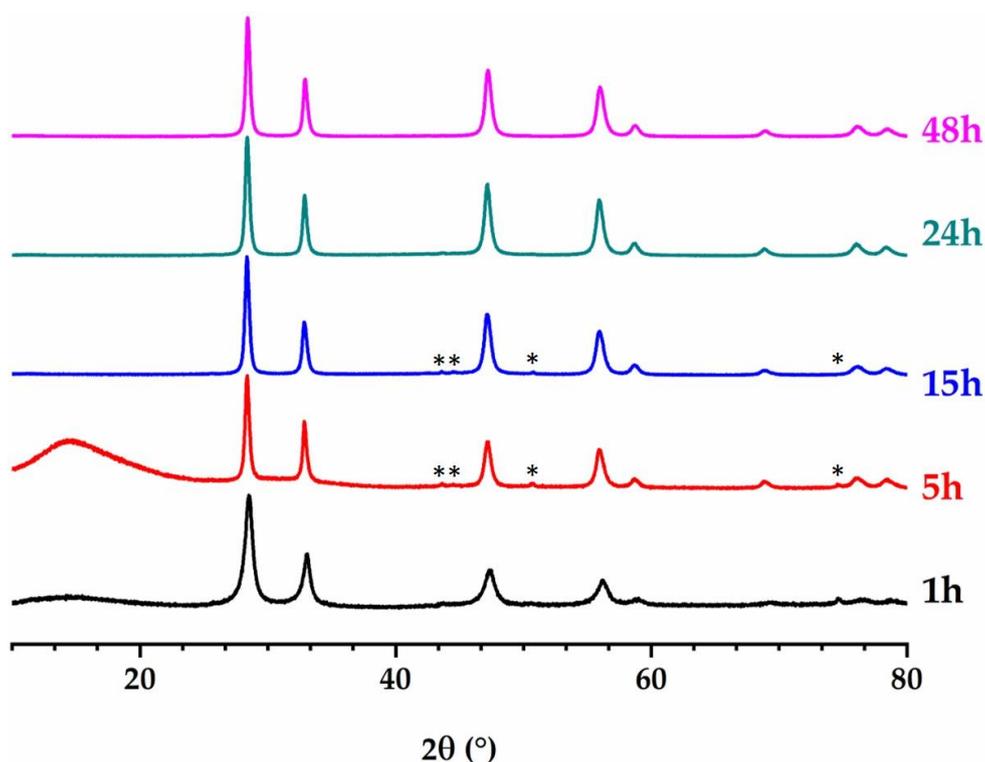


Figure 51 : Evolution des diagrammes DRX obtenus pour des échantillons préparés par conversion hydrothermale de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$ ). \* : signal attribué au porte-échantillon.

**Tableau 13 : Rendements de conversion de l'uranium(IV) mesurés par analyses PERALS en fonction de la durée de traitement hydrothermal (T = 250°C, pH = 5).**

Durée (heures)	$n(U)_i$ (mol.)	$n(U)_{sol.}$ (mol.)	Rendement de conversion de U(IV) (%)
1	$4,79 \times 10^{-4}$	$(1,20 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	$97,5 \pm 0,4$
5	$4,78 \times 10^{-4}$	$(2,20 \pm 0,06) \times 10^{-7}$	$99,9 \pm 2,9$
15	$4,78 \times 10^{-4}$	$(4,7 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$99,9 \pm 3,9$
24	$4,79 \times 10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$99,9 \pm 12,1$

Même si la précipitation quantitative de l'uranium(IV) est atteinte très rapidement, les affinements de Rietveld des diagrammes DRX (**Figure 52**) révèlent que 5 heures de traitement thermique demeurent nécessaires pour atteindre un plateau en termes de paramètres de maille et de taille moyenne des cristallites. En effet, après seulement une heure de traitement thermique, le volume de maille est de  $160,8 \text{ \AA}^3$ , ce qui représente un système fortement oxydé vis-à-vis de  $UO_{2,00}$ . Pour des durées de traitement hydrothermal plus longues, le volume de maille augmente ensuite pour atteindre une valeur constante d'environ  $162,0 \text{ \AA}^3$ , ce qui correspond bien à la plage de variation habituelle des paramètres de maille pour des mélanges  $UO_{2+x}/U_4O_9$ .

Une évolution similaire est observée pour la taille des cristallites. Les poudres précipitées après seulement une heure de traitement hydrothermal sont composées de petites cristallites de moins de 10 nm, ce qui est 2 à 3 fois plus élevé que la valeur rapportée par Martinez *et al.* pour les oxydes d'uranium préparés par précipitation directe d'hydroxyde d'uranium à température ambiante [16]. Dans nos conditions (*i.e.* T = 250°C ; pH = 5), la conversion hydrothermale des oxalates est rapide et suivie par une étape de mûrissement d'Ostwald, ce qui explique la taille supérieure. En effet, le vieillissement et la croissance des germes  $U(OH)_4$  semblent alors être plus important qu'à température ambiante. Par conséquent, les échantillons préparés après 5 et

jusqu'à 48 heures de traitement hydrothermal présentent bien une plus grande taille de cristallites (*i.e.* jusqu'à 30 à 40 nm).

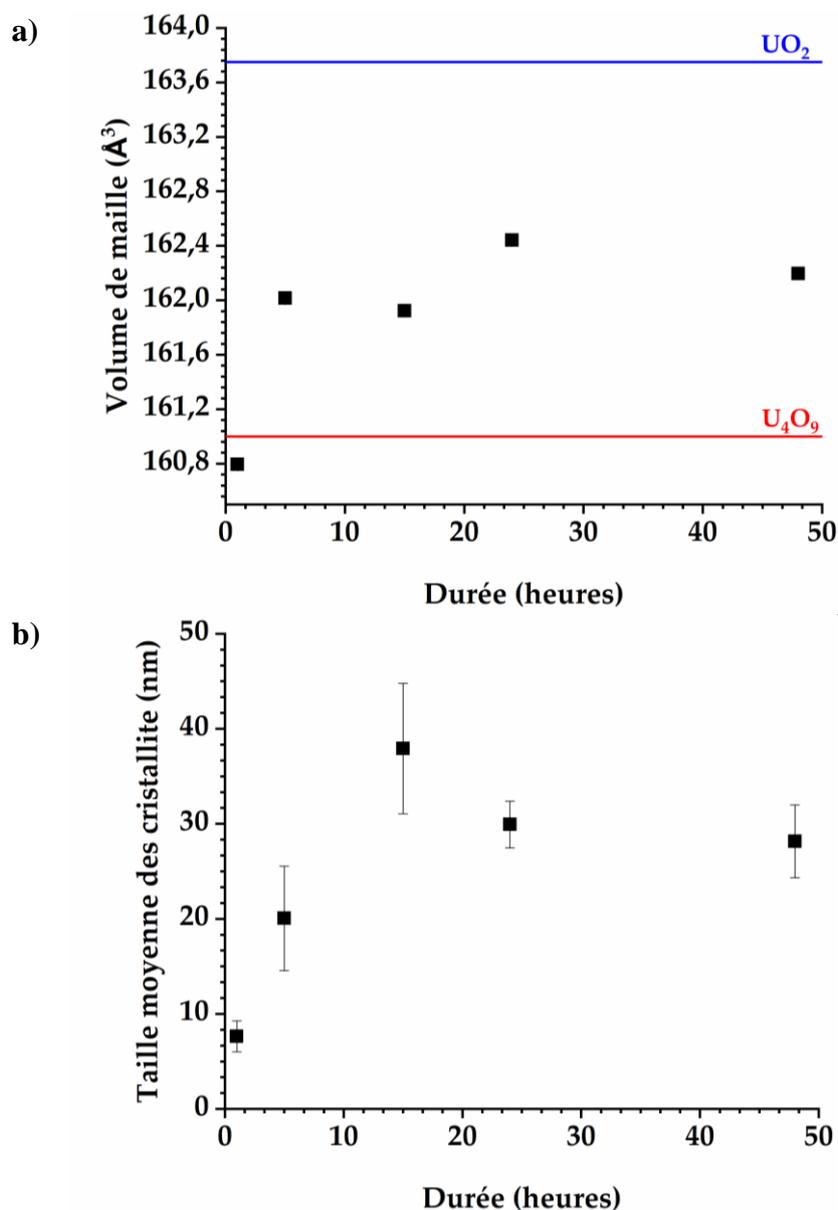
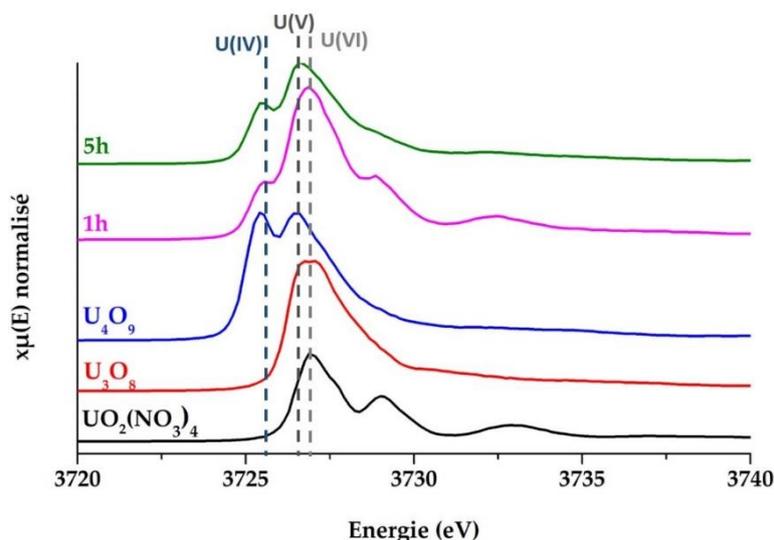


Figure 52 : Evolution du volume de maille (a) et de la taille moyenne des cristallites (b) des échantillons  $UO_{2+x}.nH_2O$  pendant la conversion hydrothermale de  $U(C_2O_4)_2.2H_2O$  ( $T = 250^\circ C$ ,  $pH = 5$ ).

## 5.2 Caractérisation par HERFD-XANES des Echantillons d'Oxyde d'Uranium en Fonction de la Durée du Traitement Hydrothermal

La stœchiométrie précise des échantillons préparés après 1 et 5 heures de conversion hydrothermale ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$ ) a ensuite été vérifiée par HERFD-XANES (**Figure 53**). Les deux échantillons étudiés présentent des spectres très différents. En effet, après 1 heure de conversion, 4 pics à 3725,5, 3726,9, 3728,8 et 3732,4eV sont clairement visibles sur le spectre et attestent de la présence dans l'échantillon de U(IV), U(V) et U(VI), y compris sous la forme uranyle. La coexistence de toutes ces espèces d'uranium n'étant pas possible au sein d'une seule phase, la formation d'un échantillon polyphasé doit être suggérée. Pour l'échantillon obtenu après 5 heures de chauffage, les contributions de chaque valence de l'uranium sont différentes. En effet, l'échantillon est principalement composé de U(IV) et U(V) alors que la quantité de U(VI) a considérablement diminué dans le système.



**Figure 53 :** Spectres HERFD-XANES normalisés des échantillons de référence et des échantillons d'oxyde obtenus après traitement hydrothermal de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à  $250^{\circ}\text{C}$  et  $\text{pH} = 5$  pour plusieurs durées.

Afin d'approfondir notre étude, le rapport O/U dans chaque échantillon a été quantifié grâce à un affinement par combinaison linéaire des références à base d'uranium (à savoir  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Préalablement, la quantité d'uranium à l'intérieur des références utilisées avait été normalisée. Les résultats présentés dans le **Tableau 14** confirment que l'échantillon préparé après seulement 1 heure de traitement hydrothermal est fortement oxydé avec un rapport O/U =  $2,65 \pm 0,14$  correspondant à un état d'oxydation moyen de l'uranium égal à +5,3. Comme déjà suggéré, cet échantillon correspond alors probablement à un mélange composé d'une phase cristalline  $\text{UO}_{2+x}/\text{U}_4\text{O}_9$  (mise en évidence par DRX) et d'un résidu amorphe contenant U(VI). Le rapport O/U diminue ensuite après 5 heures de conversion hydrothermale pour atteindre  $2,45 \pm 0,06$  ( $\text{U}^{4,9}$ ). La plus faible taille de cristallites de la poudre obtenue après une heure de traitement pourrait être responsable de l'oxydation plus importante. On peut noter que ces valeurs restent significativement supérieures à celles déterminées pour un traitement hydrothermal de 24 heures dans des conditions plus acides (pH < 1 : O/U =  $2,13 \pm 0,04$ ).

**Tableau 14 : Distribution des états d'oxydation de l'uranium obtenue à partir d'un affinement par combinaison linéaire des spectres HERFD-XANES.**

Durée de synthèse (h)	U(IV) (%)	U(V) (%)	U(VI) (%)	Rapport O/U	Etat d'oxydation moyen d'U
1	$14,9 \pm 0,3$	$39,6 \pm 1,6$	$45,5 \pm 3,1$	$2,65 \pm 0,14$	5,3
5	$26,5 \pm 0,3$	$57,8 \pm 1,6$	$15,7 \pm 0,6$	$2,45 \pm 0,06$	4,9

Ces résultats suggèrent que la conversion hydrothermale de  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pourrait se dérouler en deux étapes distinctes (**Figure 54**). La première correspondrait à la décomposition/dissolution oxydante de l'oxalate précipité initialement. La formation d'oxyde pourrait alors être opérée par la réduction progressive de l'uranium

en conditions hydrothermales, grâce aux composés organiques générés en solution par la décomposition des oxalates. En effet, un tel mécanisme est décrit depuis longtemps dans les milieux géologiques, où les ions uranyles sont précipités sous forme de  $\text{UO}_2$  dans des conditions diagénetiques tardives ( $T = 100\text{-}200^\circ\text{C}$ ) en interagissant avec de la matière organique simple [53], [54]. Nakashima a aussi montré la réduction d'ions uranyles puis la formation de  $\text{UO}_2$  en présence de lignites (72,4%mass. et 61,5%mass. de carbone) ou d'un alcool secondaire (*i.e.* 2-propanol) entre  $180^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$  pour des durées supérieures à 15h. Un tel processus de dissolution/précipitation expliquerait à la fois la formation initiale d'un mélange composé d'une phase cristalline U(IV)/U(V) et d'un résidu amorphe U(VI), suivie par la réduction progressive de l'échantillon d'oxyde dans le temps, mais également la modification drastique de la morphologie des échantillons par rapport aux plaquettes carrées initiales.

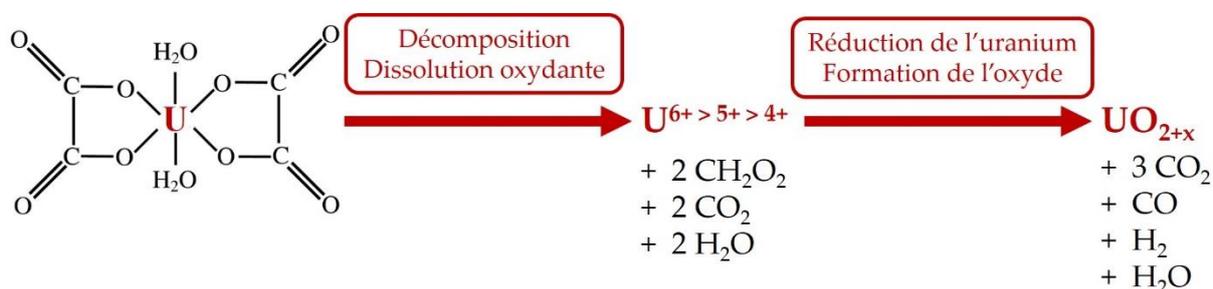


Figure 54 : Schéma du mécanisme de conversion hydrothermale de l'oxalate d'uranium  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en oxyde d'uranium  $\text{UO}_{2+x}$ .

### 5.3 Détermination des Taux d'Impuretés dans les Poudres

Le cas particulier de l'échantillon préparé après seulement 1 heure de traitement hydrothermal a également été mis en évidence lors de la détermination des teneurs en carbone et en eau (**Tableau 15**). En effet, la quantité de carbone résiduel est proche de 10 000 ppm, ce qui est de loin la valeur la plus élevée mesurée au cours de cette étude.

Néanmoins, la teneur en carbone chute drastiquement jusqu'à 500-1000 ppm pour des temps de traitement hydrothermal allant de 5 heures à 48 heures. Elle semble être significativement plus faible que les teneurs en carbone rapportées dans le chapitre précédent concernant la conversion hydrothermale de l'oxalate de thorium (*i.e.* généralement comprises entre 0,3%mass. et 0,7%mass.), ce qui pourrait indiquer une fois de plus la plus grande stabilité de l'oxalate de thorium par rapport à son analogue à base d'uranium. Les espèces organiques issues de la décomposition initiale des groupes oxalates, qui ont joué un rôle important dans la réduction de l'uranium, ont alors probablement été piégées lors de la formation des premiers germes d'oxyde, puis ont été rapidement et efficacement éliminées tout au long du traitement hydrothermal. Simultanément, la teneur en eau diminue, passant d'environ 0,7 H<sub>2</sub>O par mole d'uranium après 1 heure à 0,1-0,2 après 5 à 48 heures de traitement hydrothermal. Parallèlement à l'élimination des espèces carbonées résiduelles, la cristallisation de l'oxyde d'uranium est donc accompagnée par la déshydratation partielle des échantillons.

**Tableau 15 : Teneurs en carbone et en eau déterminées dans les échantillons préparés par conversion hydrothermale de U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (T = 250°C, pH = 5) pour plusieurs durées de synthèse.**

Durée de synthèse (heures)	Perte de masse totale à 1000°C (%)	C (%mass.)	H <sub>2</sub> O (%mass.)	H <sub>2</sub> O (mol. par U)
1	5,00 ± 0,05	0,91 ± 0,01	4,09 ± 0,05	0,65 ± 0,01
5	1,40 ± 0,05	0,07 ± 0,02	1,33 ± 0,05	0,20 ± 0,01
15	1,00 ± 0,05	0,05 ± 0,02	0,95 ± 0,05	0,14 ± 0,01
24	1,60 ± 0,05	0,10 ± 0,02	1,50 ± 0,05	0,23 ± 0,01
48	1,00 ± 0,05	0,10 ± 0,02	0,90 ± 0,05	0,14 ± 0,01

## 6 Conclusion et Résumé

Plusieurs mélanges d'oxydes d'uranium, avec un rapport O/U compris entre 2,12 et 2,65, ont été obtenus par conversion hydrothermale de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  dans diverses conditions opératoires. Dans les milieux très acides (i.e. pour  $pH \leq 1$ ), les températures les plus basses explorées (typiquement de 180 à 200°C) ont conduit à un rapport O/U proche de 2,4 sans présenter aucune autre réflexion DRX que celles correspondant à  $UO_2$ . La température minimale de conversion de l'oxalate d'uranium(IV) (i.e. 180°C), inférieure à celle de l'oxalate de thorium (i.e. 220°C), montre une plus faible stabilité du précurseur par rapport à son homologue thorié. Cette caractéristique a également été mise en évidence par la durée requise pour réaliser la conversion, qui atteint seulement 1h. Un diagramme de diffraction similaire, typique des mélanges  $UO_{2+x}$  ou  $UO_{2+x}/U_4O_9$  a été obtenu pour des échantillons préparés entre 220 et 250°C, tandis que le rapport O/U a été abaissé à  $2,13 \pm 0,04$ . Parallèlement, l'augmentation de la température du traitement hydrothermal a amélioré efficacement l'élimination des espèces carbonées résiduelles. Des quantités typiques d'environ 100 à 200 ppm ont été mesurées dans les échantillons, ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs habituellement observées lors de la conversion thermique des oxalates d'An(IV) sous air. De plus, la température élevée du traitement hydrothermal conduit à des échantillons pouvant être considérés comme anhydres.

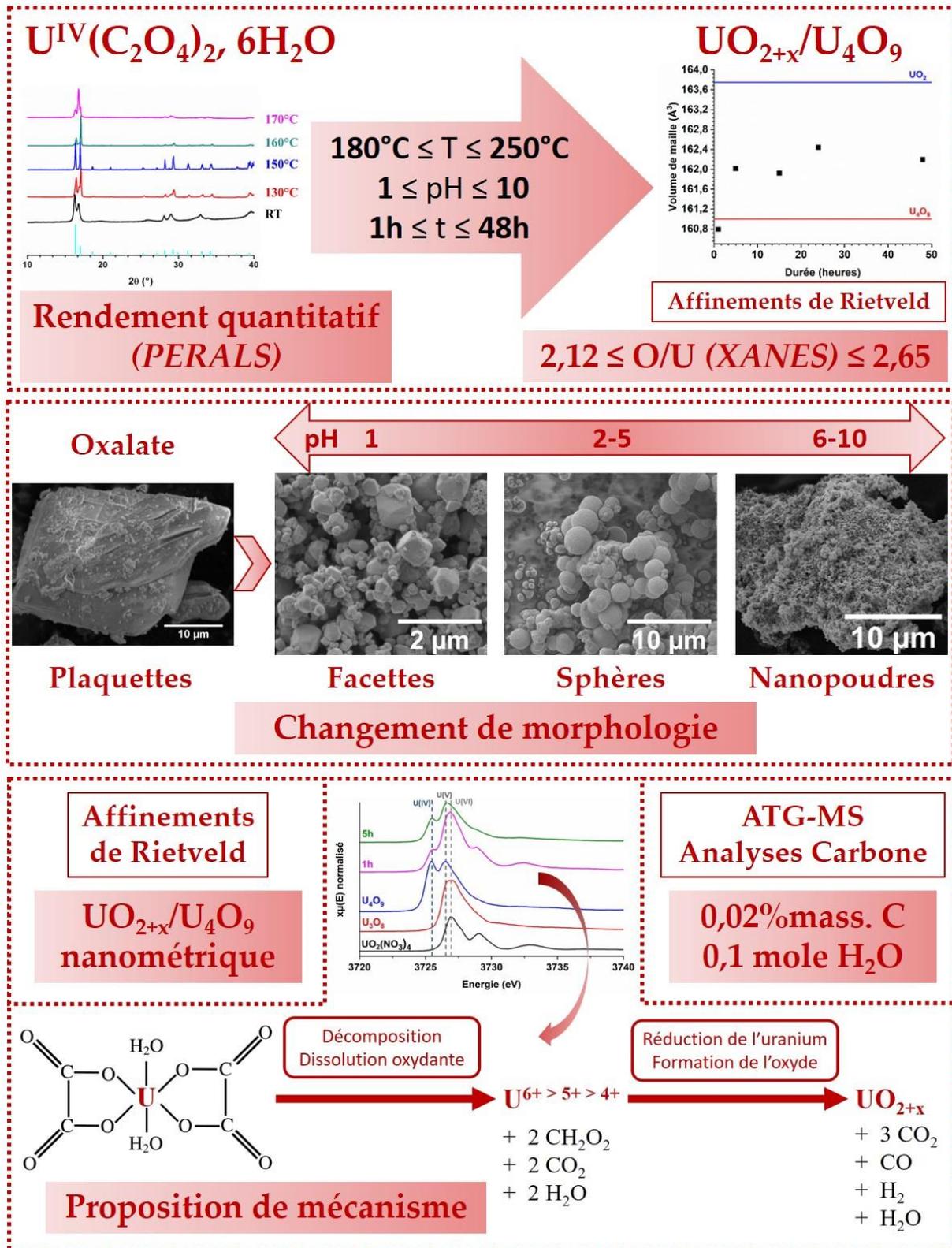
La conversion hydrothermale de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  a également conduit à une modification drastique de la morphologie des poudres, qui passe d'agrégats bipyramidaux (jusqu'à  $pH = 1$ ), à des microsphères ( $2 \leq pH \leq 5$ ) et enfin aux poudres nanométriques ( $pH > 5$ ). Cependant, l'augmentation de la cinétique d'hydrolyse de  $U^{4+}$  avec le pH a conduit à augmenter la quantité de carbone piégé dans les échantillons, même si ce dernier reste du même ordre de grandeur que celui rapporté pour l'oxalate d'uranium(IV) calciné sous atmosphère réductrice à 1000°C.

Enfin, la cinétique de la conversion hydrothermale suggère un mécanisme en deux étapes pour la transformation de l'oxalate d'uranium(IV) en oxyde. En effet, si la décomposition

*complète de l'oxalate initial survient en seulement 1h, le rapport O/U dans les échantillons semble fortement impacté par la durée du traitement hydrothermal. Après 1 heure, une phase secondaire amorphe à base d'U(VI), coexiste avec le mélange cristallin  $UO_{2+x}/U_4O_9$  puis se réduit en  $UO_{2+x}$ . La conversion hydrothermale est ainsi composée d'une dissolution oxydante du précurseur initial, suivie de la réduction in situ de U(V) et/ou U(VI) en U(IV) en solution grâce à des espèces organiques. Le processus final d'hydrolyse conduisant à l'échantillon d'oxyde a alors lieu conjointement à la formation d'U(IV).*

*Les poudres d'oxydes d'uranium produites dans ce chapitre présentent des caractéristiques différentes, notamment d'un point de vue structural, chimique et morphologique. Ces différences peuvent influencer les caractéristiques du matériau massif formé par ces poudres. Il serait alors intéressant d'étudier le comportement thermique et l'aptitude au frittage du matériau massif afin d'observer l'influence des différences mises en évidence entre les poudres.*

## Fiche résumé



## Références

- [1] N. Dacheux, V. Brandel, et M. Genet, *New J. Chem.*, vol. 19, n° 10, p. 1029-1036, **1995**.
- [2] N. Dacheux et J. Aupiais, *Anal. Chem.*, vol. 69, n° 13, p. 2275-2282, **1997**.
- [3] N. Clavier, N. Hingant, M. Rivenet, S. Obbade, N. Dacheux, N. Barré, et F. Abraham, *Inorg. Chem.*, vol. 49, n° 4, p. 1921-1931, **2010**.
- [4] L. Duvieubourg-Garela, N. Vigier, F. Abraham, et S. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, vol. 181, n° 8, p. 1899-1908, **2008**.
- [5] W. W. Wendlandt, T. D. George, et G. R. Horton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 17, n° 3, p. 273-280, **1961**.
- [6] H. Cetişli, G. K. Çilgi, et R. Donat, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 108, n° 3, p. 1213-1222, **2011**.
- [7] S. Dash, R. Krishnan, M. Kamruddin, A. K. Tyagi, et B. Raj, *J. Nucl. Mater.*, vol. 295, n° 2, p. 281-289, **2001**.
- [8] M. T. Hutchings, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 83, n° 7, p. 1083-1103, **1987**.
- [9] M. Bertrand, E. Plasari, O. Lebaigue, P. Baron, N. Lamarque, et F. Ducros, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 77, p. 95-104, **2012**.
- [10] F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, et S. Grandjean, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 266-267, p. 28-68, **2014**.
- [11] L. J. Crossey, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 55, n° 6, p. 1515-1527, **1991**.
- [12] N. Clavier, Y. Cherkaski, J. Martinez, S. Costis, T. Cordara, F. Audubert, L. Brissonneau, et N. Dacheux, *ChemPhysChem*, vol. 18, n° 19, p. 2666-2674, **2017**.
- [13] M. H. Rand, J. Fuger, V. Neck, I. Grenthe, et D. Rai, *OECD NEA.*, vol. 11, **2008**.
- [14] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, et M. H. Rand, *OECD NEA.*, vol. 5, **2003**.
- [15] V. Trillaud, J. Maynadié, J. Manaud, J. Hidalgo, D. Meyer, R. Podor, N. Dacheux, et N. Clavier, *CrystEngComm*, vol. 20, n° 48, p. 7749-7760, **2018**.
- [16] J. Martinez, N. Clavier, A. Mesbah, F. Audubert, X. F. Le Goff, N. Vigier, et N. Dacheux, *J. Nucl. Mater.*, vol. 462, p. 173-181, **2015**.
- [17] D. Rai, A. R. Felmy, et J. L. Ryan, *Inorg. Chem.*, vol. 29, n° 2, p. 260-264, **1990**.
- [18] V. Neck et J. I. Kim, *Radiochim. Acta*, vol. 89, n° 1, p. 1-16, **2001**.
- [19] R. J. McEachern et P. Taylor, *J. Nucl. Mater.*, vol. 254, n° 2, p. 87-121, **1998**.

