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

En Chimie des Matériaux

École doctorale : Sciences Chimiques Balard n°459

Unité de recherche : Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM)

SYNTHESE DE SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDES MIXTES D'ACTINIDES PAR COMBUSTION EN SOLUTION

Présentée par Anna HAUTECOUVERTURE
Le 19 décembre 2023

Sous la direction de Xavier DESCHANELS

Devant le jury composé de

Dr. David HOUIVET, Maître de conférence – ESIX Normandie Caen	Rapporteur
Pr. Christophe VOLKRINGER, Professeur – UCCS, Lille	Rapporteur
Dr. Nicolas CLAVIER, Directeur de recherche – CNRS/ICSM	Examinateur
Dr. Nathalie MONCOFFRE, Directrice de recherche – IPN Lyon	Examinatrice
Dr. Xavier DESCHANELS, Directeur de recherche – CEA Marcoule/ISEC/ICSM	Directeur de thèse
Dr. Paul ESTEVENON, Ingénieur – CEA Marcoule/ISEC/DMRC	Encadrant de thèse
Mme Cyrielle REY, Ingénieure – Université de Montpellier/ICSM	Invitée
Dr. Eléonore WELCOMME, Ingénieure – CEA Marcoule/ISEC/DPME	Invitée

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Remerciements

La poursuite puis la rédaction de ces travaux de thèse n'aurait pas été possible sans l'aide et le soutien de plusieurs personnes que je tiens aujourd'hui à remercier, plusieurs semaines après avoir rendu ce manuscrit. A travers ces mots, certainement encore maladroits, j'aimerais exprimer ma gratitude et également témoigner de ma joie si particulière après avoir terminé ce travail.

J'adresse tout d'abord mes meilleurs remerciements au Docteur David Houivet et au Professeur Christophe Wolkringer pour avoir accepté de rapporter ce travail. J'aimerais également remercier la Docteure Nathalie Moncoffre et le Docteur Nicolas Clavier pour avoir évalué ce travail. Merci à tous pour vos questions et vos remarques lors de cette soutenance qui m'ont permis de prendre du recul sur ce travail et d'améliorer la qualité de ce manuscrit.

Je souhaiterais remercier mon directeur de thèse et mes encadrants pour l'énergie qu'ils ont consacrée à l'élaboration, à la synthèse puis à la relecture de ces travaux. En premier lieu, j'adresse mes chaleureux remerciement à mon directeur de thèse Xavier Deschanels au LNER pour son support et ses conseils durant ces trois années de thèse. Toujours au LNER, j'aimerais remercier mon encadrante Cyrielle Rey pour son aide précieuse au quotidien. Côté LSEM, j'aimerais remercier mon encadrant Paul Estevenon, qui a hérité d'une thésarde perdue, pour les heures qu'on a passées au L15 et en dehors à partager cette passion du plutonium. J'aimerais également avoir une pensée pour Eleonore Welcomme qui m'a donné l'opportunité de réaliser ce travail lors de cet entretien téléphonique durant le confinement qui me paraît maintenant si loin.

Deux laboratoires sur Marcoule m'ont accueillie durant ces trois ans : un grand merci tout d'abord à tout le LNER pour leur accueil durant ces trois années : Jérémy, Guillaume, Diane ainsi que tous les stagiaires, thésards et alternants qui ont tour à tour partagé le bureau ! Baptiste, Florian, Mohan, Rayan, Hiba, Elodie, Maël, Aya, Jun, Pierre (un café ?), Ruhan, Thomas. Ruhan, merci d'avoir partagé mes trajets quotidiens, les synthèses d'oxydes et d'avoir porté ma machine à laver. J'ai également été accueillie au LSEM, merci à Eric Tronche puis Franck Doreau d'avoir rendu cela possible. Merci à tout le laboratoire LN0 pour la fabrication de ma pastille in-extremis : Loïc, Julie, Guillaume, Julien, Patrice et Olivier. Merci aux occupants (quasiment habitants !) du laboratoire L15 : Paul tout d'abord puis Lucas et enfin Jérôme. Merci à Olivier et Loïc d'être venus me surveiller ouvrir et fermer le four inlassablement (mais toujours en musique !).

Je souhaiterais également remercier chaleureusement mes deux stagiaires Joâo Bouchain puis Théo Roger de Roquelaure pour avoir passé autant d'heures au laboratoire à réaliser des synthèses d'oxydes de cérium et d'uranium. Joâo, pas merci de m'avoir laissé autant de données brutes que j'ai dû traiter au bout du monde, mais tout ce travail en a valu la peine et a contribué à construire un chapitre. Théo, arriver en fin de ma 3ème année n'a pas été facile mais ton aide m'a été précieuse pour préparer les poudres de mes runs et les synthèses sous atmosphère. Un énorme merci à tous les deux, je vous souhaite le meilleur pour la suite de votre carrière et votre vie personnelle.

Un grand nombre de personnes ont également contribué aux expérimentations présentées dans ce manuscrit. En premier lieu, j'adresse mes remerciements à tout le personnel de l'ICSM pour

leur aide en particulier : Renaud Podor pour les images MEB des poudres ainsi que pour le polissage des pastilles d'uranium et les clichés associés, Joseph Lautru pour les images MEB, Nicolas Clavier pour le frittage des pastilles d'uranium, Guilhem Quintard et Xavier Le Goff pour la diffraction X, Cyrielle Rey pour les manips ATG, Alban Jonchère pour le Raman à l'ICSM et Christelle Tamain pour le Raman et l'IR sur Atalante. Nicolas, désolée d'être toujours rentrée dans ton bureau totalement paniquée, merci d'avoir pris le temps de sauver mes échantillons synchrotron mal empapillottés, mes pastilles à fritter en urgence et pour m'avoir écoutée ce jour-là (pas merci de courir plus vite que moi).

Cette thèse contient également des résultats obtenus sur synchrotron grâce au travail acharné de nombreuses personnes. Je souhaiterais remercier les équipes de la ligne MARS sur le synchrotron SOLEIL, en particulier à Pier Lorenzo Solari pour son implication lors de ce run deux-en-un ou plutôt un-en-deux, merci d'avoir cherché des solutions pour me permettre d'analyser mes échantillons avant la fin de ma thèse, même quand tout était si incertain. Je souhaiterai également remercier les équipes de la ligne ROBL à l'ESRF, en particulier Damien Prieur et Elena Bazarkina qui ont veillé tard avec moi pour changer des échantillons à 3h du matin. Un grand merci également aux personnes présentes lors des trois runs pour se relayer la nuit à surveiller les échantillons : Guillaume, Cyrielle, Paul, Lucas, Guilhem et Loïc. Je souhaiterai également remercier les personnes impliquées dans le transport des échantillons et notamment Camille Aloin, Lise Barnouin, Daniel Larozas et Nicolas Clavier. Merci d'avoir pris soin de mes échantillons, même quand ils ont décidé de faire demi-tour au bout de 400 mètres.

Les échantillons pour les runs synchrotron ont été préparés au laboratoire L26 sur Atalante. A ce titre, j'aimerais remercier toutes les personnes qui m'ont formée à la préparation et qui m'ont aidées à toutes les étapes, de la préparation au transport et au traitement des données : Rafael, Orhun, Marie-Margaux, Camille, Meghan, Lise, Florent et Philippe. Florent, merci de m'avoir veillée tard le soir et désolée d'avoir autant contaminé de pinces ! Sans vous rien n'aurait été possible. Un grand merci également pour les images MEB des poudres et les caractérisations de pastille $(U,Pu)O_2$ qui ont étoffé mon dernier chapitre et donné du sens à cette thèse.

Durant cette thèse, j'ai eu l'opportunité d'obtenir une bourse du programme SAAFE (Scholarship AINSE ANSTO French Ambassy) et de partir un mois à l'ANSTO à Sydney. Merci à toutes les personnes qui ont rendu ce voyage possible. En particulier, j'aimerais remercier Gordon Thorogood et Tim Ablott pour leur accueil à l'autre bout du monde. Merci d'avoir fait et refait constamment ces affinements avec moi, merci de m'avoir supporté tous les jours pendant un de mes derniers mois de thèse, merci de m'avoir rassurée quand j'étais terrorisée de commencer à écrire et merci de m'avoir emmenée nourrir les koalas et les kangourous ! Je n'aurais pas pu rêver un meilleur accueil et ce voyage m'a énormément apporté tant sur le plan scientifique que personnel.

J'aimerais avoir une pensée maintenant pour ces collègues qui sont bien plus que des collègues, cette petite bande à Bagnols qui a englouti des quantités industrielles de café en journée et de sushi en soirée : Alison, Amandine, Julien, Lucas, Quentin, Raphaëlle.

Alison, merci pour ton soutien sans faille depuis ce fameux Cimtec, pour tous les cafés qu'on a bus, pour toutes les larmes que j'ai versées dedans, pour ton aide continuelle à chaque fois que j'ai paniqué (tous les jours quoi), pour avoir sauvé mon colis (you know what I mean). Tous mes vœux de réussite et tout mon courage pour cette fin de manuscrit et pour ta soutenance ; j'attends une invitation officielle ! Manon, docteure à paillettes, tu as toujours eu une longueur d'avance

sur nous et après avoir même écrit puis soutenu cette thèse, je n'arrive toujours pas comprendre comment tu as pu rester si calme en 3A. Profite bien de la vie parisienne. Promis un jour, je brancherai le piano ! Lucas, P'tit Lu, mon jardinier préféré, la terreur de Botanic, ravie d'avoir pu te donner des cheat codes, bons ou moins bons (surtout moins bons) sur la thèse. Panique pas, ça va le faire, j'en suis sûre (et je suis aussi sûre que tu vas paniquer). Loïc (grosse canaille), le mélange parfait entre un daron, un moniteur de ski et un professeur de voile, merci d'être toujours motivé pour tout que ce soit pour changer 70 gants, déménager 70 cartons ou faire cuire 70 saucisses. Merci pour toutes ces fois où tu m'as nourrie, pas merci pour la Moba mais merci pour le McDo du lendemain, prends bien soin du Dudu, il m'a sauvé de plus d'une galère. Amandine, partenaire de bêtises sportives et de galères, je te souhaite de t'épanouir dans ton nouveau boulot et de continuer à courir toujours plus vite.

Cette thèse n'aurait pas pu voir le jour sans les personnes qui m'ont supporté tous les soirs, au bord d'une piscine ou d'une piste d'athlétisme, au Mistral Triath'Club d'Orange, Fred, Gwen, Catherine et Denis, Julie, Quentin, Anaëlle, David, Vincent, Valérie, Régine et Luc. Merci pour votre accueil et l'esprit d'équipe du club, je serai très fière de courir avec ma trifonction orange fluo en Bourgogne.

Et enfin, afin de clore ce chapitre, j'aimerais citer ma famille pour leur soutien depuis mes parents, mon frère, mes grands-parents, mes oncles et mes tantes. Merci d'être tous venus à ma soutenance, vous voir dans cet amphithéâtre dans lequel je me sentais minuscule m'a été d'un soutien précieux et je n'aurais pas pu réussir cela sans vous. Grisou, Kura, mes deux petites boules de poils adorées, merci pour les semaines de rédaction sur mes genoux mais arrêtez de marcher sur le clavier maintenant.

Thomas, je n'ai pas les mots pour décrire ce que tu as changé dans ma vie, j'espère que tu le sais. Je suis à présent très heureuse de clore ce chapitre afin d'en écrire un nouveau.

Je vais ainsi m'arrêter ici, pour ne pas prendre le risque d'écrire des remerciements aussi longs que ce manuscrit. Pour tous ceux qui souhaiteraient en poursuivre la lecture, je vous souhaite une agréable lecture et bon courage.

Résumé

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre des recherches sur le traitement et le recyclage des combustibles usés. A l'issue de la dissolution, l'opération de conversion consiste à fabriquer un nouveau combustible à partir des solutions nitriques obtenues. Différentes méthodes de conversion ont été mises en œuvre pour fabriquer des oxydes mixtes d'actinides: des procédés de précipitation-calcination, des procédés d'imprégnation et enfin des procédés de dénitration thermique mettant en œuvre différents modes de chauffage. Ces méthodes permettent d'obtenir des poudres dont les caractéristiques physico-chimiques peuvent engendrer des difficultés pour la mise en forme ultérieure afin d'élaborer une pastille de combustible. La réaction de Synthèse par Combustion en Solution (SCS) qui consiste à faire réagir un composé organique réducteur appelé combustible avec un nitrate métallique oxydant conduisant à une ignition suivie d'une réaction de combustion très exothermique à basse température, typiquement 200-250°C, apparaît comme un procédé prometteur pour obtenir un oxyde mixte d'uranium et du plutonium présentant une bonne homogénéité chimique et une bonne aptitude au frittage. De manière générale, il a été montré que la SCS conduit à la formation de particules d'oxydes avec une taille déterminée par le processus d'ignition et de combustion. Les caractéristiques des poudres, telles que la cristallinité, l'agglomération, la surface spécifique et la taille des cristallites dépendent fortement de la température de flamme atteinte pendant la combustion. Cette température est gouvernée par la nature des réactifs et la richesse (ratio oxydant/réducteur) du mélange.

Cette thèse s'articule autour de deux axes : obtenir une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels à l'origine de la réaction de SCS et déterminer les conditions optimales permettant d'obtenir des oxydes d'uranium, de plutonium et des oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ ayant les propriétés désirées.

En premier lieu, une étude a été menée sur deux éléments simulants des actinides, le gadolinium puis le cérium. L'étude sur le nitrate de gadolinium avec différents combustibles présentant une teneur en carbone variable, à richesse variable a permis de mettre en évidence que même pour la richesse optimale (conditions stœchiométriques), la longueur de la chaîne carbonée avait une influence importante sur la température de flamme et en conséquence sur les caractéristiques de l'oxyde formé. L'étude sur le nitrate de cérium a montré la faisabilité de conversion en oxyde sur une large gamme de richesse, induisant des différences de cristallinité.

Une étude de la SCS d'oxydes d'actinides a été menée sur l'uranium puis le plutonium avec l'acide citrique et la glycine, afin d'identifier les conditions optimales de conversion avec ces deux combustibles. Des études spectroscopiques des solutions et des gels ont été réalisées afin de mettre en évidence des différences de spéciation de ces éléments en fonction du combustible utilisé.

Les résultats obtenus sur la conversion du nitrate d'uranyle, du nitrate de cérium ou du nitrate de plutonium ont servi de base à une étude sur la synthèse d'oxydes mixtes $(U,Ce)O_2$ puis $(U,Pu)O_2$. L'acide citrique a été utilisé afin de synthétiser des oxydes mixtes $(U,Pu)O_{2+x}$, à différentes teneurs en plutonium d'intérêt industriel.

Les étapes de mise en forme puis de frittage en atmosphère réductrice ont été étudiées sur des poudres d'UO_{2+x} obtenues par SCS. Plusieurs paramètres ont été étudiés (combustible utilisé pour la synthèse, post-calcination de la poudre avant mise en forme, pression de pastillage) afin d'optimiser le procédé pour fabriquer une pastille d'oxyde mixte $U_{0,89}Pu_{0,11}O_2$, atteignant 88% de la densité théorique.

Abstract

This work is part of research into the treatment and recycling of nuclear spent fuel. After dissolution, the conversion operation consists in manufacturing a new fuel from the nitric solutions obtained. Various conversion methods have been used to produce mixed actinide oxides: precipitation-calcination processes, impregnation processes and, finally, thermal denitration processes using different heating methods. These methods produce powders whose characteristics can make it difficult to shape them into fuel pellets. Solution Combustion Synthesis (SCS), which consists in reacting a reducing organic compound called fuel with an oxidizing metal nitrate, leading to a highly exothermic reaction (ignition) at low temperature, typically 200-250°C, appears to be a promising process for obtaining a mixed oxide of uranium and plutonium with good chemical homogeneity and sinterability. In general, it has been shown that SCS leads to the formation of oxide particles with a size determined by the ignition and combustion process. Powder characteristics such as crystallinity, agglomeration, specific surface area and crystallite size are highly dependent on the flame temperature reached during combustion. This temperature is governed by the nature of the reagents and the richness (oxidizer/reducer ratio) of the mixture.

The aim of this thesis is twofold: to gain a better understanding of the reaction mechanisms at the origin of the SCS reaction, and to determine the optimum conditions for obtaining uranium, plutonium and mixed $(U,Pu)O_2$ oxides with the desired properties.

Firstly, a study was carried out on two actinide surrogate elements, gadolinium and cerium. The study of gadolinium nitrate with different fuels of varying carbon content and varying richness showed that even at optimum richness (stoichiometric conditions), the length of the carbon chain had a significant influence on the flame temperature and consequently on the characteristics of the oxide formed. The study on cerium nitrate demonstrated the feasibility of conversion to oxide over a wide range of richness, inducing differences in crystallinity.

A study of the SCS of actinide oxides was carried out on uranium and then plutonium with citric acid and glycine, in order to identify the optimum conditions for conversion with these two fuels, identified in the study on simulants. Prior to this, spectroscopic studies of solutions and gels revealed differences in the speciation of these elements depending on the fuel used.

The results obtained on the conversion of uranyl nitrate, cerium nitrate or plutonium nitrate served as the basis for a study on the synthesis of mixed oxides $(U,Ce)O_2$ and then $(U,Pu)O_2$. Citric acid was used to synthesize mixed oxides $(U,Pu)O_{2+x}$, with different plutonium contents of industrial interest.

The shaping and sintering steps in a reducing atmosphere were studied on UO_{2+x} powders obtained by SCS. Several parameters were studied (fuel used for synthesis, post-calcination of the powder before shaping, pelletizing pressure) in order to optimize the process to produce a pellet of mixed oxide $U_{0.89}Pu_{0.11}O_2$, reaching 88% of the theoretical density.

Table des matières

Résumé **1**

Abstract **2**

Introduction générale **23**

Chapitre I : Etat de l'art **25**

I) La réaction de conversion par combustion en solution (SCS) **27**

I.1) Les combustibles utilisés pour la SCS 28

I. 1. A) Glycine *28*

I. 1. B) Acide citrique *31*

I.2) Température d'ignition et température de flamme 34

II) Mécanismes de la dénitration thermique **37**

II.1) Décomposition thermique nitrates de lanthanides 37

II.2) Décomposition thermique des nitrates d'actinides 40

II. 2. A) Dénitration thermique du nitrate d'uranyle *40*

II. 2. B) Nitrate de plutonyle *41*

II. 2. C) Nitrate de plutonium *43*

Conclusion sur la conversion de nitrates métalliques 45

III) Application de la SCS pour la synthèse d'oxydes de lanthanides ou d'actinides **.46**

III.1) Synthèse d'oxydes de gadolinium par combustion en solution 46

III. 1. A) Influence du combustible *46*

III. 1. B) Influence de la richesse du mélange *47*

III. 1. C) Mélange de combustible *49*

Conclusion sur la synthèse d'oxydes de gadolinium *49*

III.2) Synthèse d'oxydes de cérium par combustion en solution 50

III. 2. A) Influence du choix du combustible *50*

III. 2. B) Influence de la richesse *50*

Conclusion sur la synthèse d'oxydes de cérium *52*

III.3) Application de la SCS au nitrate d'uranyle 52

III. 3. A) Généralités sur les oxydes d'uranium *52*

III. 3. B) Mécanisme de la SCS d'oxydes d'uranium *53*

III. 3. C) Effet de la richesse sur la phase obtenue par SCS *55*

III. 3. D) Etude de l'influence de la richesse sur les solutions initiales, les gels et la transformation du mélange *59*

III.4) Synthèse d'oxyde de plutonium par combustion en solution 64

III.5) Synthèse d'oxydes mixtes d'actinides ou de lanthanides par SCS 64
III. 5. A) Oxydes $(U,Ce)O_2$ 64
III. 5. B) Oxydes $(U,Pu)O_2$ 67
Conclusion de l'état de l'art 68
Chapitre II : La Synthèse par Combustion en Solution : aspects théoriques et techniques expérimentales 71
I) Méthodologie de l'étude 73
I.1) Objectifs 73
I.2) Stratégie mise en œuvre 73
II) Calcul de la quantité de combustible nécessaire pour les synthèses 75
II.1) Description d'un mélange oxydants/réducteurs 75
II. 1. A) Richesse d'un mélange ϕ 75
II. 1. B) Autres ratios : Combustible/Oxydant ou Combustible/Métal 76
II.2) Application à une SCS à partir de nitrates métalliques 77
II. 2. A) Synthèse d'oxydes simples 77
II. 2. B) Application aux systèmes mixtes 80
Conclusion sur le calcul des conditions stœchiométriques 82
III) Matériel et méthodes expérimentales 83
III.1) Synthèse des matériaux par Combustion en Solution 83
III. 1. A) Précurseurs utilisés 83
III. 1. B) Modes de synthèse 84
III. 1. C) Protocoles de synthèse 86
III. 1. D) Choix du creuset et de la masse de réactifs employée pour les synthèses en four tubulaire 87
III. 1. E) Suivi de la synthèse en ATG 90
III. 1. F) Pastillage, frittage et caractérisation des pastilles 90
III.2) Méthodes d'analyses spectroscopiques des matériaux 92
III. 2. A) Absorption UV-visible 92
III. 2. B) Infra-rouge 92
III. 2. C) Diffraction des rayons X 93
III. 2. D) Absorption des rayons X 95
III. 2. E) Spectroscopie Raman 96
III. 2. F) Spectroscopie de réflectance diffuse 96
III.3) Méthodes de microscopie 96
III.4) Autres caractérisations des poudres 97
III. 4. A) Analyse de la teneur carbone 97

III. 4. B) Mesure de la surface spécifique BET 97

Chapitre III : Application de la SCS à la synthèse d'oxydes de lanthanides : gadolinium et cérium 99

I) Utilisation du gadolinium pour la compréhension de la réaction 101

I.1) Effet de la richesse du mélange 101

I.2) Effet de l'atmosphère de synthèse 105

I.3) Effet de la longueur de la chaîne carbonée 108

I.4) Utilisation de mélanges de combustible 115

I. 4. A) Glycine + urée 115

I. 4. B) Glycine + acide citrique 118

I. 4. C) Acide citrique + urée 119

II) Synthèse d'oxyde de cérium par SCS 122

II.1) Effet du combustible et de la richesse du mélange 122

II.2) Stabilité du procédé vis à vis de l'acidité de la solution initiale 126

Conclusion sur la synthèse d'oxydes de lanthanides par SCS 129

Chapitre IV : Etude de la synthèse par combustion en solution d'oxydes d'uranium à partir d'uranium(VI) 131

I) Etude des précurseurs : influence de la nature du combustible et de la richesse 133

I.1) Solutions de nitrate d'uranyle)/Acide citrique 133

I.2) Gels U/Acide citrique 134

I. 2. A) Degré d'oxydation de l'uranium dans les gels 134

I. 2. B) Formation d'un complexe 137

I.3) Solutions de nitrate d'uranyle/Glycine 139

I. 3. A) Impact de la richesse sur la formation d'un complexe 139

I. 3. B) Vieillissement d'une solution initiale 141

I.4) Gels U/Glycine 143

I. 4. A) Degré d'oxydation de l'uranium dans les gels U(VI)/Glycine 143

I. 4. B) Formation d'un complexe 144

II) Etude de la synthèse d'oxydes d'uranium par SCS 147

II.1) Dénitration thermique, cas $\phi = 0$ 147

II.2) Mélange U(VI)/AC 151

II. 2. A) Effet de la richesse 151

II. 2. B) Effet de l'atmosphère de synthèse 157

II.3) Stabilité du procédé en conditions industrielles 166

II.4) Mélange U(VI)/Glycine 169

II. 4. A) Effet de la richesse 169
Conclusion sur l'effet de la richesse 174
II. 4. B) Effet de l'atmosphère 174
Conclusion sur l'effet de l'atmosphère 182
II. 4. C) Stabilité du procédé en conditions industrielles 182
II.5) Comparaison des oxydes obtenus sous air en conditions optimales 185
Conclusion sur la synthèse d'oxydes d'uranium par SCS 186
Chapitre V : Etude de la Synthèse par Combustion en Solution d'oxyde de plutonium à partir de plutonium(IV) 189
I) Etude des solutions initiales : étude de l'influence du combustible et de la richesse 191
I.1) Solutions Pu(IV)/Acide citrique 191
I.2) Gels Pu(IV)/Acide citrique 192
I.3) Solutions Pu(IV)/Glycine 196
I.4) Gels Pu(IV)/Glycine 198
II) Etude de la SCS d'oxydes de plutonium 202
II.1) Dénitration thermique, cas $\phi = 0$ 202
II.2) Mélange Pu(IV)/Acide citrique 204
II. 2. A) Effet de la richesse 204
II. 2. B) Synthèse en conditions réductrices 211
II.3) Mélange Pu(IV)/Glycine 211
Conclusion sur la synthèse d'oxydes PuO_2 par SCS 215
Chapitre VI : Synthèse d'oxydes mixtes $(U,Ce)O_2$ et $(U,Pu)O_2$ par SCS 217
I) Synthèse d'oxydes mixtes $(U,Ce)O_2$ par SCS 219
I.1) Etude du mélange Uranium-Cérium/Acide citrique 219
I. 1. A) Effet de la richesse sur la composition Ce/(U+Ce) = 50% 219
I. 1. B) Effet de la richesse sur la composition Ce/(U+Ce) = 75 % 223
I. 1. C) Cas particulier des synthèse Ce(U+Ce) = 25 % 226
I.2) Mélange Uranium-Cérium/Acide citrique avec acidité ajustée 230
I.3) Application de la méthode aux synthèses Uranium-Cérium/Glycine 235
Conclusion sur la synthèse d'oxydes mixtes $(U,Ce)O_{2+x}$ 237
II) Synthèse d'oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ par SCS avec l'acide citrique 238
II.1) Etude spectroscopique des gels G-U-Pu-AC 238
II.2) Effet de la richesse sur la composition Pu/(U+Pu) = 50% 239
II.3) Synthèse sous atmosphère réductrice 242
II.4) Synthèse d'oxydes mixtes (U,Pu)O2 à différentes teneurs en plutonium 243

Conclusion sur la synthèse d'oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ 250
Chapitre VII : Pastillage et frittage d'oxydes d'actinides préparés par SCS 251
I) Fabrication de pastilles d'oxydes d'uranium 253
I.1) Frittage de pastilles issues de poudres brutes 253
I. 1. A) Influence de la pression de pastillage 253
I. 1. B) Influence du combustible utilisé pour la SCS 255
I.2) Frittage de pastilles issues de poudres post-traitées 259
II) Frittage d'un oxyde $U_{0,89}Pu_{0,11}O_{2+x}$ obtenu par SCS 262
II.1) Caractérisation de la poudre 262
II.2) Etude du frittage 263
Conclusion sur le frittage des pastilles 266
Conclusion générale et perspectives d'étude 269
Annexes 273
Annexe 1 : Les méthodes de co-conversion 275
1) Les méthodes de co-précipitation 276
A) Précipitation carbonate 276
B) Précipitation peroxyde 276
C) Précipitation ammoniacale 277
D) Voie oxalique 278
2) Les méthodes de dénitration thermique 279
A) Méthodes reposant sur un apport simple de chaleur 279
B) Méthodes reposant sur un apport de chaleur + une pulvérisation de la solution 280
C) Méthodes reposant sur un apport de chaleur + ajout d'additifs 281
Conclusion sur les méthodes de co-conversion 281
Annexe 2 : Mécanismes de dénitration thermique des nitrates de métaux de transition 281
Annexe 3 : Préparation de la solution de Pu(IV) 286
Annexe 4 : Traitement thermique des poudres d'oxydes de gadolinium obtenus par SCS avec les acides aminés 288
Annexe 5 : Caractérisation des pastilles frittées 289
Références 292

Index des figures

Figure 1 : Diffractogrammes des rayons X des formes α et γ de la glycine.....29
Figure 2 : Clichés de l'évolution de la glycine selon la température (à gauche) et analyse thermogravimétrique couplée ATD de la décomposition thermique de la glycine sous argon à 5°C·min^{-1}.....29
Figure 3: Formes mésomères de la glycine en fonction du pH.....30
Figure 4 : Evolution de la solubilité de la glycine en fonction du pH [20].....30
Figure 5 : Evolution de la solubilité de la forme de la glycine dans l'eau en fonction de la température (♦ :[20] ; x :[26] ; ▲ : [27] ; ○ :[28]).....31
Figure 6 : ATG de la décomposition thermique de l'acide citrique sous air (A: 2°C·min^{-1}, B: 5 C·min^{-1}, C: 10 C·min^{-1}) [32].....32
Figure 7: Formes mésomères de l'acide citrique en fonction du pH.....32
Figure 8 : Concentration des différentes formes mésomères de l'acide citrique en fonction du pH de la solution [17].....33
Figure 9 : Influence de la température sur la solubilité de l'acide citrique dans ○: eau ; □: éthanol et ▲: n-propanol [36].....33
Figure 10: Exemples de thermogrammes obtenus par J.M. Roach *et al.* durant la SCS sur plaque d'oxydes d'uranium avec de la glycine B) φ = 0,675 et C) φ = 1,20 [37].....34
Figure 11: Evolution de la température adiabatique de flamme calculée par G. Peter Soldani dans les systèmes U-Th/glycine, U-Nd/glycine et U-Ce/gly [39].....36
Figure 12: Schéma réactionnel de décomposition thermique selon W.W. Wendlandt [46]..37
Figure 13: ATD-ATG du $Gd(NO_3)_3.6H_2O$ sous azote 5°C·min^{-1}, menées par P.Melnikov *et al.* [41].....38
Figure 14: Processus de condensation de $4(Gd(NO_3)_3.6H_2O)$ (à gauche) et Modèle de structure tétramère contenant $4NO_3^-$, vue de face et vue de profil (à droite).....38
Figure 15: Schéma réactionnel d'une décomposition thermique selon P. Melnikov *et al.* [41].....39
Figure 16: Analyses thermogravimétriques, TG et DSC, de $Ce(NO_3)_3·6H_2O$ sous argon (50 cm^3·min^{-1}) à 3°C·min^{-1}.....39
Figure 17 : Schéma réactionnel de la dénitration thermique du nitrate d'uranyle hexahydraté selon R.D. Kozlova *et al.*, les pertes de masse théoriques sont reportées en vert [51].....40
Figure 18 : Thermodiffractogrammes du précurseur nitrate d'uranyle sous air entre 25 et 900°C (un scan tous les 20°C entre 25 et 750°C et un scan à 900°C (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089 ;$UO_2(OH)(NO_3)$ – JCPDS n° 00-029-1599 ; $UO_2(NO_3)_2$ – JCPDS n° 01-072-2333) d'après [52].....41
Figure 19 : Représentation des deux molécules de la maille de $[PuO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]·H_2O$ sans représentation des molécules d'eau de cristallisation [53].....42
Figure 20 : Analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique du nitrate de plutonyle [57].....43
Figure 21 : Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues par A. Sinha par SCS avec a) glycine et b) β-alanine [40].....46
Figure 22 : Diffractogrammes des matériaux Gd/acide citrique obtenus par J. Monnier en four à 300 °C puis post traitement à 550 °C en fonction de la richesse ϕ [52] (Réf. Gd_3O_2 Cubique JCPDS 043-1014 Réf. Gd_3O_2 Monoclinique JCPDS 043-1015).....48

Figure 23 : Diffractogrammes des matériaux Gd/glycine obtenus par J. Monnier en four à 300 °C en fonction de la richesse ϕ [52] (Réf. Gd_3O_2 Cubique JCPDS 043-1014 Réf. Gd_3O_2 Monoclinique JCPDS 043-1015) 48
Figure 24 : Influence de la taille des cristallites des oxydes CeO_2 sur le paramètre de maille [71] 51
Figure 25 : Diagramme de phase U-O en fonction de la température et du rapport O/M [72] 52
Figure 26 : Images de la combustion en solution de nitrate d'uranyle grâce à la glycine, ratio glycine/nitrate R = 1,33 ϕ = 1,20 [37].....54
Figure 27 : Analyses ATG (en rouge) et ATD (en pointillés bleu) du gel nitrate d'uranyle-acide citrique à $10°C \cdot min^{-1}$ sous O_2 54
Figure 28 : Diffractogrammes des poudres brutes, calcinées 4h à 800°C et réduites 5h30 sous H_2 à 850°C obtenues par D. Sanjay Kumar *et al.* pour les ratio U/AC = a)0 b)0,055 c)0,10 d)0,25 e)0,50 f)0,75 g)0,90 h)1,00 [84] 56
Figure 29 : Diffractogrammes des matériaux U/acide citrique obtenus par J. Monnier en four à 300 °C en fonction de la richesse ϕ [52] 57
Figure 30 : Diffractogrammes des matériaux U/glycine obtenus sur plaque à 300°C par G. Peter Soldani suivant la richesse ϕ [39] et par J. M. Roach suivant le ratio molaire φ [37] 58
Figure 31 : Diffractogrammes des matériaux U/glycine obtenus en four tubulaire par J.Monnier suivant la richesse [52].....58
Figure 32 : Spectres d'émission en fluorescence et d'absorbance en UV-visible de solutions d'uranium(VI) à 10^{-3} M en présence de glycine à pH 4 [103].....60
Figure 33 : Spectres Raman mettant en évidence la dépendance de la position de la bande v_1 de l'uranyle au pH (à gauche) au ratio 1:1 (a) 1,6 (b) 2,1 (c) 3,4 (d) 5,4 (e) 8,5 et au ratio uranyle/nitrate (à droite) (a) 0,25 (b) 0,43 (c) 0,67 (d) 1,0 (e) 1,5 (f) 2,3 à pH = 7,5 61
Figure 34 : Structure du dimère 2:2 $(UO_2)_2Cit_2H_2$ [107] 62
Figure 35 : Spectres Raman A) Solutions de nitrate d'uranyle et glycine à différents ratio φ B) après déshydratation à φ = 1,5 C) précipités obtenus en solution après 15 jours à φ = 0,75 et φ = 1,5 [37].....62
Figure 36 : Courbes ATG (a) et ATD (b) des gels U/glycine à $10°C \cdot min^{-1}$ (richesse 1, 1,7 et 2,5) avec suivi MS (NO_2 m/z = 46, CO_2 m/z = 44 et H_2O m/z = 18) obtenues par J. Monnier [52] 63
Figure 37 : Courbes ATG et ATD (a) du gel U/glycine à $10°C \cdot min^{-1}$ (richesse 1,7) avec suivi MS du gaz NH_3 (b) m/z = 16 obtenues par J. Monnier [52] 64
Figure 38 : Diffractogrammes du matériau U-Ce/acide citrique obtenu par Jain *et al.* (de bas en haut: Gel déshydraté, Poudre après combustion, Poudre après calcination sous argon hydrogéné) [112] 65
Figure 39 : Diffractogrammes des matériaux $U_{50\%}$-$Ce_{50\%}$/acide citrique obtenus par De Maji *et al.* en fonction de la richesse après combustion à 700°C sous air (AP) et après calcination à 700° sous H_2 (HP) [114].....65
Figure 40 : Diffractogrammes des matériaux U-Ce/glycine obtenus sur plaque par G. Peter Soldani en ajustant la richesse à la composition [39].....66
Figure 41 : Diffractogrammes des matériaux U-Ce/glycine obtenus par J.Monnier en four à 300°C à richesse 1,7 en fonction de la composition[52].....66
Figure 42 : Diffractogrammes des matériaux U(50%)-Ce(50%)/glycine obtenus par J.Monnier en four à 300°C en fonction de la richesse ϕ [52].....67

Figure 43 : Diffractogrammes des matériaux U,Pu/Gly obtenus par G. Peter Soldani sur plaque selon la composition du système et paramètres de maille obtenus [39].....68
Figure 44: Combustion en volume (a) et combustion propageante (b) [18] 84
Figure 45 : Diffractogrammes des poudres obtenues après chauffage du mélange nitrate de Gd/glycine à richesse 1 (a) en four tubulaire ou (b) sur plaque chauffante à 220 °C [52] (Gd_2O_3 Monoclinique JCPDS n° 043-1015 (C) ; Gd_2O_3 Cubique JCPDS n° 043-1014 (C)) 85
Figure 46 : Nacelle en quartz utilisée pour les synthèses en plutonium.....87
Figure 47 : Essais de synthèse d'oxydes d'uranium dans différents creusets avec l'acide citrique à richesse ϕ = 1,0 avec diffractogrammes des rayons X (à droite) 88
Figure 48 : Essais de synthèse d'oxydes d'uranium dans différents creusets avec la glycine à richesse ϕ = 1,7 avec diffractogrammes des rayons X (à droite) 88
Figure 49 : Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues par SCS du nitrate d'uranyle avec la glycine (à gauche, ϕ =1,7) et avec l'acide citrique (à droite, ϕ = 1,0) pour différentes masses de précurseur dans le creuset n°1, S = 1300 mm^2 (la masse de nitrate d'uranyle hexahydraté est reportée) 89
Figure 50 : Bilan des travaux préliminaires de SCS du nitrate d'uranyle avec l'acide citrique à richesse ϕ = 1 sur l'effet de la masse et de la géométrie des creusets en aluminium.....89
Figure 51 : Spectres d'absorption UV-visible de référence des complexes UO_2HGly^+ et $UO_2(HGly)_2^{2+}$ et de l'uranyle UO_2^{2+} [103].....92
Figure 52 : Analyses thermogravimétriques et signaux ATD de la transformation des gels G-Gd-Gly sous air à 10 °C·min^{-1}.....102
Figure 53 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Gd-Gly obtenues en four tubulaire sous air à 300°C (Réf. $GdONO_3$ PDF 00-027-1147, Réf. Gd_3O_2 Cubique JCPDS 043-1014 Réf. Gd_3O_2 Monoclinique JCPDS 043-1015).....103
Figure 54 : Teneurs résiduelles en carbone (% mass.) des poudres P-Gd-Gly obtenues en four tubulaire sous air à 300°C 104
Figure 55 : Spectres IR des poudres P-Gd-Gly obtenues en four tubulaire à richesse variable 104
Figure 56: Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Gd-Gly obtenues en four tubulaire traitées à 300°C, à gauche : sous air, à droite : sous azote 106
Figure 57 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Gd-AC obtenues à richesse variable, à gauche : sous air [52], à droite: sous azote 107
Figure 58 : Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues par SCS sur plaque chauffante de nitrate de gadolinium avec les combustibles présentant différentes longueurs de chaînes carbonées pour une richesse variable 110
Figure 59 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres obtenues P-Gd par SCS sur plaque chauffante du nitrate de gadolinium avec les acides aminés **$C_4H_9NO_2$**, **$C_5H_{11}NO_2$** et **$C_6H_{13}NO_2$**.....111
Figure 60 : Teneur initiale en carbone (par gramme de $Gd(NO_3)_3$) et teneur résiduelle en carbone des poudres obtenues en fonction de la richesse 112
Figure 61: Diffractogrammes des rayons X obtenues par SCS en four tubulaire de nitrate de gadolinium avec les combustibles présentant différentes longueurs de chaînes carbonées à richesse ϕ = 1.....113
Figure 62 : Diffractogrammes des rayons X obtenus par SCS de nitrate de gadolinium avec les combustibles présentant différentes longueurs de chaînes carbonées à une richesse variable 114

Figure 63 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Gd-Gly/Urée obtenues par SCS sur plaque (à gauche) et en four tubulaire (à droite) sous air 116
Figure 64 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-Gd-Gly/Urée obtenues par SCS sur plaque et en four tubulaire sous air 117
Figure 65 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-Gd-Gly/Urée obtenues par SCS sur plaque chauffante 117
Figure 66 : Diffractogrammes des poudres P-Gd-Gly/AC obtenues par SCS sur plaque chauffante (à gauche) et en four tubulaire (à droite) sous air.....118
Figure 67 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-Gd-Gly/AC obtenues par SCS à 50% sur plaque chauffante 118
Figure 68 : Teneurs résiduelles en carbone (% mass.) des poudres P-Gd-Gly/AC obtenues par SCS sur plaque et en four.....119
Figure 69 : Diffractogrammes des poudres P-Gd-Urée/AC obtenues par SCS sur plaque (à gauche) et en four tubulaire (à droite) sous air.....120
Figure 70 : Teneur résiduelle en carbone (% mass.) des poudres P-Gd-Urée/AC obtenues par SCS sur plaque et en four tubulaire sous air 120
Figure 71 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres obtenues sur plaque par SCS du nitrate de gadolinium avec un mélange acide citrique/urée 121
Figure 72 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Ce-AC et P-Ce-Gly obtenues par SCS en four tubulaire sous air à 300°C.....122
Figure 73 : Paramètres de maille et taille de cristallites des poudres P-Ce-AC et P-Ce-Gly (Réf. CeO_2 [70]) 123
Figure 74 : Teneurs résiduelles en carbone des poudres P-Ce-Gly et P-Ce-AC obtenues par SCS en four tubulaire sous air à 300 °C.....123
Figure 75 : Spectres IR des poudres P-Ce-AC et P-Ce-Glycine obtenues par SCS sous air en four tubulaire à 300 °C 124
Figure 76 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-Ce-AC obtenues en four tubulaire sous air à 300°C à richesse variable.....125
Figure 77 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-Ce-Gly obtenues en four tubulaire sous air à 300°C à richesse variable 125
Figure 78 : Diffractogrammes des poudres P-Ce-AC-2M et P-Ce-Gly-2M obtenues par SCS en milieu acide en four tubulaire sous air à 300°C 126
Figure 79 : Paramètres de maille et taille de cristallites des poudres P-Ce-AC-2M et P-Ce-Gly-2M (Réf. CeO_2 [70]) 127
Figure 80 : Teneurs résiduelles en carbone des poudres P-Ce-AC-2M obtenues par SCS en milieu acide en four tubulaire sous air à 300°C comparées aux teneurs des poudres P-Ce-AC-H_2O et P-Ce-Gly-H_2O 127
Figure 81 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-Ce-AC-2M obtenues par SCS en milieu acide en four tubulaire sous air à 300°C à richesse variable.....128
Figure 82 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-Ce-Gly-2M obtenues par SCS en milieu acide en four tubulaire sous air à 300°C à richesse variable.....129
Figure 83 : Spectres Raman des solutions S-U-AC, [U] = 0,2 $mol \cdot L^{-1}$.....133
Figure 84 : Spectres IR (à gauche) et d'absorbance UV-visible (à droite) des solutions S-U-AC, [U] = 0,2 $mol \cdot L^{-1}$ solutions S-U-AC en fonction de la richesse 134
Figure 85 : Spectres HERFD-XANES des gels G-U-AC obtenus par déshydratation des solutions S-U-AC sur plaque chauffante à 120 °C durant 1 h 135

Figure 86 : Spectres HERFD-XANES répétés du gel G-U-AC-ϕ3,6 analysés sur la même zone montrant la réduction sous faisceau de U(VI) 136
Figure 87 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES des gels G-U-AC 136
Figure 88 : Spectres Raman des gels G-U-AC 137
Figure 89 : Spectres IR des gels G-U-AC, ainsi que du gel de référence G-U(VI) et de l'acide citrique 138
Figure 90 : Diffractogrammes des rayons X des gels G-U-AC (à gauche) et du gel de référence G-U(VI) comparé au nitrate d'uranyle hexahydraté (Réf. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ PDF 00-031-1436) 138
Figure 91: Spectres Raman des solutions S-U-Gly selon la richesse, [U] = 0,2 mol·L^{-1} 139
Figure 92 : Spectres IR des solutions S-U-Gly, [U] = 0,2 mol·L^{-1} 140
Figure 93 : Spectres d'absorbance UV-visible des solutions S-U-Gly [U] = 50 g·L^{-1} 140
Figure 94 : Proportion d'uranyle non-complexé, de dimère et de monomère dans les solutions S-U-Gly selon la richesse, [U] = 0,2 mol·L^{-1} 141
Figure 95 : Spectre Raman du précipité obtenu après vieillissement de la solution S-U-Gly-ϕ1,7 142
Figure 96 : Spectre IR du précipité obtenu après vieillissement de la solution S-U-Gly-ϕ1,7 comparé au spectre de la solution avant vieillissement et au spectre de la glycine 142
Figure 97 : Spectres HERFD-XANES des gels G-U-Gly selon la richesse 143
Figure 98 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES des gels G-U-Gly 144
Figure 99 : Spectres Raman des gels G-U-Gly 145
Figure 100 : Spectres IR des gels G-U-Gly à richesse variable, comparés au spectre de la glycine solide 145
Figure 101 : Diffractogrammes des rayons X des gels G-U-Gly 146
Figure 102 : Analyse thermogravimétrique et ATD de la décomposition thermique du nitrate d'uranyle hexahydraté sous air à 10°C·min^{-1} 147
Figure 103 : Thermodiffractogrammes des rayons X de poudre du précuseur nitrate d'uranyle (un scan tous les 50 °C de 50 à 300 °C) puis un scan à 500 °C 148
Figure 104 : Diffractogramme des rayons X de la poudre P-U-Dénitration obtenue en four tubulaire sous air à 300 °C et affinement du diffractogramme 149
Figure 105 : Spectre Raman de la poudre P-U-Dénitration 150
Figure 106 : Clichés MEB en mode électron secondaire de la poudre P-U-Dénitration après traitement thermique du nitrate d'uranyle à 300°C en four tubulaire 150
Figure 107 : Analyses thermogravimétriques et signaux ATD de la transformation des gels G-U-AC sous air à 10°C·min^{-1} 151
Figure 108 : Analyses thermogravimétriques de la transformation des gels G-U-AC selon la richesse avec suivi MS des gaz relâchés 152
Figure 109 : Diffractogrammes des poudres P-U-AC obtenues en four tubulaire sous air (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089) 153
Figure 110 : Diffractogrammes des rayons X des poudresP-U-AC-ϕ1,0 et P-U-AC-ϕ1,3, zoom sur la région 23-50° (Réf. U_3O_7 [73]) et affinement de l'échantillon P-U-AC-ϕ1,0 154
Figure 111 : Teneur résiduelle en carbone (%mass.) en fonction de la richesse des poudres P-U-AC obtenues en four tubulaire 155
Figure 112 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-U-AC 156
Figure 113 : Surface spécifique des poudres P-U-AC à richesse variable obtenues par SCS en four tubulaire sous air 156

Figure 114 : Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues par SCS avec l'acide citrique en four à richesse stœchiométriques selon l'atmosphère (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089 ; U_3O_7 - [159]) 157
Figure 115 : Spectres HERFD-XANES des oxydes P-U-AC-ϕ1,0 obtenus par SCS selon l'atmosphère 158
Figure 116 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES collectés sur les poudres obtenues par SCS avec l'acide citrique à richesse ϕ = 1,0 selon l'atmosphère 159
Figure 117 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-AC obtenues par selon l'atmosphère à richesse ϕ = 0,5 et ϕ = 1,8 160
Figure 118 : Teneurs résiduelles en carbone des poudres P-U-AC obtenues par SCS sous différentes atmosphères à richesse variables (à gauche) et part de carbone éliminée durant la SCS (%) (à droite) 162
Figure 119 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-U-AC-ϕ0,5-Air et P-U-AC-ϕ0,5-N_2 obtenues par SCS 163
Figure 120 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-U-AC-ϕ1,0-Air et P-U-AC-ϕ1,0-N_2 obtenues par SCS 164
Figure 121 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-U-AC-ϕ1,8-Air et P-U-AC-ϕ1,8-N_2 obtenues par SCS 165
Figure 122 : Surface spécifique des poudres P-U-AC obtenues par SCS sous air et sous N_2 en four tubulaire à 300 °C 165
Figure 123 : Photographies des poudres P-U-AC-2M obtenues par SCS en four tubulaire sous air 167
Figure 124 : Diffractogrammes des poudres P-U-AC-2M obtenues par SCS avec l'acide citrique en four tubulaire sous air en conditions acides (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089) 167
Figure 125 : Spectres HERFD-XANES des oxydes P-U-AC obtenus par SCS avec l'acide citrique à richesse stœchiométrique selon le milieu dispersant 168
Figure 126 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-U-AC-2M obtenues sous air en four tubulaire comparées aux teneurs résiduelles des poudres P-U-AC-H_2O 169
Figure 127 : Analyses thermogravimétriques et signaux ATD de la transformation des gels G-U-Gly sous air à 10°C·min^{-1} 170
Figure 128 : Analyses thermogravimétriques de la transformation des gels G-U-Gly selon la richesse avec suivi MS des gaz relâchés 171
Figure 129 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-Gly obtenues par SCS en four tubulaire sous air à richesse variable à 300 °C(U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089) 172
Figure 130 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-U-Gly obtenues en four tubulaire sous air à 300 °C 173
Figure 131 : Surface spécifique des poudres P-U-Gly à richesse variable obtenues par SCS en four tubulaire sous air à 300 °C 173
Figure 132 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-Gly- ϕ1,0 obtenues par SCS selon l'atmosphère à richesse stœchiométrique 174
Figure 133 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 obtenues par SCS selon l'atmosphère 175
Figure 134 : Spectres HERFD-XANES des oxydes P-U-Gly-ϕ1,7 obtenus par SCS selon l'atmosphère 176

Figure 135 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES collectés sur les poudres P-U-Gly-ϕ1,7 selon l'atmosphère de synthèse 177
Figure 136 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-Gly-ϕ2,2 obtenues par SCS selon l'atmosphère.....178
Figure 137 : Teneurs résiduelles en carbone des poudres P-U-Gly obtenues par SCS sous différentes atmosphères à richesse variable (à gauche), part du carbone initial éliminé pendant la SCS (%) (à droite) 179
Figure 138: Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-U-Gly-ϕ1,7-Air et P-U-Gly-ϕ1,7-N_2 180
Figure 139 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-U-Gly-ϕ2,2-Air et P-U-Gly-ϕ2,2-N_2 181
Figure 140 : Surface spécifique des poudres P-U-Gly à richesse variable obtenues par SCS sous air et sous N_2 en four tubulaire à 300 °C.....181
Figure 141 : Photographies des poudres P-U-Gly-2M obtenues par SCS en four tubulaire sous air (Gly/U augmentant de droite à gauche) 182
Figure 142 : Diffractogrammes des poudres obtenues par SCS avec la glycine en four tubulaire sous air en conditions acides (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089) 183
Figure 143: Spectres HERFD-XANES des oxydes P-U-Gly-ϕ1,7-H_2O et P-U-Gly-ϕ1,7-2M obtenus par SCS 183
Figure 144 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-U-Gly-HNO_3 obtenues en four tubulaire à acidité 2M 184
Figure 145 : Spectres DRS des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 et P-U-AC-ϕ1,0 obtenues sous air en four tubulaire 186
Figure 146 : Spectres d'absorption UV-visible des solutions S-Pu-AC, [Pu] = 0,2 mol·L^{-1} 191
Figure 147 : Spectres IR des solutions S-Pu-AC-ϕ0,5, S-Pu-AC-ϕ1,0 et S-Pu-AC-ϕ1,8 [Pu] = 0,2 mol·L^{-1}.....192
Figure 148 : Couleurs des gels G-Pu-AC obtenus sur plaque chauffante à 120°C durant 1h 193
Figure 149 : Spectres UV-visible des gels G-Pu-AC obtenus sur plaque chauffante à 120 °C durant 1 h.....194
Figure 150 : Spectres HERFD-XANES des gels G-Pu-AC obtenus sur plaque chauffante à 120 °C durant 1 h 195
Figure 151 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES des gels G-Pu-AC obtenus sur plaque chauffante à 120 °C durant 1 h 195
Figure 152 : Spectres IR des gels G-Pu-AC obtenus sur plaque chauffante à 120°C durant 1h 196
Figure 153 : Spectres d'absorption UV-visible des solutions S-Pu-Gly, [Pu] = 0,2 mol·L^{-1} 197
Figure 154 : Spectres IR des solutions S-Pu-Gly 198
Figure 155 : Couleurs des gels obtenus sur plaque après déshydratation des solutions initiales contenant de la glycine à 120°C durant 1h.....198
Figure 156 : Spectres UV-visible des gels G-Pu-Gly obtenus sur plaque après déshydratation des solutions initiales contenant de la glycine à 120°C durant 1h 199
Figure 157 : Spectres HERFD-XANES des gels G-Pu-Gly obtenus par déshydration des solutions contenant de la glycine à 120°C pendant 1h.....200

Figure 158 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES des gels G-Pu-Gly obtenus par déshydration des solutions contenant de la glycine à 120°C pendant 1h.....200
Figure 159 : Diffractogramme de la poudre P-Pu-Dénitration obtenue par dénitration thermique du nitrate de plutonium en four tubulaire à 300°C (Réf. Au PDF 00-004-0784) 202
Figure 160 : Spectre HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium de la poudre P-Pu-Dénitration, comparé au spectre du PuO_2 de référence.....203
Figure 161 : Spectre Raman de l'oxyde P-Pu-Dénitration obtenu par dénitration thermique en four tubulaire à 300°C 204
Figure 162 : Clichés MEB en mode électron secondaire de la poudre P-Pu-Dénitration à 300 °C.....204
Figure 163 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Pu-AC obtenues en four tubulaire sous air à 300 °C (Réf. Au PDF 00-004-0784) 205
Figure 164 : Paramètres de mailles et tailles de cristallites des poudres P-Pu-AC obtenus en four tubulaire sous air à 300°C.....205
Figure 165 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-Pu-AC obtenues en four tubulaire en fonction de la richesse (à gauche) et signal du CO_2 en µ-GC enregistré lors du traitement thermique sous air à 1100 °C de l'échantillon P-Pu-AC-ϕ1,0 206
Figure 166 : Spectre HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium de la poudre P-Pu-AC-ϕ1,0 comparé au spectre du PuO_2 de référence 206
Figure 167 : Clichés MEB en mode électron secondaire de la poudre P-Pu-ACϕ1,0.....207
Figure 168 : Mesure des pores de la poudre P-Pu-ACϕ1,0 207
Figure 169 : Clichés MEB en mode électron secondaire de la poudre P-Pu-ACϕ0,5.....208
Figure 170 : Clichés MEB en mode électron secondaire de la poudre P-Pu-ACϕ1,5.....209
Figure 171 : Spectres Raman des poudres P-Pu-Dénitration, P-Pu-AC-ϕ1,0 et P-Pu-AC-ϕ1,5 [169], [170], [173].....210
Figure 172 : Spectre IR de la poudre P-Pu-AC-ϕ1,0.....210
Figure 173 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Pu-AC-ϕ1,0 et P-Pu-AC-ϕ1,0-ArH_2 obtenues à 300°C sous air et sous argon hydrogéné (Réf. Au PDF 00-004-0784).....211
Figure 174 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Pu-Gly obtenues en four tubulaire sous air à 300°C (Réf. Au PDF 00-004-0784) 212
Figure 175 : Paramètres de mailles et tailles de cristallites des oxydes P-Pu-Gly obtenus en four tubulaire sous air à 300°C (Réf. PuO_2 : [148]) 213
Figure 176 : Spectre HERFD-XANES au seuil M4 du plutonium de la poudre P-Pu-Glyϕ1,1, comparé au spectre du PuO_2 de référence 213
Figure 177 : Clichés MEB en mode électron secondaire de la poudre P-Pu-Gly-ϕ1,0.....214
Figure 178 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-Pu-Gly obtenues en four tubulaire sous air à 300°C 215
Figure 179 : Diffractogrammes des poudres P-$U_{50}Ce_{50}$-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire ($U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ JCPDS n°01-075-0127) 219
Figure 180 : Paramètres de maille et taille de cristallites des poudres P-$U_{50}Ce_{50}$-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire.....220
Figure 181: Cartographie EDS de la poudre P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,7 220
Figure 182 : Spectre HERFD-XANES au seuil M_4 de l'uranium de la poudre P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,7 et déconvolution du signal.....221
Figure 183 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) et spectres IR des poudres P-$U_{50}Ce_{50}$-AC ; les zones grisées correspondent aux positions des bandes de vibrations des résidus organiques 221

Figure 184 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,4, P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,7 et P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R1,4 222
Figure 185 : Diffractogrammes des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire.....223
Figure 186 : Cartographies EDS des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-R0,7 et P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-R1,5224
Figure 187 : Paramètres de maille et taille de cristallites des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire.....224
Figure 188 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) et spectres IR des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC 225
Figure 189 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-R0,7 et P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-R1,5.....225
Figure 190 : Diffractogrammes des poudres P-$U_{75}Ce_{25}$-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire.....226
Figure 191 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-$U_{75}Ce_{25}$-AC.....226
Figure 192 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-R0,7) et P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-R0,8.....227
Figure 193 : Bilan des synthèses U,Ce avec l'acide citrique ; les pointillés correspondent à la variation linéaire entre les pôles purs.....228
Figure 194 : Volume de maille des oxydes $(U,Ce)O_2$ obtenus par SCS à richesse optimale avec l'acide citrique (● : points expérimentaux, ○ : pôle U selon loi de Végard [70], [73], [147]) 229
Figure 195 : Teneur résiduelle en carbone des oxydes P-UCe-AC.....229
Figure 196 : Clichés MEB en mode électron secondaire des oxydes P-UCe-AC optimaux 230
Figure 197 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-2M, P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-2M et P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-2M obtenues par SCS sous air en four tubulaire 231
Figure 198 : Teneurs résiduelles en carbone (% mass.) des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-2M P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-2M et P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-2M.....232
Figure 199 : Spectres IR des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-2M, P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-2M et P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-2M, les zones grisée correspondent aux bandes de vibration dus aux résidus organiques 233
Figure 200 : Bilan des synthèses U,Ce avec l'acide citrique en conditions acides, les pointillés correspondent à la variation linéaire entre les pôles purs.....233
Figure 201 : Volume de maille des oxydes $(U,Ce)O_2$ obtenus par SCS à richesse optimale avec l'acide citrique en conditions acides $[HNO_3]$ = 1,9M (● : points expérimentaux, ○ : pôle U selon loi de Végard [70], [73], [147]) 234
Figure 202 : Spectres de réflectance diffuse des poudres P-UCe-AC.....235
Figure 203 : Diffractogrammes des poudres P-UCe-Gly obtenues par SCS sous air en four tubulaire.....236
Figure 204 : Volume de maille des oxydes $(U,Ce)O_2$ obtenus par SCS à richesse optimale avec la glycine [70], [73], [147].....236
Figure 205 : Spectres de réflectance diffuse des poudres P-UCe-Gly 237
Figure 206 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES au seuil M_4 de l'uranium (à gauche) et du plutonium (à droite) du gel G-$U_{0,74}Pu_{0,26}$-AC.....238
Figure 207 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES au seuil M_4 de l'uranium (à gauche) et du plutonium (à droite) du gel G-$U_{0,50}Pu_{0,50}$-AC.....239
Figure 208: Diffractogrammes des poudres P-$U_{50}Pu_{50}$-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire (Réf. $U_{0,5}Pu_{0,5}O_2$ PDF 00-043-1232, Réf. Au PDF 00-004-0784) 240

Figure 209 : Paramètres de maille et taille de cristallites des poudres P-$U_{50}Pu_{50}$-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire (Réf. $U_{0,5}Pu_{0,5}O_2$ PDF 00-043-1232) 240
Figure 210 : Teneur résiduelle en carbone des poudres P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC (% mass.) (à gauche) et exemple du profil de la poudre P-U0,5Pu0,5-AC-R0,9 241
Figure 211 : Bilan des synthèses U,Pu avec l'acide citrique en conditions acides, les pointillés correspondent à la variation linéaire entre les pôles purs.....241
Figure 212 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC-R0,9-Air et P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC-R0,9-ArH_2 obtenues à 300°C sous air et sous argon hydrogéné (Réf. $U_{0,5}Pu_{0,5}O_2$ PDF 00-043-1232, Réf. Au PDF 00-004-0784).....242
Figure 213 : Diffractogrammes des poudres P-UPu-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire (Réf. $U_{0,5}Pu_{0,5}O_2$ PDF 00-043-1232, Réf. Au PDF 00-004-0784) 243
Figure 214 : Volume de maille des oxydes (U,Pu)$O_{2\pm x}$ obtenus par SCS à richesse optimale avec l'acide citrique [73], [147], [148].....244
Figure 215 : Spectres HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium et de l'uranium de la poudre P-$U_{0,74}Pu_{0,26}$-AC, comparés respectivement au spectre du PuO_2 et UO_2 de référence 245
Figure 216 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium et de l'uranium de la poudre P-$U_{0,74}Pu_{0,26}$-AC 245
Figure 217 : Spectres HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium et de l'uranium de la poudre P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC, comparés respectivement au spectre du PuO_2 et UO_2 de référence.....246
Figure 218 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium et de l'uranium de la poudre P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC 246
Figure 219 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-UPu-AC.....247
Figure 220 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-UPu-AC obtenues par SCS en four tubulaire sous air.....248
Figure 221 : Diffractogrammes des poudres P-UPu-AC-ArH_2 après calcination sous atmosphère réductrice (Réf. $U_{0,5}Pu_{0,5}O_2$ PDF 00-043-1232).....249
Figure 222 : Paramètres de maille des oxydes (U,Pu)$O_{2\pm x}$ après calcination sous atmsophère réductrice [73], [147], [148].....249
Figure 223 : Profils dilatométriques du frittage des pastilles Past.-U-AC-ϕ1,0 obtenues à différentes pressions de pastillage. Traitement thermique sous ArH_2 (5%) jusqu'à 1600 °C avec une rampe de 2°C·min^{-1} 254
Figure 224 : Courbe de compressibilité des pastilles Past.-U-AC-ϕ1,0 obtenues à différentes pressions de pastillage.....255
Figure 225 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 et P-U-AC-ϕ1,0256
Figure 226 : Profils dilatométriques du frittage des pastilles Past.-U-Gly-ϕ1,7 et Past.-U-AC-ϕ1,0.....257
Figure 227 : Analyses thermogravimétriques des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 et P-U-AC-ϕ1,0 sous ArH_2 à 2 °C·min^{-1} de 20 à 1500 °C 257
Figure 228 : Clichés MEB en mode électron secondaire des pastilles Past.-U-Gly-ϕ1,7 et Past.-U-AC-ϕ1,0.....258
Figure 229: Diffractogrammes des poudres P-U-Gly-U_3O_8 et P-U-AC-U_3O_8 brutes après SCS 259
Figure 230: Diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-Gly-U_3O_8-ArH_2 et P-U-AC-U_3O_8-ArH_2 après calcination sous air puis sous ArH_2 260
Figure 231 : Profils dilatométriques du frittage des pastilles Past.-U-AC-U_3O_8-ArH_2 et Past.-U-Gly-U_3O_8-ArH_2.....261

Figure 232 : Distribution volumique des tailles de particules de la poudre P-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC 262
Figure 233 : Profil dilatométrique du frittage de la pastille Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC 263
Figure 234 : Vue d'ensemble de la pastille polie Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC 264
Figure 235 : Clichés optiques de la pastille polie 265
Figure 236 : Cumul du nombre de pores et fraction surfacique poreuse cumulée selon la taille des pores 265
Figure 237: Morphologie de l'oxalate de plutonium(IV) (à droite) et de l'oxyde PuO_2 obtenus après calcination sous air (à gauche) [205] 278
Figure 238 : Profil de température lors du procédé de dénitration thermique assisté par micro-ondes 280
Figure 239 : Spectre d'absorption UV-visible de la solution mère de plutonium(IV) et déconvolution 287
Figure 240 : Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues par SCS du nitrate de gadolinium avec des acides aminés 288

Index des tableaux

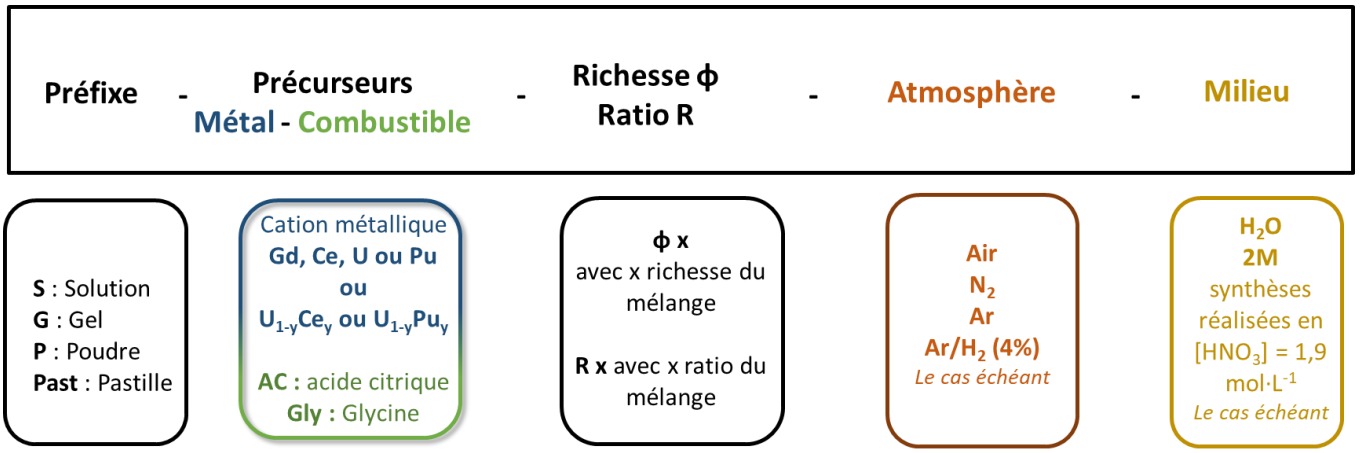
Tableau 1 : Revue des sels de nitrates de plutonyle présentés dans la littérature 42
Tableau 2 : Revue des sels de nitrates de plutonium présentés dans la littérature 44
Tableau 3 : Revues des différentes études de la décomposition du nitrate de plutonium 44
Tableau 4 : Etapes identifiées par ATG de la décomposition du nitrate de plutonium.....44
Tableau 5 : Résultats des combustions menées par A. Sinha [40].....49
Tableau 6 : Caractéristiques des oxydes CeO_2 obtenus par SCS avec la glycine 51
Tableau 7 : Position des bandes de vibration de l'ion uranyle solvaté 59
Tableau 8 : Bandes d'absorption UV et coefficients d'absorption molaires des espèces identifiées à pH compris entre 2 et 4 [103] 60
Tableau 9 : Bilan des indicateurs utilisés pour désigner un mélange oxydants/réducteurs ..75
Tableau 10 : Exemples de dénomination de la richesse dans la littérature 76
Tableau 11 : Valences réduites des combustibles et des oxydants utilisés [66] 78
Tableau 12 : Ratios Combustibles/Métal pour les couples combustibles + cation étudiés...80
Tableau 13 : Réactifs commerciaux utilisés.....83
Tableau 14 : Caractérisation des poudres obtenues P-Gd-Gly-Air et P-Gly-Gd-N_2 à richesse variable sous air et sous azote 105
Tableau 15 : Caractéristiques des poudres obtenues par SCS de nitrate de gadolinium avec l'acide citrique sous air [52] et sous azote 107
Tableau 16 : Caractéristiques des acides aminés utilisés comme combustible pour la SCS d'oxydes de gadolinium 109
Tableau 17 : Observations des réactions sur plaque chauffante entre le nitrate de gadolinium et les acides aminés : glycine, $C_4H_9NO_2$, $C_5H_{11}NO_2$ et $C_6H_{13}NO_2$.....109
Tableau 18: Teneurs en carbone résiduel (% mass.) des poudres après SCS en fonction du combustible et de la richesse.....111
Tableau 19 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES des G-U-AC.....137
Tableau 20 : Contribution des différents degrés d'oxydation de l'uranium gels G-U-Gly.144
Tableau 21 : Pertes de masses théoriques et expérimentales de la dénitration thermique de $UO_2(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$.....147
Tableau 22 : Données cristallographiques issues des affinements du diffractogramme de la poudre P-U-Dénitration.....149
Tableau 23 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres P-U-AC-ϕ1,0 et P-U-AC-ϕ1,3.....154
Tableau 24 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres obtenues à richesse 1,0 selon l'atmopshère avec l'acide citrique.....158
Tableau 25 : Contribution des différents degrés d'oxydation de l'uranium dans les oxydes produits par SCS selon l'atmosphère de synthèse.....159
Tableau 26 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres P-U-AC- ϕ0,5 selon l'atmosphère 160
Tableau 27 : Contribution des différents degrés d'oxydation de l'uranium dans les oxydes produits par SCS selon le milieu dispersant.....168
Tableau 28 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres P-U-Gly- ϕ1,0 selon l'atmopshère.....175
Tableau 29 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 obtenues selon l'atmopshère.....176

Tableau 30 : Contribution des différents degrés d'oxydation de l'uranium dans les poudres P-U-Gly-ϕ1,7 produits par SCS selon l'atmosphère de synthèse.....177
Tableau 31 : Données cristallographiques issus des affinements des diffractogrammes des poudres P-U-Gly-ϕ2,2 obtenues selon l'atmopshère.....178
Tableau 32 : Contribution des différents degrés d'oxydation de l'uranium dans les oxydes P-U-Gly-ϕ1,7-H_2O et P-U-Gly-ϕ1,7-2M obtenus par SCS 184
Tableau 33 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres P-U-AC-ϕ1,0 et P-U-Glyϕ1,7.....185
Tableau 34 : Contributions des différents degrés d'oxydation du plutonium dans les gels des gels G-Pu-AC obtenus sur plaque chauffante à 120 °C durant 1 h 195
Tableau 35 : Contributions des différents degrés d'oxydation du plutonium dans les gels G-Pu-Gly 200
Tableau 36 : Données cristallographiques issues de l'affinement du diffractogrammes de la poudre P-Pu-Dénitration 202
Tableau 37 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres P-Pu-AC-ϕ1,0 et P-Pu-AC-ϕ1,0-ArH_2 obtenues à 300°C sous air et argon hydrogéné 211
Tableau 38 : Contributions des différents degrés d'oxydation du plutonium dans les gels G-Pu-Gly 239
Tableau 39 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC-R0,9-Air et P- $U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC-R0,9-ArH_2 obtenues à 300°C sous air et argon hydrogéné.....243
Tableau 40 : Caractérisation des pastilles Past.-U-AC-ϕ1,0 obtenues à différentes pressions de pastillage avant frittage.....253
Tableau 41 : Caractéristiques des pastilles frittées Past.-U-AC-ϕ1,0 obtenues à différentes pressions de pastillage.....254
Tableau 42: Caractéristiques des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 et P-U-AC-ϕ1,0 utilisées pour le pastillage de poudres brutes 255
Tableau 43 : Caractéristiques des pastilles Past.-U-Gly-ϕ1,7 et Past.-U-AC-ϕ1,0 avant frittage 256
Tableau 44 : Caractéristiques des pastilles Past.-U-Gly-ϕ1,7 et Past.-U-AC-ϕ1,0 après frittage 258
Tableau 45 : Caractéristiques des poudres P-U-Gly-U_3O_8 et P-U-AC-U_3O_8 brutes après SCS utilisées pour le pastillage 259
Tableau 46 : Caractéristiques des pastilles Past.-U-Gly-U_3O_8-ArH_2 et Past.-U-AC-U_3O_8-ArH_2 avant frittage 260
Tableau 47 : Caractéristiques des pastilles Past.-U-AC-U_3O_8-ArH_2 et Past.-U- U_3O_8-Gly-ArH_2 frittées 261
Tableau 48 : Caractéristiques de la poudre P-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC 262
Tableau 49 : Caractéristiques de la pastille Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC avant frittage 263
Tableau 50 : Caractéristiques de la pastille frittée Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC.....264
Tableau 51: Résultats des ATG menées par A. Malecki sur les métaux de transition [63] 282
Tableau 52 : Teneur résiduelle en carbone (% mass.) des poudres P-Gly-Plaque après retraitement thermique à 550°C en fonction du combustible et de la richesse 288
Tableau 53 : Caractéristiques des pastilles Past.-U-AC-ϕ1,0 obtenues à différentes pressions de pastillage.....289

Tableau 54 : Caractéristiques des pastilles Past.-U-Gly-ϕ1,7 et Past.-U-AC-ϕ1,0 après frittage 289
Tableau 55 : Caractéristiques des pastilles Past.-U-Gly-U_3O_8-ArH_2 et Past.-U-AC- U_3O_8-ArH_2 après frittage 290
Tableau 56 : Caractéristiques de la pastille frittée Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC 290

Nomenclature des échantillons

Les échantillons préparés par SCS ainsi que les précurseurs utilisés ont été désignés par la dénomination suivante :

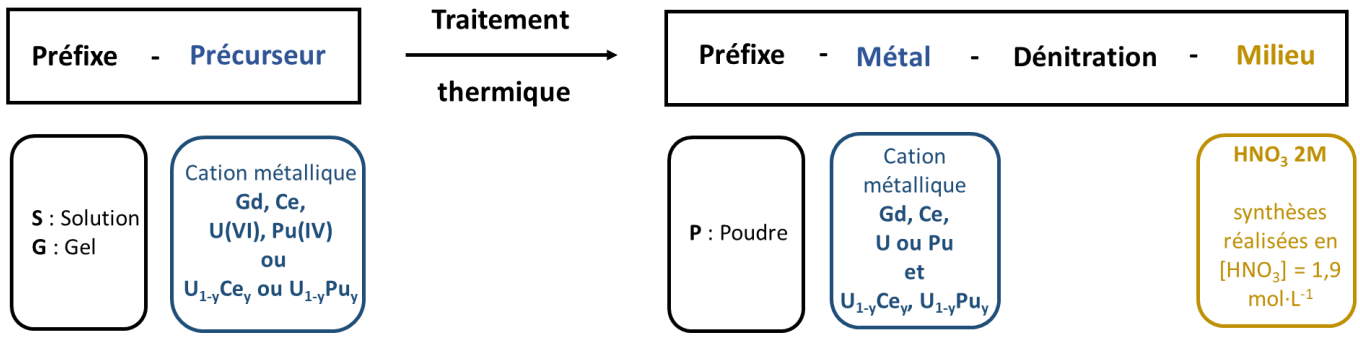


- **S, G, P ou Past. :** Solution initiale contenant les précurseurs, Gel obtenu par déshydratation, Poudre après SCS, Pastille après mise en forme
- **Gd, Ce, U, Pu, $U_{1-y}Ce_y$, ou $U_{1-y}Pu_y$:** Cation ou mélange de cations utilisé pour la SCS
- **AC, Gly :** Combustible utilisé pour la SCS
- **ϕ, R :** Richesse du mélange (dans le cas des systèmes simples) ou Ratio Combustible/cations (dans le cas des systèmes mixtes)

En cas de modification du protocole de synthèse de référence, les mentions suivantes sont ajoutées :

- **Air, H_2, Ar, ArH_2 :** atmosphère de synthèse, par défaut Air
- **H_2O, 2M :** milieu de synthèse (eau ou acide nitrique 1,9 $mol \cdot L^{-1}$), par défaut H_2O

Les échantillons de référence (c'est-à-dire ne contenant pas de combustible) subissant une dénitration thermique sont désignés selon :



Introduction générale

En 2019, les 56 réacteurs implantés sur le territoire français ont fourni 70% de l'électricité française [1]. Deux types de combustibles sont utilisés pour parvenir à ce résultat : le combustible UOx constitué d'oxyde d'uranium UO_2 enrichi à 3,5% en ^{235}U représente 85% du combustible utilisé, le combustible MOx « Mixed Oxides » composé de plutonium et d'uranium représente les 15% restants. Le combustible MOx permet la valorisation de l'uranium appauvri provenant de l'opération d'enrichissement du combustible UOx ainsi que celle du plutonium obtenu par traitement du combustible UOx usé après passage en réacteur. Le procédé PUREX est mis en œuvre afin de séparer le plutonium, l'uranium et les autres éléments (produits de fission, actinides mineurs) [2], [3]. Ensuite, le plutonium est converti en oxyde PuO_2 à l'usine Orano de la Hague via une précipitation oxalique, suivies d'étapes de calcination. Enfin, le procédé actuel de fabrication des pastilles de combustible MOx, procédé MIcronisation MASter-blend (MIMAS) est basé sur la métallurgie des poudres d'UO_2 et de PuO_2 à une teneur comprise entre 3 et 12%. Il présente plusieurs avantages par rapport à des procédés concurrents, notamment le volume de poudre réduit engagé durant l'étape de micronisation et la flexibilité vis-à-vis de la teneur en plutonium visée [4]. Néanmoins, l'homogénéité des produits obtenus est limitée notamment par la granulométrie des poudres. De plus, leur morphologie ainsi que l'étape de micronisation engendrent une dispersion importante.

Le recyclage du plutonium et sa valorisation via la fabrication d'un combustible MOx permet d'épargner 17% de la consommation d'uranium et de diminuer la quantité et la radiotoxicité à long terme des déchets ultimes [5]. Dans le cadre du Forum Génération IV, de nouvelles voies de fabrication de combustible sont étudiées afin de valoriser la ressource naturelle en uranium, de limiter la prolifération et d'améliorer la sûreté des réacteurs.

La Synthèse par Combustion en Solution (SCS) est proposée afin de produire des oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$. En effet, celle-ci présente plusieurs avantages, notamment la possibilité de préparer des oxydes mixtes homogènes dans un large domaine de composition présentant de bonnes caractéristiques pour le frittage. De plus, elle permet un relatif contrôle de la chimie redox de l'uranium durant la synthèse, qui n'est pas maîtrisée dans les procédés classiques reposant sur la dénitration thermique [6]–[11].

Cette méthode fait partie des procédés SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) utilisés depuis les années 1970 pour synthétiser des matériaux par ajout d'un combustible réducteur au précurseur oxydant jouant le rôle de comburant [12]. Mise en œuvre depuis plusieurs dizaines d'années pour synthétiser des matériaux divers [13], [14], elle apparaît comme une alternative pertinente aux procédés de co-dénitration ou de co-précipitation. La SCS repose sur une réaction redox entre un nitrate métallique (oxydant) et un composé organique appelé combustible (réducteur), mélangés en solution aqueuse. La dissolution des précurseurs en solution permet un mélange homogène cations intéressant pour synthétiser des oxydes mixtes. Le processus commence par la déshydratation de la solution pour former un gel solide contenant les réactifs. Durant le traitement thermique, une ignition suivie d'une combustion survient dans le mélange, caractérisée par sa rapidité et son exothermicité. Elle permet d'atteindre des températures élevées (500-1500°C) rapidement, avec un faible apport externe d'énergie.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les conditions opératoires d'obtention d'un oxyde mixte uranium-plutonium par SCS, en s'attachant à optimiser les facteurs influençant les

caractéristiques des poudres finales pour l'étape de mise en forme des pastilles par frittage sous atmosphère réductrice. Ce manuscrit est articulé autour de sept chapitres.

Le **Chapitre 1** présente les caractéristiques de la méthode de SCS, avant de la comparer à une dénitration thermique sans combustible. Un état de l'art compile les résultats de synthèse d'oxydes de lanthanides et d'actinides dans la littérature.

Les méthodes de calcul des conditions stœchiométriques de la combustion, ainsi que le bilan de la réaction considérée dans ce manuscrit sont présentés dans le **Chapitre 2**. Les méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé sont également reportés.

Le **Chapitre 3** traite des expérimentations réalisées sur les systèmes simulants : le gadolinium et le cérium. Celles-ci ont permis d'étudier les mécanismes de la réaction en étudiant plusieurs paramètres : combustible, richesse, atmosphère de synthèse.

A partir des travaux préliminaires réalisés sur les lanthanides, la synthèse d'oxydes simples d'actinides a été étudiée avec deux combustibles : la glycine et l'acide citrique. Les résultats obtenus sur la synthèse d'oxydes d'uranium et de plutonium sont reportés respectivement aux **Chapitres 4 et 5**. Une étude spectroscopique des solutions initiales et des gels préliminaires à la synthèse a été menée avant d'optimiser les conditions de synthèse.

Le **Chapitre 6** reporte les résultats obtenus sur la synthèse d'oxydes mixtes $(U,Ce)O_2$ puis $(U,Pu)O_2$. Des caractérisations ont été menées afin de sélectionner les poudres les plus aptes au frittage.

Des essais de frittage ont été menées sur des poudres d'oxydes UO_{2+x} puis $(U,Pu)O_{2+x}$ préparées par SCS. Les résultats obtenus sont présentés au **Chapitre 7**.

CHAPITRE I : Etat de l'art

I) La réaction de conversion par combustion en solution (SCS)

Les réactions SHS (Self Propagating High-temperature Synthesis) désignent un ensemble de réactions exothermiques auto-entretenues nécessitant un apport initial de chaleur. Ces dernières ont été étudiées en 1967 par A.G. Merzanov *et al.* [12] à l'Institut de Physique Chimie de l'URSS à Chernogolovska. Le mélange de réactifs est amené à une température telle qu'une réaction exothermique est initiée localement et se propage à travers le mélange. Un grand nombre de matériaux peut être synthétisé par des réactions SHS [12]. Néanmoins, le mélange des réactifs se faisant à l'état solide, celui-ci implique une limitation de l'homogénéité du mélange du fait de la granulométrie des poudres.

La réaction SCS (Synthèse par Combustion en Solution) est un cas particulier des réactions SHS correspondant aux traitements réalisés sur des nitrates d'élément métalliques mis en œuvre en solution aqueuse en mélange avec un composé organique, qualifié de combustible. Lors du traitement thermique, la solution est déshydratée conduisant à la formation d'un gel. A une température spécifique, le chauffage du gel conduit à l'ignition et à la combustion du mélange (réaction de décomposition fortement exothermique), conduisant à la formation du produit de la réaction.

Dans le cas de la conversion d'un nitrate métallique, la réaction SCS peut être décrite par l'équation chimique générale suivante :

$$M^{\nu}(NO_3)_{\nu} + \frac{V_{oxydant}}{V_{combustible}}\phi C_{\alpha}O_{\beta}H_{\gamma}N_{\delta} + \frac{V_{oxydant}}{4}(\phi - 1)O_2 \rightarrow M^{\nu}O_{\frac{\nu}{2}} + \alpha\frac{V_{oxydant}}{V_{combustible}}\phi CO_2 + \frac{\gamma}{2}\frac{V_{oxydant}}{V_{combustible}}\phi H_2O + \frac{1}{2}(\delta\frac{V_{oxydant}}{V_{combustible}}\phi + \nu)\,N_2 \quad \text{Équation 1}$$

Ce formalisme permet d'introduire les paramètres richesse ϕ et valence réduite V. Dans de nombreuses publications ϕ est utilisé pour caractériser le rapport entre la quantité de combustible et de nitrate métallique, c'est pourquoi il est important de connaitre sa signification. Le paramètre valence réduite V correspond au pouvoir réducteur (combustible) ou oxydant (nitrate métallique) des précurseurs. Le principe de son calcul sera présenté de façon plus précise dans le **Chapitre 2 : «** La Synthèse par Combustion en Solution : aspects théoriques et techniques expérimentales » (**Partie II**).

La méthode de SCS présente plusieurs avantages : la facilité de mise en œuvre, l'obtention d'un oxyde à faible température (puisque l'ignition intervient à une température inférieure à 300°C [13]), le mélange des précurseurs en solution permettant l'homogénéité des produits finaux. Toutefois, les caractéristiques des produits finaux obtenus par SCS sont dépendantes des conditions de mise en œuvre de la réaction. Dans cette partie, les principaux paramètres influençant la SCS à partir de nitrates métalliques qui sont l'objet de ce manuscrit sont présentés.

I.1) Les combustibles utilisés pour la SCS

Le combustible utilisé pour la SCS doit présenter plusieurs caractéristiques :

- Former un gel qui sert de matrice afin de maintenir les cations métalliques répartis de manière homogène proche des molécules combustibles [13]. Cette étape de gel est nécessaire à la SCS.
- Présenter une température de décomposition basse (inférieure à 300°C)
- Présenter une haute solubilité dans l'eau pour garantir un mélange uniforme au niveau moléculaire [15].

Historiquement, l'urée a été le premier combustible utilisé par J.J. Kingsley et K.C. Patil lors de leur synthèse de particules d'α-Al_2O_3micrométrique en 1988 [16]. Plusieurs revues bibliographiques montrent que les combustibles les plus utilisés pour les réactions de conversions de nitrates métalliques sont l'acide citrique, la glycine et l'urée [13], [17], [18]. Cette dernière, connue pour ses propriétés complexantes, reste à ce jour, le combustible le plus utilisé. Il existe plusieurs manières de classer les combustibles ; F. Deganello et A.K. Tyagi ont proposé une classification multiple selon leurs groupements fonctionnels, leur origine ou encore leur solubilité dans l'eau par exemple [13].

Dans cette étude, deux combustibles seront principalement utilisés pour synthétiser des oxydes de lanthanides et d'actinides par SCS : la glycine et l'acide citrique. Le choix de ces combustibles a été appuyé par une revue de la littérature sur la SCS des oxydes étudiés dans ce travail dont les résultats seront présentés dans les paragraphes suivants (**Partie IV** – « Applications de la SCS pour la synthèse d'oxydes de lanthanides et d'actinides »). L'objectif de cette sous partie est de présenter les propriétés de ces deux molécules organiques.

I. 1. A) Glycine

La glycine est un acide alpha-aminé. L'usage de la glycine pour la SCS peut entraîner une réaction très explosive [19]. La glycine peut cristalliser selon trois formes polymorphes : α-glycine, β-glycine et γ-glycine [20]. Elles cristallisent respectivement selon les groupes d'espace $P2_1/n$ [21], $P2_1$ [22] et $P3_2$ [23]. Les diffractogrammes des rayons X des formes α et γ sont disponibles en **Figure 1** [20].

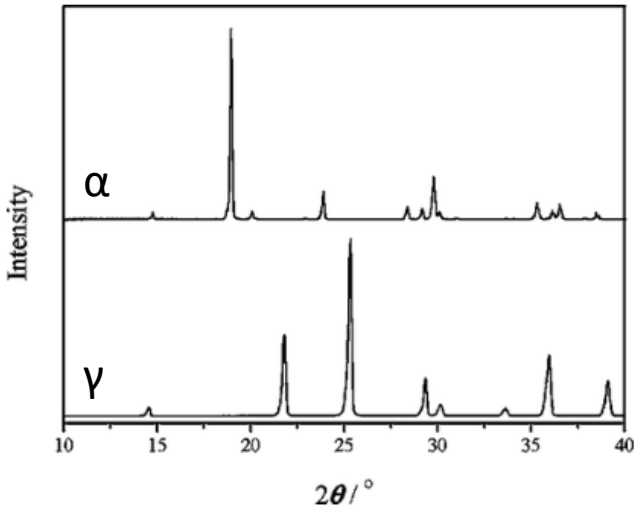


Figure 1 : Diffractogrammes des rayons X des formes α et γ de la glycine [20]

- **Décomposition thermique de la glycine**

La décomposition de la glycine intervient en une seule étape endothermique entre 240 e 250°C comme l'indiquent les analyses thermogravimétriques (**Figure 2**) [24].

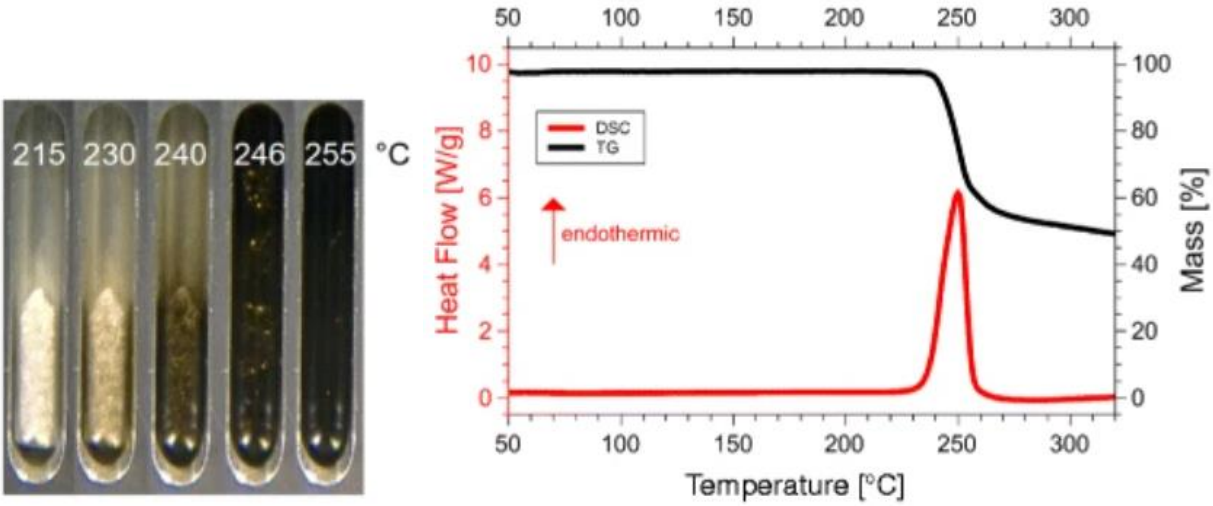


Figure 2 : Clichés de l'évolution de la glycine selon la température (à gauche) et analyse thermogravimétrique couplée ATD de la décomposition thermique de la glycine sous argon à 5°C·min^{-1} [24]

L'enthalpie de réaction est estimée à -528 kJ·mol^{-1}. L'analyse MS des gaz émis lors de la décomposition permet de détecter 3/2 équivalents d'eau pour un équivalent de glycine ainsi que 1/2 équivalent d'ammoniac [24].

Il semble donc que la glycine ne soit pas dégradée par un chauffage modéré à 120°C, température à laquelle sont portés les précurseurs lors d'une étape de déshydratation préliminaire à la SCS dans cette étude.

- **Effet du pH de la solution**

La glycine présente la particularité de former un zwitterion [25] soit un ion bipolaire, puisqu'elle se dissocie de la manière suivante :

$$NH_2CH_2COOH \leftrightarrow NH_2CH_2COO^- + H^+ \leftrightarrow (NH_3)^+CH_2(COO)^- \qquad \text{Équation 2}$$

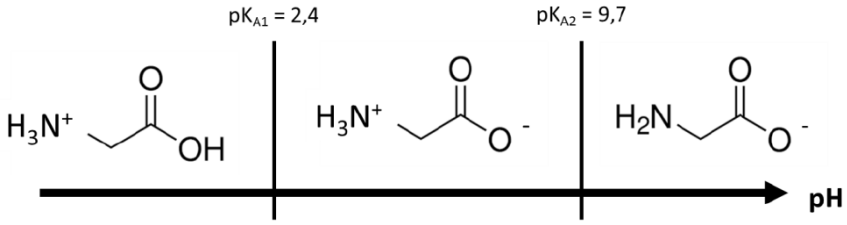


Figure 3: Formes mésomères de la glycine en fonction du pH

Un proton du groupe carboxyle migre vers le groupement amine, ce qui a pour conséquence de former un groupe acide et un groupe basique de part et d'autre de l'ion. Le zwitterion est majoritaire pour des pH compris entre 2,4 et 9,7.

La solubilité de la glycine dans l'eau dépend du pH de la solution (**Figure 4**). Celle-ci atteint son minimum dans le domaine de prédominance du zwitterion, autour de 3 mol·L^{-1} (soit bien au-delà des concentrations considérées pour cette étude).

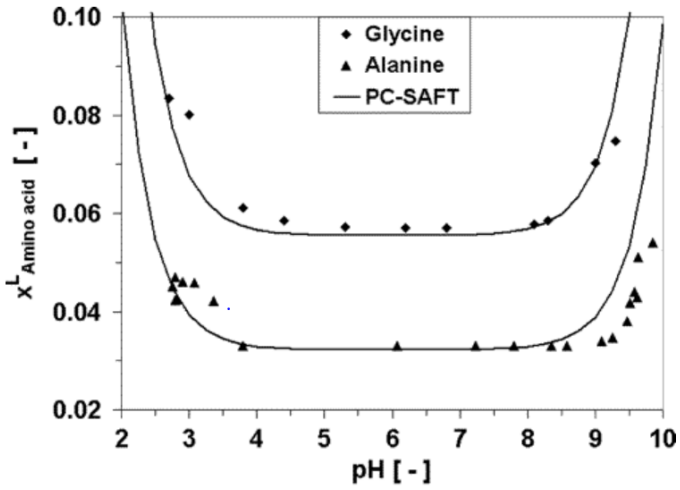


Figure 4 : Evolution de la solubilité de la glycine en fonction du pH [20]

- **Effet de la température sur la solubilité**

Une élévation modérée de la température augmente la solubilité de la glycine dans l'eau (**Figure 5**), ce qui n'est pas limitant vis-à-vis de la formation d'un gel lors du traitement en température de la solution préalablement à la SCS.

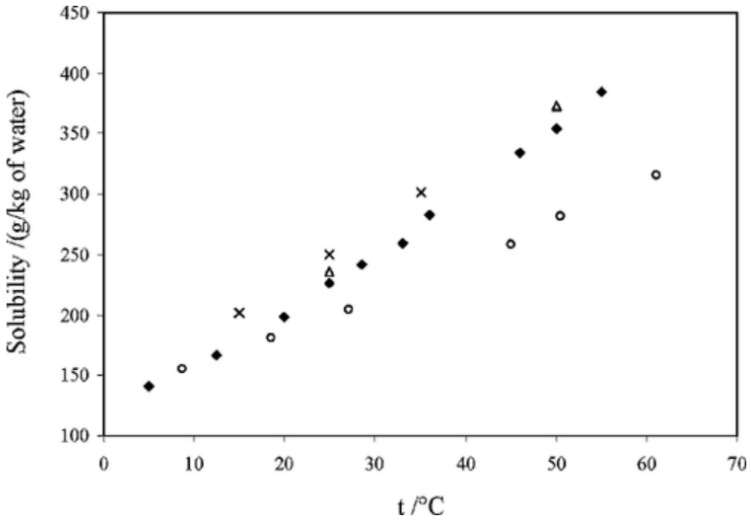


Figure 5 : Evolution de la solubilité de la forme de la glycine dans l'eau en fonction de la température (♦ :[20] ; x :[26] ; ▲ : [27] ; ○ :[28])

I. 1. B) Acide citrique

L'acide citrique se distingue par la présence de trois groupements carboxyliques permettant une interaction avec le cation métallique [29] en formant des liaisons entre le cation et les atomes d'oxygène [30], [31]. La formation de complexes impliquant l'acide citrique permet de s'assurer de l'homogénéité du gel formé pour la SCS [17]. L'usage de l'acide citrique permet de déclencher une ignition à basse température (200 – 250°C [13]) et la faible chaleur émise par la SCS avec l'acide citrique permet de stabiliser des phases basse température [13].

- **Décomposition thermique de l'acide citrique**

La décomposition thermique de l'acide citrique sous air a été reportée par M.B Barbooti et D.A. Al-Sammerrai [32] selon plusieurs rampes de température (**Figure 6**). La décomposition intervient en une seule étape principale autour de 200°C. Celle-ci est précédée de la fusion de l'acide citrique estimée à 160,9°C [33].

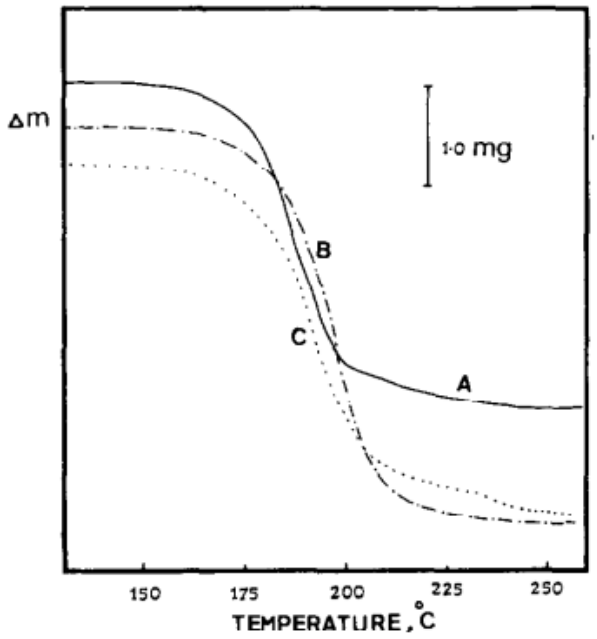


Figure 6 : ATG de la décomposition thermique de l'acide citrique sous air (A: 2°C·min^{-1}, B: 5 C·min^{-1}, C: 10 C·min^{-1}) [32]

- **Effet du pH de la solution**

L'acide citrique possède trois groupements acide carboxylique fonctionnels. Il est donc sensible aux variations de pH, une augmentation de pH permettant la déprotonation de ces groupements (**Figure 7** et **Figure 8**) [34].

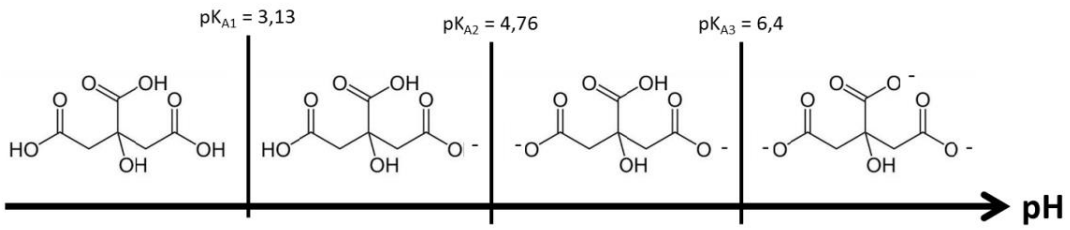


Figure 7: Formes mésomères de l'acide citrique en fonction du pH

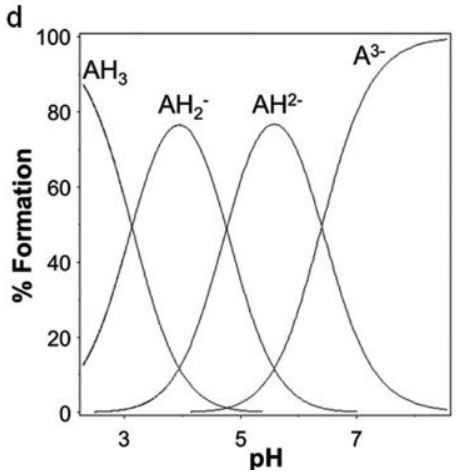


Figure 8 : Concentration des différentes formes mésomères de l'acide citrique en fonction du pH de la solution [17]

Une étude de K.H. Wu *et al.* mettant en œuvre la SCS sur un mélange nitrate de zinc, nitrate de fer, nitrate de nickel en présence d'acide citrique à différents pH (3, 5 et 7) montre que l'ignition de la réaction est conditionnée entre autres par le pH de la solution de départ puisque celui-ci impose la dissociation ou non de l'acide citrique, la combustion étant favorisée à pH supérieur à 5 [35].

- **Effet de la température sur la solubilité**

La solubilité de l'acide citrique dans l'eau augmente légèrement avec un chauffage modéré de la solution (**Figure 9**). Comme précédemment évoqué dans le cas de la glycine, cela implique que ce paramètre ne sera pas limitant lors de l'étape de gélification.

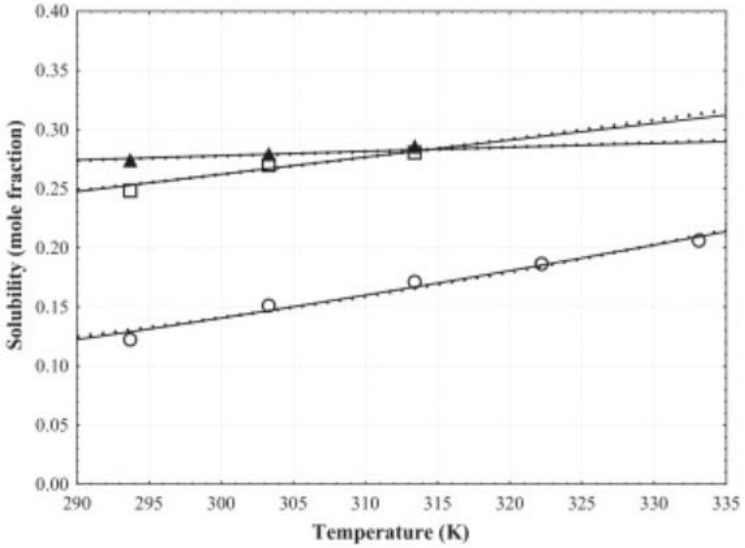


Figure 9 : Influence de la température sur la solubilité de l'acide citrique dans ○: eau ; □: éthanol et ▲: n-propanol [36]

La complexation des cations utilisés dans cette étude par la glycine et l'acide citrique sont évoquées dans la **Partie III. 3. D)** (**Chapitre 1**).

I.2) Température d'ignition et température de flamme

Le traitement thermique est une étape clé de la SCS. Il permet la déshydratation de la solution puis l'ignition du mélange pour obtenir le produit final. Une température consigne ou une rampe de chauffe adaptées sont fixées afin de permettre l'évaporation du solvant après dissolution des réactifs.

La température à laquelle la réaction exothermique est initiée (localement pour une combustion propageante ou instantanément pour une combustion en volume) est appelée température d'ignition (T_{ig}). L'exothermicité de la réaction est telle que la température de l'échantillon augmente alors jusqu'à une température maximale atteinte, largement supérieure à la température consigne. Cette température est définie comme étant la température de flamme. Il est possible de définir la température adiabatique de flamme, correspondant à la température atteinte par une réaction adiabatique à pression constante. Expérimentalement, la masse engagée et de la géométrie du réacteur peuvent légèrement influencer cette température. La **Figure 10** présente des thermogrammes enregistrés lors de la conversion de nitrate d'uranyle en oxyde sur plaque chauffante grâce à de la glycine pour deux ratio combustible/uranium [37].

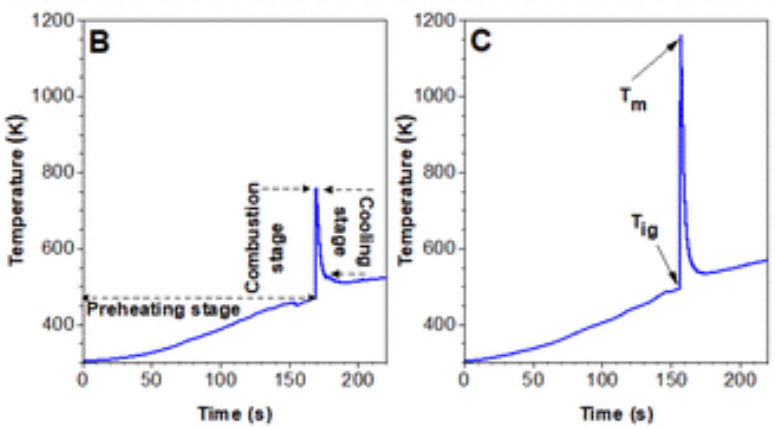


Figure 10: Exemples de thermogrammes obtenus par J.M. Roach *et al.* durant la SCS sur plaque d'oxydes d'uranium avec de la glycine pour deux ratios Glycine/Uranium différents [37]

Le produit final dépend des conditions thermiques atteintes lors de la synthèse. En fonction des conditions de mise en œuvre d'une SCS, il est possible d'observer des transitions de phase. Par exemple, il est possible d'obtenir un oxyde de gadolinium monoclinique via une réaction SCS [38]–[40] alors qu'une phase cubique est obtenue lors de la dénitration thermique [41]. La température associée à cette transition de phase de cubique vers monoclinique est de 1200°C [42]. La forte exothermicité de la SCS permet alors d'expliquer cette différence. La difficulté se situe au niveau de la température de flamme atteinte au moment de la conversion, celle-ci étant délicate à mesurer et dépendante de la géométrie du réacteur, ainsi que de la masse de réactifs. Certains auteurs ont tenté de suivre la température au sein de la réaction. Par exemple, dans sa thèse, P.A. Goujon [43] a utilisé une boîte en inox fermée avec un thermocouple plongeant. Le gel déshydraté en amont est placé dans un creuset en alumine à géométrie définie. L'utilisation de cette boîte fermée permet de contenir la réaction et d'éviter les projections de poudre. L'ouverture de la partie supérieure de la boîte permet d'évacuer les gaz de la réaction. De cette

manière, il est possible de comparer les températures de flamme de plusieurs réactions en fonction du combustible et de la richesse.

Par des considérations thermodynamiques, il est possible de calculer la température de flamme atteinte dans des conditions adiabatiques, aussi appelée température adiabatique de flamme (T_{ad}). Cette température dépend du mélange de départ et donc du choix du combustible et du ratio combustible/nitrate métallique. En première approximation, en considérant les Cp des espèces du mélange constant selon la température, l'enthalpie du mélange et la température de flamme ou plus précisément la température adiabatique de flamme peuvent être calculées de la manière suivante :

$$\Delta_c H_f^0 = \sum n_j H_j^0 - \sum n_j H_i^0 = \int_{T_0}^{T_{ad}} (\sum n_j C_{p,j}) dT \qquad \text{Équation 3}$$

$$T_{ad} = T_0 + \frac{-\Delta_c H_f^0}{\sum n_j C_{p,j}} \qquad \text{Équation 4}$$

Avec :

$\Delta_c H_f^0$: enthalpie standard de la réaction en kJ·mol^{-1}

n_j : nombre de moles de produit (j) ou de réactif (i)

H_j^0 : enthalpie standard de formation des produits (j) ou des réactifs (i)

$C_{p,j}$: chaleur spécifique molaire des produits (j) ou des réactifs (i)

Peu de données sont disponibles dans la littérature sur les chaleurs spécifiques des actinides. Des méthodes empiriques pour les estimer ont été mises au point. Grâce à la méthode d'Aronson [44] pour calculer les enthalpies standard de réaction et à la règle de Neumann-Kopp [45] pour calculer les chaleurs spécifiques, G. Peter Soldani a calculé les températures de flamme des réactions SCS des systèmes mixtes Uranium-Cérium, Uranium-Thorium, Uranium-Néodyme et Uranium-Plutonium en mélange avec la glycine à différentes compositions et richesses, toujours en considérant les Cp indépendamment de la température [39] (**Figure 11**).

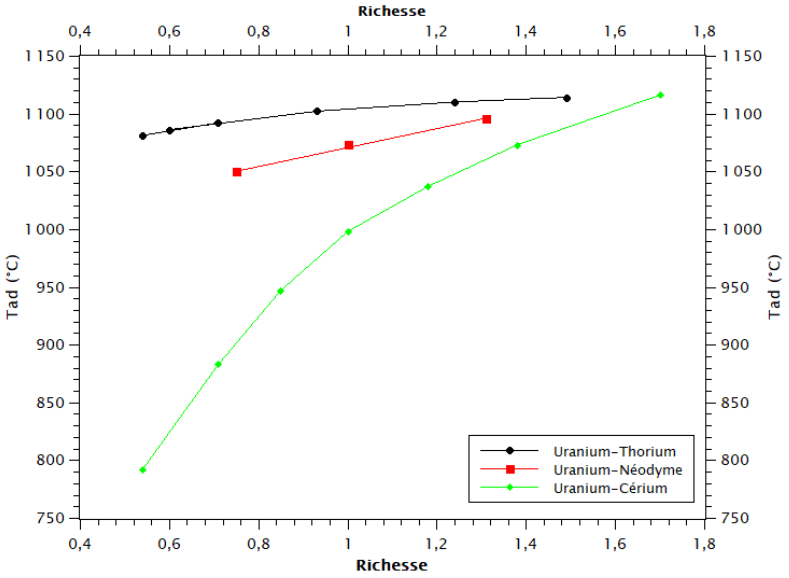


Figure 11: Evolution de la température adiabatique de flamme calculée par G. Peter Soldani dans les systèmes U-Th/glycine, U-Nd/glycine et U-Ce/glycine [39]

Dans ces calculs, l'enthalpie de réaction de la combustion augmente avec la quantité de combustible puisque la totalité du combustible est prise en compte. Or il apparaît en étudiant des systèmes réels dans des conditions non adiabatiques que la température de flamme augmente avec la richesse pour atteindre un maximum avant de diminuer [39]. En effet, ce calcul ne fait pas de distinction entre le combustible en excès qui se décompose en étouffant la réaction de combustion et le combustible lié aux nitrates qui participe à la combustion. Le calcul de la température adiabatique de flamme constitue donc une approximation de la température atteinte mais ne peut être utilisé tel quel loin des conditions stœchiométriques de mélange.

Conclusion générale sur la SCS

La SCS consiste à dissoudre en solution un nitrate métallique jouant le rôle d'oxydant et un combustible organique jouant le rôle de réducteur. Le combustible doit présenter des caractéristiques (solubilité dans l'eau, faible température de décomposition) nécessaires au bon déroulement de la réaction. Après mélange des réactifs, l'étape de traitement thermique est une étape importante du processus ; elle permet l'ignition du mélange et l'obtention des produits finaux. La température atteinte lors de l'ignition est une donnée importante pour la compréhension du passage d'un nitrate à un oxyde.

En effet, les métaux et plus précisément les actinides possèdent généralement plusieurs états d'oxydation. Lors de la conversion par SCS, cet état d'oxydation et donc les phases formées dépendront de la température maximale atteinte par le système. Du point de vue expérimental, cette température qui est très fugace est difficilement mesurable. Du point de vue théorique, l'**Équation 1** décrite dans le paragraphe permet d'obtenir cette grandeur. Toutefois, dans de nombreux systèmes, la réaction SCS n'est pas décrite avec suffisamment de précision du point de vue chimique, par exemple l'émission de NOx est fréquemment rapportée, or ceux-ci sont absents des produits décrits par le bilan (**Équation 1**). En conséquence, le calcul théorique est difficile à réaliser.

II) Mécanismes de la dénitration thermique

La dénitration thermique est une approche simple permettant de convertir un nitrate métallique en oxyde à l'aide d'un simple traitement thermique. Cette opération endothermique nécessite un apport important de chaleur extérieur et ne permet pas de contrôler le degré d'oxydation de certains éléments tels que l'uranium. Comme évoqué dans l'Annexe 1, elle a été utilisée dans la fabrication de combustible nucléaire notamment pour sa simplicité de mise en œuvre.

Dans ce chapitre, il est proposé de s'intéresser au mécanisme de la dénitration des lanthanides puis des actinides. Il est essentiel de comprendre les étapes de la dénitration thermique afin de comprendre en quoi ces étapes sont modifiées par l'ajout du combustible de la SCS.

II.1) Décomposition thermique nitrates de lanthanides

Dès 1959, W.W. Wendlandt et J.L. Bear proposent un mécanisme de décomposition thermique des nitrates de terres rares en utilisant un oxynitrate ($LnONO_3$) comme intermédiaire réactionnel (**Figure 12**) [46]. Entre 1986 et 1989, C.A. Strydom et C.P.J. Van Vuuren [47] étudient les cinétiques de décomposition de plusieurs nitrates de lanthanides selon le même mécanisme. Ce mécanisme suppose une déshydration complète du nitrate métallique avant une dénitration via un oxynitrate (**Annexe 2**). Il sera admis jusqu'au début des années 2000.

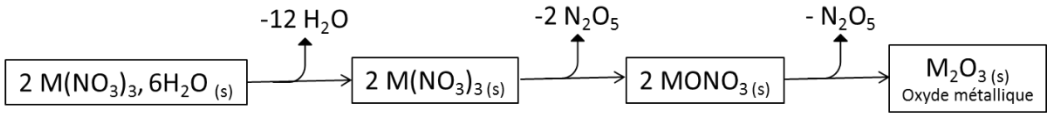


Figure 12: Schéma réactionnel de décomposition thermique selon W.W. Wendlandt [46]

Les mécanismes proposés ont ensuite évolué avec les méthodes d'analyse disponibles. Par exemple, les travaux de P. Melnikov *et al.* sur le nitrate de néodyme en 2019 [48] ont permis de préciser le mécanisme proposé par C.P.J. Van Vuren [49] qui n'expliquait pas les étapes observées sur les signaux ATD de la décomposition du nitrate. P. Melnikov *et al.* envisagent alors un mécanisme en quatre étapes où la dégradation des nitrates intervient avant la déshydratation complète [48].

L'étude de la synthèse d'un oxyde de gadolinium par dénitration thermique revêt une importance particulière pour ce travail puisque celui-ci sera utilisé lors des travaux préliminaires. Les études menées par J. Perelman [41] en 1966 avaient mis en évidence une étape de la décomposition du nitrate de gadolinium via des sels basiques $GdONO_3$ et $Gd_4O_5(NO_3)_2$ sans que ce mécanisme ne soit clairement explicité. En 2012, P. Melkinov *et al.* [41] précisent les mécanismes de la décomposition du nitrate de gadolinium en montrant que la dénitration commence en fait avant la fin de la déshydratation. Ils proposent un mécanisme en cinq étapes conduisant à la formation du sesquioxyde et modélise les intermédiaires réactionnels via le logiciel AVOGADRO.

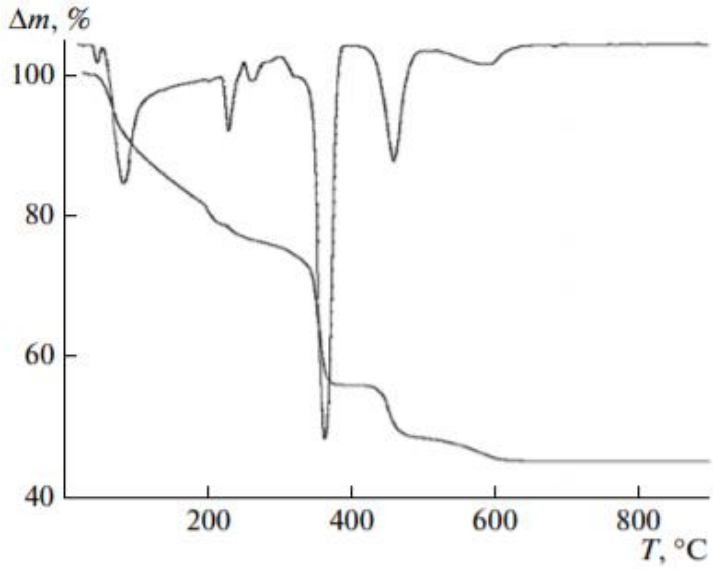


Figure 13: ATD-ATG du $Gd(NO_3)_3.6H_2O$ sous azote 5°C·min^{-1}, menées par P.Melnikov *et al.* [41]

La perte de masse de 51,81% relevée en ATG entre 60 et 419°C (**Figure 13**) ne semble pouvoir être expliquée que par la formation d'un tétramère nécessaire pour conduire à la condensation de l'oxyde Gd_2O_3 :

$$4(Gd(NO_3)_3 6H_2O) = 2Gd_2O_3 + 6N_2O_5 + 24H_2O \qquad \text{Équation 5}$$

Deux hypothèses sont alors avancées : la formation durant le traitement thermique d'un cluster solide de quatre molécules de nitrate de gadolinium ou la pré-existence de clusters tétramétriques de nitrate de gadolinium stabilisés par les six molécules d'eau via des liaisons hydrogène (**Figure 14**). Ce tétramère se décompose alors en perdant graduellement de l'eau et du N_2O_5 en formant des oxynitrates instables (**Figure 15**).

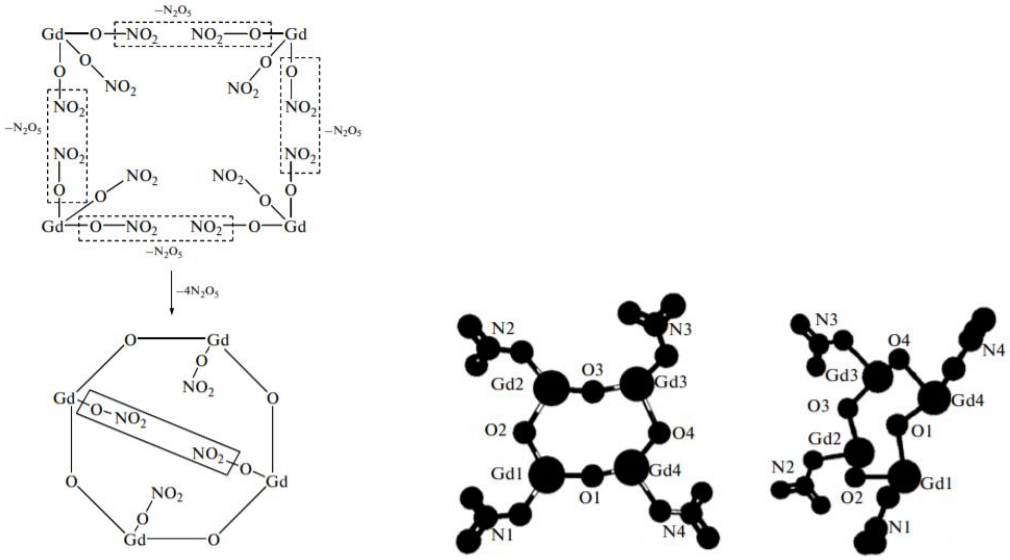


Figure 14: Processus de condensation de $4(Gd(NO_3)_3.6H_2O)$ (à gauche) et Modèle de structure tétramère contenant $4NO_3^-$, vue de face et vue de profil (à droite)

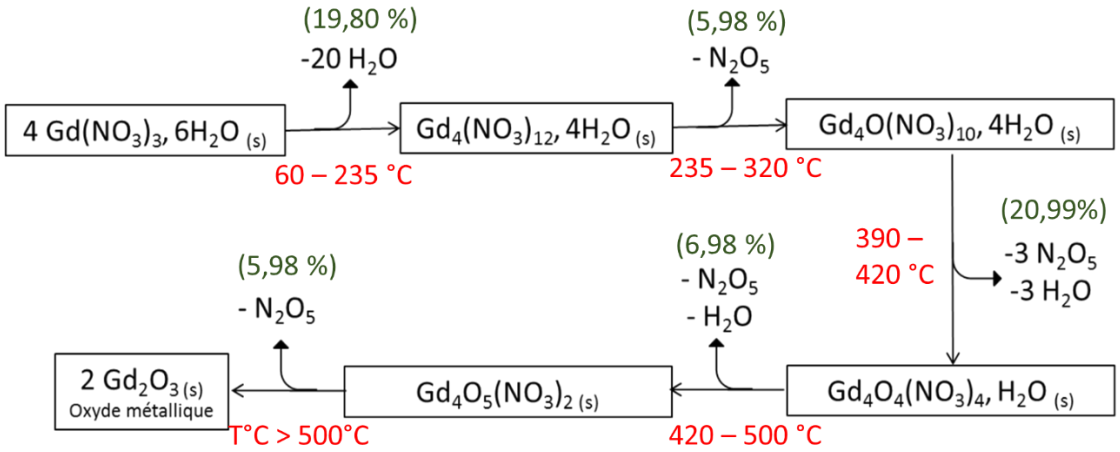


Figure 15: Schéma réactionnel d'une décomposition thermique selon P. Melnikov *et al.* [41]

La dénitration du nitrate de gadolinium selon le mécanisme proposé par P. Melnikov *et al.* et admis dans la littérature est représentatif de l'évolution des mécanismes proposés pour la décomposition des nitrates de lanthanides sans changement de degré d'oxydation.

Ces travaux reportent également la synthèse d'oxyde de cérium par SCS à partir du nitrate de cérium. Celle-ci implique l'oxydation du cérium(III) en cérium(IV) durant le traitement thermique. Les premières études menées par C.A. Strydom et C.P.J. Van Vuuren [47] en 1987 mettent en évidence une étape de déshydratation jusqu'à obtenir $Ce(NO_3)_3$ anhydre à 230°C puis une seule étape de décomposition entre 230 et 360°C (**Figure 16**).

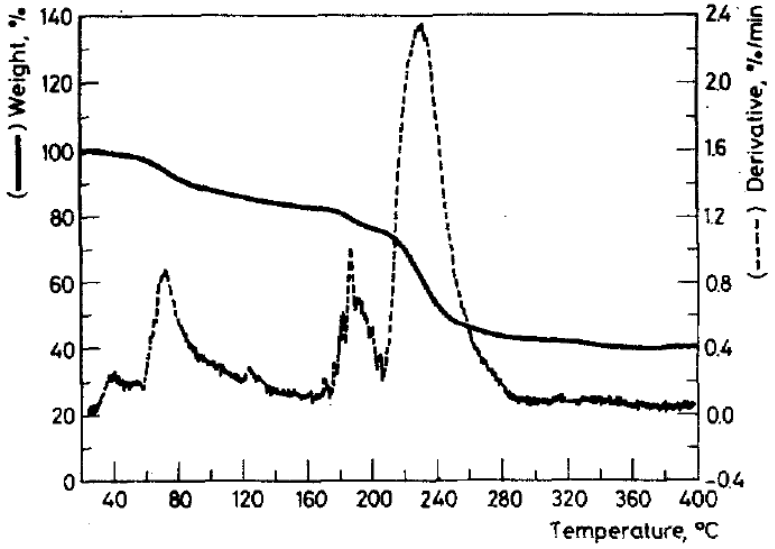


Figure 16: Analyses thermogravimétriques, TG et DSC, de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ sous argon (50 $cm^3 \cdot min^{-1}$) à 3°C·min^{-1}

L'oxyde de cérium est obtenu pour des températures plus faibles que pour le nitrate de néodyme ou de gadolinium. En effet, pour des lanthanides(III) sans changement de degré d'oxydation, la température d'obtention de l'oxyde est supérieure à 700°C tandis que pour le cérium, l'oxyde est obtenu à une température maximale de 400°C.

Plus récemment, les études de T.-H. Kim *et al.* en 2016 sur du nitrate de cérium hexahydraté ont également montré la possibilité d'obtenir une phase CeO_2 [50]. La perte de masse totale de 60% correspond au passage du nitrate hydraté à l'oxyde. Aucun dispositif de détection de gaz n'a été mis en place lors de cette étude, ce qui ne permet pas d'affiner la connaissance des sous-produits gazeux émis lors de la décomposition.

II.2) Décomposition thermique des nitrates d'actinides

II. 2. A) Dénitration thermique du nitrate d'uranyle

Sept étapes sont considérées dans le mécanisme de dénitration thermique du nitrate d'uranyle sous air proposé par R.D. Kozlova *et al.* [51].

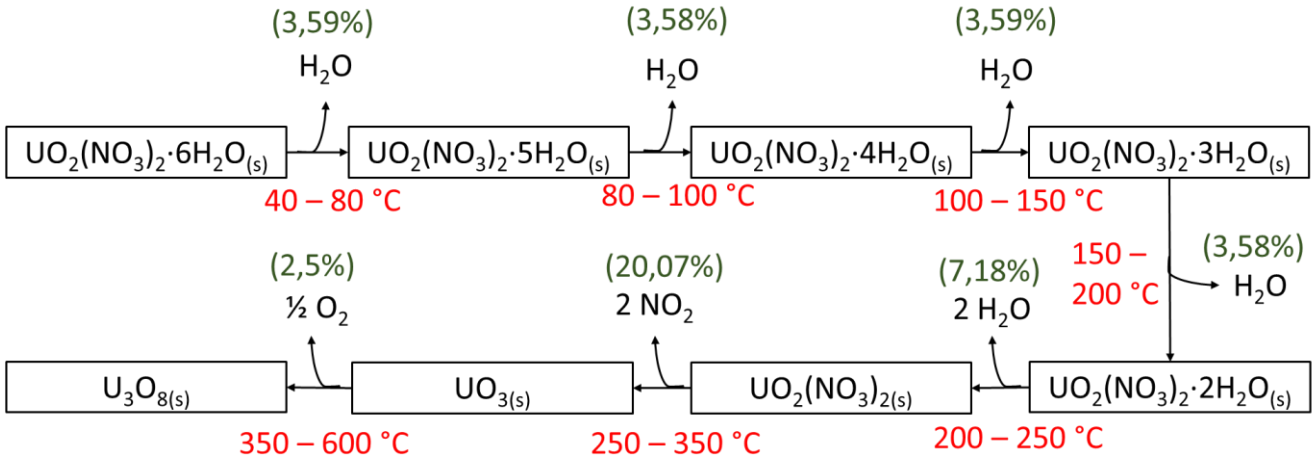


Figure 17 : Schéma réactionnel de la dénitration thermique du nitrate d'uranyle hexahydraté selon R.D. Kozlova *et al.*, les pertes de masse théoriques sont reportées en vert [51]

Ces résultats ont été confirmés par l'étude de la dénitration thermique sous air du nitrate d'uranyle menée par J. Monnier en DRX-HT [52] (**Figure 18**).

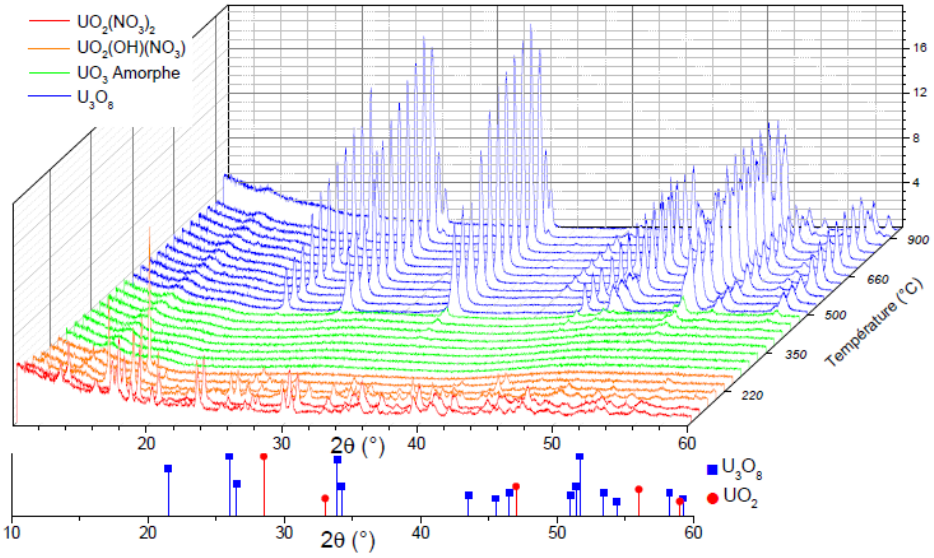


Figure 18 : Thermodiffractogrammes du précurseur nitrate d'uranyle sous air entre 25 et 900°C (un scan tous les 20°C entre 25 et 750°C et un scan à 900°C (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089 ;$UO_2(OH)(NO_3)$ – JCPDS n° 00-029-1599 ; $UO_2(NO_3)_2$ – JCPDS n° 01-072-2333) d'après [52]

Sur la base de l'étude de diffraction, les différentes étapes de la dénitration thermique du nitrate d'uranyle peuvent donc être regroupées en trois phases :

- Déshydratation du nitrate d'uranyle hydraté ;
- Décomposition des nitrates et obtention d'un oxyde UO_3 amorphe vers 250°;
- Réduction de l'oxyde UO_3 en U_3O_8 sous air à partir de 500°C.

Cette méthode ne permet pas d'obtenir directement une phase UO_{2+x} sans étape supplémentaire. De plus, il s'agit d'un phénomène endothermique qui impose un traitement thermique jusqu'à 500°C minimum.

II. 2. B) Nitrate de plutonyle

Le Pu(VI) est faiblement complexé en milieu nitrique [53], le cation $PuO_2(NO_3)^+$ est majoritaire tandis que $PuO_2(NO_3)_2$ est présent en quantité négligeable, y compris dans des milieux très concentrés en acide nitrique.

- **Obtention de sels de nitrates de Pu(VI)**

Bien qu'il ait été possible d'obtenir plusieurs composés solides [54], il reste assez difficile d'isoler des cristaux stables de nitrate de plutonyle.

Le **Tableau 1** rassemble les méthodes expérimentées dans la littérature afin de synthétiser des composés solides ainsi que les résultats obtenus.

Tableau 1 : Revue des sels de nitrates de plutonyle présentés dans la littérature

Méthodes	Composé obtenu	Référence
Evaporation d'une solution de Pu(VI) nitrique au-dessus de P_2O_5	$PuO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	[53]
Evaporation d'une solution de Pu(VI) nitrique [HNO_3] = 1M sous air statique		
Chauffage 4h à 150°C de $PuO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$PuO_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	[54]
Chauffage 24h à 100°C de $PuO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		
Chauffage 10h à 130°C de $PuO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$PuO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	[54]
Evaporation lente d'une solution de Pu(VI) nitrique [HNO_3] = 14M sous lampe chauffante		
Evaporation d'une solution de Pu(VI) nitrique [HNO_3] = 1M	Monocristaux de $[PuO_2(NO_3)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$	[53]
Chauffage 4h à 150°C de $PuO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$PuO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	[54]
Cristallisation d'une solution de Pu(VI) dans l'acide nitrique fumant (21 $mol \cdot L^{-1}$)		
Chauffage 50h à 150°C de $PuO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$PuO_2(NO_3)_2$	[54]
Evaporation sous vide d'une solution nitrique de Pu(VI)		

La structure du composé hexahydraté a été résolue en 2012, en obtenant des cristaux hygroscopiques [54]. Cette structure est isomorphe à celle du nitrate d'uranyle hexahydraté [55] (groupe d'espace $Cmc2_1$ [56]).

L'obtention de monocristaux de $[PuO_2(NO_3)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ a permis de résoudre la structure de ce composé, qui est isotype au nitrate d'uranyle trihydraté et cristallise selon la structure $P\bar{1}$. Deux molécules d'eau sont présentes dans la maille (**Figure 19**) [53].

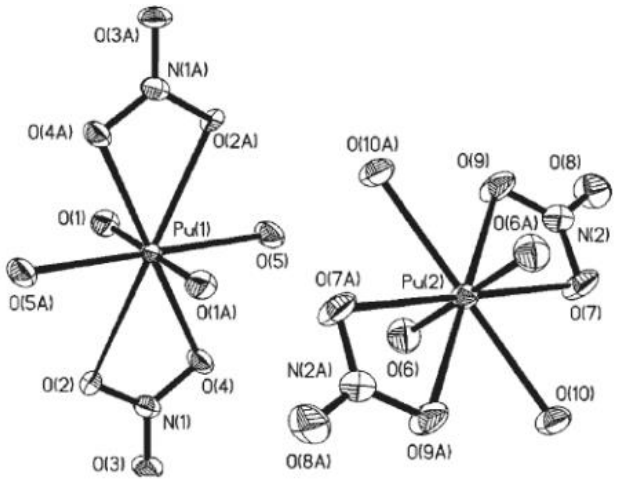


Figure 19 : Représentation des deux molécules de la maille de $[PuO_2(NO_3)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ sans représentation des molécules d'eau de cristallisation [53]

- **Décomposition thermique du nitrate de plutonyle**

La dénitration thermique du nitrate de plutonyle a fait l'objet de peu d'études. G.H. Moulton étudie pour la première fois la décomposition thermique d'un composé $PuO_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ sans déterminer son état d'hydratation au départ en pesant successivement les réactifs durant le chauffage (**Figure 20**) [57]. On remarque la formation de PuO_2 dès 230°C sans observer de palier lié à un éventuel intermédiaire $PuO_2(NO_3)_2$ anhydre. En revanche, le ralentissement de la perte de masse autour de 190-210°C pourrait être attribué au passage par un hydroxonitrate, par analogie avec le nitrate d'uranyle.

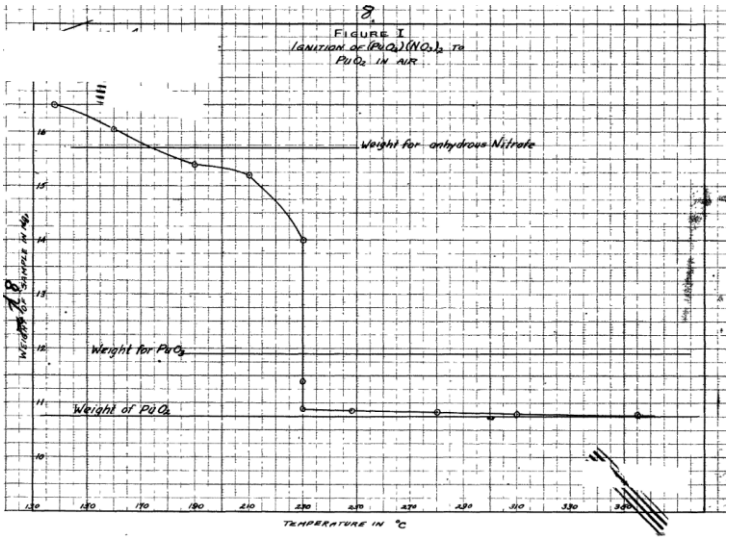


Figure 20 : Analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique du nitrate de plutonyle [57]

II. 2. C) Nitrate de plutonium

- **Complexation en solution nitrique**

Le plutonium(IV) en solution nitrique peut être oxydé par les nitrates présents en solution ainsi que par leurs produits de décomposition [54]. De plus, lors d'un chauffage, l'oxydation est d'autant plus rapide que la concentration en HNO_3 est faible. Par exemple, la différence est très sensible en comparant les vitesses d'oxydation entre une solution à 0,5 M et une solution à 2 M [58]. Ce phénomène peut être expliqué par la complexation par les nitrates qui ralentissent l'oxydation.

- **Obtention de sels de nitrate de plutonium**

Le **Tableau 2** répertorie les différents composés solides de nitrates de plutonium décrits dans la littérature ainsi que leurs méthodes d'obtention. Par chauffage lent d'une solution de nitrate de plutonium(IV) ($1\ mol \cdot L^{-1} \leq [HNO_3] \leq 4\ mol \cdot L^{-1}$), J.L. Drummond a obtenu des cristaux très faiblement cristallisés de $Pu(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ [59]. La structure n'a pas été résolue mais elle est supposée isomorphe au $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$.

Tableau 2 : Revue des sels de nitrates de plutonium présentés dans la littérature

Méthodes	Composé obtenu	Référence
Evaporation d'une solution nitrique concentrée en Pu(IV)	$Pu(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$	[59]
Evaporation à chaud d'une solution nitrique de Pu(IV) ($1<[HNO_3]<4M$) puis chauffage doux		
Evaporation sous vide (1Torr) d'une solution de nitrate de Pu(IV) $[HNO_3] = 8M$	$Pu(NO_3)_4 \cdot 3H_2O$	[54]
Chauffage 24h à 100°C de $PuO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		
Addition goutte à goutte d'acide nitrique 10M sur une solution de nitrate de Pu(IV) dans un dessiccateur à vide, séchage du solide sur KOH	$Pu(NO_3)_4$ amorphe	[54]

- **Décomposition thermique des nitrates de plutonium(IV)**

Le nitrate de plutonium a fait l'objet de plusieurs études thermogravimétriques (**Tableau 3**). Plusieurs auteurs ont proposé le même mécanisme [59]–[62], répertorié dans le **Tableau 4**.

Tableau 3 : Revues des différentes études de la décomposition du nitrate de plutonium

Référence	Composé de départ	Conditions opératoires
[59]	$Pu(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$	Sous air, rampe non précisée
[60]	$Pu(NO_3)_4 \cdot 3H_2O$	Sous air, $2°C \cdot min^{-1}$
[61]	Plusieurs compositions de $Pu(NO_3)_4 \cdot 1{,}32H_2O$ à $Pu(NO_3)_4 \cdot 2{,}68H2O$	Sous air, $1{,}7°C \cdot min^{-1}$
[62]	$Pu(NO_3)_4 \cdot 3H_2O$	Sous air, $2°C \cdot min^{-1}$

Tableau 4 : Etapes identifiées par ATG de la décomposition du nitrate de plutonium

Température (°C)	Mécanisme
40 [59] 60 [61]	Début de la décomposition
150-220 [59] 205-215 [61] 150-190 [62]	Obtention de $PuO_2(NO_3)_2$
265-295 [59] [61], [62]	Obtention de l'oxyde PuO_2
675-805 [61]	*PuO_2 stœchiométrique*
→1250 [61]	*Réduction en $PuO_{1.989}$ (selon perte de masse)*

***** Seule l'étude [61] a étudié la décomposition à T > 600°C

S'il apparaît difficile de synthétiser des sels de nitrate de plutonium ou plutonyle solide, la dénitration thermique de ces composés intervient à une température relativement basse ; il est possible d'obtenir un oxyde PuO_2 avant 300°C.

Conclusion sur la conversion de nitrates métalliques

La dénitration thermique est un phénomène qui peut permettre de convertir des nitrates en oxydes mais c'est un phénomène endothermique qui nécessite un important apport de chaleur. Le modèle proposé au début du XXème siècle, à savoir déshydratation complète suivie du passage par un oxynitrate [5] [6], est progressivement remis en cause pour des mécanismes plus spécifiques [7] [8] [16] [64]. Il a été établi que les nitrates sont dégradés avant la déshydration complète aussi bien pour les métaux de transition [63] que pour les lanthanides [48]. Le mécanisme de la réaction est plus complexe qu'une simple dégradation des groupes nitrates et de récents travaux ont mis en évidence des nouveaux intermédiaires de décomposition. La connaissance de ces étapes peut aider à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la SCS.

III) Application de la SCS pour la synthèse d'oxydes de lanthanides ou d'actinides

III.1) Synthèse d'oxydes de gadolinium par combustion en solution

Les travaux préliminaires de cette thèse ont été menés sur la synthèse d'oxyde de gadolinium. Le gadolinium apparait dans de nombreuses études sur la synthèse d'oxydes mixtes par combustion en solution. Cependant, il existe peu d'études sur la conversion de nitrate de gadolinium en oxyde seul. Le gadolinium forme un sesquioxyde Gd_3O_2 à partir du nitrate de gadolinium $Gd(NO_3)_3$, il ne change donc pas de degré d'oxydation durant la dénitration en restant au degré d'oxydation (+III) ce qui permet d'étudier la SCS en s'affranchissant de ce paramètre.

III. 1. A) Influence du combustible

Il est possible de trouver dans la littérature des essais de SCS d'oxydes de gadolinium grâce à des acides aminés, de l'acide citrique ou encore de l'urée [38], [52]. Parmi ces études, les travaux menés par A. Sinha [40] sur la conversion du nitrate en oxyde se sont concentrés sur l'utilisation d'urée, de glycine et β-alanine. Dans les conditions stœchiométriques, la synthèse conduit à un composé amorphe dans le cas de l'urée tandis qu'un oxyde cristallin est obtenu avec la glycine et la β-alanine après combustion (**Figure 21**).

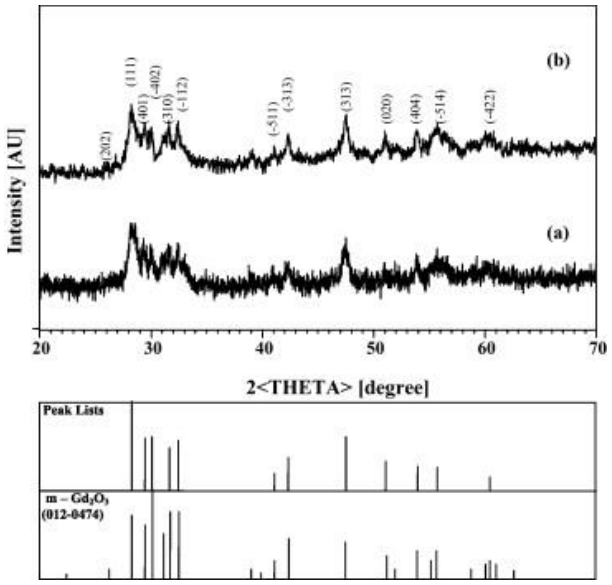


Figure 21 : Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues par A. Sinha par SCS avec a) glycine et b) β-alanine [40]

A priori, l'urée ne semble pas être un combustible approprié pour la synthèse d'oxyde de gadolinium à richesse 1. Ceci est également observé lors d'une étude menée par J. Monnier [52]. Les analyses ATG et ATD sur le gel formé par le nitrate de gadolinium et l'urée sont semblables à celles de la décomposition thermique du nitrate de gadolinium et ne présentent pas de caractéristiques de la SCS, à savoir la mise en évidence d'une étape d'ignition caractérisée par une importante perte de masse instantanée. Les matériaux obtenus en four par SCS à 300°C ont été identifiés par J. Monnier comme des oxynitrates $GdONO_3$, un intermédiaire de transition dans la dénitration. Comme dans le cas de la dénitration thermique simple, la conversion n'est donc

pas complète à 300°C. Afin d'obtenir un oxyde Gd_2O_3 par combustion avec de l'urée, il semble nécessaire d'augmenter la température du traitement thermique, comme dans une étude menée par T. Takeda *et al.* où les gels contenant de l'urée ont été chauffés à une température supérieure à ceux contenant de la glycine (500°C pour l'urée contre 350°C pour la glycine) afin d'obtenir la phase monoclinique [65].

A contrario, les études de A. Sinha [40] et de J. Monnier [52] ont montré la possibilité d'obtenir des oxydes de gadolinium par SCS grâce à la glycine à une température inférieure à 300°C. A richesse 1, J. Monnier a montré qu'il était possible d'obtenir un oxyde de gadolinium monoclinique après traitement thermique en four à 300°C. L'addition de glycine à la solution de précurseur permet de déclencher l'ignition et de convertir le nitrate de gadolinium.

Ces quelques exemples permettent de mettre en évidence l'importance du choix du combustible pour cette réaction. En effet, si l'urée associée au nitrate d'aluminium a permis la découverte de la SCS, celle-ci ne semble pas être en mesure de déclencher l'ignition d'un mélange urée-nitrate de gadolinium. D'autres combustibles plus appropriés ont été mis en évidence par la suite (glycine, acide citrique). Dans cette étude, la glycine et l'acide citrique sont les deux combustibles de référence pour la synthèse d'oxydes de gadolinium.

III. 1. B) Influence de la richesse du mélange

Afin de calculer la quantité de combustible nécessaire à la réaction, J. Monnier s'est basé sur les équilibres suivants [52]:

Glycine :

$$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + \frac{5}{3}\phi NH_2CH_2CO_2H + \frac{15}{4}(\phi - 1)O_2 \rightarrow \frac{1}{2}Gd_2O_3 + \frac{10}{3}\phi CO_2 + \left(\frac{25}{6}\phi + 6\right)H_2O + (\frac{5}{6}\phi + \frac{3}{2})N_2$$

Équation 6

Acide citrique :

$$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + \frac{5}{6}\phi C_6O_7H_8 + \frac{15}{4}(\phi - 1)O_2 \rightarrow \frac{1}{2}Gd_2O_3 + 5\,\phi CO_2 + \left(\frac{10}{3}\phi + 6\right)H_2O + \frac{3}{2}N_2$$

Équation 7

Ceux-ci sont basés sur le calcul des conditions stœchiométriques proposé par S.R. Jain [66]. Ils font intervenir le coefficient ϕ qui représente la richesse du mélange oxydo-réducteur. Lorsque la richesse du mélange est égale à 1, le mélange est considéré comme stœchiométrique. Une richesse inférieure à 1 désigne un mélange déficient en combustible et une richesse supérieure à 1 désigne un mélange sur-stœchiométrique. Le calcul détaillé de la richesse est évoqué dans le **Chapitre 2** « La Synthèse par combustion : aspects théoriques et techniques expérimentales ».