- [20] G. Rousseau, L. Desgranges, F. Charlot, N. Millot, J. C. Nièpce, M. Pijolat, F. Valdivieso, G. Baldinozzi, et J. F. Bérrar, *J. Nucl. Mater.*, vol. 355, n° 1, p. 10-20, **2006**.
- [21] G. Leinders, J. Pakarinen, R. Delville, T. Cardinaels, K. Binnemans, et M. Verwerft, *Inorg. Chem.*, vol. 55, n° 8, p. 3915-3927, **2016**.
- [22] L. Desgranges, G. Baldinozzi, G. Rousseau, J.-C. Nièpce, et G. Calvarin, *Inorg. Chem.*, vol. 48, n° 16, p. 7585-7592, **2009**.
- [23] G. Leinders, T. Cardinaels, K. Binnemans, et M. Verwerft, *J. Nucl. Mater.*, vol. 459, p. 135-142, **2015**.
- [24] P. E. Blackburn, J. Weissbart, et E. A. Gulbransen, *Am. J. Phys. Chem.*, **1958**.
- [25] T. Cardinaels, K. Govers, B. Vos, S. Van den Berghe, M. Verwerft, L. de Tollenaere, G. Maier, et C. Delafoy, *J. Nucl. Mater.*, vol. 424, n° 1, p. 252-260, **2012**.
- [26] J. Janeczek et R. C. Ewing, *J. Nucl. Mater.*, vol. 190, p. 128-132, **1992**.
- [27] J. Janeczek et R. C. Ewing, *J. Nucl. Mater.*, vol. 185, n° 1, p. 66-77, **1991**.
- [28] F. Grønvold, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 1, n° 6, p. 357-370, **1955**.
- [29] L. Desgranges, G. Baldinozzi, D. Siméone, et H. E. Fischer, *Inorg. Chem.*, vol. 50, n° 13, p. 6146-6151, **2011**.
- [30] H. R. Hoekstra, S. Siegel, L. H. Fuchs, et J. J. Katz, *J. Phys. Chem.*, vol. 59, n° 2, p. 136-138, **1955**.
- [31] J. M. Elorrieta, L. J. Bonales, N. Rodríguez-Villagra, V. G. Baonza, et J. Cobos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 40, p. 28209-28216, **2016**.
- [32] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, et P. Moisy, *Inorg. Chem.*, vol. 50, n° 22, p. 11702-11714, **2011**.
- [33] D. Bouëxière, K. Popa, O. Walter, et M. Cologna, *RSC Adv.*, vol. 9, n° 12, p. 6542-6547, **2019**.
- [34] K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, P. Martin, et P. Glatzel, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, n° 25, p. 253002, **2013**.
- [35] G. Leinders, R. Bes, J. Pakarinen, K. Kvashnina, et M. Verwerft, *Inorg. Chem.*, vol. 56, n° 12, p. 6784-6787, **2017**.
- [36] C. Guéneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, et B. Sundman, *J. Nucl. Mater.*, vol. 304, n° 2, p. 161-175, **2002**.
- [37] G. I. N. Bouala, N. Clavier, R. Podor, J. Cambedouzou, A. Mesbah, H. P. Brau, J. Léchelle, et N. Dacheux, *CrystEngComm*, vol. 16, n° 30, p. 6944-6954, **2014**.
- [38] R. Suarez Anzorena, F. F. Muñoz, P. Bonelli, A. L. Cukierman, et S. A. Larrondo, *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 8, Part B, p. 11776-11785, **2020**.

- [39] L. Balice, D. Bouëxière, M. Cologna, A. Cambriani, J.-F. Vigier, E. De Bona, G. D. Sorarù, C. Kübel, O. Walter, et K. Popa, *J. Nucl. Mater.*, vol. 498, p. 307-313, **2018**.
- [40] L. Wang, R. Zhao, C. Wang, L. Yuan, Z. Gu, C. Xiao, S. Wang, X. Wang, Y. Zhao, Z. Chai, et W. Shi, *Chem. Eur. J.*, vol. 20, n° 39, p. 12655-12662, **2014**.
- [41] J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier, et N. Dacheux, *J. Eur. Ceram.*, vol. 35, n° 16, p. 4535-4546, **2015**.
- [42] K. Asakura et K. Takeuchi, *J. Nucl. Mater.*, vol. 348, n° 1, p. 165-173, **2006**.
- [43] C. Chambon, S. Vaudez, et J.-M. Heintz, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, n° 11, p. 4956-4967, **2018**.
- [44] G. D. White, L. A. Bray, et P. E. Hart, *J. Nucl. Mater.*, vol. 96, n° 3, p. 305-313, **1981**.
- [45] P. Balakrishna, B. P. Varma, T. S. Krishnan, T. R. R. Mohan, et P. Ramakrishnan, *J. Nucl. Mater.*, vol. 160, n° 1, p. 88-94, **1988**.
- [46] Norme ASTM C753-16a: West Conshohocken, PA, 2016.
- [47] T. R. G. Kutty, P. V. Hegde, K. B. Khan, U. Basak, S. N. Pillai, A. K. Sengupta, G. C. Jain, S. Majumdar, H. S. Kamath, et D. S. C. Purushotham, *J. Nucl. Mater.*, vol. 305, n° 2, p. 159-168, **2002**.
- [48] K. Popa, O. Walter, O. Dieste Blanco, A. Guiot, D. Bouëxière, J.-Y. Colle, L. Martel, M. Naji, et D. Manara, *CrystEngComm*, vol. 20, n° 32, p. 4614-4622, **2018**.
- [49] O. Walter, K. Popa, et O. D. Blanco, *Open Chem.*, vol. 14, n° 1, p. 170-174, **2016**.
- [50] J. Plasil, *J. Geosci.*, vol. 63, n° 1, p. 65-73, **2018**.
- [51] H. N. Erten, A. K. Mohammed, et G. R. Choppin, *Radiochim. Acta*, vol. 66-67, p. 123-128, **1994**.
- [52] M. Andrieu, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, **1999**.
- [53] S. Nakashima, *Org. Geochem.*, vol. 19, n° 4, p. 421-430, **1992**.
- [54] S. Nakashima, *Sci. Total Environ.*, vol. 117-118, p. 425-437, **1992**.

Chapitre IV :  
Etude du Frittage des Oxydes  
d'Uranium Produits



## 1 Introduction

Les poudres d'oxydes d'uranium préparées dans diverses conditions opératoires au cours du chapitre précédent (*i.e.*  $180^{\circ}\text{C} \leq T \leq 250^{\circ}\text{C}$  ;  $1\text{h} \leq t \leq 48\text{h}$  ;  $0 < \text{pH} \leq 10$ ) ont montré des caractéristiques différentes, notamment d'un point de vue morphologique et chimique. Dans ce chapitre, plusieurs de ces poudres vont être mises en forme par pressage afin d'étudier leur aptitude au frittage.

La première partie de ce chapitre sera dédiée à des rappels sur l'état de l'art concernant le frittage et les différents mécanismes mis en jeu lors cette étape. Le comportement au frittage du dioxyde d'uranium sera plus particulièrement évoqué en détaillant l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux et les caractéristiques du matériau qui en résulte. La notion de carte de frittage, qui est un outil de choix pour contrôler la microstructure d'un matériau céramique, sera également présentée.

La seconde partie de ce chapitre sera tout d'abord dédiée à l'étude dilatométrique des oxydes d'uranium produits au cours du chapitre précédent et permettra de sélectionner des échantillons qui subiront ensuite un cycle complet de frittage. Le frittage des oxydes d'uranium sélectionnés sera plus particulièrement étudié, notamment à travers la caractérisation des pastilles obtenues qui permettra d'établir une carte de frittage. Enfin à l'aide des données recueillies (densité, taille de grains) pour les différentes conditions expérimentales testées, les mécanismes mis en jeu au cours de cette étape seront déterminés.

## 2 Etat de l'Art

### 2.1 Généralités sur le Frittage

#### 2.1.1 Définition du Frittage

Le frittage est une technique qui permet par un traitement thermique, en dessous de la température de fusion, de passer d'un compact pulvérulent (poudre mise en forme) à une pastille dense [1]. Deux modes de frittage (**Figure 55**), différents d'un point de vue technologique, sont utilisés dans le cas des céramiques techniques : le premier, dit « naturel » correspond seulement à un traitement thermique, alors que le second dit « sous charge » consiste en l'application d'une contrainte mécanique pendant le traitement thermique [2]. Deux sous-catégories se distinguent ensuite d'un point de vue physico-chimique [2], [3]. Le frittage « en phase liquide » repose sur l'apparition d'une phase liquide au sein du compact pulvérulent à la suite d'une réaction chimique ou de la fusion d'un des constituants, au moins une phase demeurant à l'état solide au sein de l'échantillon. La phase liquide formée aide alors au réarrangement des grains et à la densification [1]. Le frittage « en phase solide » repose quant à lui sur le fait que l'ensemble des constituants restent à l'état solide pendant toute la durée du traitement thermique. La densification est alors engendrée par l'énergie fournie par le traitement thermique qui permet le déplacement d'atomes et la coalescence des grains. Au cours du frittage « en phase solide », le matériau peut conserver sa composition chimique (frittage non réactif) ou alors subir une modification (frittage réactif) [2]. Dans le cadre de notre étude, tout comme pour la fabrication du combustible nucléaire, seul le frittage en phase solide sera étudié.

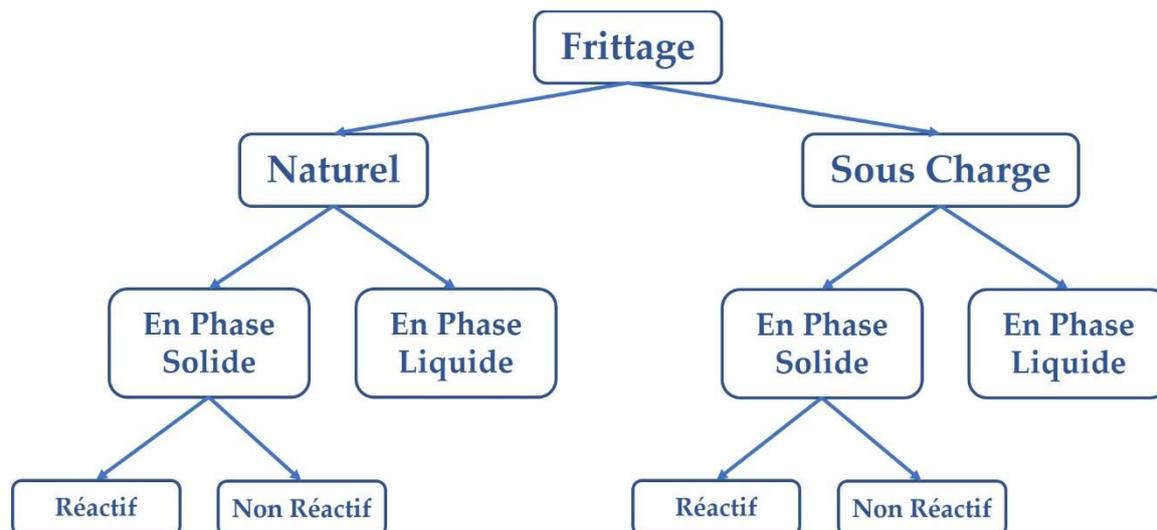


Figure 55 : Représentation des différents types de frittage pour les céramiques techniques [1].

Préalablement au traitement thermique de densification, il convient de mettre en forme l'échantillon (par pressage, moulage, extrusion etc), ce qui conduit généralement à une densité relative d'environ 50% à 60%, dite densité à cru. L'évolution de la densité au cours d'un palier isotherme opéré lors du frittage peut par la suite être décrite par le biais de trois étapes schématisées dans la **Figure 56** [1], [4].

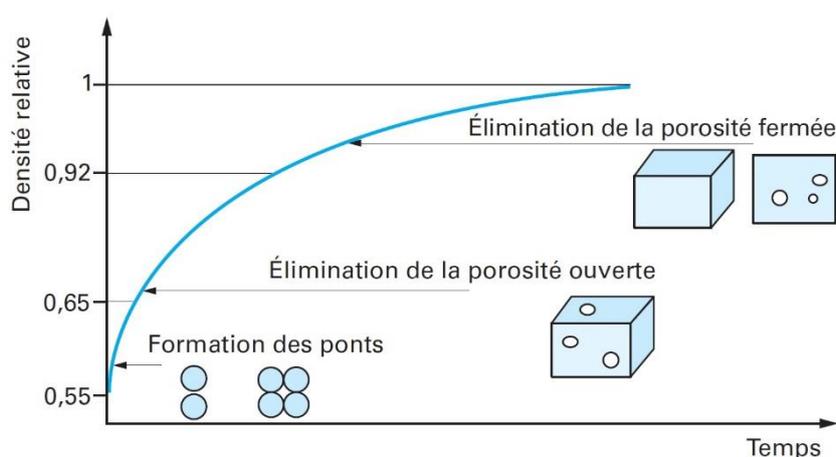
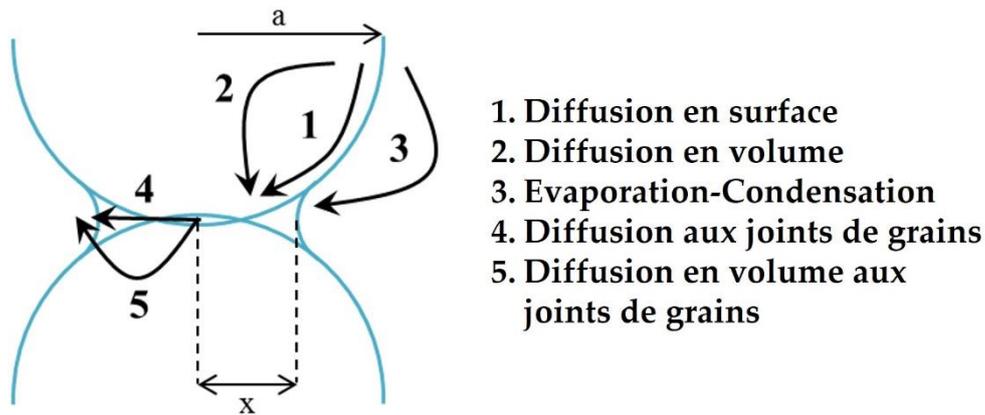


Figure 56 : Schéma des trois étapes du frittage en fonction de la durée du traitement thermique [1].

La première étape permet la formation de ponts entre les grains, appelés joints de grain, et confère une tenue mécanique à l'échantillon [5]. Cependant, la densité relative de l'échantillon à l'issue de cette étape reste faible ( $d_r < 0,65$ ), principalement du fait de la présence de pores tubulaires ouverts. La seconde étape accroît le développement des joints de grain ce qui diminue puis élimine la porosité ouverte, contribuant ainsi à la densification de l'échantillon jusqu'à une valeur de densité relative proche de 0,92 [6], [7]. Lors de cette étape le grossissement granulaire reste limité et la porosité fermée interconnectée apparaît. Lors du stade final du frittage, la densification ralentit pendant que les grains grossissent. La porosité fermée tend elle aussi à disparaître, conduisant la densité du matériau à se rapprocher de 1. Macroscopiquement, la densification au cours du traitement thermique se traduit par une diminution du volume de l'échantillon fritté tout en conservant sa forme initiale.

### 2.1.2 Présentation des Différents Mécanismes de Frittage

Au cours du frittage, le grossissement granulaire est guidé soit par les joints de grains soit par les pores. Un grossissement normal s'accompagne d'une vitesse de déplacement des joints de grains et des pores identique alors que lors d'un grossissement anormal (croissance exagérée de grains), ces deux vitesses sont différentes, conduisant à l'apparition d'une porosité intragranulaire dégradant la densité du matériau final. Dans le cas d'un grossissement normal, plusieurs mécanismes de diffusion de la matière (**Figure 57**) peuvent avoir lieu et ainsi modifier la mobilité des joints de grains et des pores [1].



1. Diffusion en surface
2. Diffusion en volume
3. Évaporation-Condensation
4. Diffusion aux joints de grains
5. Diffusion en volume aux joints de grains

Figure 57 : Représentation des différents mécanismes de diffusion menant à la formation d'un pont entre grains pendant le frittage [1].

Si la diffusion de la matière au sein du matériau s'effectue par diffusion superficielle (1), diffusion gazeuse ou par évaporation-condensation (3), la croissance granulaire est alors contrôlée par les pores. Au contraire, si le matériau ne présente aucune impureté, si la diffusion se fait aux joints de grains ou en volume (4, 5), ou si le déplacement des atomes est freiné par une dissolution préférentielle alors la croissance est contrôlée par les joints de grains [8]–[10]. Ce phénomène de dissolution préférentielle est engendré par la présence d'impuretés ou dopants qui créent des lacunes qui diminuent la mobilité des joints de grain. Il a notamment été observé récemment par Cherkaski dans des oxydes  $\text{Th}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{2-y/2}$  pour  $y \geq 0,08$  [11].

L'évolution microstructurale d'un matériau en fonction du mécanisme de diffusion prépondérant peut alors être décrite par une loi de croissance granulaire mettant en jeu le diamètre moyen des grains :

$$D^n - D_0^n = kt \tag{21}$$

Où  $D$  (ou  $D_0$ ) est le diamètre moyen des grains au temps  $t$  (ou  $t = 0$ ),  $k$  est la constante de vitesse et  $n$  est un nombre entier dépendant du mécanisme de diffusion, dont les valeurs sont données dans le **Tableau 16**.

**Tableau 16 : Exposants caractéristiques des lois de croissance des grains au sein de céramiques poreuses [1].**

<b>Croissance contrôlée par les pores</b>	<b>n</b>	<b>Croissance contrôlée par les joints de grains</b>	<b>n</b>
Diffusion superficielle	4	Matériau sans impureté	2
Diffusion gazeuse (vapeur saturante ; gaz inerte)	3 ; 2	Matériaux contenant des impuretés :	
		- Diffusion à travers la seconde phase	3
		- Diffusion aux joints de grains	4
Evaporation-Condensation dans le pore	2	- Freinage par dissolution préférentielle :	
		• Solubilité forte	3
		• Solubilité faible	2

## 2.2 Comportement au Frittage des Oxydes d'Uranium $UO_{2+x}$

Dans la littérature, les conditions de frittage de  $UO_{2+x}$  sont généralement comprises entre 1600°C et 1800°C pendant 3h à 10h [12]. L'étude du frittage des oxydes d'uranium  $UO_{2+x}$  a depuis de nombreuses années permis de mettre en évidence les facteurs prépondérants contrôlant la densification et le développement de la microstructure finale [13]–[15]. L'atmosphère de frittage, qui pilote la stœchiométrie du composé, apparaît ainsi comme un facteur essentiel. D'autres paramètres comme les caractéristiques de la poudre, la température et le palier de traitement thermique sont également à considérer [1].

### 2.2.1 Procédé Industriel de Frittage de $\text{UO}_2$

Actuellement, les pastilles de combustibles  $\text{UO}_2$  sont fabriquées par métallurgie des poudres à partir d'oxyde d'uranium enrichi dont la surface spécifique est d'environ  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ . La pastille crue dispose d'une densité d'environ 50-60% de la densité théorique de  $10,97 \text{ g/cm}^3$  de  $\text{UO}_2$ . Les pastilles cylindriques, mises en forme par pressage uniaxial, sont frittées dans un four continu à  $1700^\circ\text{C}$  pendant 4h sous atmosphère réductrice ( $\text{H}_2$ ) [12], [16]. La densité finale ciblée (95%) conduit à conserver un faible pourcentage de porosité fermée qui permet à la pastille de s'accommoder des gonflements liés à l'irradiation et à la formation de gaz de fission [16].

Dans le cas du combustible MOX, le procédé industriel de fabrication utilisé en France est le procédé MIMAS (MIcronized MASTer Blend) décrit dans le Chapitre I de ce manuscrit [16], [17]. Les pastilles sont fabriquées à partir de poudres  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$ . L'étape de frittage a lieu à  $1700^\circ\text{C}$  pendant 4h comme pour  $\text{UO}_2$ . En revanche, l'atmosphère utilisée est un mélange  $\text{Ar}/\text{H}_2$  humidifié qui permet d'obtenir un dioxyde mixte présentant un rapport oxygène/métal proche de la stœchiométrie ( $\text{O}/\text{M} = 2,00$ ) [16].

### 2.2.2 Influence de la Stœchiométrie en Oxygène au cours du Frittage de $\text{UO}_{2+x}$

Des travaux menés sur le frittage de dioxydes d'uranium stœchiométriques et sur-stœchiométriques ont mis en évidence l'influence du rapport  $\text{O}/\text{U}$  sur la vitesse et les mécanismes de frittage [14], [18]–[25]. Ceci est notamment mis en évidence par la valeur de l'énergie d'activation  $E_A$  associée au frittage de  $\text{UO}_{2+x}$  (**Tableau 17**). Pour le composé stœchiométrique  $\text{UO}_{2,00}$ , elle est généralement comprise entre 400 et 430 kJ/mol [20], [25], [26]. Dans le cas d'oxydes sur-stœchiométriques ( $2,03 < \text{O}/\text{U} <$

2,20), des valeurs plus faibles allant de 230 à 300 kJ/mol ont en revanche été obtenues [21], [22], [25], [26].

**Tableau 17 : Energies d'activation  $E_A$  (kJ/mol) et coefficients de diffusion  $D$  de l'uranium ( $m^2/s$ ) en fonction du mécanisme et de la stœchiométrie de  $UO_{2+x}$ .**

O/U	Diffusion aux joints de grains		Diffusion en volume	
	$E_A$ (kJ/mol)	$D$ ( $m^2/s$ )	$E_A$ (kJ/mol)	$D$ ( $m^2/s$ )
2,00	397 – 430 [20], [25], [26]	$1 \cdot 10^{-15}$ [18]	543 [23]	$1 \cdot 10^{-18}$ [18]
2,03 – 2,20	230 – 301 [21], [22], [25], [26]	$6 \cdot 10^{-14}$ - $6 \cdot 10^{-13}$ [27]	368 [23]	$1 \cdot 10^{-16}$ [18]

La tendance générale issue de la littérature sur les mécanismes contrôlant le stade initial du frittage semble montrer que la diffusion aux joints de grains est prédominante par rapport à la diffusion en volume [18], [23].

D'après les résultats présentés, l'augmentation du rapport O/U engendre l'augmentation du coefficient de diffusion de l'uranium dans le cas de la diffusion aux joints de grains. [18], [21], [23], [27]. Ce dernier est proportionnel au carré de la sur-stœchiométrie en oxygène  $x^2$  dans  $UO_{2+x}$  d'après les lois empiriques issues des résultats de Matzke [28] et Lidiard [29]. Cet effet peut être expliqué par l'oxydation partielle de U(IV) en U(V) ou U(VI) pour compenser la charge anionique des atomes d'oxygène supplémentaires. Les atomes U(V) et U(VI) légèrement plus petits que U(IV) à cause de la réduction de charge électronique, libèrent de l'espace dans la maille, augmentant ainsi la diffusion [24]. Pour des valeurs de  $x < 0,05$ , l'apparition de défauts dans le sous-réseau cationique peut également favoriser la diffusion [21].

### 2.2.3 Influence de l'Atmosphère de Frittage

La stœchiométrie des oxydes d'uranium influençant les mécanismes intervenant au cours de l'étape de frittage, l'atmosphère utilisée au cours du traitement thermique revêt une importance primordiale.

De nombreuses atmosphères différentes ont ainsi été étudiées pour le frittage de  $UO_{2+x}$  qu'elles soient inertes (Ar), oxydantes ( $CO_2$ ,  $N_2 + 1000\text{ppm } O_2$ ,  $N_2$  et  $N_2-CO_2 1,5\%$ ) ou réductrices (Ar- $H_2$  8% et  $N_2-H_2$  5%) [27], [30], [31]. Les données regroupées dans le **Tableau 18** montrent que les oxydes produits présentent des stœchiométries différentes selon l'atmosphère utilisée : sous vide, ou atmosphère inerte ou réductrice l'oxyde final est  $UO_{2,00}$ , tandis que pour les atmosphères oxydantes utilisées, des rapports O/U compris entre 2,033 et 2,10 ont été observés.

**Tableau 18 : Densité relative  $d_r$  de l'oxyde obtenu en fonction du rapport O/U final et des conditions de frittage (atmosphère et température). Aucun palier n'est utilisé sauf dans le cas où cela est indiqué (1h - 3h).**

Atmosphère	Température (°C)	O/U final	$d_r$ (%)	Ref
Vide	1400	2,00	65	
Ar	1600	2,00	95	[30]
Ar- $H_2$ 8%		2,00	95	
$N_2-H_2$ 5%	1500	2,00	96,8	[31]
$N_2-CO_2$ 1,5%	1400 (1h - 3h)	2,033 - 2,048	93,26 - 93,97	[27]
$N_2$	1400	2,05	90	
$N_2 + 1000\text{ppm } O_2$		2,07	88	[30]
$CO_2$		2,10	90	

Comme le montrent les données dilatométriques reportées par Kutty *et al.* (**Figure 58**), le comportement au frittage de  $UO_{2+x}$  est donc fortement impacté par

l'atmosphère de frittage [30]. Sous argon ou Ar-H<sub>2</sub> 8% un retrait linéaire relatif identique est observé. La densification débute vers 1100°C pour s'achever vers 1600°C. La densité finale obtenue à 1600°C est alors proche de 95%. Lahiri *et al.* ont obtenu un profil dilatométrique similaire sous une autre atmosphère réductrice (N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 5%) avec une densité finale égale à 96,8% [31]. UO<sub>2,00</sub> présente donc un comportement similaire sous vide (jusqu'à 1400°C), sous atmosphère inerte (sauf N<sub>2</sub>) ou réductrice. En revanche, sous atmosphère oxydante, le comportement diffère notamment au niveau de la température de début de densification. En effet, sous N<sub>2</sub> + 1000 ppm O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, la température de début de densification est d'environ 700°C. De plus, sous CO<sub>2</sub>, une dilatation de l'échantillon est observée entre 400°C et 500°C et est attribuée par les auteurs à l'oxydation en surface de UO<sub>2</sub> en U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Gao *et al.* ont étudié l'atmosphère oxydante N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 1,5%, laquelle a conduit à un oxyde légèrement sur-stœchiométrique [27]. Les différents paliers (1h – 3h) opérés à partir de 1200°C n'ont que peu d'influence sur le frittage de UO<sub>2+x</sub> avec des variations de densité inférieures à 2%.

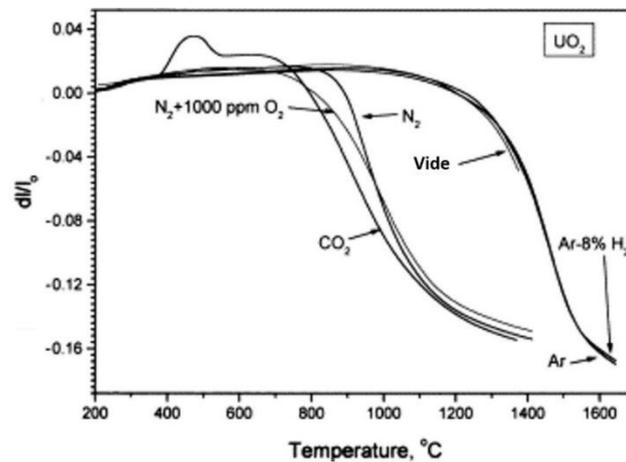


Figure 58 : Courbes de retrait de pastilles de UO<sub>2</sub> sous différentes atmosphères (vide, Ar, Ar-H<sub>2</sub> 8%, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> + 1000ppm O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>) obtenues par dilatométrie [30]. Rampe de température de 6°C/min.

Le frittage de  $UO_{2,00}$  sous atmosphère inerte ou réductrice a donc lieu à plus haute température que le frittage sous atmosphère oxydante. Cette différence de température peut être expliquée par la présence d'atomes d'oxygène interstitiels et/ou de lacunes cationiques dans les oxydes sur-stœchiométriques, ce qui favorise la diffusion de l'uranium (**Tableau 17**). La présence de défauts au sein de  $UO_{2+x}$  peut également être contrôlée par l'ajout de  $U_3O_8$ , qui augmente la présence d'oxygène, ou de dopants, tel que  $Cr_2O_3$  ou  $Nb_2O_5$ , qui vont favoriser la formation de lacunes [32][33].

### 2.2.4 Effets des Caractéristiques Physico-Chimiques de la Poudre

Les caractéristiques physico-chimiques de la poudre d'oxyde utilisée qui sont directement liées à son processus d'élaboration peuvent influencer l'étape de frittage et la microstructure de la pastille finale. La surface spécifique de la poudre est une caractéristique importante puisque Timmermans *et al.* ont révélé qu'une surface spécifique inférieure à  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  conduit à une pastille frittée présentant une densité systématiquement inférieure à 90% sous Ar- $H_2$  5% pendant 4h à  $1200^\circ\text{C}$  [15]. La surface spécifique de la poudre de départ peut néanmoins être optimisée par l'instauration d'une étape de broyage, par exemple. Le broyage peut également diminuer le nombre et la taille des agrégats ce qui favorise la densification [34].

La voie de synthèse du précurseur et la méthode de conversion en oxyde sont deux moyens susceptibles de modifier les propriétés physico-chimiques de la poudre d'oxyde. Martinez *et al.* ont étudié l'influence de la méthode de conversion thermique d'un oxalate d'uranium(IV)  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  sur les propriétés de l'oxyde produit et en particulier son aptitude au frittage [35]. Les modifications des propriétés engendrées par les traitements thermiques ont déjà été présentées (**Chapitre I - 3.2.1**). Opérés sous atmosphère réductrice, les traitements de conversion ne modifient que peu la densité finale des pastilles frittées (86 – 89%). En revanche, la densité des pastilles issues d'oxalates convertis sous atmosphères oxydante puis réductrice diminue lorsque la

température de conversion augmente, passant de 91% à 500°C à 80% à 1000°C. La modification de la morphologie (plaquettes à ovoïdes) et l'augmentation de la taille de cristallites (de 100 nm à 300 nm) entraînant une diminution de la réactivité des poudres sont les principaux facteurs de la diminution de la densité des pastilles de  $\text{UO}_2$ .

L'influence de la présence d'impuretés telles que le carbone résiduel a été peu étudiée. Néanmoins, Chambon *et al.* ont montré dans le cas d'oxydes modèles  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-x}$  que le carbone résiduel pouvait modifier le comportement au frittage [36]. En effet, la présence de carbone peut entraîner des phénomènes de dédensification ou de gonflement pendant la dernière étape de frittage, appelés « solarisation » [37]. La réduction de l'oxyde pendant le frittage sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  5% à 1450°C engendre la libération d'oxygène qui réagit avec le carbone pour former  $\text{CO}$  ou  $\text{CO}_2$ . Si la porosité est toujours ouverte le gaz peut s'échapper mais lors de la dernière étape de frittage il peut rester piégé dans les pores, entraînant un gonflement voire une fracturation de la pastille.