Dans son étude sur l'acide citrique, J. Monnier a obtenu des oxydes après une réaction de SCS pour des richesses comprises entre 0,3 et 1. Néanmoins, la phase obtenue est différente : la phase cristalline cubique a été obtenue pour des richesses supérieures à 0,6 tandis que pour les richesses

de 0,5 et 0,6 une poudre blanche d'oxydes monocliniques (**Figure 22**). De plus, les oxydes monocliniques présentent les plus faibles teneurs résiduelles en carbone. Une étape supplémentaire de calcination à 550°C est nécessaire pour améliorer la cristallinité des matériaux obtenus et dégrader le carbone et l'azote résiduels (**Figure 22**).

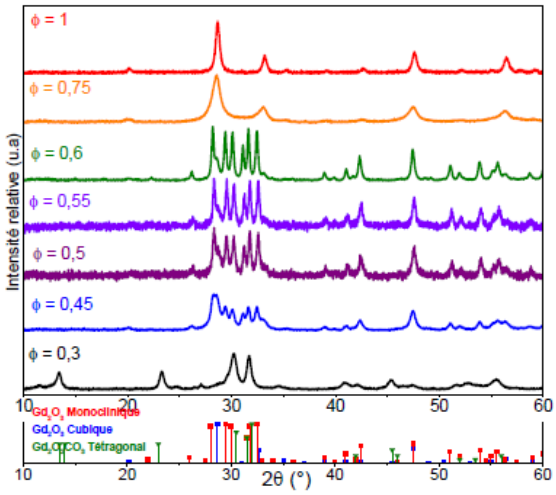


Figure 22 : Diffractogrammes des matériaux Gd/acide citrique obtenus par J. Monnier en four à 300 °C puis post traitement à 550 °C en fonction de la richesse ϕ [52] (Réf. Gd_3O_2 Cubique JCPDS 043-1014 Réf. Gd_3O_2 Monoclinique JCPDS 043-1015)

Dans le cas de la glycine, selon J. Monnier, il est possible d'obtenir des oxydes monocliniques de gadolinium pour une richesse comprise entre 0,8 et 1,2 (**Figure 23**). Les teneurs en azote et carbone résiduels des poudres sont minimales pour la richesse 1. Pour une richesse inférieure à 0,5, il n'y a pas d'ignition et le composé obtenu est amorphe, les nitrates sont en large excès.

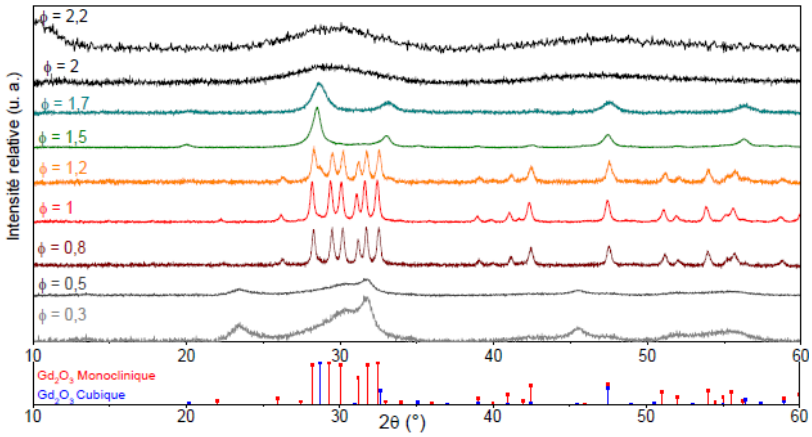


Figure 23 : Diffractogrammes des matériaux Gd/glycine obtenus par J. Monnier en four à 300 °C en fonction de la richesse ϕ [52] (Réf. Gd_3O_2 Cubique JCPDS 043-1014 Réf. Gd_3O_2 Monoclinique JCPDS 043-1015)

Les résultats obtenus en faisant varier la richesse du mélange mettent en évidence l'influence de la richesse du mélange sur la combustion. Ils confirment l'existence d'une richesse optimale pour la réaction où la température atteinte par la réaction exothermique est maximale. et permet d'atteindre la transition de phase cubique à monoclinique. Dans le cas de la glycine, la combustion est optimale lorsque ϕ = 1. Dans le cas de l'acide citrique, les conditions, favorisant

la phase monoclinique et la teneur carbone la plus faible sont sous-stœchiométriques. Ces deux exemples montrent que la richesse optimale n'est pas toujours la richesse 1.

III. 1. C) Mélange de combustible

Une étude systématique sur la synthèse d'oxydes mixtes $(Gd,Al)O_3$ a été menée par A. Sinha [40] avec de l'urée, de la glycine, de la béta-alanine ou un mélange de deux de ces combustibles. L'étude paramétrique sur les nitrates seuls a permis de déterminer que l'urée et la glycine sont respectivement les combustibles les plus appropriés pour la conversion du nitrate d'aluminium et du nitrate de gadolinium ; le mélange de combustibles urée-glycine a été donc envisagé pour la synthèse d'oxyde mixte aluminium-gadolinium.

Tableau 5 : Résultats des combustions menées par A. Sinha [40]

Metal nitrate(s)	Fuel(s)	Combustion reaction	Phase analysis by XRD	Remarks
$Gd(NO_3)_3$	Urea	No Combustion	Amorphous	White colored powder
	Glycine	Flame combustion	m-Gd_2O_3	Phase formation after combustion
	β-Alanine	Violent flame combustion	m-Gd_2O_3	Phase formation after combustion
	Urea	Flame combustion	α-Al_2O_3	Phase formation after combustion
$Al(NO_3)_3$	Glycine	Sluggish Combustion	Amorphous	Brown colored powder
	β-Alanine	Sluggish Combustion	Amorphous	Brown colored powder
	Urea	No combustion	Amorphous	White colored powder
$Gd(NO_3)_3 + Al(NO_3)_3$	Glycine	Sluggish Combustion	Amorphous	Brown colored powder
	β-Alanine	Sluggish Combustion	Amorphous	Brown colored powder
$Gd(NO_3)_3 + Al(NO_3)_3$	Urea + glycine	Flame combustion	$GdAlO_3$	Phase formation after combustion
	Urea + β-alanine	Flame combustion	$GdAlO_3$	Phase formation after combustion

Les quantités de combustibles stœchiométriques pour les synthèses d'oxydes simples ont été calculées grâce à la méthode des valences réduites proposées par S.R. Jain [66]. Pour les oxydes mixtes avec mélange de combustible, la quantité stœchiométrique de chaque combustible a été calculée en se basant sur la quantité du précurseur approprié pris seul. Les précurseurs sont ensuite mélangés en ratio molaire 50:50 avant la synthèse. Les deux mélanges envisagés par A. Sinha ont permis d'obtenir une ignition et un oxyde mixte $(Gd,Al)O_3$. Le mélange de combustible semble être une méthode prometteuse lors de la synthèse d'oxyde mixte puisqu'elle permet d'utiliser le combustible le plus approprié pour chaque précurseur du mélange.

Conclusion sur la synthèse d'oxydes de gadolinium

En conclusion, la conversion de nitrate de gadolinium en oxyde de gadolinium est possible par SCS. Le choix d'un combustible approprié est nécessaire pour une conversion complète. L'obtention d'une phase monoclinique est rendue possible par l'exothermicité de l'ignition dans des conditions de richesse et une rampe de températures appropriées. En effet, avec une température consigne de 300°C, la SCS permet de dépasser la température de transition de cubique à monoclinique (1200°C). Dans ce travail, le mélange de gadolinium a été testé afin d'optimiser la conversion du nitrate de gadolinium.

III.2) Synthèse d'oxydes de cérium par combustion en solution

III. 2. A) Influence du choix du combustible

La première étude portant sur la synthèse d'oxydes de cérium par combustion s'est intéressée à une grande variété de combustibles [67] : carbohydrazine, oxalyl dihydroxide, tetraformal trisazine et urée. Les précurseurs ont été mélangés de manière à s'assurer des conditions stœchiométriques du mélange (ϕ = 1). Il est très important de noter que dans cette étude, le précurseur métallique est le nitrate de cérium et d'ammonium. Le pouvoir oxydant du contre-ion est également pris en compte dans le calcul des conditions stœchiométriques (**Chapitre 2**). M. Sekar a ainsi comparé des oxydes obtenus par décomposition thermique de sels de cérium contenant des anions oxydants ($Ce_2(C_2O_4)_3{\cdot}9H_2O$, $Ce_2(C_2O_4)_3{\cdot}3N_2H_4{\cdot}11H_2O$, $Ce(N_2H_3COO)_3{\cdot}3H_2O$ et $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$) et les oxydes obtenus par combustion. Ces derniers présentent une surface spécifique plus importante ainsi qu'une taille de particules plus faible, ce qui est attribué à la rapidité de l'ignition ainsi qu'au relâchement de gaz durant la combustion. Le choix du combustible a permis d'augmenter la surface spécifique ainsi que de contrôler la taille des agglomérats en réduisant la dispersion de leur taille [67].

En 2008, S. T. Mukherjee *et al.* relient le choix du combustible, les caractéristiques de la poudre et son aptitude au frittage [68]. Les résultats obtenus avec une grande variété de combustibles utilisés à richesse stœchiométrique (ϕ = 1) ont été comparés (arginine, acide aspartique, acide glutamique, phénylalanine, tryptophane, et valine). Ces combustibles sont issus de la substitution d'un groupement méthyle présent dans la glycine par différents groupements chimiques afin d'obtenir des acides aminés acides, basiques ou neutres. Les résultats ont été comparés aux résultats de la combustion du nitrate de cérium en présence de diméthyl-urée. Les poudres obtenues par combustion du nitrate de cérium hexahydraté $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ ont été calcinées à 600°C afin de dégrader les éventuels résidus organiques avant leur caractérisation par diffraction des rayons X. Les poudres préparées possèdent une surface spécifique comprise en 8 et 28 $m^2{\cdot}g^{-1}$ pour les acides aminés contre 40 $m^2{\cdot}g^{-1}$ pour l'urée et une taille de cristallites comprise entre 18 et 25 nm. Deux hypothèses ont été évoquées afin d'évoquer les différences entre les poudres obtenues, notamment sur les tailles de cristallites : la génération de chaleur durant la combustion et le relâchement de gaz. Le nombre de moles de gaz relâchées étant égal pour tous les combustibles évoqués, les différences observées sont alors associées à la température atteinte lors de l'ignition, fortement influencée par la nature du combustible. Celles-ci ont été mesurées durant la combustion et varient entre 1170°C (urée) et 1800°C selon la stabilité des liaisons chimiques formées entre les nitrates et le combustible, les liaisons les plus stables relâchant davantage d'énergie lors de la décomposition. Les combustibles substitués avec un groupement acide apparaissent comme de meilleurs combustibles pour la synthèse d'oxydes de cérium de taille nanométrique.

III. 2. B) Influence de la richesse

Les études évoquées précédemment ont toutes été menées dans les conditions stœchiométriques, c'est-à-dire à richesse 1 en se basant sur les caractéristiques oxydo-réductrices du combustible et du précurseur oxydant. En 2001, R.D. Purohit *et al.* proposent d'étudier l'influence de la quantité de combustible (dans ce cas la glycine) sur la SCS d'oxydes de cérium en se basant sur le bilan suivant [69]:

$$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + \frac{5}{3}\phi NH_2CH_2CO_2H + \frac{7}{2}(\phi - 1)O_2 \rightarrow CeO_2 + \frac{10}{3}\phi CO_2 + \left(\frac{25}{6}\phi + 6\right)H_2O + \left(\frac{5}{6}\phi + \frac{3}{2}\right)N_2$$

Équation 8

Les températures adiabatiques de flamme de la réaction ont été calculées selon le bilan proposé (**Équation 8**) en considérant que l'intégralité de la glycine réagit selon le bilan proposé. Celle-ci augmente donc avec la richesse du mélange.

La taille de cristallites des oxydes obtenus augmente avec la teneur initiale en glycine de 10 à 24 nm pour le mélange riche en combustible tandis que la surface spécifique des poudres décroît avec la richesse de 75 à 38 $m^{2}.g^{-1}$. Du point de vue du frittage, la poudre obtenue avec le mélange déficient en combustible possède les caractéristiques les plus appropriées au frittage.

Deux autres études rapportent la synthèse d'un oxyde CeO_2 par SCS en utilisant la glycine, sans étape de calcination supplémentaire de la poudre après la combustion (**Tableau 6**). Les paramètres de maille des oxydes obtenus par SCS sont supérieurs au paramètre de maille théorique de l'oxyde CeO_2 (a = 5,4104 Å [70]). Ce phénomène pourrait être expliqué par la faible taille des cristallites des oxydes formés par SCS, l'influence de la taille des cristallites sur le paramètre de maille ayant déjà été étudiée par le passé [71] (**Figure 24**).

Tableau 6 : Caractéristiques des oxydes CeO_2 obtenus par SCS avec la glycine

Auteur	Mode de chauffage	Richesse	Paramètre de maille de l'oxyde obtenu (Å)	Référence
G. Peter Soldani	Plaque chauffante	0,54	5,414(2)	[39]
J. Monnier	Four tubulaire	1,0	5,417(1)	[52]

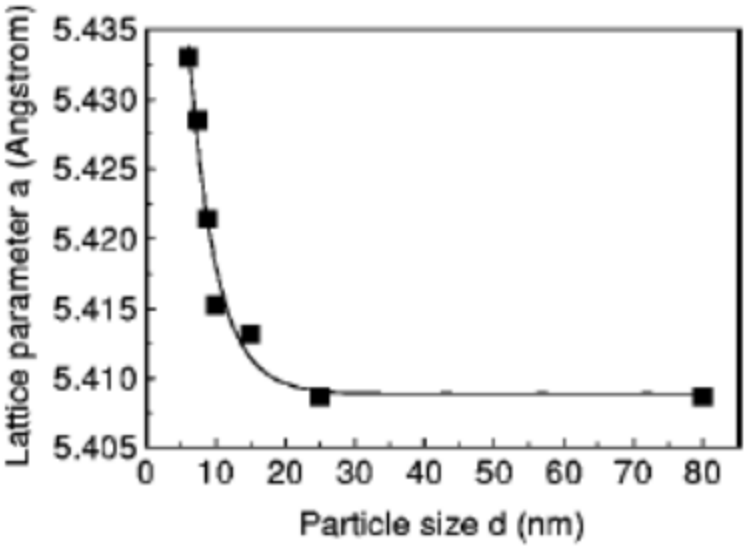


Figure 24 : Influence de la taille des cristallites des oxydes CeO_2 sur le paramètre de maille [71]

Conclusion sur la synthèse d'oxydes de cérium

La synthèse d'oxyde de cérium CeO_2 à partir du nitrate de cérium hexahydraté est reportée dans la littérature grâce à une variété de combustibles, en particulier des acides aminés. Le choix du combustible a un impact important sur les caractéristiques des poudres obtenues, notamment la taille des cristallites et la surface spécifique de la poudre. Les études sur la richesse du mélange montrent également l'importance de l'étude de la quantité de combustible afin de se placer dans les conditions les plus favorables. Les oxydes obtenus sont en général de dimension nanométrique, ce qui affecte leurs caractéristiques cristallographiques, notamment leur paramètre de maille.

III.3) Application de la SCS au nitrate d'uranyle

III. 3. A) Généralités sur les oxydes d'uranium

L'uranium possède la particularité de posséder plusieurs états d'oxydation en fonction des conditions redox du milieu, ce qui rend l'étude de la dénitration du nitrate d'uranyle plus complexe. En phase solide, les oxydes d'uranium peuvent stabiliser les degrés d'oxydation IV, V et/ou VI au sein d'un même composé défini dépendant de la température et des conditions redox (**Figure 25**).

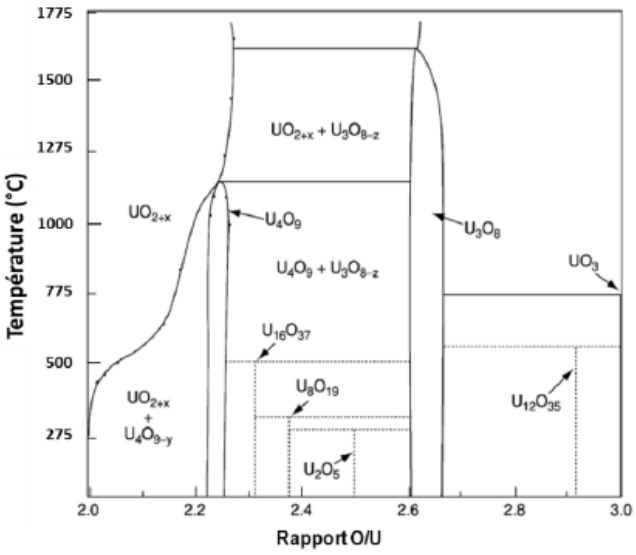


Figure 25 : Diagramme de phase U-O en fonction de la température et du rapport O/M [72]

L'oxyde d'uranium stœchiométrique UO_2 possède une structure cubique de type fluorine. Il peut être sur-stœchiométrique en oxygène, soit UO_{2+x}. En raison de la différence d'électronégativité entre les deux atomes, la présence d'oxygène sur-stœchiométrique se traduit par une contraction de la maille cristalline, selon [73], [74] :

$$a_{(UO_{2+x})} = 5{,}470 - 0{,}112x \qquad \text{Équation 9}$$

L'oxydation de la phase UO_2 peut être décrite en deux étapes [75], [76]. Tout d'abord, l'incorporation d'oxygène interstitiel dans la maille cubique forme U_4O_9 et/ou U_3O_7 ; selon S. Aronson [77] ces deux phases pouvant coexister en mélange. Cette étape est caractérisée par une diminution du paramètre de maille de $UO_{2,00}$ [73] à $UO_{2,25}$ et du volume de maille de 163,781 $Å^3$ pour $UO_{2,00}$ [73] à 161,0 $Å^3$ pour une composition proche de $UO_{2,25}$ [78], [79]. Ce phénomène est dû à l'incorporation d'oxygène dans la maille cubique qui entraîne une contraction de celle-ci. Les atomes d'oxygène additionnels sont présents sous forme de clusters centrés sur les sites inoccupés suivant la forme (α, β ou γ). Le caractère non-stœchiométrique de l'oxyde U_4O_9 est attribué à l'existence d'un gradient de concentration en oxygène [75]. La limite de la sur-stœchiométrie en oxygène dans la phase fluorine est x = 0,25. Suivant la température, le composé $UO_{2,25}$ soit U_4O_9 est indexé selon la phase R3c ou I-43d. Néanmoins, l'obtention d'une phase UO_{2+x} avec x supérieur à 0,25 (0,24 à 0,5) a été reportée dans la littérature dans le cadre de l'oxydation de particules ultra-fines d'$UO_{2,00}$ sous air à température ambiante [75], [80]. Les similitudes entre les diffractogrammes des rayons X des composés UO_{2+x} et U_4O_9 ne permettent pas une identification de ces phases sur les diffractomètres de laboratoire.

Des travaux plus récents, notamment ceux de G, Rousseau *et al.* ont permis de clarifier la transition entre les phases UO_{2+x}, U_4O_9 et U_3O_7 [81]. La transition entre UO_{2+x} et U_4O_9 est contrôlée par la diffusion de matière [75]. L'oxyde U_3O_7 existe sous deux formes différenciés par leur ratio c/a: la forme α-U_3O_7 formée à basse température (<200°C [75]) et la phase β-U_3O_7 formée à haute température.

Lors d'une oxydation plus avancée, une transition vers la phase U_3O_8 est observée. Celle-ci n'est possible qu'à partir de la phase β-U_3O_7 et est contrôlée par des phénomènes de nucléation et de croissance de grains [81]. La phase U_3O_8 cristallise dans une structure différente des phases précédentes, elle présente une structure orthorhombique du groupe C2mm jusqu'à 210 °C puis se transforme en une autre forme orthorhombique Cmcm [82], [82].

Le but de la mise en œuvre de la SCS sur du nitrate d'uranium dans cette thèse est d'obtenir la phase cristalline UO_{2+x}. Une attention particulière aux conditions redox et aux températures du milieu est donc portée lors de la conversion.

III. 3. B) Mécanisme de la SCS d'oxydes d'uranium

Durant son étude en 2021, J.M. Roach *et al.* ont observé l'ignition de la réaction entre le nitrate d'uranyle et la glycine sur plaque chauffante à un ratio glycine/nitrate d'uranyle R = 1,33 soit une richesse ϕ = 1,20 [37]. Les images obtenues montrent que la réaction se propage en moins d'une seconde dans le mélange. Une poudre noire est obtenue au bout de dix secondes à partir de l'ignition. Elle est identifiée en DRX comme étant un oxyde UO_{2+x}.

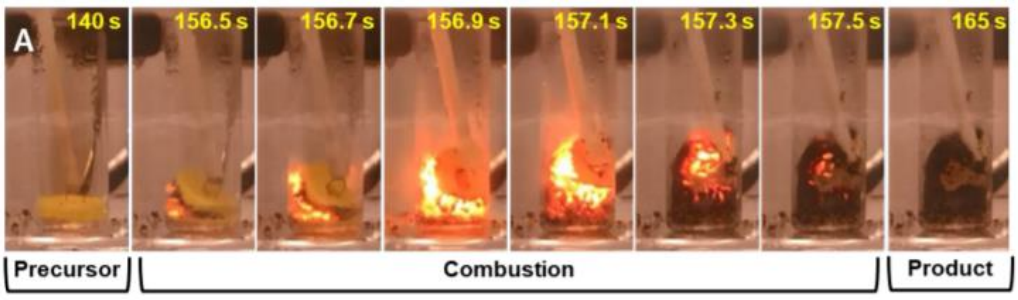


Figure 26 : Images de la combustion en solution de nitrate d'uranyle grâce à la glycine, ratio glycine/nitrate R = 1,33 ϕ = 1,20 [37]

Afin de déterminer les gaz émis durant la combustion, D. Sanjay Kumar *et al.* ont réalisé en 2018 une étude thermogravimétrique couplée DSC sous O_2 de la réaction SCS entre le nitrate d'uranyle et l'acide citrique à un ratio acide citrique/nitrate d'uranyle R = 0,25 soit une richesse ϕ = 0,45 (**Chapitre 2**) couplée à des analyses en spectrométrie de masse (MS) [83] (**Figure 27**).

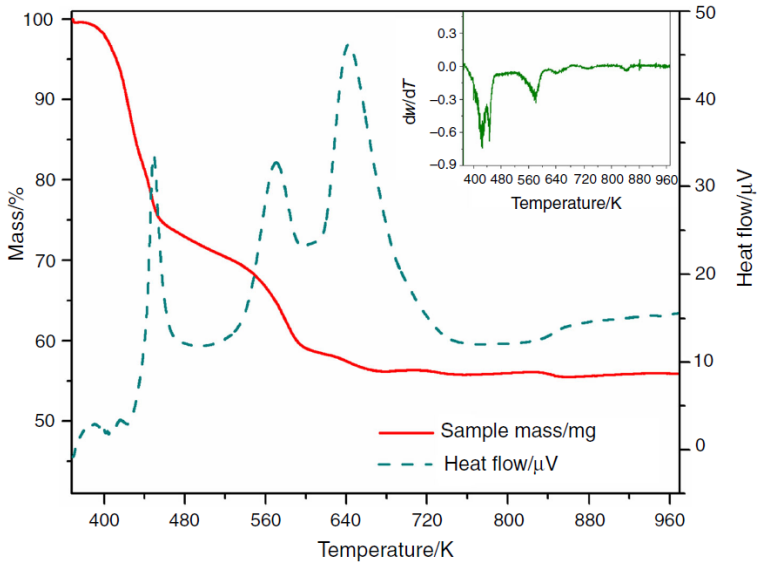


Figure 27 : Analyses ATG (en rouge) et ATD (en pointillés bleu) du gel nitrate d'uranyle-acide citrique à 10°C·min^{-1} sous O_2

Les deux pertes de masses principales sur le signal TG en **Figure 27** à 120°C (25%) et 280°C (15%) sont attribuées à la combustion avec l'acide citrique mais aussi à la participation de ses sous-produits. En effet, le double pic présent sur la dérivée du signal TG pour la première perte de masse indique deux réactions simultanées à savoir la combustion avec l'acide citrique et la participation de l'acide aconitique formé par déshydratation de l'acide citrique. Le premier pic exothermique du signal DSC est associé à la combustion. Le deuxième pic n'est pas attribué à la réaction de combustion puisque le suivi MS du N_2 indique seulement un relâchement à 150°C. Il s'agit de la décomposition du combustible en excès.

Le troisième pic exothermique à 350°C est associé à une perte de masse inférieure à 1%, attribuée à l'oxydation du carbone résiduel dans l'échantillon ; comme en témoigne le pic de CO_2 détecté sur le suivi MS. Le pic exothermique est quant à lui associé à la cristallisation de l'U_3O_8.

Les résultats obtenus sont cohérents pour des rampes de 5 à 20°C·min^{-1}. Au vu de ces résultats, D. Sanjay Kumar *et al.* proposent un nouveau bilan pour la SCS du nitrate d'uranyle en présence d'acide citrique :

$$6UO_2(NO_3)_2 + 3C_6H_8O_7 + O_2 \rightarrow 2U_3O_8 + 3N_2 + NO_2 + 5NO + 18CO_2 + 12H_2O \quad \text{Équation 10}$$

Cette équation bilan prend en compte le relâchement des gaz observés en MS et semble être plus représentative du mécanisme de la réaction. Elle prend également en compte le changement de degré d'oxydation spécifique à la conversion de l'uranium.

III. 3. C) Effet de la richesse sur la phase obtenue par SCS

- **Système nitrate d'uranyle – acide citrique**

Plusieurs études ont été réalisées sur l'effet de la richesse sur la conversion de nitrate d'uranyle. En 2017, D. Sanjay Kumar *et al.* ont réalisé une série de synthèses d'oxydes d'uranium avec de l'acide citrique en faisant varier le ratio molaire AC/Uranium de 0 à 1 (soit ϕ de 0 à 1,8) [84]. Une combustion en volume a été observée pour des ratio compris entre 0,10 et 1 (**Figure 28**). Une phase U_3O_8 a été obtenue pour tous les ratio étudiés. Des phases minoritaires UO_{2+x} peuvent être observées sur certains des diffractogrammes. La conversion du nitrate d'uranyle en oxyde est possible et permet d'obtenir l'oxyde U_3O_8. Au vu de ces résultats, il semble qu'une étape de réduction supplémentaire soit nécessaire pour réduire l'uranium(VI) en uranium(IV) obtenir des oxydes UO_{2+x}.

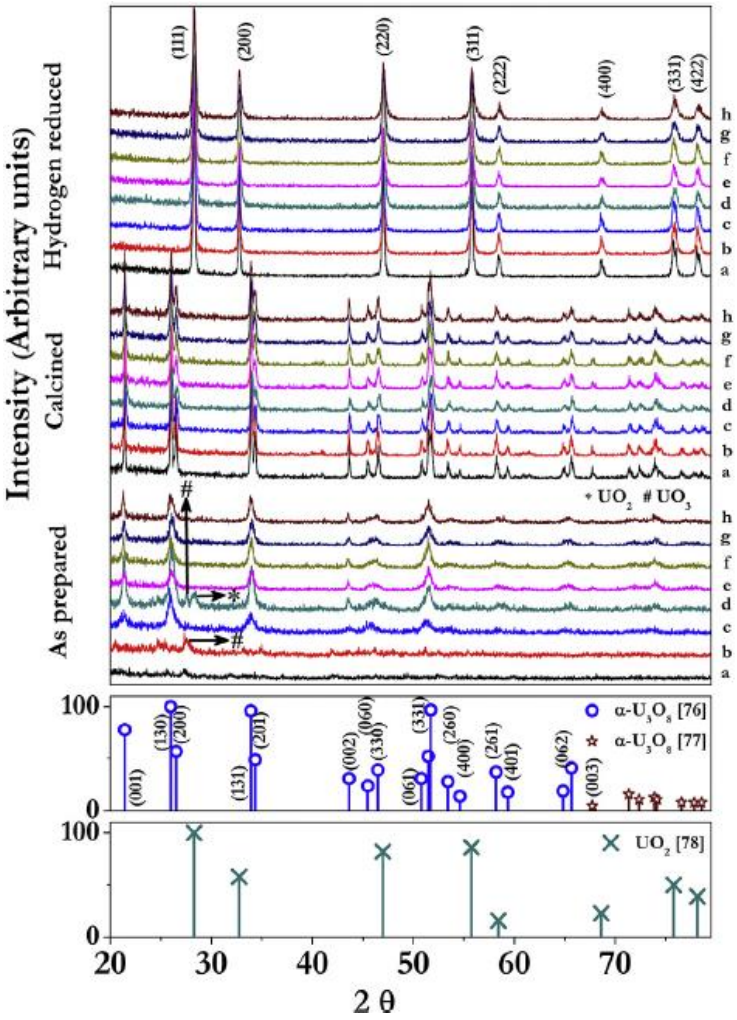


Figure 28 : Diffractogrammes des poudres brutes, calcinées 4h à 800°C et réduites 5h30 sous H_2 à 850°C obtenues par D. Sanjay Kumar *et al.* pour les ratio U/AC = a)0 b)0,055 c)0,10 d)0,25 e)0,50 f)0,75 g)0,90 h)1,00 [84]

Néanmoins, plusieurs études plus récentes ont montré qu'il est possible d'obtenir directement une phase UO_{2+x} par combustion en solution sans calcination ultérieure sous atmosphère réductrice. En effet, les résultats de J. Monnier [52] montrent qu'il existe également des conditions dans lesquelles il est possible d'obtenir une phase UO_{2+x} contrairement aux observations de D. Sanjay Kumar *et al.* (synthèse sur plaque chauffante). Il a effectué les synthèses en four tubulaire avec une rampe de 10 °C·min^{-1} jusqu'à 300 °C, pour une richesse comprise entre 0,5 et 1,2. Les analyses DRX menées sur les poudres obtenues montrent :

- Pour $\phi = 0,5$, une phase U_3O_8 est formée, la quantité de combustible est insuffisante pour la réduction totale de l'U(VI) ;
- Pour $\phi = 0,7$ et $\phi = 0,9$, on observe un mélange d'oxydes U_3O_8 et UO_{2+x} ;
- Pour $\phi = 1$, on obtient UO_{2+x} ;
- Pour $\phi = 1,2$, on obtient de nouveau U_3O_8, les conditions ne sont pas assez réductrices pour obtenir UO_{2+x}.

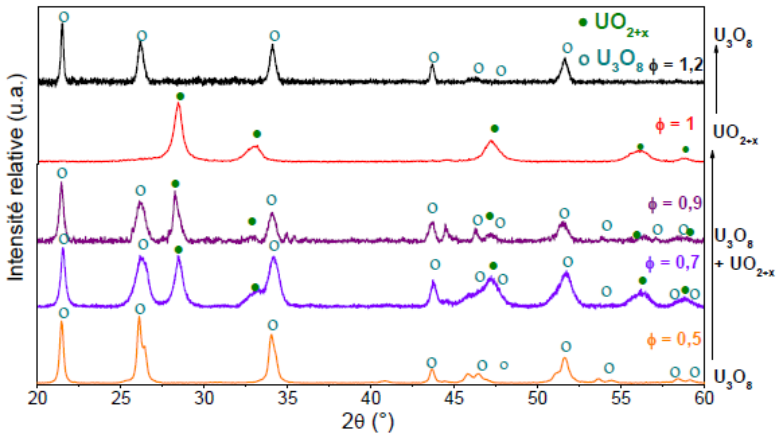


Figure 29 : Diffractogrammes des matériaux U/acide citrique obtenus par J. Monnier en four à 300 °C en fonction de la richesse ϕ [52]

On peut noter qu'il semble plus facile d'obtenir une phase cubique UO_{2+x} en utilisant de la glycine plutôt que de l'acide citrique. Les analyses ATD de J. Monnier montrent que la température maximale atteinte est plus faible pour l'acide citrique que pour la glycine. Selon le travail de J. Monnier, ceci est défavorable à la décomposition de l'excès d'acide citrique et donc à la production de gaz réducteurs tels que CO [52].

- **Système nitrate d'uranyle – glycine**

Pour le système nitrate d'uranyle-glycine, les travaux ont été initiés en 2014 par G. Peter Soldani avec une étude sur la richesse [39]. Pour cela, il a réalisé une étude paramétrique en faisant varier la richesse d'un mélange nitrate d'uranyle-glycine entre 1 et 2 (par pas de 0,1 sur le ratio molaire). La synthèse a eu lieu sur plaque chauffante réglée à 300 °C. Il a été observé une dépendance de la durée de la combustion à la richesse : la réaction a mis entre 1 et 8 secondes à former le matériau. Le matériau obtenu est une poudre fortement expansée. La réaction la plus rapide a lieu dans les conditions stœchiométriques. Les résultats de J.M. Roach *et al.* en 2021 [37] corroborent les résultats de G. Peter Soldani sur plaque chauffante [39]. Ils tendent à montrer l'obtention d'une phase UO_{2+x} pour une richesse ϕ supérieure à 1,08 (ratio molaire φ > 1,20) [37]. Les diffractogrammes des matériaux obtenus sont présentés en **Figure 30**.

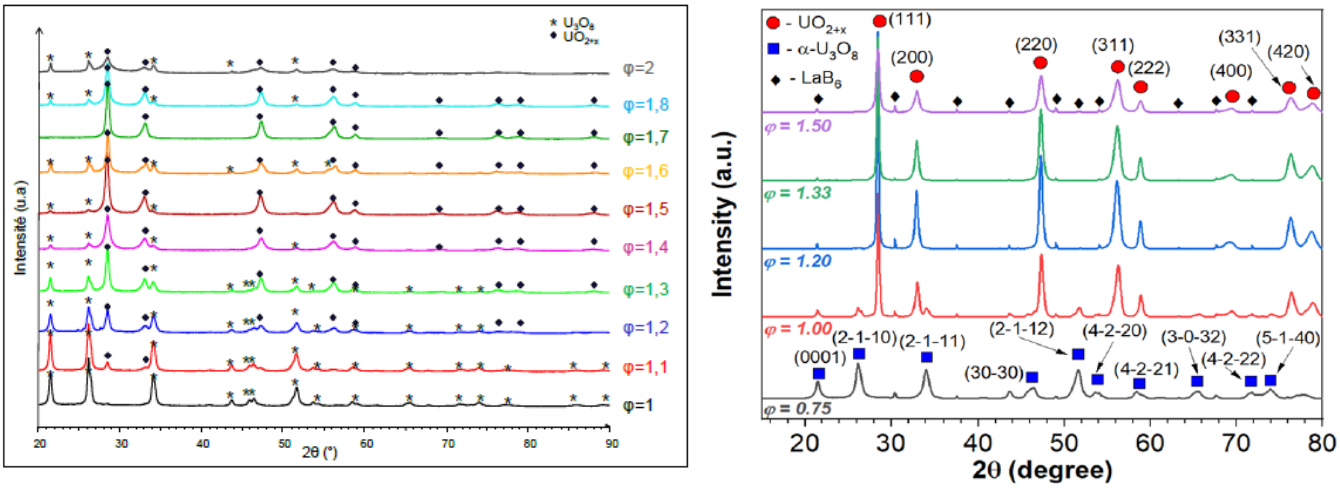


Figure 30 : Diffractogrammes des matériaux U/glycine obtenus sur plaque à 300°C par G. Peter Soldani suivant la richesse ϕ [39] et par J. M. Roach suivant le ratio molaire φ [37]

J. Monnier a effectué une étude analogue en four tubulaire sous air avec une rampe de température de 10 °C.min^{-1} jusqu'à 300°C [52]. Les diffractogrammes des matériaux obtenus sont présentés en **Figure 31**.

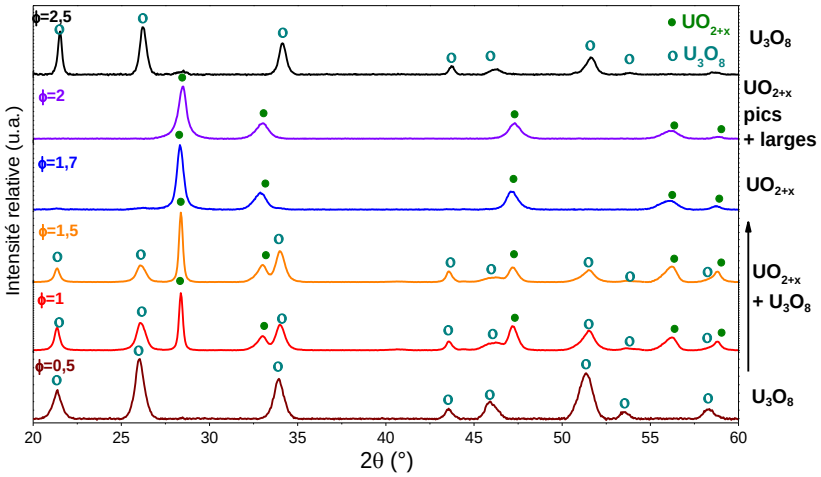


Figure 31 : Diffractogrammes des matériaux U/glycine obtenus en four tubulaire par J.Monnier suivant la richesse [52]

Les analyses DRX effectuées par J. Monnier [52], G. Peter Soldani [39] et J. M. Roach *et al.* [37] sur les poudres obtenues par une SCS avec de la glycine ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- Pour ϕ = 1 (conditions stœchiométriques), une phase U_3O_8 est formée avec une phase cubique minoritaire ;
- Pour 1,1 ≤ ϕ ≤ 1,6 : on observe un mélange U_3O_8 et UO_{2+x} cubique dont la proportion de U_3O_8 diminue avec la richesse ;
- Pour ϕ ≥ 1,7 : seule la phase UO_{2+x} est formée.

III. 3. D) Etude de l'influence de la richesse sur les solutions initiales, les gels et la transformation du mélange

Afin d'expliquer les différences observées sur les poudres finales selon la richesse, il est primordial d'étudier les solutions initiales ainsi que le gel formé. L'utilisation de la SCS implique une interaction dans la solution ou dans le gel formé par déshydratation entre les précurseurs métalliques et le combustible, sans quoi l'ignition ne peut pas se produire. Dans le cas de l'uranium, il est d'autant plus intéressant d'étudier le gel et notamment le degré d'oxydation de l'uranium afin de déterminer quand a lieu la réduction de l'uranium(VI) et par quels mécanismes.

- **Caractérisation de l'uranium(VI) en solution**

Les formes les plus abondantes d'uranium sont les degrés +IV et +VI [72], ce dernier étant présent dans des conditions aérobies et soluble dans l'eau en conditions naturelles [85]. Sous sa forme U(VI), il forme le cation uranyle $[U(VI)O_2]^{2+}$, quatre à six groupements peuvent s'y lier en position équatoriale en coordination tétragonale, pentagonale ou hexagonale [86]. Il est possible d'observer un affaiblissement de la liaison uranyle dans ce cas [87].

Les méthodes de spectroscopies vibrationnelles Infra-Rouge (IR) et Raman sont très appropriées pour observer l'ion uranyle [88]. En effet, ces deux méthodes permettent d'observer la bande d'élongation symétrique ν_1 (Raman), la bande de déformation ν_2 et la bande d'élongation antisymétrique ν_3 (IR), lorsque la symétrie de l'ion est maintenue. Dans le cas contraire (déformation dans le plan, hors du plan ou longueurs des doubles liaisons oxygène inégales), les spectres sont modifiés [89]. Le **Tableau 7** répertorie les positions connues des bandes de vibration de l'ion uranyle solvaté (deux, cinq ou six molécules d'eau).

Tableau 7 : Position des bandes de vibration de l'ion uranyle solvaté

	$[UO_2(H_2O)_2]^{2+}$	$[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$	$[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$
ν_1 (cm^{-1})	875	870	868
ν_2 (cm^{-1})		253	
ν_3 (cm^{-1})		962	
Référence	[90]	[89]	[91]

Selon plusieurs études, les bandes Raman et IR de l'uranium(VI) sont sensibles aux changements d'environnement ou de mode de coordination avec des ligands organiques [92]–[96].

- **Complexation de l'uranium(VI) par la glycine**

La glycine est désignée par HGly dans la suite du manuscrit.

Plusieurs études ont été menées sur la spéciation de l'uranium(VI) en présence d'acides aminés. D'un côté, certaines études montrent que la glycine agit comme un ligand unidentate par l'acide carboxylique [97]–[100]. Dans les conditions de pH employées (pH<3), la fonction carboxylate de la glycine est protonée, ce qui défavorise la chélation.

D'autres auteurs ont décrit un complexe chelaté entre l'ion uranyle et la glycine, via une interaction bidente via les oxygènes de l'acide carboxylique et la fonction amine [101], [102]. Par exemple, les spectres d'absorption UV-vis de l'étude de A. Günther *et al.* montrent une augmentation significative de l'absorption ainsi qu'un décalage des bandes de l'ion uranyle indiquant la formation d'un complexe impliquant la glycine et l'ion uranyle à pH 2, 3 et 4 (**Figure 32**) [103]. L'équation de formation de complexes entre l'ion uranyle et la glycine peut s'écrire de la manière suivante :

$$xUO_2^{2+} + yH^+ + zGly^- \overset{\beta_{xyz}}{\longleftrightarrow} \{(UO_2)_x H_y Gly_z\}^{(2x+y-z)+} \qquad \text{Équation 11}$$

Avec $\beta_{xyz} = \dfrac{\left[(UO_2)_x H_y Gly_z^{(2x+y-z)+}\right]}{[UO_2^{2+}]^x [H^+]^y [Gly^-]^z}$

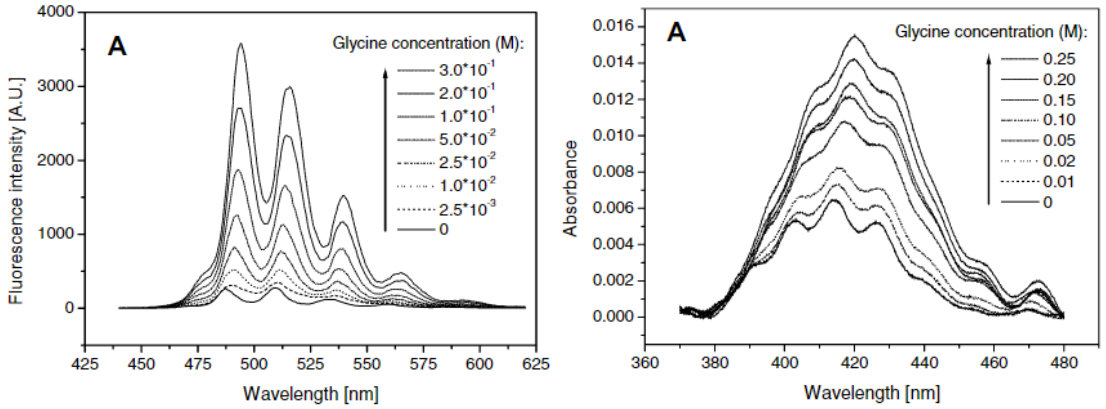


Figure 32 : Spectres d'émission en fluorescence et d'absorbance en UV-visible de solutions d'uranium(VI) à 10^{-3} M en présence de glycine à pH 4 [103]

Par application de la loi de Beer-Lambert et calcul SPECFIT, il est possible de mettre en évidence la formation de deux complexes UO_2HGly^{2+} et $UO_2(HGly)_2^{2+}$ grâce aux données collectés en spectroscopie d'absorption UV-visible (**Tableau 8**).

Tableau 8 : Bandes d'absorption UV et coefficients d'absorption molaires des espèces identifiées à pH compris entre 2 et 4 [103]

Species	Absorption bands (nm) (ε (L mol^{-1} cm^{-1}))					
UO_2^{2+}	391.2 (2.3)	402.5 (4.6)	414.2 (5.8)	426.8 (4.6)	439.5 (1.6)	452.5 (0.3)
UO_2HGly^{2+}	395.9 (6.7)	406.6 (10.6)	418.5 (16.1)	430.6 (11.5)	441.7 (6.8)	456.4 (2.4)
$UO_2(HGly)_2^{2+}$	396.9 (6.2)	408.0 (11.6)	419.5 (16.0)	431.8 (13.5)	443.7 (6.4)	456.8 (2.9)

- **Complexation de l'uranium(VI) par l'acide citrique**

Le trianion $C_6H_5O_7^{3-}$ sera désigné par Cit^{3-}.

De la même manière, les méthodes de spectroscopie vibrationnelles évoquées dans le cas de la glycine sont également utilisables pour caractériser les complexes formés entre l'ion uranyle et l'acide citrique en solution aqueuse. En effet, la spectroscopie Raman peut être utilisée pour observer la coordination du cation et la spectroscopie IR pour observer la conformation du ligand citrate (**Figure 33**) [104].

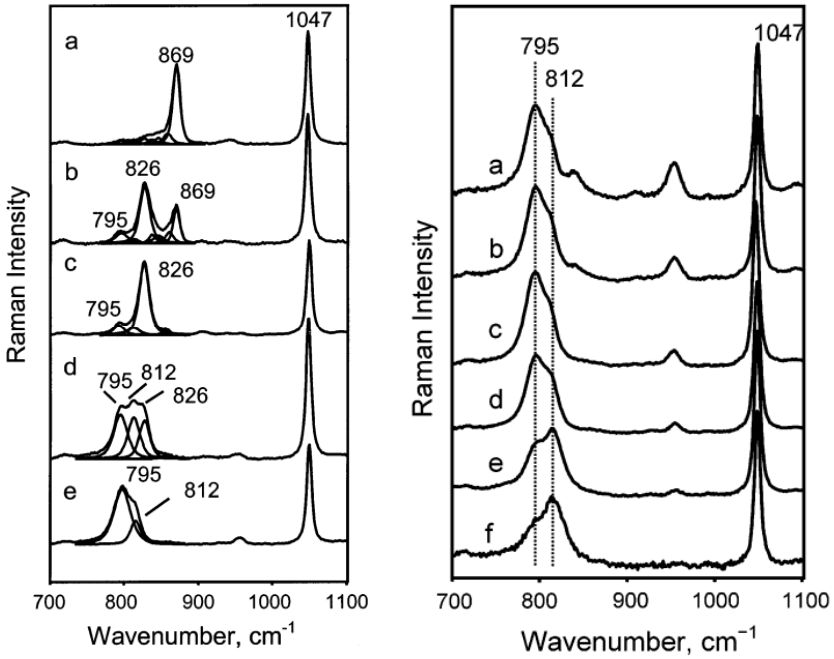


Figure 33 : Spectres Raman mettant en évidence la dépendance de la position de la bande v_1 de l'uranyle au pH (à gauche) au ratio 1:1 (a) 1,6 (b) 2,1 (c) 3,4 (d) 5,4 (e) 8,5 et au ratio uranyle/nitrate (à droite) (a) 0,25 (b) 0,43 (c) 0,67 (d) 1,0 (e) 1,5 (f) 2,3 à pH = 7,5

A pH faible (2 < pH < 4), l'existence d'un dimère UO_2^{2+}-citrate 2:2 a été mise en évidence dans plusieurs travaux ; sa structure a déjà été déterminée [105]–[107] (**Figure 34**) ainsi que la constante de formation log(β22) calculée [106]. Dans les études de S.P. Pasilis et J.E. Pemberton [104], la bande présente à 826 cm^{-1} sur le spectre Raman (b) de la **Figure 33**, à gauche est associée au dimère $[(UO_2)_2Cit_2]^2$, ce qui est confirmé par les études RMN de M.T. Nunes et V.M.S. Gil [107] et par les analyses EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) d'Allen [105]. Néanmoins, ces deux dernières études considèrent également la présence d'un complexe 2:1 ou encore 1:1 qui ne sont pas mis en évidence sur les spectres Raman de S.P. Pasilis et J.E. Pemberton, sans que l'on puisse déterminer s'ils sont présents en quantité inférieure en limite de détection de la spectroscopie Raman. Toutes les bandes liées au cation solvaté ($UO_2(H_2O)_5^{2+}$, $(UO_2)_2(OH)^{3+}$ ou $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$) disparaissent complètement au profit des bandes du complexe 2:2 à partir de pH 3,4 (**Figure 33**c) à gauche). La formation d'un monomère 1:1 a été considérée par J.J. Lenhart *et al.* [108], K.S. Rajan et A.E. Martell [106] et G. Markovits *et al.* [108].

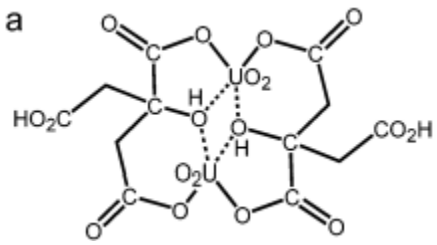


Figure 34 : Structure du dimère 2:2 $(UO_2)_2Cit_2H_2$ [107]

A pH plus élevé, le dimère 2:2 semble avoir totalement disparu avant pH 8,5 (**Figure 33** e) à gauche). Cependant, plusieurs études ont donné des résultats contradictoires. D'une part, deux complexes (uranyl/citrate 3:2 et 3:3) impliquant trois cations chacun ont été identifiés par des méthodes spectrométriques et potentiométriques, pour un pH supérieur à 7 [109]. D'autre part, une structure impliquant six cations a également été proposée [106]. A pH 8, un dimère rendu cyclique grâce à deux liaisons hydroxo a été identifié grâce à la Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^{1}H et ^{13}C [107]. Cette méthode a également permis d'identifier un complexe 3:2 à un pH non spécifié [110].

En conclusion, S.P. Pasilis décrit les équilibres suivant en fonction de l'augmentation du pH [104] :

$$6UO_2^{2+} + 6[Cit]^{3-} \leftrightarrow 3[(UO_2)_2Cit_2]^{2-} \leftrightarrow 2(UO_2)_3Cit_2 + 2[Cit]^{3-} \leftrightarrow 2[(UO_2)_3Cit_3]^{3-} \quad \text{Équation 12}$$

- **Analyse des solutions initiales de SCS**

Des analyses Raman ont été menées par J.M. Roach *et al.* en 2021 sur des solutions contenant du nitrate d'uranyle et de la glycine à richesses variables avant la déshydratation (**Figure 35**A)), après la déshydratation (**Figure 35**B)) et sur des précipités obtenus par vieillissement de solutions (**Figure 35**C)) [37].

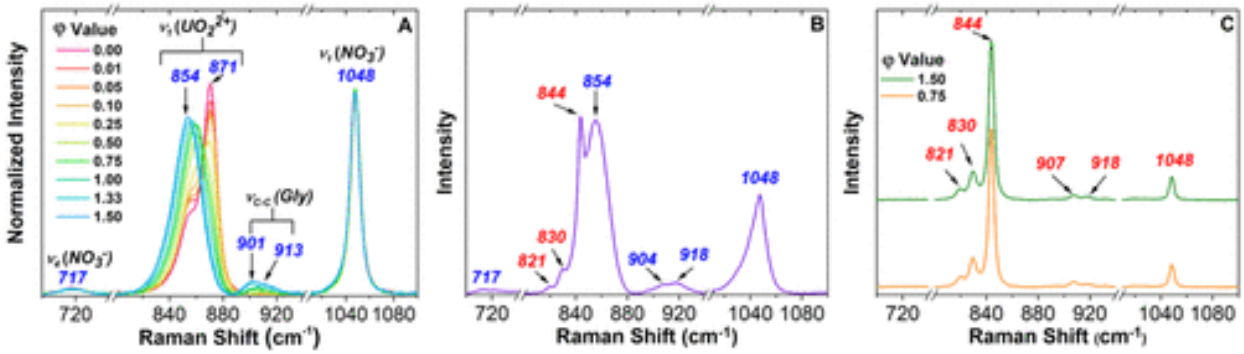


Figure 35 : Spectres Raman A) Solutions de nitrate d'uranyle et glycine à différents ratio φ B) après déshydratation à φ = 1,5 C) précipités obtenus en solution après 15 jours à φ = 0,75 et φ = 1,5 [37]

Au fur et à mesure de l'ajout de glycine à la solution de nitrate d'uranyle, la bande ν_1 de l'ion uranyle à 871 cm^{-1} subit une baisse d'intensité ainsi qu'un épaulement à 858 cm^{-1} caractéristique de la formation de $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$ suite à l'hydrolyse du nitrate d'uranyle. Celle-ci semble facilitée par la présence de glycine. Pour des teneurs en glycine supérieures à φ = 0,5 soit une richesse ϕ = 0,45, le pic subit un décalage à 854 cm^{-1} qui témoigne de l'affaiblissement de la bande ν_1 de l'ion uranyle. Il faut également noter la présence de deux pics à 901 et 913 cm^{-1}

attribués aux liaisons C-C de la glycine qui augmentent logiquement avec le ratio glycine/nitrate d'uranyle.

Après la déshydratation de la solution, sur la **Figure 35** B), le spectre Raman du gel sec nitrate d'uranyle/glycine à richesse 1,35 présente le pic décalé à 854 cm^{-1} cité précédemment mais également un nouveau pic à 844 cm^{-1}. L'apparition de deux autres pics (en rouge) est également à noter. Ils résultent de la perte de symétrie de l'ion uranyle due à la coordination avec la glycine. La perte d'intensité du pic des nitrates à 1048 cm^{-1} est due à la solidification du gel. L'apparition de ces pics est expliquée par l'étude des précipités obtenus par vieillissement de deux solutions **Figure 35** C)). Les spectres présentent ces pics à 821, 830 et 844 cm^{-1} qui témoignent de la formation d'un complexe contenant l'ion uranyle, les nitrates et la glycine. Les pics associés à la glycine et aux groupements nitrates sont également toujours présents.

Cette première étude des solutions et des gels impliquant le nitrate d'uranyle et la glycine met en évidence la complexation de l'ion uranyle par la glycine dans les conditions initiales de la SCS. La déshydratation du gel permet d'atteindre un état intermédiaire entre les solutions initiales et les précipités formés entre la glycine et le nitrate d'uranyle.

- **Transformation des solutions selon la richesse**

Pour étudier la transformation du mélange et mettre en évidence les éventuelles différences suivant la richesse du mélange, des études thermogravimétriques ont été menées par J. Monnier. Les allures des diagrammes ATG-ATD-MS des gels U/glycine pour $\phi = 1$ et $\phi = 1,7$ sont proches mais on observe une deuxième perte de masse entre 250°C et 300°C pour le composé à $\phi = 1,7$ (**Figure 36**). Cette perte de masse est associée à la formation de NO_2 et de CO_2 et est représentative de la première étape de décomposition de la glycine en excès sur la base des travaux de N.V. Manukyan concernant le système nitrate de nickel-glycine [111]. J. Monnier formule l'hypothèse que la réduction de l'U_3O_8 en UO_{2+x} provient d'une atmosphère rendue réductrice par les produits de décomposition de la glycine notamment NH_3 (**Figure 37**).

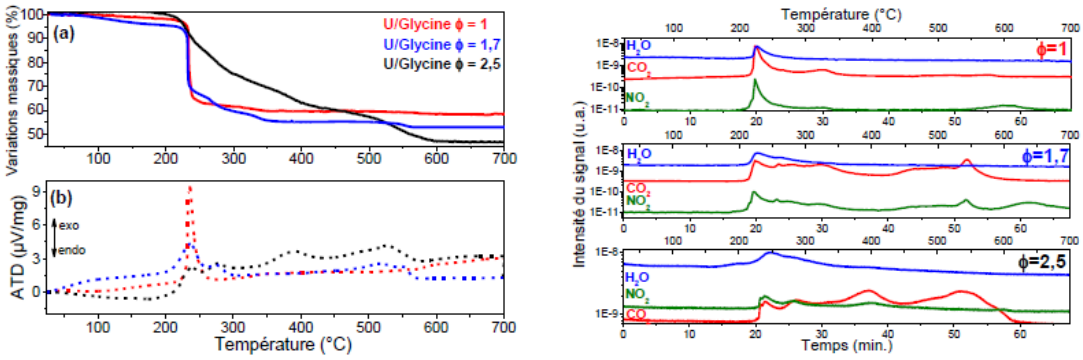


Figure 36 : Courbes ATG (a) et ATD (b) des gels U/glycine à 10°C·min^{-1} (richesse 1, 1,7 et 2,5) avec suivi MS (NO_2 m/z = 46, CO_2 m/z = 44 et H_2O m/z = 18) obtenues par J. Monnier [52]

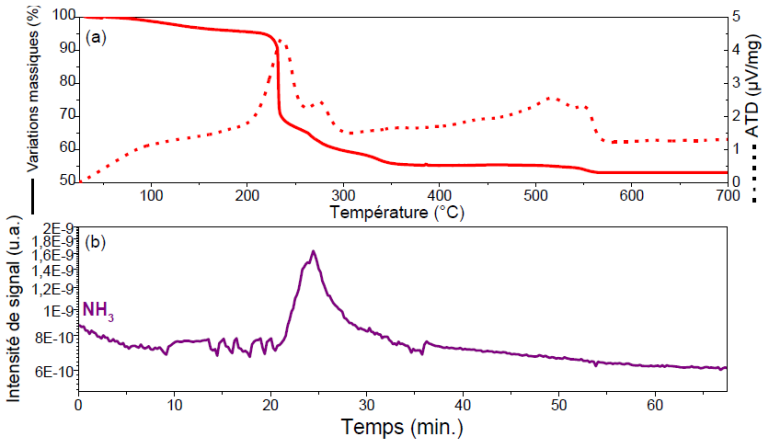


Figure 37 : Courbes ATG et ATD (a) du gel U/glycine à 10°C·min^{-1} (richesse 1,7) avec suivi MS du gaz NH_3 (b) m/z = 16 obtenues par J. Monnier [52]

Dans le cas de la glycine, les conditions : $\phi = 1,7$ en four tubulaire à 300°C permettent d'obtenir la conversion des nitrates en UO_{2+x} sous air et sans post-traitement. Une vigilance est requise puisque les teneurs en carbone et azote résiduels augmentent lorsque l'on s'éloigne des conditions stœchiométriques.

III.4) Synthèse d'oxyde de plutonium par combustion en solution

Une seule étude rapporte la synthèse d'oxyde de plutonium PuO_2 par combustion en solution [39]. La synthèse a eu lieu sur plaque chauffante avec un ajout de glycine à richesse stœchiométrique. Un oxyde cubique PuO_2 a été obtenu dont le paramètre de maille est égal à 5,3978(7) Å, proche de la valeur théorique a = 5,396 Å. Les effets du choix du combustible, de la richesse ou du mode de synthèse n'ont pas été étudiés.

III.5) Synthèse d'oxydes mixtes d'actinides ou de lanthanides par SCS

III. 5. A) Oxydes (U,Ce)O₂

- **Système nitrate d'uranyle/nitrate de cérium – acide citrique**

En 2005, D. Jain *et al.* appliquent la méthode SCS dans le but d'obtenir un oxyde mixte uranium-cérium à l'aide d'acide citrique [112]. La combustion est obtenue sur plaque chauffante en utilisant comme combustible de l'acide citrique à un ratio molaire ions citrate sur ions nitrate de 1, soit une richesse $\phi = 1,44$. Les produits présentent plusieurs phases cristallines dans la poudre après SCS, en particulier de l'U_3O_8, du CeO_2 et des traces d'UO_3 (**Figure 38**).

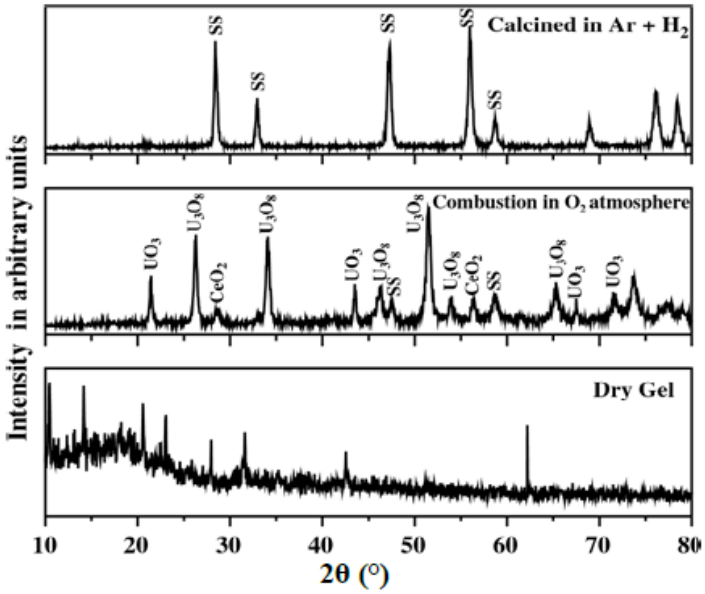


Figure 38 : Diffractogrammes du matériau U-Ce/acide citrique obtenu par Jain *et al.* (de bas en haut: Gel déshydraté, Poudre après combustion, Poudre après calcination sous argon hydrogéné) [112]

Une autre étude a montré l'effet de la composition sur la phase obtenue. En 2011, R. Ventaka Krishnan a obtenu des phases fluorines $(U_{1-y}Ce_y)O_2$ avec $y \in \{0,2\ ;\ 0,4\ ;\ 0,6\ ;\ 0,8\}$ après calcination des poudres 4h à 800°C sous air [113]. La poudre a été compactée et les pastilles ont été frittées sous atmosphère réductrice avant caractérisation par diffraction des rayons X.

L'effet de la richesse du mélange sur la composition $U_{50\%}$-$Ce_{50\%}$ a été étudié par D. Maji *et al.* [114] (**Figure 39**). Le ratio R (en %) des ions citrate sur les ions nitrate varie entre 10% et 100%. Les poudres ont été calcinées sous air durant 6h à 700°C puis sous atmosphère réductrice 6h à 700°C (nomenclature HP des échantillons) afin de réduire l'U(VI) en U(IV) et favoriser la formation de la solution solide. Cette étude confirme la possibilité d'obtention directe de la phase fluorine $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ en présence d'acide citrique.

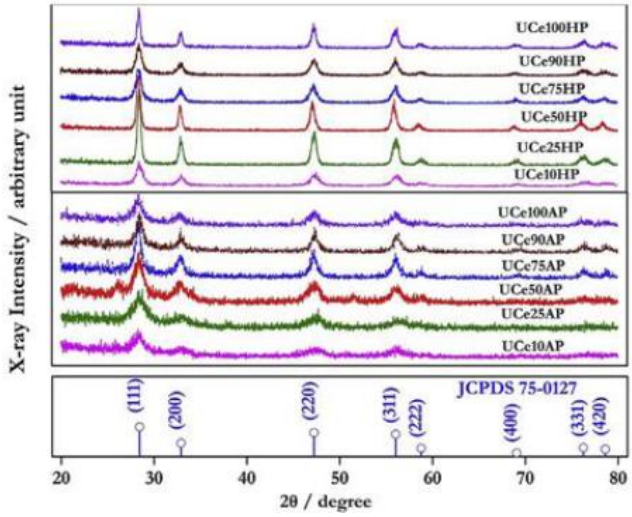


Figure 39 : Diffractogrammes des matériaux $U_{50\%}$-$Ce_{50\%}$/acide citrique obtenus par De Maji *et al.* en fonction de la richesse après combustion à 700°C sous air (AP) et après calcination à 700° sous H_2 (HP) [114]

Les résultats de ces deux études montrent la possibilité d'obtention de phases fluorines $(U_{1-y}Ce_y)O_2$ avec y variable mais ont nécessité une étape de calcination réductrice de la poudre.

- **Système nitrate d'uranyle/nitrate de cérium – glycine**

En 2014, G. Peter Soldani a effectué une série de synthèses sur plaque de matériaux U-Ce en faisant varier le ratio U/(U+Ce) et en ajustant la quantité de glycine en fonction de la proportion de cérium. Ses calculs prennent en compte la richesse stœchiométrique vis-à-vis du nitrate d'uranyle seul (ϕ = 1,7) et du nitrate de cérium (ϕ = 0,54) [115]. Les diffractogrammes de poudre sont présentés en **Figure 40**. Une phase fluorine a été formée pour toutes les compositions étudiées. Lorsque la teneur en cérium augmente, on observe un décalage vers les grands angles puisque le rayon ionique du cérium(IV) est plus faible que celui de l'uranium(IV) (0,97 Å contre 1,00 Å) [39].

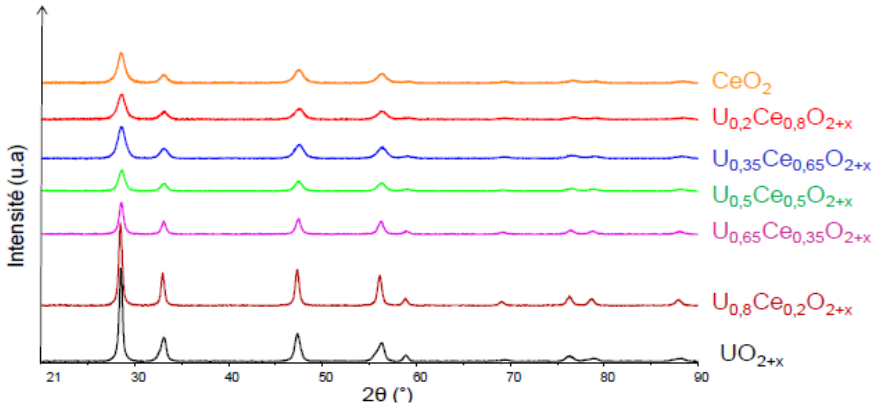


Figure 40 : Diffractogrammes des matériaux U-Ce/glycine obtenus sur plaque par G. Peter Soldani en ajustant la richesse à la composition [39]

Par ailleurs, J. Monnier [52] a effectué une étude paramétrique en faisant varier le ratio U/(U+Ce) à une richesse 1,7 constante. Les diffractogrammes des matériaux obtenus sont présentés en **Figure 41**. Une phase fluorine $U_{1-y}Ce_yO_{2+x}$ est formée pour toutes les compositions expérimentées ($y \in \{100\%, 75\%, 50\%, 25\%, 0\%\}$). L'absence d'autre phase confirme la réduction de l'uranium(VI) en uranium(IV) et l'oxydation du cérium(III) en cérium(IV).

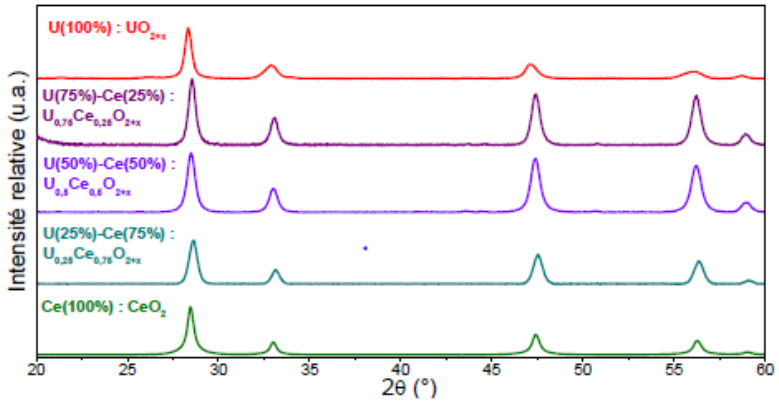


Figure 41 : Diffractogrammes des matériaux U-Ce/glycine obtenus par J.Monnier en four à 300°C à richesse 1,7 en fonction de la composition[52]

En faisant varier la richesse du mélange U(50%)-Ce(50%), l'étude paramétrique menée par J. Monnier montre la formation d'une phase fluorine à toutes les richesses exceptée à richesse nulle (**Figure 42**). La richesse nulle correspond en effet à une dénitration thermique incomplète étant donnée la faible température de consigne lors de son étude (300°C). Les analyses DRX des composés synthétisés présentent des pics très élargis pour des richesses inférieures à 0,5 correspondant à un oxyde mal cristallisé ou à des cristallites de taille nanométriques. Les conditions ne semblent pas assez réductrices pour former $(U,Ce)O_{2+x}$. La taille des cristallites est optimale pour une richesse comprise entre 0,75 et 1,0. Pour ces richesses, les teneurs en carbone et azote sont minimales et la cristallinité est maximale.

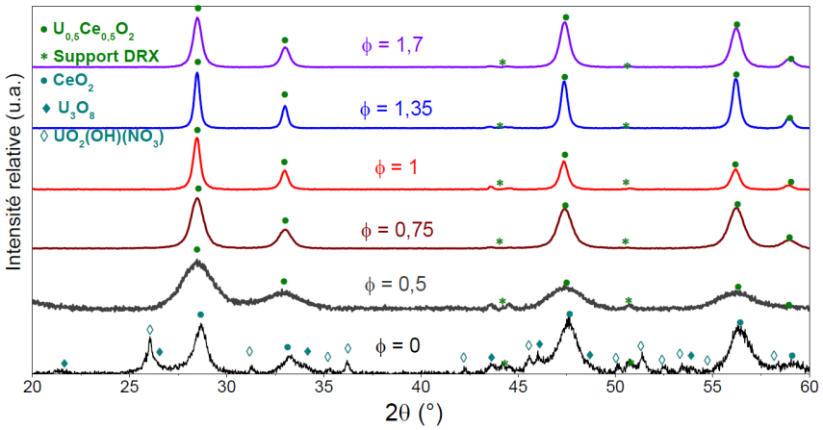


Figure 42 : Diffractogrammes des matériaux U(50%)-Ce(50%)/glycine obtenus par J.Monnier en four à 300°C en fonction de la richesse ϕ [52]

Les études menées jusqu'alors sur la synthèse d'oxydes mixtes $(U,Ce)O_2$ avec la glycine et l'acide citrique montrent la possibilité d'avoir U(IV) et Ce(IV) en une seule étape de combustion : la phase fluorine $U_{1-y}Ce_yO_{2+x}$ est obtenue pour toutes les compositions testées par G. Peter Soldani, J. Monnier et De Maji *et al.* [39] [52] [114].

III. 5. B) Oxydes $(U,Pu)O_2$

G. Peter Soldani a étudié la réaction SCS appliquée au nitrate de plutonium en milieu acide nitrique afin d'éviter l'hydrolyse du Pu(IV) [39]. L'étude menée par G. Peter Soldani [39] s'est intéressée à la composition U/Pu du système. Pour chaque composition, la masse de combustible a été calculée en sommant la masse nécessaire pour l'uranium à richesse 1,7 et la masse nécessaire pour le plutonium à richesse 1,0. La richesse globale du mélange est calculée de manière suivante :

$$\phi_{optimale} = \%U \times 1{,}7 + \%Pu \times 1{,}0$$

Les diffractogrammes des matériaux synthétisés sont présentés en **Figure 43.** Ils mettent en évidence l'obtention d'une phase fluorine $U_{1-y}Pu_yO_{2+x}$. Le paramètre de maille des oxydes obtenus décroit avec la teneur en plutonium puisque le rayon ionique du Pu(IV) est inférieur à celui de l'uranium (IV) (0,96 Å contre 1,00 Å [116]). Les valeurs sont inférieures à la loi de

Végard théorique ce qui témoignent d'une sur-stœchiométrie en oxygène (**Figure 43**). La réduction de l'uranium en U(IV) est alors partielle.

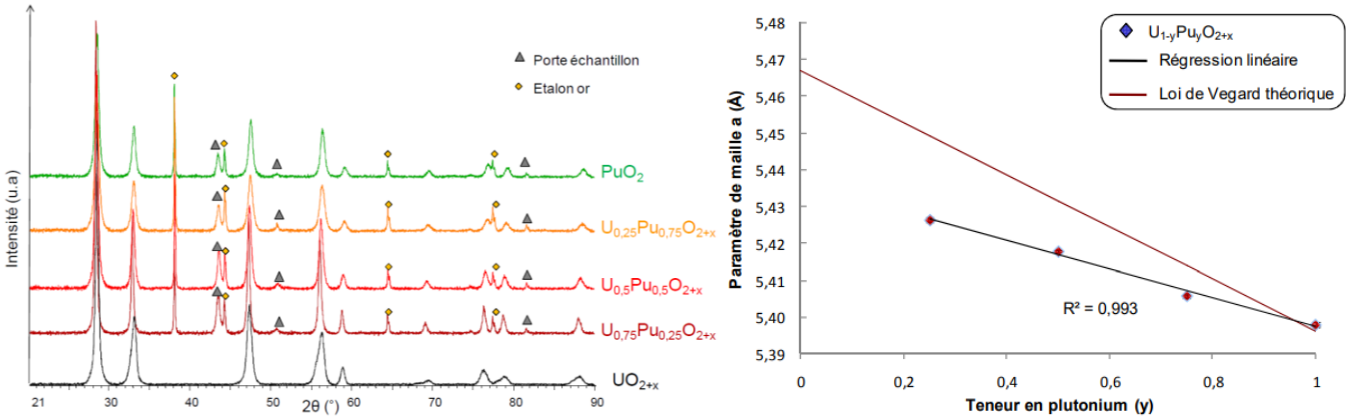


Figure 43 : Diffractogrammes des matériaux U,Pu/Gly obtenus par G. Peter Soldani sur plaque selon la composition du système et paramètres de maille obtenus [39]

Conclusion de l'état de l'art

La SCS est une méthode de dénitration thermique avec additif qui offre la possibilité de synthétiser des oxydes en contrôlant notamment la morphologie des poudres. Le mélange d'un précurseur nitrate métallique et d'un combustible en solution permet une réaction redox exothermique et donc le déclenchement de la réaction de conversion de nitrate en oxyde. L'auto-ignition du gel formé par le mélange intervient à basse température (T < 300°C), ce qui est avantageux d'un point de vue énergétique par rapport à la dénitration thermique simple.

Le traitement thermique semble être une étape clé lors de la conversion en solution. En effet, il permet l'ignition spontanée du mélange et ce phénomène très exothermique permet d'obtenir des produits cristallins. D'autres effets liés au traitement thermique ont une importance dans le produit final tels que l'étape de déshydratation ou encore la rampe de température qui peuvent influencer le matériau final, notamment sa cristallinité. Durant la réaction, d'importantes quantités de gaz sont relâchées et par conséquent, la température diminue de manière rapide après la combustion. La morphologie du produit est alors impactée par l'émission des gaz.

L'étude de la SCS des actinides et des lanthanides montre l'importance de la maîtrise de plusieurs paramètres afin d'obtenir des poudres aux caractéristiques souhaitées. Il existe une variété de combustibles différents, parmi lesquels la glycine et l'acide citrique sont prometteurs pour obtenir des oxydes d'actinides. La plupart des études se basent sur les caractéristiques finales des poudres afin d'optimiser la réaction mais peu d'entre elles ont cherché à expliquer les différences entre les combustibles ou l'influence de la quantité de combustible.

Tout d'abord, le choix du combustible est primordial. En effet, les études établissent parfois l'impossibilité d'initier l'ignition dans le mélange avec certains combustibles en fonction du cation employé. Par exemple, dans notre cas, l'utilisation de l'urée (pourtant utilisée pour la

production d'Al_2O_3 par SCS) ne semble pas pertinente afin de convertir du nitrate de gadolinium ; seuls la glycine et l'acide citrique ont permis d'obtenir des oxydes de gadolinium bien cristallisés. L'usage de l'acide citrique permet d'éviter un gonflement trop important du gel avant ignition et donc de s'affranchir de l'effet du foisonnement sur le déclenchement de la réaction.

Au-delà du choix du combustible, la quantité optimale à apporter semble être dépendante du couple « combustible + cation » considéré, selon les résultats expérimentaux obtenus sur les poudre. L'effet de la richesse du mélange est particulièrement visible sur les diffractogrammes après le traitement thermique, notamment avec l'obtention de phases présentes à hautes températures ou une différence de cristallinité.

Le cas de l'uranium est particulier, l'uranium étant présent au degré d'oxydation (+VI) dans la solution de nitrate d'uranyle, celui-ci va être réduit pendant la combustion afin d'obtenir un oxyde. Si la plupart des études menées sous air ont conduit à l'obtention d'un oxyde U_3O_8, certaines ont montré qu'il était possible de contrôler les conditions de synthèse, notamment la richesse, afin d'obtenir une phase fluorine UO_{2+x} en une seule étape.

CHAPITRE II : La Synthèse par Combustion en Solution : aspects théoriques et techniques expérimentales

I) Méthodologie de l'étude

I.1) Objectifs

Cette étude porte sur la formation d'oxydes de lanthanides et d'actinides par Synthèse par Combustion en Solution (SCS). Elle a été menée en vue des deux objectifs suivants :

- Comprendre le phénomène de la SCS et notamment expliquer l'influence de plusieurs paramètres : combustible, richesse du mélange, atmosphère de synthèse. Une attention particulière sera portée aux éventuels changements de degré d'oxydation des métaux durant la synthèse.

- Optimiser la SCS d'oxydes d'actinides dans le but de co-convertir un mélange U(VI)/Pu(IV) pour fabriquer un oxyde mixte $(U,Pu)O_2$ dont les caractéristiques seront contrôlées.

I.2) Stratégie mise en œuvre

Dans un premier temps, la synthèse d'oxydes simples de lanthanides ou d'actinides a été étudiée. Pour tous les pôles purs évoqués, la plupart des études relient directement les paramètres initiaux aux caractéristiques des oxydes finaux. Dans cette étude, une attention particulière sera portée aux étapes préliminaires à l'ignition (solution initiale et gel) afin d'expliquer l'influence des différents paramètres et de comprendre les mécanismes mis en jeu. Pour cela, plusieurs techniques de spectroscopie seront mises en œuvre sur les solutions initiales et sur les gels obtenus après la déshydratation.

Des simulants ont été choisis pour étudier la SCS d'oxydes. Il s'agit d'éléments non radioactifs, par conséquent plus faciles à mettre en œuvre, qui possèdent des caractéristiques analogues aux actinides (rayon ionique, degrés d'oxydation accessibles, configuration électronique). Les lanthanides ont souvent été choisis comme simulants des actinides en raison de leurs configurations électroniques respectives. En effet, chaque série regroupe des éléments qui résultent du remplissage d'une sous-couche nf respective. Les orbitales 4f et 5f (correspondant respectivement aux séries des lanthanides et des actinides) présentent une extension radiale limitée et sont préservées des interactions avec les ligands en raison des couches environnantes saturées, à savoir $[Xe]5s^2,5p^6$ et $[Rn]6s^2,6p^6$. Ainsi, les électrons nf interagissent faiblement avec les électrons des ligands adjacents et leur comportement électronique reste peu influencé par l'environnement chimique [117]. Dans cette étude, le gadolinium et le cérium ont été utilisés lors des travaux préliminaires comme simulants.

En premier lieu, le gadolinium offre plusieurs avantages dans l'étude de la SCS. Tout d'abord, il n'y pas de changement dans le degré d'oxydation du gadolinium lors de la conversion du nitrate de gadolinium en sesquioxyde Gd_2O_3. Ensuite, la transition de phase d'oxyde cubique à monoclinique permet de renseigner sur la température atteinte lors de la conversion. Il permet donc d'étudier la SCS de manière simplifiée tout en mettant en place un protocole de synthèse visant à optimiser les caractéristiques des poudres obtenues. Ce protocole sera conservé pour les synthèses des autres pôles purs (cérium, uranium, plutonium) en l'adaptant aux contraintes liées

à la radiotoxicité des réactifs employés. L'impact de plusieurs paramètres sur la qualité des poudres obtenues a été étudié [38].

L'utilisation dans un second temps du cérium permet d'introduire la notion de changement de degré d'oxydation du cérium durant la combustion qui induit l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV) lors de la SCS d'oxyde CeO_2 afin d'obtenir une phase cubique. Le cérium est fréquemment utilisé pour simuler le comportement du plutonium sous la forme d'oxyde, notamment en raison des rayons ioniques de Pu(IV) et Ce(IV) proches [116], [118] ainsi que pour leur présence sous les degrés d'oxydation (+III) et (+IV). Le comportement du cérium durant la SCS a donc été étudié avec les deux combustibles les plus répertoriés dans la littérature, l'acide citrique et la glycine.

L'utilisation des simulants présente des limites et dans ce cas ne peut remplacer une étude complète sur l'uranium et le plutonium. Le gadolinium forme des sesquioxydes résultant de son degré d'oxydation +III favorisé par sa configuration électronique. Ces oxydes ne peuvent être comparés aux oxydes cubiques AnO_2 formés par SCS des oxydes d'actinides. Bien que le cérium puisse être considéré comme un bon simulant du comportement du plutonium lors de la synthèse d'oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ à travers l'oxyde $(U,Ce)O_2$, son utilisation s'avère inappropriée pour simuler le comportement du plutonium en amont de la synthèse, notamment durant les étapes de dissolution et de déshydratation. Il convient de noter que le plutonium est maintenu au degré d'oxydation +IV en milieu acide avant la dissolution du combustible, ce qui diffère du nitrate de cérium où le cérium affiche un degré d'oxydation +III. L'uranium est quant à lui stable au degré d'oxydation +VI en milieu nitrique sous la forme nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$. Une étude approfondie a donc été menée sur la SCS d'oxydes d'uranium et de plutonium avant d'envisager la possibilité de synthétiser des oxydes mixtes d'actinides.

Concernant l'uranium, les résultats disponibles dans la littérature indiquent la possibilité d'obtenir, par SCS sous air, une phase fluorine UO_{2+x} par SCS et donc de réduire l'uranium(VI) en uranium(IV) [39], [52], [119]. *A contrario,* la dénitration thermique simple du nitrate d'uranyle, sans combustible, conduit à la formation d'oxydes U_3O_8 ou UO_3 selon la température de calcination considérée [120]. L'un des objectifs est de tenter d'expliquer le mécanisme de réduction de l'U(IV) durant la SCS en comparant deux combustibles, la glycine et l'acide citrique [52]. Plusieurs paramètres seront étudiés : combustible, richesse, atmosphère de synthèse.

Ensuite, peu de données sont disponibles sur la synthèse d'oxyde de plutonium par SCS. Le mode de chauffage des précurseurs influence fortement la mise en œuvre de la réaction et accessoirement les caractéristiques des produits de la réaction. Or une seule étude traite de la synthèse sur plaque chauffante grâce à la glycine dans laquelle la richesse optimale du mélange n'a pas été déterminée expérimentalement [39]. Dans ce travail, de nouvelles données ont été collectées sur la SCS de nitrate de plutonium en four tubulaire d'oxydes par comparaison des deux combustibles les plus répertoriés dans la littérature, la glycine et l'acide citrique suivant le même protocole, adapté pour le travail en boîte à gants.

Enfin, dans l'optique de mettre au point un procédé de co-conversion de l'uranium et du plutonium, il est nécessaire de s'interroger sur la transposition des conditions optimales déterminées pour les pôles purs à la synthèse d'oxydes mixtes. Dans un premier temps, le cérium a été utilisé pour synthétiser des oxydes $(U,Ce)O_2$ avant de procéder aux essais sur les mélanges U(VI)/Pu(IV).

II) Calcul de la quantité de combustible nécessaire pour les synthèses

La réaction SCS est un phénomène exothermique reposant sur une réaction redox entre un précurseur oxydant et un combustible réducteur. Les travaux présentés dans le **Chapitre 1** montrent l'importance du rapport oxydant/réducteur sur la réaction SCS. Dans cette partie sont donc présentés les différents indicateurs utilisés dans cette étude pour caractériser le rapport oxydant/réducteur de la réaction SCS entre un nitrate métallique et un combustible.

II.1) Description d'un mélange oxydants/réducteurs

Les différents indicateurs utilisés dans la littérature pour décrire un mélange d'oxydants et de réducteurs sont présentés en **Tableau 9**. Dans ce paragraphe, une étude critique des avantages et des inconvénients respectifs de ces indicateurs est discutée.

Tableau 9 : Bilan des indicateurs utilisés pour désigner un mélange oxydants/réducteurs

Acronyme	Signification	
ϕ_e	Ratio équivalent	Représente le ratio molaire total entre les éléments oxydants et réducteurs du mélange
ϕ	Richesse	Représente le ratio molaire total entre les éléments oxydants et réducteurs du mélange, mode de calcul simplifié selon les valences réduites
F/M, φ	Fuel/Metal	Représente le ratio entre le combustible et les cations métalliques. Permet d'identifier le potentiel complexe limitant dans les conditions considérées
F/O	Fuel/Oxidant	Représente le ratio molaire entre la quantité de combustible et la totalité des oxydants dans la solution

II. 1. A) Richesse d'un mélange ϕ

La richesse d'un mélange a pour but de décrire le pouvoir réducteur et oxydant total du mélange. Les premiers paramètres utilisés dans la chimie de propulsion pour calculer les quantités nécessaires de combustible nécessaire présentaient certaines limitations, notamment celle de ne pas prendre en compte les réactions redox au niveau intramoléculaire. Une définition a été proposée par N.N. Bakhman permettant de remédier à cela [121]. La difficulté de cette méthode réside dans la nécessité d'équilibrer des équations chimiques afin de déterminer le ratio stœchiométrique de la réaction.

A des fins de simplification, S.R. Jain *et al.* proposent l'indicateur ϕ_e qui représente le ratio équivalent entre les éléments réducteurs et les éléments oxydants d'un mélange [66].

$$\phi_e = \frac{Composition\ totale\ en\ élements\ oxydants}{Composition\ totale\ en\ éléments\ réducteurs} = \frac{\sum_{i=\{combustible,oxydant\}} coef.stoe._{éléments\ oxydants} \times n_i \times valence_{\ élements\ oxydants}}{-\sum_{i=\{combustible,oxydant\}} coef.stoe._{élements\ réducteurs} \times n_i \times valence_{éléments\ réducteu}}$$

Équation 13

Le mélange est considéré comme déficient en combustible (élément réducteur) si $\phi_e < 1$ et riche en combustible si $\phi_e > 1$. La valeur $\phi_e = 1$ désigne alors un mélange stœchiométrique où le

pouvoir oxydant total est égal au pouvoir réducteur. Dans ce cas, la combustion est complète, le combustible est entièrement oxydé sans apport de dioxygène extérieur [66].

S.R. Jain *et al.* proposent alors une méthode simplifiée afin de calculer le pouvoir réducteur ou oxydant des précurseurs, nommé valence réduite de l'oxydant ($V_{oxydant}$) ou du réducteur ($V_{réducteur}$) en sommant les éléments qui les composent en prenant : – 2 pour O, + 1 pour H, + 4 pour C, 0 pour N [66].

Ainsi, il est alors possible de définir le paramètre richesse ϕ comme suit :

$$\phi = \frac{V_{réducteur}}{V_{oxydant}} \times \frac{n_{combustible}}{n_{oxydant}}$$ Équation 14

Le paramètre richesse ϕ apparaît dans la littérature sous différentes dénominations ; des exemples de description de la richesse sont disponibles dans le tableau ci-après mais le calcul numérique de celui-ci reste identique, il s'agit du même indicateur.

Tableau 10 : Exemples de dénomination de la richesse dans la littérature

Désignation	Référence
Equivalent ratio, φ	[16], [122]–[125]
ϕ	[38], [39], [52], [123], [126]–[129]
ψ	[130]
Fuel-to-oxidant	[131]–[133]
Fuel-to-oxidizer	[122], [129], [134]–[136]
Oxidizer-to-fuel	[137]–[139]

Si le calcul de la richesse par cette méthode est grandement facilité par l'utilisation du ratio des valences, elle présente toutefois certaines limitations notamment au niveau des degrés d'oxydation des produits qui peuvent différer entre les prévisions de la chimie de propulsion et les degrés déterminés dans le produit final. Elle reste néanmoins une bonne approximation de l'état du système [13].

Le calcul de la richesse d'un mélange peut s'avérer complexe puisque la définition de la richesse prend en compte le pouvoir réducteur total de la solution et pas seulement celui du combustible.

II. 1. B) Autres ratios : Combustible/Oxydant ou Combustible/Métal

Le ratio Combustible/Oxydant est défini à partir des concentrations molaires du combustible et des éléments oxydants présents en solution. Il présente l'avantage de prendre en compte l'effet du milieu dispersant (eau distillée, solution nitrique…) et donc de pouvoir comparer des mélanges dans des milieux différents.

L'inconvénient de l'usage du ratio Combustible/Oxydant réside dans la prise en compte des éléments réducteurs d'un mélange. En effet, il ne peut décrire complètement un mélange de plusieurs combustibles puisqu'il ne différencie pas les combustibles selon leur pouvoir réducteur, là où le calcul des valences permet de pondérer les proportions de combustible en fonction de

leur pouvoir réducteur. De plus, il ne prend pas en compte l'éventuel pouvoir réducteur de certains cations métalliques utilisés comme précurseurs ou contre anions présents dans le mélange. Par conséquent, le ratio Combustible/Oxydant ne permet pas de caractériser clairement un mélange et ne peut servir à calculer la quantité de combustible à apporter pour convertir un précurseur [14].

Le ratio Combustible/Métal est calculé à partir des concentrations en combustible et cations métalliques de la solution initiale. Il permet de prévoir la complexation possible entre les cations métalliques et le combustible et de déterminer l'état initial du système sans présumer de la réaction de combustion associée.

Certaines études [140], [141] ont étudié l'impact du ratio Combustible/Métal en conservant un ratio Combustible/Oxydant identique. Elles ont montré l'intérêt de calculer le ratio Combustible/Métal en plus du ratio Combustible/Oxydant puisqu'il est représentatif de la complexation en solution et peut permettre de se placer dans les conditions d'interactions combustible-métal les plus favorables pour la SCS [142]. Il s'agit notamment d'éviter des situations où le ratio Combustible/Métal est insuffisant pour provoquer la complexation du cation par les ligands ou à l'inverse un ratio Combustible/Métal trop important qui pourrait engendrer une baisse de la cristallinité des produits obtenus ou avoir un impact sur la morphologie des poudres obtenues [141], [143], [144].

En conclusion, plusieurs paramètres coexistent afin de décrire les mélanges constitués d'oxydants et de réducteurs. D'une part, plusieurs indicateurs ont été créés afin de décrire le comportement redox du mélange. Leur but est de prendre en compte et de comparer la totalité des éléments réducteurs et des éléments oxydants du mélange. D'autre part, le ratio Combustible/Métal sert à prévoir la complexation en solution entre les combustible et les cations employés. Il ne peut servir à prévoir la possibilité d'une réaction redox dans le mélange mais influence les caractéristiques des produits finaux. Dans la prochaine partie, l'application de ces définitions à une réaction de SCS sera détaillée, ainsi que les indicateurs utilisés et leur mode de calcul.

II.2) Application à une SCS à partir de nitrates métalliques

Parmi les réactions d'oxydoréduction possibles, ce travail s'intéresse en particulier à la synthèse d'oxydes de lanthanides et d'actinides par SCS à partir de nitrates métalliques, jouant le rôle d'oxydant.

II. 2. A) Synthèse d'oxydes simples

- **Calcul des valences et de la richesse**

Les valences des combustibles et des précurseurs ont été calculées telles que préconisées par S.R. Jain *et al.* [66] :

Pour un oxydant de la forme $M^{\nu}(NO_3)_{\nu}$: $V_{oxydant}$: $|\nu + \nu \times 0 + 3 \times \nu \times (-2)|$

Pour un combustible $C_\alpha O_\beta H_\gamma N_\delta$: $V_{combustible}$: $\alpha \times (+4) + \beta \times (-2) + \gamma \times (+1) + \delta \times 0$

Les valences oxydantes et réductrices considérées dans ce travail sont reportées en **Tableau 12**.

Tableau 11 : Valences réduites des combustibles et des oxydants utilisés [66]

Précurseurs métalliques	$V_{oxydant}$	Combustibles	$V_{combustible}$
Nitrate de gadolinium	15	Glycine	9
Nitrate de cérium	15	Acide citrique	15
Nitrate d'uranyle	10	Acide 4-aminobutanoïque	21
Nitrate de plutonium	20	Acide 5-aminopentanoïque	27
		Acide 6-aminohexanoïque	33

L'uranium possède la particularité d'être stable au degré d'oxydation +VI en milieu nitrique sous la forme nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2$. Le calcul de sa valence réduite est donc différent des nitrates existant sous la forme $M^{\nu}(NO_3)_{\nu}$ décrite ci-dessus. Il a été choisi d'attribuer la valence +10 au nitrate d'uranyle, conformément aux études de G. Peter Soldani et J. Monnier, correspondant à : $V = |6 + (-2) \times 8|$ [39], [52], [145]. Une seule étude portant sur la synthèse d'oxydes de plutonium par SCS existe dans la littérature [39]. Dans ce travail, G. Peter Soldani a choisi de considérer le composé $Pu(NO_3)_4$ en lui attribuant une valence oxydante de +20 sans prendre en compte l'excès de nitrates dans la solution mère de plutonium utilisée dans son étude en tant qu'oxydant.

- **Equation bilan du système**

Selon S.R. Jain *et al.* [66], il est possible d'écrire l'équation bilan du système à partir des valences réduites du combustible et de l'oxydant, dans les conditions stœchiométriques et en considérants l'élimination de l'azote et du carbone sous forme de N_2 et de CO_2 selon :

$$V_{combustible}M^{\nu}(NO_3)_{\nu} + V_{oxydant}C_{\alpha}O_{\beta}H_{\gamma}N_{\delta} \rightarrow V_{combustible}M^{\nu'}O_{\frac{\nu}{2}} + \alpha V_{oxydant}CO_2 + \frac{\gamma}{2}V_{oxydant}H_2O + \frac{1}{2}(\delta\, V_{oxydant} + \nu\, V_{combustible})\, N_2 \quad \text{Équation 15}$$

Ainsi, dans les conditions stœchiométriques, il est possible d'écrire l'équation bilan suivante :

$$M^{\nu}(NO_3)_{\nu} + \frac{V_{oxydant}}{V_{combustible}}C_{\alpha}O_{\beta}H_{\gamma}N_{\delta} \rightarrow M^{\nu'}O_{\frac{\nu'}{2}} + \alpha\frac{V_{oxydant}}{V_{combustible}}CO_2 + \frac{\gamma}{2}\frac{V_{oxydant}}{V_{combustible}}H_2O + \frac{1}{2}(\delta\frac{V_{oxydant}}{V_{combustible}} + \nu)\, N_2 \quad \text{Équation 16}$$

Ce bilan est valable dans le cas où $\phi = 1$. Afin de généraliser l'équation de la SCS dans les cas où $\phi \neq 1$, A. Varma *et al.* proposent l'écriture suivante, basée sur l'exemple de la réaction entre un nitrate métallique et la glycine [126].

Décomposition d'un nitrate métallique, de degré d'oxydation ν fixe entre l'état initial et l'état final (ν = ν') :

$$M^{\nu}(NO_3)_{\nu} \cdot m\, H_2O \rightarrow M^{\nu}O_{\frac{\nu}{2}} + \frac{5\nu}{2} CO_2 + m\, H_2O + \frac{\nu}{2}\, N_2 \qquad \text{Équation 17}$$

Oxydation de la glycine :

$$2\, C_2H_5NO_2 + \left(\frac{9}{2}\right) O_2 \rightarrow 4\, CO_2 + 5\, H_2O + N_2 \qquad \text{Équation 18}$$

Et donc, il est possible d'écrire le bilan suivant [38], [39], [52], [126], [146] :

$$M^{\nu}(NO_3)_{\nu} \cdot m\, H_2O + \frac{5\nu}{9}\phi C_2H_5NO_2 + \frac{5\nu}{4}(\phi - 1)O_2 \rightarrow M^{\nu}O_{\frac{\nu}{2}} + \frac{10\nu}{9}\phi CO_2 + \left(\frac{5\nu}{18}\phi + m\right) H_2O + \frac{\nu}{2}\left(\frac{5}{9}\phi + 1\right)\, N_2 \qquad \text{Équation 19}$$

En considérant la définition de la richesse évoquée dans la partie 2) telle que :

$$\phi = \frac{V_{combustible}}{V_{oxydant}} \times \frac{n_{combustible}}{n_{oxydant}} = \frac{9}{5\nu} \times \frac{n_{glycine}}{n_{oxydant}} \qquad \text{Équation 20}$$

Il est possible de généraliser cette écriture pour un nitrate métallique et un combustible :

$$M^{\nu}(NO_3)_{\nu} + \frac{V_{oxydant}}{V_{combustible}}\phi C_{\alpha}O_{\beta}H_{\gamma}N_{\delta} + \frac{V_{oxydant}}{4}(\phi - 1)O_2 \rightarrow M^{\nu}O_{\frac{\nu}{2}} + \alpha\frac{V_{oxydant}}{V_{combustible}}\phi CO_2 + \frac{\gamma}{2}\frac{V_{oxydant}}{V_{combustible}}\phi H_2O + \frac{1}{2}(\delta\frac{V_{oxydant}}{V_{combustible}}\phi + \nu)\, N_2 \qquad \text{Équation 21}$$

Selon l'**Équation 21**, la réaction est stœchiométrique pour ϕ = 1 lorsque le ratio Combustible/Métal est égal au ratio de leurs valences réduites (**Tableau 11**). Cette équation bilan est valable pour les métaux ne changeant pas de degré d'oxydation pendant la synthèse, ce qui est le cas pour le gadolinium par exemple. Pour l'uranium et le cérium qui possèdent plusieurs degrés d'oxydation, la richesse reste une approximation comme évoqué dans la partie précédente. G. Peter Soldani a proposé une équation pour la synthèse d'oxyde UO_2 par SCS à partir du nitrate d'uranyle [39] (**Équation 22**). Tout comme l'**Équation 21**, celle-ci suppose l'oxydation totale du combustible et donc des produits gazeux de la combustion en accord avec le calcul des valences de S. R. Jain [66]. Celle-ci n'est pas toujours en accord avec les observations expérimentales des différents auteurs ; c'est par exemple le cas de D. Sanjay Kumar *et al.* qui proposent de tenir compte d'un relâchement d'oxydes d'azote durant la combustion et non plus seulement de diazote (**Équation 23**). Cet exemple met en évidence les limites des équations proposées.

Les ratios Combustible/Métal dans ce cas sont regroupés en **Tableau 12** pour les couples combustible + cation étudiés dans ce travail.

Tableau 12 : Ratios Combustibles/Métal pour les couples combustibles + cation étudiés

Précurseur	Combustibles utilisés	Ratio F/M correspondant à ϕ = 1
Nitrate de gadolinium Nitrate de cérium	Glycine	15/9 = 1,67
	Acide citrique	15/18 = 0,83
	Acide 4-aminobutanoïque	15/21 = 0,71
	Acide 5-aminopentanoïque	15/27 = 0,55
	Acide 6-aminohéxanoïque	15/33 = 0,45
Nitrate d'uranyle	Glycine	10/9 = 1,11
	Acide citrique	10/18 = 0,58
Nitrate de plutonium	Glycine	20/9 = 2,2
	Acide citrique	20/18 = 1,08

Equation de la SCS d'oxyde d'uranium UO_2 proposée par G. Peter Soldani : Équation 22

$$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + \left(\frac{10}{9}\phi\right) CH_2NH_2CO_2H + \left(\frac{5}{2}\phi - 3\right) O_2 \rightarrow UO_2 + \left(\frac{20}{9}\phi\right) CO_2 + \left(\frac{25}{9}\phi + 6\right) H_2O + \left(\frac{5}{9}\phi + 1\right) N_2$$

Equation de la SCS d'oxyde d'uranium U_3O_8 proposée par D. Sanjay Kumar *et al.*: Équation 23

$$6UO_2(NO_3)_2 + 3C_6H_8O_7 + O_2 \rightarrow 2U_3O_8 + 3N_2 + NO_2 + 5NO + 18CO_2 + 12H_2O$$

II. 2. B) Application aux systèmes mixtes

- **Calcul des valences et de la richesse d'un système mixte**

Dans ce travail, il est envisagé d'utiliser la SCS afin de co-convertir deux actinides. Une interrogation demeure sur le mode de calcul des conditions stœchiométriques pour un mélange de deux précurseurs nitrate et d'un combustible. En particulier, une difficulté apparaît lorsque les deux précurseurs possèdent une valence réduite différente. En effet, le calcul de la richesse d'un mélange suppose une seule valence pour le précurseur métallique, selon :

$$\phi = \frac{V_{Comb}}{V_{mél}} \times \frac{n_{Comb}}{n_{M_1} + n_{M_2}}$$ Équation 24

Avec M_i : Cation i

Selon F. Deganello *et al.*[14], il est proposé de calculer la valence réduite du mélange de deux nitrates en fonction de la proportion entre les deux cations, tel que :

$$V_{mél} = V_{M_1} \times \frac{M_1}{M_1 + M_2} + V_{M_2} \times \frac{M_2}{M_1 + M_2}$$ Équation 25

Cette méthode entre en contradiction avec le calcul de la richesse d'un mélange proposé par J. Monnier et G. Peter Soldani [39], [52]:

$$\phi_{mél} = \phi_{M_1} \times \frac{M_1}{M_1 + M_2} + \phi_{M_2} \times \frac{M_2}{M_1 + M_2}$$ Équation 26

Une attention particulière a donc été prêtée au calcul des conditions de mélange dans cette partie. La méthode de calcul utilisée est détaillée ci-après.

- **Détermination de la méthode de calcul utilisée dans cette étude**

Il est proposé dans un premier temps d'utiliser de calculer la masse de combustible nécessaire pour convertir le mélange en sommant les quantités nécessaires pour convertir chaque précurseur.

Pour ceci, il a été choisi de travailler sur la synthèse d'oxydes mixtes $(U,Ce)O_2$. Les résultats obtenus dans la littérature sur la synthèse de ces oxydes indiquent le potentiel de l'acide citrique pour la synthèse d'oxydes mixtes [52], il a donc été utilisé comme combustible dans cette partie. Il est donc proposé de calculer la quantité d'acide citrique selon :

$$m_{AC} = \left(\phi_U \times \frac{V_U}{V_{AC}} \times \frac{m_U}{M_U} + \phi_{Ce} \times \frac{V_{Ce}}{V_{AC}} \times \frac{m_{Ce}}{M_{Ce}}\right) \times M_{AC}$$ Équation 27

Le ratio optimal AC/(U+Ce) peut alors être calculé pour chaque mélange testé. Il apparaît alors que celui-ci peut être approximé par la combinaison linéaire des ratio optimaux selon :

$$\frac{CA}{U,Ce} = \frac{CA}{U} \times \frac{U}{U + Ce} + \frac{CA}{Ce} \times \frac{Ce}{U + Ce}$$ Équation 28

Comme il a été évoqué plus haut, certaines difficultés peuvent être rencontrées lors du calcul de la richesse du mélange ; celles-ci sont dues à la différence entre les valences du cérium et de l'uranium (**Tableau 12**). Il est donc choisi de travailler avec le ratio F/M pour tous les systèmes mixtes afin d'éviter les confusions.

De plus, une différence d'affinité entre le combustible et les deux cations métalliques pourrait modifier la réactivité du mélange par rapport au comportement attendu par combinaison linéaire. Une étude paramétrique a donc été menée sur la synthèse d'oxydes $(U,Ce)O_2$ à différentes compositions en balayant le ratio AC/(U+Ce) afin de déterminer le ratio optimal de manière expérimentale. Celui-ci a été comparé au ratio optimal calculé à partir des ratio optimaux pour les pôles purs afin de vérifier l'hypothèse (**Équation 28**).

Dans le cas des oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$, une démarche similaire a été adoptée en testant dans un premier temps la linéarité du ratio optimal pour un oxyde mixte $U_{0,5}Pu_{0,5}O_2$ en faisant varier le ratio total AC/(U+Pu) autour de la valeur calculée théoriquement (**Équation 28)**.

Dans un second temps, plusieurs compositions U/Pu présentant des intérêts industriels pour les réacteurs REP et les futurs réacteurs RNR ont été testées dans les conditions optimales avec l'acide citrique.

Conclusion sur le calcul des conditions stœchiométriques

Il apparaît donc que la détermination de la richesse optimale de la réaction est un calcul complexe dans le cas de la SCS d'oxydes. Celui-ci peut être perturbée par des réactions parasites en parallèle de la combustion.

De plus, les équations théoriques proposées à ce jour présentent des limites mises en évidence grâce à l'exemple de l'uranium (changement de degré d'oxydation, incertitudes sur les produits gazeux dégagés). Il apparaît donc nécessaire d'avoir une approche expérimentale dans laquelle plusieurs systèmes sont étudiés. Pour chaque système, il s'agit d'établir ou non la concordance entre les valeurs optimales théoriques calculées et les caractéristiques des poudres obtenues.

III) Matériel et méthodes expérimentales

III.1) Synthèse des matériaux par Combustion en Solution

III. 1. A) Précurseurs utilisés

- **Réactifs commerciaux**

Le **Tableau 13** regroupe les caractéristiques des réactifs commerciaux utilisés.

Tableau 13 : Réactifs commerciaux utilisés

Cation	Nom	Formule	Fournisseur	Pureté
	Précurseurs nitrates			
Gd^{3+}	Nitrate de gadolinium hexahydraté	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	99,99%
Ce^{3+}	Nitrate de cérium hexahydraté	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	99,99%
UO_2^{2+}	Nitrate d'uranyle hexahydraté	$UO_2(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$	Prolabo Normapur	99%
	Combustibles			
	Glycine	$C_2H_5NO_2$	Sigma-Aldrich	99,9%
	Acide citrique	$C_6H_8O_7$	Sigma-Aldrich	99,9%
	Acide 4-aminobutanoïque	$C_4H_9NO_2$	Sigma-Aldrich	99,9%
	Acide 5-pentanoïque	$C_5H_{11}NO_2$	Sigma-Aldrich	99,9%
	Acide 6-aminohexanoïque	$C_6H_{13}NO_2$	Sigma-Aldrich	99,9%

- **Cas de l'uranium**

Deux sources d'uranium ont été utilisées dans cette étude :

- Nitrate d'uranyle $UO_2(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$ commercial (**Tableau 13**)
- Nitrate d'uranyle provenant de la nitration d'oxyde U_3O_8 d'après le protocole suivant :
  - Dissolution d'environ 8 grammes d'oxyde d'uranium U_3O_8 dans 50 mL d'acide nitrique 10M
  - Chauffage de la solution à 120°C durant une heure
  - Evaporation de l'acide nitrique en excès à 180°C
  - Chauffage à 190°C durant 30 min afin d'obtenir une poudre jaune

La teneur en nitrate est testée par dosage d'une solution préparée par dissolution de 10 mg de la poudre obtenue dans 100 mL d'eau distillée afin de respecter la gamme d'étalonnage de l'électrode.

La poudre obtenue a également été analysée par thermogravimétrie afin notamment de vérifier son hydratation. Le diffractogramme des rayons X des poudres a également été enregistré.

- **Cas du plutonium**

Le plutonium est conservé en milieu nitrique au degré d'oxydation (+IV) ($[Pu^{4+}] = 0,2\ mol \cdot L^{-1}$) afin d'éviter l'hydrolyse préalablement à la mise en œuvre de la SCS. La description de la préparation de la solution de Pu(IV) est disponible en **Annexe 3.**

III. 1. B) Modes de synthèse

Le mode de chauffage du mélange réactionnel influence le mode de combustion et donc les températures atteintes au sein du mélange. A. Varma [18] a montré l'existence de deux modes de combustion principaux (**Figure 44**).

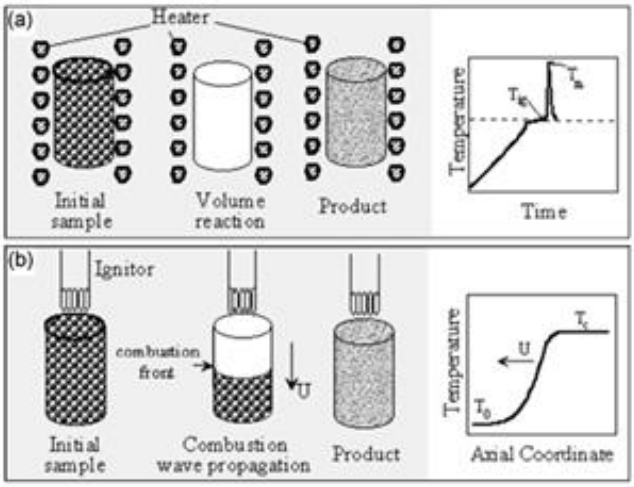


Figure 44: Combustion en volume (a) et combustion propageante (b) [18]

- **Combustion en volume**

La solution est préchauffée de manière homogène généralement en four (**Figure 44**(a)). Une fois l'eau évaporée, un gel se forme et gonfle progressivement. Celui-ci est alors chauffé jusqu'à atteindre la température d'ignition, température à laquelle la combustion a lieu de manière simultanée dans tout le volume. Pendant l'ignition, en raison de l'exothermicité de la réaction, la température au sein du mélange atteint un maximum bien au-delà de la température consigne. Le produit est alors formé quasi-instantanément. Dans ce cas, la température de consigne est généralement comprise entre 300 et 500 °C [14], [126].

- **Combustion propageante**

La solution est chauffée localement jusqu'à la température d'ignition (**Figure 44**(b)). L'ignition a lieu localement et se propage dans le volume sous la forme d'un front de propagation. Un gradient de température se forme alors au sein même du mélange réactionnel. La température maximale atteinte est plus faible que la température atteinte dans le cas de la combustion en volume. D'un point de vue macroscopique, ce mode de chauffe permet de réduire l'apport d'énergie nécessaire à la SCS, cependant il présente l'inconvénient de pouvoir entrainer des

modes de propagation inhomogène dans le milieu. De plus, ce mode de combustion est dépendant de la richesse du mélange [127].

- **Comparaison des produits obtenus**

Dans ses travaux, J. Monnier a comparé les résultats obtenus en provoquant une ignition propageante sur plaque et une ignition en volume en four à partir d'un mélange nitrate de gadolinium/glycine à richesse stœchiométrique [52]. L'ignition a été observée atour de 220°C dans les deux cas et une poudre blanche a été obtenue. Les diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues indiquent une différence entre le chauffage en four et le chauffage sur plaque chauffante. Dans le cas de la synthèse en four tubulaire, un oxyde monoclinique a été obtenu. *A contrario,* un chauffage sur plaque chauffante entraîne un mélange entre la phase cubique et la phase monoclinique de l'oxyde de gadolinium. De plus, la teneur résiduelle en carbone est plus importante dans la poudre chauffée sur plaque (0,8% mass. contre 0,1% mass. dans le cas du four). Il semblerait donc que la température atteinte dans le cas du chauffage sur plaque soit inférieure à la température atteinte lors d'une combustion en volume dans le four.

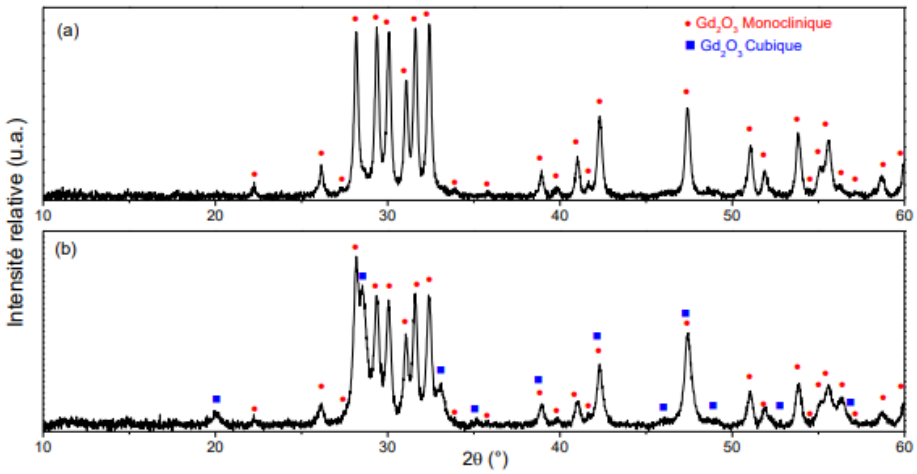


Figure 45 : Diffractogrammes des poudres obtenues après chauffage du mélange nitrate de Gd/glycine à richesse 1 (a) en four tubulaire ou (b) sur plaque chauffante à 220 °C [52] (Gd_2O_3 Monoclinique JCPDS n° 043-1015 (C) ; Gd_2O_3 Cubique JCPDS n° 043-1014 (C))

Dans ce travail, il a été choisi de travailler essentiellement en four tubulaire afin de s'affranchir des éventuels problèmes d'inhomogénéité causés par la propagation du front d'ignition dans le mélange. Cependant, certaines réactions ont été mises en œuvre sur plaque afin de comparer visuellement la vigueur de l'ignition.

III. 1. C) Protocoles de synthèse

- **Préparation des solutions initiales**

Dans le cas des nitrates utilisés sous forme solide (gadolinium, cérium, uranyle), la quantité de nitrate requise a été dissoute en solution. Deux milieux ont été utilisés selon l'acidité désirée :

- Eau distillée
- Acide nitrique, $[HNO_3] = 1,9\ mol \cdot L^{-1}$

Pour la conversion du nitrate de plutonium seul, le combustible a été dissous directement dans 1,574 mL de solution mère (soit 100 mg de plutonium) pour chaque synthèse.

Dans le cas des synthèses $(U,Pu)O_2$, la quantité requise de nitrate d'uranyle a été dissoute dans la solution de plutonium, dont le volume a été ajusté grâce à de l'acide nitrique $1\ mol \cdot L^{-1}$ afin de conserver l'acidité et la concentration totale en actinides égale à celle des synthèses des oxydes PuO_2.

- **Synthèse sur plaque chauffante**

Certaines synthèses ont été réalisées sur plaque chauffante dans le but de comparer visuellement l'intensité des réactions. La solution initiale contenant le mélange de réactifs a été déshydratée à 120°C durant une heure dans un bécher sur plaque chauffante afin de former un gel. La température consigne a ensuite été fixée à 300°C sans contrôle de la rampe de température de manière à déclencher l'ignition dans le bécher. Après l'ignition, la poudre est récupérée et broyée dans un mortier en agate.

- **Synthèse en four tubulaire**

Comme évoqué précédemment, le choix du four tubulaire permet de travailler en combustion en volume et constitue le mode de synthèse privilégié dans les essais présentés dans ce manuscrit. La solution initiale a été versée dans un creuset en alumine afin de subir une déshydratation à 120°C durant une heure sur plaque chauffante. Le creuset a ensuite été placé en four tubulaire afin de subir un traitement thermique en quatre étapes :

- Montée de 20 à 120°C à $10°C \cdot min^{-1}$
- Palier de 10 min à 120°C
- Montée de 120°C à 300°C·à $10°C \cdot min^{-1}$
- Palier de 10 min à 300°C

Essais réalisés à l'ICSM : le creuset a été placé dans un tube en quartz placé dans le tube en alumine du four tubulaire Nabertherm.

Essais réalisés sur Atalante : le creuset en alumine a été placé dans une nacelle en quartz fabriquée sur mesure, comprenant un corps principal ainsi qu'un couvercle afin de contenir les éventuelles projections de poudre et donc de limiter la contamination du four tubulaire Lenton (**Figure 46**).



Figure 46 : Nacelle en quartz utilisée pour les synthèses en plutonium

L'utilisation d'un four tubulaire permet le contrôle de l'atmosphère de synthèse. Les synthèses ont eu lieu majoritairement sous un flux d'air fixé à 10NL·h^{-1}. L'effet de l'atmosphère a ensuite été étudié en utilisant les atmosphères suivantes : azote, argon, argon hydrogéné (ArH_2 5%).

A l'issue du traitement thermique, la poudre est récupérée et broyée dans un mortier en agate.

III. 1. D) Choix du creuset et de la masse de réactifs employée pour les synthèses en four tubulaire

- **Géométrie du creuset**

Afin d'évaluer la sensibilité de la réaction SCS aux conditions de synthèse, différentes géométries de creuset en alumine ont été testées. Ces essais ont été mis en œuvre avec l'uranium qui est particulièrement sensible aux changements redox.

Sur la base de résultats bibliographiques, les richesses $\phi = 1,7$ et $\phi = 1,0$ ont été respectivement utilisées pour les tests avec la glycine et l'acide citrique. Le protocole décrit ci-dessus (**Partie III. 1. C)**) a été utilisé pour 500 mg de nitrate d'uranyle hexahydraté (soit 240 mg d'uranium).

Les résultats obtenus, présentés en **Figure 47** et **Figure 48** montrent l'apparition de phases minoritaires en plus de la phase majoritaire UO_2. Ces phases peuvent être attribuées à la présence d'impuretés ou à la difficulté de réduire complètement l'uranium(VI), comme par exemple dans le cas du creuset n°2 qui présente des pics surnuméraires notamment à 12°, ou encore dans le cas du creuset n°3 qui montre la présence d'une phase minoritaire U_3O_8. Le creuset n°4 semble trop grand par rapport à la zone de chauffe du four, ce qui a conduit à l'obtention d'un produit inhomogène, incomplètement transformé dans le cas de la synthèse avec l'acide citrique (**Figure 47**). La géométrie du creuset n° 1 semble être celle qui conduise aux meilleurs résultats.

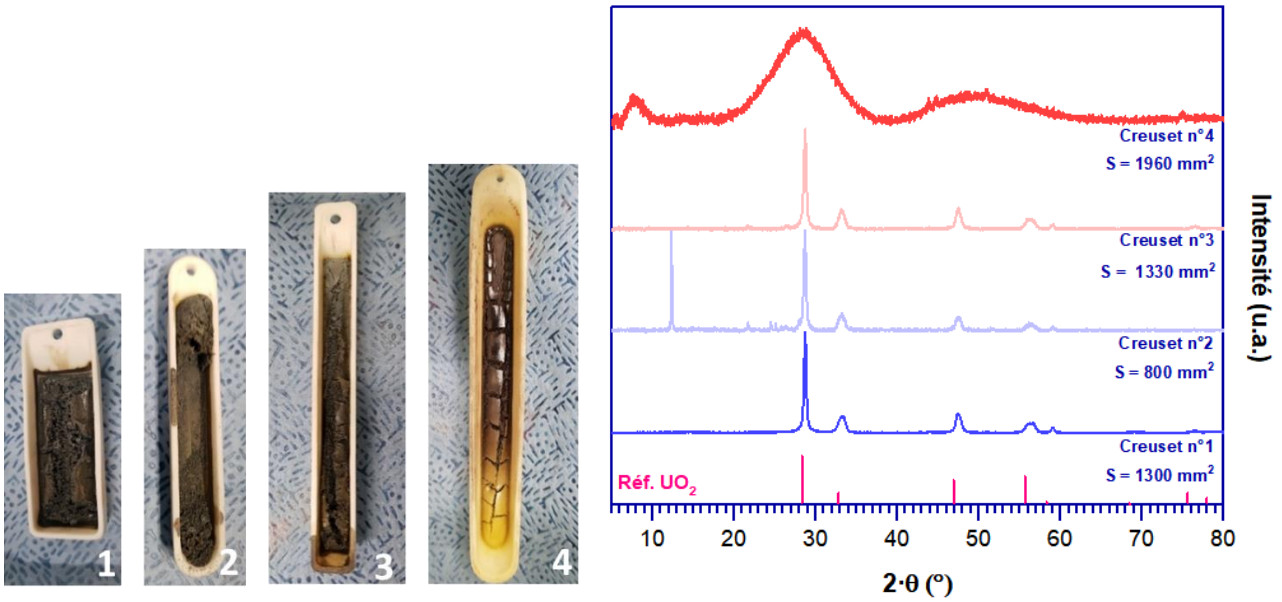


Figure 47 : Essais de synthèse d'oxydes d'uranium dans différents creusets avec l'acide citrique à richesse ϕ = 1,0 avec diffractogrammes des rayons X (à droite)

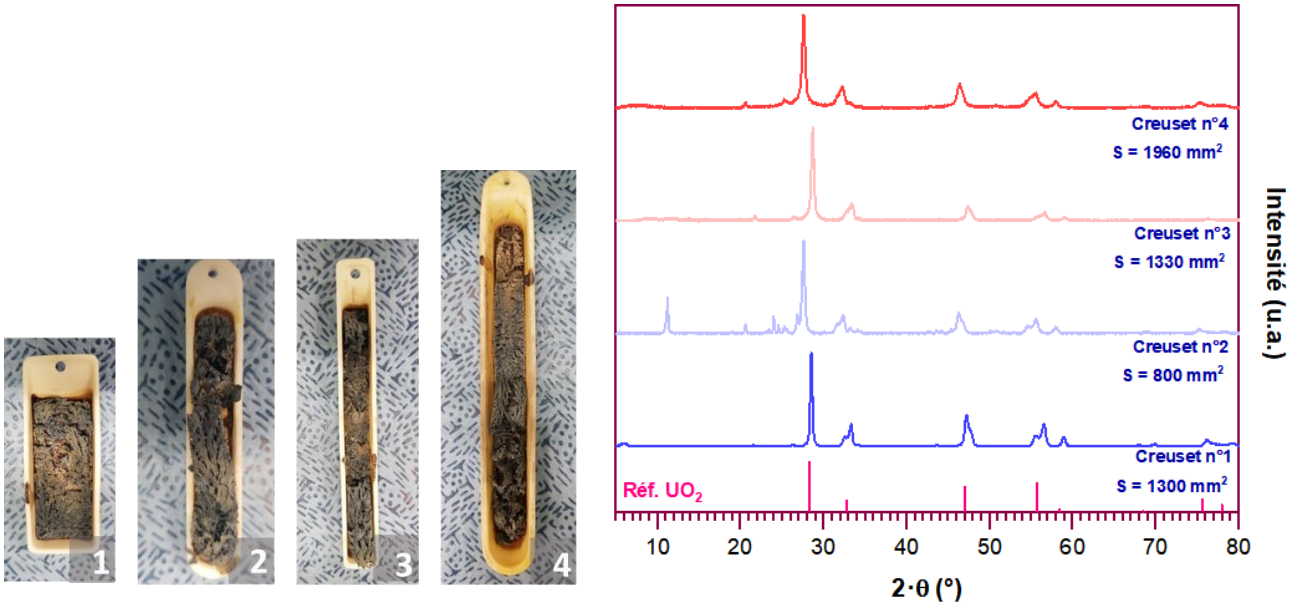


Figure 48 : Essais de synthèse d'oxydes d'uranium dans différents creusets avec la glycine à richesse ϕ = 1,7 avec diffractogrammes des rayons X (à droite)

- **Masse de réactifs**

La masse de précurseurs est un autre paramètre opératoire qui a été évalué. Suite aux résultats précédents, ces tests ont été réalisés dans le creuset n°1. Les diffractogrammes présentés en **Figure 49** montrent qu'il est préférable de mettre en œuvre une masse de précurseur suffisamment importante pour déclencher la SCS dans de bonnes conditions. Dans le cas de

l'acide citrique, un produit amorphe a été obtenu pour les mélanges réactionnels contenant moins de 400 mg de nitrate d'uranyle.

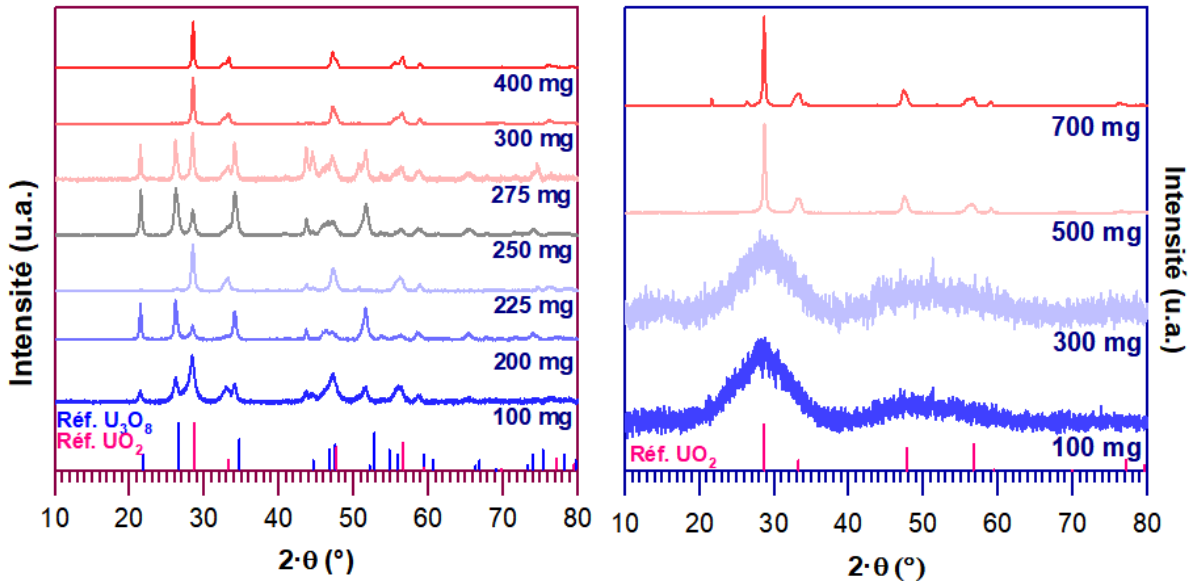


Figure 49 : Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues par SCS du nitrate d'uranyle avec la glycine (à gauche, ϕ =1,7) et avec l'acide citrique (à droite, ϕ = 1,0) pour différentes masses de précurseur dans le creuset n°1, S = 1300 mm² (la masse de nitrate d'uranyle hexahydraté est reportée)

A partir des résultats précédents, il est possible de choisir les conditions opératoires optimales (surface du creuset/masse de précurseur) pour réaliser la SCS de l'oxyde d'uranium ; les résultats sont présentés en **Figure 50**.

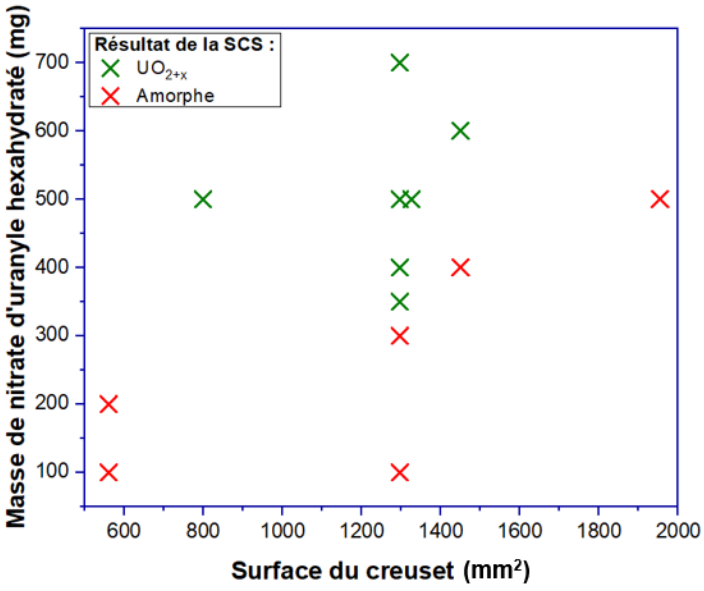


Figure 50 : Bilan des travaux préliminaires de SCS du nitrate d'uranyle avec l'acide citrique à richesse ϕ = 1,0 sur l'effet de la masse et de la géométrie des creusets en aluminium

En conclusion, au vu des résultats préliminaires présentés dans cette partie, il a donc été choisi de poursuivre les synthèses dans le creuset n°1 en alumine (S = 1300 mm²) en utilisant 400mg de nitrate d'uranyle hexahydraté par synthèse.

III. 1. E) Suivi de la synthèse en ATG

Afin de déterminer les étapes de la SCS, des analyses thermogravimétriques couplées avec un suivi des gaz de réaction par spectrométrie de masse ont été réalisées.

Pour cela, un volume prédéfini de solution initiale a été prélevé et placé dans un creuset en alumine de 100 µL. Celui-ci a subi le traitement thermique suivant :

- Déshydratation durant 1h30 à 120°C. La durée de l'étape de déshydratation a été choisie en performant des isothermes à 120°C sur des solutions initiales afin de s'assurer de la répétabilité de la déshydratation.
- Rampe de 10°C·min^{-1} jusqu'à 120°C
- Palier de 10 min
- Rampe de 10°C·min^{-1} jusqu'à 800°C

Les mesures ont été réalisées sur un appareil SETSYS EVO 16 de Setaram couplé à un spectromètre de masse Hiden QGA300 pour l'analyse des gaz. Le thermocouple utilisé est de type S (Pt/Pt 10%Rh). Les spectres de masse ont été enregistrés en mesurant les gaz de rapports m/z égaux à 18 pour H_2O, 44 pour le dioxyde de carbone, CO_2 et 46 pour le dioxyde d'azote, NO_2.

III. 1. F) Pastillage, frittage et caractérisation des pastilles

- **Pastillage**

Sur l'installation ICSM : Les pastilles d'oxydes d'uranium ont été préparées par pressage uni axial d'une masse approximative de 500 mg de poudre, broyée manuellement dans une matrice tri-coquille de diamètre 5 mm. L'effet de la pression de pastillage sur la densité finale atteinte a été étudié de manière à aboutir à une courbe de compressibilité des poudres produites dans cette étude. La densité de 500 mPa a été choisie pour les pastilles suivantes.

Sur l'installation Atalante : Les pastilles d'oxydes mixte $(U,Pu)O_2$ ont été préparées par pressage d'une masse approximative de 700 mg de poudre à l'aide d'une presse hydraulique automatique Osterwalder à 450 mPa. Afin de pallier les problèmes de remplissage de la matrice, la poudre a été compactée une première fois, avant de subir un deuxième broyage puis la mise en forme finale.

- **Etude du frittage**

La densification des pastilles a été étudiée sur un dilatomètre modèle Setaram Setsys Evolution sous argon hydrogéné (Ar/H_2 5%) selon une rampe de température de 2 °C·min^{-1}. Les pastilles ont été placées entre deux plaquettes en alumine afin d'éviter le contact direct entre la pastille, la nacelle et le piston. La montée en température a été effectuée de 25 à 1500 °C et avec un palier de 8 heures à 1500 °C. L'évolution de la densité a été obtenue par mesure de la variation de hauteur mesurée comparée à la hauteur initiale de la pastille.

- **Caractérisation des pastilles**

Les pastilles avant et après frittage ont été mesurées géométriquement pour obtenir leurs masses volumiques géométriques ($\rho_{géo}$).

Sur l'installation Atalante, la densité des pastilles d'oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ a également été mesurée par la méthode de pesée hydrostatique (ρ_{hydro}). Cette méthode comporte trois étapes :

- Pesée de la masse m_s de la pastille sèche
- Pesée de la pastille m_i de la pastille immergée dans le bromobenzène (C_6H_5Br) (après mise sous vide et retour à la pression pour s'assurer de la pénétration du bromobenzène dans la porosité ouverte)
- Pesée de la pastille m_h de la pastille humide après avoir essuyé le surplus de solvant

La masse volumique peut ensuite être calculée selon :

$$\rho_{hydro} = \frac{m_s \times \rho_{bromo}}{m_h - m_i} \quad \text{Équation 29}$$

$$\rho_{bromo} = 1{,}4964 + 0{,}001314\,(19 - T°) \quad \text{Équation 30}$$

A l'ICSM, les taux de densification ont été déterminés à partir de mesures géométriques couplées à des mesures de pycnométrie à hélium (Micrometrics – AccuPyc II 1340) (ρ_{pycno}).

Les densités géométrique, hydrostatique et déterminée par pycnométrie hélium permettent de déterminer la porosité ouverte, fermée et totale de la pastille. La densité théorique des oxydes est déterminée selon l'équation :

$$\rho_{théo} = \frac{4 \times M_{U_{1-y}Pu_yO_2}}{N_A \times a^3} \quad \text{Équation 31}$$

Avec :

$M_{U_{1-y}Pu_yO_2}$: Masse molaire de l'oxyde $U_{1-y}Pu_yO_2$

N_A : Constante d'Avogadro, $6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}

a : paramètre de maille de l'oxyde $U_{1-y}Pu_yO_2$ considéré (a = 5,47127 Å pour UO_2 selon G. Leinders [73] et a = 5,46299 Å pour $U_{0,89}Pu_{0,11}O_2$ selon la loi de Végard entre UO_2 et PuO_2 [73], [147], [148])

Et on peut donc en déduire :

$$\%_{porosité\ ouverte} = 1 - \frac{\rho_{bromo}}{\rho_{théo}} \text{ ou } \%_{porosité\ ouverte} = 1 - \frac{\rho_{pycno}}{\rho_{théo}} \quad \text{Équation 32}$$

$$\%_{porosité\ totale} = 1 - \frac{\rho_{géo}}{\rho_{théo}} \quad \text{Équation 33}$$

$$\%_{ouverte} = \%_{totale} - \%_{fermée} \quad \text{Équation 34}$$

La taille moyenne des grains a été calculée avec la méthode SEraMic qui évalue une image segmentée d'une section transversale de la pastille, révélant les joints de grains [149]. Pour cela, les pastilles ont été polies sur une section transversale jusqu'à l'obtention d'une finition miroir. La méthode SEraMic est basée sur l'acquisition d'au moins six images de microscopie

électronique à balayage à électrons rétrodiffusés d'une région d'intérêt unique avec différents angles d'inclinaison allant de -5° à +5°, ce qui met en évidence les contrastes d'orientation des grains.

III.2) Méthodes d'analyses spectroscopiques des matériaux

III. 2. A) Absorption UV-visible

- **Solutions**

Les spectres des solutions initiales ont été collectés sur un appareil Varian Cary 6000i, relié à un porte cuve situé en boite à gants par un système de fibres optiques sans dissolution préalable, dans une cuve en quartz (trajet optique de 1mm).

Dans le cas des solutions Uranium(VI)/Glycine, les spectres obtenus ont été traités selon une méthode de déconvolution afin de déterminer le(s) complexe(s) formé(s). Pour cela, les spectres théoriques reportés par A. Günther des complexes UO_2HGly^+ et $UO_2(HGly)_2^{2+}$ ont été utilisés comme référence pour la déconvolution [103].

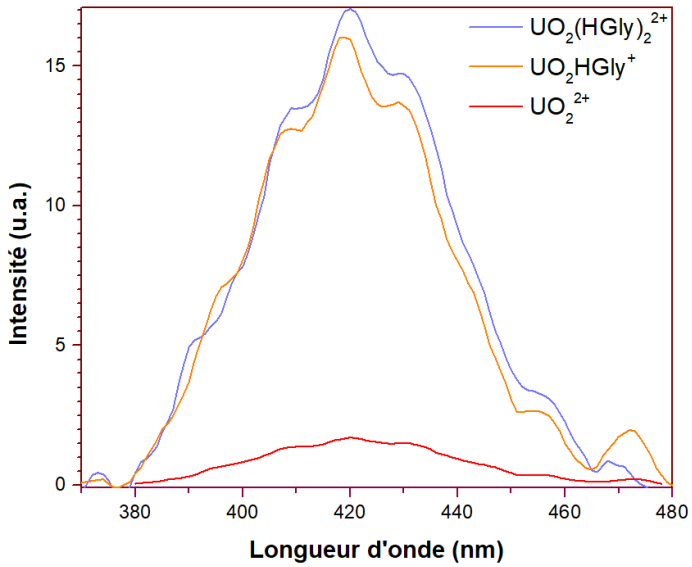


Figure 51 : Spectres d'absorption UV-visible de référence des complexes UO_2HGly^+ et $UO_2(HGly)_2^{2+}$ et de l'uranyle UO_2^{2+} [103]

- **Gels**

Les spectres des gels contenant du plutonium et de la glycine ou de l'acide citrique ont été collectés sur un appareil Shimadzu UV3600. Le gel a été placé entre deux couches de ruban adhésif sélectionné pour sa faible absorption des UV (Scotch Crystal). L'ensemble a été placé dans la sphère d'intégration pour analyse.

III. 2. B) Infra-rouge

Les mesures par spectroscopie infrarouge effectuées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier Perkin-Elmer FTIR

Spectrum 100. Les spectres ont été obtenus en réflexion totale sur une cellule de mesure ATR (Attenuated Total Reflectance) avec un cristal diamant.

Les analyses sur les échantillons en plutonium sur l'installation ATALANTE ont été réalisées grâce à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier à double faisceau, Vertex 70 de Bruker Optics, équipé d'une cellule ATR avec un cristal diamant dont la mesure est déportée en boite à gants.

III. 2. C) Diffraction des rayons X

- **Principe**

Les matériaux pulvérulents ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer leur structure cristalline et leur degré de cristallinité. Un faisceau monochromatique de rayons X est focalisé sur l'échantillon. Une fois diffracté par les plans réticulaires de l'échantillon, le diffractogramme obtenu est caractéristique de la structure cristalline de l'échantillon lorsque la loi de Bragg est vérifiée :

$$n\lambda = 2d(h,k,l)\,sin(\theta) \qquad \text{Équation 35}$$

Avec λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X, n l'ordre de réflexion, d(h,k,l) la distance interréticulaire entre les plans (h, k, l) et θ l'angle d'incidence des rayons X

- **Préparation des échantillons et analyse**

Les poudres sont broyées avant l'analyse afin de limiter l'orientation préférentielle des cristaux. Des porte-échantillons métalliques massifs ont été utilisés pour la DRX des poudres. Une lame de verre est utilisée pour araser la surface et s'assurer de sa planéité. Pour les échantillons dont la quantité est insuffisante (par exemple, à la fin d'analyse thermo-gravimétriques), il est également possible d'utiliser des supports bas bruit de fond constitués d'un monocristal de silicium coupé selon une direction particulière afin de ne pas diffracter les rayons X. Pour tous les échantillons radioactifs, le support est placé dans un dôme afin d'éviter toute dissémination de poudre et donc de contamination.

- **Echantillons contenant du gadolinium, du cérium ou de l'uranium**

Les échantillons préparés dans l'installation ICSM ont été analysés grâce à un diffractomètre Bruker D8 Advance, utilisant les raies $K\alpha_{1,2}$ du cuivre (λ = 1,54184 Å) et équipé d'un détecteur Lynx Eye. Les données ont été collectées à température ambiante, entre 5° et 110° (mode θ-2θ) avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 2 s par pas à une puissance de 40kV - 40mA. Les diffractogrammes issus des mesures ont été exploités avec le logiciel DiffracPlus EVA (V7.0 – année 2010) commercialisé par Bruker.

Les analyses en DRX à haute température ont été effectuées *in situ* sur l'installation ICSM. La poudre a été disposée et pressée dans un support en alumine dédié, puis placée dans une chambre avec thermocouple connectée au réseau de distribution de gaz et couplée au

diffractomètre évoqué précédemment. Les échantillons ont été chauffés à 10 °C·min^{-1} sous un flux d'air, puis maintenus à température d'analyse durant 15 minutes pour stabiliser le four avant analyse.

- **Echantillons contenant du plutonium**

Les analyses DRX des poudres sur l'installation Atalante ont eu lieu hors boîte à gants. Afin d'éviter tout risque de dissémination de poudre et donc de contamination lors de l'analyse des poudres par rayons X, les supports DRX ont été préparés en boîte à gants en mélangeant la poudre d'oxyde (20 mg environ) à de la colle forte Scotch extra forte (sélectionnée car non diffractante et peu absorbante vis-à-vis des rayons X) fluidifiée avec de l'acétone. La hauteur de l'échantillon et la planéité de la surface ne pouvant être assurée, un étalon interne (or métallique en poudre 99,96%, Alpha Aesar) est ajouté à hauteur de 20 mg également. La position des pics de la phase fluorine de l'or métallique étant connue (PDF 00-004-0784 [150]), l'ajout d'or permet de corriger le décalage de hauteur d'échantillon et la planéité. Le mélange oxyde/or/colle est déposé sur un support métallique avant d'être confiné dans un dôme une fois sorti de la boîte à gants.

Les échantillons ont été analysés grâce à un diffractomètre Bruker D8 Advance, utilisant les raies K$\alpha_{1,2}$ du cuivre (λ = 1,54184 Å) et équipé d'un détecteur Lynx Eye. Les données ont été collectées à température ambiante, entre 5° et 110° (mode θ-2θ) avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 2 s par pas à une puissance de 40kV - 40mA. Les diffractogrammes issus des mesures ont été exploités avec le logiciel DiffracPlus EVA (V7.0 – année 2010) commercialisé par Bruker.

- **Affinement des données par la méthode de Rietveld**

Les données collectées en DRX ont été affinées sur le logiciel FullProf [151], en utilisant la méthode des moindres carrés. Les affinements ont été réalisés en approximant les pics obtenus sur les diffractogrammes expérimentaux par la fonction de profil Thompson Cox-Hastings pseudo-Voigt modifiée (TCH-Z) [152].

Tout d'abord, la contribution du fond continu sur les diffractogrammes sur poudre expérimentaux a été définie manuellement. Ensuite, les paramètres de régression (décalage du point zéro et le décalage en hauteur d'échantillon) ont été ajustés. Pour les échantillons contenant du plutonium, le décalage de zéro a été obtenu en utilisant l'or ajouté comme étalon interne.

Les tailles de cristallites ont été déterminés par affinements des paramètres de la composante Lorentzienne (X et Y), après soustraction de la contribution expérimentale du diffractomètre utilisé à l'élargissement des pics. Pour cela, un échantillon de référence de LaB_6 a été mesuré. Les contributions gaussiennes du signal U, V et Y ont été ensuite reportées dans un fichier .irf, appelé dans les affinements ultérieurs.

Dans le cas des enregistrements ayant nécessité une préparation avec de la colle sur l'installation ATALANTE, les zones correspondant au signal du support métalliques ont été exclues de l'affinement puisqu'il n'est pas possible de s'assurer de la hauteur de l'échantillon. Dans le cas des mesures à l'ICSM, le signal du porte échantillon a été considéré comme une

phase dans l'affinement. Dans le cas des mesures à l'ANSTO, l'utilisation de support bas bruit de fond a permis de s'affranchir du signal du support sur les diffractogrammes.

III. 2. D) Absorption des rayons X

- **Principe**

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, X-ray Absorption Spectroscopy) est basée sur l'étude de l'interaction de la structure électronique des atomes avec les rayons X. Cette technique consiste à mesurer la variation du coefficient d'absorption d'un matériau selon l'énergie du faisceau incident. L'absorption des photons X par le matériau cause des transitions électroniques au sein des électrons de cœur d'un atome qui engendrent une variation du coefficient d'absorption caractéristique de la transition.

Un spectre XAS présente deux régions principales: le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Lorsque l'énergie d'un photon est suffisante, une transition d'un électron de l'atome absorbeur se produit, de son état fondamental vers les premiers niveaux inoccupés en suivant les règles de transition de Laporte. Cette région correspond au pré-seuil d'absorption. Le seuil d'absorption est observé lorsque l'énergie du photon augmente (de quelques eV à 50 eV), ce qui se traduit par une forte augmentation du coefficient d'absorption. Lorsque l'énergie devient supérieure à l'énergie d'ionisation, des transitions électroniques vers les états électroniques moins localisés se produisent. Cela correspond à la partie XANES, qui se traduit par l'émission d'un photoélectron ayant une énergie cinétique faible et un libre parcourt moyen important. Le XANES permet d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation de l'atome absorbeur, ainsi que sur sa densité électronique.