## 2.3 Bilan

Le frittage est une étape primordiale du procédé de fabrication d'un matériau céramique dense. A ce titre, les mécanismes de frittage de l'oxyde d'uranium ont fait l'objet de nombreux travaux, qui ont notamment mis en évidence l'impact des conditions de préparation des poudres. Plusieurs paramètres prédominants lors de la densification ont ainsi été mis en évidence. En premier lieu, la stœchiométrie en oxygène des poudres d'oxyde d'uranium, qui peut être ajustée via l'utilisation d'une atmosphère appropriée, agit sur la quantité de défauts ponctuels (lacune d'uranium, oxygène interstitiel...) au sein du solide. Ces modifications influencent les coefficients de diffusion des différents éléments au sein du matériau, pilotant ainsi l'énergie d'activation et les cinétiques de frittage à travers les mécanismes de diffusion aux joints de grain ou en volume. La voie de préparation/synthèse de l'oxyde d'uranium, qui

influence considérablement les caractéristiques physico-chimiques des poudres, est un autre paramètre qui peut grandement influencer la microstructure de la céramique finale. On cherchera ainsi de manière générale à obtenir des poudres réactives (*i.e.* présentant une surface spécifique importante), et exemptes d'impuretés, en particulier carbonées. Ces différents paramètres pouvant être contrôlés lors de la conversion hydrothermale de l'oxalate d'uranium(IV), le comportement au frittage des poudres d'oxydes d'uranium synthétisées dans le cadre de ces travaux de thèse a donc été étudié.

## 3 Etude Dilatométrique des Oxydes d'Uranium Produits en fonction des Paramètres de Synthèse

Le chapitre précédent, consacré à la conversion directe en solution de l'oxalate  $U(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$  en oxyde d'uranium, a permis de synthétiser des poudres avec des caractéristiques physico-chimiques variées. Ce chapitre est dédié à l'étude de leur aptitude au frittage. Dans ce cadre, une étude dilatométrique a tout d'abord été réalisée sur chacune des poudres obtenues dans le chapitre précédent.

### 3.1 Protocole Expérimental

L'ensemble des échantillons a été mis en forme à température ambiante à l'aide d'une presse uniaxiale sous une pression de 500MPa. Du stéarate de zinc a été utilisé comme lubrifiant externe. Les pastilles obtenues, d'environ 200 mg, présentent un diamètre de 5 mm, et une épaisseur comprise entre 1,2 et 1,9 mm, ce qui correspond à des valeurs de densité relative à cru (densité géométrique) allant de 52% à 67% (**Tableau 19**) de la densité théorique de  $UO_2$  de 10,97 g/cm<sup>3</sup>. On remarque que la température de synthèse et le pH de la solution initiale semblent avoir une influence importante sur la densité à cru avec une augmentation de 12% entre 190°C et 250°C et une diminution de 14% entre pH = 1 et pH = 10. A l'inverse, la durée de synthèse engendre une variation de la densité à cru de seulement 4% entre 1h et 5h. Dans le chapitre précédent, les observations MEB ont permis de révéler la modification de la morphologie des poudres en fonction de la température (*i.e.* agrégats sphériques avec diminution de la taille des cristallites) et du pH (*i.e.* objets facettés hétérogènes en taille à pH = 1, puis un mélange de sphères entre pH = 2 et 5 et enfin des cristallites nanométriques à partir de pH = 6). D'après ces observations, la densité à cru semble ainsi dépendre principalement de la morphologie des poudres.

**Tableau 19 : Densités géométriques à cru des pastilles en fonction des conditions de préparation des poudres.**

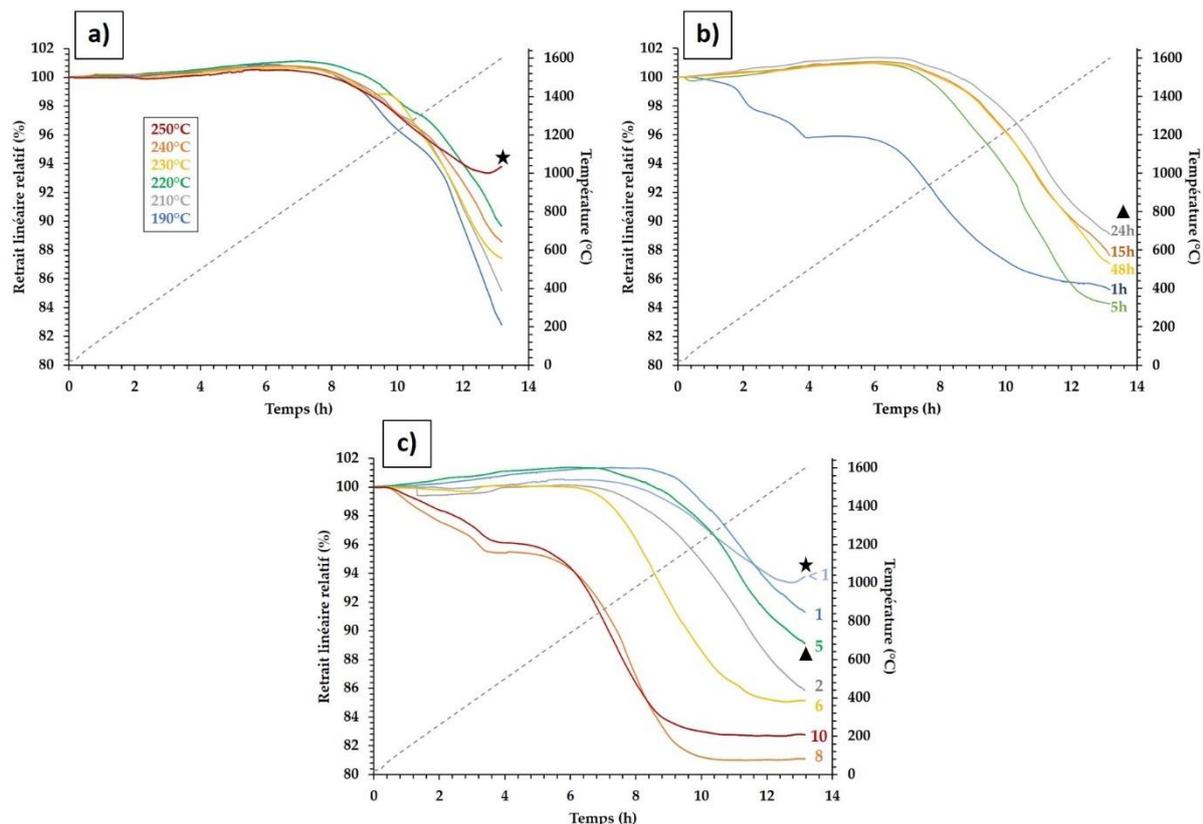
Température (°C)	Durée (h)	pH initial	d <sub>r</sub> à cru (%)
190			54
210			57
220			56
230		< 1	63
240			61
	24		66
		1	67
		2	53
		6	58
		8	53
250		10	52
	1	5	52
	5	5	56
	15	5	55
	24	5	56
	48	5	55

*Incertitude sur les valeurs de densités : ± 1%*

### 3.2 Analyse Dilatométrique

Toutes les pastilles ont été placées entre deux plaques d'alumine puis chauffées à 1600°C sous Ar/H<sub>2</sub> 4% en considérant une rampe de montée en température de 2°C/min (Annexe 1.8). La variation du retrait linéaire relatif des pastilles d'oxyde d'uranium en fonction des trois paramètres de synthèse étudiés (température, durée de traitement hydrothermal et pH) est illustrée dans la **Figure 59**. Les courbes de retrait des pastilles préparées à partir de poudres synthétisées à des températures différentes sont toutes très similaires, exceptée celle correspondant à la poudre obtenue à 250°C. Les courbes correspondant aux poudres obtenues à 190°C ≤ T ≤ 240°C présentent tout

d'abord une très légère dilatation thermique de l'ordre de 1% de 300°C jusqu'à environ 800°C puis deux étapes de retrait successives, la première à partir de 1000°C et la seconde à partir de 1300°C. De même, la vitesse de retrait maximale est toujours atteinte autour de 1500°C, même si aucun palier marquant la fin du frittage n'est atteint. La température optimale de frittage de ces poudres est ainsi supérieure à 1600°C (température maximale du dilatomètre utilisé). Les étapes de retrait observées correspondent vraisemblablement aux étapes de densification intra-agglomérat (agrégat de cristallites) avec un départ d'eau et de carbone, puis de densification inter-agglomérat décrites par Martinez *et al.* lors de l'étude dilatométrique de pastilles d'oxyde d'uranium issues de la conversion thermique d'oxalate d'uranium(IV) [35]. La courbe de retrait de la pastille réalisée à partir de la poudre obtenue à 250°C présente également une légère dilatation thermique mais ne présente, par la suite, qu'une seule étape de retrait entre 800°C et 1500°C, correspondant au frittage de la pastille. Cette différence avec les autres échantillons peut être expliquée par la présence de cristallites plus petites qui réagissent plus rapidement au frittage. Au-delà de 1500°C, un phénomène de dédensification parfois qualifié de « solarisation » est observé : il peut être causé par la coalescence de pores (mûrissement d'Ostwald) ou une croissance exagérée des grains, [1], [36], [38]–[40].



**Figure 59 :** Variation du retrait linéaire relatif ( $\Delta L/L_0$ ) des pastilles d'oxyde d'uranium en fonction de a) la température de synthèse (24h – pH < 1), b) la durée de traitement hydrothermal (250°C – pH = 5) et c) le pH de la solution initiale (250°C – 24h) utilisés lors de la synthèse des poudres. L'étoile et le triangle matérialisent les échantillons identiques sur les différentes figures.

Les courbes de retrait des pastilles formées avec les poudres obtenues pour différentes durées de traitement hydrothermal présentent deux profils différents. La courbe de retrait obtenue pour la poudre synthétisée après 1h de traitement hydrothermal à 250°C est composée de trois étapes. La première, jusqu'à 300°C, et la seconde jusqu'à 500°C, correspondent chacune à un retrait de 2%. Pour rappel, la poudre obtenue dans ces conditions contient environ 1%mass. de carbone résiduel et 0,65 moles d'eau par mole d'uranium. Les deux premiers retraits correspondent ainsi probablement à l'élimination successive de l'eau puis du carbone résiduel, même si la contribution de la réduction de U(V)/U(VI) en U(IV) ne peut être exclue. La

température de fin d'élimination du carbone (*i.e.* 500°C) est en bon accord avec la valeur (*i.e.* 600°C) obtenue par Martinez *et al.* [35]. La troisième étape de retrait (11%) correspond à la densification de la pastille. Pour les pastilles réalisées à partir des poudres synthétisées pour des durées plus longues (5h – 48h), les courbes de retrait sont similaires. Elles présentent toutes une légère dilatation jusqu'à 800°C puis une seule étape de retrait jusqu'à 1600°C, qui correspond bien à la diminution de la quantité de carbone et d'eau dans les poudres dans ces conditions de synthèse. La vitesse de retrait maximale est atteinte pour une température avoisinant 1430°C. L'échantillon obtenu après 5h de traitement hydrothermal présente le retrait final le plus important (16%), possiblement en raison d'une réactivité plus élevée de la poudre (surface spécifique plus importante).

Les courbes de retrait liées aux échantillons synthétisés à des valeurs de pH variables présentent des profils plus variés que pour les deux paramètres précédents. Les courbes de retrait issues des poudres préparées à  $\text{pH} \leq 6$  ont des profils similaires mais différent essentiellement au niveau de la température pour laquelle la vitesse de retrait est maximale, respectivement à 1430°C, 1385°C, 1330°C et 1150°C pour  $\text{pH} < 1$ ,  $\text{pH} = 1, 2$  et 5. Parmi ces courbes, seule la courbe de retrait de la pastille formée à partir de la poudre obtenue à  $\text{pH} = 6$  présente un palier signifiant la fin de la densification avant d'atteindre 1600°C. Ensuite, les courbes de retrait des poudres synthétisées à  $\text{pH} = 8$  et 10 ont le même profil avec une première étape de retrait de 4 - 5% jusqu'à 400°C puis une seconde de 12 – 14% jusqu'à 1150°C, qui se termine par un palier. La première étape correspond à l'élimination des espèces organiques piégées dans la pastille puis la seconde à l'étape de frittage qui se déroule à beaucoup plus basse température que l'ensemble des autres échantillons de cette étude. Cette réactivité supérieure, tout comme la présence d'espèces organiques dans la pastille, peuvent être expliquées par une surface spécifique (**Tableau 20**) plus importante des poudres obtenues à pH élevé (*i.e.* 8 ou 10). La valeur de surface spécifique de  $29,9 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  obtenue à  $\text{pH} = 8$

correspond aux valeurs de surface spécifique d'un oxyde mixte  $U_{0,9}Ce_{0,1}O_2$  issu d'un précurseur hydroxyde, d'une grande surface spécifique (*i.e.*  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et calciné entre  $200^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  [41].

**Tableau 20 : Surface Spécifique  $S_{sp}$  des poudres en fonction du pH de la solution initiale.**

pH	$S_{sp} \text{ (m}^2/\text{g)}$
1	$2,6 \pm 0,1$
2	$14,5 \pm 0,1$
8	$29,9 \pm 0,1$

En complément de ces courbes dilatométriques, des mesures de densité géométriques ont été effectuées sur l'ensemble des pastilles à l'issue du traitement thermique à  $1600^\circ\text{C}$  : les données obtenues sont regroupées dans le **Tableau 21**. Les valeurs des densités géométriques confirment le faible impact de la température de synthèse et de la durée de traitement sur l'aptitude au frittage des poudres d'oxydes obtenues par conversion hydrothermale des précurseurs oxalate. En effet, les valeurs demeurent proches de 92% quelle que soit la température de conversion hydrothermale à  $\text{pH} < 1$ . De même, des densités relatives proches de 84% sont relevées pour toutes les poudres préparées à  $\text{pH} = 5$  et  $T = 250^\circ\text{C}$ , quelle que soit la durée de conversion, excepté à 5h où la densité est de 94%. Ces valeurs semblent montrer que la densification complète des pastilles n'est pas atteinte, ce qui est en accord avec l'absence d'un palier à la fin des courbes dilatométriques. Il apparaît donc nécessaire d'appliquer une température supérieure à  $1600^\circ\text{C}$  ou de considérer un palier de plusieurs heures à cette température afin de compléter la densification. Ces observations sont en accord avec les conditions utilisées industriellement pour le frittage du combustible (*i.e.*  $1700^\circ\text{C} - 4\text{h}$ ).

**Tableau 21 : Densités géométriques des pastilles après traitement thermique à 1600°C en fonction des conditions expérimentales de préparation des poudres.**

Température (°C)	Durée (h)	pH initial	d <sub>r</sub> frittée (%)
190			91
210			91
220		< 1	90
230			92
240			92
	24		93 ★
			1
		2	85
		6	95
		8	95
250		10	96
	1	5	84
	5	5	94
	15	5	84
	24	5	84 ▲
	48	5	85

*Incertitude sur les valeurs de densités : ± 1%*

En revanche, le pH de la solution initiale apparaît comme un paramètre influant de manière significative sur le comportement au frittage des oxydes produits. En effet, de faibles valeurs de densité, proches de 85%, sont atteintes pour les poudres préparées à pH = 2 et 5, tandis que des densités plus élevées (93 – 96%) sont mesurées pour les autres pH. En se référant aux caractéristiques présentées dans le chapitre précédent, la morphologie des poudres semble être le paramètre principal pouvant expliquer ces variations. En effet, entre pH = 1 et pH = 2, la morphologie passe d'objets facettés à des sphères, ce qui s'accompagne d'une diminution de la taille moyenne des cristallites de 80 à 30 nm. Le mélange de morphologies obtenu à pH = 5 n'améliore pas le comportement des poudres au frittage. En revanche, pour pH ≥ 6, le caractère nanométrique de la poudre (*i.e.* < 20 nm) corrélé à une plus grande surface spécifique

(*i.e.*  $29,9 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $\text{pH} = 8$ ) permet de grandement améliorer la densification avec des densités géométriques de l'ordre de 95%. Ces observations sont en bon accord avec la présence de paliers sur les courbes dilatométriques de ces composés, marquant la fin de la densification. Une température de frittage inférieure à  $1600^\circ\text{C}$  pourrait alors être envisagée pour ces échantillons tout en conservant une densification complète. Ces poudres permettraient ainsi de diminuer de plus de  $100^\circ\text{C}$  la température utilisée lors du frittage du combustible par rapport au procédé industriel. De plus, ces poudres conservent un taux de carbone résiduel très faible (*i.e.*  $0,07 \pm 0,02 \text{ \%mass.}$  à  $\text{pH} = 8$ ) même si elles présentent un taux d'hydratation plus élevé que les autres échantillons, sûrement dû à leur plus grande surface spécifique.

## 4 Etablissement d'une Carte de Frittage

### 4.1 Introduction

La carte de frittage est la représentation graphique de la variation de la taille moyenne (ou médiane dans notre cas) des grains en fonction de la densité relative d'un échantillon [42], [43]. Cet outil est très intéressant pour mettre en évidence l'impact des conditions de préparation des poudres (*e.g.* température, durée de synthèse et pH) sur le frittage, et contrôler la microstructure de l'échantillon final. Très peu de données sont néanmoins reportées concernant les oxydes d'actinides.

Des modèles de carte de frittage appelés Master Sintering Curve (MSC) ont été établis pour prédire l'évolution de la densification d'un matériau au cours du frittage en fonction de la température et de la durée du traitement. La simulation de ces courbes peut prendre en compte de nombreux paramètres comme les conditions de frittage, la voie de synthèse utilisée ou la morphologie de la poudre. Cependant, des données expérimentales sont préalablement nécessaires. Ainsi, des modèles de carte de frittage ont été reportés pour  $\text{UO}_2$  [44],  $\text{U}_3\text{O}_8$  [45] et  $\text{ThO}_2$  dopé avec 0,5 %mass. de  $\text{CaO}$  [46].

Clavier *et al.* ont réalisé une carte de frittage de  $\text{ThO}_2$  en combinant la taille des grains déterminée entre 1250°C et 1400°C à l'aide d'un microscope électronique à balayage en mode environnemental à haute température (MEBE-HT) et les densités obtenues à l'issue des mesures dilatométriques [47]. Plus récemment, des cartes de frittage réalisées à partir de données expérimentales ont été reportées pour d'autres composés à base de thorium tels que  $\text{Th}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{2-y/2}$  [48] et  $\text{Nd}_{1-2y}\text{Th}_y\text{Ca}_y\text{PO}_4$  [49].

D'après les résultats issus de l'étude dilatométrique, le pH de la solution initiale est le paramètre qui engendre la plus grande variation dans le comportement

thermique des poudres et, par conséquent, dans les densités géométriques des pastilles frittées. Les différences de morphologie semblent être la principale caractéristique expliquant les variations observées et apparaissent comme une variable intéressante à étudier vis-à-vis du comportement au frittage. Dans ce but, trois poudres d'oxydes d'uranium, préparées à 250°C pendant 24 heures à des pH différents présentant les caractéristiques regroupées dans le **Tableau 22**, ont été sélectionnées.

**Tableau 22 : Caractéristiques des poudres d'oxyde d'uranium sélectionnées pour l'étude du frittage préparés à 250°C pendant 24 heures.**

pH	Taille de cristallites (nm)	Surface spécifique $S_{sp}$ (m <sup>2</sup> /g)	Carbone résiduel (%mass.)	Hydratation (mol. H <sub>2</sub> O / U)	Morphologie	$d_r$ à cru moyenne (%)
1	80-110	2,6 ± 0,1	< 0,01	< 0,01	Objets facettés	56,2 ± 1,2
2	20-30	14,5 ± 0,1	0,09 ± 0,02	0,17 ± 0,01	Sphères	48,1 ± 1,3
8	10	29,9 ± 0,1	0,07 ± 0,02	0,38 ± 0,01	Nano-poudre	52,6 ± 1,2

Le premier échantillon synthétisé à pH = 1 est composé d'objets facettés avec des tailles de cristallites avoisinant 100 nm qui lui confèrent une surface spécifique de 2,6 ± 0,1 m<sup>2</sup>/g (**Figure 60**). Le second échantillon, préparé à pH = 2, est essentiellement composé d'agrégats sphériques hétérogènes avec des cristallites de 20-30 nm qui conduisent à une surface spécifique de 14,5 ± 0,1 m<sup>2</sup>/g. Le troisième échantillon obtenu à pH = 8 apparaît sous la forme d'une poudre nanométrique formée de grains d'une taille voisine de 10 nm. Ceci lui confère la surface spécifique la plus importante de ces trois poudres (29,9 ± 0,1 m<sup>2</sup>/g). Concernant les impuretés, la poudre obtenue à pH = 1 ne présente que d'infimes traces de carbone ou d'eau résiduelle alors que le taux de carbone est légèrement inférieur à 0,1 %mass. pour les deux autres poudres. En parallèle, le taux d'hydratation augmente jusqu'à 0,38 ± 0,01 mol. de H<sub>2</sub>O par mole d'uranium pour les poudres synthétisées à pH = 8.

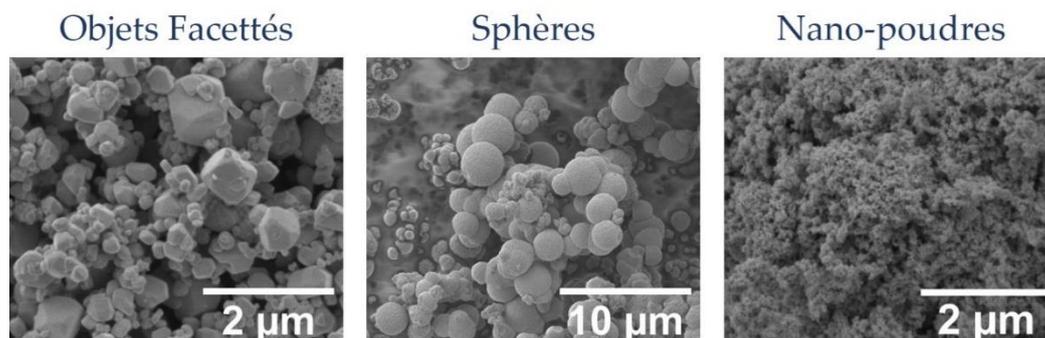


Figure 60 : Images MEB des trois échantillons sélectionnés pour l'étude du frittage.

L'étude dilatométrique décrite précédemment a révélé qu'une température de 1600°C n'était pas suffisante pour compléter totalement la densification d'une pastille à base de poudre synthétisée à pH = 1 (objets facettés) et qu'un palier s'avère donc nécessaire. La pastille issue de la poudre obtenue à pH = 2 (sphères) est également loin d'avoir complété sa densification : dans ce cas, une température plus élevée semble indispensable. A l'inverse, la température de 1600°C apparaît suffisante voire trop élevée pour densifier totalement la pastille issue de la poudre préparée à pH = 8 (nano poudre). Par conséquent, l'étude du frittage de ces trois composés a été entreprise à trois températures (1500°C, 1600°C et 1700°C) en considérant quatre temps de paliers (1h, 2h, 4h et 8h). Les traitements thermiques ont été menés sous Ar/H<sub>2</sub> 4% dans un four tubulaire (1500°C) ou dans un four cloche à 1600°C et 1700°C. Dans les deux cas, une rampe de montée en température de 2°C/min a été appliquée.

## 4.2 Détermination de la Densité en Fonction des Conditions de Frittage

La densité géométrique de chaque pastille a été mesurée après le traitement thermique de frittage à l'aide d'un pied à coulisse de précision et d'une pesée de

l'échantillon. En complément, une mesure de densité par pycnométrie à hélium a également été effectuée sur chaque pastille afin de déterminer les porosités ouverte et fermée. L'évolution des valeurs des densités géométriques mesurées en fonction de la morphologie de l'échantillon est illustrée dans la **Figure 61**. De façon générale, l'augmentation de la température de frittage entraîne une augmentation de la densité relative de la pastille, excepté pour les nano-poudres. L'allongement de la durée de palier à 1500°C engendre également une augmentation de la densité relative pour les trois morphologies. Cependant à plus haute température, la durée du palier semble avoir moins d'effet.

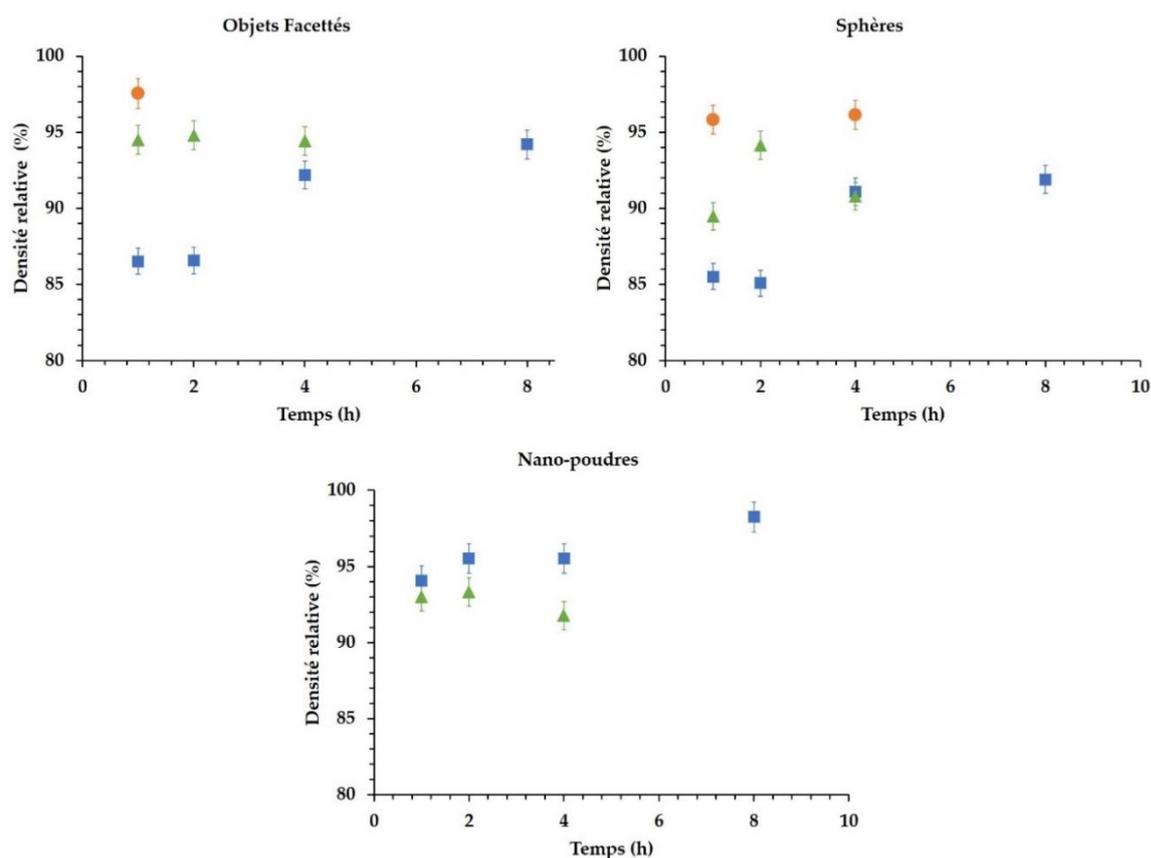


Figure 61 : Evolution de la densité relative à différentes températures 1500°C : ■ ; 1600°C : ▲ ; 1700°C : ● pour les pastilles préparées à partir des différentes poudres sélectionnées.

Le **Tableau 23** regroupe les densités relatives géométriques et celles obtenues par pycnométrie à hélium. Les valeurs des porosités ouvertes et fermées déterminées pour chaque pastille à partir des deux densités mesurées sont également reportées. Ces dernières confirment les observations faites lors de l'étude dilatométrique. En effet, une température de 1600°C et un palier de 1h à 4h conduisent à des valeurs de densité comprises entre 90 et 95% pour l'ensemble des morphologies étudiées. Cette température est ainsi inférieure de 100°C à la température utilisée industriellement pour le frittage du combustible UO<sub>2</sub> ou MOX, tout en atteignant des valeurs de densité compatibles avec celles requises pour son utilisation industrielle [12], [16]. De plus, ces valeurs révèlent qu'un frittage à 1500°C avec un palier d'au moins 4h apparaît suffisant pour obtenir des densités satisfaisantes, voire supérieures aux valeurs obtenues à 1600°C dans le cas des nano-poudres. Dans le cas des objets facettés et des sphères, ces mêmes conditions (*i.e.* 1500°C – 4h) permettent une réduction importante de la part de porosité ouverte au sein de la pastille (*i.e.* de plus de 10% à 3%). Pour toutes les morphologies, le stade final du frittage (*i.e.* une densité supérieure à 92% de la densité théorique) semble alors être atteint dans ces conditions (*i.e.* 1500°C – 4h).

Enfin, il est important de signaler que dans certaines conditions de frittage, une perte de tenue mécanique a conduit au délitement total des pastilles. Ce phénomène a été observé pour toutes les morphologies après 8h de traitement à 1600°C et lors de plusieurs essais menés à 1700°C comme indiqué dans le **Tableau 23**. Ces résultats montrent que des températures élevées associées à des temps de palier trop importants engendrent des contraintes au sein des pastilles et une dédensification [50], [51]. Ils confirment également que la température de frittage optimale de ces poudres est inférieure à 1700°C.

**Tableau 23 : Densités relatives obtenues par mesures géométriques et pycnométrie hélium et porosités des pastilles en fonction de la morphologie de l'échantillon et des conditions de frittage.**

Morphologie	Température (°C)	Temps de palier (h)	d <sub>géo</sub> (%)	d <sub>pycno</sub> (%)	Porosité fermée (%)	Porosité ouverte (%)
Objets facettés	1500	1	87	95	5	8
		2	87	98	2	11
		4	92	95	5	3
		8	94	97	3	3
	1600	1	95	99	1	4
		2	95	/	/	/
		4	94	98	2	4
		8	<i>rupture</i>	/	/	/
	1700	1	98	98	2	0
		2	<i>rupture</i>	/	/	/
		4	<i>rupture</i>	/	/	/
	Sphères	1500	1	86	97	3
2			85	97	3	12
4			91	94	6	3
8			92	95	5	3
1600		1	90	95	5	5
		2	94	/	/	/
		4	91	96	4	5
		8	<i>rupture</i>	/	/	/
1700		1	96	97	3	1
		2	<i>rupture</i>	/	/	/
		4	96	97	3	1
Nano poudres		1500	1	94	98	2
	2		96	/	/	/
	4		96	99	1	3
	8		98	/	/	/
	1600	1	93	98	2	5
		2	93	/	/	/
		4	92	98	2	6
		8	<i>rupture</i>	/	/	/
	1700	1 - 4	<i>rupture</i>	/	/	/

*Incertitude sur les valeurs de densités : ± 1%*

Les poudres synthétisées par conversion hydrothermale directe de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  en oxydes d'uranium présentent donc, de manière générale, une meilleure aptitude au frittage (*i.e.* température de frittage inférieure pour une densité finale identique ou supérieure) que les poudres  $UO_2$  obtenues par conversion thermique du même oxalate [35]. Ces dernières présentent en effet une température de frittage supérieure à  $1600^\circ C$ , se rapprochant de la température de  $1700^\circ C$  utilisée pour la fabrication du combustible nucléaire en France.

## 4.3 Détermination de la Taille des Grains par MEB

### 4.3.1 Méthodologie

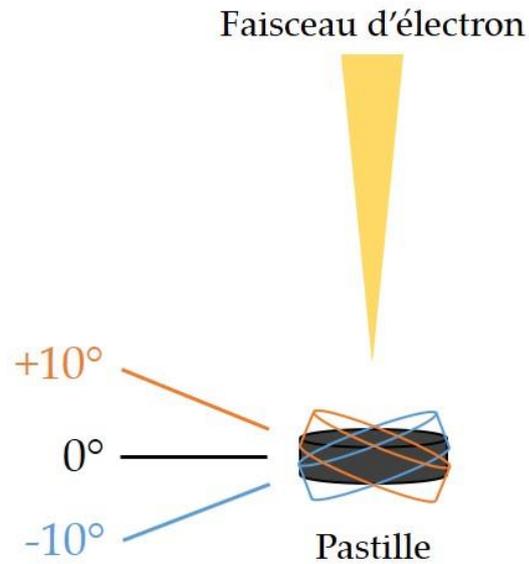
La taille moyenne des grains, exprimée dans ce travail à travers le diamètre  $D$  d'un grain considéré comme sphérique, est une donnée indispensable à la description de la microstructure des pastilles frittées, en complément des mesures de densité. Le diamètre moyen des grains d'une céramique est généralement représenté par une distribution et/ou exprimé par une valeur moyenne et un écart-type autour de cette valeur moyenne. La détermination de l'une ou l'autre des représentations nécessite de déterminer la taille d'un grand nombre de grains. Cette opération requiert généralement un polissage de la surface de l'échantillon suivi d'une préparation particulière de l'échantillon (attaque chimique, gravure thermique, etc) qui permet de révéler les joints de grains. Cette étape est suivie d'une prise d'images de différentes zones de la surface de l'échantillon, images qui servent ensuite à la détermination (manuelle ou semi-automatisée) de la taille des grains. L'ensemble de ces opérations requiert généralement plusieurs heures à plusieurs jours de travail par échantillon.

Dans le cadre de ce travail, nous avons développé un protocole original pour la détermination de la taille des grains, basé sur l'enregistrement puis le traitement de

séries d'images MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE). Cette méthode, inspirée et adaptée des travaux de Lafond *et al.* [52], est basée sur le contraste d'orientation cristallographique des grains. Elle s'est *a posteriori* avérée être simple à mettre en œuvre, fiable et rapide. Le protocole comporte les 4 étapes suivantes :

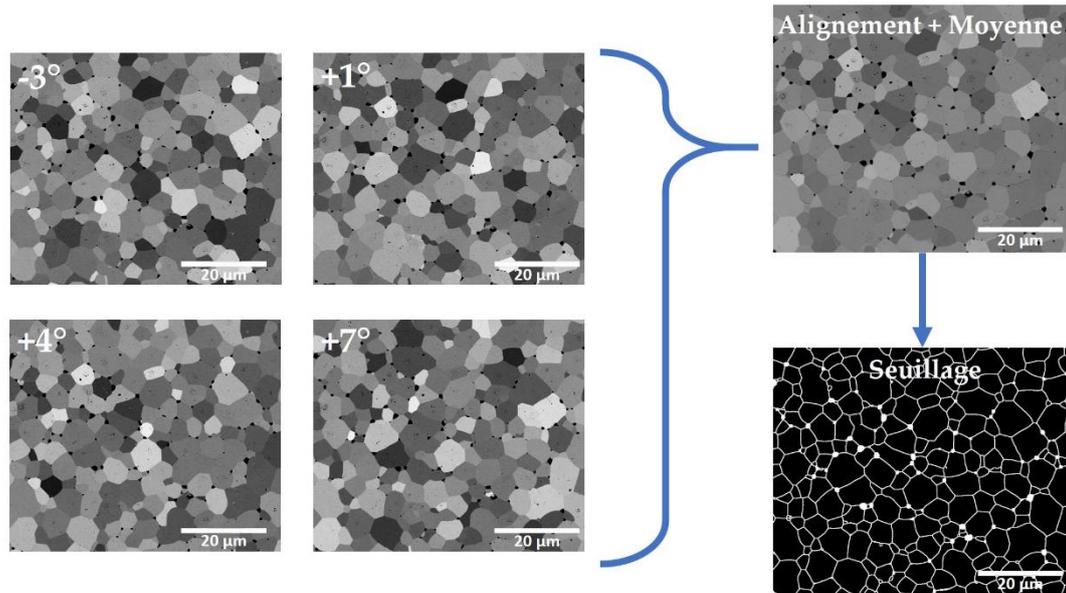
1) Préalablement aux observations par MEB, les pastilles non enrobées ont été prépolies à l'aide de disques de SiC jusqu'au drap 2000. La surface des pastilles a été polie « miroir » en utilisant successivement une suspension diamantée 1  $\mu\text{m}$  (30 secondes) puis une suspension de silice colloïdale 0,1  $\mu\text{m}$  (5 à 10 minutes). L'échantillon est ensuite nettoyé dans l'éthanol et plongé dans un bain à ultrasons pendant 1 minute.

2) L'échantillon est ensuite placé dans la chambre du MEB (Quanta 200 ESEM FEG commercialisé par la société FEI) et observé sans métallisation en mode « électrons rétrodiffusés » à l'aide d'un détecteur CBS (Concentric BackScatter detector) commercialisé par la société FEI. Ce détecteur nouvelle génération présente le double avantage d'être sensible aux électrons rétrodiffusés de basse énergie et d'être sensible à de faibles niveaux de signaux. Aussi, des images BSE sont enregistrées à 3 kV, sous vide poussé et à faible courant de sonde, ce qui permet de ne pas contaminer la surface de l'échantillon. L'image obtenue présente un contraste d'orientation cristallographique. En modifiant de quelques degrés l'angle d'inclinaison de la surface de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons incident, ce contraste est modifié et la même zone de l'échantillon est représentée avec des contrastes différents (**Figure 62**). Ces différences de contrastes permettent de révéler des grains supplémentaires qui, sur une seule image, peuvent présenter les mêmes niveaux de gris (**Figure 63**). L'enregistrement de 3 à 4 images à des angles différents est suffisant pour révéler l'ensemble des grains présents à la surface de l'échantillon.



**Figure 62 :** Représentation de l'inclinaison de la pastille dans la chambre du MEB

3) Chaque série d'images est traitée individuellement à l'aide d'un programme développé au laboratoire pour le logiciel d'analyse d'image Fiji [53]. Les images sont alignées puis les contours des grains et les pores sont identifiés automatiquement. Après la correction de défauts principalement causés par les rayures résiduelles de polissage, une image binarisée représentant les grains en noir et les joints de grains en blanc est obtenue grâce à une fonction de seuillage.



**Figure 63 :** Etapes du traitement d'image à l'aide du logiciel ImageJ illustrées avec une zone de la pastille, composée de nano-poudres, frittée à 1600°C pendant 1h. Les traits blancs représentent les joints de grains et les points blancs représentent les pores. 178 grains sont analysés sur cette zone.

4) En excluant les grains incomplets localisés à la périphérie des images, la surface  $A$  de chaque grain est déterminée grâce à la fonction « Analyse Particules » du logiciel Fiji. Sur cette base, le diamètre équivalent  $D$  a été calculé comme suit :

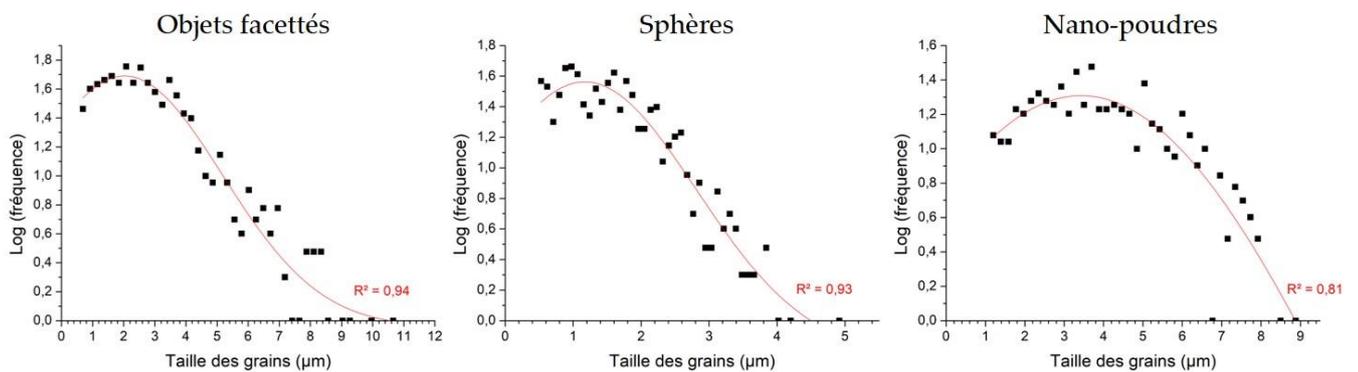
$$D = 2 \cdot (A/\pi)^{1/2} \quad (22)$$

Si cette opération est répétée 2 à 4 fois sur différentes zones de l'échantillon, elle permet d'observer plusieurs centaines voire plusieurs milliers de grains. Ceci permet d'obtenir une distribution granulométrique avec une statistique de comptage satisfaisante.

L'ensemble de ces opérations requiert environ 1 heure par échantillon, l'étape de polissage étant la plus longue.

### 4.3.2 Résultats

Classiquement, la distribution de taille des grains suit une fonction gaussienne qui permet de simplifier la représentation par la moyenne de la taille et l'écart-type. Cependant dans notre cas, les distributions ne semblent pas suivre une fonction gaussienne. En effet pour toutes les morphologies, ce sont les représentations du logarithme de la fréquence (ou distribution) de la taille des grains (**Figure 64**) qui suivent une loi gaussienne. Cette observation signifie que les distributions de taille des grains suivent une loi log-normale. Par conséquent, l'ensemble des résultats seront représentés, non pas par la moyenne, mais plutôt par la taille médiane des grains ainsi que l'écart-type qui représentent mieux ce type d'évolution.



**Figure 64 :** Représentation du logarithme de la fréquence de la taille médiane des grains pour les trois morphologies après frittage à 1600°C pendant 1h. La courbe rouge représente l'affinement gaussien.

L'évolution de la taille médiane des grains est ainsi représentée sur la **Figure 65** en fonction de la morphologie de la poudre et des conditions de frittage appliquées. Pour toutes les morphologies étudiées, la taille médiane des grains augmente avec la température de frittage. En prenant en compte l'incertitude, l'augmentation de la durée de palier n'a en revanche que très peu d'influence. L'écart-type associé

augmente quant à lui avec la température et le temps de palier, signifiant une plus large distribution granulométrique au sein de la pastille. Les paramètres de frittage ont en revanche une influence très limitée dans le cas des nano-poudres. Les tailles de grains sont en effet équivalentes, quelles que soient les conditions de frittage testées. Il est à noter qu'à 1500°C, la taille des grains des nano-poudres (*i.e.* 1 – 8  $\mu\text{m}$ ) est supérieure à celle des deux autres morphologies (*i.e.* 1 – 2  $\mu\text{m}$ ). Cela peut être expliqué par une plus grande réactivité des nano-poudres qui va entraîner une cinétique de grossissement des grains plus rapide.

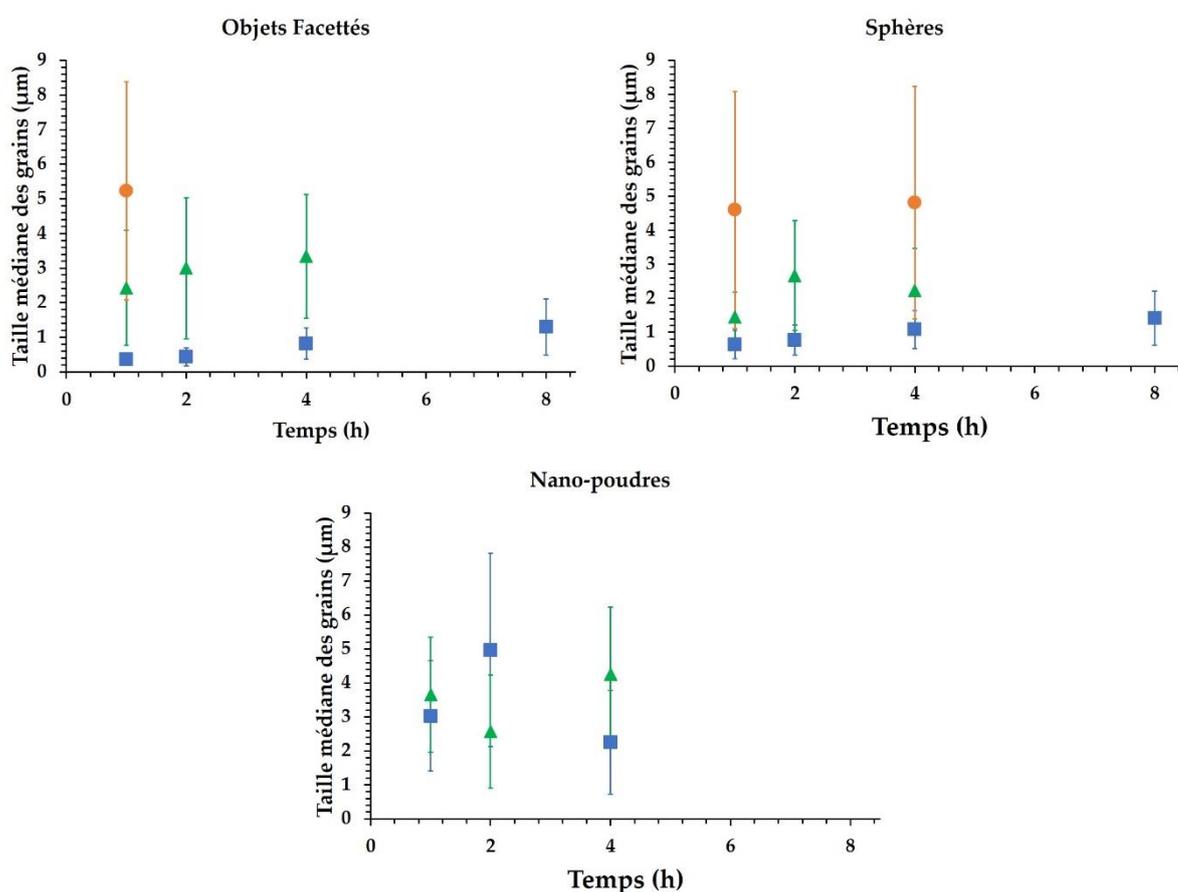
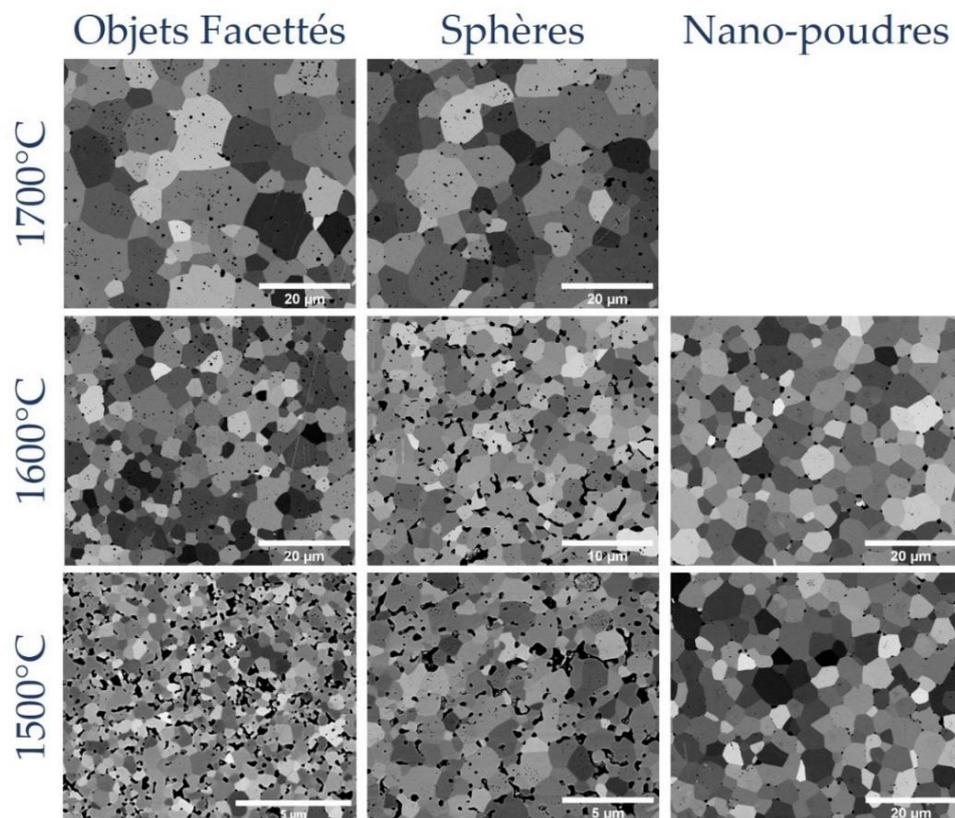


Figure 65 : Evolution de la taille médiane des grains ( $\mu\text{m}$ ) pour les trois morphologies de poudre en fonction de la durée de frittage (heures) à différentes températures 1500°C : ■ ; 1600°C : ▲ ; 1700°C : ● .

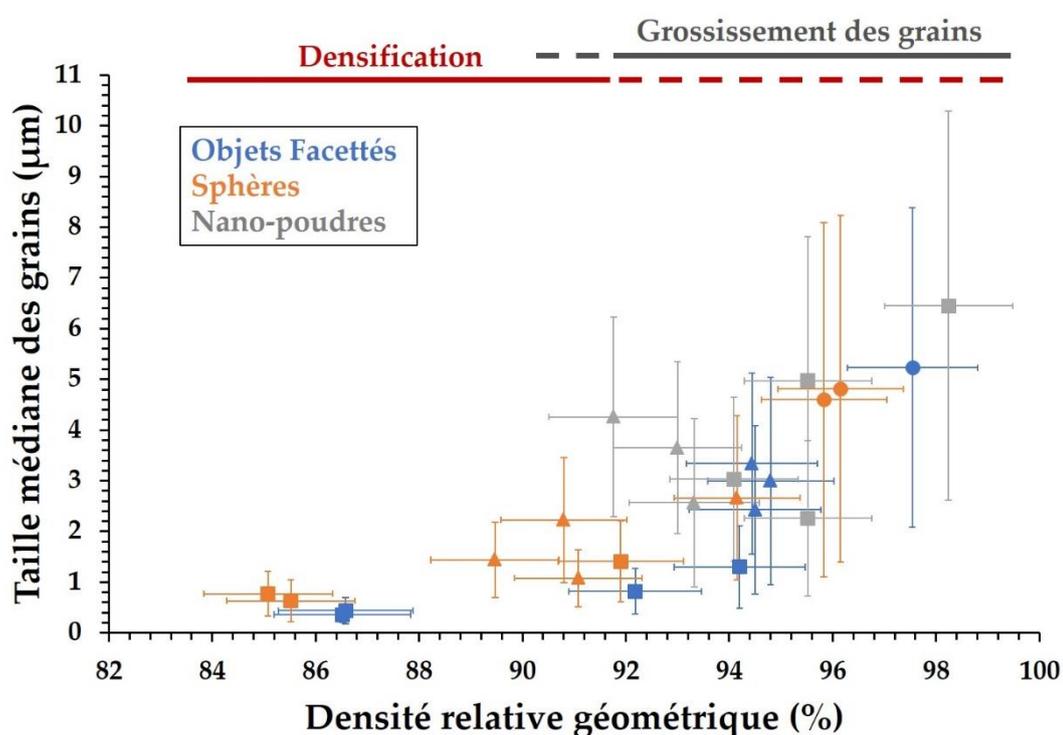
L'évolution de la taille des grains sur une zone des pastilles frittées en fonction des trois morphologies de la poudre initiale est illustrée dans la **Figure 66** en fonction de la température de frittage pour un palier de 1h. Pour les objets facettés et les sphères, l'augmentation de la taille des grains ainsi que la diminution de la porosité ouverte en fonction de l'augmentation de la température de frittage est clairement observée. De plus, il est important d'observer la faible porosité inter-granulaire des pastilles issues des nano-poudres à 1500°C et 1600°C en comparaison aux deux autres morphologies.



**Figure 66 :** Evolution de la taille des grains sur une zone dans les pastilles frittées en fonction de la morphologie des poudres initiales et de la température de frittage pour une durée de palier de 1h.

## 4.4 Carte de Frittage

Les valeurs de densité et de taille de grains des différents échantillons déterminées dans ce chapitre ont par la suite été utilisées pour établir une carte de frittage. Les trois trajectoires rendant compte de l'impact de la morphologie de la poudre initiale sont tracées dans la **Figure 67**.



**Figure 67 :** Carte de frittage d'oxydes d'uranium de morphologies variées (objets facettés en bleu, sphères en orange et nano-poudres en gris) obtenus par conversion hydrothermale de précurseurs oxalate à trois températures de frittage, 1500°C : □ ; 1600°C : △ et 1700°C : ○ .

Le comportement des objets facettés et des sphères est en bon accord avec les trajectoires de frittage généralement observées dans la littérature [47]–[49], [55]–[57]. En effet, la première étape de densification des échantillons (de 85 à 92%) est

accompagnée d'un faible grossissement des grains. Par la suite, une seconde étape caractérisée par un accroissement important de la taille des grains (typiquement d'un facteur 2 ou 3) est accompagnée d'une légère densification (< 5%). La limite entre ces deux étapes est comprise entre une densité relative de 91 et 95%, ce qui est en accord avec la limite de 92% déterminée par Bernache-Assolant *et al.* [1].

Le comportement des nano-poudres diffère en revanche des deux autres morphologies. Comme décrit précédemment, seules les données à 1500°C et 1600°C ont pu être compilées pour tracer la trajectoire de frittage. Dans ce cas, il est à noter que les densités sont systématiquement supérieures à 90% ce qui conduit à n'observer qu'une seule étape de grossissement de grains sur la carte de frittage.

Sur cette base, les nano-poudres synthétisées à pH = 8 semblent présenter les meilleures caractéristiques en vue d'une utilisation dans des conditions réelles. Leur grande surface spécifique, augmentant leur réactivité, permet de réduire d'au moins 100°C (*i.e.*  $T \leq 1600^\circ\text{C}$ ) la température de frittage tout en permettant d'atteindre des densités voisines de 95%. La présence initiale de carbone au sein des poudres n'a par ailleurs pas montré de caractère néfaste lors de la densification. Ces observations confirment donc que la conversion hydrothermale d'oxalates peut être envisagée comme une voie prometteuse pour la synthèse d'oxydes d'actinides, ces derniers pouvant par la suite être frittés sans traitement préalable. En termes de procédé, ceci permet donc d'éliminer une étape en comparaison de la conversion thermique opérée classiquement lors de la précipitation d'oxalates et de diminuer la température de frittage d'au moins 100°C.

## 5 Mécanismes de Frittage

### 5.1 Croissance Granulaire

Comme décrit dans la partie 2.1.2 de ce chapitre, l'évolution de la taille moyenne des grains au sein d'un matériau céramique poreux peut être décrite par l'équation :

$$D^n - D_0^n = kt \quad (21)$$

Où  $D$  (ou  $D_0$ ) est le diamètre moyen des grains au temps  $t$  (ou  $t = 0$ ) et  $n$  est un nombre entier dépendant du mécanisme de diffusion, dont les valeurs sont données dans le **Tableau 16**.  $k$  est la constante de vitesse et dépend de la température d'après la loi d'Arrhénius :

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad (23)$$

Avec  $R$  la constante universelle des gaz parfaits,  $E_A$  l'énergie d'activation et  $T$  la température.

Dans notre cas, l'utilisation de poudres nanométriques signifie que  $D_0$  est très inférieur à  $D$  [58]. Il est alors possible de simplifier l'expression de la croissance des grains :

$$D^n = k_0 e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} t \quad (24)$$

En reprenant les données obtenues dans la partie 4.3, il est ainsi possible de représenter l'évolution de la distribution granulométrique à différentes températures pour les trois morphologies étudiées (**Figure 68**).

Les courbes de croissance granulométrique présentent une forme sigmoïdale. En outre, la distribution granulométrique normalisée ( $D/D_{\text{moy}}$ ) au sein de l'échantillon apparaît quasi-identique quelle que soit la durée de frittage considérée [59] : la croissance des grains peut donc être considérée comme normale. Cela signifie qu'aucune croissance exagérée, conduisant au détachement des pores intergranulaires et des joints de grains, n'a lieu au cours du traitement thermique de frittage.

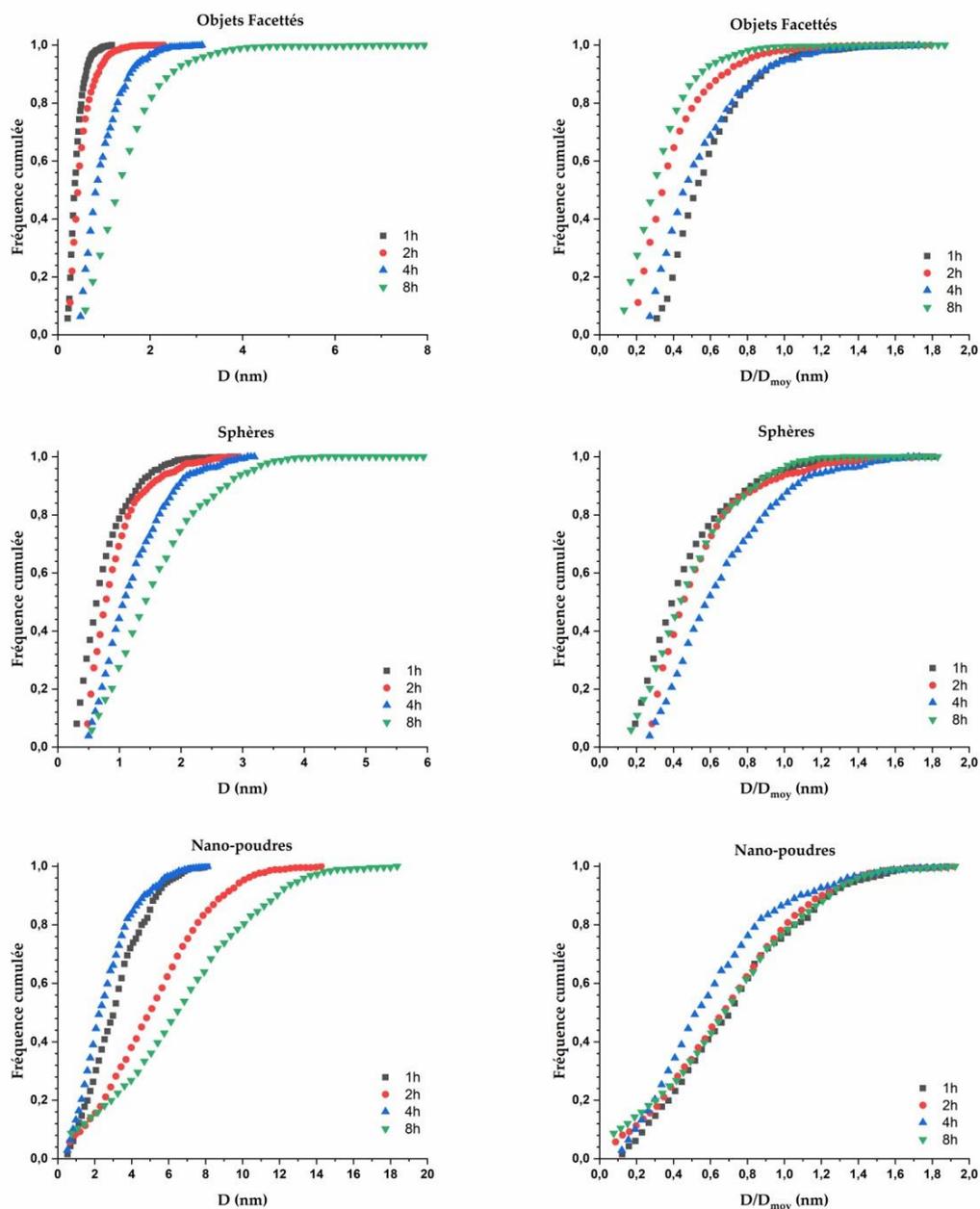
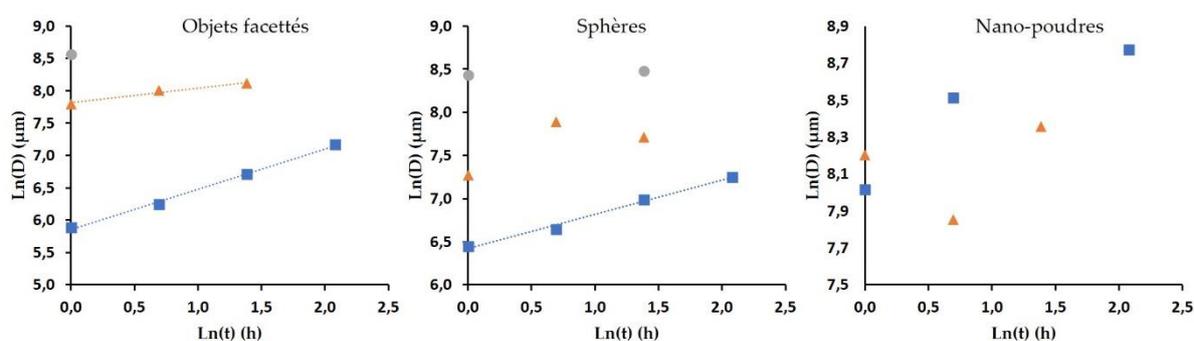


Figure 68 : Représentation de la distribution granulométrique au sein des pastilles obtenues à 1500°C.