La résolution en énergie des données collectés pour le XANES peut être améliorée en utilisant le mode HERFD-XANES (High-Energy Resolution Fluorescence Detection). Dans ce cas, l'analyse repose sur une seule énergie d'émission, celle de la raie M_β du plutonium (3 534 eV) ou Mβ de l'uranium (3 337 eV) en fonction de l'énergie incidente. L'énergie spécifique d'émission est sélectionnée grâce à la réflexion [220] d'un cristal analyseur Si à courbure sphérique (1 m de rayon). Cette technique permet d'obtenir des informations plus précises sur le degré d'oxydation de l'atome étudié.

- **Préparation des échantillons et analyse**

Des mesures HERFD-XANES (High-Energy Resolution Fluorescence Detection) ont été réalisées au seuil M_4 du plutonium (3 970 eV) et de l'uranium (3 725 eV) sur les lignes ROBL (synchrotron ESRF) et MARS (synchrotron SOLEIL). Le seuil M_4 a été choisi car les transitions 3d-5f concernées sont sensibles aux degrés d'oxydation des actinides.

Les spectres ont été collectés en utilisant un monochromateur à double cristal Si [111] pour sélectionner l'énergie incidente et un détecteur avec un seul élément silicium (KETEK). Les échantillons ont été orientés à 45° par rapport au faisceau incident. Les trajets des rayons X incidents émis à travers l'air ont été minimisés en utilisant un sac rempli d'hélium afin d'éviter les pertes d'intensité dues à l'absorption par l'air. Pour chaque échantillon, plusieurs spectres ont été réalisés, puis moyennés.

Des cartes RIXS (Resonant Inelastic X-Ray Scattering) ont été enregistrées sur certains gels contenant du plutonium en mesurant l'énergie d'émission de la raie M_β du plutonium selon l'énergie d'incidence du faisceau (autour du seuil M_4 du plutonium).

III. 2. E) Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet de caractériser la composition chimique et la structure locale d'un matériau selon l'étude des modes vibrationnels des molécules. En focalisant une source laser à la surface d'un échantillon, une émission de photons par l'échantillon est déclenchée par diffusion inélastique de la lumière. La différence d'énergie entre les photons incidents et les photons émis détermine le déplacement en fréquence observé sur le spectre Raman.

Sur l'installation ICSM, les spectres Raman ont été enregistrés dans l'installation ICSM avec un appareil Horiba-Jobin Yvon Aramis, équipé d'un filtre à fentes et de deux lasers (Nd:YAG, λ = 532 nm ou He-Ne, λ = 633 nm). La calibration de l'appareil a été réalisée avec du silicium cristallin, en utilisant la bande caractéristique à λ = 520,7 cm^{-1}.

Sur l'installation Atalante, les spectres Raman ont été réalisés avec un appareil Horiba-Jobin Yvon LabRam HR Evolution couplé avec un poste de mesure externe (Optique Peter) en boite à gants par fibre optique. Le spectromètre est équipé d'un laser Nd:YAG (λ = 532 nm) de puissance réglable jusqu'à 100 mW.

Les échantillons sont déposés sur une lame de verre pour analyse : une goutte de solution ou quelques milligrammes de poudres sont utilisés. Dans le cas des gels, une goutte de solution initiale est déposée sur une lame de verre avant de subir un traitement thermique sur plaque chauffante.

III. 2. F) Spectroscopie de réflectance diffuse

Les spectres de réflectance diffuse (DRS) ont été mesurés à l'ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation) dans les régions UV-Visible (UV-vis) et proche infrarouge (NIR), soit sur la plage λ = 200 nm à 2 000 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent Cary 5000.

Les poudres ont été mises en forme de pastille à l'aide d'une presse manuelle uniaxiale à une pression de 500 mPa durant 30 secondes, avant d'être placées sur un porte-échantillon métallique.

III.3) Méthodes de microscopie

La microscopie électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons afin de balayer la surface de l'échantillon et d'observer la topologie de surface. Les électrons émis par les couches superficielles en surface du matériau sont collectés pour former une image permettant d'étudier la morphologie du matériau grâce à la détection des électrons secondaires, issus des interactions inélastiques des électrons du faisceau avec la surface du solide analysé.

Les échantillons solides ont été déposés sur un porte-échantillon en inox recouvert d'un support en carbone adhésif.

Les échantillons préparés à l'ICSM ont été analysés grâce à microscope électronique FEI Quanta 200 ESEM FEG. Les échantillons n'ont pas été métallisés. Des analyses ont été effectuées grâce à la spectrométrie EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Les atomes sont excités par un faisceau d'électrons, ce qui entraîne la formation de photons X qui sont captés par une diode au silicium type SDD (détecteur), créant des paires électron-trou qui sont détectées par un courant de 10 keV entre anode et cathode. En couplant cette analyse avec des images réalisées à partir d'électrons rétrodiffusés (dépendants du numéro atomique de l'atome), il est possible de déterminer l'homogénéité chimique d'un matériau et d'avoir une estimation quantitative de sa composition à l'échelle micrométrique.

Les échantillons préparés sur l'installation Atalante ont été métallisés avec de l'or. Ils ont été observés grâce à un microscope Tescan Mira3 équipés d'un détecteur à électrons secondaires dans une chambre à vide poussé avec une tension d'accélération de 5KV.

III.4) Autres caractérisations des poudres

III. 4. A) Analyse de la teneur carbone

L'analyse de la teneur résiduelle en carbone a été réalisée à l'ICSM à l'aide d'un appareil LECO CS-230. Les échantillons, sous forme de poudre ou de pastille, sont placés dans un creuset en céramique. Deux fondants sont ajoutés afin de faciliter la fusion de l'échantillon : le Lecocel II, ajouté à tous les types d'échantillons, et l'Iron Chip, spécifiquement ajouté pour les matériaux réfractaires. Dans le cas des matériaux réfractaires, il est nécessaire d'utiliser une masse d'échantillon d'environ 20 mg.

L'échantillon est placé dans un four capable d'atteindre une température supérieure à 2500°C par induction O_2. Le carbone libéré est ensuite oxydé en CO_2, puis est analysé à l'aide d'une cellule infrarouge.

Les échantillons contenant du plutonium ont été analysés sur l'installation ATALANTE. La teneur en carbone a été analysée en intégrant les signaux du CO et du CO_2 recueillis en micro-GC lors du chauffage de l'échantillon dans une thermobalance Netzsch STA 449 sous air à 1100°C (rampe de $5°C \cdot min^{-1}$, palier de 1h).

III. 4. B) Mesure de la surface spécifique BET

La technique permettant de déterminer la surface spécifique (en $m^2 \cdot g^{-1}$) se base sur l'adsorption de molécules gazeuses, telles que N_2, à la surface du matériau. Le volume de gaz adsorbé est tracé en fonction de la pression relative P/P_0 à température constante (77 K) où P est la pression relative d'équilibre du gaz (N_2) et P_0 est la pression de vapeur saturante (de N_2). La méthode la plus utilisée pour déterminer la surface spécifique se base sur le modèle Brunauer-Emmett-Teller (modèle BET) qui modélise l'adsorption d'une monocouche de gaz adsorbable et est valable dans le domaine 0,05 – 0,3 des pressions relatives. La surface spécifique peut alors être déterminée selon l'équation transformée BET suivante :

$$\frac{1}{V(\frac{P_0}{P} - 1)} = \frac{C_{BET} - 1}{V_m C_{BET}} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

Avec :

V : le volume de gaz adsorbé

C : la constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1, à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable E_l, à la température T et à la constante molaire des gaz R ($C = exp\,(\frac{E1-El}{RT})$)

V_m : le volume de gaz formant une monocouche

Il est possible de déterminer C et V_m à partir d'une régression linéaire de $\frac{P/P0}{V(1-\frac{P_0}{P})}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$. La surface spécifique S_{BET} est finalement calculée par la formule :

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_L} \times N_A \sigma_m$$

Avec :

V_L : le volume molaire du gaz soit 22,4 L·mol^{-1}

N_A : le nombre d'Avogadro égal à 6,022·10^{23} mol^{-1}

σ_m : la surface occupée par chaque molécule de gaz adsorbée (ici 0,16257 nm^2 par molécule d'azote à 77K)

L'appareil utilisé est un Tristar 3020 (Micromeritics) après dégazage des échantillons durant 24h à 100 °C.

CHAPITRE III : Application de la SCS à la synthèse d'oxydes de lanthanides : gadolinium et cérium

I) Utilisation du gadolinium pour la compréhension de la réaction

L'équation proposée dans la littérature pour la synthèse par combustion en solution de nitrate de gadolinium en présence de glycine fait intervenir une source externe de dioxygène [84], [158], [168], [174], [177] (**Équation 36**).

$$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + \frac{5}{3}\phi NH_2CH_2CO_2H + \frac{15}{4}(\phi - 1)O_2 \rightarrow \frac{1}{2}Gd_2O_3 + \frac{10}{3}\phi CO_2 + \left(\frac{25}{6}\phi + 6\right)H_2O + (\frac{5}{6}\phi + \frac{3}{2})N_2$$

Équation 36

Selon cette équation, la réaction de SCS est présentée comme une combustion, elle nécessite un combustible et un comburant (ici du dioxygène). Durant la combustion, le combustible est oxydé et dégradé en sous-produits gazeux, tels que le dioxyde de carbone, l'eau et le diazote. La richesse stœchiométrique ϕ = 1 désigne un mélange théoriquement idéal dont la combustion est complète sans apport de dioxygène extérieur.

I.1) Effet de la richesse du mélange

Les études reportées dans la littérature sur la synthèse d'oxydes de gadolinium par SCS montrent l'importance de contrôler la richesse du mélange afin de maîtriser les caractéristiques des oxydes finaux [38], [52]. Afin d'étudier ce paramètre, la réaction entre le nitrate de gadolinium et la glycine a été étudiée en ATG/ATD couplée MS à trois richesses différentes : ϕ = 0,5 (système pauvre en combustible), ϕ = 1 (richesse optimale) et ϕ = 1,5 (système riche en combustible) (**Figure 52**). Le mélange Gd-Gly-ϕ0,5 subit plusieurs pertes de masse graduelles, cependant le signal ATD indique que deux d'entre elles sont exothermiques (à 250 et 295 °C). Le mélange Gd-Gly-ϕ1 subit deux pertes de masses principales : une première perte de 210 à 295 °C (2,4% de la masse du gel initial) puis une seconde perte de masse brutale à 295 °C accompagnée d'un pic exothermique très fin (1% de la masse du gel). Selon les analyses ATG/ATD, la richesse ϕ = 1 semble optimale pour déclencher l'ignition dans le mélange, caractérisée par une perte de masse quasiment instantanée. Le système riche en combustible Gd-Gly-ϕ1,5 présente également deux étapes exothermiques selon le signal ATD mais les pertes de masse sont graduelles. Le signal ATG indique que la transformation n'est pas terminée à 300 °C.

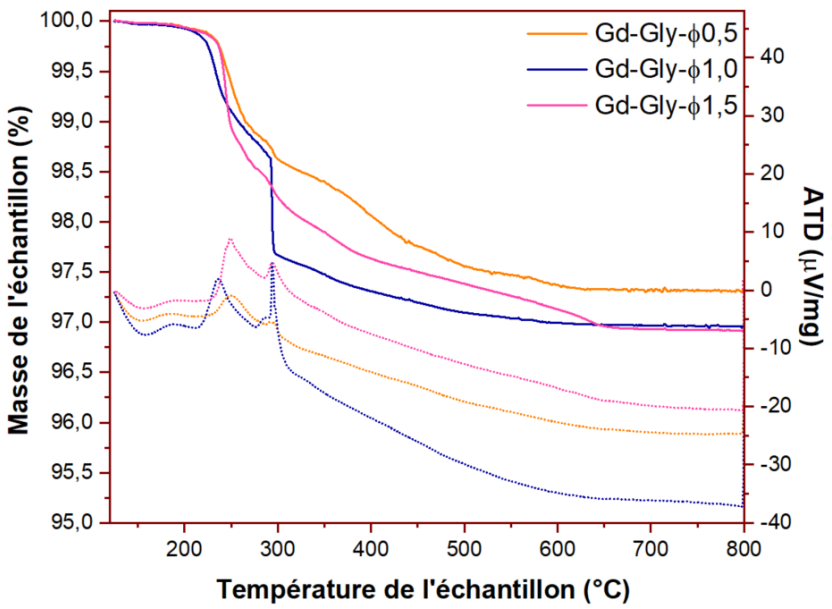


Figure 52 : Analyses thermogravimétriques et signaux ATD de la transformation des gels G-Gd-Gly sous air à 10 °C·min^{-1}

Une série de synthèses a été réalisée en four tubulaire sous air avec la glycine à richesse variable. Les résultats de J. Monnier ont montré qu'au-delà de la richesse 2, l'excès de combustible étouffe la réaction et un produit amorphe contenant une quantité importante de carbone résiduel (>10% mass.) est obtenu [52]. Il n'a donc pas été testé de richesses supérieures à 1,5 dans cette étude. Une attention toute particulière a été portée aux mélanges sous-stœchiométriques puisque les études présentes dans la littérature s'y sont peu intéressées. Les diffractogrammes des rayons X des poudres (**Figure 53**) mettent en évidence des différences claires de structures cristallines en fonction de la richesse du mélange.

Tout d'abord pour une richesse inférieure à 0,7, il a été impossible d'obtenir un oxyde de gadolinium (**Figure 53**). Pour une richesse très faible ($\phi < 0,4$), la quantité de glycine dans le milieu n'est pas suffisante pour déclencher l'ignition et le nitrate de gadolinium ainsi que le combustible se décomposent de manière indépendante. Ceci pourrait être expliqué par un gonflement important du gel avant l'ignition comme montré par J. Monnier [52] qui a un impact sur la diffusion thermique ; bien que celui-ci reste difficile à évaluer. Il y a eu formation d'un oxynitrate $Gd_4O_5(NO_3)_2$, ce qui est cohérent avec la dénitration thermique du nitrate de gadolinium à 300 °C soumis au même traitement thermique, dont le diffractogramme des rayons X est également présenté.

Pour des richesses comprises entre 0,5 et 0,75, on observe une phase de transition, les pics observés sur les diffractogrammes sont de plus en plus élargis, ce qui montre que le processus de dénitration thermique classique du nitrate de gadolinium a été entravé par un autre phénomène, qui est la dégradation endothermique de la glycine. Dans cette zone, les teneurs résiduelles en carbone des poudres augmentent avec la richesse du mélange, ce qui témoigne de résidus importants de combustible qui n'ont pas été totalement dégradés (**Figure 54**).

Au-delà de ces valeurs ($\phi > 0,75$), un oxyde de gadolinium monoclinique est obtenu en mélange avec une phase cubique minoritaire (**Figure 53**). Ceci démontre que l'ignition a eu lieu dans le mélange et que des températures supérieures à 1200°C ont été obtenues grâce à

l'exothermicité de la réaction SCS. La teneur résiduelle en carbone est minimale pour ϕ = 1 (0,3% mass. **Figure 54**). Ceci corrobore les résultats des analyses thermogravimétriques qui indiquent l'ignition du mélange pour ϕ = 1 (**Figure 52**).

La richesse ϕ = 1,5 n'a pas permis la conversion du mélange et un produit amorphe a été obtenu (**Figure 53**). Ceci est en accord avec le comportement du gel lors de l'analyse ATG, puisque la **Figure 52** indique que la réaction n'est pas complète à 300°C pour ce mélange. De plus, l'utilisation de combustible en excès entraîne d'importants résidus organiques.

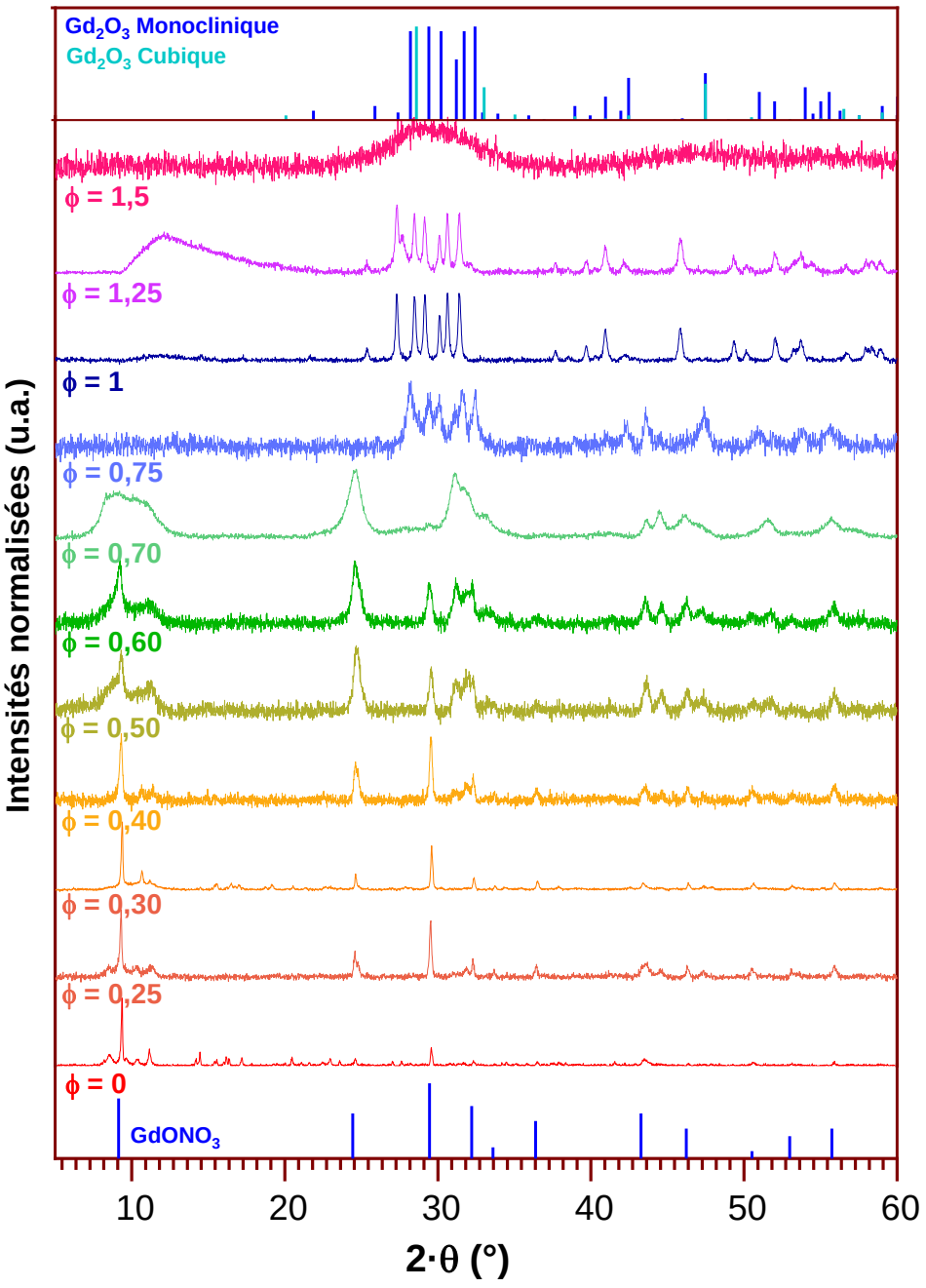


Figure 53 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Gd-Gly obtenues en four tubulaire sous air à 300°C (Réf. $GdONO_3$ PDF 00-027-1147, Réf. Gd_3O_2 Cubique JCPDS 043-1014 Réf. Gd_3O_2 Monoclinique JCPDS 043-1015)

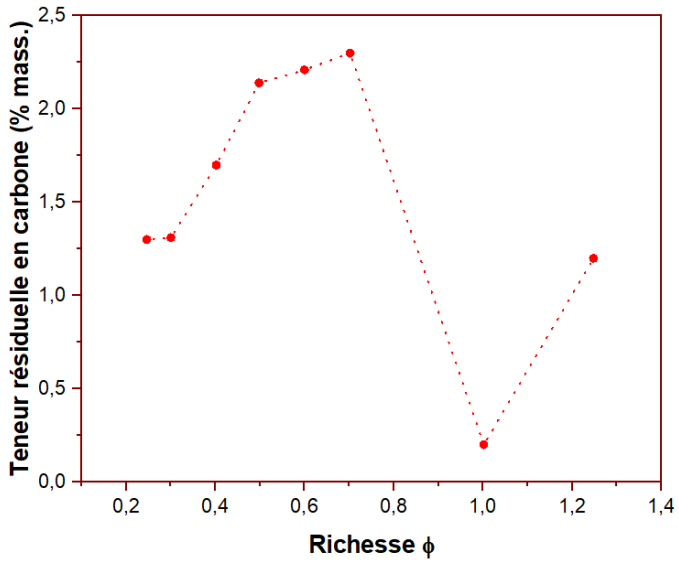


Figure 54 : Teneurs résiduelles en carbone (% mass.) des poudres P-Gd-Gly obtenues en four tubulaire sous air à 300°C

Les spectres IR des poudres établissent très clairement la distinction entre les oxynitrates de gadolinium et les oxydes obtenus par SCS. Pour $\phi < 1$, les spectres IR des poudres (**Figure 55**) montrent la présence de bandes d'absorption liées au nitrate de gadolinium (zones mises en évidence). On note une augmentation des bandes de vibration liées à la glycine en fonction de la richesse du mélange, ce qui est particulièrement visible pour les bandes du groupement carboxyle à 1750 cm^{-1} environ. Les liaisons liées aux nitrates ont tendance à s'affaiblir au fur et à mesure de l'ajout de glycine (exemple à 1200 cm^{-1}), ce qui est cohérent avec les diffractogrammes des rayons X. Les spectres des oxydes monocliniques ($\phi = 1$ et $\phi = 1,25$) présentent peu de bandes liées aux résidus organiques ou aux nitrates, ce qui corrobore les mesures des teneurs résiduelles en carbone (**Figure 54**).

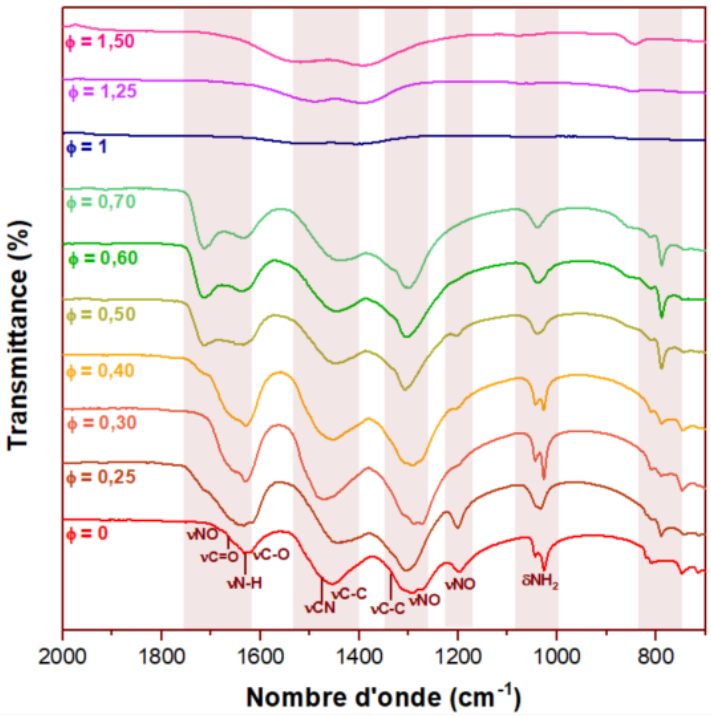


Figure 55 : Spectres IR des poudres P-Gd-Gly obtenues en four tubulaire à richesse variable

En conclusion, la caractérisation des poudres montre un effet important de la richesse. Lorsque la quantité de combustible est insuffisante, l'ignition n'est pas déclenchée et un oxynitrate est obtenu par dénitration thermique. Celui-ci est plus ou moins cristallisé en fonction de la quantité de combustible se dégradant également de manière endothermique dans le mélange. L'ignition intervient dans une plage de valeur dépendante du couple combustible/cation, ici dans le cas du gadolinium et de la glycine, elle est observée pour $0,75 < \phi < 1,25$ sous air. A richesse 1, un oxyde de gadolinium bien cristallisé présentant une faible teneur en résidus organiques est obtenu.

I.2) Effet de l'atmosphère de synthèse

Une série de synthèses a été réalisée en four tubulaire sous atmosphère inerte avec de la glycine à richesse variable. En accord avec l'**Équation 36**, l'atmosphère de synthèse ne joue un rôle que lorsque la richesse est différente de 1 (**Tableau 14**).

Tableau 14 : Caractérisation des poudres obtenues P-Gd-Gly-Air et P-Gly-Gd-N_2 à richesse variable sous air et sous azote

Richesse du mélange	**Phase observée**	**Teneur carbone (%mass.)**	**Surface spécifique ($m^2 \cdot g$)**	**Phase observée**	**Teneur carbone (%mass.)**	**Surface spécifique ($m^2 \cdot g$)**
0,5	Amorphe	2,1	25	Amorphe	1,4	35
0,75	Monoclinique	0,7	10	Monoclinique	0,1	15
1	Monoclinique	0,6	10	Monoclinique	0,1	9
1,25	Monoclinique + cubique	1,4	12	Monoclinique + cubique	1,4	18
1,5	Amorphe	5,1	15	Cubique	2,7	25

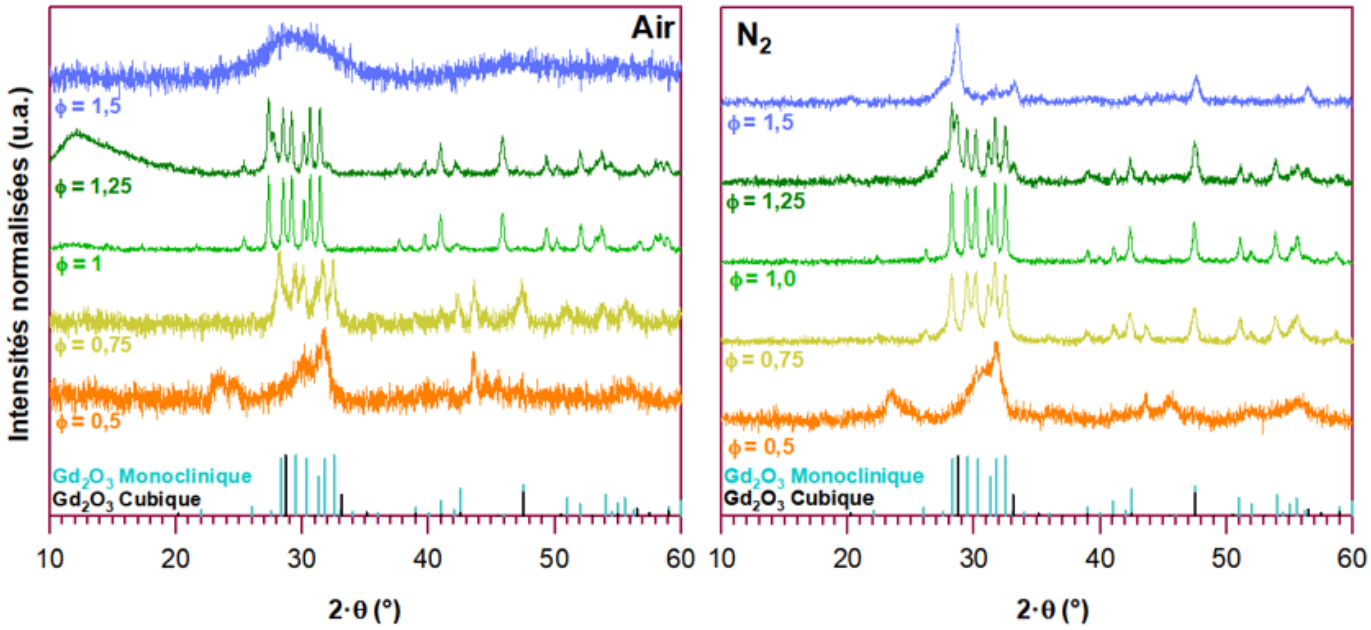


Figure 56: Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Gd-Gly obtenues en four tubulaire traitées à 300°C, à gauche : sous air, à droite : sous azote

Globalement, les résultats obtenus avec la glycine et reportés dans le **Tableau 14** montrent que l'atmosphère n'a qu'une influence mineure sur les caractéristiques de l'oxyde obtenu. L'ignition a été déclenchée dans les mélanges de richesse 0,75 à 1,5, conduisant à l'obtention d'oxydes monocliniques pour $0,75 \leq \phi \leq 1,25$ avec une phase minoritaire cubique à 1,25 et une phase cubique à 1,5 (**Figure 56**). La teneur carbone des poudres obtenues à richesse 0,75 et 1 sont minimales (0,1%mass.), ce qui témoigne d'une combustion complète. De plus, les surfaces spécifiques mesurées en BET de ces poudres correspondent à celles obtenues sous air dans la littérature et dans ce travail (**Tableau 14**).

L'obtention d'une phase monoclinique bien cristallisée pour la richesse $\phi = 1$ sous air et sous atmosphère inerte semble indiquer que la transformation d'un mélange stœchiométrique ne nécessite effectivement pas d'apport externe en oxygène conformément à l'équation proposée. Les teneurs en carbone sont minimales dans les deux atmosphères, témoignant d'une combustion presque complète. De plus, la température atteinte lors de la combustion a dépassé la température de transition cristalline de l'oxyde de gadolinium, soit plus de 1200°C. Pour un mélange trop riche en combustible, la glycine en excès se décompose de manière endothermique, indépendamment du complexe nitrate-combustible, et étouffe la réaction. La température atteinte au sein du mélange est donc inférieure et seule une phase cubique est obtenue. L'atmosphère inerte ne permet pas d'oxyder le combustible en excès, ce qui se traduit par une teneur en carbone résiduelle supérieure à 2 % mass.. Ces résultats sont cohérents avec l'équation proposée dans la littérature (**Équation 36**).

Une étude similaire a été menée sur la synthèse d'oxydes de gadolinium sous azote en utilisant l'acide citrique comme combustible. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 15** et sont comparés aux résultats obtenus dans la littérature, notamment par J. Monnier [52].

Tableau 15 : Caractéristiques des poudres obtenues par SCS de nitrate de gadolinium avec l'acide citrique sous air [52] et sous azote

	Synthèse sous air			Synthèse sous azote		
Richesse du mélange	**Phase observée**	**Teneur carbone (% mass.)**	**Surface spécifique ($m^2 \cdot g$)**	**Phase observée**	**Teneur carbone (% mass.)**	**Surface spécifique ($m^2 \cdot g$)**
0,5	Cubique + Monoclinique	1,0	5,6	Cubique peu cristallin	0,45	17,3
0,6	Cubique + Monoclinique	1,5	4,9			
0,75	Cubique	0,81	3,2	Cubique + Monoclinique	3,15	26,5
1	Cubique	1,35	3,0	Amorphe	7,25	16,6
1,25				Amorphe	15,87	2
1,5				Amorphe	14,75	

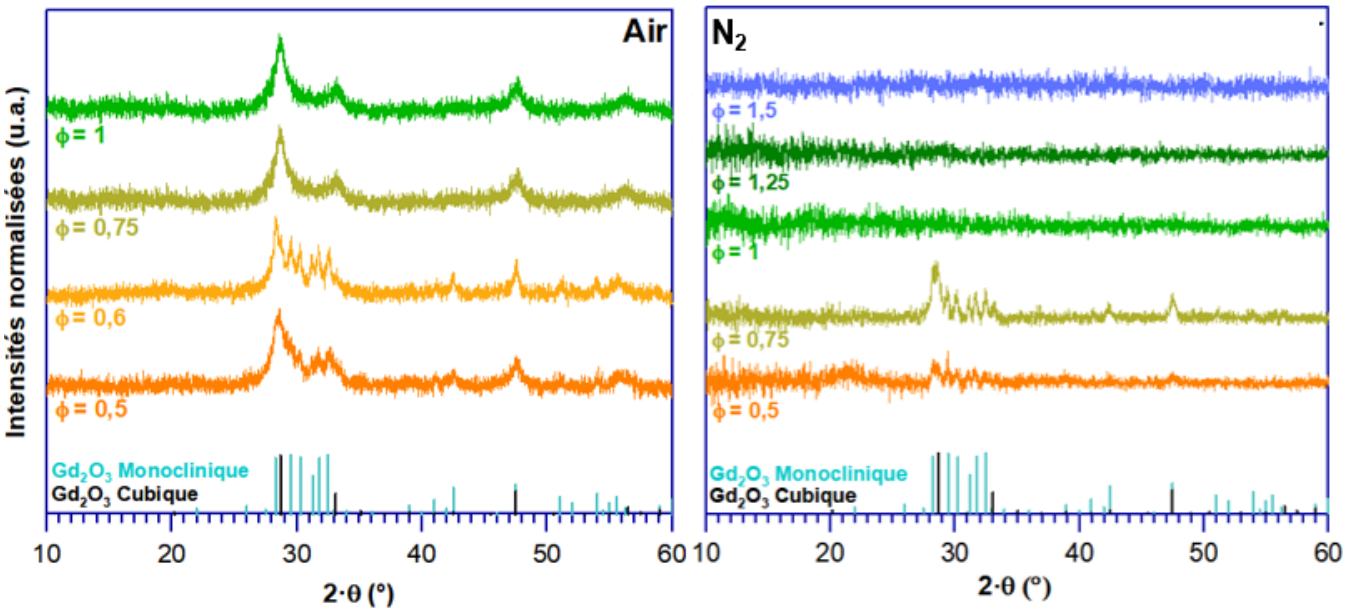


Figure 57 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Gd-AC obtenues à richesse variable, à gauche : sous air [52], à droite: sous azote

Les résultats obtenus sous air par J. Monnier indiquent que l'acide citrique semble être un combustible moins approprié que la glycine pour la synthèse d'oxydes de gadolinium. En effet, sous air, il a été impossible d'obtenir une phase monoclinique pure (**Figure 57**). De plus, les teneurs résiduelles en carbone des poudres obtenues sous air sont supérieures à celles obtenues avec la glycine (**Tableau 15**). Il apparaît selon ces résultats que la richesse optimale pour la synthèse d'oxyde de gadolinium avec l'acide citrique est 0,6.

Les synthèses sous atmosphère inerte réalisées dans le cadre de cette étude montrent également une difficulté à obtenir des oxydes de gadolinium. Pour $\phi = 0,75$, un mélange de phase cubique et monoclinique a été obtenu (**Figure 57).** Dans les autres cas, un matériau amorphe a été obtenu contenant une part importante de résidus organiques (>10 % mass. de carbone résiduel). L'atmosphère inerte ne permet pas d'oxyder le combustible en excès.

En conclusion, dans le cas de la glycine, il semble que le comportement peut être prédit en se basant sur les calculs de chimie de combustion [145]. En effet, sous atmosphère inerte et sous air, il a été possible d'obtenir un oxyde de gadolinium monoclinique présentant une faible teneur en carbone pour une richesse $\phi = 1,0$, ce qui indique que la température atteinte durant cette réaction est maximale, y compris sous atmosphère inerte. La chaleur dégagée par la combustion elle-même est suffisante pour dégrader l'intégralité du combustible sans nécessiter un apport de dioxygène pour oxyder les résidus de combustible. Les résultats obtenus indiquent que la réaction chimique proposée est réaliste (**Équation 21**, page 79). A richesse sous-stœchiométrique ($\phi < 0,5$), l'ignition n'est pas déclenchée, entraînant l'obtention d'oxynitrates. A richesse sur-stœchiométrique, la caractérisation par DRX et les surfaces BET indiquent une température atteinte plus faible, causant l'obtention de produits contenant d'importants résidus carbonés poreux, augmentant la surface spécifique [52].

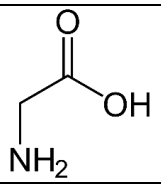
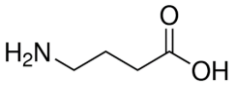
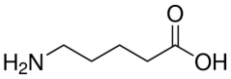
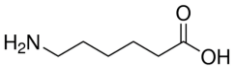
Dans le cas de l'acide citrique, il apparaît difficile d'obtenir à 300 °C un oxyde monoclinique sous air, en lien avec l'exothermicité moins intense [13], [52]. Les poudres obtenues sous air et sous atmosphère inerte nécessitent un post-traitement afin d'améliorer leur cristallinité. De plus, contrairement aux calculs présents dans la littérature [145], la richesse optimale est inférieure à 1, celle-ci est proche de 0,6 sous air et sous azote ce qui semble montrer que l'**Équation 21** ne décrit pas précisément la réaction chimique. Ce phénomène est fortement visible dans les synthèses sous atmosphère inerte puisque des matériaux amorphes sont obtenus pour une richesse supérieure ou égale à 1, l'atmosphère inerte ne permettant pas d'oxyder le combustible en excès.

La comparaison de ces deux systèmes indique que le bilan proposé en **Équation 21**, bien que pertinent pour décrire le système nitrate de gadolinium-glycine, n'est pas adapté pour décrire la réaction avec l'acide citrique. Il est nécessaire de mener une étude sur la SCS avec ce combustible afin de déterminer les conditions optimales de manière expérimentale.

I.3) Effet de la longueur de la chaîne carbonée

La glycine est l'acide aminé à la chaîne carbonée la plus courte. Afin de séparer les effets de la complexation dans le gel initial et l'influence de la quantité de carbone lors de la combustion, il a été envisagé de travailler avec des acides aminés présentant les mêmes fonctions chimiques que la glycine mais des chaînes carbonées plus longues. Dans ce contexte, trois molécules ont été choisies, leurs caractéristiques sont reportées dans le **Tableau 16**.

Tableau 16 : Caractéristiques des acides aminés utilisés comme combustible pour la SCS d'oxydes de gadolinium

	Glycine	**Acide 4-aminobutanoïque**	**Acide 5-aminopentanoïque**	**Acide 6-aminohexanoïque**
Formule brute	$C_2H_5NO_2$	$C_4H_9NO_2$	$C_5H_{11}NO_2$	$C_6H_{13}NO_2$
Masse molaire (g.mol)	75,07	103,12	117,15	131,17
Valence réduite [66]	9	21	27	33
Formule topologique				

En première approche, les valences réduites des combustibles ont été calculées grâce aux règles édictées par S.R. Jain [66]. Les richesses étudiées sont la richesse stœchiométrique ($\phi = 1$) ainsi deux richesses sous-stœchiométriques, la quantité de carbone dans ces combustibles étant supérieure à celle contenue dans la glycine. L'étude a été menée tout d'abord sur plaque chauffante afin d'observer visuellement la réaction (**Tableau 17**).

Tableau 17 : Observations des réactions sur plaque chauffante entre le nitrate de gadolinium et les acides aminés : glycine, $C_4H_9NO_2$, $C_5H_{11}NO_2$ et $C_6H_{13}NO_2$

	$C_2H_5NO_2$	**$C_4H_9NO_2$**	**$C_5H_{11}NO_2$**	**$C_6H_{13}NO_2$**
Richesse 0,6	Réaction instantanée, pas de flamme visible	Réaction lente avec vapeurs rousses en plusieurs étapes	Réaction rapide sans flamme avec vapeurs rousses	Réaction instantanée sans flamme, vapeurs rousses
Richesse 0,8	Réaction instantanée avec flamme	Réaction instantanée très violente avec flamme	Réaction en plusieurs étapes avec flamme	Réaction propageante avec flamme
Richesse 1	Réaction instantanée avec flamme	Réaction instantanée avec flamme	Réaction en plusieurs étapes avec flamme	Réaction propageante avec flamme, zones noires

Pour toutes les combinaisons testées, une réaction qui a été assimilée à l'ignition du mélange a été observée visuellement durant le traitement thermique du gel sur la plaque. Les synthèses à base de glycine n'ont pas conduit au relâchement de vapeurs rousses pouvant être identifiées comme des NOx, contrairement aux mélanges contenant les autres acides aminés. Pour les acides 4-aminobutanoïque $C_4H_9NO_2$ et 5-aminopentanoïque $C_5H_{11}NO_2$, plus l'apport de combustible est important, plus la réaction a été rapide et violente. Une flamme a été visible seulement pour les richesses supérieures à 0,8 pour $C_4H_{13}NO_2$ et pour la richesse stœchiométrique pour

$C_5H_{11}NO_2$. Lorsque celle-ci n'est pas visible, la réaction lente se propage sur la surface du bécher et est accompagnée de vapeurs rousses. Visuellement parlant, la réaction la plus rapide se produit pour des richesses inversement proportionnelles à la longueur de la chaîne (ϕ = 1 pour C_4, ϕ = 0,8 pour C_5 et ϕ = 0,6 pour C_6).

Les diffractogrammes des rayons X montrent une difficulté à obtenir des oxydes de gadolinium bien cristallisés sur plaque chauffante (**Figure 58**). Malgré la violence des réactions observées visuellement, peu de poudres présentent des pics fins en diffraction des rayons X. Dans le cas de l'acide 4-aminobutanoïque $C_4H_9NO_2$, seule la richesse 0,8 a permis d'obtenir un oxyde monoclinique, le reste des produits étant amorphes. Les clichés MEB à richesse 0,6 montrent un produit compact (**Figure 59**). Pour la chaîne intermédiaire, l'acide 5-aminopentanoïque $C_5H_{11}NO_2$, la synthèse la plus prometteuse est la richesse 0,8 qui a permis d'atteindre un oxyde cubique, ce qui corrobore les observations visuelles (**Tableau 17**). Il semble que la température maximale soit inférieure à celle atteinte dans le cas de l'acide 4-aminobutanoïque puisqu'un oxyde cubique a été obtenu (**Figure 58**). Dans le cas de la chaîne la plus longue, un mélange d'oxydes cubiques et monocliniques a été obtenu à richesse supérieure à 0,8 mais un pic présent à 9° en 2·θ indique des résidus de nitrates qui n'ont pas été décomposés.

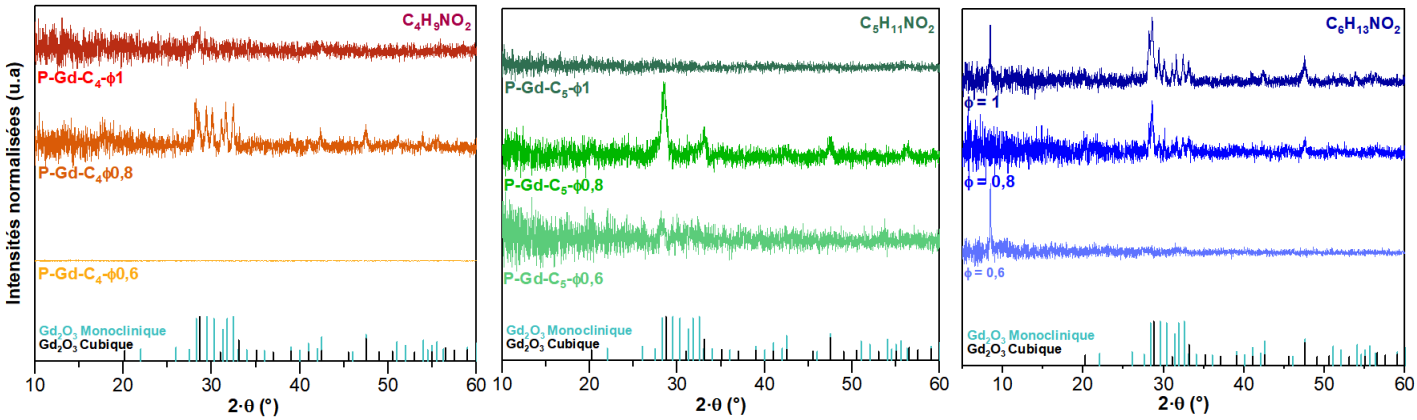


Figure 58 : Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues par SCS sur plaque chauffante de nitrate de gadolinium avec les combustibles présentant différentes longueurs de chaînes carbonées pour une richesse variable

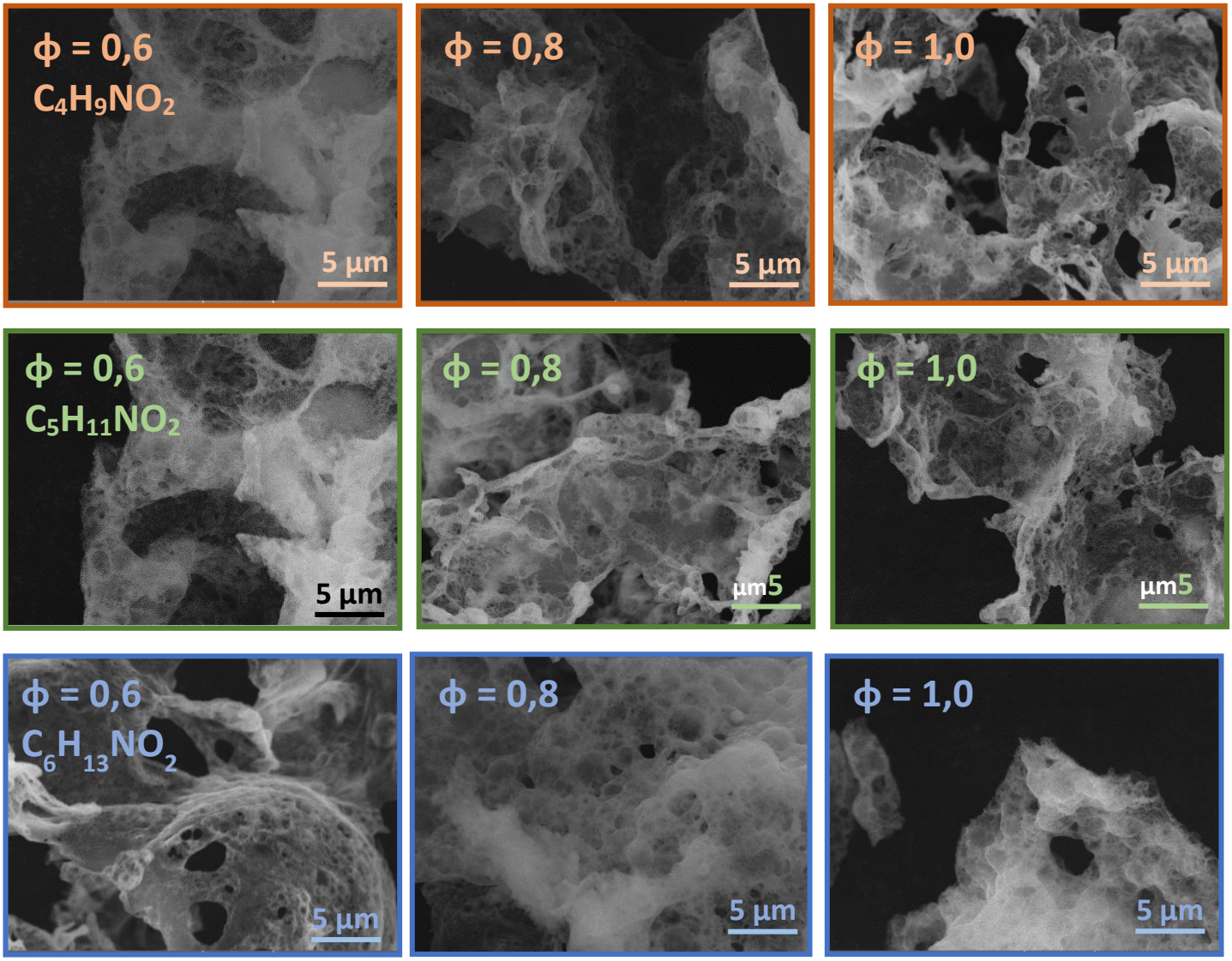


Figure 59 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres obtenues P-Gd par SCS sur plaque chauffante du nitrate de gadolinium avec les acides aminés $C_4H_9NO_2$, $C_5H_{11}NO_2$ et $C_6H_{13}NO_2$

Tableau 18: Teneurs en carbone résiduel (% mass.) des poudres après SCS en fonction du combustible et de la richesse

	$C_2H_5NO_2$	$C_4H_9NO_2$	$C_5H_{11}NO_2$	$C_6H_{13}NO_2$
Richesse 0,6	0,61	0,63	1,08	1,33
Richesse 0,8	0,65	0,59	0,76	0,70
Richesse 1,0	0,23	0,76	0,54	1,27

La teneur résiduelle en carbone des poudres, présentée dans le **Tableau 18**, indiquent une augmentation de celle-ci en fonction de la longueur de la chaîne carbonée du combustible. Les poudres synthétisées à richesse stœchiométrique révèlent une teneur en carbone résiduel variant

de 0,2% pour la glycine à 1,3% pour l'acide 6-aminohexanoïque. Un résultat comparable est également observé à richesse ϕ = 0,6. D'une manière générale, les poudres obtenues à partir de l'acide 6-aminohexanoïque ($C_6H_{13}NO_2$), présentant la chaîne la plus longue, ont une teneur en carbone résiduel égale ou supérieure aux autres.

Cependant, malgré ces observations, il est important de noter que la teneur en carbone dans les mélanges précurseurs restent constantes pour tous les combustibles utilisés (**Figure 60**). En effet, les quantités de combustibles ont été calculées à richesse fixée, en prenant en compte les valences réduites des combustibles rapportées dans le **Tableau 16** qui augmentent avec la longueur de la chaîne carbonée. Ainsi, les apports massiques de carbone par gramme de nitrate de gadolinium pour chaque acide aminé sont très similaires et diminuent légèrement avec la longueur de la chaîne.

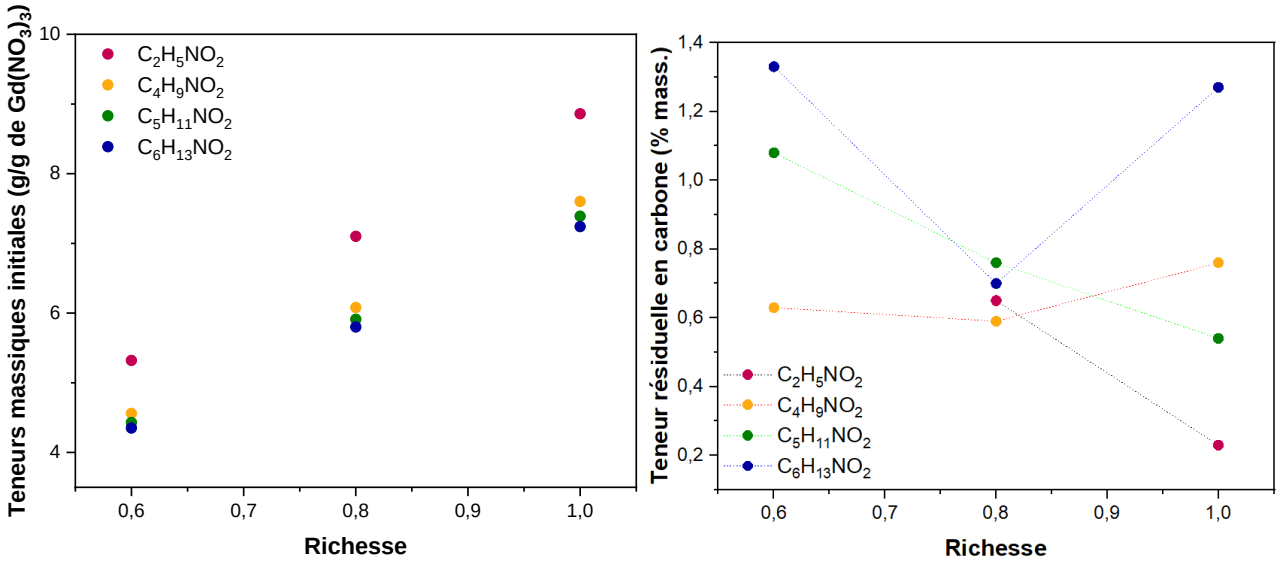


Figure 60 : Teneur initiale en carbone (par gramme de $Gd(NO_3)_3$) et teneur résiduelle en carbone des poudres obtenues en fonction de la richesse

Lorsque l'on s'éloigne des conditions stœchiométriques, il n'y a pas de corrélation entre la teneur initiale et finale en carbone. Pour une richesse proche de 1 (conditions stœchiométriques), la teneur finale en carbone des poudres est d'autant plus faible que la longueur de la chaîne du combustible est grande. Plusieurs raisons peuvent être envisagées pour expliquer cela :

- L'encombrement stérique important lié à la longueur des chaînes carbonées empêche la complexation entre le gadolinium et l'acide aminé
- Les chaînes carbonées longues sont plus difficiles à dégrader durant le traitement thermique
- Le caractère plus ou moins complexant des différents acides aminés

Afin d'améliorer la cristallinité des poudres obtenues sur plaque chauffante, celles-ci ont subi une calcination sous air à 550°C durant 4h. La caractérisation des poudres à l'issue de ce traitement est disponible en **Annexe 4**.

Comme évoqué dans le **Chapitre 2**, le choix du mode de chauffage a un important effet sur la qualité et l'homogénéité des poudres obtenues. Ici, les synthèses réalisées sur plaque n'ont pas permis d'obtenir des poudres aux caractéristiques satisfaisantes. Des synthèses ont donc été réalisées à richesse stœchiométrique en four sur des quantités plus importantes de nitrate de gadolinium afin de tester la synthèse dans des conditions théoriquement optimales. Les diffractogrammes des rayons X présentés en **Figure 61** indique que les oxydes obtenus sont bien cristallisés. Comme avec la glycine, un oxyde de gadolinium monoclinique a été obtenu grâce à l'utilisation de l'acide acide 4-aminobutanoïque $C_4H_9NO_2$. Lorsque la longueur de la chaîne augmente (acide 5-aminopentanoïque $C_5H_{11}NO_2$), une phase monoclinique est obtenue avec une phase cubique minoritaire. Avec un acide à chaîne carbonée plus longue (acide 6-aminohexanoïque $C_6H_{13}NO_2$), les proportions sont inversées et une phase cubique majoritaire est obtenue en mélange avec une phase monoclinique. L'obtention d'une phase cubique en proportion de plus en plus importante avec la longueur de la chaîne carbonée témoigne d'une température de flamme atteinte moins importante.

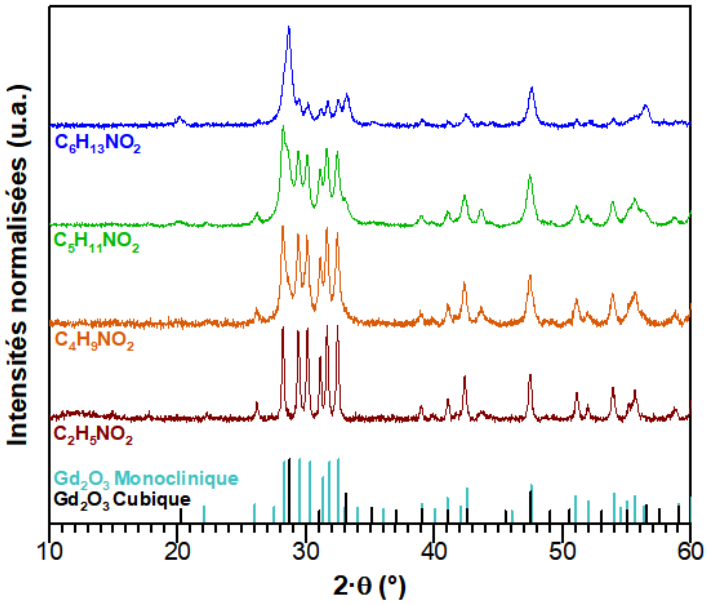


Figure 61: Diffractogrammes des rayons X obtenues par SCS en four tubulaire de nitrate de gadolinium avec les combustibles présentant différentes longueurs de chaînes carbonées à richesse $\phi = 1$

Afin de calculer la richesse optimale du mélange, les valences réduites des combustibles ont été calculées avec la méthode de Patil sans discriminer les éléments participant à la SCS. Au vu des diffractogrammes des rayons X présentés en **Figure 61**, il semblerait que le surplus de carbone présent dans la chaîne des acides aminés ne participe pas à la réaction et étouffe l'ignition. Une étude paramétrique sur la richesse a été menée en four tubulaire sur le nitrate de gadolinium. Les diffractogrammes des rayons X sont présentés en **Figure 62**.

Pour une chaîne courte ($C_4H_9NO_2$) les résultats sont proches de ceux obtenus avec la glycine. A richesse faible, l'obtention d'un oxyde témoigne d'un phénomène d'ignition, sans quoi un oxynitrate aurait été obtenu, mais la phase cubique indique que la température atteinte lors de l'ignition a été plus faible qu'à richesse plus élevée où une phase monoclinique est atteinte. A richesse importante, une phase cubique minoritaire indique que la réaction a pu être étouffée dans certaines zones par un excès de combustible.

Pour la chaîne intermédiaire ($C_5H_{11}NO_2$), un mélange de phases cubiques et monocliniques a été obtenu pour toutes les richesses étudiées avec une proportion maximale de phase monoclinique à richesse stœchiométrique.

Pour la chaîne la plus longue ($C_6H_{13}NO_2$), il a été impossible d'obtenir une phase monoclinique seule, même à richesse stœchiométrique. Les diffractogrammes des rayons X montrent la transition entre une phase cubique seule puis un mélange cubique et monoclinique avant de revenir à une phase cubique de moins en moins bien cristallisée. Une richesse trop importante entraîne la formation d'un produit amorphe.

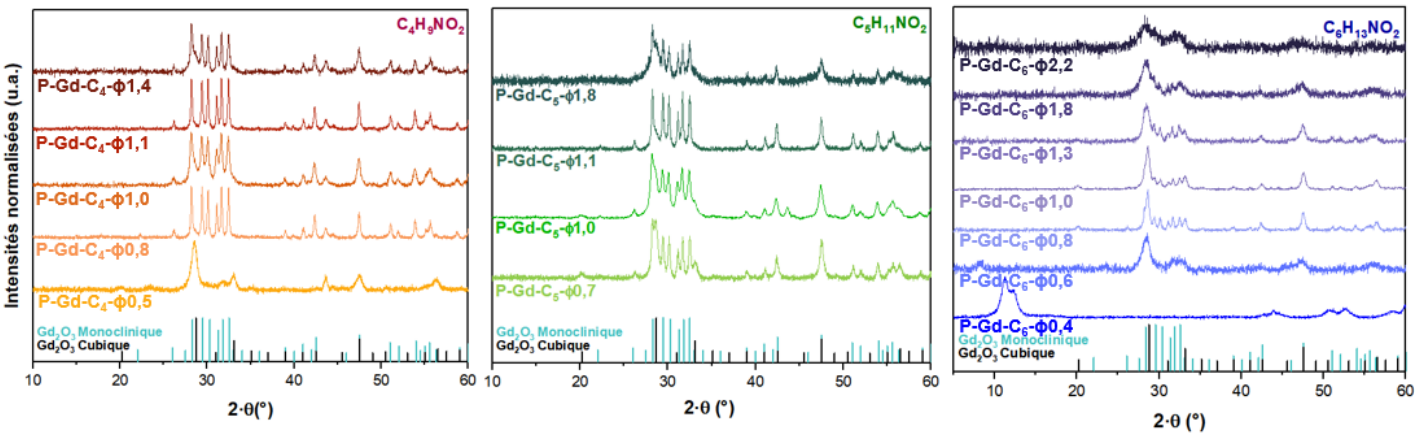


Figure 62 : Diffractogrammes des rayons X obtenus par SCS de nitrate de gadolinium avec les combustibles présentant différentes longueurs de chaînes carbonées à une richesse variable

Pour conclure sur l'usage des acides aminés présentant une longueur de chaîne carbonée variable, les résultats obtenus montrent qu'il existe une zone optimale autour de $\phi = 1$, ce qui corrobore l'hypothèse de S.R. Jain [66] selon laquelle la combustion est optimale si le ratio des réactifs est égal au ratio de leurs valences réduites. En revanche, la température atteinte lors de l'ignition à richesse 1 n'est pas identique suivant le combustible et semble diminuer avec la longueur de la chaîne carbonée. Même s'il a été possible d'obtenir des oxydes par SCS avec ces combustibles, les résultats montrent que la glycine qui est l'acide aminé à la chaîne la plus courte reste le combustible le plus efficace.

Les résultats confirment également l'impact du mode de chauffage sur la SCS. En mélange sous-stœchiométrique, le chauffage sur plaque chauffante sans maîtrise de la rampe de chauffage ne permet pas de dégrader le nitrate de gadolinium et donc entraîne l'obtention d'un produit amorphe. Les résultats obtenus à richesse stœchiométrique sont proches en four tubulaire et sur plaque. Néanmoins, les essais sur plaque peuvent conduire à des produits inhomogènes en raison des défauts lors de l'étape de propagation et présentent une teneur résiduelle en carbone plus élevée (liée à ces inhomogénéités et à une température de flamme vraisemblablement plus faible). Au vu de ces résultats, il a été choisi de réaliser les synthèses en four tubulaire.

I.4) Utilisation de mélanges de combustible

En fonction de leur affinité avec le cation métallique considéré, certains combustibles ne semblent pas pertinents pour déclencher la réaction de SCS. C'est le cas de l'urée pour la SCS du nitrate de gadolinium. Par ailleurs, l'obtention d'oxyde n'implique pas directement de pouvoir en optimiser les caractéristiques (notamment teneur en carbone résiduel trop importantes) jusqu'aux valeurs cibles pour un procédé viable. Néanmoins, certains combustibles semblent permettre de satisfaire à de telles conditions (glycine, acide 4-aminobutanoïque) avec l'obtention des phases d'intérêt avec des contaminations en carbone et azote minimisées. Dans le but d'améliorer les caractéristiques des poudres obtenues et de couvrir le cas du traitement d'un mélange de nitrates métalliques ne présentant pas d'affinités communes, il a été envisagé d'utiliser un mélange de combustibles. Une série de synthèses a été réalisée avec un mélange de deux combustibles parmi les trois combustibles les plus utilisés dans la littérature (glycine, acide citrique, urée). La masse totale de combustible a été obtenue en sommant les masses optimales calculées pour une richesse stœchiométriques pondérées selon :

$$m_{totale} = m_{comb1} \times x + m_{comb2} \times (1 - x)$$

Avec $x \in \{0{,}1; 0{,}25; 0{,}50; 0{,}55; 0{,}65; 0{,}75; 0{,}90\}$

$m_{comb\ i}$: masse de combustible i à richesse $\phi = 1$

I. 4. A) Glycine + urée

L'utilisation d'urée seule ne permet pas de déclencher l'ignition et donc d'obtenir un oxyde de gadolinium. En revanche, le mélange urée/glycine a permis d'obtenir des oxydes mixtes $(Gd,Al)O_3$ dans l'étude menée par A. Sinha [40], évoquée dans le **Chapitre 1.** Ce mélange a été utilisé pour réaliser une série de synthèses sur plaque puis en four sous air.

La principale différence entre les poudres obtenues sur plaque et en four est visible pour les produits contenant beaucoup d'urée et peu de glycine (plus de 50% de la quantité stœchiométrique d'urée). Les produits chauffés à 300°C en four présentent les pics caractéristiques de diffraction de l'oxynitrate $GdONO_3$ compatible avec la décomposition thermique du nitrate de gadolinium (**Figure 63**). Il apparaît donc que le chauffage sur plaque sans maîtrise de la rampe ne permet pas la formation de l'oxynitrate et le produit obtenu est amorphe. Le traitement thermique sur plaque, sans palier de chauffage à 300°C et chauffant localement la solution ne permet pas de commencer à dégrader totalement le nitrate de gadolinium.

Globalement, les mélanges contenant plus de 50% de la quantité stœchiométrique de glycine ont permis d'obtenir une phase monoclinique sur plaque chauffante, ce qui témoigne de l'ignition du mélange. Les clichés MEB montrent un produit expansé témoignant d'un relâchement violent de gaz lors de l'ignition (**Figure 65**). En dessous de cette valeur, l'ignition n'a pas été observée sur la plaque et les produits obtenus sont amorphes. Les clichés MEB de la poudre obtenue sur plaque avec 90% d'urée montrent un produit compact dont la morphologie est très différente des morphologies habituellement observées sur les oxydes issus de SCS (**Figure 65**).

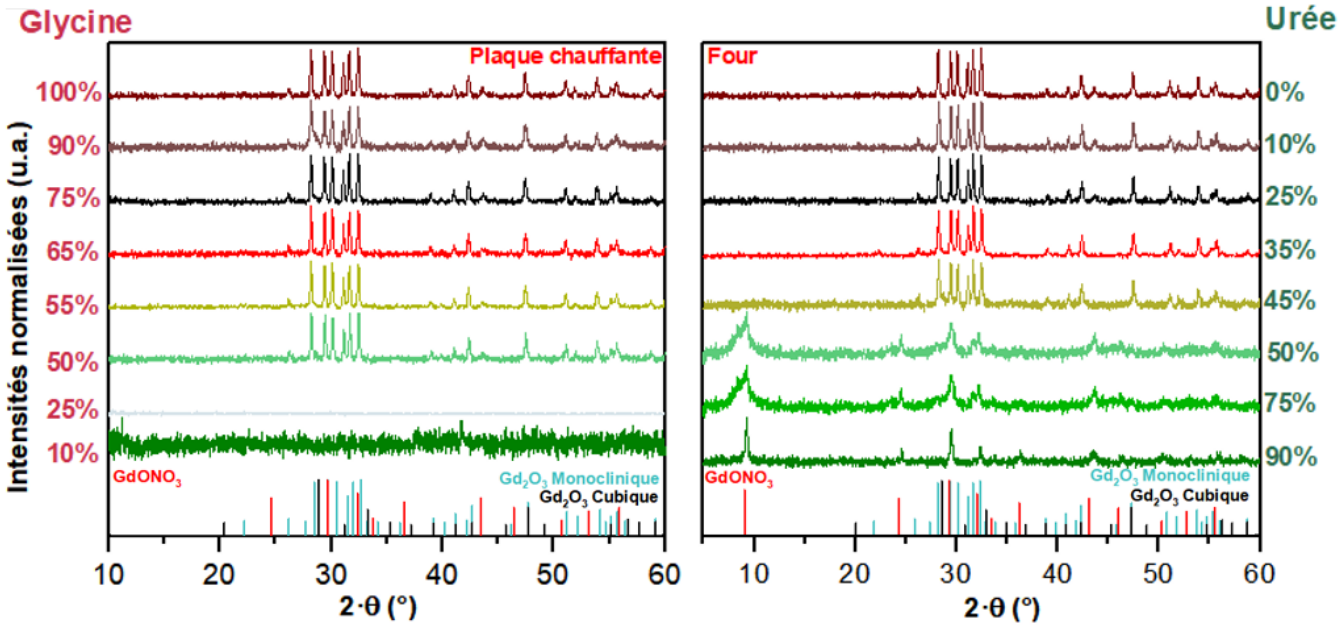


Figure 63 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Gd-Gly/Urée obtenues par SCS sur plaque (à gauche) et en four tubulaire (à droite) sous air

La teneur résiduelle en carbone des poudres est présentée **Figure 64** en fonction de la teneur en glycine dans le mélange de combustible. Pour les poudres obtenues sur plaque avec une quantité majoritaire d'urée, un gel marron caractéristique d'une mauvaise réactivité a été obtenu après déshydratation et il n'a pas été possible de déterminer la teneur en carbone résiduel. Les oxydes monocliniques obtenus sur plaque et en four présentent une teneur en carbone inférieure à 0,5% mass. ce qui en en accord avec les oxydes obtenus par SCS dans la littérature [38], [52]. Les synthèses en four contenant plus de 75% de la masse stœchiométrique d'urée présentent une teneur en carbone plus élevée que les autres et celle-ci augmente avec la proportion d'urée. De plus, leur surface spécifique mesurée en BET est supérieure à celles des oxydes monocliniques (environ 20 $m^2 \cdot g^{-1}$ au lieu d'une dizaine de $m^2 \cdot g^{-1}$). Ce même phénomène a été observé par J. Monnier sur des poudres obtenues grâce à des mélanges sous-stœchiométriques n'ayant pas déclenché d'ignition. Dans ce cas, le matériau final présente des bulles dues à la décomposition partielle des produits organiques au sein d'une gangue de carbone et d'azote organique. Ceci est visible sur les clichés MEB de la poudre obtenue à une teneur 50% d'urée (**Figure 65**) qui corroborent les hypothèses de J. Monnier.

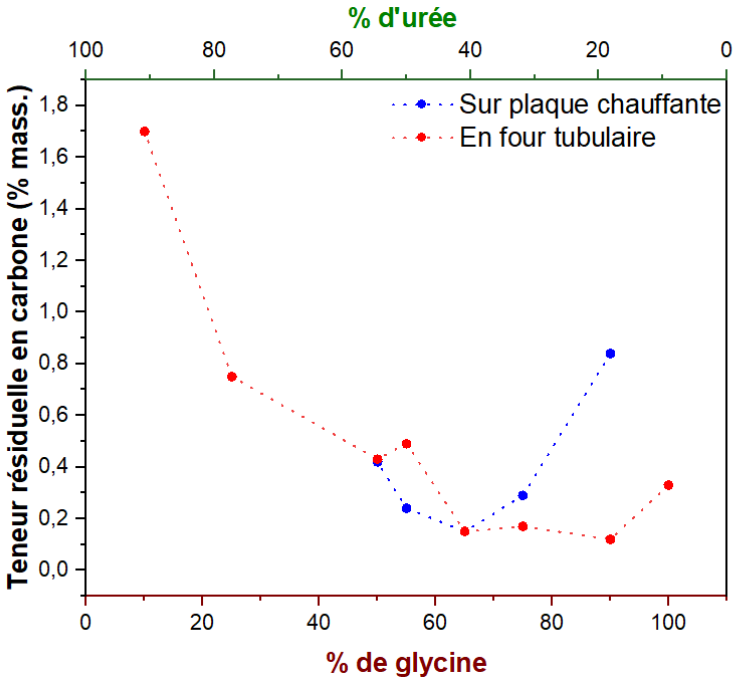


Figure 64 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-Gd-Gly/Urée obtenues par SCS sur plaque et en four tubulaire sous air

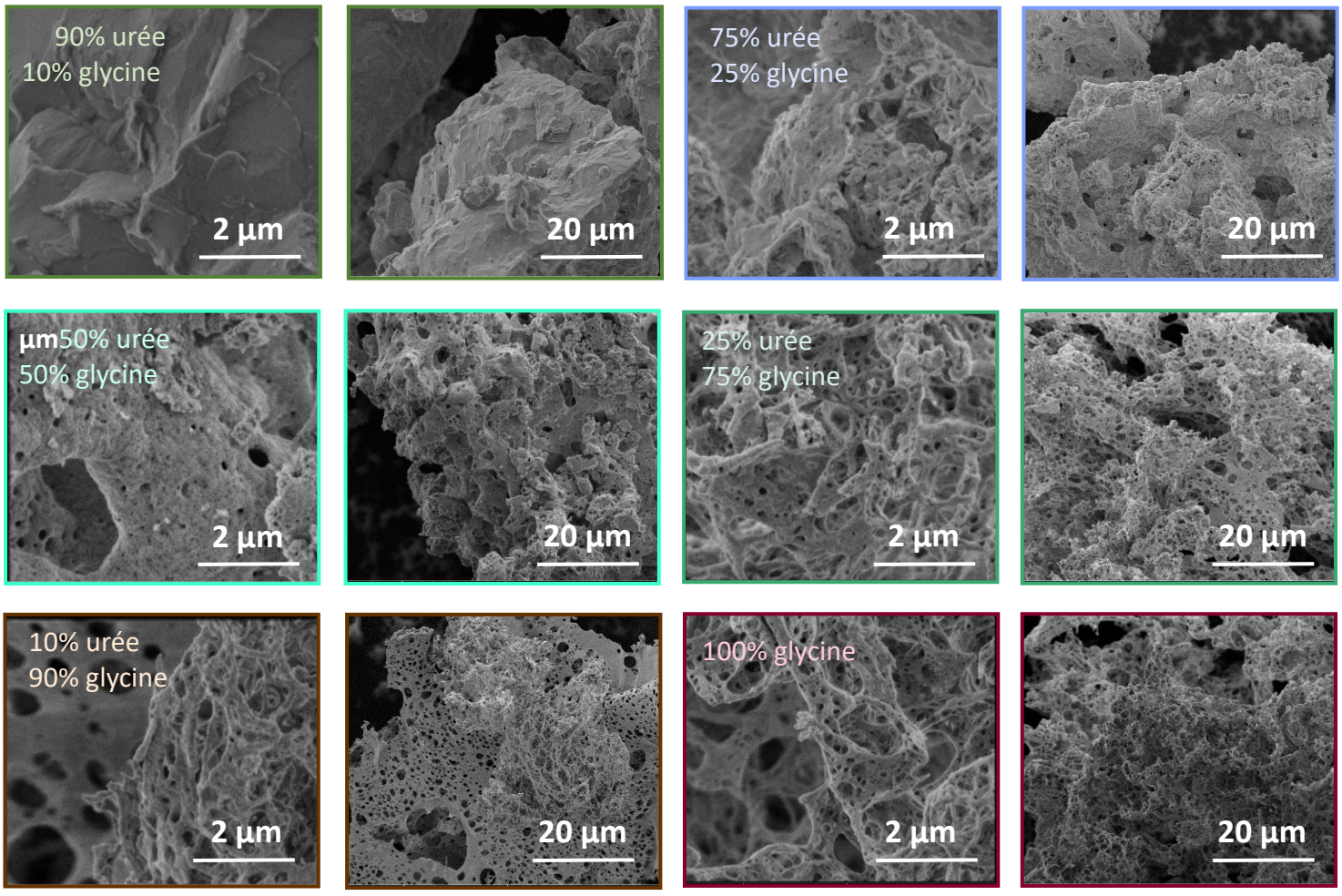


Figure 65 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-Gd-Gly/Urée obtenues par SCS sur plaque chauffante

I. 4. B) Glycine + acide citrique

Les études menées par J. Monnier [52] ont montré que l'utilisation de l'acide citrique ne permet pas d'obtenir un oxyde de gadolinium monoclinique et les poudres obtenues présentent une forte teneur en carbone. L'ajout de glycine au mélange a été étudié afin d'améliorer les caractéristiques finales des poudres.