Dans les trois cas, la distribution de taille des grains étant normale, la valeur de l'exposant  $n$ , caractéristique du mécanisme de croissance granulaire peut être extraite de l'équation :

$$n \ln(D) = \ln(t) - \frac{E_A}{RT} + \ln(k_0) \quad (25)$$

Pour les trois morphologies étudiées et l'ensemble des conditions de frittage testées, la variation de  $\ln(D)$  en fonction de  $\ln(t)$  est représentée dans la **Figure 69**. Le faible nombre de points expérimentaux considéré pour chaque température, ainsi que la large distribution granulométrique constatée au sein des échantillons, n'ont pas permis d'observer systématiquement une variation linéaire. La valeur de  $n$  n'a donc été estimée que dans le cas du frittage d'objets facettés à 1500°C et 1600°C et pour les sphères à 1500°C.



**Figure 69 :** Variation de  $\ln(D)$  en fonction de  $\ln(t)$  au cours du frittage à 1500°C : ■ ; 1600°C : ▲ ; 1700°C : ●.

Pour les deux morphologies, la valeur de  $n$  est estimée à  $2,0 \pm 0,4$  à 1500°C. Dans le cas d'un matériau présentant des impuretés, ceci correspond à une croissance granulaire contrôlée par le mouvement des joints de grains, mais ralentie par la présence des impuretés aux joints de grains (phénomène de « solute drag »). Ce résultat est donc cohérent avec l'observation de carbone résiduel piégé entre les cristallites (*cf.* Chapitre II). Ces impuretés se retrouveraient ainsi finalement présentes aux joints de grains, et tendraient alors à ralentir la diffusion de l'uranium au sein de la pastille.

Dans le cas du frittage des objets facettés, la valeur de  $n$  à  $1600^{\circ}\text{C}$  est en revanche estimée à  $4,0 \pm 0,4$ . Ceci indique que le mouvement des joints de grains est alors contrôlé par la diffusion aux joints de grains, et que le phénomène de freinage décrit précédemment a disparu à cette température. L'augmentation de la température de frittage aurait donc pu permettre d'éliminer une fraction du carbone résiduel. Ce résultat est, en outre, en accord avec les observations de Nkou Bouala *et al.* sur le frittage de  $\text{ThO}_2$  entre  $1000$  et  $1300^{\circ}\text{C}$  dont la diffusion se déroule préférentiellement aux joints de grains [60].

## 5.2 Détermination des Valeurs d'Energie d'Activation à partir des Cinétiques de Croissance Granulaire

Par la suite, l'énergie d'activation liée à la croissance granulaire au cours du frittage, sur la gamme  $1500 - 1700^{\circ}\text{C}$ , a été déterminée pour les trois morphologies étudiées à partir de l'équation (25). Les résultats obtenus montrent des différences importantes en fonction de la morphologie de la poudre utilisée (**Tableau 24**).

**Tableau 24 : Energies d'activation associées à la croissance granulaire lors du frittage des trois morphologies de  $\text{UO}_{2+x}$  étudiées, et comparaison avec la littérature.**

Forme	$E_A$ (kJ/mol)	Références
$\text{UO}_2$	397 – 430	[20], [25], [26]
$\text{UO}_{2,03 - 2,20}$	230 – 301	[21], [22], [25], [26]
Objets facettés	$422 \pm 50$	Ce travail
Sphères	$283 \pm 63$	
Nano-poudres	$113 \pm 62$	

Pour les objets facettés, l'énergie d'activation est de  $422 \pm 50$  kJ/mol, ce qui correspond à la gamme supérieure des valeurs reportées pour  $\text{UO}_{2+x}$  [20], [25], [26].

L'énergie d'activation mesurée lors du frittage des sphères ( $283 \pm 63$  kJ/mol) se situe quant à elle dans la gamme inférieure des valeurs reportées [21], [22], [25], [26]. Au-delà de la morphologie, cette différence pourrait également s'expliquer par des variations dans la stœchiométrie de l'échantillon : les conditions de synthèse utilisées lors de la préparation des objets facettés conduisent en effet à des oxydes présentant un rapport O/U plus proche de 2.

Par ailleurs, l'énergie d'activation déterminée lors du frittage des nano-poudres est largement inférieure aux valeurs usuellement reportées dans la littérature pour  $\text{UO}_{2+x}$  ( $113 \pm 62$  kJ/mol). Cette variation liée à la morphologie est cohérente avec la littérature décrivant les phénomènes de croissance granulaire au sein de matériaux nanométriques [61], [62]. En effet, Shukla *et al.* ont montré que l'énergie d'activation de croissance granulaire d'une poudre de zircone yttrée de taille nanométrique est très inférieure à celle du matériau massif (*i.e.* 13 kJ/mol en comparaison de 580 kJ/mol) [61]. Dans notre cas, l'amplitude de variation de l'énergie d'activation n'est pas aussi importante mais confirme la très grande aptitude au frittage de la poudre préparée à pH = 8.

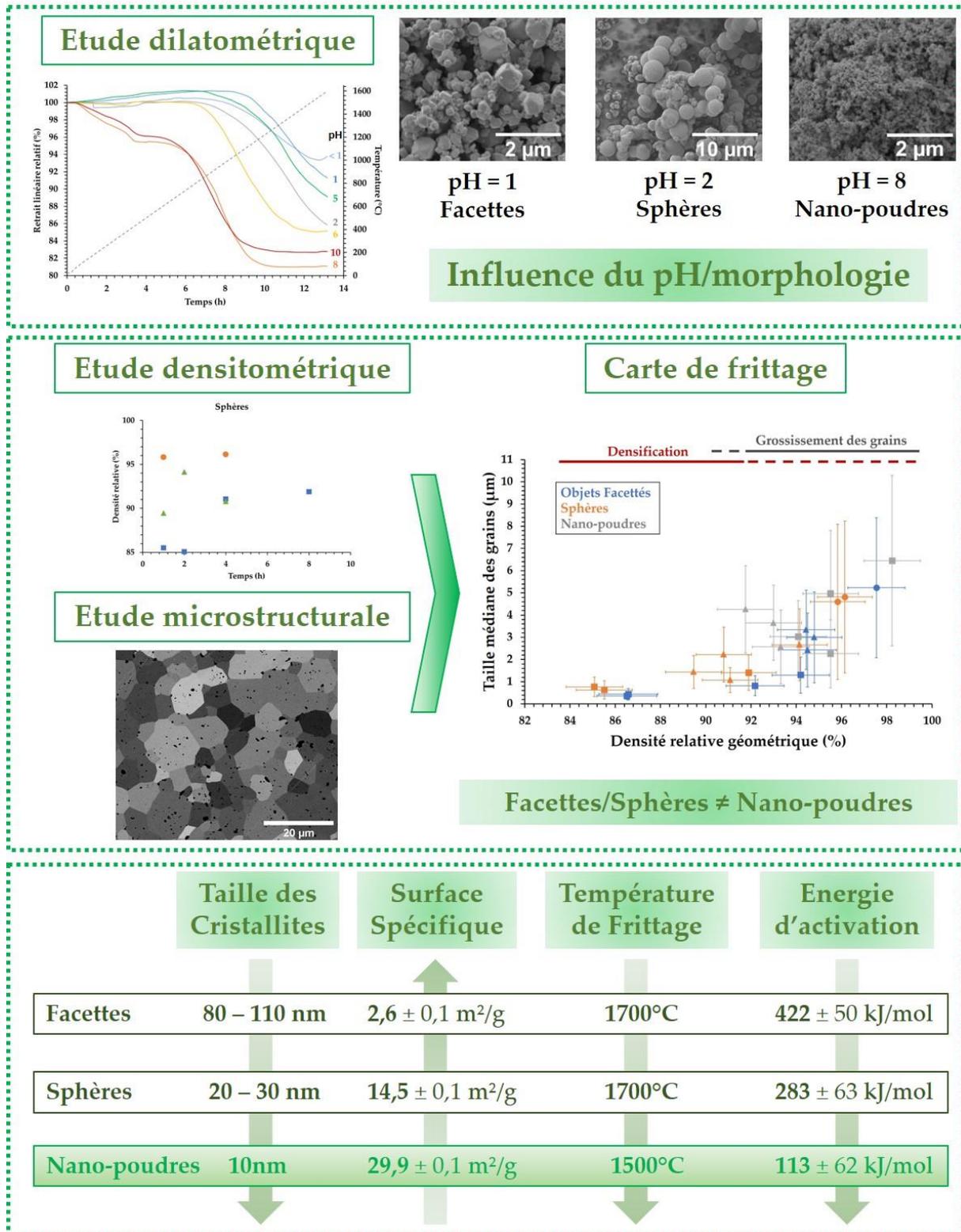
## 6 Conclusion et Résumé

*Le frittage des poudres d'oxydes d'uranium préparées par conversion hydrothermale du précurseur oxalate a été étudié au cours de ce chapitre. Dans un premier temps, une étude dilatométrique a révélé des différences de comportement thermique importantes selon les conditions utilisées lors de la préparation des poudres. En effet, si la température de synthèse et la durée de traitement hydrothermal n'ont que très peu d'influence, le pH de la solution initiale semble modifier largement la densification des pastilles, notamment à travers la morphologie des poudres.*

*Trois échantillons présentant des morphologies variées (objets facettés - pH = 1, sphères - pH = 2 et nano-poudres - pH = 8) ont ainsi été sélectionnés pour étudier plus précisément leur comportement au frittage. Des données densitométriques et granulométriques ont ainsi permis d'établir une carte de frittage pour chacune des poudres considérées. L'étude de la densité des pastilles en fonction des conditions de frittage a révélé qu'à partir d'un traitement thermique de 4 heures à 1500°C, l'ensemble des poudres présentent des densités supérieures à 90%. Dans le cas des objets facettés et des sphères, des densités supérieures ou égales à 96% sont en outre obtenues à 1700°C. En revanche, un frittage de 2 à 8 heures à 1500°C est suffisant pour les nano-poudres préparées à pH = 8, du fait de leur plus grande réactivité. L'étude de la taille des grains confirme une différence de comportement entre les objets facettés et les sphères d'une part, et les nano-poudres d'autre part. Pour les deux premières poudres, la taille des grains augmente avec la température et la durée de frittage, alors que cette croissance demeure très faible dans le cas des nano-poudres, rendant possible la fabrication d'échantillons denses nanostructurés.*

*L'étude des mécanismes de frittage a enfin révélé un comportement sensible à la présence d'impuretés insolubles (carbone) ou de porosité. La détermination de l'énergie d'activation de croissance granulaire a montré une forte diminution de cette dernière avec la diminution de la taille des objets étudiés, passant de  $422 \pm 50$  kJ/mol pour les objets facettés à  $113 \pm 62$  kJ/mol pour les nano-poudres. Ainsi, les résultats obtenus à partir des nano-poudres préparées à pH = 8 dans des conditions hydrothermales semblent être les plus prometteurs, avec une température de frittage inférieure de 200°C à celle relevée pour les autres morphologies pour atteindre une densité de 96%.*

## Fiche résumé



## Références

- [1] D. Bernache-Assollant et J.-P. Bonnet, Ed. Techniques Ingénieur, **2005**.
- [2] R. M. German, *Sintering Theory and Practice, Solar-Terrestrial Physics*. **1996**.
- [3] S.-J. L. Kang, Elsevier, **2004**.
- [4] L. C. De Jonghe et M. N. Rahaman, in *Handbook of Advanced Ceramics*, vol. 1, Elsevier Inc, **2003**, p. 187-264.
- [5] A. Akash et M. J. Mayo, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 11, p. 2948-2952, **1999**.
- [6] D. Bernache-Assollant, *Chimie-physique du frittage, Hermes Science Publications*. **1993**.
- [7] J. R. Groza, *Nanostruct. Mater.*, vol. 12, n° 5, p. 987-992, **1999**.
- [8] R. J. Brook, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, n° 1, p. 56-57, **1969**.
- [9] R. J. Brook, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, n° 6, p. 339-340, **1969**.
- [10] M. A. Spears et A. G. Evans, *Acta Metallurgica*, vol. 30, n° 7, p. 1281-1289, **1982**.
- [11] Y. H. Cherkaski, Thèse de l'Université de Montpellier, **2018**.
- [12] T. Abe et K. Asakura, in *Comprehensive Nuclear Materials*, R. J. M. Konings, Éd. Oxford: Elsevier, **2012**, p. 393-422.
- [13] J. M. Pope et K. C. Radford, *J. Nucl. Mater.*, vol. 52, n° 2, p. 241-254, **1974**.
- [14] J. Williams, E. Barnes, R. Scott, et A. Hall, *J. Nucl. Mater.*, vol. 1, n° 1, p. 28-38, **1959**.
- [15] W. Timmermans, A. van Heck-Hennen, F. Gorle, et R. de Batist, *J. Nucl. Mater.*, vol. 71, n° 2, p. 256-267, **1978**.
- [16] J.-F. Parisot, *Nuclear Fuel*, Éditions le Moniteur : CEA, **2009**.
- [17] D. Haas, A. Vandergheynst, J. van Vliet, R. Lorenzelli, et J.-L. Nigon, *Nucl. Technol.*, vol. 106, n° 1, p. 60-82, **1994**.
- [18] M. E.-S. Ali et R. Lorenzelli, *J. Nucl. Mater.*, vol. 87, n° 1, p. 90-96, **1979**.
- [19] H. Assmann, W. Dörr, et M. Peehs, *J. Nucl. Mater.*, vol. 140, n° 1, p. 1-6, **1986**.
- [20] J. J. Bacmann et G. Cizeron, *J. Nucl. Mater.*, vol. 33, n° 3, p. 271-285, **1969**.
- [21] K. W. Lay, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 54, n° 1, p. 18-21, **1971**.
- [22] I. Amato, R. L. Colombo, et A. M. Protti, *J. Nucl. Mater.*, vol. 11, n° 2, p. 229-235, **1964**.
- [23] D. B. Knorr, R. M. Cannon, et R. L. Coble, *Acta Metall.*, vol. 37, n° 8, p. 2103-2123, **1989**.
- [24] I. Greenquist, M. R. Tonks, et Y. Zhang, *J. Nucl. Mater.*, vol. 507, p. 381-395, **2018**.
- [25] R. Scott, A. R. Hall, et J. Williams, *J. Nucl. Mater.*, vol. 1, n° 1, p. 39-48, **1959**.
- [26] Ph. Dehaut, L. Bourgeois, et H. Chevrel, *J. Nucl. Mater.*, vol. 299, n° 3, p. 250-259, **2001**.
- [27] J. Gao, X. Yang, R. Li, Y. Wang, et F. Zhong, *J Mater Sci*, vol. 42, n° 15, p. 5936-5940, **2007**.

- [28] Hj. Matzke, *J. Nucl. Mater.*, vol. 114, n° 2, p. 121-135, **1983**.
- [29] A. B. Lidiard, *J. Nucl. Mater.*, vol. 19, n° 1, p. 106-108, **1966**.
- [30] T. R. G. Kutty, P. V. Hegde, K. B. Khan, U. Basak, S. N. Pillai, A. K. Sengupta, G. C. Jain, S. Majumdar, H. S. Kamath, et D. S. C. Purushotham, *J. Nucl. Mater.*, vol. 305, n° 2, p. 159-168, **2002**.
- [31] D. Lahiri, S. V. R. Rao, G. V. S. H. Rao, et R. K. Srivastava, *J. Nucl. Mater.*, vol. 357, n° 1, p. 88-96, **2006**.
- [32] L. Bourgeois, Ph. Dehaut, C. Lemaignan, A. Hammou, *J. Nucl. Mater.*, vol. 297, n° 3, p. 313-326, **2001**.
- [33] K. W. Song, K. S. Kim, Y. M. Kim, et Y. H. Jung, *J. Nucl. Mater.*, vol. 277, n° 2, p. 123-129, **2000**.
- [34] D.-M. Liu, J.-T. Lin, et W. H. Tuan, *Ceram. Int.*, vol. 25, n° 6, p. 551-559, **1999**.
- [35] J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier, et N. Dacheux, *J. Eur. Ceram.*, vol. 35, n° 16, p. 4535-4546, **2015**.
- [36] C. Chambon, S. Vaudez, et J.-M. Heintz, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, n° 11, p. 4956-4967, **2018**.
- [37] S. Berzati, Thèse de l'Université Bordeaux 1, **2013**.
- [38] M. O. Tucker, *J. Nucl. Mater.*, vol. 79, n° 1, p. 206-213, **1979**.
- [39] C. S. Morgan, K. H. McCorkle, et G. L. Powell, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, n° 3-4, p. 104-107, **1976**.
- [40] D. Prieur, F. Lebreton, P. M. Martin, A. Jankowiak, T. Delahaye, P. Dehaut, et P. Blanchart, *J. Eur. Ceram.*, vol. 32, n° 8, p. 1585-1591, **2012**.
- [41] J. Martinez, N. Clavier, A. Mesbah, F. Audubert, X. F. Le Goff, N. Vigier, et N. Dacheux, *J. Nucl. Mater.*, vol. 462, p. 173-181, **2015**.
- [42] S.-J. L. Kang et Y.-I. Jung, *Acta Mater.*, vol. 52, n° 15, p. 4573-4578, **2004**.
- [43] J. Kanters, U. Eisele, et J. Rödel, *Acta Mater.*, vol. 48, n° 6, p. 1239-1246, **2000**.
- [44] Z. Chen, G. Subhash, et J. S. Tulenko, *J. Nucl. Mater.*, vol. 454, n° 1, p. 427-433, **2014**.
- [45] T. R. G. Kutty, K. B. Khan, P. V. Hegde, A. K. Sengupta, S. Majumdar, et H. S. Kamath, *Sci. Sintering*, vol. 35, n° 3, p. 125-132, **2003**.
- [46] T. R. G. Kutty, K. B. Khan, P. V. Hegde, J. Banerjee, A. K. Sengupta, S. Majumdar, et H. S. Kamath, *J. Nucl. Mater.*, vol. 327, n° 2, p. 211-219, **2004**.
- [47] N. Clavier, R. Podor, L. Deliere, J. Ravoux, et N. Dacheux, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 137, n° 3, p. 742-749, **2013**.
- [48] Y. Cherkaski, N. Clavier, L. Brissonneau, R. Podor, et N. Dacheux, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, n° 10, p. 3381-3391, **2017**.
- [49] D. Qin, A. Mesbah, J. Lautru, S. Szenknect, N. Dacheux, et N. Clavier, *J. Eur. Ceram.*, vol. 40, n° 3, p. 911-922, **2020**.
- [50] D.-J. Chen et M. J. Mayo, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, n° 4, p. 906-912, **1996**.
- [51] W. Li et L. Gao, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 14, p. 2441-2445, **2000**.

- [52] C. Lafond, T. Douillard, S. Cazottes, P. Steyer, et C. Langlois, *Ultramicroscopy*, vol. 186, p. 146-149, **2018**.
- [53] C. A. Schneider, W. S. Rasband, et K. W. Eliceiri, *Nature Methods*, vol. 9, n° 7, p. 671-675, **2012**.
- [54] W. Rasband, 2015. <https://imagej.nih.gov/ij/>.
- [55] C. Clausell, A. Barba, L. Nuño, et J. C. Jarque, *Ceram. Int.*, vol. 42, n° 3, p. 4256-4261, **2016**.
- [56] G. Bernard-Granger, C. Guizard, et A. Addad, *J Mater Sci*, vol. 42, n° 15, p. 6316-6324, **2007**.
- [57] L. Chrétien, L. Bonnet, R. Boulesteix, A. Maître, C. Sallé, et A. Brenier, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 8, p. 2035-2042, **2016**.
- [58] T. Zhang, P. Hing, H. Huang, et J. Kilner, *J. Eur. Ceram.*, vol. 22, n° 1, p. 27-34, **2002**.
- [59] W. W. Mullins et J. Viñals, *Acta Metall. Mater.*, vol. 41, n° 5, p. 1359-1367, **1993**.
- [60] G. I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Léchelle, J. Monnier, Ch. Ricolleau, N. Dacheux, et R. Podor, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, n° 2, p. 727-738, **2017**.
- [61] S. Shukla, S. Seal, R. Vij, et S. Bandyopadhyay, *Nano Lett.*, vol. 3, n° 3, p. 397-401, **2003**.
- [62] C. Wang, W. Huang, Y. Wang, Y. Cheng, B. Zou, X. Fan, J. Yang, et X. Cao, *Int. J. Refract. Met. H Mater.*, vol. 31, p. 242-246, **2012**.



Chapitre V :  
Conversion Hydrothermale Directe  
d'Oxydes Mixtes  $U_{1-y}M_yO_2$   
(M = Th, Ce)



## 1 Introduction

Les oxydes mixtes d'actinides (MOx) tels que (U, Pu)O<sub>2</sub> sont utilisés par plusieurs pays comme combustible au sein de leurs réacteurs nucléaires. Ils sont également envisagés comme combustible de référence dans les futures générations de réacteurs, dont les EPR (Gen III) et les réacteurs à neutrons rapides et caloporteur sodium (SFR, Gen IV) [1]. Ces oxydes mixtes sont actuellement élaborés par métallurgie des poudres (*cf.* Chapitre I) et présentent par conséquent des hétérogénéités dans la distribution des cations au sein du matériau [2]. Avec l'objectif de développer dans les prochaines décennies des combustibles incorporant des taux plus élevés de plutonium, et d'envisager un multi-recyclage du plutonium, voire des actinides mineurs, *via* des procédés de retraitement poussés, il apparaît donc important d'envisager des voies humides permettant la fabrication de matériaux homogènes. Ce chapitre sera ainsi consacré à la synthèse d'oxydes mixtes d'actinides et/ou de lanthanides *via* la conversion hydrothermale de précurseurs oxalate.

Dans les Chapitres II et III, des protocoles de conversion ont été mis au point afin d'obtenir en une seule étape les oxydes simples de thorium et d'uranium(IV) à partir des précurseurs  $An^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$  ( $An^{IV} = Th, U$ ). Pour ces deux cations, les paramètres expérimentaux nécessaires à l'obtention d'oxydes monophasés et possédant une quantité minimale d'impuretés se sont avérés très proches. En effet à pH = 5, les oxydes de thorium et d'uranium peuvent être obtenus pour des températures ( $T = 250^\circ C$ ) et durées de traitement hydrothermal ( $t = 24$  heures) identiques. Par conséquent, la première partie de ce chapitre sera dédiée à l'obtention d'oxydes mixtes uranium(IV)-thorium dans ces conditions expérimentales.

De manière à envisager la préparation d'oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub> par conversion hydrothermale d'oxalates, la seconde partie de ce chapitre traitera de la synthèse directe de composés modèles à base d'uranium et de cérium. Ce dernier est en effet couramment utilisé comme simulant du plutonium, notamment en raison de ces propriétés redox [3]. En amont de cette étude, des travaux préliminaires concernant l'obtention de l'oxyde de cérium(IV) seront présentés.

## 2 Synthèse Directe d'Oxydes Mixtes Uranium-Thorium en Conditions Hydrothermales

### 2.1 Rappel des Conditions d'Obtention des Oxydes Simples

Les résultats des études multiparamétriques concernant la synthèse des oxydes simples à base de thorium ou d'uranium(IV) ont été décrits dans les Chapitres II et III. Le protocole mis en place est similaire dans les deux cas. L'ensemble des échantillons ont été préparés *via* la précipitation d'un oxalate de thorium ou d'uranium(IV) suivi d'un traitement hydrothermal en conditions dites « douces » ( $T \leq 250^\circ\text{C}$ ) pour le convertir en oxyde. La précipitation de l'oxalate est obtenue par mélange d'une solution acide contenant les cations thorium ou uranium avec 50%mol. en excès d'acide oxalique 0,5M. Le pH et le volume de la solution initiale sont alors ajustés, puis, le mélange initial est transféré dans un autoclave Parr. Le réacteur est finalement chauffé entre 130 et 250°C pendant 1 à 48 heures.

Comme discuté dans le Chapitre III, l'oxalate d'uranium(IV) semble être moins stable que l'oxalate de thorium dans les conditions de synthèse étudiées. Le domaine de température et de durée de traitement hydrothermal conduisant à l'oxyde est alors plus large que pour le thorium (**Tableau 25**). Cependant, des paramètres communs peuvent être dégagés.

**Tableau 25 : Conditions d'obtention des oxydes simples de thorium et d'uranium et les conditions communes.**

Paramètre de synthèse	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Conditions communes
Température (°C)	220 - 250	180 - 250	220 - 250
pH de la solution initiale	1 - 8	<1 - 10	1 - 8
Durée (h)	5h - 48h	1h - 48h	5h - 48h

Bien que des conditions communes d'obtention des oxydes simples existent, les échantillons obtenus pour chacun des cations étudiés ne sont pas identiques. Tout d'abord, si les analyses chimiques ont montré que dans les deux cas, de faibles teneurs en impuretés (*i.e.* carbone et eau) sont obtenues pour une température de 250°C, la quantité de carbone résiduelle est plus faible dans le cas de l'uranium ( $< 0,01$  %mass. contre  $0,36 \pm 0,02$  %mass.). Par ailleurs, alors que les échantillons de  $ThO_2$  conservent une morphologie sphérique sur toute la gamme de pH étudiée, la morphologie finale des poudres  $UO_{2+x}$  varie de manière significative avec le pH.

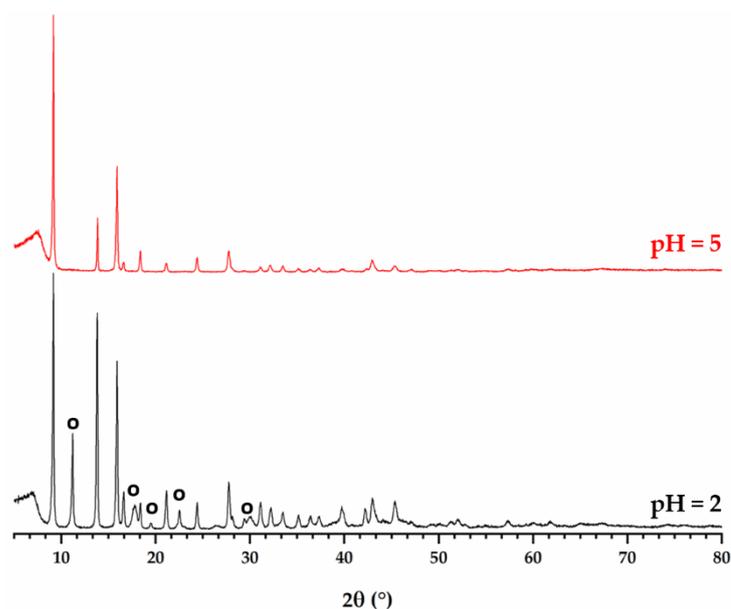
D'après les observations et les résultats obtenus sur les systèmes simples, les conditions retenues pour tenter de synthétiser des oxydes mixtes  $U_{1-y}Th_yO_2$  ont été fixées à une température de 250°C, qui permet d'obtenir des oxydes simples quasiment anhydres et des taux de carbone résiduel faibles, et une durée de 24h, ce qui permet d'assurer la décomposition totale des précurseurs oxalate. En outre, deux valeurs de pH ont été choisies : un pH proche de 2, destiné à obtenir des poudres de morphologie sphérique, et un pH plus basique (pH = 5) pour lequel la quantité d'impuretés mesurée lors de la synthèse des composés à base de thorium est minimale.

## 2.2 Synthèses des Oxydes Mixtes Uranium-Thorium

Le protocole de synthèse établi dans les Chapitres II et III a été conservé pour la préparation des oxydes mixtes  $U_{1-y}Th_yO_2$ . Néanmoins, de manière à éviter tout risque d'oxydation de l'uranium(IV) par les ions nitrates apportés par le précurseur de thorium, une solution contenant le thorium en milieu chlorhydrique a été utilisée. Une solution contenant les précurseurs de thorium et d'uranium(IV) dans les proportions désirées (*i.e.*  $y = 0,10 ; 0,25$  et  $0,50$ ) a été initialement préparée et agitée de manière à assurer l'homogénéisation des cations. Par la suite, cette solution a été versée dans de

l'acide oxalique 0,5M avec 50%mol. en excès, puis le pH ajusté à 2 ou 5 et enfin mise dans une bombe Parr pour subir le traitement hydrothermal.

Le précipité initial récupéré après l'ajustement du pH à 2 et 5 à l'aide de  $NH_4OH$  pour une composition équimolaire d'uranium(IV) et de thorium a été caractérisé par DRX (**Figure 70**). Le diagramme DRX à pH = 2 présente les pics caractéristiques de l'oxalate  $(NH_4)_2M_2(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$  (M = Th, U), déjà observé dans le Chapitre II lors des synthèses mettant en jeu le thorium et les pics de l'oxalate hexahydraté  $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  [4]. A pH = 5, le diagramme ne présente que les pics de l'oxalate  $(NH_4)_2M_2(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$  (M = Th, U). Les affinements de Rietveld à pH = 5 conduisent à un volume de maille de  $4166,7 \pm 0,3 \text{ \AA}^3$ , qui se situe bien entre les valeurs reportées pour les pôles purs à base de thorium (*i.e.*  $4235,2 \pm 0,6 \text{ \AA}^3$ ) [5] et d'uranium(IV) (*i.e.*  $4054 \pm 2 \text{ \AA}^3$ ) [6] dans la littérature. Le composé formé peut ainsi être identifié à une solution solide de formulation proche de  $(NH_4)_2ThU(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$ .



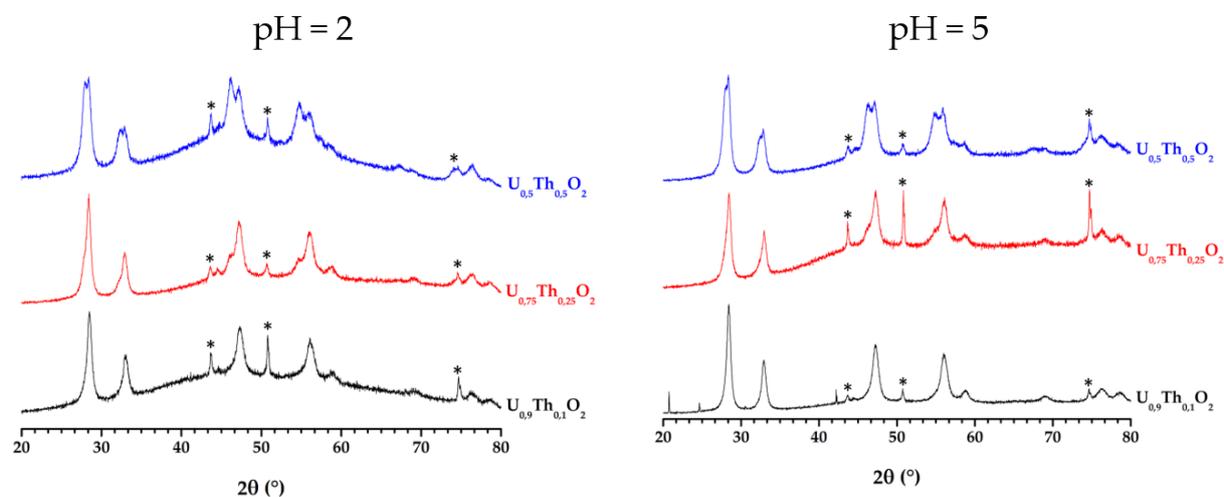
**Figure 70 :** Diagramme DRX du précipité obtenu après mélange d'une solution équimolaire en thorium et uranium(IV) et d'acide oxalique à pH = 2 et 5. o : pics supplémentaires de  $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$  (fiche PDF : 22-1485).

Afin de déterminer les rendements de conversion des deux cations après le traitement hydrothermal, des analyses PERALS ont été réalisées sur les surnageants. Deux extractions distinctes avec le cocktail Alphaex® ont été nécessaires pour discriminer le signal de l'uranium de celui du thorium. La première extraction a eu lieu à pH = 2 afin d'extraire les deux cations de façon quantitative et la seconde a eu lieu à pH < 1 pour ne récupérer que l'uranium. Les résultats issus de la seconde extraction (uranium seul) ont ainsi été soustraits à ceux de la première afin de quantifier la contribution du thorium. Ces analyses ont révélé une précipitation quantitative de l'uranium et du thorium pendant la synthèse avec des rendements systématiquement proches de 100% (**Tableau 26**).

**Tableau 26 : Rendement de conversion des cations lors de la synthèse d'oxydes mixtes  $U_{1-y}Th_yO_2$  par conversion hydrothermale d'un précurseur oxalate à 250°C pendant 24h à pH = 5.**

$U_{1-y}Th_yO_2$	$U_{0,9}Th_{0,1}O_2$	$U_{0,75}Th_{0,25}O_2$	$U_{0,5}Th_{0,5}O_2$
<b>Rendement de conversion d'U(IV) (%)</b>	99,99 ± 0,02	100,00 ± 0,03	99,98 ± 0,01
<b>Rendement de conversion de Th (%)</b>	99,98 ± 0,04	99,99 ± 0,05	99,99 ± 0,04

Les poudres obtenues après traitement hydrothermal à pH = 2 et 5 pendant 24h à 250°C ont par la suite été caractérisées par DRX (**Figure 71**). Les diagrammes obtenus sont très similaires dans les deux conditions étudiées, et montrent la présence des pics caractéristiques d'une structure de type fluorine, compatible avec la formation d'un oxyde  $U_{1-y}Th_yO_2$  pour l'ensemble des compositions testées. Pour  $y = 0,10$ , les diagrammes de diffraction sont ainsi composés de pics simples. En revanche, pour  $y = 0,25$  et  $y = 0,50$ , les diagrammes DRX présentent un dédoublement des pics. Cette observation peut laisser envisager un composé biphasé pour ces deux compositions.



**Figure 71 :** Diagrammes DRX des poudres obtenues par conversion hydrothermale d'ammonium-oxalates mixtes d'uranium(IV) et de thorium à 250°C pendant 24h à pH = 2 et 5. \* : signal attribué au porte-échantillon.

De manière à expliquer le dédoublement des pics observé sur certains diagrammes de diffraction, des affinements de Rietveld ont été réalisés (**Tableau 27**). Les données obtenues pour les systèmes simples  $UO_{2+x}$  et  $ThO_2$  préparés dans les mêmes conditions (*i.e.*  $T = 250^\circ C$  ;  $t = 24h$ ) sont également présentées à fin de comparaison. Ces résultats montrent en premier lieu que le pH n'a que très peu d'influence sur la composition ou le volume de maille des échantillons étudiés. Dans le cas des échantillons de composition  $U_{0,9}Th_{0,1}O_2$  une seule phase a été détectée, en bon accord avec le diagramme DRX. Son volume de maille reste équivalent à celui de  $UO_{2+x}$ , même avec 10%mol. de thorium dans la structure. L'incorporation du thorium tend à faire grossir la maille, à l'inverse sa présence, devant modifier les propriétés redox de l'uranium, tend à diminuer le volume de maille. Ces deux phénomènes opposés semblent alors s'annihiler vis-à-vis du volume de maille. A l'inverse, pour  $y = 0,25$  et  $y = 0,50$ , les affinements ont montré la présence de deux phases au sein de

l'oxyde, en bon accord avec le dédoublement des pics des diagrammes DRX. La proportion de chaque phase au sein des échantillons est équivalente au rapport U/Th visé. De plus, les volumes de maille obtenus dans un même échantillon sont proches de celui de  $UO_{2+x}$ , d'une part, et de celui de  $ThO_2$ , d'autre part. A titre d'exemple, pour le composé  $U_{0,75}Th_{0,25}O_2$  préparé à pH = 5, la phase majoritaire ( $76 \pm 16$  %mass.) présente un paramètre de maille ( $161,04 \pm 0,16 \text{ \AA}^3$ ) équivalent à celui de  $UO_{2+x}$  ( $161,49 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$ ) tandis que la phase minoritaire ( $24 \pm 11$  %mass.) possède un volume de maille ( $171,22 \pm 0,33 \text{ \AA}^3$ ) plus proche de celui de  $ThO_2$  ( $176,78 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$ ). Cependant, l'écart notable entre le volume de maille de  $ThO_2$  et celui de la phase minoritaire indique probablement la présence d'uranium dans cette phase. Les résultats indiquent donc la formation d'une phase fortement enrichie en uranium et à l'inverse, d'une phase fortement enrichie en thorium. Pour les composés présentant les plus forts taux d'incorporation en thorium, les échantillons peuvent ainsi être décrits en première approche comme un mélange de  $UO_{2+x}$  et de  $ThO_2$  dont les proportions suivent la composition visée. Les différences de cinétiques de précipitation entre les hydroxydes d'uranium et de thorium peuvent expliquer ce résultat.

**Tableau 27 : Pourcentage massique des phases constituant les échantillons et volumes de maille associés déterminés par affinement des diagrammes DRX. Les composés  $UO_{2+x}$  et  $ThO_2$  ont été obtenus dans les mêmes conditions de synthèse (T = 250°C ; t = 24h) que les oxydes mixtes.**

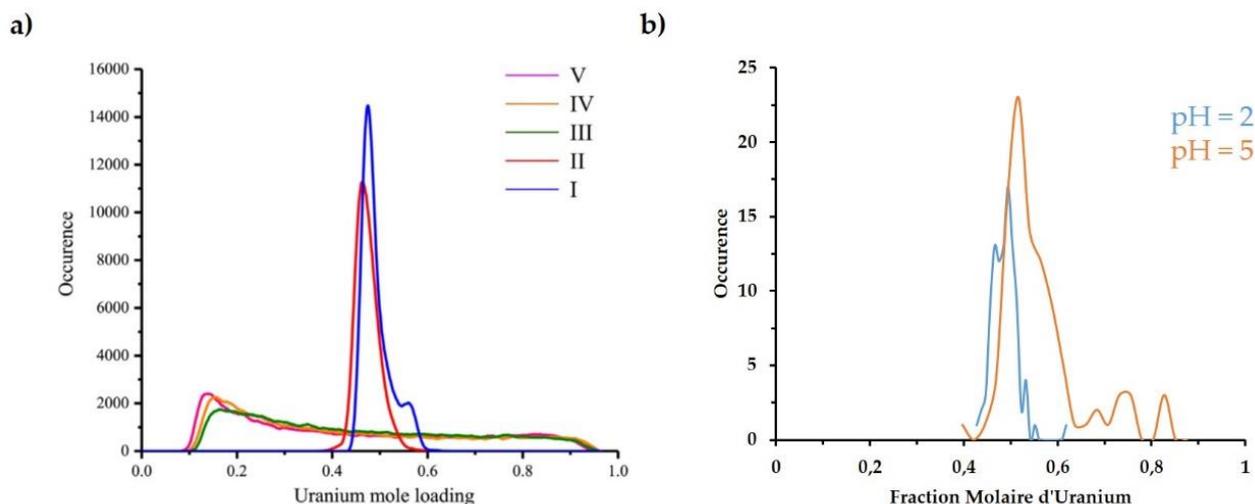
Affinements	2		5	
	%mass. de la phase	$V_{\text{maille}} (\text{Å}^3)$	%mass. de la phase	$V_{\text{maille}} (\text{Å}^3)$
$UO_{2+x}$	100	$161,29 \pm 0,01$	100	$161,49 \pm 0,01$
$U_{0,9}Th_{0,1}O_2$	100	$161,13 \pm 0,11$	100	$161,20 \pm 0,20$
$U_{0,75}Th_{0,25}O_2$	$77 \pm 18$	$161,42 \pm 0,15$	$76 \pm 16$	$161,04 \pm 0,16$
	$23 \pm 12$	$171,16 \pm 0,52$	$24 \pm 11$	$171,22 \pm 0,33$
$U_{0,5}Th_{0,5}O_2$	$43 \pm 12$	$162,00 \pm 0,14$	$38 \pm 17$	$162,32 \pm 0,22$
	$57 \pm 13$	$171,15 \pm 0,15$	$63 \pm 20$	$172,16 \pm 0,22$
$ThO_2$	100	$176,79 \pm 0,01$	100	$176,78 \pm 0,01$

Par la suite, des analyses élémentaires par MEB-EDX (Annexe 1.4) ont été entreprises afin de quantifier la composition des oxydes produits (**Tableau 28**). Les résultats révèlent qu'à pH = 2 et 5, les compositions obtenues correspondent à celles visées, ce qui confirme la précipitation quantitative des cations mise en évidence par analyse PERALS. Néanmoins, l'incertitude associée à la composition en uranium et en thorium des échantillons apparaît importante, et découle du caractère biphasé des échantillons. Compte tenu du volume analysé lors des mesures EDX (typiquement  $1 \mu\text{m}^3$ ), il semblerait donc que les conditions de synthèse utilisées entraînent la formation de nanocristallites d'oxyde de compositions proches de  $UO_{2+x}$  et  $ThO_2$  qui s'imbriquent intimement pour former un composé présentant une répartition homogène des cations à l'échelle micrométrique.

**Tableau 28 : Compositions des oxydes mixtes  $U_{1-y}Th_yO_2$ , obtenus par conversion hydrothermale du précurseur oxalate à 250°C pendant 24h.**

$U_{1-y}Th_yO_2$	$U_{0,9}Th_{0,1}O_2$		$U_{0,75}Th_{0,25}O_2$		$U_{0,5}Th_{0,5}O_2$	
pH	2	5	2	5	2	5
%mol. uranium	87,5 ± 4,9	89,9 ± 3,0	71,7 ± 7,0	74,5 ± 3,9	48,3 ± 7,5	55,2 ± 9,1
%mol. thorium	12,5 ± 4,9	10,1 ± 3,0	27,3 ± 7,0	25,5 ± 3,9	51,7 ± 7,5	44,8 ± 9,1

Les oxydes mixtes ainsi préparés semblent donc présenter une meilleure distribution cationique que celle obtenue par voie classique de métallurgie des poudres. En effet, dans le cas du procédé MIMAS, le combustible MOX présente une hétérogénéité importante en termes de distribution des cations [2], à travers la formation d'agglomérats riches en plutonium. A l'inverse, les voies de co-précipitation [7]–[9] suivies de traitement thermique conduisent à des composés homogènes. Dans ce cadre, Claparède *et al.* ont récemment reporté la distribution de la fraction molaire d'uranium au sein d'oxydes mixtes  $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$  frittés et préalablement préparés par diverses voies de synthèse [10]. Leurs résultats (**Figure 72a**) ont montré que l'utilisation d'un oxalate mixte (I et II) en tant que précurseur permet d'obtenir un composé homogène tandis que les mélanges de poudres oxalate ou oxyde (III, IV et V) induisent une large distribution de la fraction molaire d'uranium. En comparaison, les oxydes mixtes  $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$  produits par conversion hydrothermale directe d'un oxalate mixte au cours de ce travail présentent une distribution (**Figure 72b**) proche de celles obtenues par Claparède *et al.* par les méthodes I et II (*i.e.* à partir d'un oxalate mixte converti thermiquement). Ainsi, du fait de la nature nanométrique des cristallites formées et de leur imbrication, la formation d'échantillons biphasés lors de notre étude ne s'oppose pas à une répartition homogène des cations au sein du matériau.



**Figure 72 :** Distribution de la fraction molaire d'uranium au sein d'oxydes mixtes  $U_{0,5}Th_{0,5}O_2$ . a) Composés préalablement préparés par conversion thermique d'un oxalate mixte (I et II) ou par conversion des deux oxalates mélangés (III) ou par le mélange des deux oxydes issus de la conversion thermique des deux oxalates (IV et V) [10]; b) Composés préparés par conversion hydrothermale directe d'un oxalate mixte à  $250^{\circ}C$  pendant 24h à pH = 2 ou 5 (100 points ont été analysés par EDX par échantillon).

En complément de ces données, des analyses destinées à observer la morphologie et déterminer le taux de carbone résiduel au sein de ces échantillons ont été entreprises. Les images MEB (**Figure 73**) des oxydes préparés par conversion hydrothermale d'un oxalate mixte à  $250^{\circ}C$  pendant 24h à pH = 2 ou 5 montrent une morphologie majoritairement sphérique pour l'ensemble des échantillons. Ainsi, à pH = 2, les poudres présentent une morphologie exclusivement sphérique, les objets formés possédant une taille hétérogène pouvant aller de 1 à  $50\ \mu m$  de diamètre. En revanche à pH = 5, bien que la morphologie sphérique soit présente, d'importantes plaquettes constituées de sphères coalescées sont également observées. De plus, les tailles des particules obtenues à pH = 5 apparaissent plus petites qu'à pH = 2, ce qui est en accord avec les observations déjà réalisées sur le système simple  $UO_{2+x}$  dans le Chapitre III.

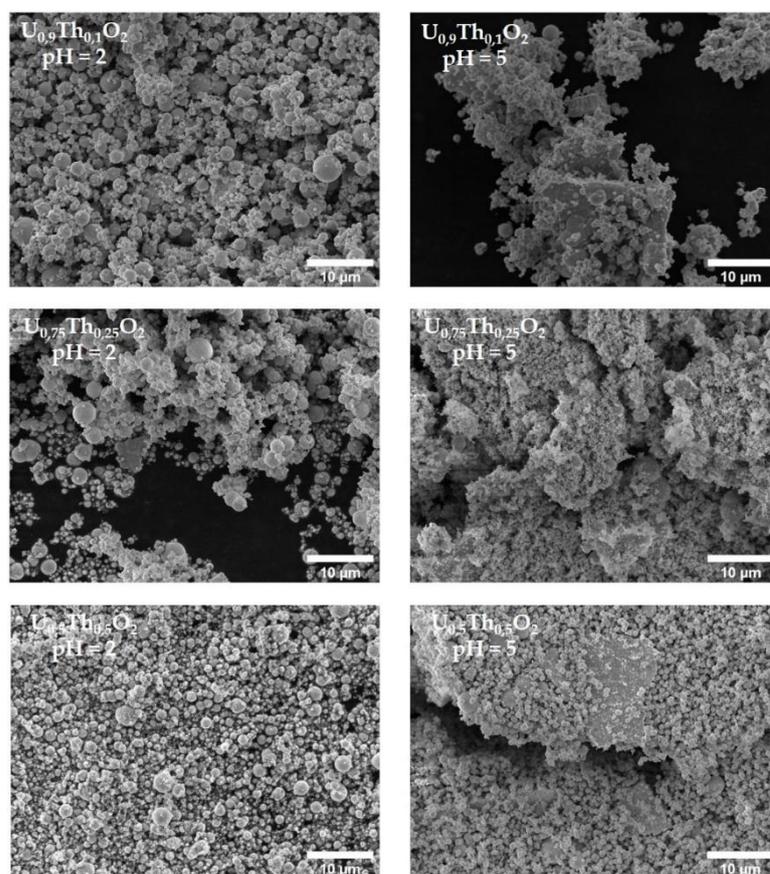


Figure 73 : Images MEB des oxydes mixtes U-Th préparés par conversion hydrothermale d'un oxalate mixte à 250°C pendant 24h à pH = 2 ou 5.

Enfin, la quantité de carbone résiduel au sein des poudres d'oxydes mixtes a pu être évaluée sur les échantillons préparés à pH = 5 (**Tableau 29**). Les résultats montrent que le taux de carbone augmente avec la proportion de thorium. En effet, pour  $x = 0,10$  le taux de carbone est de  $0,20 \pm 0,02\%$ mass. alors qu'il atteint  $0,35 \pm 0,02\%$ mass. pour  $y = 0,50$ . Ici encore, les résultats sont en accord avec les observations réalisées sur les systèmes simples puisque  $ThO_2$  contient systématiquement plus de carbone résiduel que  $UO_{2+x}$ .

**Tableau 29 : Teneurs en carbone résiduel au sein des poudres d'oxydes mixtes obtenues par conversion hydrothermale d'un oxalate mixte à 250°C pendant 24h et à pH = 5.**

y	C (%mass.)
0,10	0,20 ± 0,02
0,25	0,30 ± 0,02
0,50	0,35 ± 0,02

La voie de synthèse étudiée lors de ce travail de thèse a permis de convertir directement en conditions hydrothermales un oxalate mixte d'uranium et de thorium en oxyde homogène à l'échelle micrométrique. En effet, bien que pour les forts taux d'incorporation en thorium (*i.e.*  $y = 0,25$  et  $0,50$ ), l'oxyde soit biphasé, les dimensions nanométriques des cristallites formées et leur répartition permettent une distribution homogène des cations au sein du matériau. En outre, les morphologies sphériques des systèmes simples sont conservées à pH = 2 et le taux de carbone résiduel est principalement lié à la proportion de thorium au sein du matériau. L'obtention d'un oxyde homogène sans étape de traitement thermique de la poudre procure ainsi un gain énergétique important par rapport aux voies traditionnelles de métallurgie des poudres ou de co-précipitation.

### 3 Synthèse Directe d'Oxydes Mixtes Uranium-Cérium

#### 3.1 Synthèse du Dioxyde de Cérium par Conversion Hydrothermale du Précurseur Oxalate

Comme dans le cas des composés mixtes à base d'uranium(IV) et de thorium, la préparation d'oxydes  $U_{1-y}Ce_yO_{2+\delta}$  nécessite au préalable de délimiter des conditions de synthèse (*i.e.* température, durée de traitement hydrothermal et pH de la solution initiale) communes à l'obtention de l'oxyde d'uranium(IV) et de cérium(IV). Contrairement au thorium, le cérium possède deux degrés d'oxydation stables (*i.e.* +III et +IV) En outre, la formation d'un oxalate de cérium(IV) ainsi que la synthèse de  $CeO_2$  par conversion hydrothermale d'un oxalate n'ont à notre connaissance jamais été reportées dans la littérature. La complexité de ce système chimique implique donc dans un premier temps de mener une étude sur le comportement de l'oxalate de cérium(III) en conditions hydrothermales.

Dans ce cadre, une solution à 0,5 M a été préparée par dissolution de nitrate de cérium  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  dans HCl concentré pour se rapprocher des caractéristiques de la solution d'uranium(IV) en milieu chlorhydrique utilisée lors de ce travail. Cette solution a été mélangée à de l'acide oxalique 0,5 M à 50%mol. en excès. Comme pour tous les autres systèmes étudiés, le mélange des réactifs conduit quasi-instantanément à la formation d'un précipité, qui a été caractérisé par DRX (**Figure 74**). Celui-ci correspond à un oxalate de cérium(III) hydraté  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$  avec  $n < 8$ , déjà mis en évidence par Maslennikov *et al.* lors de leurs travaux sur la déshydratation de l'oxalate de cérium(III) décahydraté  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ .

Par la suite, le pH du milieu réactionnel a été ajusté par ajout de  $NH_4OH$  dilué (3,5 M) ou HCl (0,5 M) et le volume final a été systématiquement amené à 15mL, correspondant à une concentration en cations proche de  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Sur la base des

résultats obtenus sur le système  $UO_{2+x}$ , la température et la durée de traitement hydrothermal ont tout d'abord été fixées à  $T = 250^\circ C$  et  $t = 24h$ . L'impact du pH de la solution initiale a alors été évalué entre 1 et 10 afin de déterminer la gamme de formation de  $CeO_2$ .

Les analyses DRX réalisées sur les poudres issues de la conversion hydrothermale d'un oxalate de cérium(III)  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$  montrent d'importantes différences en fonction du pH (**Figure 74**). En effet, de  $pH = 1$  à 3 un mélange entre un oxalate-formate de cérium(IV)  $Ce(C_2O_4)(HCO_2)$  et un oxalate de cérium(III) est obtenu. La présence de formate est en accord avec le processus de décomposition de l'oxalate décrit par Crossey [11]. Néanmoins, celle-ci indique que la décomposition est seulement amorcée dans les conditions choisies pour l'expérience. Une durée de traitement hydrothermal plus importante semble donc indispensable dans ces conditions de pH. Pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 8, les pics caractéristiques du dioxyde de cérium(IV)  $CeO_2$  et de l'hydroxo-carbonate de cérium(III)  $CeCO_3OH$  apparaissent aux côtés de ceux de  $Ce(C_2O_4)(HCO_2)$  et de  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ . Enfin à  $pH = 10$ , le diagramme est composé des raies de diffraction caractéristiques de  $CeCO_3OH$  et  $CeO_2$ . La présence de  $CeO_2$  à partir de  $pH = 4$  est en accord avec l'hydrolyse complète de  $Ce^{4+}$  en  $Ce(OH)_4$ , généralement reportée pour des pH supérieurs à 3 [12]. Néanmoins, la cinétique de décomposition des groupements oxalate ne permet pas dans ces conditions d'aboutir à une formation de l'oxyde  $CeO_2$  en tant que phase pure. En outre, l'oxydation du cérium semble également incomplète puisqu'un mélange de cérium(III) et de cérium(IV) est systématiquement obtenu. Ces résultats semblent indiquer que le processus de conversion de l'oxalate de cérium(III) en oxyde est plus lent que pour l'uranium(IV) et le thorium. Cette différence peut être expliquée par la nécessité d'oxyder  $Ce(III)$  en  $Ce(IV)$  lors du passage de l'oxalate  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$  à  $CeO_2$ . De plus, la présence du cérium aux deux états d'oxydation peut expliquer le processus de décomposition de  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$  passant par

plusieurs intermédiaires (*i.e.* oxalate, oxalate-formate ou encore hydroxo-carbonate) avant de former  $CeO_2$ .

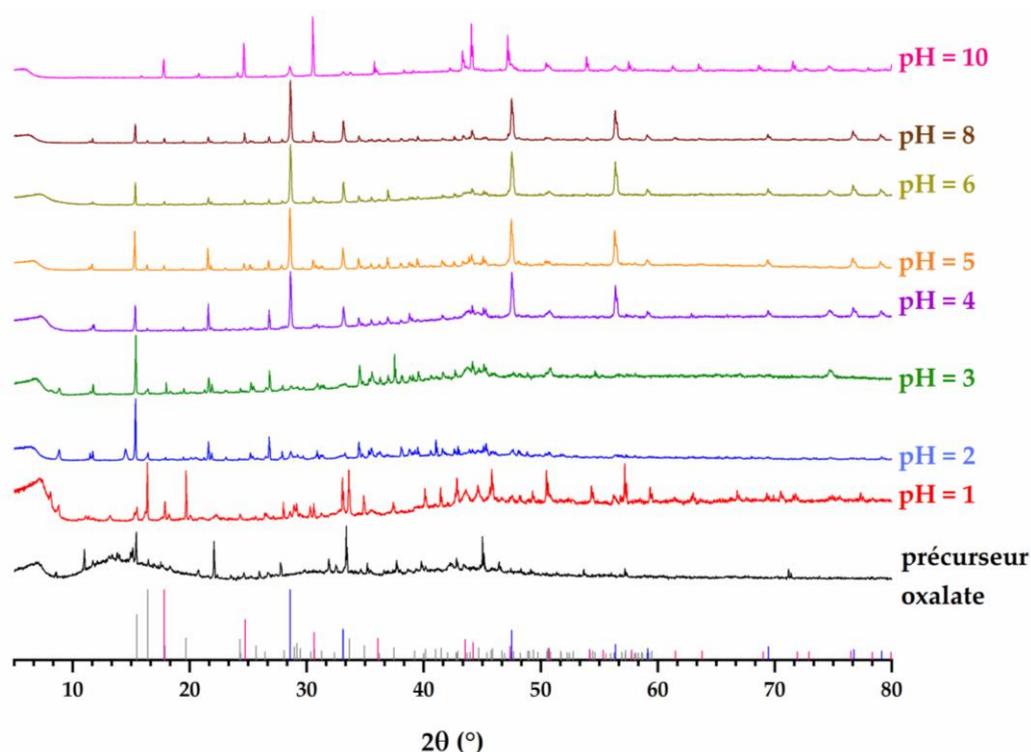
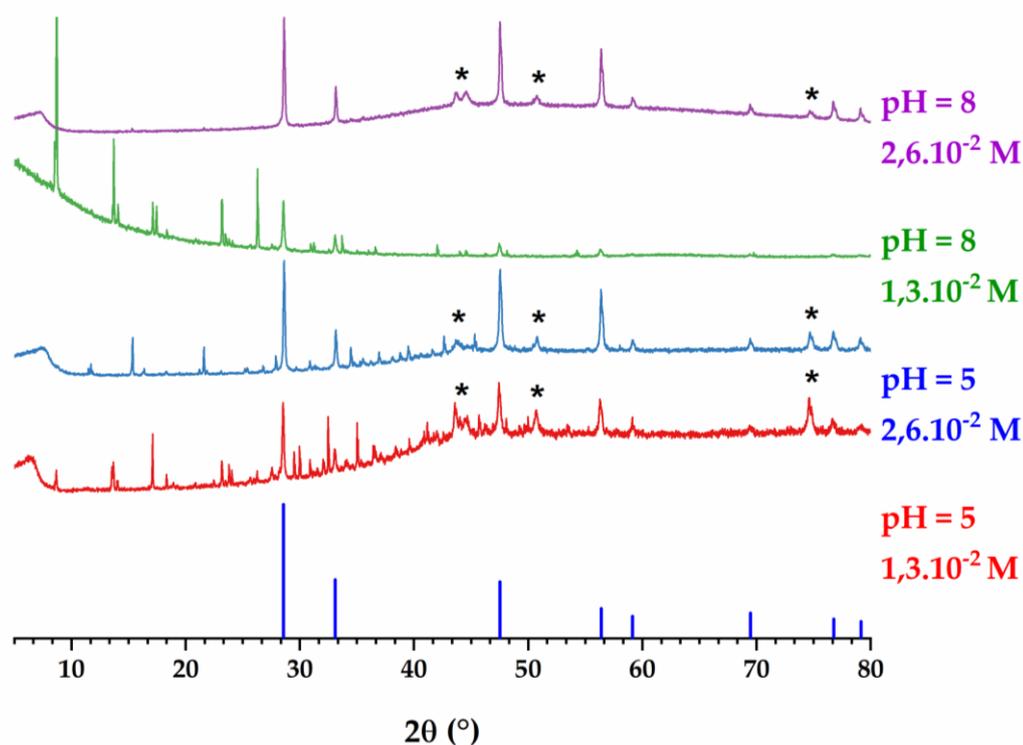


Figure 74 : Diagrammes DRX des produits issus de la conversion hydrothermale d'un oxalate de cérium(III) à 250°C pendant 24h à différents pH. Comparaison avec les signaux de référence de  $CeO_2$  (bleu) [13],  $CeCO_3OH$  (rose) [14] et  $Ce(C_2O_4)(HCO_2)$  (gris) [15].