Des oxydes de gadolinium monocliniques bien cristallisés ont été obtenus par réaction SCS, sur plaque et en four à partir de précurseurs ayant une teneur majoritaire en glycine (**Figure 66**). Au-delà de 50% de la quantité stœchiométrique d'acide citrique, une poudre grise amorphe a été obtenue. Cette poudre présente une teneur en carbone très élevée (**Figure 68**), atteignant 10% mass., tandis que les poudres d'oxyde monoclinique ont toutes une teneur en carbone inférieure à 1% mass. [38], [52].

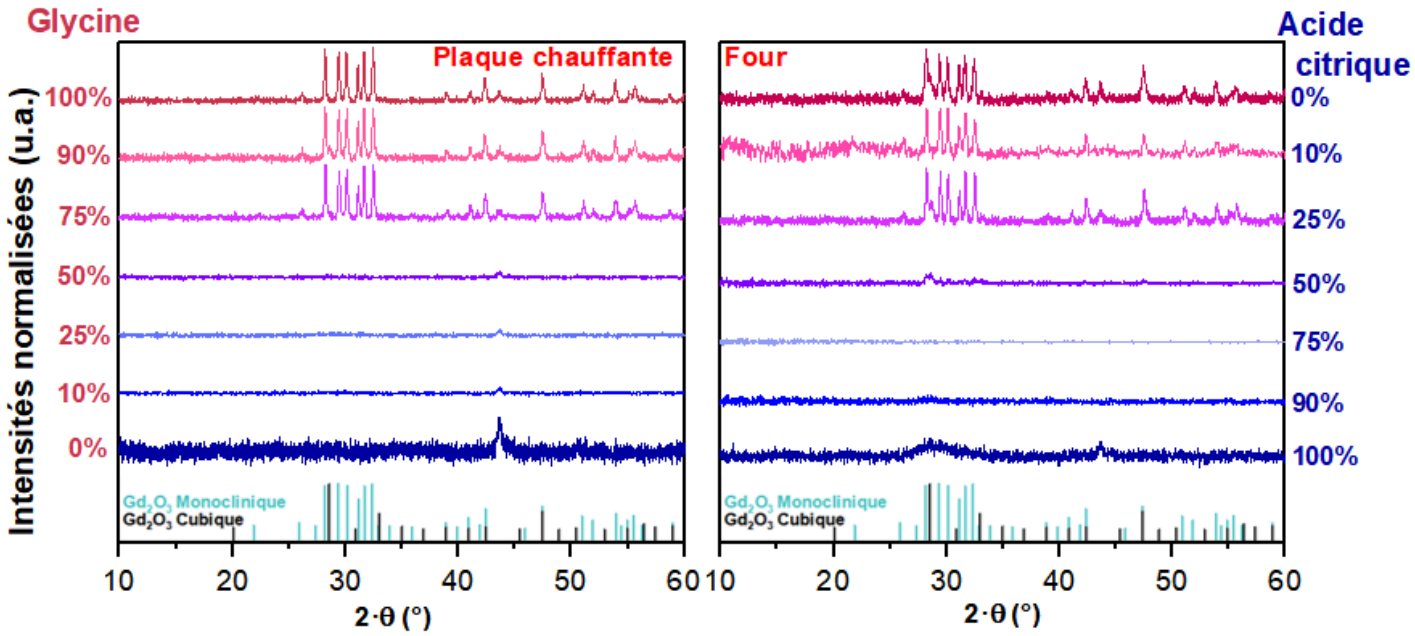


Figure 66 : Diffractogrammes des poudres P-Gd-Gly/AC obtenues par SCS sur plaque chauffante (à gauche) et en four tubulaire (à droite) sous air

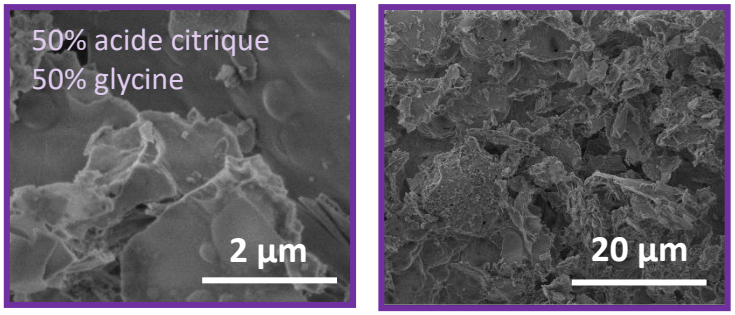


Figure 67 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-Gd-Gly/AC obtenues par SCS à 50% sur plaque chauffante

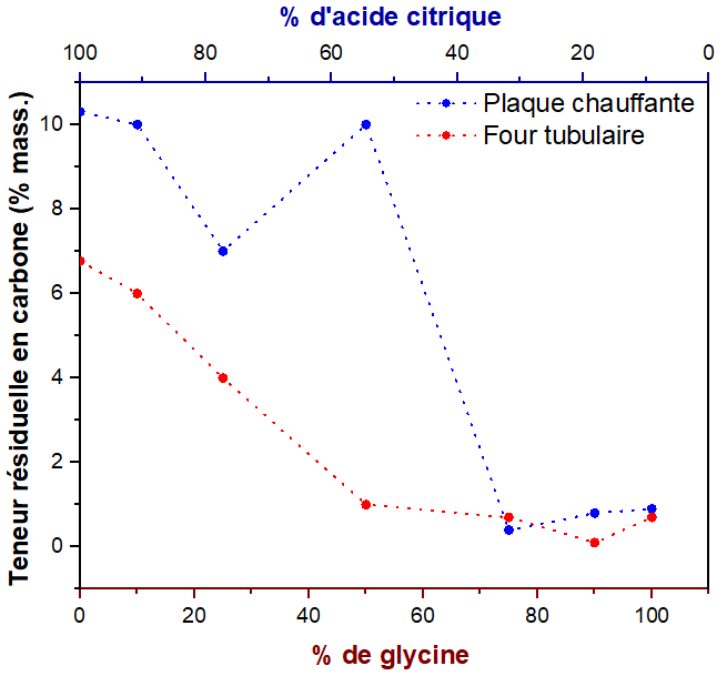


Figure 68 : Teneurs résiduelles en carbone (% mass.) des poudres P-Gd-Gly/AC obtenues par SCS sur plaque et en four

I. 4. C) Acide citrique + urée

Dans cette partie, un mélange d'acide citrique et d'urée a été étudié.

Pour une quantité d'urée supérieure à 75% de la quantité stœchiométrique, aucune ignition n'a été observée, des gels de couleur noire ont été obtenus après déshydratation sur plaque. Après calcination en four à 300 °C, ces mêmes mélanges ont conduit à obtenir une poudre noire présentant une teneur en carbone très élevée (supérieure à 5% mass.) et une surface spécifique très faible (0,6 et 4 $m^2 \cdot g^{-1}$). Les diffractogrammes des rayons X (**Figure 71**) indiquent qu'un oxynitrate s'est formé, ce qui corrobore l'idée d'une décomposition thermique simple.

Les mélanges de composition intermédiaires en acide citrique, respectivement 50 - 75 % (plaque chauffante) et 25 - 50 % (four) diffèrent des résultats obtenus avec chaque combustible seul. L'obtention d'une phase monoclinique indique une température atteinte par la combustion supérieure [42], [52]. (**Figure 69**). Les clichés MEB de la poudre obtenue avec 50% d'acide citrique montrent un matériau présentant des pores dus à l'émission de gaz durant l'ignition (**Figure 71**), ce qui est confirmé par la faible teneur résiduelle en carbone mesurée (0,6% mass.) (**Figure 70**).

Pour les cas comprenant majoritairement de l'acide citrique (> 75%), la poudre obtenue sur plaque chauffante est amorphe tandis que la phase cubique est obtenue après calcination en four, conformément aux résultats bibliographiques [52]. Pour les compositions intermédiaires, un mélange de phases cubique et monoclinique indique une meilleure combustion lors de la réaction. La poudre obtenue présente la morphologie d'un matériau constitué de lamelles agglomérées (**Figure 71**). Cette poudre présente une surface spécifique de 20 $m^2 \cdot g^{-1}$.

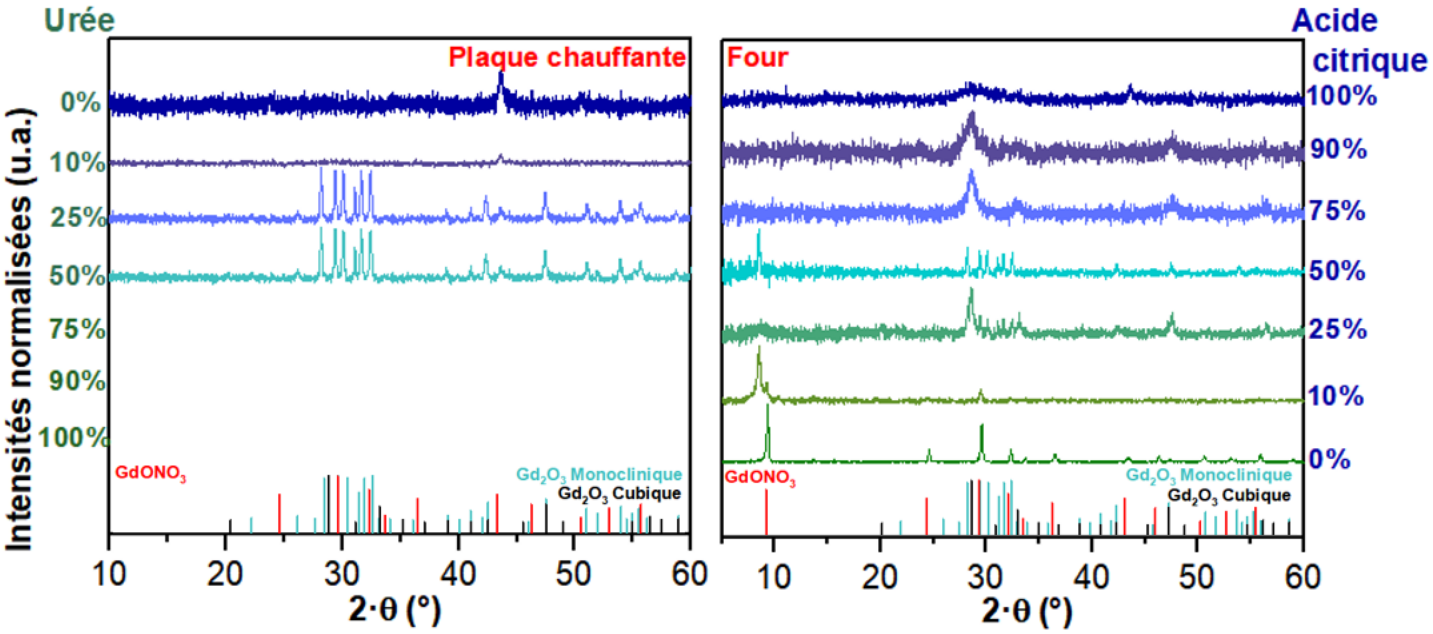


Figure 69 : Diffractogrammes des poudres P-Gd-Urée/AC obtenues par SCS sur plaque (à gauche) et en four tubulaire (à droite) sous air

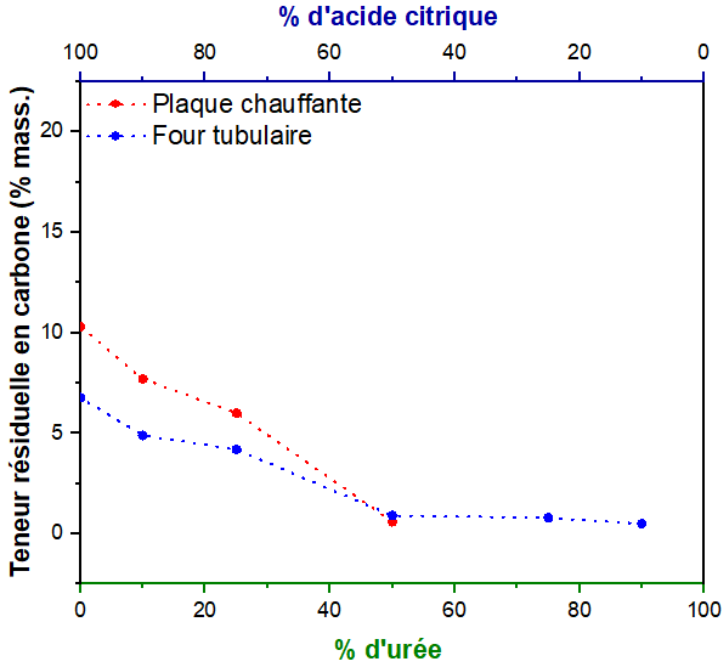


Figure 70 : Teneur résiduelle en carbone (% mass.) des poudres P-Gd-Urée/AC obtenues par SCS sur plaque et en four tubulaire sous air

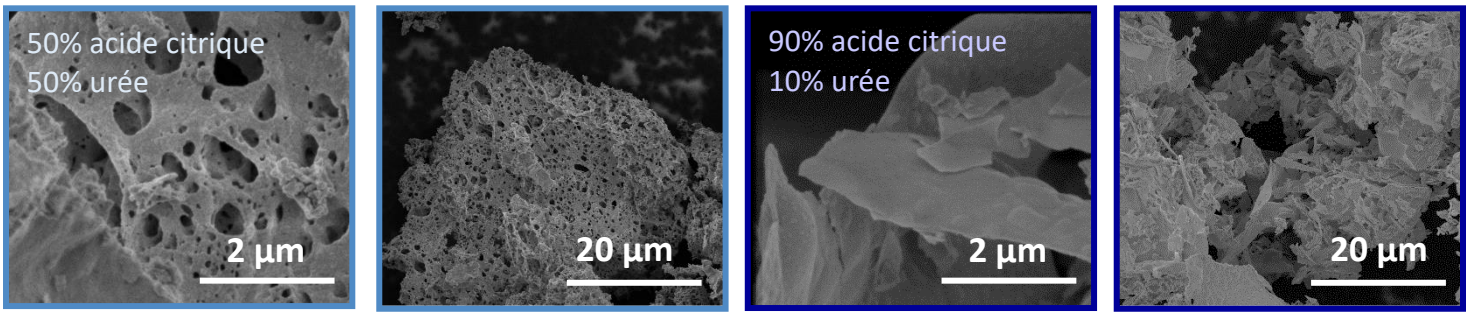


Figure 71 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres obtenues sur plaque par SCS du nitrate de gadolinium avec un mélange acide citrique/urée

En conclusion, le mélange urée + acide citrique conduit à l'obtention d'un oxyde monoclinique comparable à ceux obtenus avec la glycine, alors que l'usage de ces deux combustibles de manière isolée ne le permet pas. Il apparaît alors qu'il est possible de déclencher une ignition efficace en mélangeant ces deux combustibles dans des proportions optimisées.

II) Synthèse d'oxyde de cérium par SCS

La dénitration thermique du nitrate de cérium conduit à l'obtention d'un oxyde CeO_2 en une seule étape exothermique durant laquelle le cérium(III) est oxydé en cérium(IV) à une température inférieure à 300 °C. Dans cette partie, il est proposé de s'interroger sur les bénéfices de l'ajout d'un combustible pour déclencher une réaction de SCS.

II.1) Effet du combustible et de la richesse du mélange

Une seule étude présente l'effet de la richesse d'un mélange Nitrate de cérium/glycine [69]. Le choix d'un mélange déficient en combustible avait été fait dans le but d'optimiser l'aptitude de la poudre au frittage. Dans cette partie, une étude paramétrique de l'influence de la richesse pour les systèmes $CeNO_3$/Glycine et $CeNO_3$/Acide citrique a été réalisée.

Les résultats obtenus après combustion sont différents selon le combustible utilisé (**Figure 72**). Les diffractogrammes des poudres indiquent une différence de cristallinité selon la richesse employée, la richesse optimale se situe entre 0,6 et 1 pour l'acide citrique. Dans le cas de la glycine, il semble exister une richesse minimale (ϕ = 0,7) pour obtenir une phase bien cristallisée.

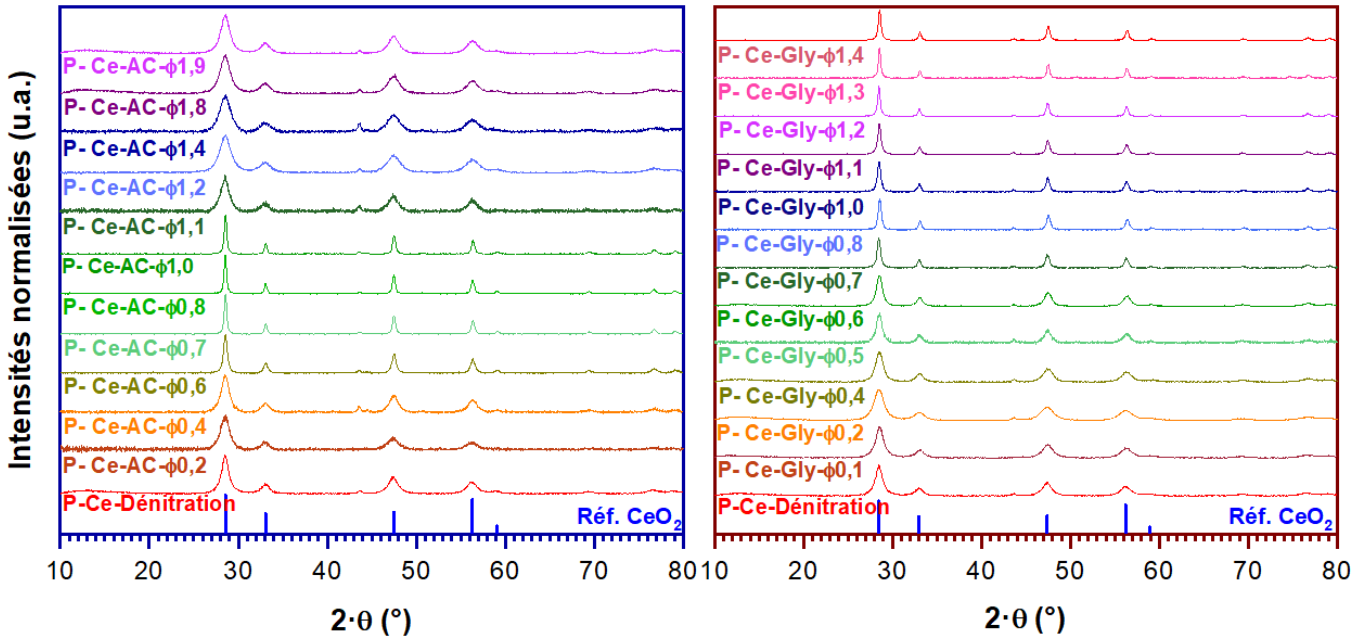


Figure 72 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Ce-AC et P-Ce-Gly obtenues par SCS en four tubulaire sous air à 300°C

Les affinements des diffractogrammes indiquent une évolution de la cristallinité des oxydes obtenus selon la richesse (**Figure 74**). L'usage de la SCS pour la synthèse d'oxyde de cérium entraîne l'obtention d'oxydes nanométriques. Pour les deux combustibles, on observe une augmentation de la taille des cristallites de 7 nm à 26 nm en fonction de l'augmentation de la richesse, ce qui confirme les observations de l'étude de R. D. Purohit [69]. Selon son étude [69], la taille des cristallites est dépendante de la température atteinte durant la combustion, les tailles

de cristallites les plus importantes sont obtenues pour les températures atteintes les plus élevée. De plus, le paramètre de maille de l'oxyde CeO_2 est fortement lié à la taille des cristallites [71]. Dans cette étude, des paramètres de maille supérieurs au paramètre théorique (a = 5,4104 Å [70]) sont obtenus pour les tailles de cristallites les plus faibles.

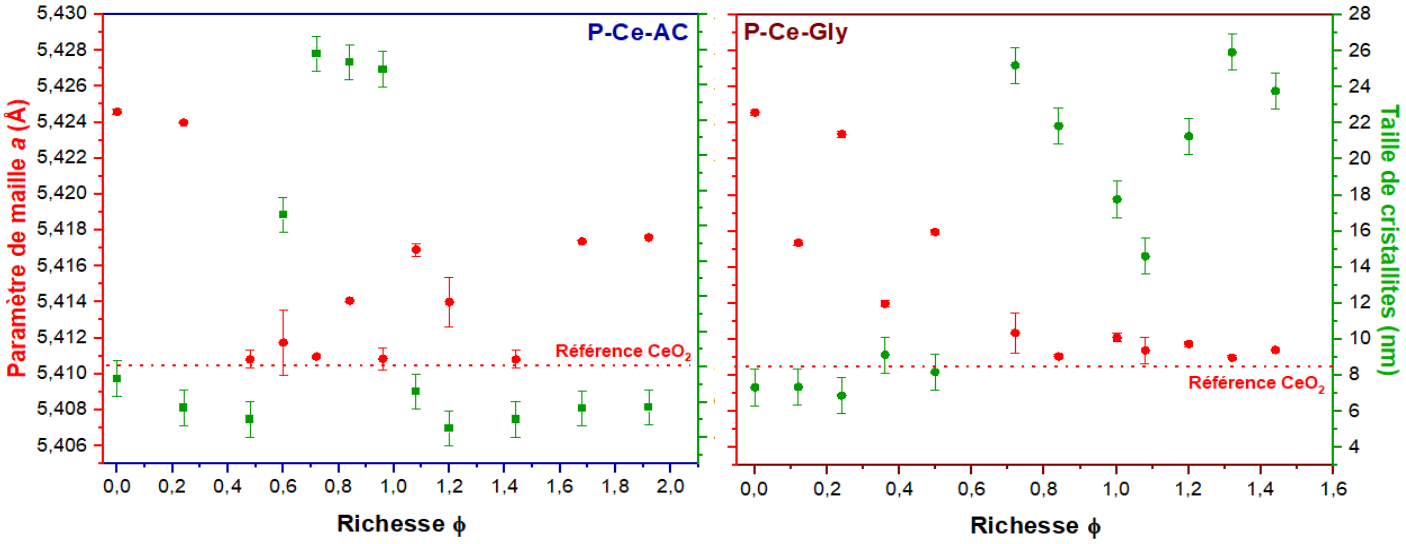


Figure 73 : Paramètres de maille et taille de cristallites des poudres P-Ce-AC et P-Ce-Gly (Réf. CeO_2 [70])

Les teneurs en carbone des poudres sont compatibles avec les observations de la DRX. Pour les poudres P-Ce-AC, elles sont inférieures à 0,2% mass. pour $\phi < 1$ avec une valeur minimale pour la richesse 0,8 (**Figure 74**). Au-delà de la richesse 1, la teneur en carbone augmente avec la richesse, ce qui indique que le combustible en excès n'est pas totalement dégradé. Dans le cas de la glycine, la teneur en carbone atteint son minimum pour les richesses 1,1 et 1,2 (< 0,2% mass.).

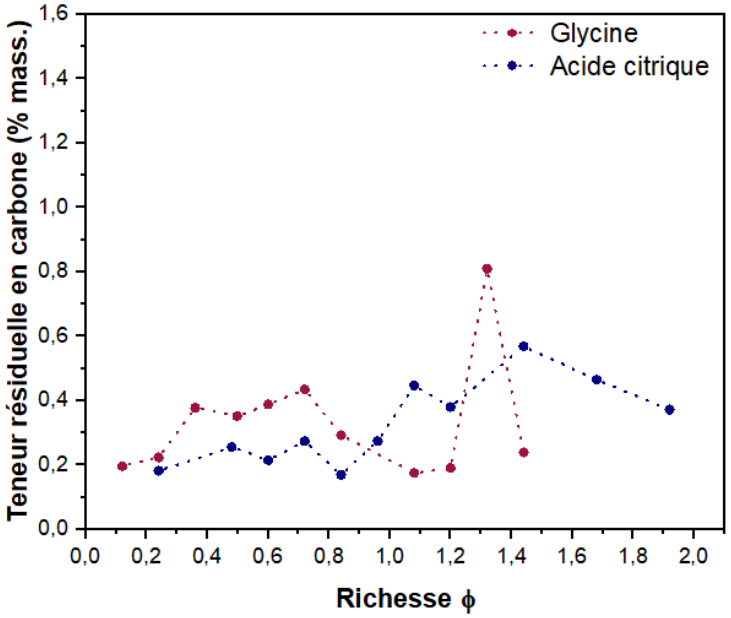


Figure 74 : Teneurs résiduelles en carbone des poudres P-Ce-Gly et P-Ce-AC obtenues par SCS en four tubulaire sous air à 300 °C

Les spectres IR des poudres présentés **Figure 75** confirment les tendances révélées par la DRX et les teneurs résiduelles en carbone. Les bandes caractéristiques des espèces organiques ont été mises en évidence sur la figure. Peu de bandes d'absorption liées à la présence de résidus organiques sont observées pour $0,6 < \phi < 1$, contrairement aux poudres obtenues à richesse inférieure ou supérieure. Dans le cas de la glycine, on note une diminution de l'intensité des bandes liées aux résidus organiques lorsque la richesse est proche de 1,0.

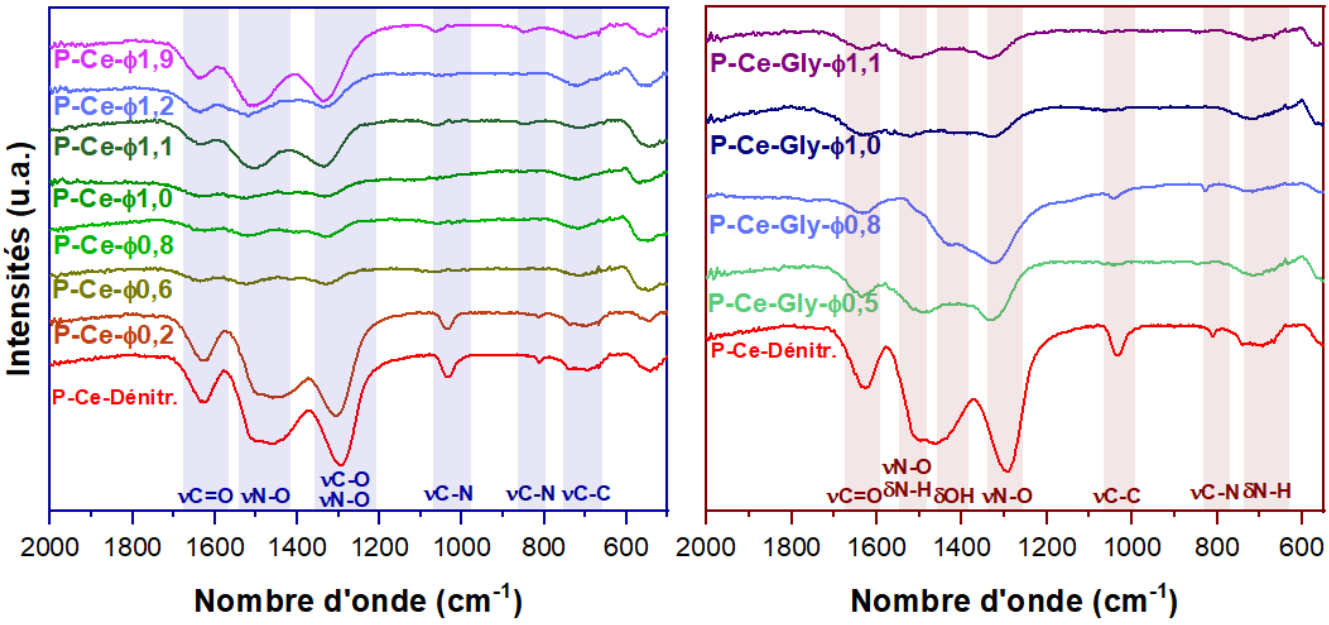


Figure 75 : Spectres IR des poudres P-Ce-AC et P-Ce-Glycine obtenues par SCS sous air en four tubulaire à 300 °C

Les clichés MEB de la poudre P-Ce-AC-ϕ0,2 montrent un produit lisse, présentant des macropores semblant résulter de la formation de bulles de plusieurs micromètres de diamètre au sein du matériau. Au-delà de $\phi = 0, 6$, la structure est très irrégulière sans porosité apparente (**Figure 76**).

La poudre P-Ce-Gly-ϕ0,2 présente une morphologie similaire à la poudre P-Ce-Dénitration (**Figure 77**). Elle est constituée d'un matériau dense présentant des pores de quelques centaines de nanomètres de diamètre. Pour des richesses plus élevées, les clichés révèlent une morphologie expansée.

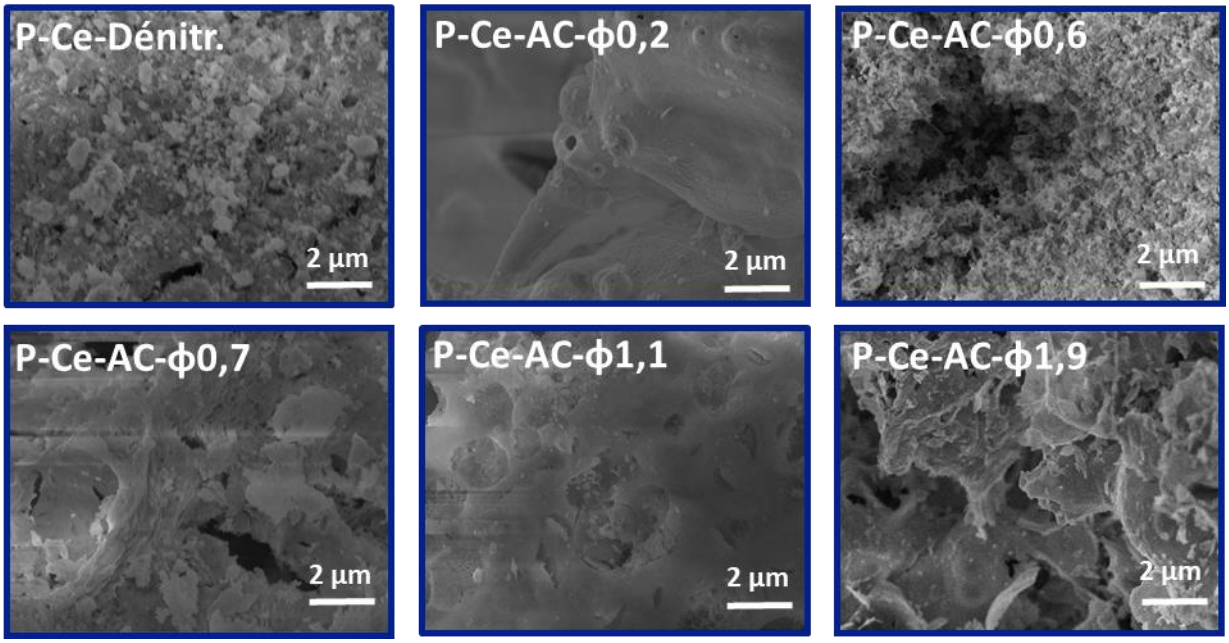


Figure 76 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-Ce-AC obtenues en four tubulaire sous air à 300°C à richesse variable

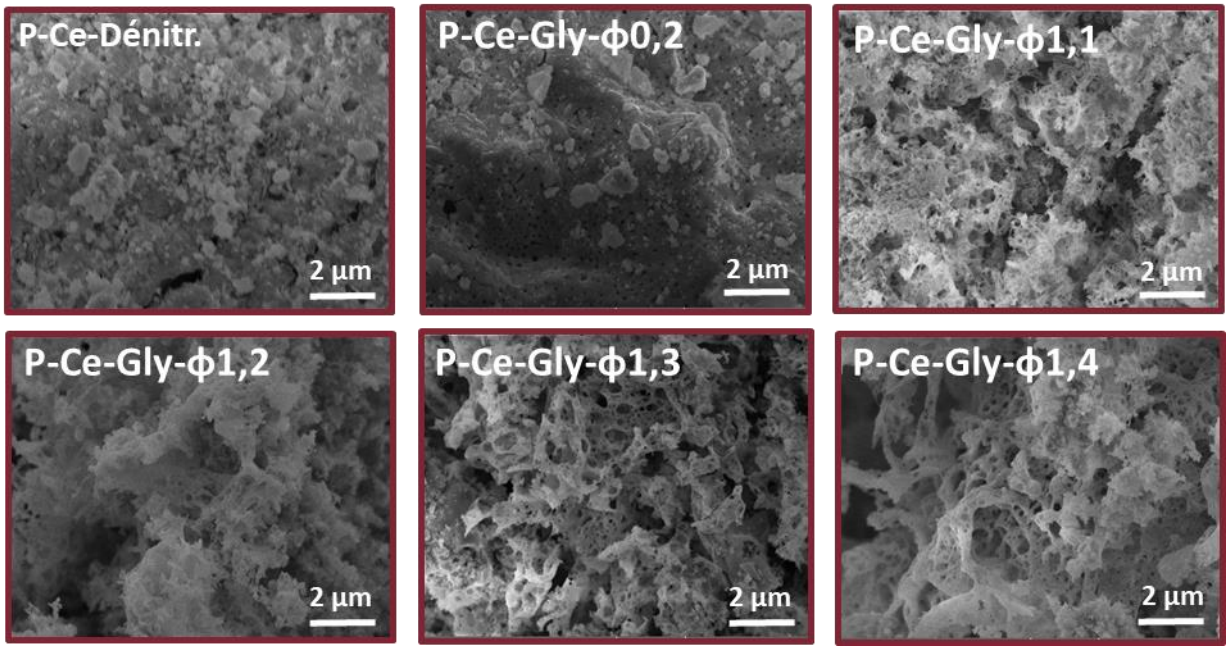


Figure 77 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-Ce-Gly obtenues en four tubulaire sous air à 300°C à richesse variable

En conclusion, la synthèse d'oxyde de cérium par SCS est possible avec la glycine et l'acide citrique. De manière générale, les oxydes obtenus sont nanométriques. L'étude paramétrique sur la richesse indique une plage dans laquelle les caractéristiques des poudres sont optimales ($\phi > 1$ dans le cas de la glycine et $\phi = 0,8$ dans le cas de l'acide citrique).

II.2) Stabilité du procédé vis à vis de l'acidité de la solution initiale

Dans l'optique de réaliser des synthèses d'oxydes de plutonium, il est important de s'interroger sur l'influence de l'acidité sur SCS, puisque ce paramètre influence fortement la spéciation de cet élément. Les synthèses d'oxydes de plutonium ont lieu dans un milieu nitrique 1,9 M. Dans cette partie, la synthèse d'oxyde de cérium est étudiée à partir de solutions initiales dont l'acidité est ajustée par ajout d'acide nitrique.

A partir des diffractogrammes des poudres présentés en **Figure 78**, il est possible de tirer des conclusions similaires aux expérimentations ayant eu lieu dans l'eau. Dans le cas de l'acide citrique, il existe une plage de richesse permettant d'obtenir un oxyde CeO_2 bien cristallisé ($0,8 \leq \phi \leq 1,1$). Dans le cas de la glycine, il est possible de définir un minium à utiliser afin de s'assurer de la cristallinité des poudres ($\phi \geq 0,8$).

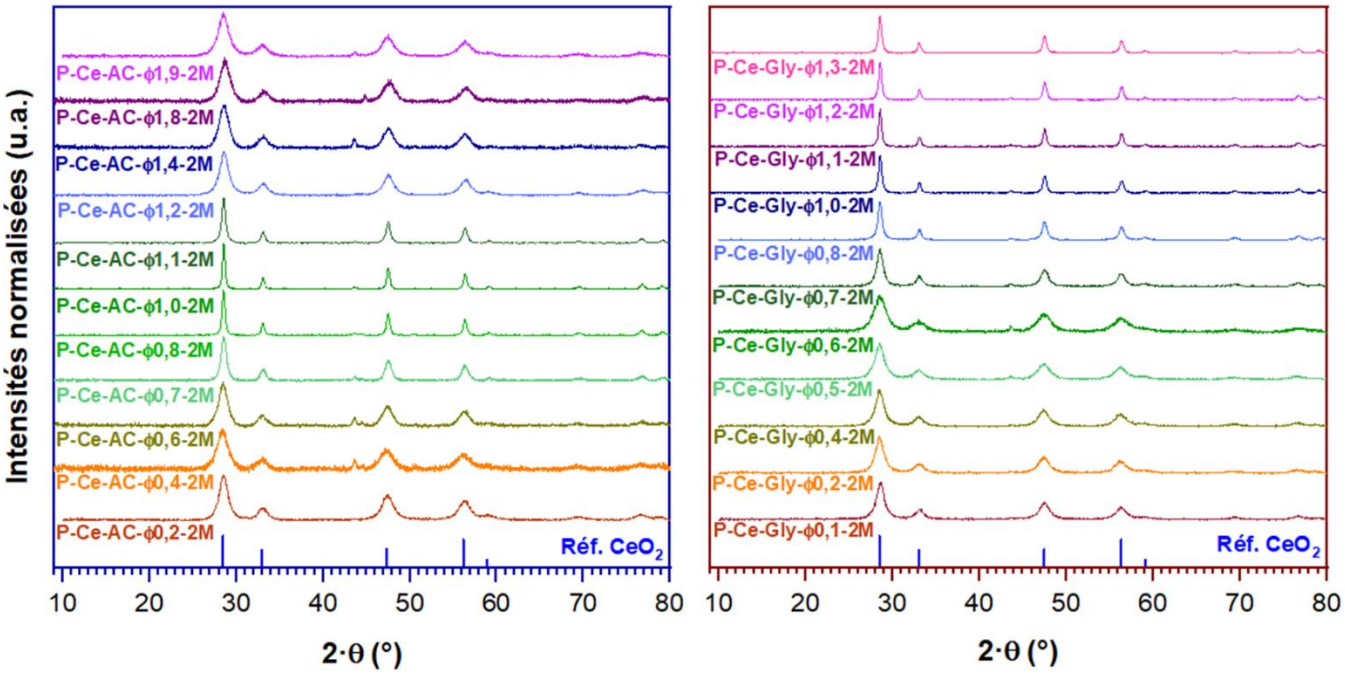


Figure 78 : Diffractogrammes des poudres P-Ce-AC-2M et P-Ce-Gly-2M obtenues par SCS en milieu acide en four tubulaire sous air à 300°C

Les résultats des affinements des diffractogrammes sont présentés en **Figure 79**. La richesse 0,8 semble être optimale pour l'usage de l'acide citrique dans la solution acidifiée. On remarque également l'existence du minimum pour $\phi = 0,8$ pour la glycine, à partir de laquelle la taille des cristallites augmente et le paramètre de maille se rapproche de la valeur théorique [70], [71].

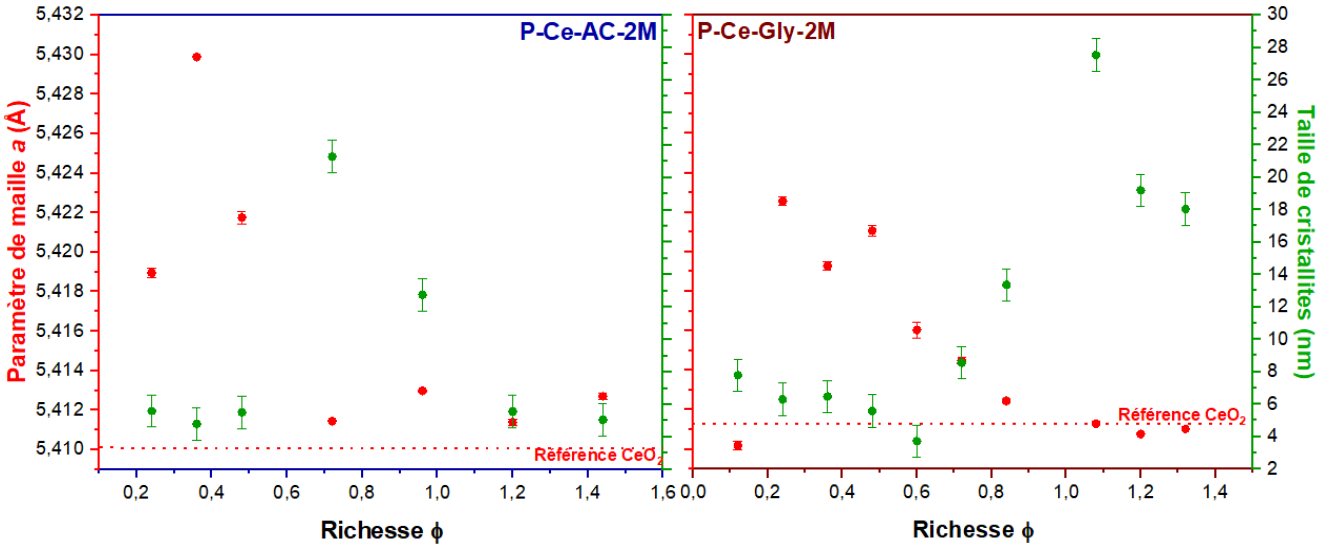


Figure 79 : Paramètres de maille et taille de cristallites des poudres P-Ce-AC-2M et P-Ce-Gly-2M (Réf. CeO_2 [70])

Les teneurs résiduelles en carbone des poudres obtenues dans l'acide et dans l'eau présentent également des tendances similaires (**Figure 80**), corroborant les résultats de DRX (**Figure 78**). Les poudres obtenues avec l'acide citrique à $\phi \leq 0,6$ présentent une teneur en carbone faible (<0,3% mass.). Le minimum est atteint pour la poudre P-Ce-AC-ϕ0,8 (0,15% mass.). Au-delà, les teneurs augmentent de manière générale avec la quantité d'acide citrique initiale avec une exception pour P-Ce-AC-ϕ1,7. Dans le cas de la glycine, les teneurs en carbone sont comprises être 0,2 et 0,5% mass. pour $\phi \leq 0,8$ avant de diminuer dans le cas des poudres bien cristallisées (**Figure 78**) (< 0,2% mass.).

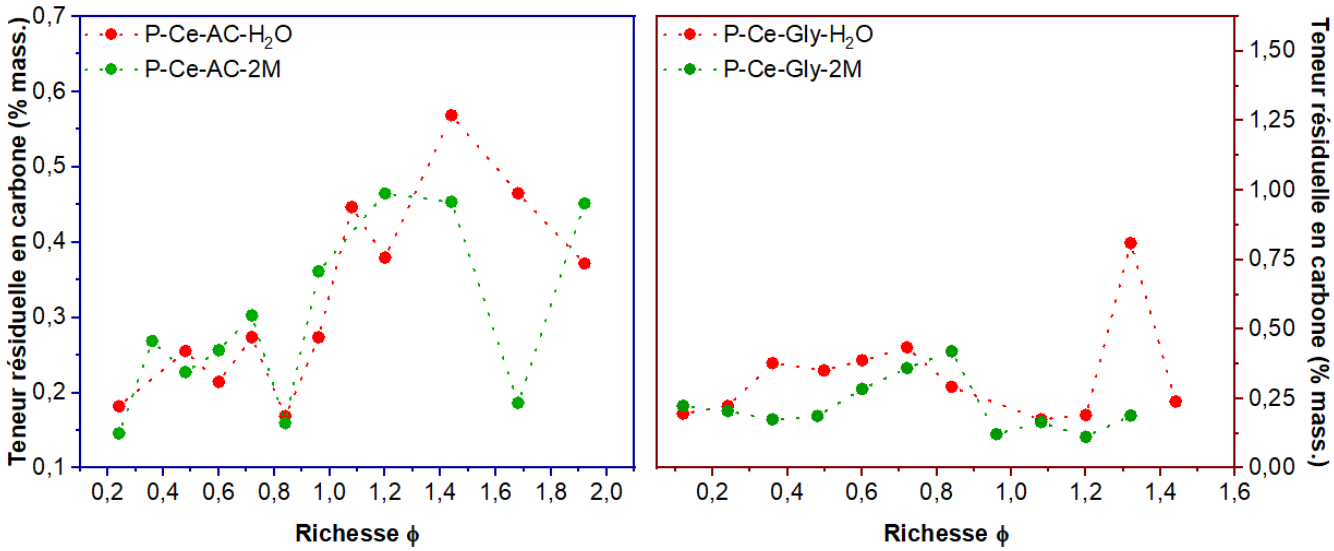


Figure 80 : Teneurs résiduelles en carbone des poudres P-Ce-AC-2M obtenues par SCS en milieu acide en four tubulaire sous air à 300°C comparées aux teneurs des poudres P-Ce-AC-H_2O et P-Ce-Gly-H_2O

Les clichés MEB indiquent que les matériaux obtenus à partir d'une solution acide présentent une morphologie plus irrégulière que les matériaux obtenus dans l'eau. Ceci est particulièrement visible pour les poudres P-Ce-AC-2M à richesse faible qui présentaient des surfaces lisses dans l'eau (**Figure 81**). De plus, la poudre P-Ce-AC-ϕ0,7-2M présente également des macropores visibles au MEB. A richesse importante (ϕ = 1,4), la morphologie évolue de nouveau en accord avec les résultats DRX et les teneurs en carbone qui indiquent l'obtention d'un oxyde moins bien cristallisé avec une teneur plus élevée en résidus organiques.

Dans le cas de la glycine, l'évolution de la morphologie des oxydes avec la richesse est particulièrement marquée (**Figure 82**). La poudre P-Ce-Gly-ϕ1,1-2M semble très expansée par rapport aux autres, sa morphologie aurait pu être affectée par un relâchement gazeux plus important.

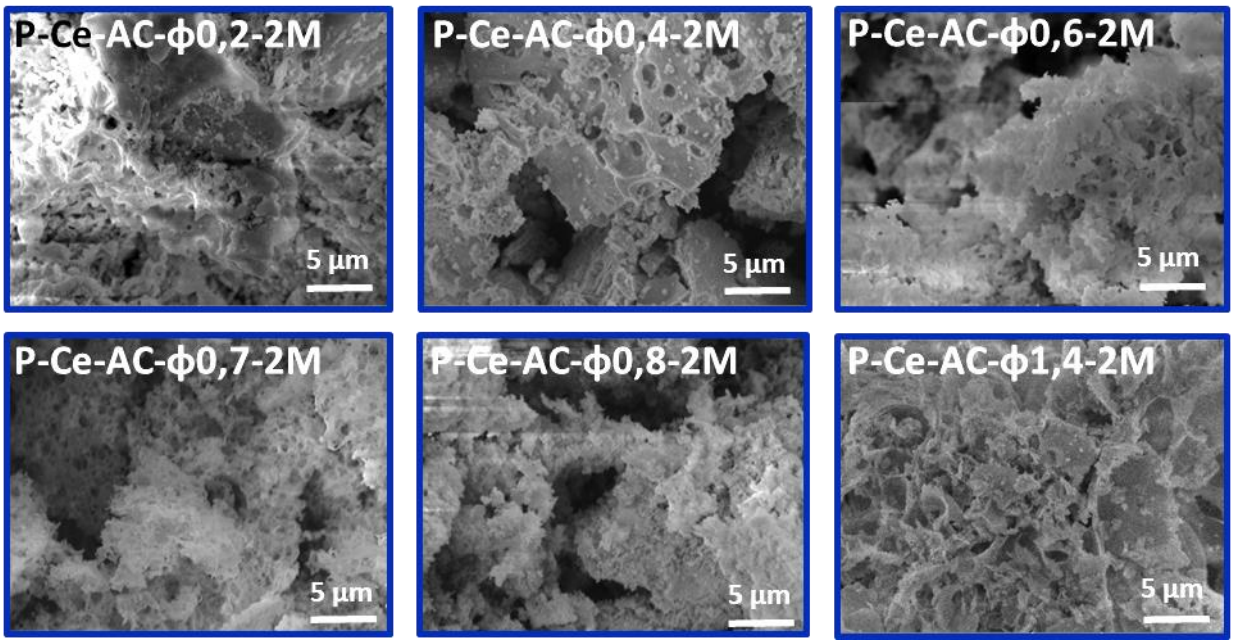


Figure 81 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-Ce-AC-2M obtenues par SCS en milieu acide en four tubulaire sous air à 300°C à richesse variable

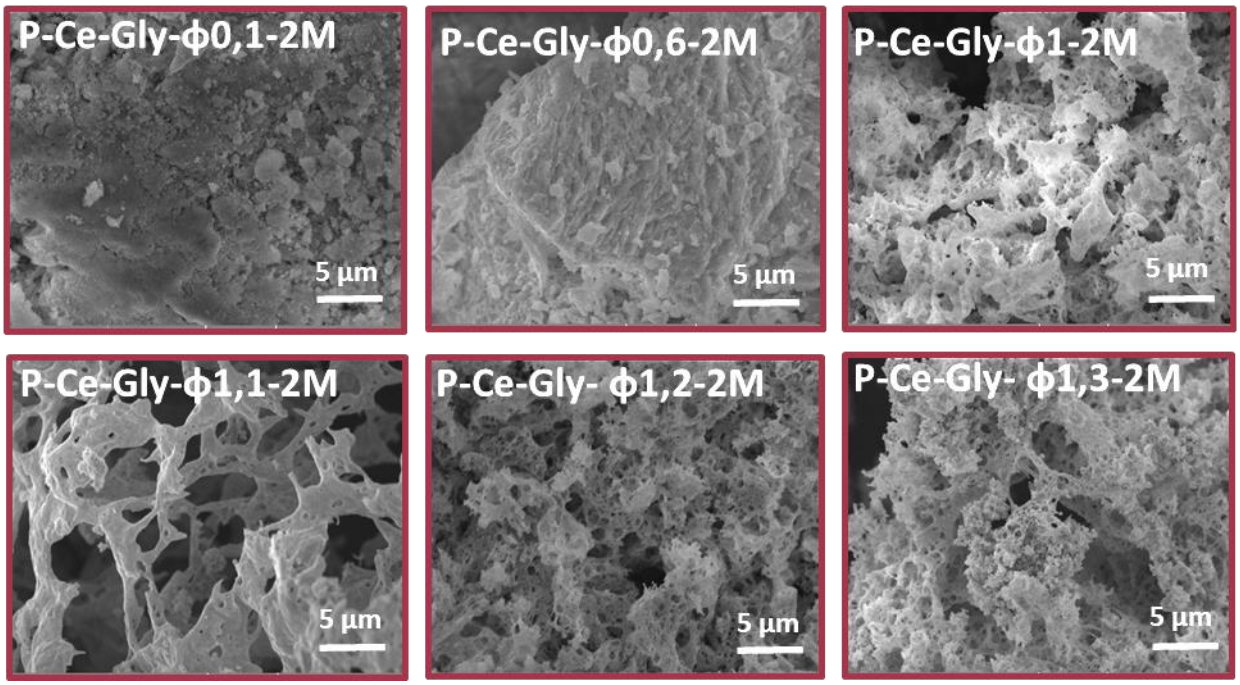


Figure 82 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-Ce-Gly-2M obtenues par SCS en milieu acide en four tubulaire sous air à 300°C à richesse variable

Pour conclure, l'augmentation de l'acidité de la solution initiale n'impacte la richesse optimale du mélange selon les critères utilisés dans cette étude. La richesse $\phi = 0,8$ est conservée pour les synthèses d'oxydes mixtes $(U,Ce)O_2$ avec l'acide citrique. Dans le cas de la glycine, la richesse minimale pour s'assurer de produits bien cristallisés et présentant une faible teneur en carbone est $\phi = 0,9$.

Conclusion sur la synthèse d'oxydes de lanthanides par SCS

Les résultats obtenus dans cette partie ont permis d'obtenir des informations pour la compréhension du phénomène impliqué dans la SCS. L'utilisation du gadolinium a en effet permis d'étudier la synthèse d'un oxyde sans changement de degré d'oxydation du métal nécessitant un apport d'énergie important lors de la conversion thermique réalisée à une température voisine de 500°C. Dans ce cas, la réaction SCS est particulièrement intéressante car elle permet diminuer la température de conversion de plusieurs centaines de degrés (~220°C) et d'obtenir la phase haute température (monoclinique). Pour cela, le choix du combustible est déterminant. Les résultats indiquent que les acides aminés sont plus favorables que l'acide citrique qui produit une faible exothermicité [13] et conduit à la formation majoritaire d'un oxyde cubique. La comparaison des résultats obtenus avec les différents acides aminés montre que les caractéristiques des poudres (teneur résiduelle en carbone, part de phase monoclinique) varient en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. Moins il y a de carbone, plus la température atteinte est élevée, ce qui s'explique par le faible qu'une partie de l'énergie produite par la réaction est utilisée pour dégrader la chaîne.

Dans le cas du cérium dont l'oxydation est exothermique, la situation est différente. L'utilisation d'un combustible qui produit une réaction SCS très exothermique peut être problématique car il entraine une dispersion importante des poudres finales. L'acide citrique permet d'améliorer sensiblement les caractéristiques de la poudre produite par SCS par rapport à une dénitration thermique sans avoir les inconvénients évoqués précédemment.

Par ailleurs, les résultats obtenus montrent que la richesse du mélange a un important effet sur les poudres obtenues selon les caractéristiques finales des poudres (DRX, IR, teneurs en carbone). Pour chaque système, il existe une richesse optimale, permettant d'obtenir des oxydes présentant une bonne cristallinité et une faible teneur en impuretés.

Pour des mélanges sous stœchiométriques, l'ignition n'est pas observée et le nitrate de gadolinium se décompose de façon similaire à une décomposition thermique évoquée au **Chapitre 1**. Dans le cas du cérium, la SCS permet d'obtenir des oxydes CeO_2 mais ceux-ci sont de faibles tailles de cristallites, témoignant d'une température atteinte durant la combustion plus faible qu'à richesse optimale. Pour des mélanges comprenant du combustible en excès, la dégradation de celui-ci peut gêner voire empêcher l'ignition. Les poudres obtenues dans ce cas sont moins bien cristallisées, voire amorphes et présentent une forte teneur en carbone qui n'a pas été dégradé.

On peut conclure qu'il n'y pas un combustible idéal, mais qu'en fonction des caractéristiques du système, on peut choisir un combustible et des paramètres expérimentaux (richesse) présentant une exothermicité adaptée pour obtenir des produits finaux ayant les caractéristiques recherchées. Dans cette optique, l'utilisation d'un mélange de combustibles peut également être favorable. Ces considérations seront à prendre en considération dans le cas de la conversion des nitrates d'actinides, éléments qui possèdent de multiples états d'oxydation.

CHAPITRE IV : Etude de la synthèse par combustion en solution d'oxydes d'uranium à partir d'uranium(VI)

La synthèse d'oxydes d'uranium par SCS a fait l'objet de plusieurs études présentées dans le **Chapitre 1**. Celles-ci ont montré la possibilité de réaliser cette réaction en utilisant la glycine ou l'acide citrique comme combustible. Cependant, ces différents travaux se sont intéressés principalement aux caractéristiques des poudres finales. Seules quelques études ont tenté de faire le lien entre les différences observées dans les poudres, notamment la formation d'UO_{2+x} ou d'U_3O_8, et les composés formés dans les solutions initiales et les gels après déshydratation.

Différents résultats relatifs à cette problématique sont présentés dans ce chapitre. Les techniques analytiques telles que l'HERFD-XANES, les spectroscopies UV-visible, Raman et infra-rouge ou la diffraction des rayons X ont été utilisées dans ce but pour caractériser les mélanges précurseurs : nitrate d'uranyle/glycine ou acide citrique ainsi que les poudres obtenues après réaction SCS.

I) Etude des précurseurs : influence de la nature du combustible et de la richesse

I.1) Solutions de nitrate d'uranyle)/Acide citrique

Selon la littérature, la position ainsi que la multiplicité de la bande ν_1 en spectroscopie Raman de l'ion uranyle complexé par l'acide citrique dépend fortement du pH de la solution (**Chapitre 1 – Partie III. 3. D)**) [104]. Dans le cas des solutions S-U-AC préparées dans cette étude, tous les spectres Raman enregistrés présentent les bandes caractéristiques de l'ion uranyle solvaté par l'eau ainsi que la bande de vibration des nitrates (**Figure 83**). Aucune différence importante n'a été observée en fonction de la richesse du mélange. Le pH des solutions initiales S-U-AC est trop faible (pH < 2) pour observer la formation du dimère $[(UO_2)_2Cit_2]^{2-}$ comme cela a été mentionné par S.P. Pasilis [104], [153] pour un pH supérieur à 2.

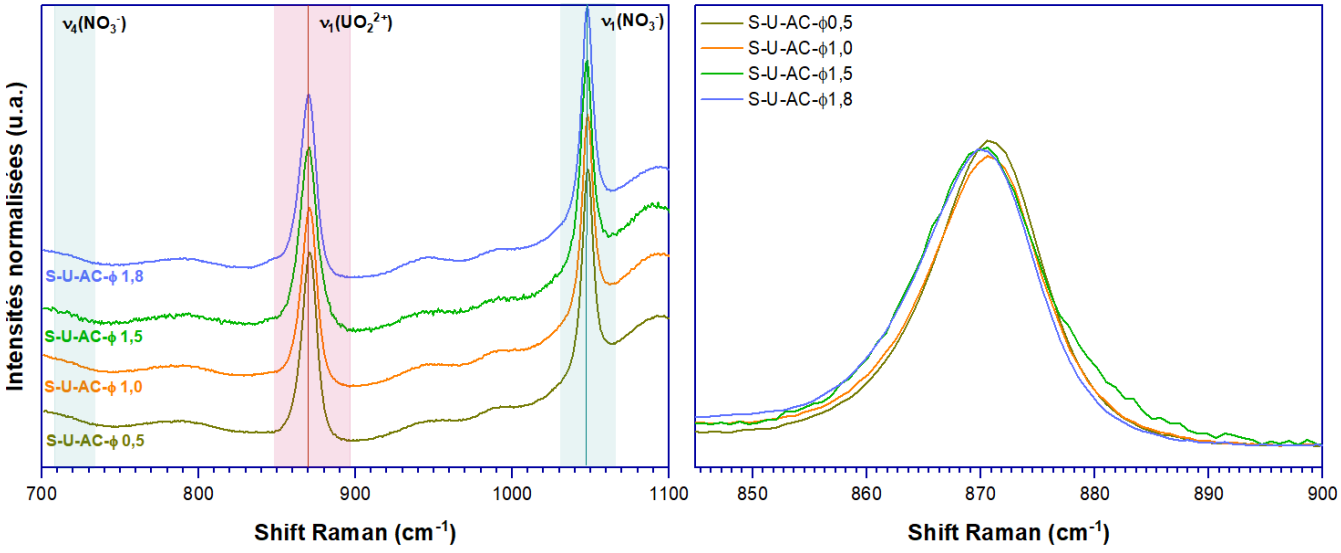


Figure 83 : Spectres Raman des solutions S-U-AC, [U] = 0,2 mol·L^{-1}

Les spectres IR des solutions (**Figure 84**) ne montrent pas de différence significative avec le spectre de la solution de nitrate d'uranyle et d'acide nitrique, y compris à richesse élevée (S-U-AC-ϕ2,7). Ils présentent les bandes caractéristiques des nitrates visibles à 1650 et 1350 cm^{-1}, ainsi que la bande à 940 cm^{-1} caractéristique de l'ion uranyle [154]. De la même manière, les spectres UV des solutions (**Figure 84**) indiquent que l'augmentation de la richesse entraîne un effet hyperchrome[1] mais aucun décalage visible des bandes d'absorption n'a été observé attestant qu'aucun complexe ne s'est formé entre le nitrate d'uranyle et l'acide citrique.

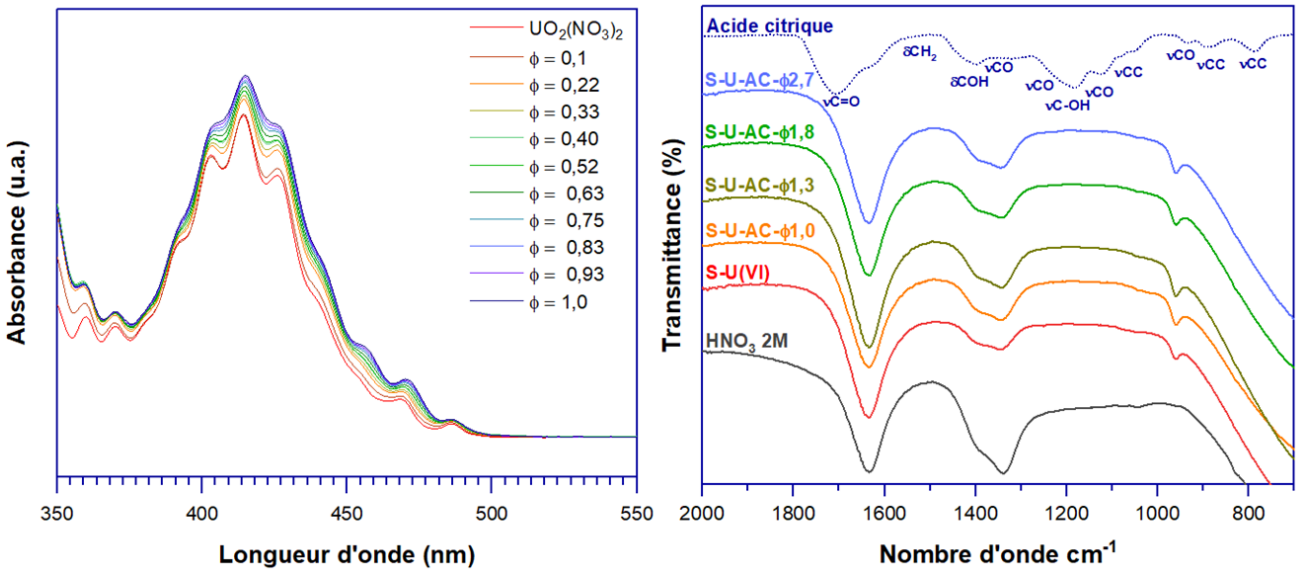


Figure 84 : Spectres IR (à gauche) et d'absorbance UV-visible (à droite) des solutions S-U-AC, [U] = 0,2 $mol \cdot L^{-1}$ solutions S-U-AC en fonction de la richesse

En conclusion les méthodes employées pour l'étude des solutions initiales S-U-AC n'ont pas permis d'identifier la formation d'un complexe avant la déshydratation.

I.2) Gels U/Acide citrique

Les solutions initiales S-U-AC ont été déshydratées à 120°C durant une heure avant d'être analysées par les différentes méthodes de spectroscopie utilisées précisément. La spectroscopie HERFD-XANES est venue compléter le panel.

I. 2. A) Degré d'oxydation de l'uranium dans les gels

En premier lieu, les gels G-U-AC ont été analysés en HERFD-XANES au seuil M_4 de l'uranium (**Figure 85**). Ces spectres ont été comparés à celui du nitrate d'uranyle soumis au même protocole nommé G-U(VI).

[1] Augmentation de l'intensité des bandes d'absorbance

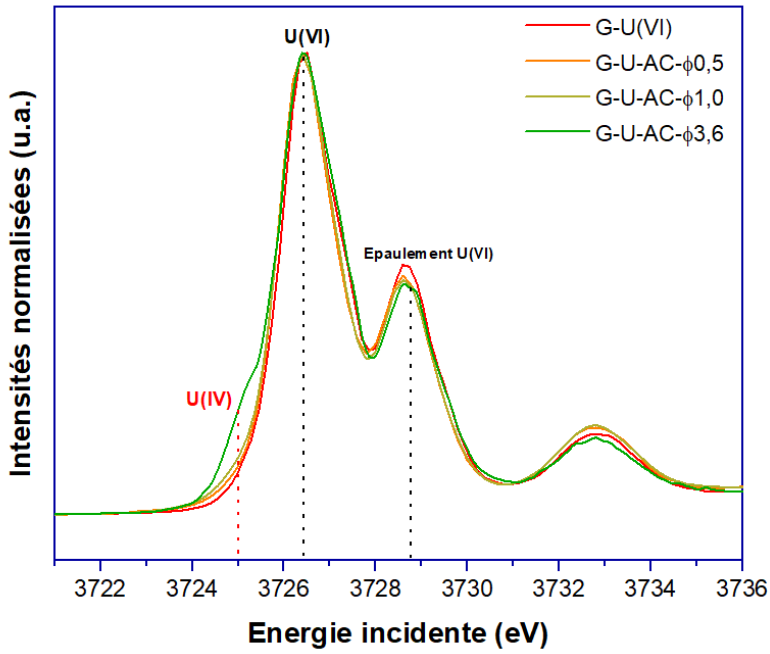


Figure 85 : Spectres HERFD-XANES des gels G-U-AC obtenus par déshydratation des solutions S-U-AC sur plaque chauffante à 120 °C durant 1 h

Ces analyses montrent un changement d'état d'oxydation de l'uranium au sein des gels préparés. Les spectres enregistrés pour les gels G-U-ACϕ0,5 et G-U-ACϕ1,0 ne présentent que les pics caractéristiques de l'uranium(VI) soit un pic principal à 3726,5 eV et un épaulement à 3728,5 eV caractéristique de la structure uranyle [155], [156]. Le spectre du gel à richesse 3,6 présente quant à lui un épaulement à 3725 eV caractéristique de l'uranium(IV). Il semble que l'ajout d'acide citrique en large excès puisse permettre de réduire l'uranium(VI) durant la déshydratation. Une précaution particulière est requise car le gel G-U-AC-ϕ3,6 est photo réduit sous le faisceau comme le montre la **Figure 86** qui regroupe différents scans de la même zone. Suite à ces observations, chaque spectre a été recueilli sur une zone encore non irradiée avant d'être moyennés.

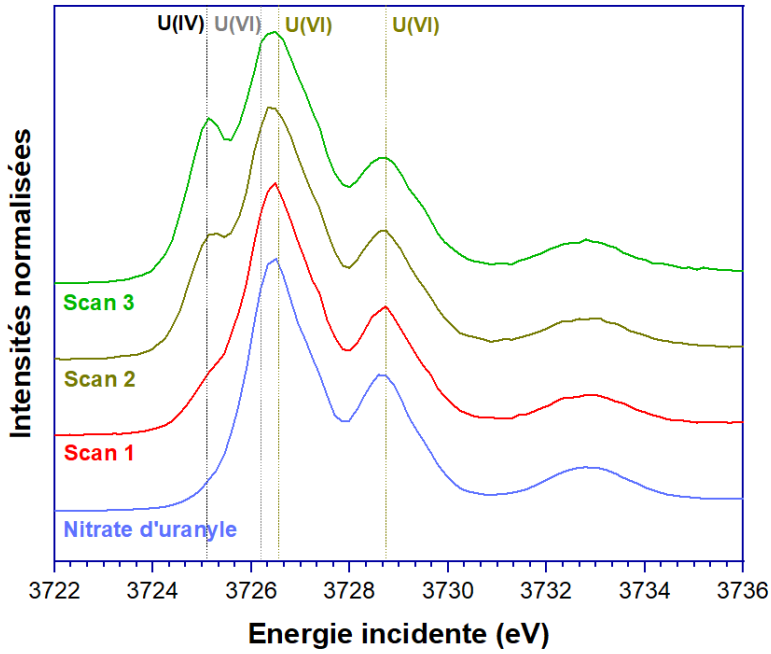


Figure 86 : Spectres HERFD-XANES répétés du gel G-U-AC-ϕ3,6 analysés sur la même zone montrant la réduction sous faisceau de U(VI)

Après déconvolution des spectres à l'aide de références U(IV), U(V) et U(VI) au seuil M_4 (**Figure 87**), il est possible de quantifier les contributions des différents degrés d'oxydation de l'uranium dans les gels (**Tableau 19**). Le traitement des spectres HERFD-XANES indiquent une réduction progressive de l'uranium(VI) durant l'étape de déshydratation au fur et à mesure de l'ajout d'acide citrique dans le milieu.