Afin d'obtenir  $CeO_2$  en tant que phase pure, deux valeurs de pH (*i.e.* 5 et 8) ont été sélectionnées. Ce choix est basé d'une part sur la présence de  $CeO_2$  dans les poudres préparées à ces deux pH, et d'autre part, sur l'obtention de  $UO_{2+x}$  dans cette gamme de pH, ce qui laisse envisager la possibilité d'obtention d'oxydes mixtes. En se basant sur les travaux de Tyrpekl *et al.* qui ont étudié l'influence de plusieurs paramètres sur la précipitation oxalique, dont la concentration en cation, la concentration initiale en cérium a par ailleurs été modifiée. Deux concentrations ont ainsi été choisies ( $2,6 \cdot 10^{-2}$

et  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) pour se rapprocher de celles utilisées pour les solutions d'uranium et de thorium dans les précédents chapitres. Les autres paramètres ont enfin été maintenus à  $T = 250^\circ\text{C}$  pendant 24h. Les diagrammes DRX des poudres préparées dans ces conditions sont rassemblés dans la **Figure 75**. A  $\text{pH} = 5$  ( $1,3 \cdot 10^{-2}$  et  $2,6 \cdot 10^{-2}$  M) et à  $\text{pH} = 8$  pour une concentration de  $1,3 \cdot 10^{-2}$  M en cérium, l'oxyde  $\text{CeO}_2$  est obtenu, mais en présence de phases secondaires. En effet, des pics supplémentaires non identifiés sont présents à  $8,6^\circ$  ;  $13,7^\circ$  ;  $17,1^\circ$  ;  $23,2^\circ$  et  $24^\circ$  pour  $1,3 \cdot 10^{-2}$  M et  $12^\circ$  ;  $15,3^\circ$  et  $21,6^\circ$  pour  $2,6 \cdot 10^{-2}$  M à  $\text{pH} = 5$ . En revanche, pour une concentration de  $2,6 \cdot 10^{-2}$  M en cérium et  $\text{pH} = 8$ ,  $\text{CeO}_2$  est obtenu en tant que phase pure.

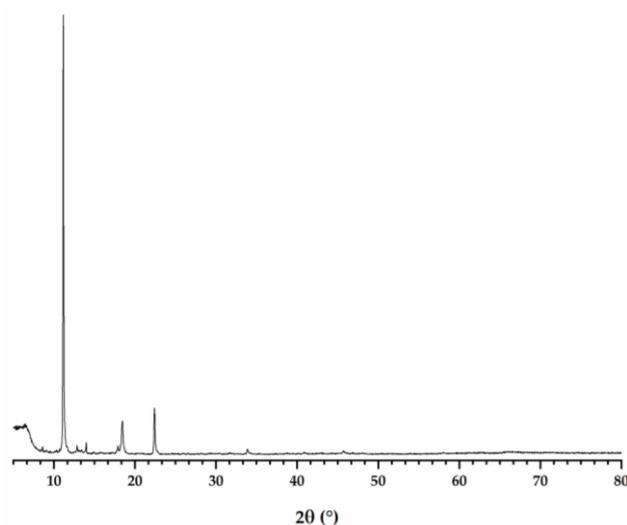


**Figure 75 :** Diagrammes DRX des échantillons obtenus après conversion hydrothermale d'un oxalate de cérium(III) à  $250^\circ\text{C}$  pendant 24h à  $\text{pH} = 5$  ou  $8$  et pour des quantités de cérium de  $1,3 \cdot 10^{-2}$  M ou  $2,6 \cdot 10^{-2}$  M. Comparaison avec le diagramme de référence de  $\text{CeO}_2$  (bleu) [13]. \* : signal attribué au support.

### 3.2 Synthèse d'Oxydes Mixtes $U_{1-y}Ce_yO_2$

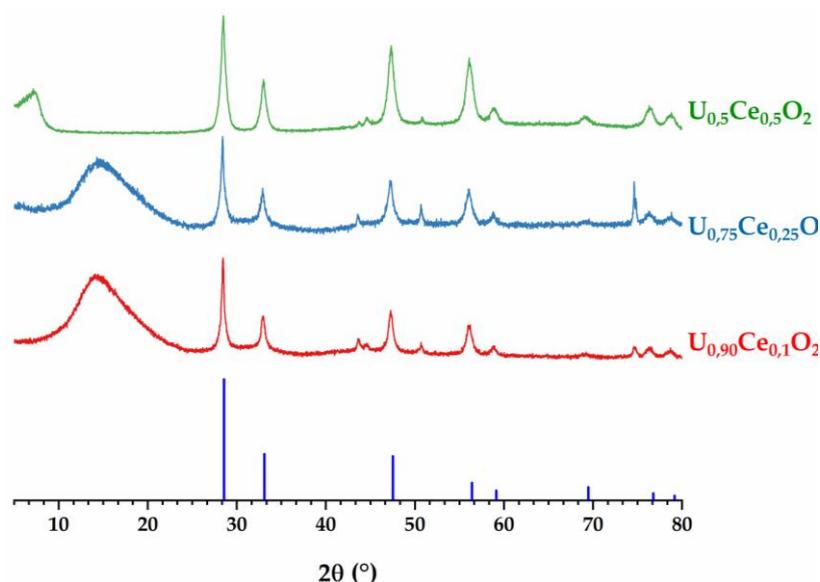
Les résultats obtenus au cours de la partie précédente ont permis de dégager des conditions de conversion communes aux oxalates simples d'uranium et de cérium, et ainsi d'envisager la synthèse d'oxydes mixtes uranium(IV)-cérium(IV)  $U_{1-y}Ce_yO_2$ . La température choisie est ainsi de  $250^\circ\text{C}$ , la durée du traitement hydrothermal de 24h, le pH fixé à 8 et la concentration totale en cation maintenue égale à  $2,6 \cdot 10^{-2}$  M. Enfin, les taux d'incorporation en cérium visés sont restés les mêmes que ceux utilisés pour le système U-Th, c'est-à-dire  $x = 0,10 ; 0,25$  et  $0,50$ .

Le précipité initial issu du mélange d'une solution équimolaire en cérium(III) et uranium(IV) et d'acide oxalique à  $\text{pH} = 8$  a été caractérisé par DRX (**Figure 76**). Le diagramme DRX présente les pics caractéristiques d'un oxalate mixte avec des cations de valence différente (*i.e.* III et IV) stabilisé par le cation  $\text{NH}_4^+$ . Par comparaison avec les travaux de Mudher *et al.* et la fiche PDF 00-053-0421, le composé formé peut ainsi être identifié comme étant un oxalate mixte  $(\text{NH}_4)\text{Ce}^{\text{III}}\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [16].



**Figure 76 :** Diagramme DRX du précipité obtenu après mélange d'une solution équimolaire en cérium(III) et uranium(IV) et d'acide oxalique avec une concentration en cation de  $2,6 \cdot 10^{-2}$  M à  $\text{pH} = 8$ .

Les analyses par DRX des poudres synthétisées après traitement hydrothermal sont regroupées dans la **Figure 77**. Tous les diagrammes présentent seulement les pics caractéristiques de la structure fluorine des oxydes  $UO_2$  et  $CeO_2$  et ne paraissent pas dédoublés. De plus, l'utilisation de nitrate de cérium(III) comme précurseur n'a *a priori* pas entraîné d'oxydation significative de l'uranium(IV), aucune raie de diffraction de  $U_3O_8$  n'ayant été observée.



**Figure 77 :** Diagrammes DRX des oxydes mixtes  $U_{1-y}Ce_yO_2$  préparés à  $250^\circ C$  pendant 24h à  $pH = 8$ . Diagramme de référence de  $CeO_2$  (bleu) [2].

Les analyses élémentaires par MEB-EDX sur cette série d'échantillons ont permis de déterminer la composition réelle de chaque composé. Les données recueillies dans le **Tableau 30** montrent que les compositions visées n'ont pas toutes été atteintes. En effet, la précipitation du cérium n'apparaît quantitative que pour  $x = 0,10$ . En revanche, pour des teneurs visées de  $x = 0,25$  et  $0,50$ , l'oxyde mixte final ne contient que  $11,5 \pm 1,8\% \text{mol.}$  et  $19,1 \pm 2,7\% \text{mol.}$  de cérium, respectivement. Le processus de décomposition-précipitation de l'oxalate de cérium(III) en oxyde de cérium(IV), à

travers la présence de plusieurs composés intermédiaires, apparait plus lent que celui du système uranium, ce qui peut expliquer la précipitation non quantitative du cérium. Une durée de traitement hydrothermale plus longue pourrait alors être envisagée pour améliorer la précipitation du cérium.

**Tableau 30 : Compositions des oxydes mixtes  $U_{1-y}Ce_yO_2$  préparés par traitement hydrothermal du précurseur oxalate à 250°C pendant 24h à pH = 8, déterminées par analyses élémentaires EDX.**

<b>y visé</b>	<b>%mol. U</b>	<b>%mol. Ce</b>
0,10	$90,3 \pm 1,3$	$9,7 \pm 1,3$
0,25	$88,5 \pm 1,8$	$11,5 \pm 1,8$
0,50	$80,9 \pm 2,7$	$19,1 \pm 2,7$

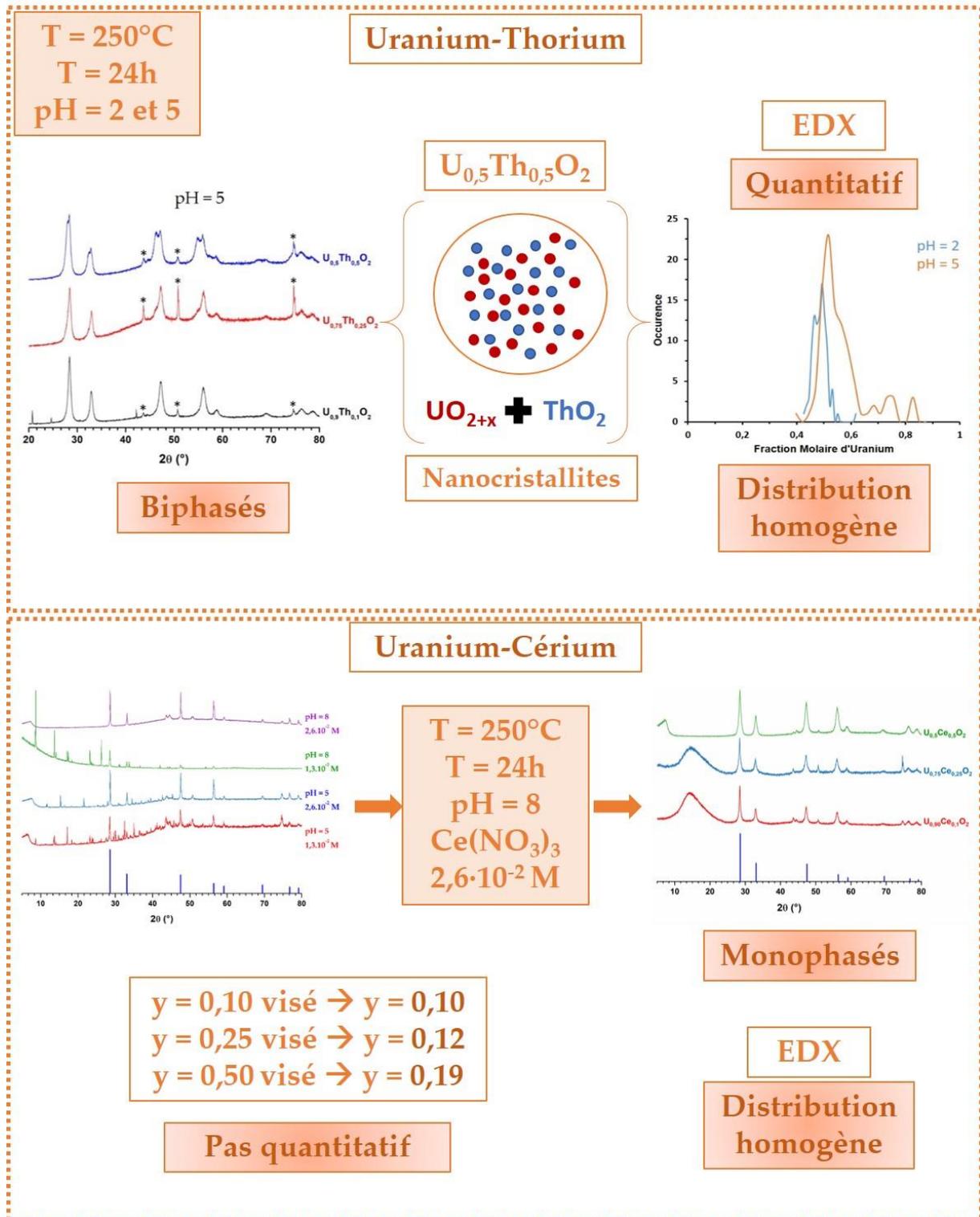
Bien que les compositions visées ne soient pas atteintes systématiquement, les faibles écart-types semblent toutefois montrer que les échantillons préparés par conversion hydrothermale d'oxalates sont homogènes.

## 4 Conclusion et Résumé

Les conditions de synthèse optimales définies dans les Chapitres II et III (i.e.  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $t = 24\text{h}$  et  $\text{pH} = 2$  et  $5$ ) ont été utilisées pour la synthèse d'oxydes mixtes  $U_{1-y}\text{Th}_y\text{O}_2$  ( $0,10 \leq y \leq 0,50$ ). Dans ces conditions, une précipitation quantitative des cations a pu être observée à  $\text{pH} = 2$  et  $5$ . Néanmoins, si un composé monophasé est préparé pour  $y = 0,10$ , des échantillons biphasés ont été obtenus pour des teneurs en thorium plus importantes. Le système est alors composé de deux oxydes de structure fluorine, l'un fortement enrichi en uranium, l'autre en thorium. Ces deux phases se présentent néanmoins sous la forme de nanocristallites intimement mélangées, ce qui permet de garantir une homogénéité dans la distribution des cations à l'échelle micrométrique. En parallèle, la quantité de carbone résiduel au sein de ces échantillons augmente avec le taux d'incorporation en thorium (i.e. de  $0,20$  à  $0,35\%$  mass.) mais demeure faible. La conversion hydrothermale de précurseurs oxalate semble donc une méthode prometteuse de synthèse des oxydes d'actinides, y compris quand deux éléments possédant des cinétiques de précipitation différentes sont considérés.

Le système  $U_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_2$ , qui implique un changement de degré d'oxydation du cérium lors du processus de conversion hydrothermale a également pu faire l'objet de tests préliminaires. Dans un premier temps, les conditions de synthèse permettant d'obtenir  $\text{CeO}_2$  par conversion hydrothermale directe de l'oxalate de cérium(III) ont été déterminées pour la première fois. La synthèse des oxydes mixtes a donc par la suite été entreprise à  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $t = 24\text{h}$ ,  $\text{pH} = 8$  pour une concentration de cations de  $2,6 \cdot 10^{-2}$  M. Si les diagrammes DRX indiquent le caractère monophasé des échantillons obtenus, les analyses EDX ont montré que la précipitation du cérium n'était pas quantitative pour  $y > 0,10$ . Le système à base de cérium apparaît donc plus complexe que ceux mettant uniquement en jeu des cations tétravalents et devra faire l'objet d'études plus poussées.

## Fiche résumé



## Références

- [1] Commissariat à l'énergie atomique et Direction de l'énergie nucléaire, *Monographies, Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium*. Ed. Le Moniteur, **2014**.
- [2] G. Oudinet, I. Munoz-Viallard, L. Aufore, M.-J. Gotta, J. M. Becker, G. Chiarelli, et R. Castelli, *J. Nucl. Mater.*, vol. 375, n° 1, p. 86-94, **2008**.
- [3] H. S. Kim, C. Y. Joung, B. H. Lee, J. Y. Oh, Y. H. Koo, et P. Heimgartner, *J. Nucl. Mater.*, vol. 378, n° 1, p. 98-104, **2008**.
- [4] S. Dash, R. Krishnan, M. Kamruddin, A. K. Tyagi, et B. Raj, *J. Nucl. Mater.*, vol. 295, n° 2, p. 281-289, **2001**.
- [5] F. Blanchard, M. Rivenet, N. Vigier, I. Hablot, S. Grandjean, et F. Abraham, *Cryst. Growth Des.*, vol. 18, n° 8, p. 4593-4601, **2018**.
- [6] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, et S. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, vol. 178, n° 10, p. 3046-3054, **2005**.
- [7] C. Ganguly, U. Linke, et E. Kaiser, *Metallogr.*, vol. 20, n° 1, p. 1-14, **1987**.
- [8] E. Zimmer, C. Ganguly, J. Borchardt, et H. Langen, *J. Nucl. Mater.*, vol. 152, n° 2, p. 169-177, **1988**.
- [9] L. Balice, D. Bouëxière, M. Cologna, A. Cambriani, J.-F. Vigier, E. De Bona, G. D. Sorarù, C. Kübel, O. Walter, et K. Popa, *J. Nucl. Mater.*, vol. 498, p. 307-313, **2018**.
- [10] L. Claparede, N. Clavier, A. Mesbah, F. Tocino, S. Szenknect, J. Ravaux, et N. Dacheux, *J. Nucl. Mater.*, vol. 514, p. 368-379, **2019**.
- [11] L. J. Crossey, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 55, n° 6, p. 1515-1527, **1991**.
- [12] R. Marsac, F. Réal, N. L. Banik, M. Pédrot, O. Pourret, et V. Vallet, *Dalton Trans.*, vol. 46, n° 39, p. 13553-13561, **2017**.
- [13] C. Artini, M. Pani, M. M. Carnasciali, J. R. Plaisier, et G. A. Costa, *Inorg. Chem.*, vol. 55, n° 20, p. 10567-10579, **2016**.
- [14] K. Michiba, R. Miyawaki, T. Minakawa, Y. Terada, I. Nakai, et S. Matsubara, *J. Miner. Petrol. Sci.*, vol. 108, n° 6, p. 326-334, **2013**.
- [15] J. C. Tan, J. D. Furman, et A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 40, p. 14252-14254, **2009**.
- [16] K. D. S. Mudher, K. Krishnan, A. K. Chadha, et V. Venugopal, *Thermochim. Acta*, vol. 297, n° 1, p. 169-175, **1997**.

## Conclusion Générale



Dans le cadre de ce travail de thèse, l'obtention directe d'oxydes à base d'actinides et/ou de lanthanides par conversion hydrothermale de précurseurs oxalate a été étudiée de manière à proposer une voie innovante de fabrication de combustibles nucléaires modèles. Outre la caractérisation complète des échantillons au niveau chimique, structural et morphologique, ce travail visait également à acquérir une compréhension accrue des mécanismes sous-tendant la conversion hydrothermale d'un oxalate en oxyde.

La première partie de ce travail de thèse a porté sur le couplage de la précipitation oxalique de l'oxalate de thorium et d'un traitement hydrothermal en vue d'élaborer ThO<sub>2</sub>. Une étude multiparamétrique des conditions de synthèse (*i.e.* température et durée du traitement hydrothermal et pH de la solution initiale) a permis de préciser les conditions de conversion directe de l'oxalate de thorium en dioxyde de thorium. La formation de ThO<sub>2</sub> étant opérée *via* l'hydrolyse de Th<sup>4+</sup>, des valeurs de pH supérieures à 1 se sont avérées nécessaires pour récupérer quantitativement la phase solide. Pour ces valeurs de pH, la température minimale du traitement hydrothermal est de 220°C et sa durée minimale de 5h. Les affinements de Rietveld réalisés sur les diagrammes DRX des poudres de ThO<sub>2</sub> ont montré que les oxydes produits avaient une taille nanométrique, typiquement autour de 10 nm. En outre, malgré les conditions hydrothermales appliquées, des teneurs non négligeables en carbone (0,2 – 0,3 %mass.) et en eau (0,3 mole/Th) ont systématiquement été mesurées. Des analyses par FTIR ont montré que le carbone résiduel était présent sous forme de produits de décomposition des oxalates, tels que les carbonates. Leur influence sur la structure de l'oxyde ThO<sub>2</sub> produit a été analysée, notamment par spectroscopie EXAFS. Les distances interatomiques moyennes Th-O et Th-Th n'ont pas été modifiées pour l'ensemble des conditions de conversion testées ce qui signifie que les impuretés n'ont pas d'influence sur la cristallinité de ThO<sub>2</sub>. Le carbone résiduel semble alors piégé entre les cristallites

élémentaires de taille nanométrique, plutôt que directement substitué dans le réseau. Des observations MEB ont enfin montré que la conversion hydrothermale des oxalates entraîne une modification profonde de la morphologie des échantillons, qui passe de plaquettes carrées à des sphéroïdes. La présence de carbone à la surface des cristallites élémentaires de  $\text{ThO}_2$  pourrait alors expliquer cette tendance à former des agrégats sphériques.

Dans un second temps, la conversion hydrothermale de l'oxalate d'uranium(IV)  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en oxyde d'uranium  $\text{UO}_{2+x}$  a été abordée. L'étude multiparamétrique des conditions de synthèse a montré qu'une température minimale de  $180^\circ\text{C}$ , un pH supérieur ou égal à 1 et une durée d'au moins 1h étaient nécessaires pour former directement l'oxyde d'uranium. Ces conditions sont globalement moins drastiques que celles retenues pour former  $\text{ThO}_2$ , ce qui semble indiquer que le précurseur oxalate d'uranium(IV) est moins stable que son homologue à base de thorium. Les affinements de Rietveld des diagrammes DRX de l'ensemble des poudres synthétisées ont en outre révélé que les volumes de maille obtenus étaient systématiquement inférieurs à celui rapporté pour  $\text{UO}_2$  (*i.e.*  $163,781 \text{ \AA}^3$ ), voire  $\text{U}_4\text{O}_9$  (*i.e.*  $161,0 \text{ \AA}^3$ ). Des analyses HERFD-XANES ont permis de corrélérer cette variation à celle du rapport O/U moyen, qui est compris entre 2,12 et 2,65. Bien qu'initialement au degré d'oxydation (IV) au sein de l'oxalate, les analyses HERFD-XANES ont notamment révélé la présence d'uranium(VI) dans les poudres ayant subi seulement 1h de traitement hydrothermal, cette contribution diminuant ensuite au profit de U(V) et U(IV). La conversion hydrothermale semble donc se dérouler en deux étapes : une dissolution oxydante du précurseur initial, suivie de la réduction *in situ* de U(V) et/ou U(VI) en solution grâce à la présence d'espèces organiques accompagnée du processus final d'hydrolyse conduisant à l'échantillon d'oxyde. En complément, l'augmentation de la température du traitement hydrothermal entraîne une élimination efficace des espèces carbonées

résiduelles. En effet entre 220°C et 250°C, la teneur en carbone atteint seulement 100 à 200 ppm, ce qui correspond aux valeurs généralement obtenues lors de la conversion thermique d'un oxalate d'actinide sous air. L'effet de la température est également notable sur le taux d'hydratation puisque les échantillons préparés à partir de 220°C peuvent être considérés comme anhydres (*i.e.*  $0,12 \pm 0,01$  mol./U). Enfin, la variation du pH du milieu réactionnel a permis de modifier la morphologie des poudres et de passer d'agrégats bipyramidaux (jusqu'à pH = 1), à des microsphères ( $2 \leq \text{pH} \leq 5$ ) et enfin à des poudres nanométriques (pH > 5).

De manière à évaluer l'influence des caractéristiques physico-chimiques des poudres d'oxydes d'uranium produites sur leur mise en œuvre, une étude dédiée au frittage a été entreprise. Des tests dilatométriques préliminaires ont mis en évidence des différences importantes de comportement en fonction des conditions de synthèse. Le pH de la solution initiale s'est ainsi avéré un paramètre clé, principalement à travers la modification de la morphologie de la poudre. Par conséquent, trois échantillons présentant des morphologies variées (*i.e.* objets facettés - pH = 1, sphères - pH = 2 et nano-poudres - pH = 8) ont été choisis pour les tests de frittage. Les données recueillies à l'issue des traitements thermiques (*i.e.* densité et taille de grains) ont permis ainsi d'établir une carte de frittage regroupant chacune des poudres considérées.

Pour les trois morphologies étudiées, une densité supérieure à 90% a été atteinte à partir d'un traitement thermique à 1500°C pendant 4 heures. En revanche, un frittage à 1700°C a été nécessaire pour atteindre 96% de densité relative dans le cas des objets facettés et des sphères, tandis que 2 à 8 heures de traitement à 1500°C ont été suffisantes dans le cas des nano-poudres. Cette différence de comportement au frittage a été confirmée par l'étude de la taille des grains. En effet, dans le cas des objets facettés et des sphères, la taille des grains augmente avec la température et la durée de frittage alors que pour les nano-poudres, cette croissance est très limitée.

Par la suite, l'étude des mécanismes de frittage a révélé que la croissance granulaire était contrôlée par le mouvement des joints de grain. En parallèle, l'énergie d'activation associée à la croissance granulaire a été évaluée pour les trois morphologies. Dans le cas des objets facettés et des sphères, les valeurs obtenues (*i.e.*  $422 \pm 50$  et  $283 \pm 63$  kJ/mol) correspondent, respectivement, à la gamme supérieure et à la gamme inférieure des valeurs reportées pour  $\text{UO}_{2+x}$ . En revanche, l'énergie d'activation déterminée pour les nano-poudres,  $113 \pm 62$  kJ/mol, est très inférieure aux valeurs reportées, mais apparaît en bon accord avec la description du frittage de nanomatériaux. Les nano-poudres obtenues à pH élevé présentent ainsi une grande réactivité leur permettant d'atteindre d'importants taux de densification pour des températures inférieures de 100 à 200°C à celles généralement utilisées industriellement pour le frittage de  $\text{UO}_{2+x}$ .

La dernière partie de ce travail de thèse était de transposer la méthode de synthèse établie sur les systèmes simples à base d'uranium et de thorium, à deux systèmes mixtes, uranium-thorium et uranium-cérium, le cérium servant généralement de simulant du plutonium. Trois compositions d'oxydes mixtes  $\text{U}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  avec  $x = 0,10 ; 0,25$  et  $0,50$  ont été testées. Les résultats obtenus sur les systèmes simples ont mis en évidence des conditions communes (*i.e.*  $T = 220 - 250^\circ\text{C}$  ;  $t = 5 - 48\text{h}$  et  $\text{pH} = 1 - 8$ ) de préparation des oxydes simples d'uranium et de thorium. Parmi ces conditions, la température a été choisie à  $250^\circ\text{C}$  afin de réduire au maximum les impuretés (*i.e.* le carbone résiduel et les molécules d'eau), la durée a été fixée à 24h pour assurer la décomposition totale des précurseurs et le pH a été pris égal à 2 et 5, pour obtenir, respectivement, une morphologie sphérique et un minimum d'impuretés. Dans ces conditions, les trois compositions visées ont pu être obtenues de manière quantitative. Les composés sont monophasés pour  $x = 0,10$  mais apparaissent biphasés pour  $x = 0,25$  et  $0,50$  avec une phase possédant le volume de

maille de  $\text{UO}_{2+x}$  et l'autre proche de celui de  $\text{ThO}_2$ . La présence de ces nanocristallites proches de  $\text{UO}_{2+x}$  et  $\text{ThO}_2$  intimement imbriquées génèrent une répartition homogène des cations. En parallèle, des analyses de carbone résiduel ont montré le lien avec le taux d'incorporation du thorium au sein du matériau, ce qui est cohérent avec les précédentes observations, à propos d'une plus grande quantité de carbone dans  $\text{ThO}_2$  par rapport à  $\text{UO}_{2+x}$ .

Enfin, une étude préliminaire sur le système simple à base de cérium(III) a permis de déterminer des conditions communes de préparation de l'oxyde de cérium(IV) et l'oxyde d'uranium. La température et la durée de traitement hydrothermal ont été conservées respectivement à  $250^\circ\text{C}$  et 24h alors que le pH a été pris égal à 8 et qu'un paramètre supplémentaire, la concentration en cations, a été fixé à  $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le système à base de cérium est apparu plus complexe avec la présence, dans les poudres finales, de plusieurs composés où le cérium possède des degrés d'oxydation différents (*i.e.* III et IV). Les échantillons mixtes obtenus sont monophasés, cependant les analyses EDX ont démontré que les compositions visées n'étaient pas atteintes (*i.e.*  $x = 0,19$  pour 0,50 visé), mis à part pour  $x = 0,10$ . D'après les deux systèmes mixtes étudiés, la conversion hydrothermale directe d'un oxalate mixte de cations tétravalents (*i.e.* U(IV) et Th) en oxyde mixte apparaît alors plus simple que celle d'un oxalate mixte avec un cation tétravalent et un trivalent (*i.e.* U(IV) et Ce(III)).

Les résultats obtenus au cours de ce travail ont permis d'approfondir à la fois les connaissances concernant le processus de conversion hydrothermale d'un oxalate d'actinide tétravalent, mais également les caractéristiques des échantillons produits tant au niveau structural, morphologique que chimique. La méthode de synthèse mise en place a permis de conserver les avantages de la précipitation oxalique, tels que la

précipitation rapide et quantitative des cations, tout en éliminant les inconvénients potentiels par la forte réduction du taux de carbone résiduel, la conversion en une seule étape ou encore en permettant d'adapter la morphologie des poudres. Les résultats de l'étude de frittage ont en outre révélé l'excellente aptitude à la densification des échantillons produits par cette méthode de synthèse.

Ce travail de thèse ouvre également la voie à de nombreuses perspectives. Dans un premier temps et afin de compléter la compréhension du mécanisme de conversion hydrothermale, il apparaît indispensable de pouvoir suivre le processus *in situ*. En effet, bien que plusieurs durées de traitement aient été considérées au cours de ce travail, la cinétique de décomposition hydrothermale de l'oxalate s'est avérée très rapide. Il conviendrait donc d'analyser à la fois la solution et la phase solide au cours du traitement hydrothermal directement au sein d'une cellule haute température et haute pression dédiée. Il serait alors possible d'obtenir en temps réel la spéciation de l'uranium, par exemple par HERFD-XANES et les variations de l'environnement de l'uranium (*e.g.* la distance interatomique ou le nombre d'atomes voisins) par un couplage avec de l'EXAFS. L'assemblage des nanocristallites (*i.e.* taille et forme des assemblages) pourrait également être suivi par SAXS (Small Angle X-Ray Scattering).

D'autre part, la post-fonctionnalisation des nanocristallites synthétisées par des molécules possédant des fonctions terminales réactives (*e.g.* azoture ou ammonium) pourrait être testée dans le but de contrôler plus finement la morphologie des agrégats. L'assemblage des nanocristallites fonctionnalisées pourrait ensuite se faire par exemple par liaison covalente ou couplage électrostatique.

Par ailleurs, les composés mixtes, même composés de cations de valence identique, se sont révélés être des systèmes complexes. Dans un premier temps, il conviendra d'homogénéiser les oxydes mixtes U-Th. Ceci peut être envisagé *via* l'ajout d'une étape d'agitation au cours du traitement hydrothermal mais également lors du frittage sous l'effet de la diffusion inter-cationique. Par la suite, les systèmes

incorporant du cérium devront être étudiés plus amplement, notamment afin d'établir les processus redox conduisant à la formation de l'oxyde de cérium(IV). Le suivi *in situ* de la spéciation du cérium en conditions hydrothermales apparaît alors primordial. La compréhension complète du système simple cérium serait un avantage dans l'objectif de former l'oxyde mixte U(IV)-Ce(IV). Enfin, les oxydes mixtes contenant des actinides et/ou des lanthanides trivalents apparaissent également comme des systèmes d'intérêt permettant d'envisager la préparation de composés homogènes incorporant des actinides mineurs tels que l'américium ou le curium.



Annexe 1 :  
Techniques Expérimentales



## 1 Réactifs

Tous les réactifs utilisés lors de ces travaux de thèse sont de qualité analytique et fournis par Sigma-Aldrich, à l'exception du nitrate de thorium pentahydraté, fourni par Ibilabs et des copeaux métalliques d'uranium fournis par CETAMA.

## 2 PERALS

Un détecteur à scintillation liquide ORDELA PERALS 8100AB-HV alimenté par un ORTEC 4006 Minibin a été utilisé pour déterminer la concentration résiduelle en uranium et thorium et calculer les rendements de conversion à l'issue des synthèses. La spectrométrie *photon electron rejecting alpha liquid scintillation* (PERALS) combine la séparation chimique par extraction liquide-liquide et l'analyse de l'activité  $\alpha$  par scintillation liquide. Le protocole d'extraction décrit par Dacheux *et al.* [2] repose sur l'utilisation du cocktail extractant/scintillant Alphaex®. Celui-ci contient l'acide di-2-éthylhexylphosphorique (HDEHP) comme molécule extractante et le 2-(4-biphénylyl)-6-phénylbenzoxazole (PBBO) comme molécule scintillante. Les radionucléides  $^{234}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  ont été extraits de la phase aqueuse de façon optimale entre pH = 1 et 3 avec un rendement d'extraction de 95%. Un rapport volumique de 1/5, correspondant à 6 mL de surnageant et 1,2 mL d'Alphaex® a été considéré. Avant l'analyse des échantillons, une source radioactive naturelle a été utilisée pour calibrer l'instrument et notamment ajuster le discriminateur de forme d'impulsion (PSD), afin d'éliminer le signal des émetteurs beta. Lors de la mesure d'activité, un temps de comptage compris entre 1500s et plusieurs jours a été considéré en fonction de la quantité de radionucléides dans les surnageants. Le spectre en énergie obtenu possède les pics des différents radionucléides analysés (**Figure 78**). A l'issue de l'analyse, l'aire

des pics du spectre et la durée de la mesure permettent d'obtenir l'activité de chaque nucléide pour remonter *in fine* à la concentration en uranium dans les surnageants.

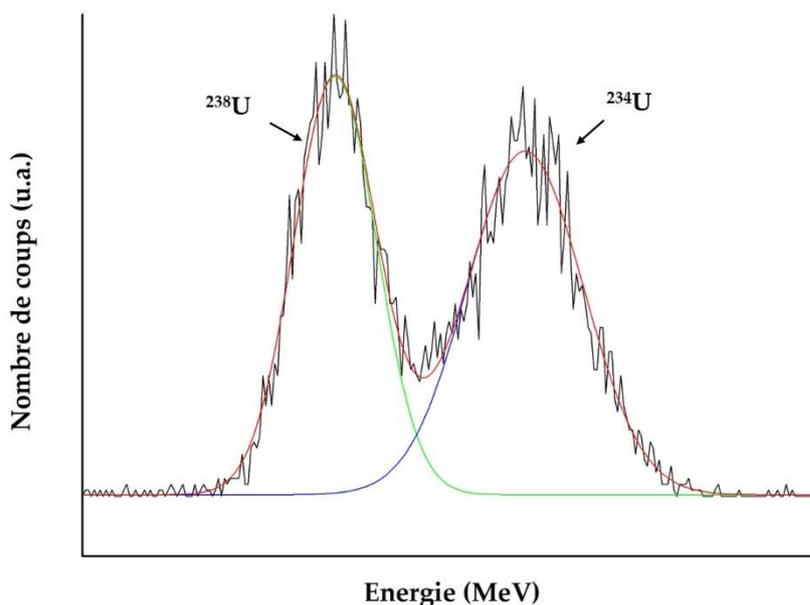


Figure 78 : Exemple d'un spectre de scintillation liquide  $\alpha$  d'un surnageant contenant de l'uranium.

### 3 Diffraction des Rayons X sur Poudre

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (DRX sur poudre) ont été obtenus au moyen d'un diffractomètre Bruker D8 équipé d'un détecteur Lynxeye adoptant une géométrie parallèle en réflexion avec un miroir de Göbel et utilisant un rayonnement  $\text{Cu } K_{\alpha 1,2}$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ). Les diagrammes DRX sur poudre ont été enregistrés à température ambiante entre  $5^\circ$  et  $100^\circ$  ( $2\theta$ ), un pas de  $\Delta(2\theta) = 0,019^\circ$  et un temps de comptage total d'environ 3 heures par échantillon. Les poudres ont été placées dans un porte-échantillon clos destiné à éviter toute contamination radioactive. Ce récipient en forme de dôme est équipé d'une lame anti-diffusion qui, lorsqu'elle est

bien positionnée, diminue fortement le large pic, généré par le dôme, dans la plage  $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $20^\circ$ . Par ailleurs, le diagramme de diffraction d'un échantillon de silicium pur a été collecté comme référence et utilisé pour extraire la fonction instrumentale. Tous les diagrammes DRX sur poudre ont été affinés par la méthode de Rietveld en utilisant la fonction de profil pseudo-Voigt de Cox-Hastings [1] implémentée dans le programme Fullprof\_suite [2]. Pendant les affinements, les paramètres conventionnels de profil/structure (décalage du zéro, paramètres de maille, facteurs d'échelle, déplacement thermique global et paramètres asymétriques) ont été laissés libres. De plus, la modélisation des paramètres de microstructure intrinsèques a été réalisée en appliquant à la fois un modèle de taille et de contrainte anisotrope en accord avec la classe de Laue m-3m. Les micro-contraintes ont bien été prises en compte mais ne présentent pas d'évolution significative lors de l'étude multiparamétrique de la conversion hydrothermale. La quantification de phase dans les systèmes biphasés a été obtenue par affinement et *via* application de la formule :  $\%mass. = Z M_w f^2 / t$ . ( $Z$  : nombre de mailles primitives ;  $M_w$  : masse molaire ;  $f$  : paramètre de multiplicité des sites, *e.g.*  $f = 1$  si phase stœchiométrique ;  $t$  : Coefficient de Brindley pour les effets de microabsorption).

## 4 Microscopie Electronique à Balayage

Avant leur observation, les échantillons pulvérulents ont été systématiquement déposés sur du ruban adhésif carbone. Les micrographies au microscope électronique à balayage (MEB) ont ensuite été enregistrées directement sans aucune préparation supplémentaire telle que la métallisation. Un microscope électronique à balayage FEI Quanta 200, équipé d'un détecteur Everhart-Thornley et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés a été utilisé pour enregistrer des images avec une tension d'accélération de 30 kV dans des conditions de vide poussé ( $10^{-6}$  Pa). Le microscope est équipé d'un

détecteur Bruker X-Flash 5010 pour les analyses chimiques en mode EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Chaque élément chimique ayant sa propre signature spectrale, une comparaison de spectres de composés standards permet de quantifier précisément les éléments constitutifs du matériau. Pour les déterminations de composition des systèmes mixtes, 100 mesures à des points différents de la surface d'une pastille à cru, de chaque composé, ont été réalisées.

## 5 Mesures du Carbone Résiduel

La quantité de carbone résiduel dans les poudres d'oxyde a été déterminée grâce à un analyseur carbone/soufre LECO CS230. Afin d'éliminer tout le CO<sub>2</sub> atmosphérique et l'eau adsorbés, les échantillons ont d'abord été séchés pendant une nuit à 90°C dans une étuve. Leur combustion complète a ensuite été immédiatement effectuée sous atmosphère d'oxygène et la concentration de CO<sub>2</sub> a été déterminée par absorption infrarouge. Afin de récupérer des valeurs quantitatives, un blanc et une série d'étalons (aciers contenant 0,0013 à 5,02% en masse de carbone) ont été analysés avant nos échantillons.

## 6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés dans la plage 380 - 4000 cm<sup>-1</sup> en utilisant un appareil Perkin-Elmer FTIR Spectrum 100. Les échantillons pulvérulents ont été déposés à la surface d'un cristal ATR sans aucune préparation préalable. Les spectres collectés dans de telles conditions opératoires présentent une résolution inférieure à 2 cm<sup>-1</sup>.

## 7 Analyse Thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse ont été réalisées grâce à un appareil Setaram Setsys Evolution équipé d'un thermocouple de type S (Pt / Pt-10% Rh). Après avoir enregistré un blanc en utilisant un creuset en alumine vide (100  $\mu$ L), la perte de masse a été mesurée avec une précision de  $10^{-3}$  mg pendant un traitement thermique jusqu'à 1000°C avec une vitesse de 5°C.min<sup>-1</sup>. Les traitements ont été réalisés sous argon pour les échantillons contenant de l'uranium et/ou du cérium et sous air pour ceux contenant du thorium. De plus, les espèces gazeuses émises lors du traitement thermique ont été analysées au moyen d'un spectromètre de masse Hiden Analytical QGA. La quantité de carbone résiduel déterminée par LECO CS230 est retranchée à la perte de masse totale des échantillons, en considérant le carbone seulement sous forme élémentaire. La quantité d'eau est ensuite déduite de la perte de masse résultante de la prise en compte du carbone résiduel.

## 8 Etude Dilatométrique

Les analyses dilatométriques ont été réalisées grâce à un appareil Setaram Setsys Evolution en configuration TMA (analyse thermomécanique) équipé d'un thermocouple de type S (Pt / Pt-10% Rh). Les traitements thermiques ont été effectués sous Ar/H<sub>2</sub> 4% avec une vitesse de 5°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1600°C.

## 9 Spectroscopie d'Absorption des Rayons X

Les spectres d'absorption des rayons X (XAS) ont été enregistrés sur la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France) [3], [4]. L'anneau de stockage fonctionnait en mode top-up à un courant d'électrons de 500 mA, 2,5 GeV.

### 9.1 HERFD-XANES

La spectroscopie HERFD-XANES (High Energy Resolution Fluorescence Detected - X-Ray Absorption Near Edge Structure) a été mesurée au seuil  $M_4$  de l'uranium (3,728 keV) en utilisant un monochromateur à double cristaux (MDC) avec une paire de cristaux de silicium (111). Le rejet des harmoniques plus élevé et la focalisation verticale ont été obtenus en utilisant la bande Si de chaque miroir inséré avant et après le MDC avec un angle d'incidence de 4 mrad. La taille du faisceau sur l'échantillon était de  $250 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$  FWHM (H  $\times$  V). L'énergie incidente a été calibrée en utilisant l'absorption au seuil K du potassium d'une pastille KBr (3,6 keV). Le flux de rayons X incident sur l'échantillon était de  $1,9 \times 10^9$  ph/s à 3,5 keV. Les données HERFD-XANES ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre à rayons X à cristaux analyseurs en géométrie de Rowland et d'un détecteur silicium mono-élément KETEK. La raie d'émission  $M\beta$  (3,339 keV) a été analysée à l'aide de la réflexion 220 du cristal analyseur courbe en Si (rayon de courbure de 1m). Les échantillons étaient orientés à  $45^\circ$  par rapport au faisceau incident. Une chambre remplie d'hélium a été utilisée pour réduire la diffusion des rayons X incidents et émis par l'air entre l'échantillon et le cristal analyseur et le détecteur. La résolution en énergie globale du spectromètre d'émission estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffusion élastique, était de 1,1 eV à l'énergie double (6,678 keV). Des échantillons ont été préparés sous forme de pastilles pour chaque composé dilué dans du nitrure de bore (environ 5 mg

poudre et 25 mg de NB). Grâce au logiciel Athena, tous les spectres collectés par échantillon (*i.e.* 3 ou 4) ont été moyennés et normalisés au maximum d'absorption, puis ont été ajustés comme une combinaison linéaire de plusieurs références de manière à quantifier la contribution de U(IV), U(V) et U(VI) (**Figure 79**). Un monocristal de  $\text{UO}_2$  fourni par le JRC Karlsruhe a été choisi comme référence U(IV), tandis qu'un spectre de  $\text{U}_4\text{O}_9$  précédemment collecté sur la ligne de lumière ESRF-ID26 a été utilisé comme référence mixte avec un rapport  $\text{U(IV)/U(V)} = 1/1$  [5]. L'homogénéité et la stœchiométrie de cet échantillon ont été vérifiées par diffraction de neutrons dans des mêmes conditions expérimentales identiques à celles de notre étude. De plus, un échantillon de  $\text{U}_3\text{O}_8$  obtenu par calcination de studtite ( $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) sous air à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 heures a été pris comme référence mixte pour un rapport  $\text{U(V)/U(VI)} = 2/1$  [5]. Enfin, un échantillon de nitrate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  fourni par Prolabo a été sélectionné comme référence U(VI). Tous les affinements ont été obtenus avec un facteur de qualité de  $\chi^2 < 0,04$ .

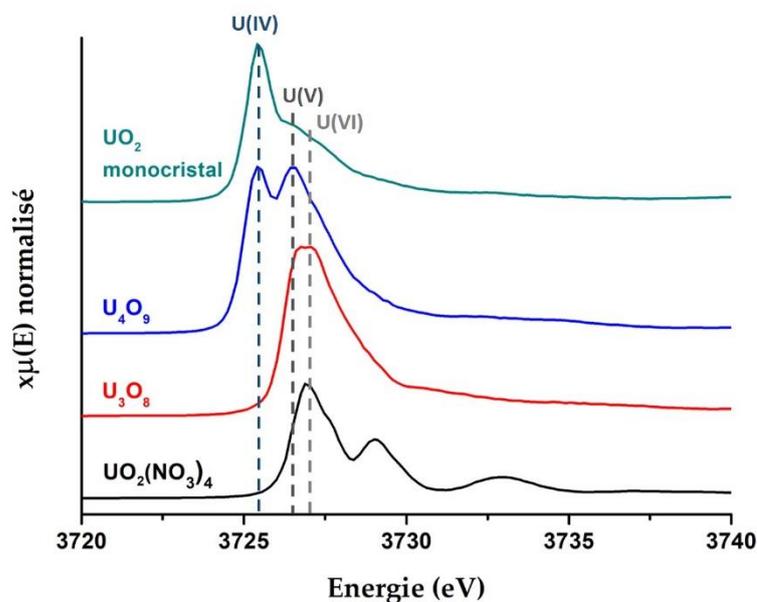
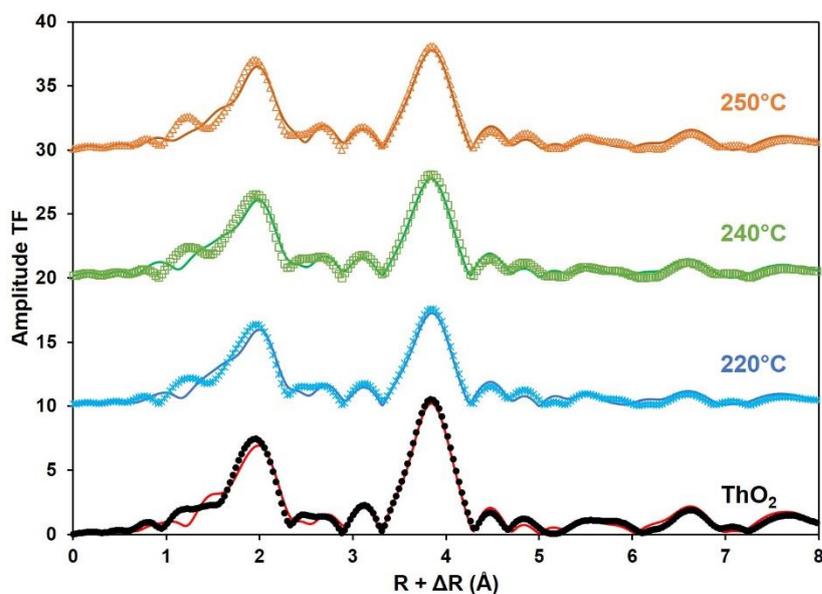


Figure 79 : Spectres HERFD-XANES normalisés des échantillons de références.

## 9.2 EXAFS

La spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) a été mesurée au seuil  $L_3$  du Th (16,3 keV) en utilisant un monochromateur à double cristal (MDC) équipé d'une paire de cristaux de Si (220). Le rejet des harmoniques supérieures ainsi que la focalisation verticale ont été obtenus en utilisant la piste platine de deux miroirs sous réflexion totale à 3,1 mrad, insérés avant et après le MDC. La taille du faisceau sur l'échantillon était de  $300 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$  FWHM (H x V). L'énergie incidente a été calibrée à l'aide d'une feuille d'yttrium métallique (seuil K à 17,038 keV). Le signal EXAFS a été mesuré en mode transmission à l'aide de moniteurs d'intensité. Au moins 3 scans ont été enregistrés pour chaque échantillon et les scans ont été alignés en énergie avant d'en faire une moyenne. Après normalisation, les oscillations de la structure fine ont été extraites du signal d'absorption à l'aide du logiciel Athena [6]. L'occurrence d'une excitation d'un double électron dans les spectres EXAFS au seuil  $L_3$  du Th a été montrée par Hennig et peut affecter le signal EXAFS et influencer l'analyse des données, en particulier pour la première sphère de coordination [7]. Pour éviter ce phénomène, la contribution d'excitation du double électron a été supprimée en utilisant la suppression d'excitation multiélectronique (MEE) du logiciel Athena (**Figure 80**).



**Figure 80 :** Transformée de Fourier du signal EXAFS avant (symboles) et après (lignes) la correction de la contribution de l'excitation du double-électron sur le spectre EXAFS.

Les paramètres d'entrée ont d'abord été optimisés en utilisant le spectre de référence de  $\text{ThO}_2$  et les valeurs suivantes ont été obtenues: décalage d'énergie de 373eV avec 1eV d'élargissement et 0,005 (au niveau du seuil) d'amplitude. Ces paramètres ont ensuite été appliqués pour corriger les données collectées pour tous nos échantillons. Le logiciel Artemis [6] a été utilisé pour un affinement EXAFS simultanément en  $k^1$ ,  $k^2$  et  $k^3$  en utilisant des phases et des amplitudes de chemins de diffusion interatomiques calculés par le code ab initio FEFF 8.40 [6]. Une valeur  $S_0$  fixe de 1,00, dérivée de l'affinement de  $\text{ThO}_2$ , a été utilisée. Les données ont été affinées en introduisant, dans la simulation, la contribution des quatre principaux chemins de diffusion (**Figure 81**) correspondant aux trois premières sphères de coordination (Th- $\text{O}_1$ , Th-Th, Th- $\text{O}_2$ ) et une diffusion multiple (Th- $\text{O}_1$ -Th- $\text{O}_1$ -Th). Les limites d'affinement ont été prises de 3,5 à 13,7  $\text{\AA}^{-1}$ . Tous les affinements ont été obtenus avec un facteur de qualité de  $R < 0,04$ .

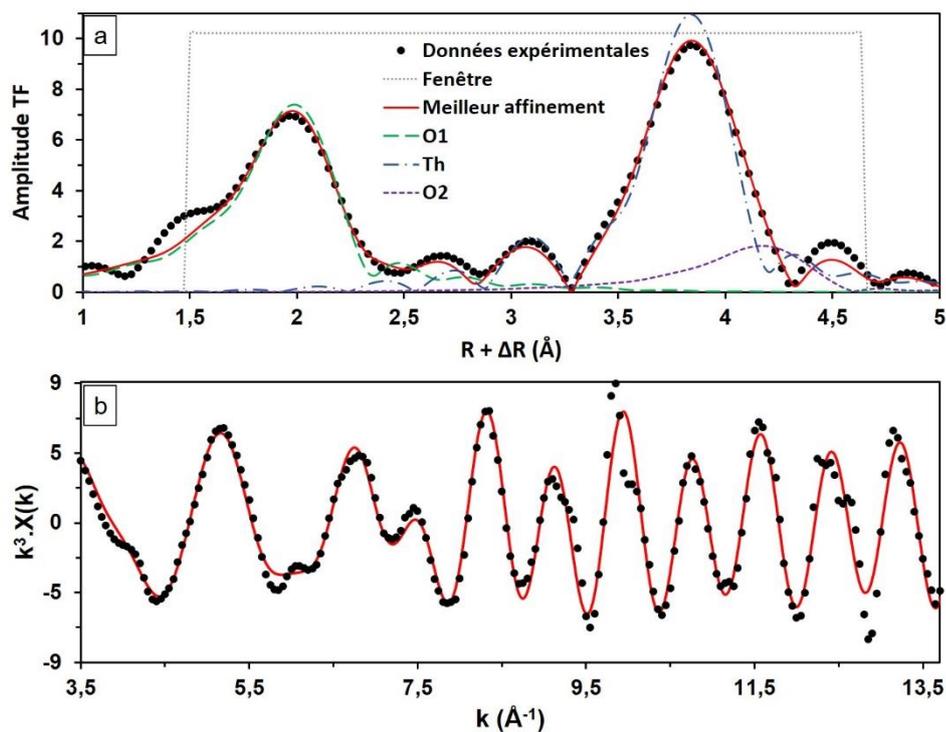


Figure 81 : Transformée de Fourier (a) des données EXAFS au seuil L<sub>III</sub> du thorium pondérées par  $k^3$  (b) pour la référence ThO<sub>2</sub> au seuil L<sub>III</sub> du thorium, incluant le meilleur affinement et les contributions des trois principaux chemins de diffusion. La fenêtre indique les limites de l'affinement. La fenêtre de la TF a été prise sur la plage des  $k$  de 3,5 et 13,7 Å<sup>-1</sup> et multipliée par  $k^3$ .

## Références

- [1] P. Thompson, D. E. Cox, et J. B. Hastings, *J Appl Cryst*, vol. 20, n° 2, p. 79-83, **1987**.
- [2] C. Frontera et J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B Condens. Matter*, vol. 335, n° 1, p. 219-222, **2003**.
- [3] B. Sitaud, P. L. Solari, S. Schlutig, I. Llorens, et H. Hermange, *J. Nucl. Mater.*, vol. 425, n° 1, p. 238-243, **2012**.
- [4] I. Llorens, P. L. Solari, B. Sitaud, R. Bes, S. Cammelli, H. Hermange, G. Othmane, S. Safi, P. Moisy, S. Wahu, C. Bresson, M. L. Schlegel, D. Menut, J.-L. Bechade, P. Martin, J.-L. Hazemann, O. Proux, et C. Den Auwer, *Radiochim. Acta*, vol. 102, n° 11, p. 957-972, **2014**.
- [5] K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, P. Martin, et P. Glatzel, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, n° 25, p. 253002, **2013**.
- [6] B. Ravel et M. Newville, *J Synchrotron Rad*, vol. 12, n° 4, p. 537-541, **2005**.
- [7] C. Hennig, *Phys. Rev. B*, vol. 75, n° 3, p. 035120, **2007**



## Annexe 2 :

Calcul du nombre d'atomes de  
surface d'une nanocristallite



Les atomes de surface d'une nanocristallite sont généralement considérés comme ceux présents dans les deux premières couches en périphérie de la nanocristallite. Afin d'estimer le pourcentage d'atomes de thorium ou d'uranium localisés en surface des nanocristallites de  $\text{AnO}_2$  de ces travaux, nous avons donc réalisés les calculs suivants en prenant le système  $\text{ThO}_2$  en exemple :

- Nombre total d'atomes de Th dans une nanocristallite cubique de 8nm :

Le volume de maille de référence de  $\text{ThO}_2$ , contenant 4 atomes de thorium, est de  $177,884 \text{ \AA}^3$ , soit **0,177884 nm<sup>3</sup>**.

Considérant une nanocristallite cubique de 8 nm de côté, le volume de cette dernière sera alors de **512 nm<sup>3</sup>**.

Ces valeurs indiquent qu'environ 2879 mailles sont présentes dans cette nanocristallite, équivalant à **11516 atomes de thorium**.

- Nombre d'atomes de Th dans la 1<sup>ère</sup> couche de surface :

Si l'on retire la première couche de maille  $\text{ThO}_2$  de surface, la nanocristallite conserverait 6,8752 nm de côté, soit un volume de 325 nm<sup>3</sup>.

En soustrayant, cette valeur au volume totale de la nanocristallite de 8nm, on obtient le volume de la première couche à **187 nm<sup>3</sup>**.

Cela indique que 1051 mailles, soit **4204 atomes de Th** sont présents dans la 1<sup>ère</sup> couche de surface de la nanocristallite, *i.e.* **37%** de la totalité des atomes de thorium.

- Nombre d'atomes de Th dans la 2<sup>nde</sup> couche de surface :

Si l'on retire la seconde couche de maille  $\text{ThO}_2$  de surface, la nanocristallite conserverait 5,7504 nm de côté, soit un volume de 190 nm<sup>3</sup>.

En soustrayant, cette valeur aux 325 nm<sup>3</sup> déterminés précédemment, on obtient un volume de la seconde couche égal à **135 nm<sup>3</sup>**.

Cela indique que 759 mailles, soit **3036 atomes de Th** sont présents dans la seconde couche de surface de la nanocristallite, *i.e.* **26%** de la totalité des atomes de thorium.

D'après ces calculs, **63%** des atomes de Th d'une nanocristallite de 8nm sont localisés en surface.





## Résumé

Dans le cadre du développement de nouvelles filières de réacteurs nucléaires (dites de génération III et IV), des méthodes innovantes de fabrication des combustibles oxydes sont à l'étude depuis plusieurs années. Celles-ci sont en particulier basées sur des voies humides, mettant en jeu la précipitation de précurseurs cristallisés. Une étape de traitement thermique est en revanche nécessaire pour assurer la conversion du précurseur en oxyde et peut occasionner la présence de traces de carbone résiduel dans le composé oxyde final. Lors de ce travail de thèse, une voie de préparation alternative a été abordée, mettant en œuvre la précipitation oxalique d'actinides (U et Th) et/ou de cérium puis la conversion hydrothermale directe des précurseurs en oxydes hydratés. Les conditions de formation de dioxydes d'An(IV) hydratés (*i.e.* température et durée du traitement hydrothermal, pH de la solution initiale) ont tout d'abord été déterminées dans le cas du thorium, qui constitue un système de référence exempt de réactions redox, puis pour l'uranium(IV). En parallèle, une caractérisation complète des solides obtenus a été entreprise, à la fois d'un point de vue structural, chimique et morphologique. De plus, des expériences XAS ont permis, dans le cas de l'uranium, de mettre en évidence des différences de degrés d'oxydation au sein des échantillons, conduisant à des déformations de la maille cristalline. De manière générale, la conversion hydrothermale d'oxalates d'actinides tétravalents à 250°C et pH = 5 pendant 24h, a permis de former des dioxydes quasi-anhydres et présentant un taux de carbone résiduel inférieur à 200 ppm. Par la suite, une étude préliminaire au frittage a mis en évidence une bonne aptitude à la densification des oxydes produits. Une carte de frittage a en outre été établie pour plusieurs poudres  $UO_{2-x}$  présentant des morphologies différentes, permettant ainsi d'entrevoir le contrôle de la microstructure finale des pastilles frittées. Enfin, la méthode de conversion hydrothermale développée sur les oxydes simples a été transposée à des systèmes mixtes  $U_{1-y}Th_yO_2$  et  $U_{1-y}Ce_yO_2$ , le cérium étant ici utilisé comme simulant du plutonium.

## Abstract

In the frame of the development of new nuclear reactors (so-called generation III and IV), innovative methods for oxide fuels preparation have been under study for several years. They are frequently based on wet-chemistry routes, involving the precipitation of crystallized precursors. However, heat treatment remains necessary to ensure the conversion of the precursor into oxide, which can cause the presence of residual carbon traces into the final oxide compound. During this thesis work, an alternative preparation route was investigated, which is based on the oxalic precipitation of actinides (U and Th) and/or cerium, and then on the hydrothermal conversion of the precursors into hydrated oxides. Conditions of formation of An(IV) hydrated dioxides (*i.e.* temperature and duration of the hydrothermal treatment and pH of the initial solution) were first determined for thorium, which constitutes a reference system exempt from redox reactions, then for uranium(IV). In parallel, a complete characterization of the obtained solids was undertaken, from a structural, chemical and morphological point of view. In addition, in the case of uranium compounds, XAS experiments highlighted variations in the O/U stoichiometry within the samples, leading to deformations of the crystal lattice. Generally, the hydrothermal conversion of tetravalent actinide oxalates was achieved after heating at 250°C and pH = 5 for 24 hours, and allowed the formation of nearly-anhydrous oxides with residual carbon content lower than 200 ppm. Then, a preliminary study dedicated to sintering revealed the good densification ability of the produced oxides. The sintering map of 3 different uranium oxides presenting different morphologies was then established, and paves the way to the control of the final pellets microstructure. Finally, the hydrothermal conversion of oxalates has been extended to mixed oxides  $U_{1-y}Th_yO_2$  and  $U_{1-y}Ce_yO_2$ , cerium being used herein as a plutonium surrogate.