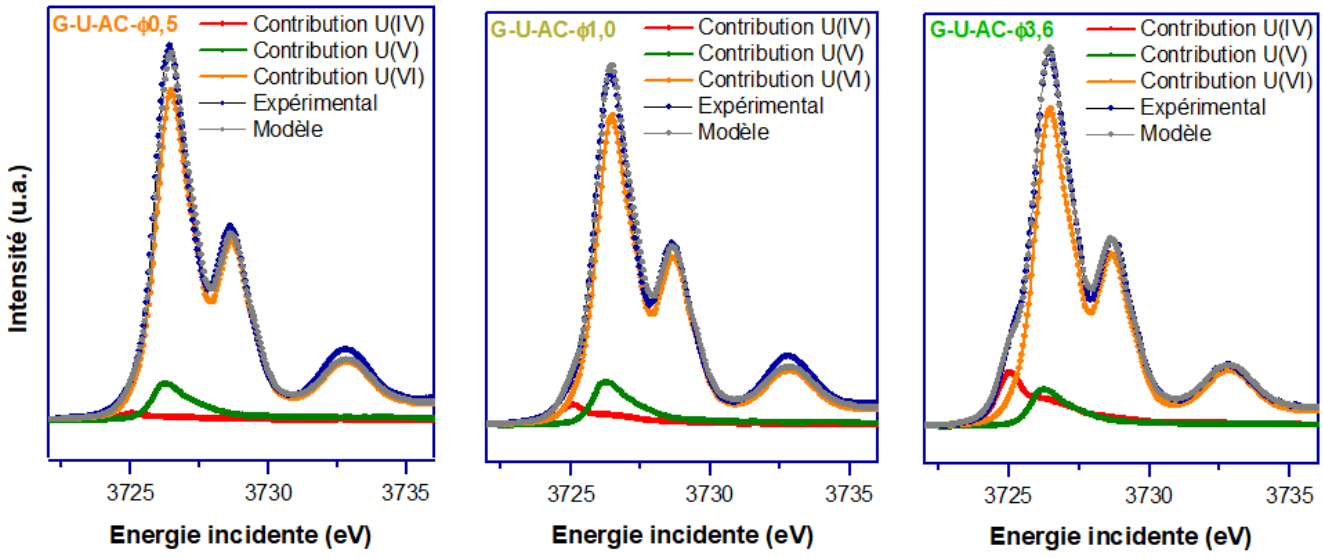


Figure 87 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES des gels G-U-AC

Tableau 19 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES des G-U-AC

Gel	Contribution U(IV) (%)	Contribution U(V) (%)	Contribution U(VI) (%)
G-U(VI)	0	0	100 ± 1
G-U-ACϕ0,5	2 ± 1	10 ± 1	88 ± 1
G-U-ACϕ1,0	4 ± 1	10 ± 1	86 ± 1
G-U-ACϕ3,6	13 ± 1	8 ± 1	79 ± 1

I. 2. B) Formation d'un complexe

Le spectre Raman du gel G-U(VI) présente les bandes caractéristiques du nitrate d'uranyle à 751, 1038 et 1047 cm^{-1} (mises en évidence en vert) pour les nitrates et 875 cm^{-1} pour l'uranyle (mise en évidence en rouge) [91] (**Figure 88**). Tous les spectres des gels G-U-AC présentent un décalage de la bande ν_1 du nitrate d'uranyle de 875 cm^{-1} à 869 cm^{-1} qui correspond à la solvatation du cation uranyle. Le dimère $[(UO_2)_2Cit_2]^{2-}$ n'a pas été observé [104]. Le pic correspondant aux nitrates à 1047 cm^{-1} est divisé en deux, ce qui indique la présence de nitrates libres et de nitrates liés.

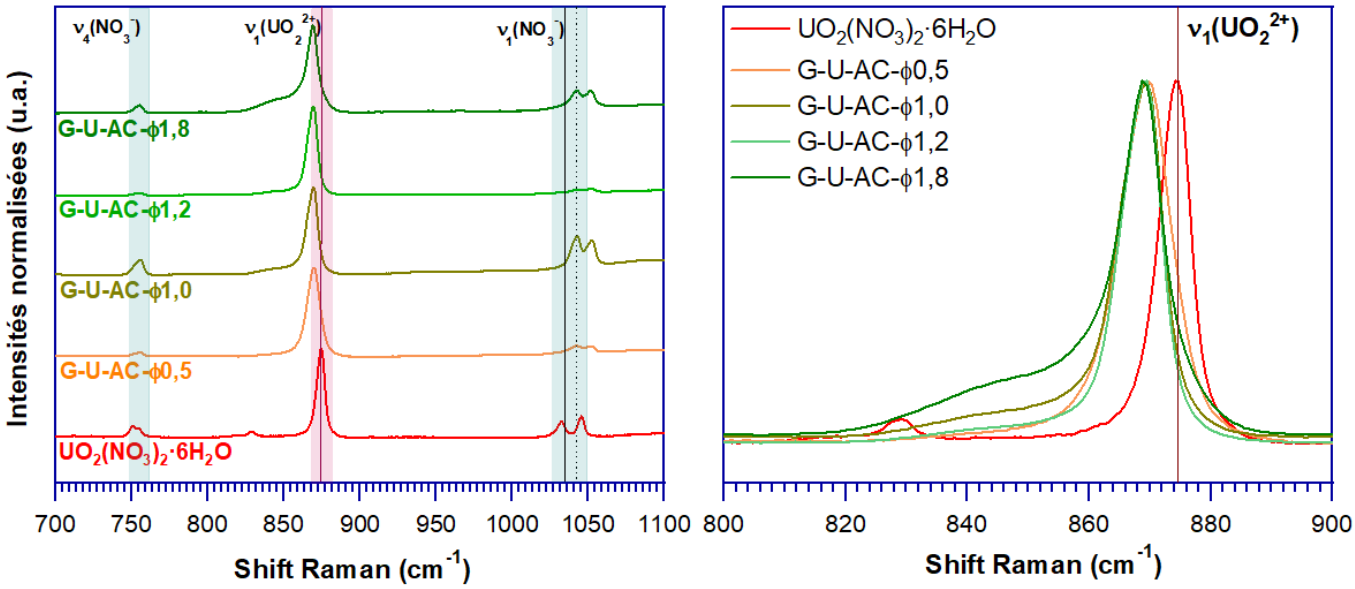


Figure 88 : Spectres Raman des gels G-U-AC

Le spectre IR du gel de référence G-U(VI) (**Figure 89**) présente les deux bandes d'absorption principales du nitrate d'uranyle, correspondant aux bandes ν_1 et ν_4 des nitrates mais celles-ci sont décalées par rapport au spectre de la solution (de 1650 et 1350 cm^{-1} pour la solution S-U(VI) à 1470 et 1270 cm^{-1} pour le gel G-U(VI) [154]. Celles-ci restent visibles sur les spectres des gels G-U-AC et sont accompagnées d'autres bandes dues à l'ajout d'acide citrique, mises en évidence sur la **Figure 89**. Certaines bandes telles que 1050 cm^{-1} et 1330 cm^{-1} subissent également un splitting qui témoigne de deux familles de groupements nitrate. Ces spectres montrent une différence entre les solutions et les gels contenant de l'acide citrique et mettent en évidence la complexation du nitrate d'uranyle par l'acide citrique dans les gels.

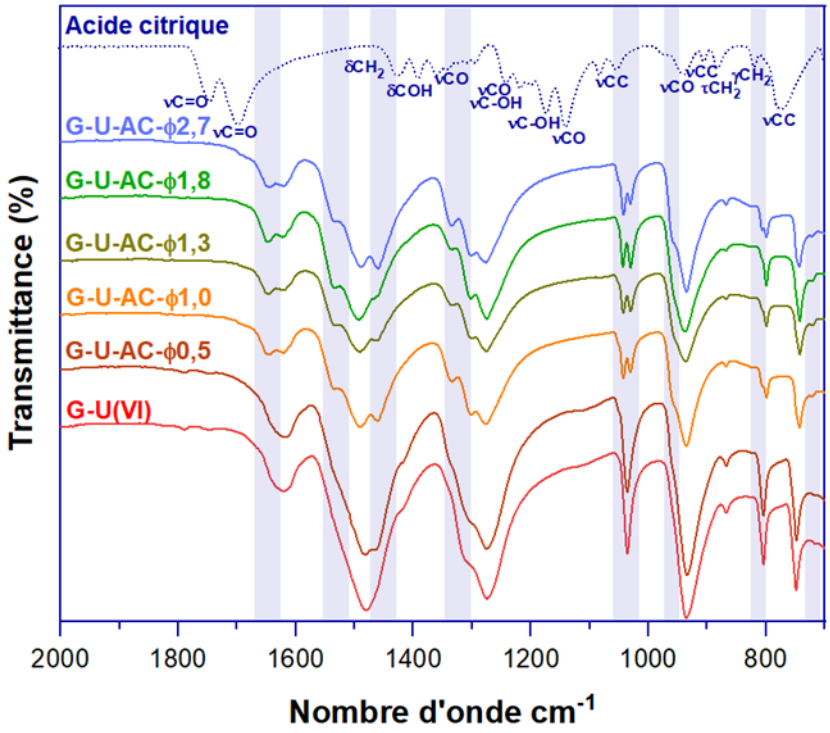


Figure 89 : Spectres IR des gels G-U-AC, ainsi que du gel de référence G-U(VI) et de l'acide citrique solide

Les diffractogrammes des poudres obtenues après déshydratation totale sont comparés aux diffractogrammes du précurseur nitrate d'uranyle et du gel de référence G-U(VI) en **Figure 90**. Ils indiquent de fortes similitudes avec le nitrate d'uranyle hexahydraté utilisé comme précurseur et ne mettent pas en évidence la formation d'un complexe ayant cristallisé.

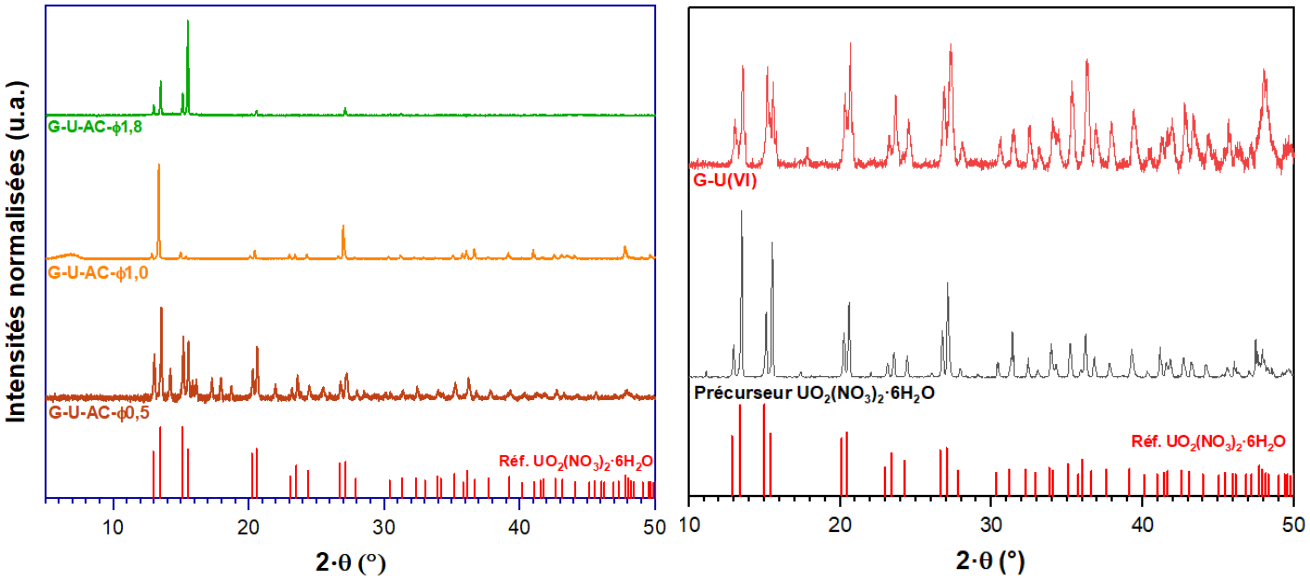


Figure 90 : Diffractogrammes des rayons X des gels G-U-AC (à gauche) et du gel de référence G-U(VI) comparé au nitrate d'uranyle hexahydraté (Réf. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ PDF 00-031-1436)

En conclusion, les différentes techniques expérimentales utilisées sur les solutions initiales et sur les gels entre le nitrate d'uranyle et l'acide citrique n'ont pas clairement mis en évidence la présence d'un complexe limite de type $[(UO_2)_2Cit]_2^{2-}$ comme cela est mentionné dans la littérature. Cependant, des décalages ont pu être observés sur les spectres Raman et IR, ainsi que de nouvelles phases cristallines en DRX ce qui implique un changement d'état du nitrate d'uranyle mais ils ne permettent pas d'identifier une espèce complexée précise.

I.3) Solutions de nitrate d'uranyle/Glycine

I. 3. A) Impact de la richesse sur la formation d'un complexe

Les spectres Raman des solutions S-U-Gly indiquent un décalage de la bande ν_1 située à 871 cm^{-1} de l'ion uranyle jusqu'à 858 cm^{-1} (**Figure 91**). Selon J.M. Roach [37] qui observe le même phénomène, celui-ci est caractéristique du composé $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$ formé par hydrolyse du nitrate d'uranyle [89]. Le décalage du pic en fonction de l'ajout de glycine témoigne de la complexation du nitrate d'uranyle par la glycine.

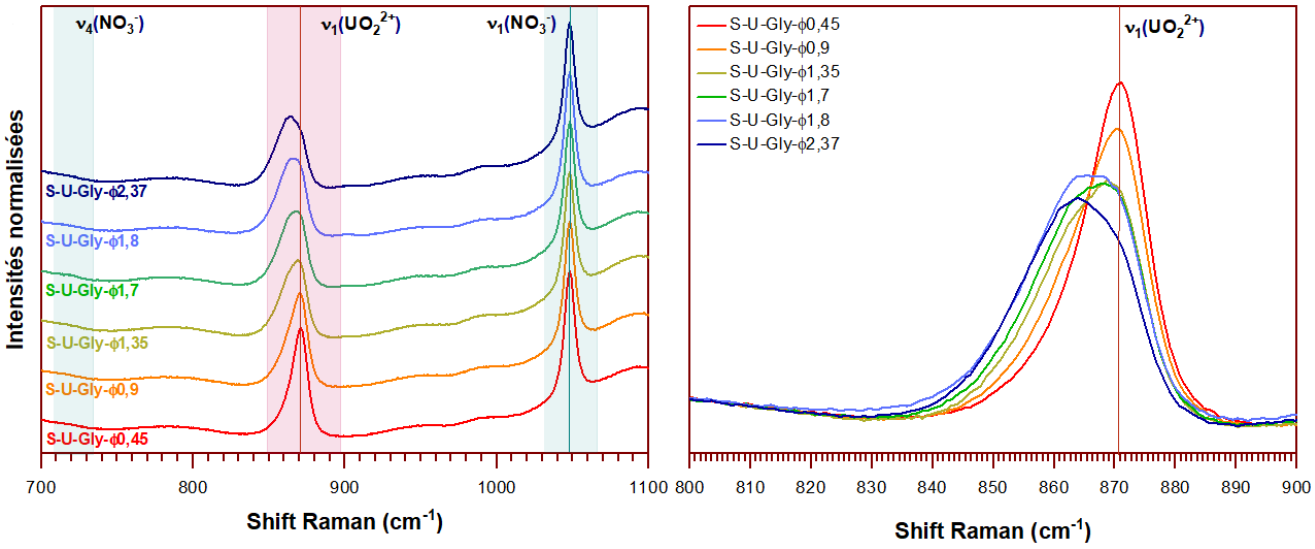


Figure 91: Spectres Raman des solutions S-U-Gly selon la richesse, [U] = 0,2 $mol \cdot L^{-1}$

De plus, les spectres IR des solutions initiales S-U-Gly indiquent en effet la présence de bandes d'absorption caractéristiques de la glycine, qui diffèrent du spectre du nitrate d'uranyle en solution S-U(VI) (**Figure 92**). Celles-ci sont mises en évidence par les zones en surbrillance. Elles subissent un décalage qui témoignent de la complexation de l'uranyle par la glycine.

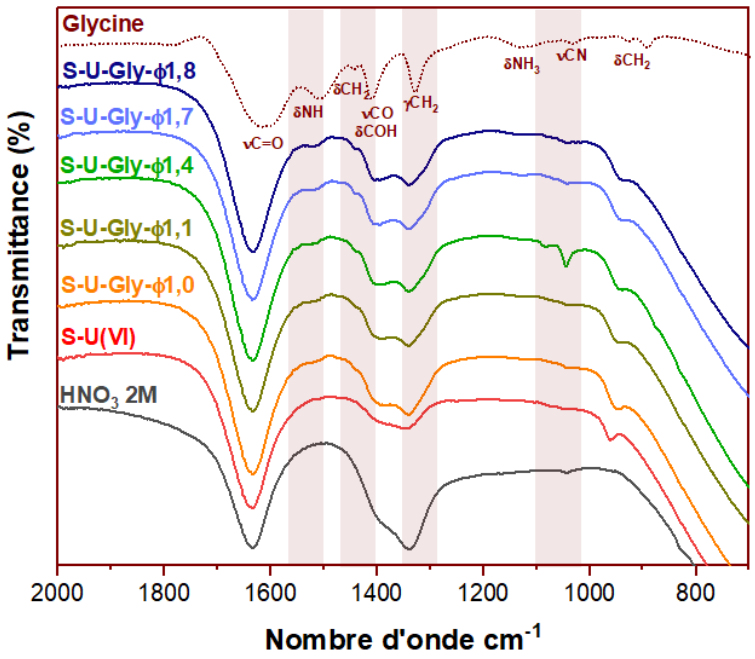


Figure 92 : Spectres IR des solutions S-U-Gly, [U] = 0,2 mol·L^{-1}

Les spectres d'absorption UV-visible présentés en **Figure 93** mettent en évidence un effet bathochrome ainsi qu'un effet hyperchrome dû à l'augmentation de la richesse. Cet effet peut être expliqué par la complexation du nitrate d'uranyle par la glycine. En effet, A. Günther a reporté deux complexes impliquant la glycine et l'ion uranyle peuvant être formés à pH 2 [103]: un monomère UO2(HGly)$^{2+}$ et un dimère $UO_2(HGly)_2^{2+}$[103] (**Chapitre 1 – Partie III. 3. D)**).

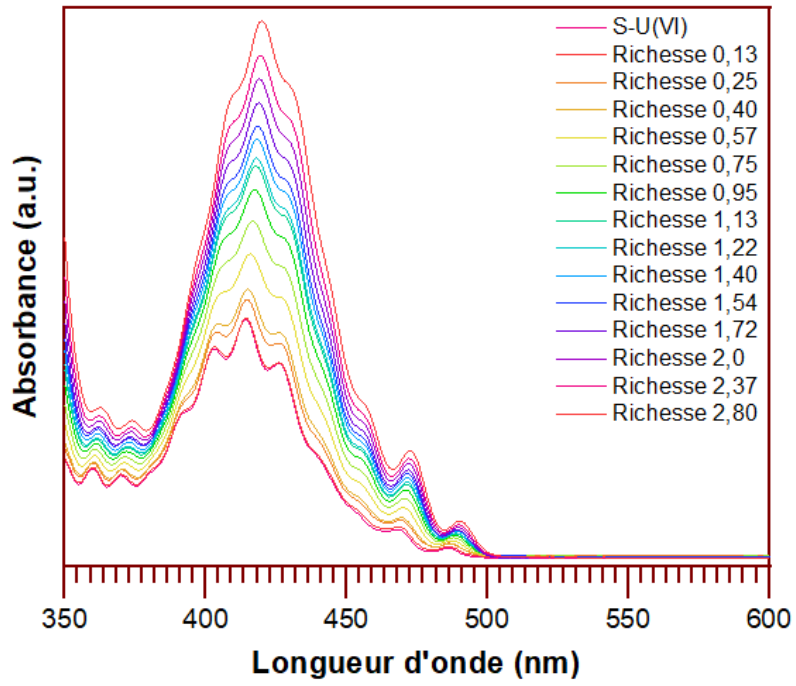


Figure 93 : Spectres d'absorbance UV-visible des solutions S-U-Gly [U] = 50 g·L^{-1} = 0,2 mol·L^{-1}

Une méthode de déconvolution des spectres a été utilisée (Chapitre 2) afin de quantifier la proportion de nitrate d'uranyle non complexé, de monomère et de dimère dans la solution à [U] = 0,21 mol·L^{-1} et [H$^+$] = 0,4 mol·L^{-1}. Selon la **Figure 94**, la proportion d'uranyle libre dans la solution décroit avec l'ajout de glycine. Le monomère $UO_2(HGly)^{2+}$ est le premier à se former dans la solution. Sa concentration atteint un palier à une richesse de 1,7 environ. Le dimère, quant à lui, commence à se former pour des richesses supérieures à 0,5 et n'est majoritaire qu'à partir de 2. Ces données montrent également que l'intégralité du nitrate d'uranyle de la solution n'est pas complexée et qu'il reste environ 20% d'uranyle libre pour une richesse de 2,7. Selon les travaux antérieurs reportés dans le **Chapitre 1**, la richesse optimale pour la conversion du nitrate d'uranyle est 1,7 soit le maximum de la concentration en monomère UO_2HGly^+. La composition de la solution à cette richesse est donc : 39,6% d'uranyle libre, 37,0% de monomère et 23,4% de dimère à [U] = 0,21 mol·L^{-1} et [H+] = 0,4 mol·L^{-1} fixées.

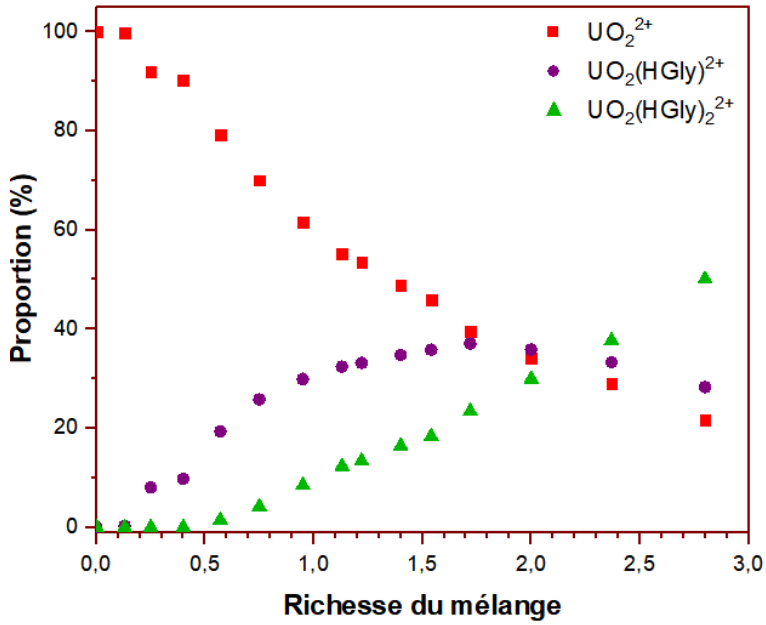


Figure 94 : Proportion d'uranyle non-complexé, de dimère et de monomère dans les solutions S-U-Gly selon la richesse, [U] = 0,2 mol·L^{-1}

I. 3. B) Vieillissement d'une solution initiale

Dans la littérature, la structure d'un complexe entre la glycine et l'ion uranyle résultant du vieillissement d'une solution à richesse 1,6 durant 15 jours avant SCS a été reportée [37]. De la même manière, des cristaux ont été produits par le vieillissement de la solution S-U-Gly-ϕ1,7 à température ambiante. Le spectre Raman de ce composé indique qu'il s'agit effectivement du précipité obtenu par J.M. Roach évoqué dans le cas des gels G-U-Gly [37]. Celui-ci présente une bande principale à 844 cm^{-1} ainsi qu'une seconde bande à 830 cm^{-1} en plus des bandes de vibration de la glycine (901 et 913 cm^{-1}) et des nitrates (1047 cm^{-1}). La formation d'un trimère $[(UO_2)_3(C_2H_5NO_2)_2O(OH)_3]NO_3(H_2O)_3$ résultant de l'hydrolyse de l'uranyle et de la complexation bidentate de la glycine via sa fonction carboxyle semble avoir été possible dans la solution durant le vieillissement.

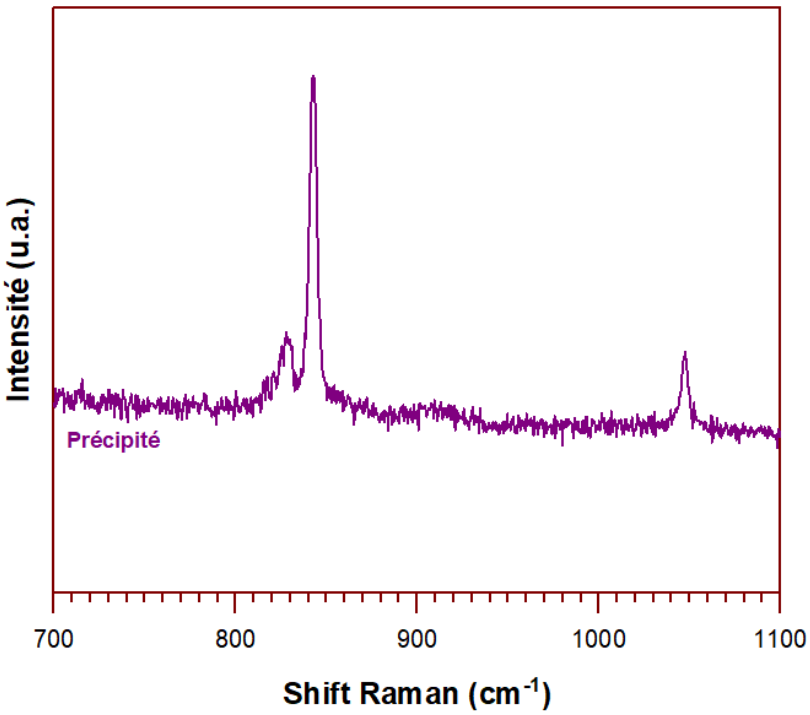


Figure 95 : Spectre Raman du précipité obtenu après vieillissement de la solution S-U-Gly-ϕ1,7

Le spectre IR de ce composé est reporté en **Figure 96**. La comparaison avec le spectre de la glycine solide confirme qu'il ne s'agit pas de la recristallisation de la glycine dans la solution. De plus, les spectres des solutions initiales ne présentent pas les bandes caractéristiques du complexe, ce qui indique que ce complexe n'est pas formé dans les solutions initiales.

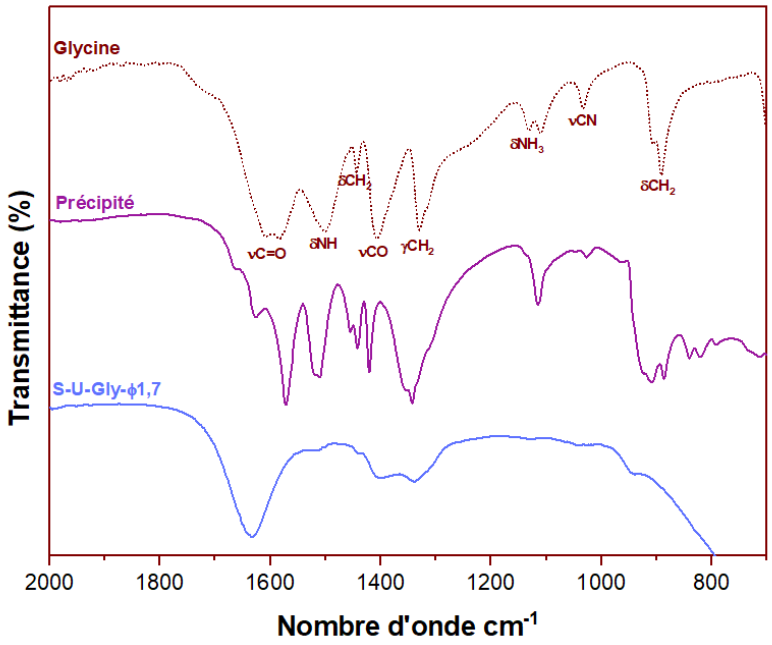


Figure 96 : Spectre IR du précipité obtenu après vieillissement de la solution S-U-Gly-ϕ1,7 comparé au spectre de la solution avant vieillissement et au spectre de la glycine

En conclusion, contrairement à ce qui a été observé dans le cas des solutions S-U-AC, un phénomène de complexation est observé pour les solutions S-U-Gly. Ce résultat a également été observé par d'autres auteurs [37].

I.4) Gels U/Glycine

I. 4. A) Degré d'oxydation de l'uranium dans les gels U(VI)/Glycine

Les spectres HERFD-XANES au seuil M_4 de l'uranium présentent les caractéristiques de l'uranium(VI) (**Figure 97**). Les spectres en **Figure 98** et le **Tableau 20** indiquent la présence majoritaire d'uranium(VI) dans les gels G-U-Gly. Une fraction minoritaire d'uranium(V) a été détectée pour les gels G-U-Gly-ϕ1,1 et G-U-Gly-ϕ1,7 (respectivement 5 et 15%). Il convient toutefois de noter que le gel G-U-Gly-ϕ2,3 a été mesuré indépendamment des autres et donc avec un réglage différent du monochromateur.

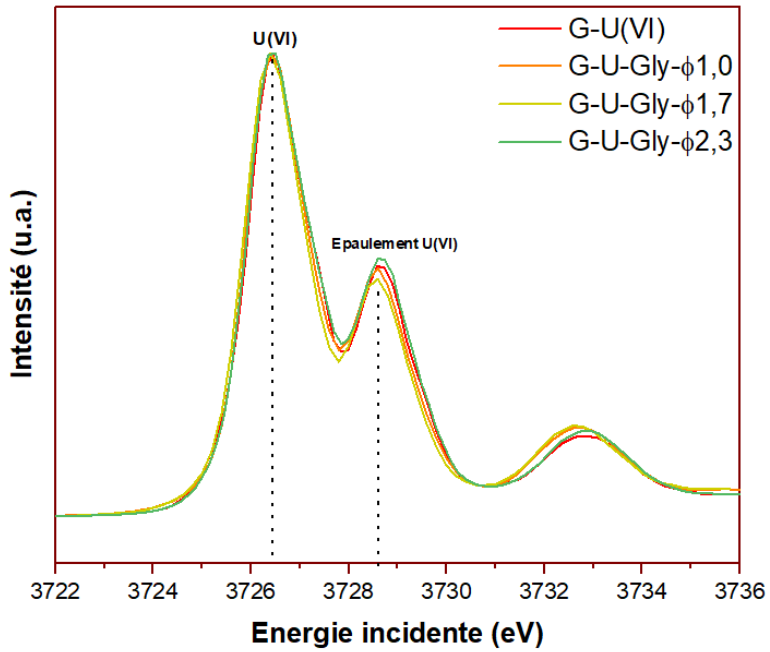


Figure 97 : Spectres HERFD-XANES des gels G-U-Gly selon la richesse

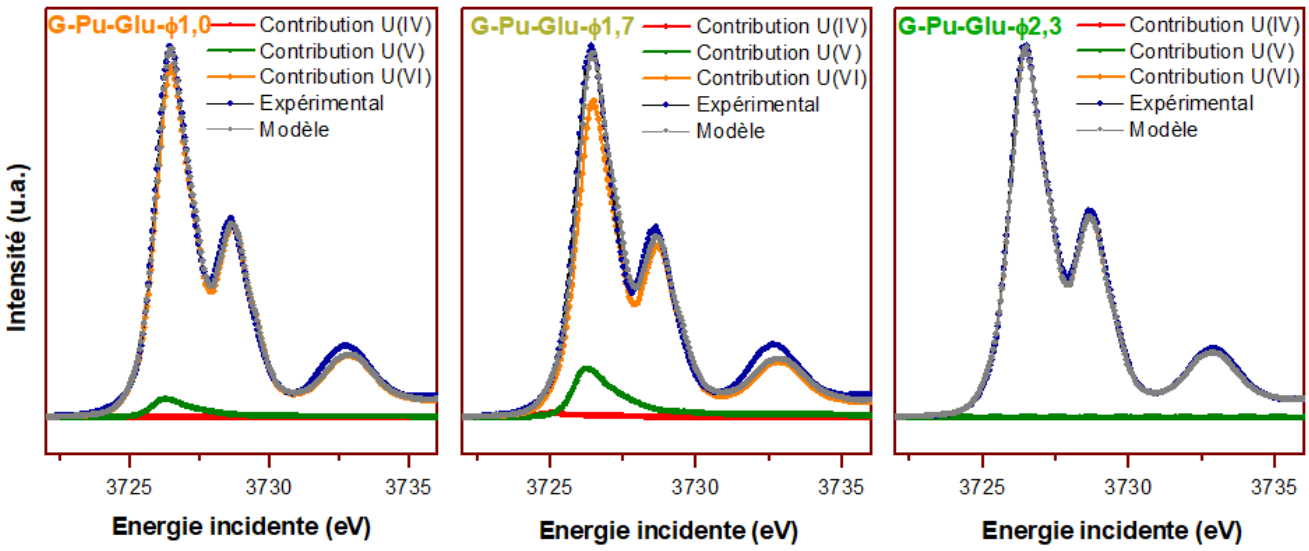


Figure 98 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES des gels G-U-Gly

Tableau 20 : Contribution des différents degrés d'oxydation de l'uranium gels G-U-Gly

Gel	Contribution U(IV) (%)	Contribution U(V) (%)	Contribution U(VI) (%)
U/Gly ϕ = 1,0	0 ± 1	5 ± 1	95 ± 1
U/Gly ϕ = 1,7	0 ± 1	15 ± 1	85 ± 1
U/Gly ϕ = 2,3	0 ± 1	0 ± 1	100 ± 1

I. 4. B) Formation d'un complexe

Les analyses par spectroscopie Raman des gels G-U-Gly après déshydratation (**Figure 99**) montrent clairement un décalage de la bande de l'ion uranyle de 872 cm^{-1} à 869 cm^{-1} ainsi qu'un net élargissement de celui-ci. Les spectres des gels à richesse 0,5 ; 0,9 et 1,4 présentent un épaulement à 854 cm^{-1} environ, correspondant à l'hydrolyse de l'ion uranyle. Au-delà de la richesse 1,7, la bande principale est très élargie et décalée de manière graduelle. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par J.M. Roach lors de l'analyse des précurseurs solides [37]. En revanche, les spectres présentés dans ce travail ne présentent pas les bandes caractéristiques d'une espèce cristalline entre la glycine et le nitrate d'uranyle ce qui peut être expliqué par le traitement thermique employé lors de l'étude de J.M. Roach qui consiste en une déshydratation complète à 100°C durant 16h sous flux d'air, favorisant la déshydratation totale et la formation de cristaux du composé $[(UO_2)_3(C_2H_5NO_2)_2O(OH)_3]NO_3(H_2O)_3$ (**Chapitre 1 – Partie III. 3. D)**). Les bandes à 717 et 1047 cm^{-1} sont attribuées aux nitrates liés [93]. La bande visible à1048 cm^{-1} présente un dédoublement à 1060 cm^{-1} caractéristiques des nitrates libres [92]. Au-delà d'une richesse de 1,7, la bande des nitrates est considérablement élargie. De plus, l'ajout de glycine dans le gel fait apparaître les bandes de vibration de la liaison C-C de la glycine [37].

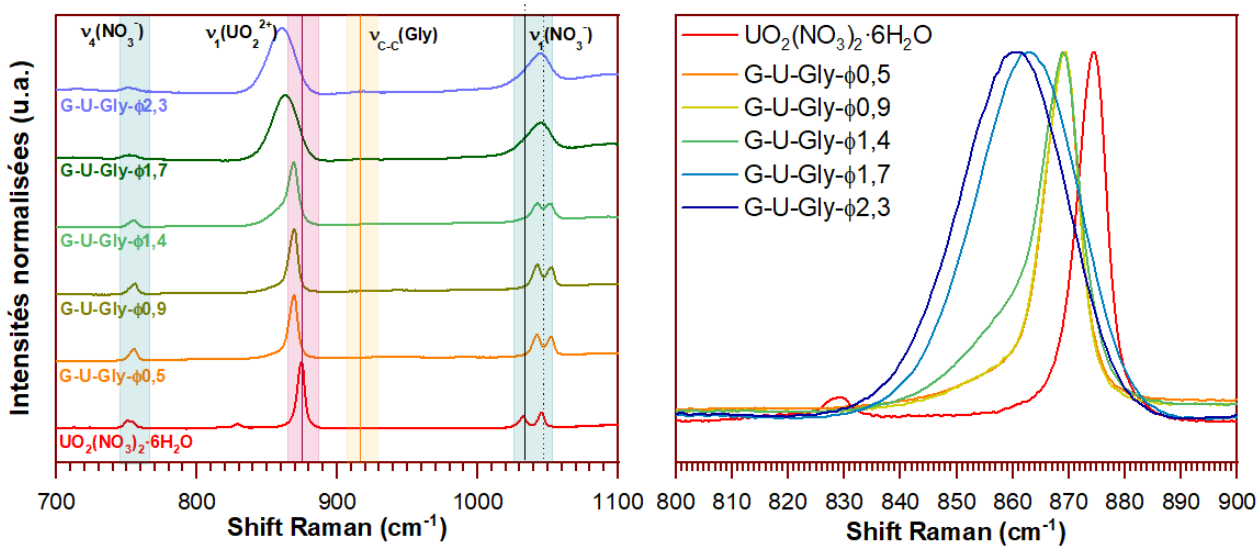


Figure 99 : Spectres Raman des gels G-U-Gly

Les spectres IR des gels G-U-Gly présentent une contribution croissante des bandes caractéristiques de la glycine lorsque la richesse du mélange augmente, en plus des bandes du nitrate d'uranyle (**Figure 100**). Les zones en surbrillance sur la **Figure 100** mettent en évidence la différence entre les gels G-U-Gly et le gel de référence sans glycine G-U(VI).

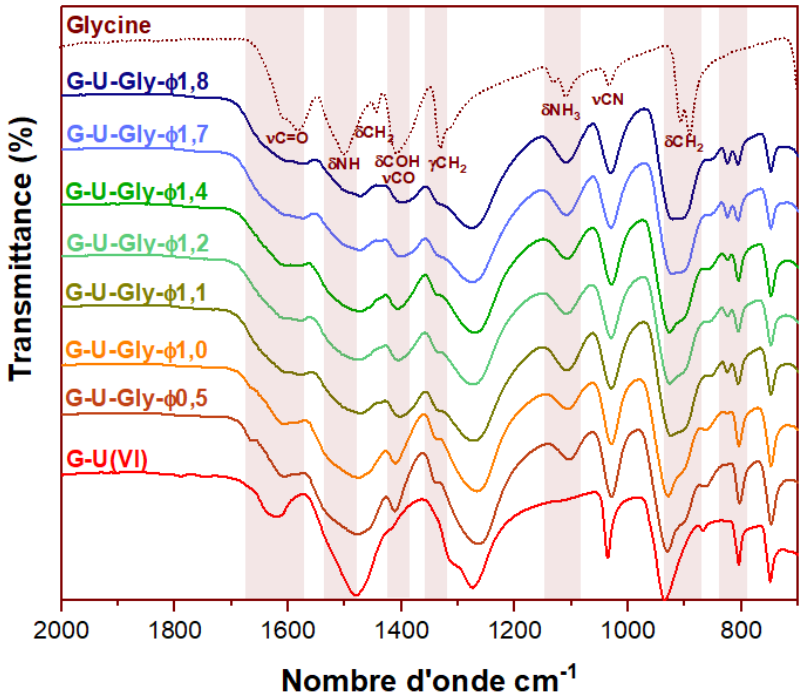


Figure 100 : Spectres IR des gels G-U-Gly à richesse variable, comparés au spectre de la glycine solide

Les diffractogrammes DRX gels G-U-Gly sont présentés en **Figure 101** ainsi celui du gel de référence G-U(VI). Les gels G-U-Gly-ϕ1,0 et G-U-Gly-1,7 présentent de fortes similitudes. La phase formée n'a pas pu être identifiée mais celle-ci est différente du précurseur nitrate d'uranyle hexahydraté (**Figure 90** à droite) et du gel sans glycine. Le gel G-U-Gly-ϕ2,3 présente quant à lui des pics surnuméraires, ce qui indique la présence d'une phase supplémentaire, qui ne correspond pas à la glycine ayant recristallisé selon la **Figure 1**.

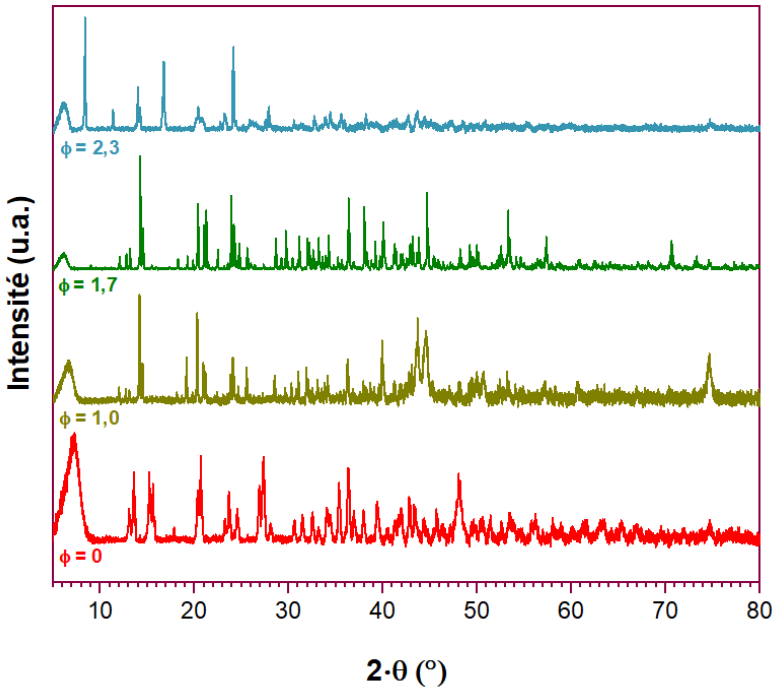


Figure 101 : Diffractogrammes des rayons X des gels G-U-Gly

II) Etude de la synthèse d'oxydes d'uranium par SCS

II.1) Dénitration thermique, cas $\phi = 0$

La dénitration thermique du nitrate d'uranyle hexahydraté a été étudiée par analyse thermogravimétrique sous air à 10°C·min^{-1} (**Figure 102**). La perte de masse totale durant le traitement thermique (55%) est en accord avec la formation d'un oxyde U_3O_8 confirmant les résultats obtenus par R.D. Kozlova [120]. Les pertes de masses reportées dans ce travail ont été expliquées par le mécanisme proposé par cet auteur (**Tableau 21**). Le signal ATD confirme le caractère endothermique des différentes étapes de la décomposition.

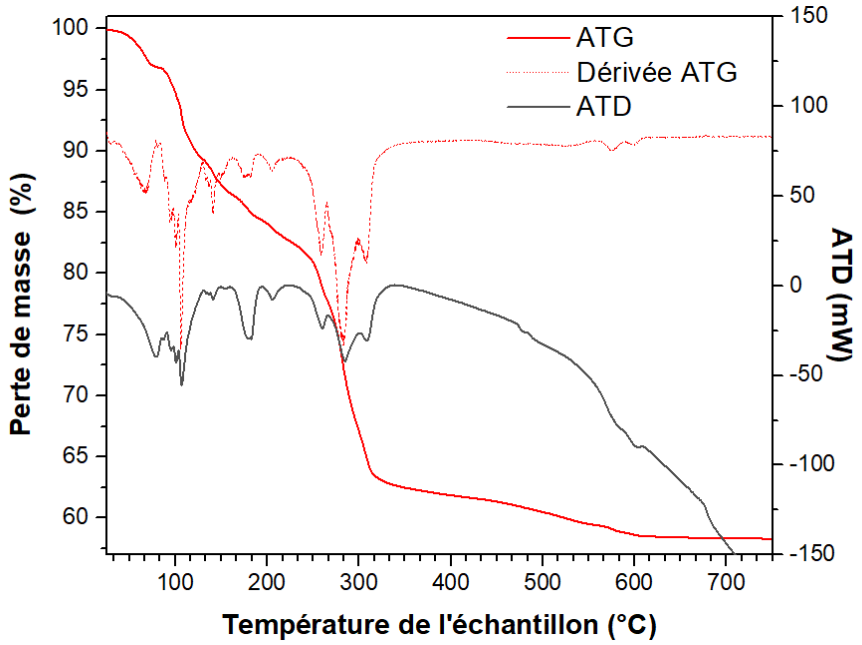


Figure 102 : Analyse thermogravimétrique et ATD de la décomposition thermique du nitrate d'uranyle hexahydraté sous air à 10°C·min^{-1}

Tableau 21 : Pertes de masses théoriques et expérimentales de la dénitration thermique de $UO_2(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$

Etapes [120]	**Température expérimentale (°C)**	**T du max, (°C) (selon dérivée)**	**Perte de masse expérimentale (%)**	**Mécanisme**	**Perte de masse théorique (%)** [120]	**Composé final**
1	40-80	65	3,2	- H_2O	3,59	$UO_2(NO_3)_2{\cdot}5H_2O$
2	80-103	90	3,2	- H_2O	3,58	$UO_2(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$
3 + 4	103-164	106;141	7,3	- H_2O	3,59	$UO_2(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$
5	164-190	174-182	2	- H_2O	3,58	$UO_2(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$
6 + 7	190-270	204;260	6,8	- 2 H_2O	7,18	$UO_2(NO_3)_2$
8 + 9	270-350	283;308	14,8	- 2 NO_2 - 1/2 O_2	20,07	UO_3
10 + 11 + 12	576; 600; 670		4,4	- 1/6 O_2	2,50	U_3O_8

Une déviation entre les résultats obtenus et les pertes de masse théorique lors des étapes 3+4, 5, et 6+7 qui représentent la déshydration des composés di- et du trihydratés peuvent être attribués à l'hydrolyse du nitrate d'uranyle dihydraté selon [120]:

$$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow UO_2(OH)NO_3 + H_2O + HNO_3 \qquad \text{Équation 37}$$

Un suivi des différentes phases formées en DRX-HT confirme l'impossibilité d'obtenir un oxyde d'uranium U_3O_8 ou UO_2 par un chauffage à 300°C. Les scans successifs montrent une déshydratation progressive du précurseur (nitrate d'uranyle di-hydraté en rouge puis anhydre en orange sur la **Figure 103**). Une phase pouvant être associée à un oxyde UO_3 amorphe est obtenu entre 200 et 300 °C (en vert sur la **Figure 103**). Un oxyde U_3O_8 est identifié après un chauffage à 500 °C.

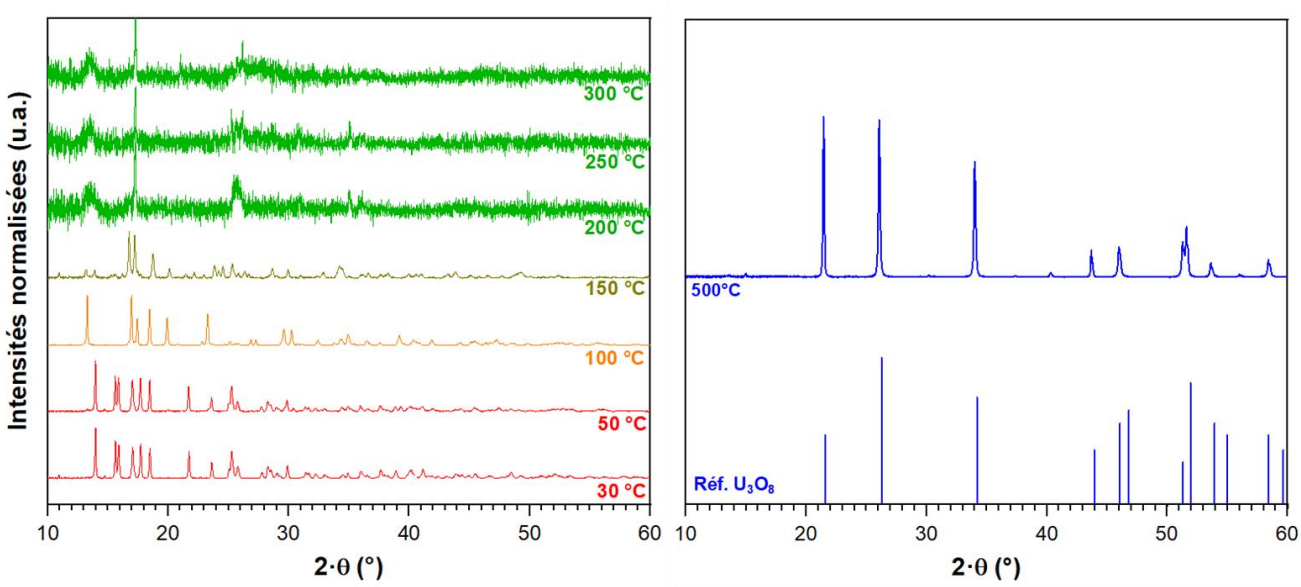


Figure 103 : Thermodiffractogrammes des rayons X de poudre du précuseur nitrate d'uranyle (un scan tous les 50 °C de 50 à 300 °C) puis un scan à 500 °C

Après traitement thermique en four de la solution S-U(VI), la poudre obtenue présente une couleur orange très franche qui s'est progressivement changée en jaune au bout de quelques jours. Le diffractogramme DRX de la poudre (**Figure 104**) présente les pics caractéristiques de la phase $UO_2(OH)_2$ (Cmca, cf. **Tableau 22**). Celle-ci peut être obtenue par l'hydratation d'un oxyde γ-UO_3 [157], [158]. Ceci est en accord avec les résultats de l'ATG de la décomposition du nitrate d'uranyle qui indique l'obtention d'un oxyde UO_3 à 300°C, ainsi qu'avec la couleur orange de la poudre à la sortie du four. Celle-ci se serait ensuite réhydratée progressivement, comme en témoigne le changement de couleur du orange au jaune. L'affinement du diffractogramme confirme qu'il s'agit bien de la phase $UO_2(OH)_2$ (**Figure 104**).

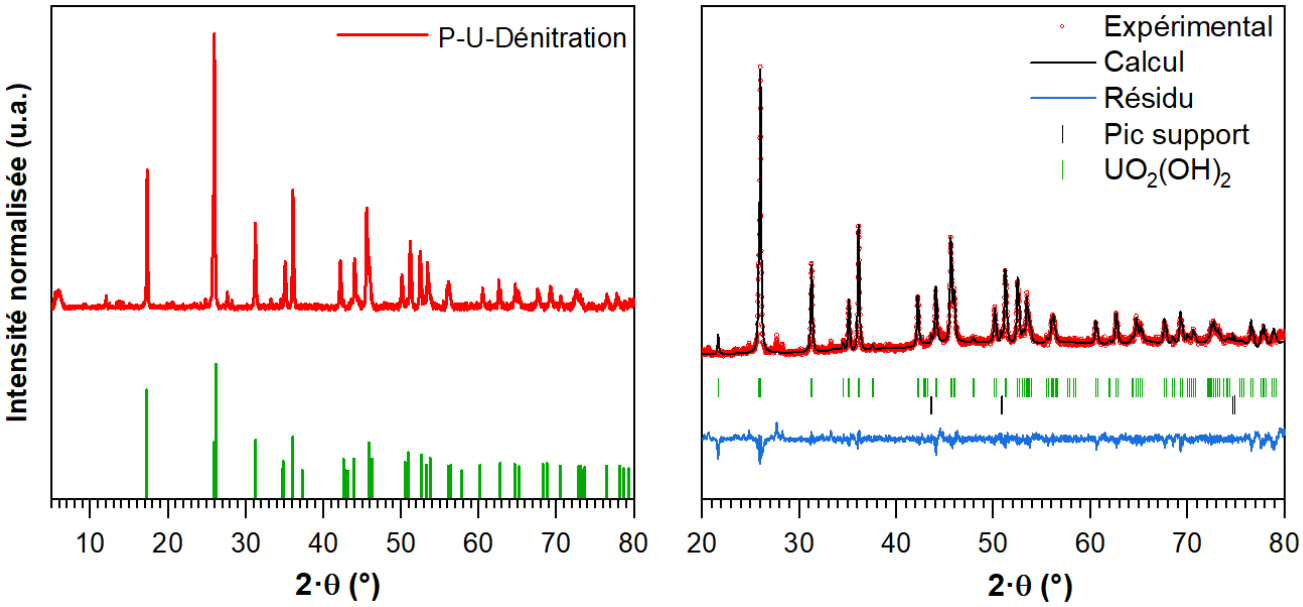


Figure 104 : Diffractogramme des rayons X de la poudre P-U-Dénitration obtenue en four tubulaire sous air à 300 °C et affinement du diffractogramme

Tableau 22 : Données cristallographiques issues des affinements du diffractogramme de la poudre P-U-Dénitration

Echantillon	**P-U-Dénitration**
Structure	Orthorhombique Cmca
Paramètres de maille (Å)	a = 4,2812(3) b = 10,2269(6) c = 6,9045(4)
Facteurs d'accord	χ^2 = 4,05 R_p = 10,3 R_{wp} = 17,0 R_{exp} = 8,46

Le spectre Raman de la poudre P-U-Dénitration met en évidence la bande d'élongation symétrique ν_1 de l'uranyle dans $(UO_2)_3(OH)^{5+}$ à 835 cm^{-1} (**Figure 105**) [89]. Deux bandes de vibration de faible intensité du groupement nitrate sont visibles à 1048 et 1060 cm^{-1}, ce qui pourrait indiquer des impuretés sous forme de résidus de nitrates, en lien avec les phases minoritaires détectées en DRX (**Figure 104**).

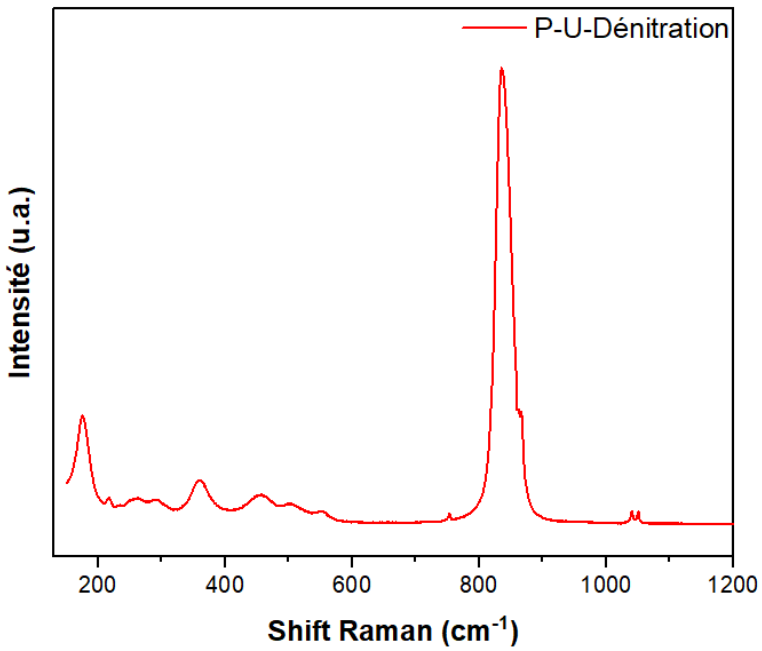


Figure 105 : Spectre Raman de la poudre P-U-Dénitration

La morphologie de la poudre après traitement thermique a été observée au microscope électronique à balayage (**Figure 106**). La poudre présente des agglomérats de quelques centaines de micromètres de diamètre, constituées d'un matériau lisse sous forme de plaquettes.

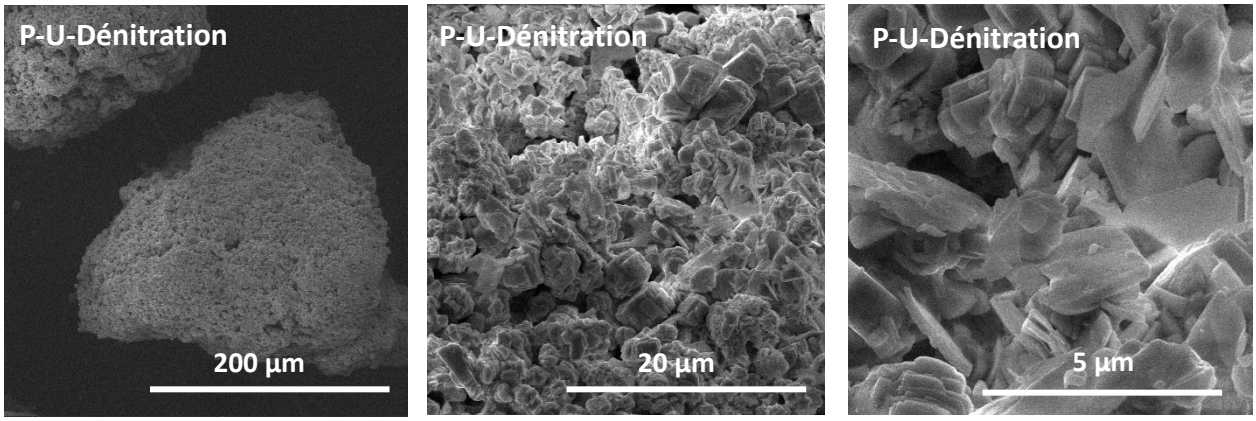


Figure 106 : Clichés MEB en mode électron secondaire de la poudre P-U-Dénitration après traitement thermique du nitrate d'uranyle à 300°C en four tubulaire

Les différentes méthodes mises en œuvre montrent clairement l'impossibilité d'obtenir un oxyde d'uranium UO_2 ou U_3O_8 par dissolution puis chauffage à 300°C sans ajout de combustible. Il est donc proposé de réaliser des synthèses d'oxydes d'uranium en ajoutant un combustible à la solution (glycine ou acide citrique) afin de déclencher une réaction de SCS durant le traitement thermique.

II.2) Mélange U(VI)/AC

II. 2. A) Effet de la richesse

- **Effet de la richesse sur la transformation du mélange**

La réaction de SCS a été étudiée en ATG selon la richesse des mélanges initiaux. Les solutions S-U-AC ont été déshydratées dans un creuset en alumine de 70 µL à 120 °C durant 1h30 avant de subir un traitement thermique jusqu'à 800 °C à 10 °C·min^{-1} afin de déclencher l'ignition. Les signaux ATG et ATD indiquent un effet de la richesse du mélange sur les étapes de la réaction (**Figure 107**). L'analyse de la transformation du gel à richesse ϕ = 0,5 indique tout d'abord deux étapes endothermiques à 250 °C puis 300 °C qui pourraient être respectivement attribuées à une décomposition d'une partie de l'acide citrique et du nitrate d'uranyle (**Figure 6** p. 32 et **Figure 102**). Les signaux MS des gaz relâchés montrent tout d'abord un relâchement majoritaire de composés carbonés résultant de la décomposition du combustible, puis un fort relâchement de composés nitrés provenant du nitrate d'uranyle (**Figure 108**).

A contrario, pour les mélanges de richesse supérieure à 0,9, la réaction intervient en plusieurs étapes distinctes visibles sur les signaux ATG (**Figure 107**) mais aussi sur les signaux MS des gaz relâchés durant la combustion qui indique un relâchement simultané de NO, NO_2 et de CO_2 (**Figure 108**). L'exothermicité visible sur les signaux ATD confirme qu'il s'agit de la réaction de SCS (**Figure 107**).

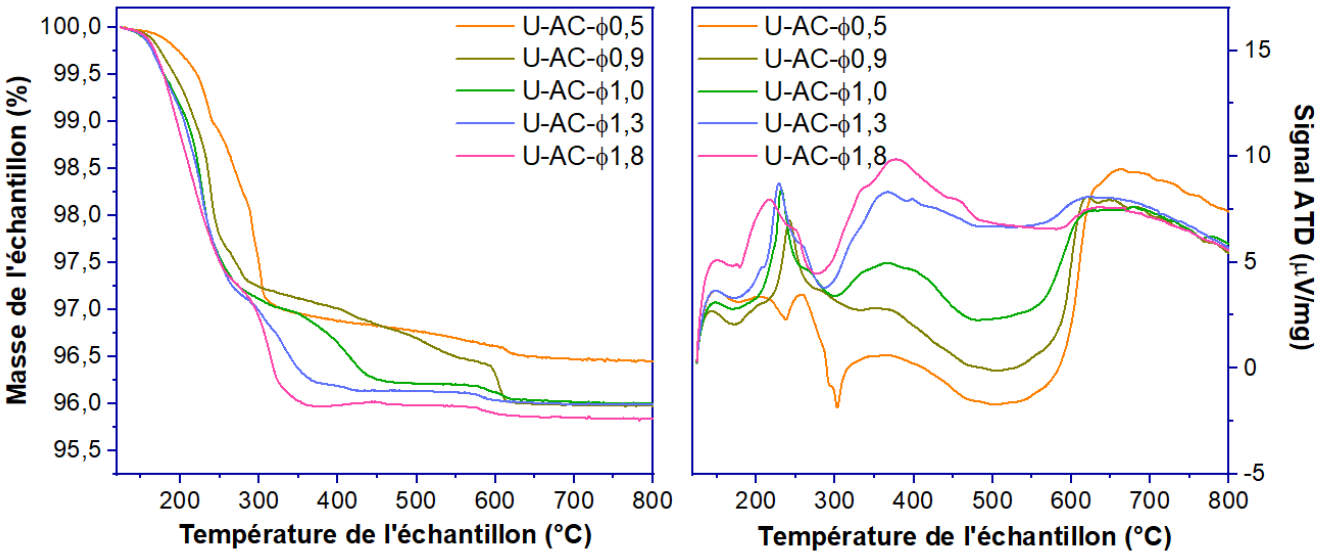


Figure 107 : Analyses thermogravimétriques et signaux ATD de la transformation des gels G-U-AC sous air à 10°C·min^{-1}

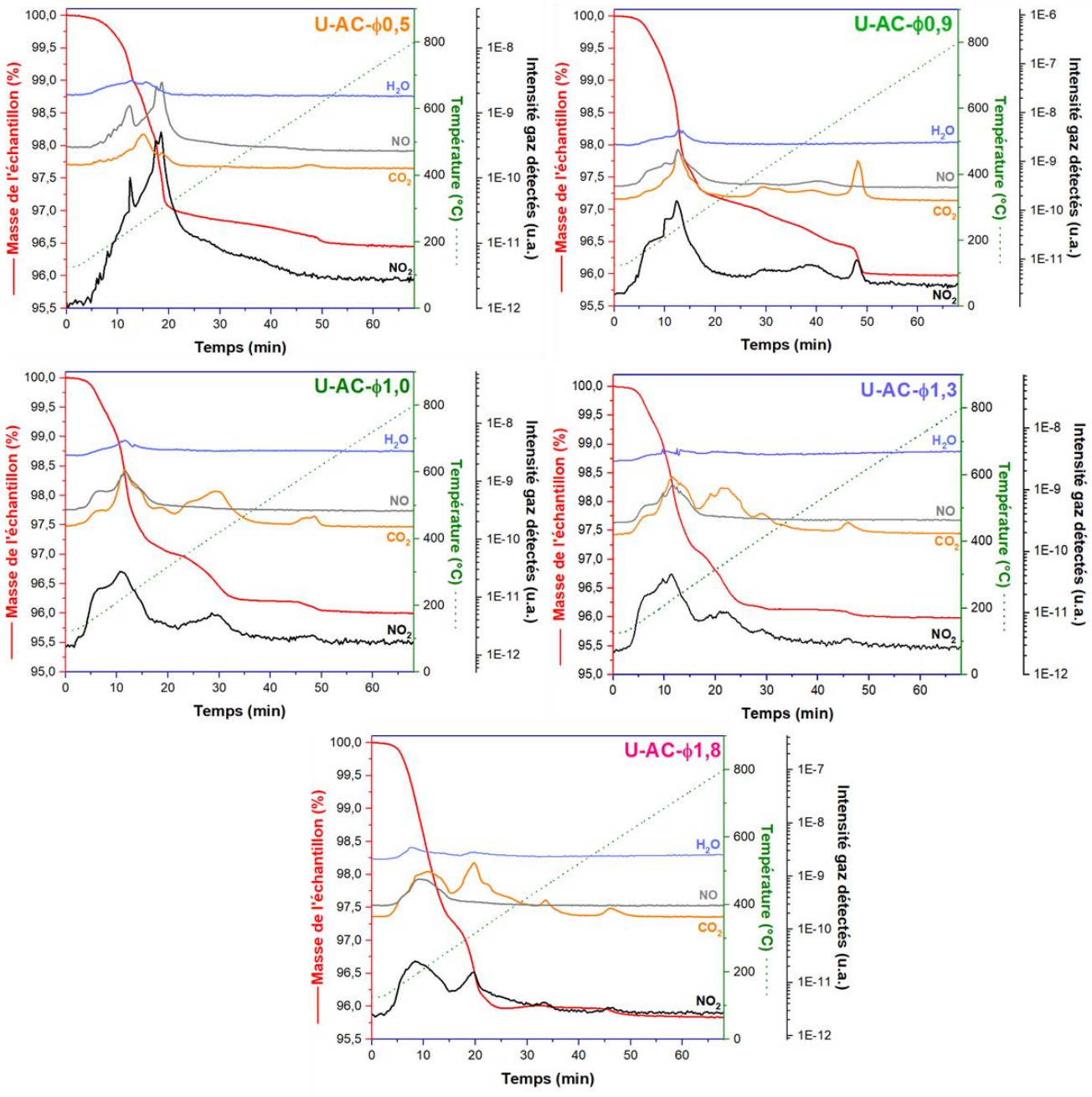


Figure 108 : Analyses thermogravimétriques de la transformation des gels G-U-AC selon la richesse avec suivi MS des gaz relâchés

- **Effet de la richesse sur la phase formée**

Les diffractogrammes des poudres obtenues avec une quantité variable d'acide citrique sous air sont présentés en **Figure 109**.

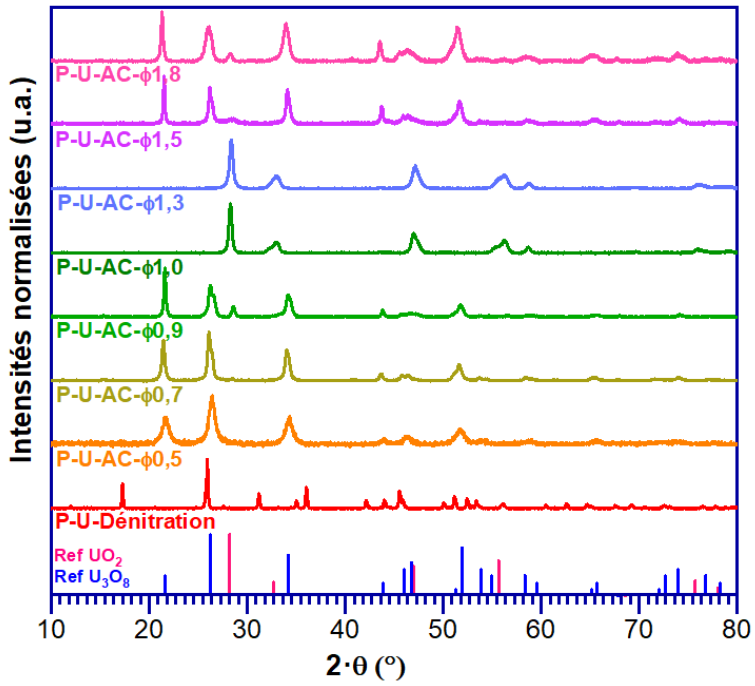


Figure 109 : Diffractogrammes des poudres P-U-AC obtenues en four tubulaire sous air (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089)

Pour toutes les richesses testées dans cette étude, excepté la dénitration (**Chapitre 3 - II.1)**), un oxyde d'uranium ou un mélange d'oxydes a été obtenu. En conditions pauvres en combustible ($\phi < 0,9$) et riches en combustible ($\phi > 1,5$), une phase majoritaire U_3O_8 a été obtenue. Celle-ci est accompagnée d'une phase UO_{2+x} minoritaire visible par exemple sur les diffractogrammes des poudres obtenues à richesse 0,9 ou 1,8. L'obtention d'un oxyde U_3O_8 témoigne de l'ignition du mélange.

Autour de la richesse optimale de 1, un oxyde UO_{2+x} semble avoir été obtenu selon les diffractogrammes DRX (**Figure 109**).Sur les diffractogrammes des deux poudres compatibles avec une structure cubique de type Fm-3m, il est possible d'observer une asymétrie des pics correspondants aux réflexions (111) et (200) caractérisée par des épaulements à 32,5° et à 47° (**Figure 110**). Ceux-ci indiquent la formation d'une phase sur-stœchiométrique en oxygène [81]. Les techniques de caractérisation présentes au laboratoire et notamment la diffraction des rayons X ne permettant pas de détecter la présence d'une sur-structure cubique de type U_4O_9, les

diffractogrammes des poudres P-U-AC-ϕ1,0 et P-U-AC-ϕ1,3 ont été affinés selon la méthode de Rietveld selon une structure tétragonale de type U_3O_7.

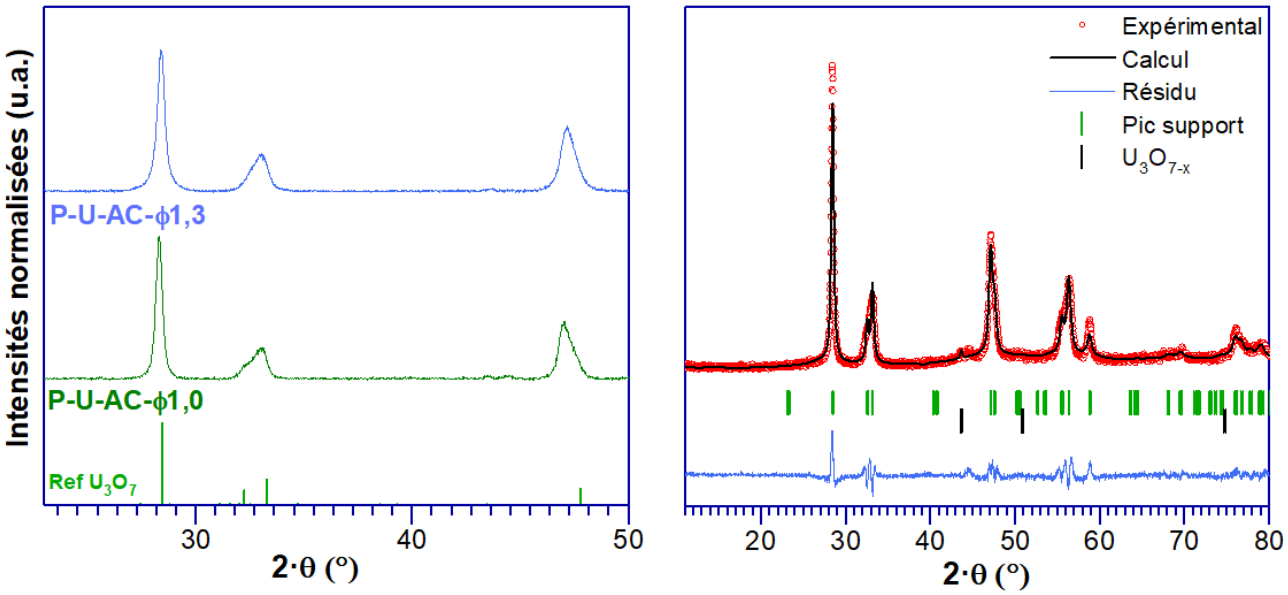


Figure 110 : Diffractogrammes des rayons X des poudresP-U-AC-ϕ1,0 et P-U-AC-ϕ1,3, zoom sur la région 23-50° (Réf. U_3O_7 [73]) et affinement de l'échantillon P-U-AC-ϕ1,0

Tableau 23 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres P-U-AC-ϕ1,0 et P-U-AC-ϕ1,3

	P-U-AC-ϕ1,0	**P-U-AC-ϕ1,3**
Paramètres de maille a, c (Å)	a = 5,4107(1) c = 5,5119(1)	a = 5,4002(1) c = 5,4854(1)
Ratio c/a	1,019	1,016
Taille de cristallites (nm)	51 ± 1	24 ± 1
Facteurs d'accord	χ^2 = 2,43 R_p = 9,98 R_{wp} = 12,6 R_{exp} = 8,08	χ^2 = 2,43 R_p = 6,59 R_{wp} = 8,19 R_{exp} = 5,25

La présence d'oxygène en sur-stœchiométrie dans une phase fluorine entraîne une distorsion tétragonale de la maille caractérisée par le dédoublement des pics correspondants aux réflexions (111) et (200) [81], [159]. Le calcul du rapport des paramètres de maille c/a permet de comparer l'amplitude de la distorsion. Il semble donc que les poudres obtenues par SCS avec l'acide citrique présentent une sur-stœchiométrie en oxygène, au-delà de celle d'une phase UO_{2+x}.

- **Effet de la richesse sur la teneur en carbone**

Selon la **Figure 111**, les poudres obtenues à richesse sur-stœchiométrique présentent des teneurs en carbone élevées, allant jusqu'à environ 2%mass. pour la poudre P-U-AC-ϕ1,8. Autour de la richesse stœchiométrique ϕ = 1,0, la teneur résiduelle en carbone est minimale ce qui indique une combustion complète pour la poudre P-U-AC-ϕ1,0.

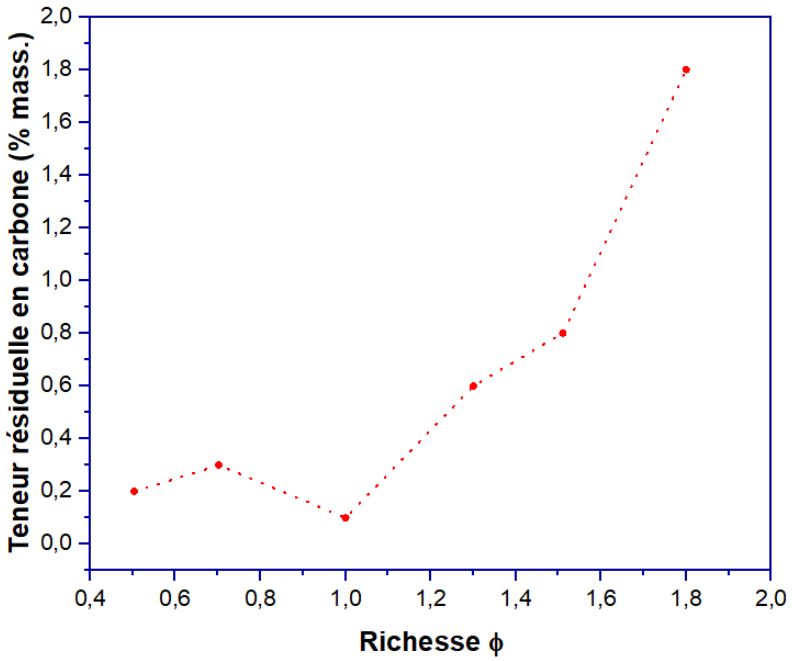


Figure 111 : Teneur résiduelle en carbone (%mass.) en fonction de la richesse des poudres P-U-AC obtenues en four tubulaire

- **Effet de la richesse sur la morphologie de la poudre**

A richesse 0,5, un oxyde U_3O_8 présentant une teneur en résidus organiques relativement basse a été obtenu. Les images MEB de celui-ci montrent la formation d'un matériau inhomogène constitué de lamelles compactes ainsi que d'un matériau poreux et expansé. La poudre présente une surface spécifique de 2 $m^2 \cdot g^{-1}$ seulement (**Figure 113**), ce qui est inférieur aux résultats obtenus par D. Sanjay Kumar qui a synthétisé un oxyde U_3O_8 avec l'acide citrique à richesse 0,5 possédant une surface spécifique de 18 $m^2 \cdot g^{-1}$ [84].

A richesse 1,0, un matériau poreux a été obtenu. Celui-ci présente une morphologie proche des résultats obtenus dans les mêmes conditions par d'autres auteurs [52], [84]. Pour 0,7 < ϕ < 1,2, les surfaces BET présentent un maximum (**Figure 113**), ce qui corrobore l'hypothèse d'une combustion complète avec un relâchement important de gaz. Dans cette zone, la surface spécifique des poudres est très supérieure à celle de la poudre P-U-Dénitration.

La poudre obtenue dans les conditions à richesse supérieure à 1 présente une morphologie différente. Celle-ci ne présente pas de porosité apparente au MEB. L'importante teneur en résidus organiques (quasiment 2 % mass.) peut expliquer la formation d'un matériau lisse avec une teneur en carbone résiduel élevée ainsi qu'une surface spécifique faible (3 $m^2 \cdot g^{-1}$, **Figure 113**).

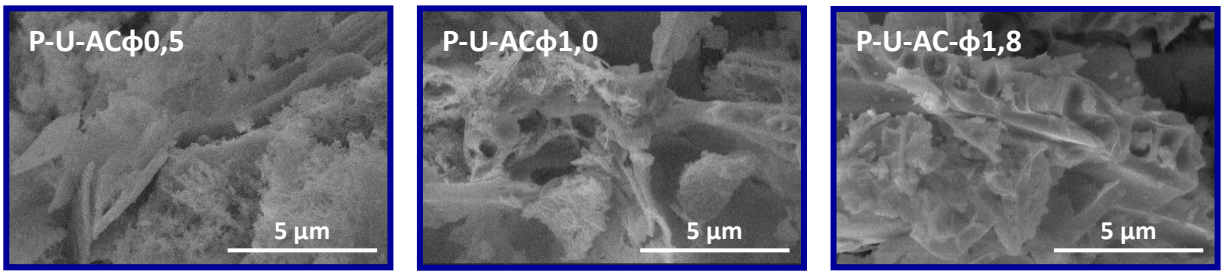


Figure 112 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-U-AC

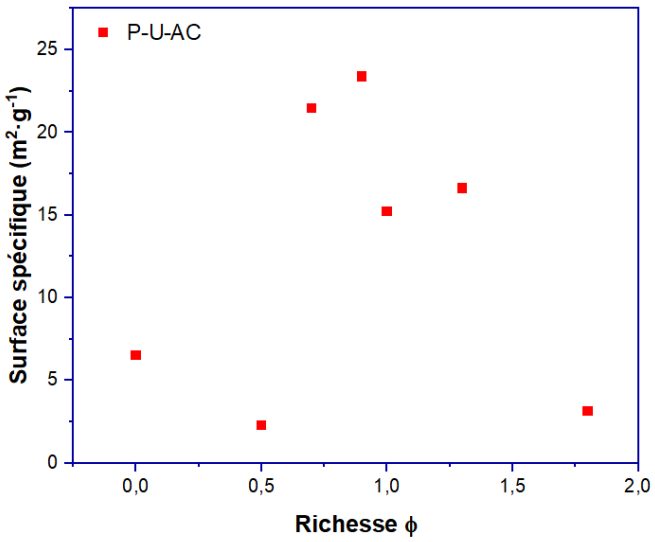


Figure 113 : Surface spécifique des poudres P-U-AC à richesse variable obtenues par SCS en four tubulaire sous air

Conclusion sur l'effet de la richesse

Les différents résultats présentés dans ce paragraphe mettent en évidence un effet de la richesse sur l'oxyde formé et sur la cristallinité des produits. Il existe une plage de richesse autour de la richesse stœchiométrique ϕ = 1,0 dans laquelle il est possible de réduire partiellement l'uranium(VI) en uranium(IV) et obtenir un oxyde de type U_3O_{7-x}. Selon la cristallinité des produits obtenus à cette richesse ainsi que leur faible contenu en résidus organiques présents, la température atteinte durant la combustion est maximale créant des conditions réductrices favorables à la transformation du nitrate d'uranyle [160], [161]. Dans des conditions trop pauvres ou trop riches en combustible, un oxyde U_3O_8 dont la teneur en résidus organiques n'est pas minimisée est obtenu.

II. 2. B) Effet de l'atmosphère de synthèse

- **Effet de l'atmosphère sur l'oxydation de l'uranium**

Comme dans le cas du gadolinium, la synthèse d'oxydes d'uranium par SCS a été étudiée sous différentes atmosphères afin de tester l'hypothèse de S.R. Jain sur les conditions stœchiométriques [66].

Les diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-AC-ϕ1,0 selon l'atmosphère sont présentés en **Figure 114**. La poudre P-U-AC-ϕ1,0-N_2 présente les pics caractéristiques d'une phase cubique ayant subi une distorsion tétragonale de type U_3O_{7-x}, comparable à la poudre P-U-AC-ϕ1,0-Air, obtenue sous air. L'obtention d'un oxyde indique que l'ignition a eu lieu sous atmosphère inerte. En effet, les résultats obtenus sur la dénitration thermique à 300°C montrent que cette température n'est pas suffisante pour obtenir un oxyde cubique à partir du nitrate d'uranyle seul. Il semble donc qu'une source externe de dioxygène comme comburant n'est pas nécessaire pour obtenir une réaction exothermique.

Sous argon et argon hydrogéné, une phase cubique UO_{2+x} a été obtenue. Celle-ci diffère des résultats obtenus sous air par le ratio entre les deux premiers pics, ainsi que par l'absence d'épaulement visibles sur les pics à 33° et 56° en 2·θ. Les paramètres de maille calculés par affinement de Rietveld des diffractogrammes obtenus (**Tableau 24**) sont proches du paramètre de maille théorique a = 5,47127 Å [73], tout en restant inférieurs, ce qui indique une légère sur-stœchiométrie en oxygène. En utilisant la formule de Belbeoch, on obtient x = 0,06 pour P-U-AC-ϕ1,0-Ar et x = 0,03 P-U-AC-ϕ1,0-ArH_2 (**Équation 9,** p.55) [74].

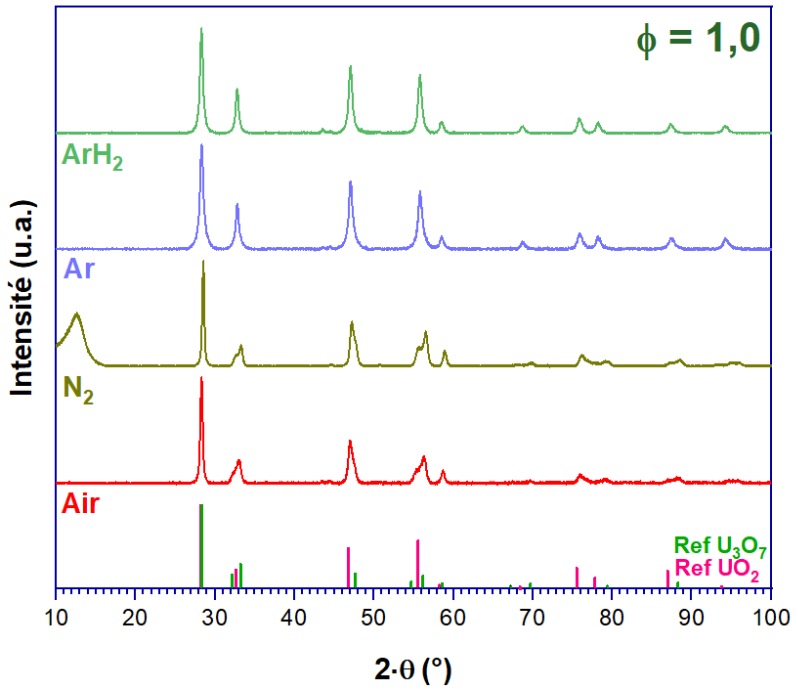


Figure 114 : Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues par SCS avec l'acide citrique en four à richesse stœchiométriques selon l'atmosphère (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089 ; U_3O_7 - [159])

Tableau 24 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres obtenues à richesse 1,0 selon l'atmopshère avec l'acide citrique

	P-U-AC-ϕ1,0-Air	**P-U-AC-ϕ1,0-N_2**	**P-U-AC-ϕ1,0-Ar**	**P-U-AC-ϕ1,0-ArH_2**
Structure	Tétragonale P 42/m n n	Tétragonale P 42/m n n	Cubique Fm-3m	Cubique Fm-3m
Paramètres de maille a, b, c (Å)	a = 5,4107(1) c = 5,5119(1)	a = 5,4046(1) c = 5,5100(1)	a = 5,4659(1)	a = 5,4686(1)
Ratio c/a (phases tétragonales)	1,019	1,020	/	/
Taille de cristallites (nm)	51 ± 1	21 ± 1	11 ± 1	19 ± 1
Facteurs d'accord	χ^2 = 2,43 R_p = 9,98 R_{wp} = 12,6 R_{exp} = 8,08	χ^2 = 3,71 R_p = 8,72 R_{wp} = 11,3 R_{exp} = 5,85	χ^2 = 2,55 R_p = 7,58 R_{wp} = 17,7 R_{exp} = 6,16	χ^2 = 2,66 R_p = 8,43 R_{wp} = 11,6 R_{exp} = 7,12

Les résultats de diffraction des rayons X indiquent une évolution de l'oxydation de l'uranium selon la teneur en oxygène de l'atmosphère de synthèse employée. Les spectres HERFD-XANES au seuil M_4 de l'uranium des poudres ont également été collectés (**Figure 115**).

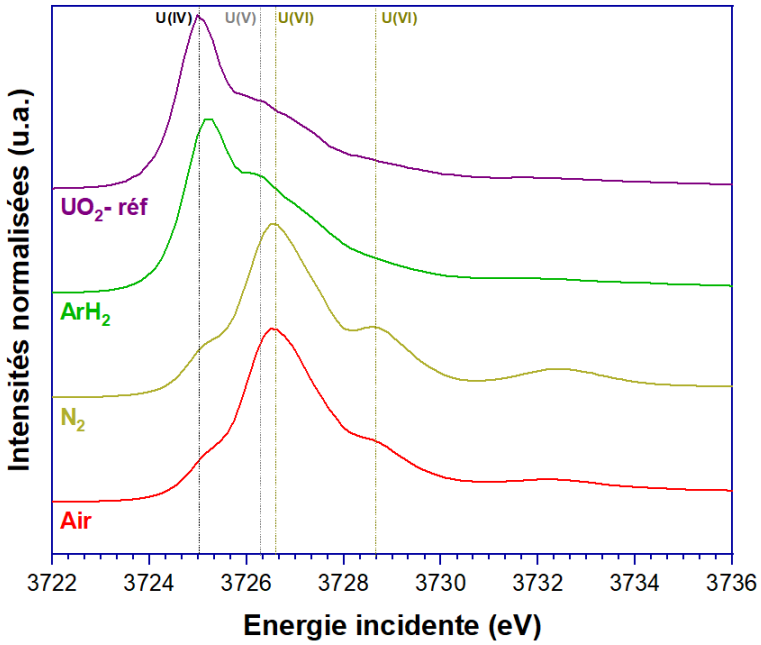


Figure 115 : Spectres HERFD-XANES des oxydes P-U-AC-ϕ1,0 obtenus par SCS selon l'atmosphère

Les spectres des poudres synthétisées sous air et sous azote présentent une raie principale à environ 3726,5 eV qui témoigne de la présence d'uranium(V) et d'uranium(VI) dans la maille. De plus, l'épaulement à 3728,5 eV caractéristique de l'uranium(VI) en configuration uranyle est présent sur ces deux spectres. A l'inverse, l'oxyde synthétisé sous atmosphère réductrice présente un spectre très proche de l'oxyde UO_2 de référence. Les contributions des différents degrés

d'oxydation de l'uranium ont été déterminés par une méthode de déconvolution et sont présentés dans le **Tableau 25**.

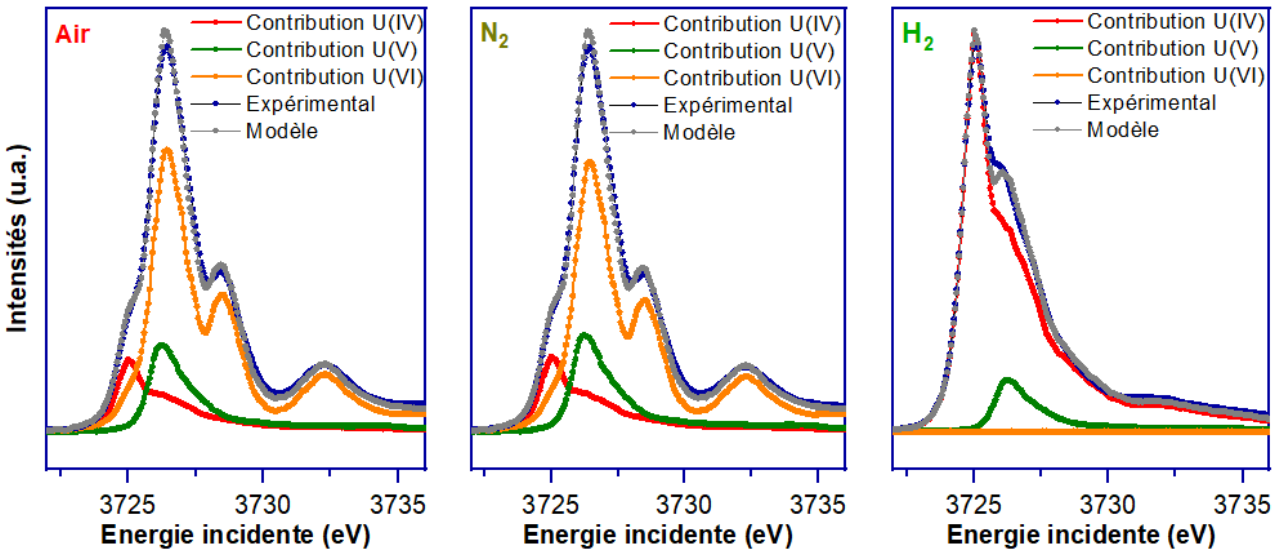


Figure 116 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES collectés sur les poudres obtenues par SCS avec l'acide citrique à richesse ϕ = 1,0 selon l'atmosphère

Tableau 25 : Contribution des différents degrés d'oxydation de l'uranium dans les oxydes produits par SCS selon l'atmosphère de synthèse

	P-U-AC-ϕ1,0-Air	**P-U-AC-ϕ1,0-N_2**	**P-U-AC-ϕ1,0-ArH_2**
Contribution U(IV)	16 ± 1	17 ± 1	88 ± 1
Contribution U(V)	20 ± 1	22 ± 1	12 ± 1
Contribution U(VI)	64 ± 1	61 ± 1	0 ± 1
O/M selon HERFD-XANES	2,73	2,72	2,06

Les spectres collectés en HERFD-XANES confirment la tendance observée en DRX sur les trois oxydes étudiés. Les résultats obtenus sous air et sous azote sont également très proches et ils confirment la distorsion de la maille puisque la valeur obtenue pour x est au-delà de la sur-stœchiométrie admise par la phase cubique UO_{2+x}. Cependant, les valeurs obtenues pour les rapports O/M sont au-delà des rapports observés pour un oxyde tétragonal U_3O_7 (O/M = 2,33) voire même orthorhombique U_3O_8 (O/M = 2,67), ce qui entre en contradiction avec les phases observées sur les diffractogrammes. Il est possible que le spectre HERFD-XANES obtenu ne rende pas compte de l'état d'oxydation de la poudre après la synthèse. En effet, les poudres obtenues présentent une taille de cristallites faible, la mesure faite ne pourrait être caractéristique seulement de l'état de surface de la poudre. La méthode de déconvolution utilisée pourrait également sur-estimer la proportion d'U(VI) dans la poudre.

L'oxyde obtenu sous argon hydrogéné présente un rapport O/M de 2,06, cohérent avec l'obtention d'une phase cubique et avec les résultats de DRX.

Pour chaque atmosphère de synthèse, la synthèse a été testée en conditions pauvres en combustible et riches en combustible. Les diffractogrammes des poudres obtenues sont présentées en **Figure 117** et leurs caractéristiques cristallographiques des produits cristallins obtenus sont reportés dans le **Tableau 26**.

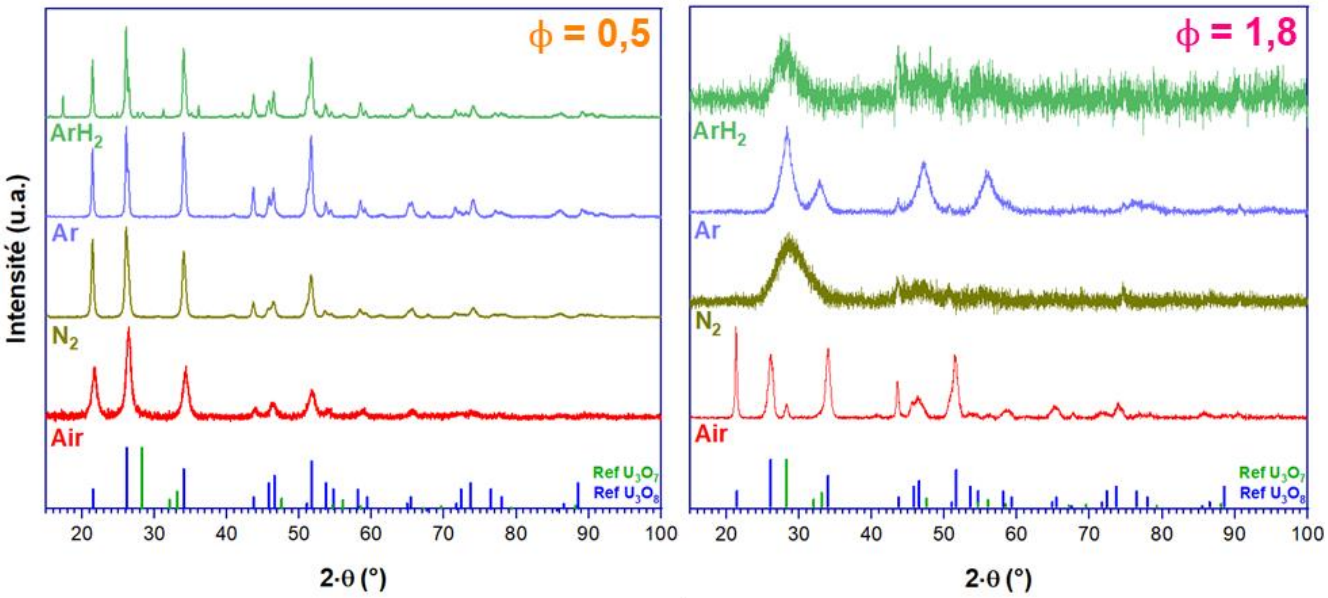


Figure 117 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-AC obtenues par selon l'atmosphère à richesse ϕ = 0,5 et ϕ = 1,8

Tableau 26 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres P-U-AC- ϕ0,5 selon l'atmosphère

	P-U-AC-ϕ0,5-Air	**P-U-AC-ϕ0,5-N_2**	**P-U-AC-ϕ0,5-Ar**	**P-U-AC-ϕ0,5-ArH_2**
Sous-stœchiométrie (ϕ = 0,5)				
Structure	Cmcm	Cmcm	C2mm	C2mm*
Paramètres de maille a, b, c (Å)	a = 7,091(1) b = 11,6130(1) c = 8,2158(1)	a = 7,089(1) b = 11,6620(1) c = 8,2829(1)	a = 6,7464(1) b = 11,8774(1) c = 4,1450(1)	a = 6,7288(1) b = 11,8968(1) c = 4,1392(1)
Taille de cristallites (nm)	9 ± 1	34 ± 1	28 ± 1	11 ± 1
Facteurs d'accord	χ^2 = 1,59 R_p = 9,65 R_{wp} = 12,4 R_{exp} = 9,82	χ^2 = 1,35 R_p = 4,12 R_{wp} = 5,42 R_{exp} = 4,66	χ^2 = 2,35 R_p = 5.38 R_{wp} = 8.23 R_{exp} = 5.93	χ^2 = 6,01 R_p = 9,74 R_{wp} = 13,8 R_{exp} = 5,65

* Le diffractogramme de la poudre P-U-AC-ϕ0,5-ArH_2 présente également d'autres pics liés à une phase minoritaire. Celle-ci n'ayant pas pu être identifiée, elle n'a pas pu être prise en compte dans l'affinement, conduisant à un résidu très important et donc à de mauvais facteurs de confiance.

Selon les diffractogrammes obtenus pour les poudres synthétisées à partir de mélanges pauvres en combustible, la richesse 0,5 suffit à déclencher l'ignition puisqu'un oxyde U_3O_8 est obtenu dans toutes les atmosphères. Ce résultat diffère du cas ϕ = 0. Cependant, les conditions

ne permettent pas de réduire complètement l'uranium(VI) durant la combustion. Les affinements des diffractogrammes indiquent l'obtention de deux phases d'oxyde U_3O_8 différentes selon l'atmosphère utilisée (**Tableau 26**). Sous air et sous azote, les diffractogrammes obtenus indiquent la formation d'un oxyde α-U_3O_8 cristallisant selon la structure Cmcm [82]. En revanche, sous argon et argon hydrogéné, un oxyde β-U_3O_8 cristallisant selon la structure C2mm a été obtenu [162]. Ce phénomène indique que les synthèses sous air et sous azote permettent d'atteindre une température plus élevée que les synthèses sous argon et argon hydrogéné.

Dans les conditions sur-stœchiométriques, il n'a pas été possible d'obtenir un produit bien cristallisé à part lors de la combustion sous air. La synthèse sous argon a tout de même permis d'obtenir une phase cubique, ce qui témoigne de la possibilité de déclencher la réaction pour une richesse ϕ de 1,8. On peut penser que la faible cristallinité des produits obtenus dans ce cas est due à une forte présence de résidus organiques qui n'ont pas été dégradés durant la combustion. L'impact de la richesse sur les teneurs résiduelles en carbone a donc été étudié ci-après.

- **Effet de l'atmosphère sur la teneur en carbone des poudres**

Les teneurs en carbone des poudres obtenues ont été mesurées et sont présentées en **Figure 118**. Dans les conditions sous-stœchiométriques (ϕ = 0,5), les teneurs en carbone des poudres obtenues sont faibles (de l'ordre de 0,1%). On peut donc penser que les faibles teneurs en carbone sont principalement causées par la faible présence de carbone dans les réactifs et non par la dégradation du carbone lors de la synthèse. En effet, les diffractogrammes présentés indiquent la formation d'une phase U_3O_8 et donc une température atteinte inférieure à la température maximale pouvant être atteinte dans les conditions stœchiométriques. Ceci est confirmé par le calcul de la fraction de carbone éliminée durant la combustion (**Figure 118**). La teneur résiduelle en carbone ne témoigne pas du rendement de réaction de la SCS.

Les teneurs en carbone des poudres obtenues dans les conditions stœchiométriques diminuent en augmentant le caractère oxydant de l'atmosphère de synthèse, la teneur étant minimale pour la poudre synthétisée sous air. La dégradation des résidus organiques issus de la SCS est favorisée par le dioxygène dans l'air et la température résiduelle issue de l'exothermicité de la réaction. La combustion à ϕ = 1,0 permet d'éliminer la majorité du carbone initial (**Figure 118**).

Dans les conditions sur-stœchiométriques (ϕ = 1,8), les produits obtenus sont très mal cristallisés sauf dans le cas d'une synthèse sous air, atmosphère oxydante. Un mélange riche en combustible entraîne une importante teneur en résidus organiques, comme cela a déjà été évoqué dans le cas des combustions sous air dans la partie **II. 2. A)**. Lors des synthèses sous atmosphères inertes ou réductrices, les teneurs en carbone résiduelles sont très importantes, atteignant quasiment 10%, l'atmosphère ne permettant pas d'oxyder complètement le combustible en excès.

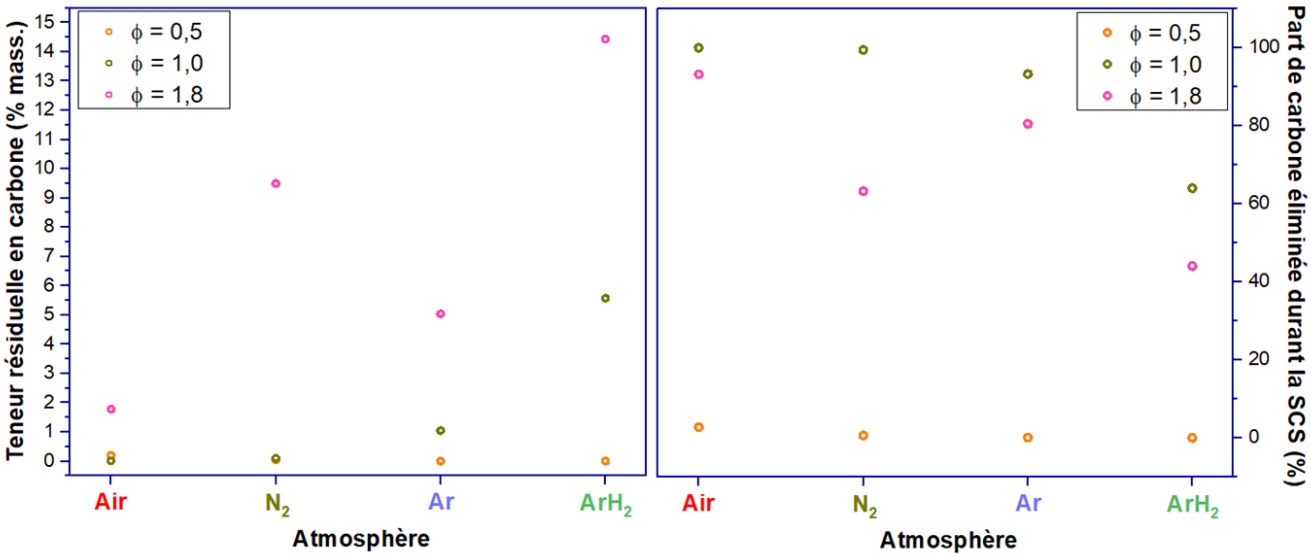


Figure 118 : Teneurs résiduelles en carbone des poudres P-U-AC obtenues par SCS sous différentes atmosphères à richesse variables (à gauche) et part de carbone éliminée durant la SCS (%) (à droite)

- **Effet de l'atmosphère sur la morphologie des poudres**

Les oxydes obtenus sous air et sous azote à richesse 0,5 ont été observés par microscopie électronique à balayage (**Figure 119**). Les oxydes U_3O_8 obtenus à richesse sous-stœchiométriques sous air et atmosphère inerte présentent des agglomérats dont la taille peut aller jusqu'à une centaine de micromètres. Dans le cas de la synthèse sous atmosphère inerte, ils semblent constitués d'un matériau dont la surface est lisse mais dont l'intérieur est spongieux et présente une forte macroporosité. Des particules plus petites et poreuses sont visibles en surface. La surface spécifique de la poudre P-U-AC-ϕ0,5-N_2 est supérieure à la surface mesurée en BET pour la poudre obtenue sous air (8 $m^2 \cdot g^{-1}$ contre 2 $m^2 \cdot g^{-1}$ **Figure 122**).

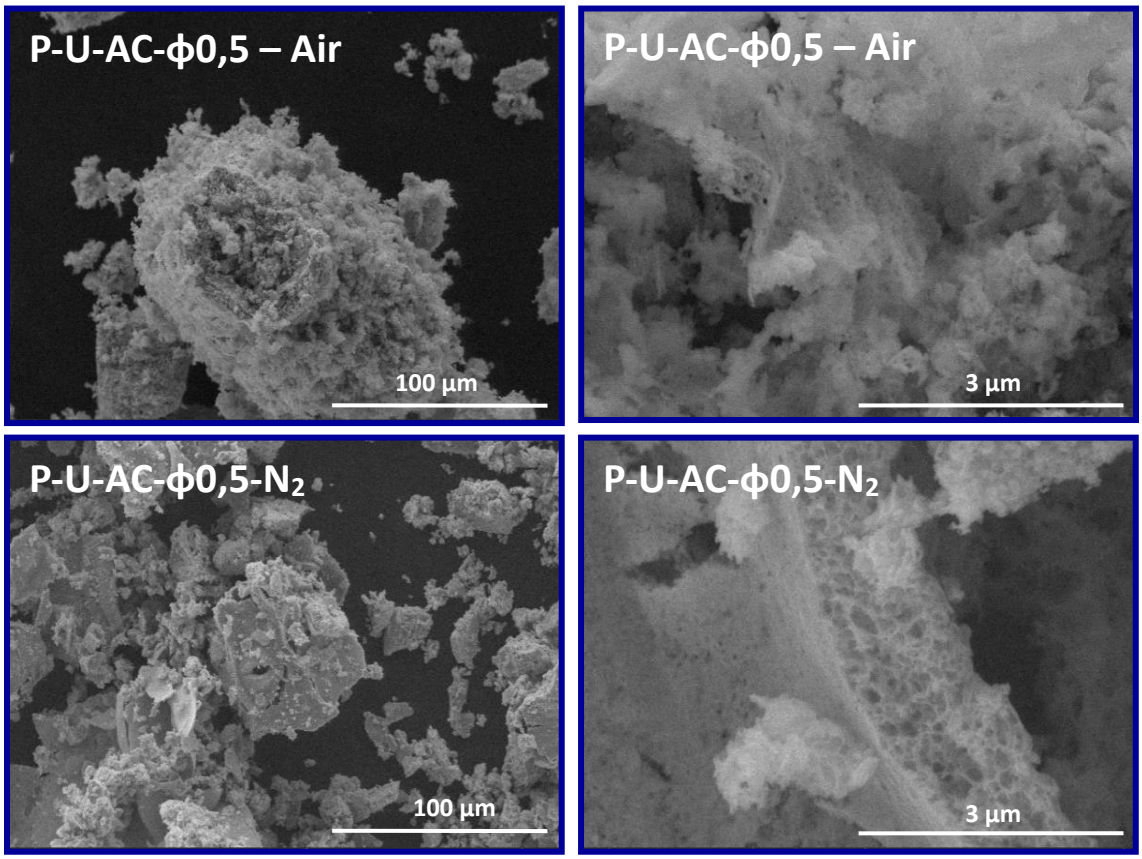


Figure 119 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-U-AC-ϕ0,5-Air et P-U-AC-ϕ0,5-N_2 obtenues par SCS

Les poudres obtenues dans les conditions stœchiométriques présentent elles aussi des agglomérats d'une centaine de micromètres environ (**Figure 120**). Ils sont également constitués de fragments d'un matériau dont la surface est lisse mais dont l'intérieur présente une structure très peu dense et de nombreux macropores. Sous air et sous azote, la formation de macropores peut s'expliquer par le relâchement important de gaz durant la combustion. Les deux oxydes présentent des caractéristiques morphologiques similaires, en plus de leurs caractéristiques cristallographiques (**Tableau 25**). La surface spécifique de la poudre P-U-AC-ϕ1,0-N_2 est maximale, bien que celle-ci reste inférieure à celle obtenue sous air (**Figure 122**).

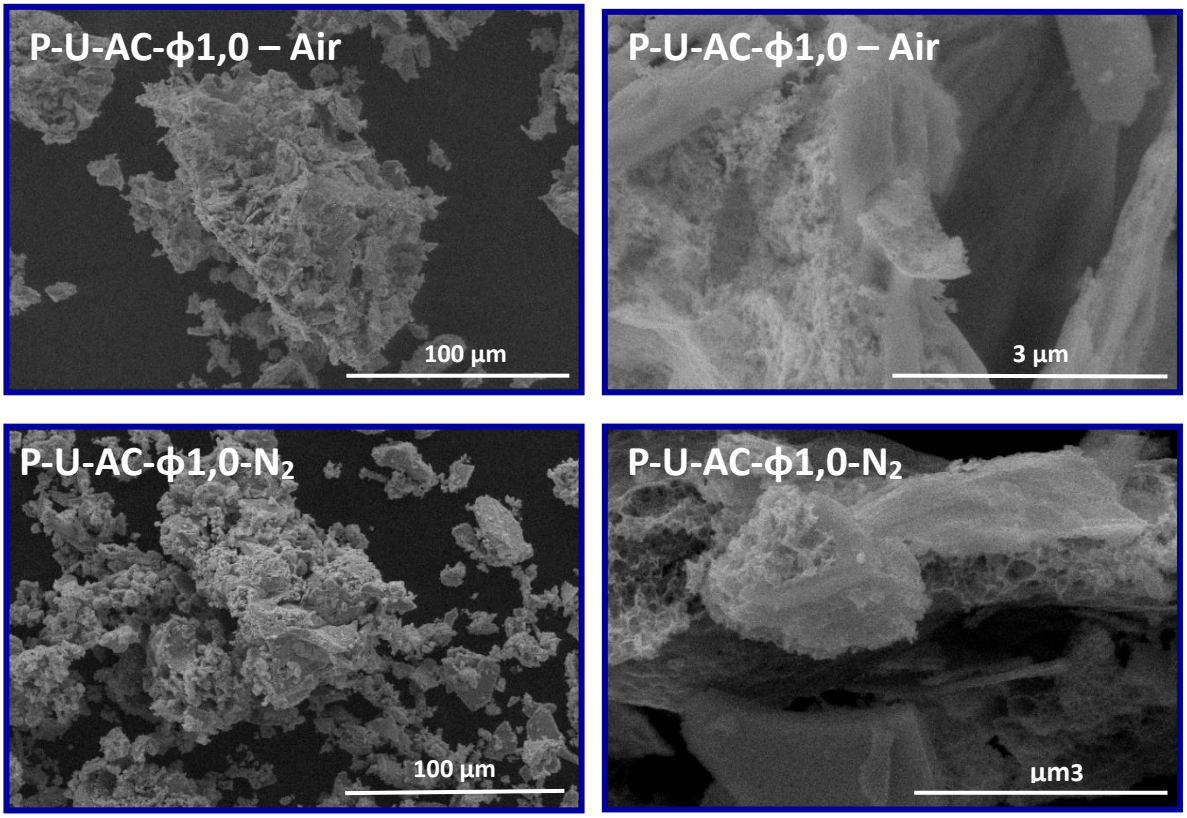


Figure 120 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-U-AC-ϕ1,0-Air et P-U-AC-ϕ1,0-N_2 obtenues par SCS

Les poudres obtenues à richesse sur-stœchiométriques sont très différentes des poudres obtenues pour les autres richesses. Comme il a déjà été décrit pour les synthèses sous air (**Figure 112**), elles sont constitués d'agglomérats de matériau lisse. Dans le cas de la synthèse sous air, une vue en coupe indique la présence de porosité au sein du matériau indiquant un faible relâchement de gaz. Dans le cas de la synthèse sous atmosphère inerte, ce matériau semble dense et présente des structures en coquille d'œuf semblables à des macrobulles. La teneur résiduelle en carbone est très élevée pour cette poudre (9 %mass. contre 0,2 %mass. pour ϕ = 1,0) ce qui explique la formation de ce matériau lisse qui piège les bulles de gaz [52]. Sous air comme sous azote, les surfaces spécifiques mesurées en BET sont très faibles et comparables (4 $m^2 \cdot g^{-1}$ pour P-U-AC-ϕ1,8-N_2 et 3 $m^2 \cdot g^{-1}$ pour P-U-AC-ϕ1,8-Air, **Figure 122**).

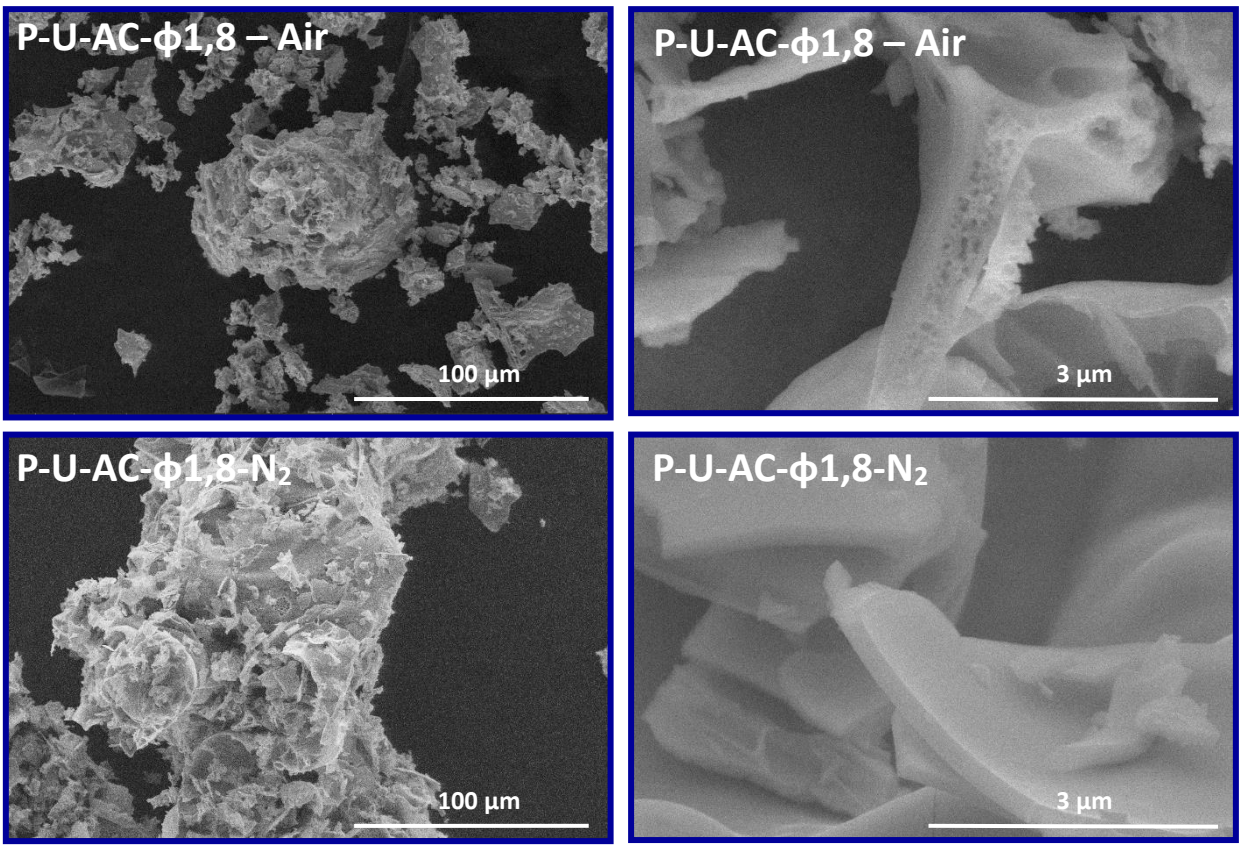


Figure 121 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-U-AC-ϕ1,8-Air et P-U-AC-ϕ1,8-N_2 obtenues par SCS

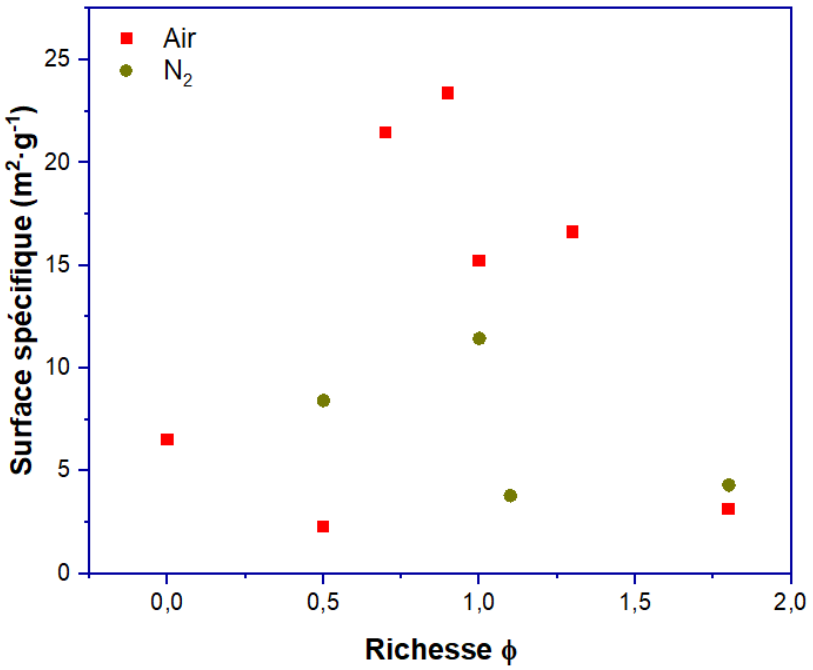


Figure 122 : Surface spécifique des poudres P-U-AC obtenues par SCS sous air et sous N_2 en four tubulaire à 300 °C

Conclusion sur l'effet de l'atmosphère sur la synthèse

Dans les conditions stœchiométriques $\phi = 1$, une phase tétragonale U_3O_{7-x} dont le rapport c/a est comparable a été obtenue pour les oxydes obtenus sous air et sous azote. Si ces conditions ont permis une réduction partielle de l'uranium(VI) en uranium(IV) et donc d'éviter la synthèse d'un oxyde U_3O_8, elles ne sont pas suffisamment réductrices pour obtenir un oxyde de structure cubique. L'utilisation d'argon ou d'argon hydrogéné est nécessaire pour obtenir une phase cubique UO_{2+x} pour des mélanges proches de la composition stœchiométrique.

Les résultats obtenus sous air et sous azote sont très comparables à richesse stœchiométrique : même phase obtenue, même rapport c/a, même allure des spectres HERFD-XANES. Dans ces conditions, l'apport de dioxygène de l'atmosphère n'est pas nécessaire afin de déclencher la réaction, ce qui n'invalide pas le bilan proposé au **Chapitre 2**.

Le caractère réducteur ou oxydant de l'atmosphère a une forte influence sur la cristallinité et les résidus organiques des produits. Les teneurs minimales sont obtenues sous air, soit une atmosphère pouvant oxyder le combustible lors de la montée en température. L'utilisation d'un mélange sur-stœchiométrique est déconseillée dans le cas de l'acide citrique puisqu'il entraîne la formation d'un matériau compact dont la teneur en impuretés est très élevée, en particulier lors d'une synthèse en conditions inertes ou réductrices.

II.3) Stabilité du procédé en conditions industrielles

Dans le cadre de futurs essais de fabrication de combustible nucléaire, il est nécessaire de s'interroger sur le comportement de l'uranium en conditions représentatives du procédé industriel. En effet, il est proposé de réaliser des synthèses d'oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ par SCS en mélangeant les nitrates de plutonium et d'uranyle en solution avec le combustible. Il est donc essentiel d'étudier l'impact de l'acidité de la solution initiale sur la SCS d'oxydes d'uranium puisque les solutions de nitrate de plutonium issues du procédé PUREX présentent une acidité comprise entre 1 et 3 M. La SCS d'oxydes d'uranium avec l'acide citrique a donc été étudiée en ajustant l'acidité initiale de la solution à 1,9 M et en faisant varier la richesse afin d'observer l'effet de l'acidité sur la richesse optimale pour la conversion de l'uranium avant d'étudier la conversion simultanée de l'uranium et du plutonium à la même acidité.

Les poudres obtenues après traitement thermique en four ne présentent pas d'indices visuels pouvant évoquer la présence d'une phase UO_3 amorphe (couleur orangée) comme en témoigne la **Figure 123**.

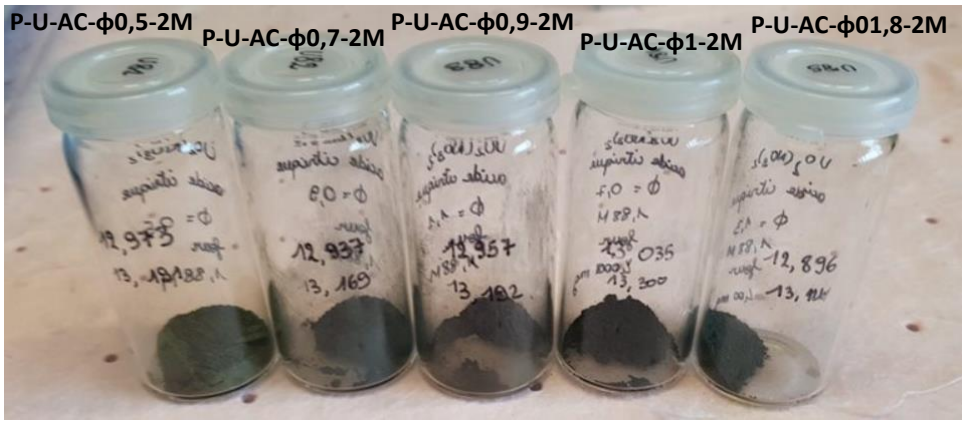


Figure 123 : Photographies des poudres P-U-AC-2M obtenues par SCS en four tubulaire sous air

Les diffractogrammes des rayons X (**Figure 124**) montrent un effet oxydant de la concentration en HNO_3 de la solution initiale sur les oxydes obtenus. A richesse stœchiométrique sous air ($\phi = 1$), une phase U_3O_8 majoritaire est obtenue, en mélange avec une phase cubique très minoritaire. L'augmentation de l'acidité de la solution initiale semble décaler la richesse optimale du mélange nitrate d'uranyle + acide citrique. En effet, l'ajout de nitrates en solution doit être prise en compte dans le calcul de la richesse comme éléments oxydants (**Chapitre 2**).

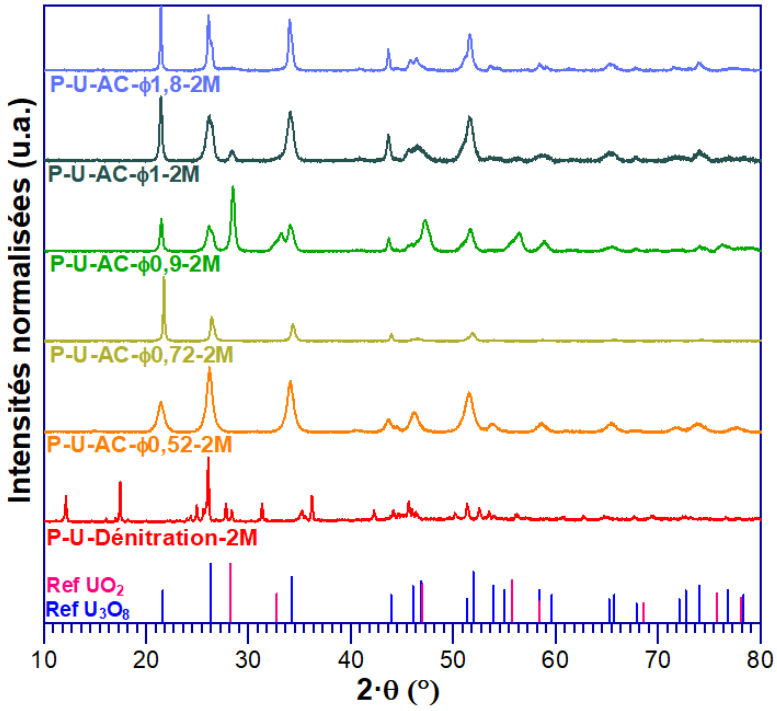


Figure 124 : Diffractogrammes des poudres P-U-AC-2M obtenues par SCS avec l'acide citrique en four tubulaire sous air en conditions acides (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089)

Il n'a pas été possible d'obtenir une phase cubique unique, ce qui témoigne de la difficulté de réduire l'uranium(VI) en conditions plus acides. L'oxyde obtenu à richesse $\phi = 0,9$ a été analysé par HERFD-XANES afin de déterminer le degré d'oxydation de l'uranium. Celui-ci a été

comparé à l'oxyde obtenu dans l'eau à richesse stœchiométrique (ϕ = 1) présentant la phase d'oxyde d'uranium la plus réduite.

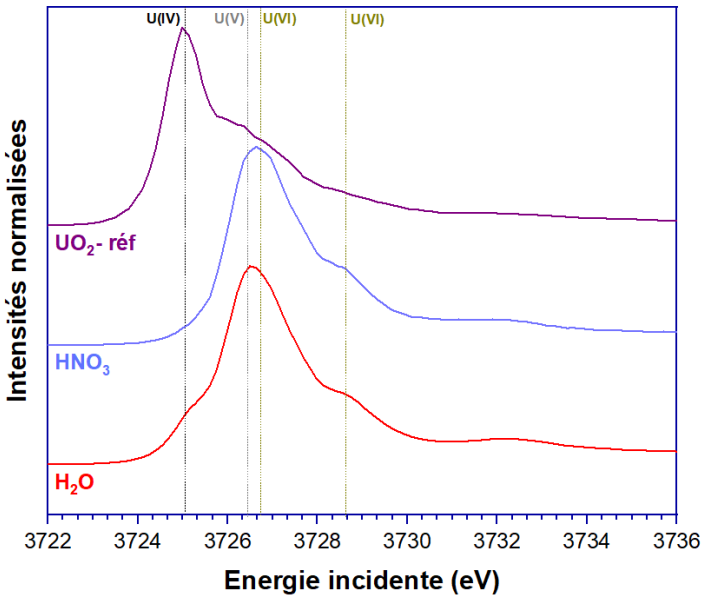


Figure 125 : Spectres HERFD-XANES des oxydes P-U-AC obtenus par SCS avec l'acide citrique à richesse stœchiométrique selon le milieu dispersant

Le pic principal dans l'eau ou dans l'acide nitrique correspond aux espèces U(V) et U(VI) situé autour de 3726,5 eV. Dans l'eau, il apparait un épaulement à 3725 eV correspondant à U(IV) qui disparait dans le milieu HNO_3. Ceci est en accord avec les précédentes observations qui montrent qu'il est plus difficile d'obtenir une phase cubique dans l'acide nitrique pour une même richesse ϕ=1,0. La déconvolution du spectre HERFD-XANES de la poudre P-U-AC-ϕ1,0-HNO_3 indique un mélange des degrés d'oxydation (+V) et (+VI). Le ratio O/M global calculé par cette méthode est légèrement supérieur au ratio théorique pour la phase U_3O_8. Ceci entre en contradiction avec le diffractogramme DRX de la poudre qui révélait un mélange d'oxydes UO_{2+x} et U_3O_8 (**Figure 124**). Ce phénomène a déjà été observé sur les spectres HERFD-XANES des poudres P-U-AC, en particulier dans le cas P-U-AC-ϕ1,0-H_2O reporté ici à titre de comparaison (**Figure 125** et **Tableau 27**).

Tableau 27 : Contribution des différents degrés d'oxydation de l'uranium dans les oxydes produits par SCS selon le milieu dispersant

	P-U-AC-ϕ1,0-H_2O	**P-U-AC-ϕ1,0-2M**
Contribution U(IV)	16 ± 1	2 ± 1
Contribution U(V)	20 ± 1	48 ± 1
Contribution U(VI)	64 ± 1	50 ± 1
O/M selon HERFD-XANES	2,73	2,74

La teneur en carbone des poudres n'est pas modifiée en fonction de l'acidité du milieu comme le montrent les résultats présentés sur la **Figure 126**. Un minimum est observé autour des richesses 0,9 et 1,0. L'usage d'un mélange trop riche en combustible, ϕ = 1,8, entraîne une teneur résiduelle en carbone importante qui peut être liée à l'acide citrique en excès dans le mélange.

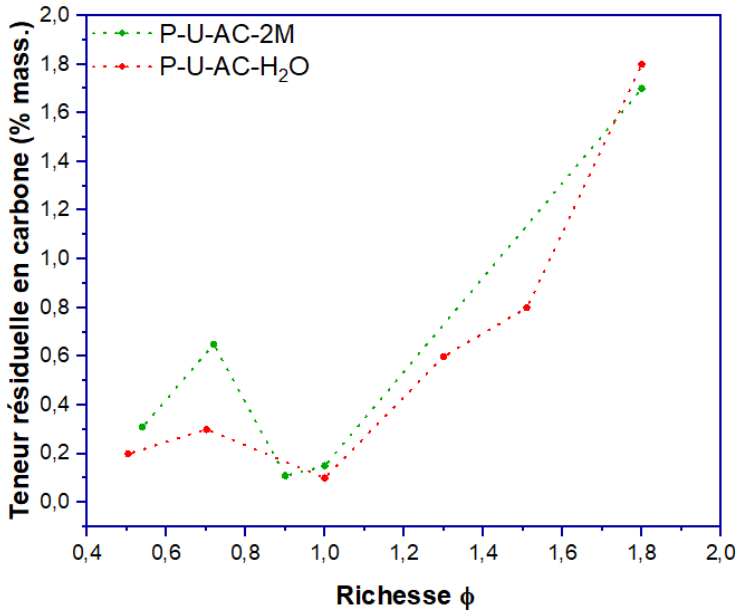


Figure 126 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-U-AC-2M obtenues sous air en four tubulaire comparées aux teneurs résiduelles des poudres P-U-AC-H_2O

La prise en compte des conditions standards du procédé PUREX nécessite un ajustement de l'acidité de la solution initiale et l'ajout de nitrates dans la solution. Ceux-ci entraînent des difficultés à réduire l'uranium(VI) et donc il a été impossible d'obtenir directement une phase cubique par SCS. Il apparaît également que l'apport d'acide citrique doit être légèrement modifié pour se placer dans les conditions les plus favorables à la réduction. Les synthèses effectuées dans ce travail montrent que la richesse 0,9 est plus appropriée pour les synthèses se déroulant en milieu nitrique à 2M. Ceci doit être pris en compte lors des synthèses d'oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ qui devront se dérouler dans des conditions acides (2M).

II.4) Mélange U(VI)/Glycine

II. 4. A) Effet de la richesse

- **Effet de la richesse sur la transformation du mélange**

Les solutions S-U-Gly ont été soumises au même protocole que les solutions S-U-AC afin d'obtenir des gels qui ont été chauffés à 10 °C·min^{-1}. Les signaux ATG et ATD de la transformation des mélanges sont présentés en **Figure 127**.

Les signaux présentent des caractéristiques similaires à savoir une importante perte de masse brutale entre 200 et 240 °C selon la richesse du mélange. Selon les signaux ATD, il s'agit d'une réaction exothermique (**Figure 127**). Celle-ci est accompagnée d'un relâchement important de gaz visible sur les signaux MS (**Figure 128**). Des composés azotés (NO et NO_2) ainsi que des composés carbonés (CO_2) et de l'eau ont été détectés simultanément. Ces éléments permettent d'identifier cette première étape comme l'ignition du mélange selon l'équation de la SCS.

Cette première étape exothermique est suivie d'autres étapes endothermiques entre 200 et 300 °C puis entre 500 et 550 °C. Plus la quantité de glycine est importante dans le mélange, plus la perte de masse entre 200 et 300 °C est importante (**Figure 127**). Celle-ci est également accompagnée de relâchement gazeux. Il pourrait s'agir de la décomposition de la glycine en excès au vu de la température à laquelle cette transformation intervient (**Figure 2**).

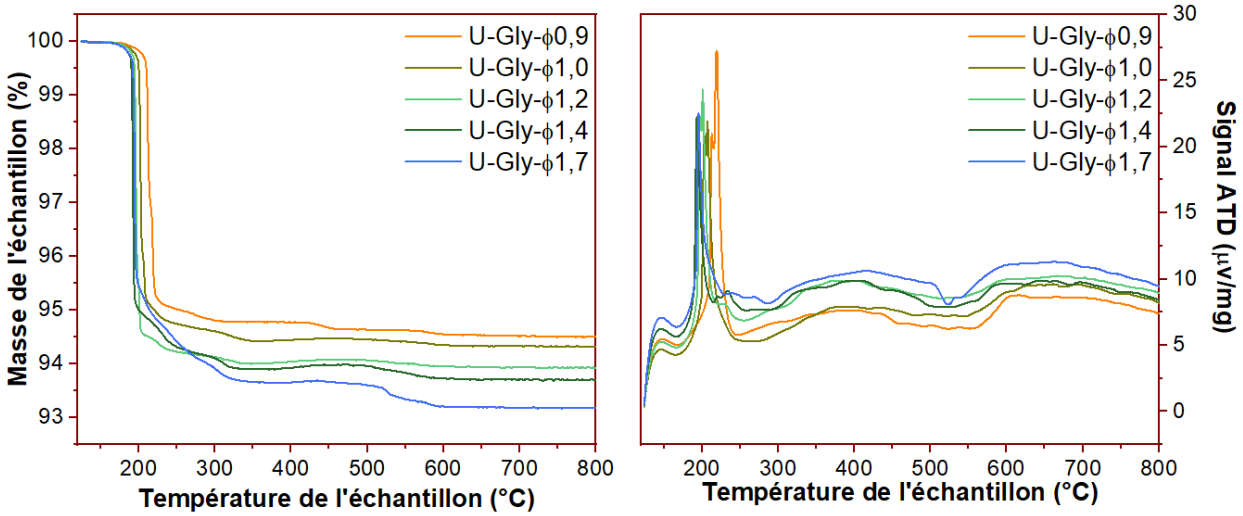


Figure 127 : Analyses thermogravimétriques et signaux ATD de la transformation des gels G-U-Gly sous air à 10°C·min^{-1}

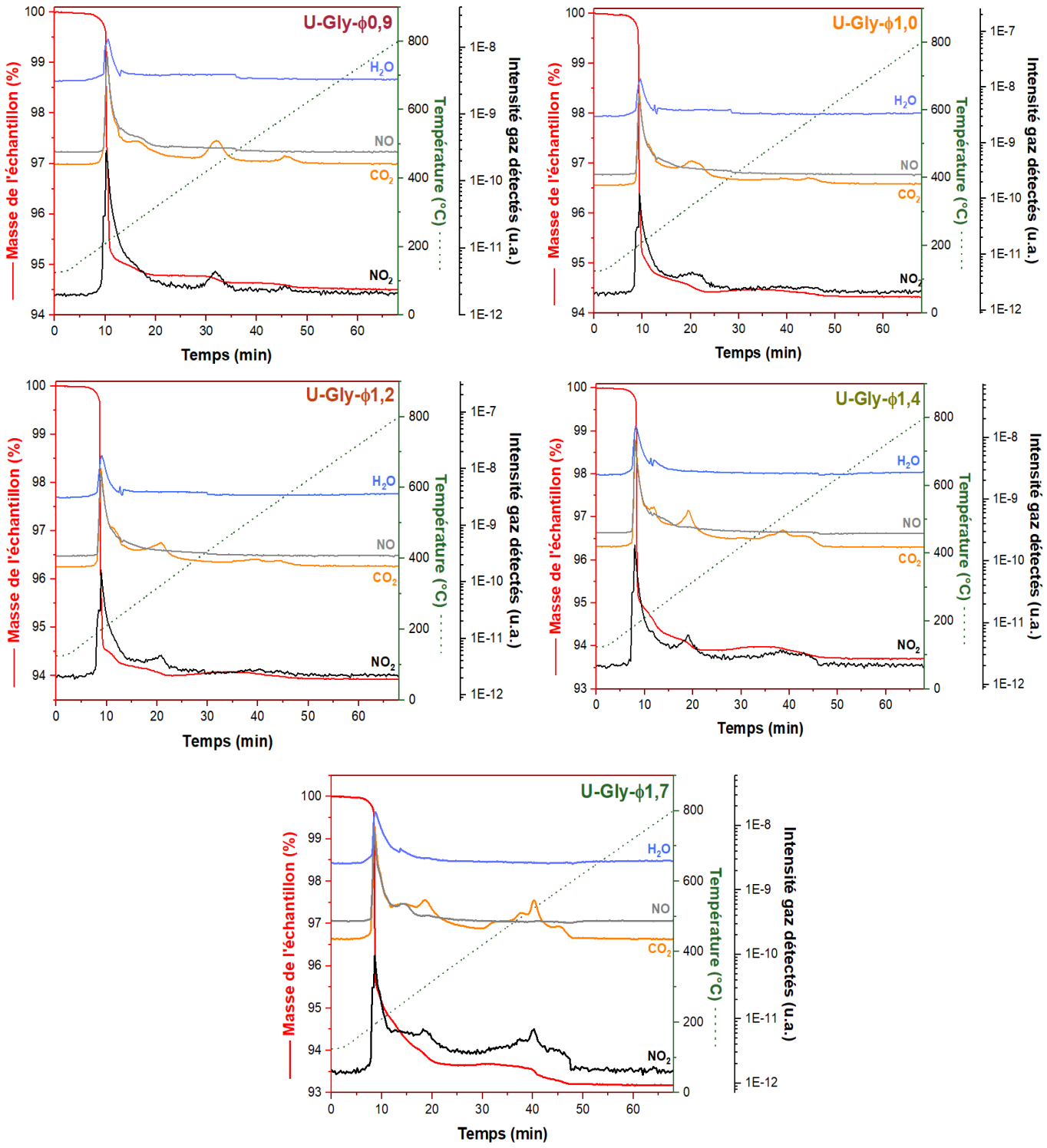


Figure 128 : Analyses thermogravimétriques de la transformation des gels G-U-Gly selon la richesse avec suivi MS des gaz relâchés

- **Effet de la richesse sur la phase formée**

Les diffractogrammes des poudres obtenues avec une quantité variable de glycine sous air sont présentés en **Figure 129**. Comme dans le cas de l'acide citrique, il existe une gamme de richesse dans laquelle une phase cubique semble être formée, ce qui corrobore les résultats de

plusieurs études de la littérature en four tubulaire [37], [52] mais également sur plaque chauffante [39]. Celle-ci est obtenue en mélange avec de l'U_3O_8 pour les richesses 1,6 ou 1,9. On observe une oxydation progressive de l'uranium entre les richesses 1,8 et 2,2, conduisant à l'obtention d'un oxyde U_3O_8 d'aspect moins bien cristallisé.

L'oxyde obtenu à richesse 1,0 est un U_3O_8. Selon les diffractogrammes obtenus, la richesse optimale pour la réduction de l'uranium n'est pas la richesse stœchiométrique selon les conditions déterminées par S.R. Jain [66]. Ceci a déjà été évoqué par plusieurs auteurs recommandant d'utiliser une richesse sur-stœchiométrique 1,7 pour synthétiser des oxydes d'uranium avec la glycine en favorisant la réduction de l'uranium [39], [52].

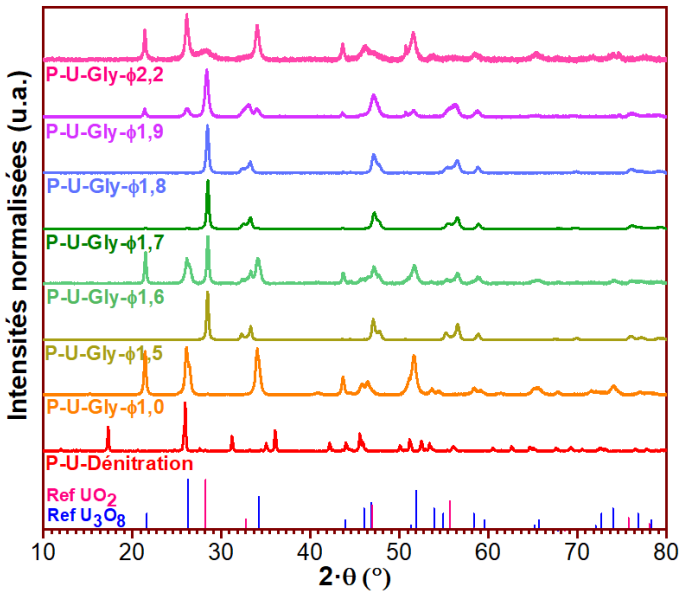


Figure 129 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-Gly obtenues par SCS en four tubulaire sous air à richesse variable à 300 °C(U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089)

- **Effet de la richesse sur la teneur résiduelle en carbone des poudres**

La teneur résiduelle en carbone des poudres obtenues à richesse variable a été étudiée, les résultats sont reportés en **Figure 130**. A richesse 1,0, la teneur en carbone est minimale (0,1%mass.) ce qui pourrait indiquer que la combustion a atteint sa température maximale. Cependant l'apport initial en carbone est faible dans ce cas, ce qui peut expliquer ce résultat. De plus, les teneurs résiduelles sont également basses pour des richesses inférieures à 1,7 et notamment pour $\phi = 1,6$. *A contrario*, l'utilisation d'une richesse supérieure à 2 ne permet pas de minimiser la teneur finale en impuretés. Il semble que l'excès de glycine ne peut être dégradé par la chaleur de la réaction dans ce cas.

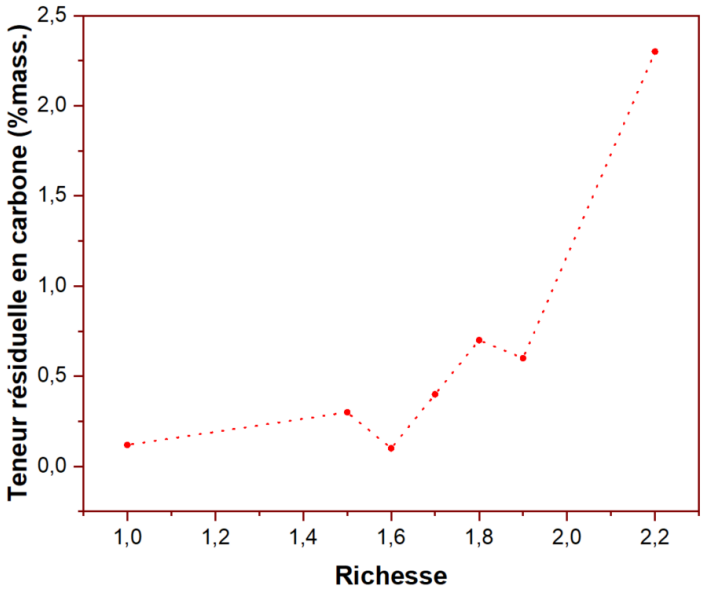


Figure 130 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-U-Gly obtenues en four tubulaire sous air à 300 °C

- **Effet de la richesse sur la morphologie des poudres**

Contrairement aux poudres obtenues avec l'acide citrique, la surface spécifique des poudres P-U-Gly sont semblables à celle de la poudre obtenue par dénitration. La **Figure 131** ne montre pas d'effet de la richesse sur la surface spécifique des poudres.

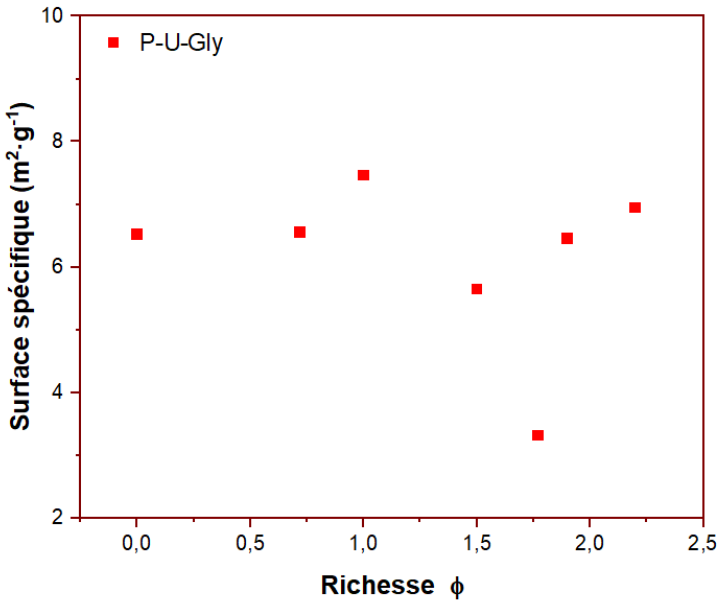


Figure 131 : Surface spécifique des poudres P-U-Gly à richesse variable obtenues par SCS en four tubulaire sous air à 300 °C

Conclusion sur l'effet de la richesse

Le cas de la glycine est différent du cas de l'acide citrique. Si les résultats obtenus à richesse stœchiométrique 1,0 montrent qu'il est possible d'obtenir un oxyde bien cristallisé présentant une faible teneur en impuretés, les conditions employées ne sont pas optimales pour la réduction de l'uranium(VI) en uranium(IV) et aboutissent à la formation d'un oxyde U_3O_8.

Dans l'optique de synthétiser des oxydes mixtes $(U,Ln)O_2$ ou $(U,An)O_2$, il est important de s'assurer de la réduction de l'uranium(VI) durant la combustion. Pour cela, l'utilisation d'une richesse 1,7 est préconisée afin de se placer dans les conditions les plus favorables à la réduction tout en évitant un taux trop important résidus organiques.

II. 4. B) Effet de l'atmosphère

- **Effet de l'atmosphère sur l'oxydation de l'uranium**

La synthèse à ϕ = 1,0 a donc été testée sous différentes atmosphères afin de vérifier s'il s'agit des conditions stœchiométriques. Les diffractogrammes obtenus (**Figure 132**) montrent une évolution dans le degré d'oxydation en fonction de l'atmosphère utilisée. Sous air, une phase majoritaire U_3O_8 a été synthétisée ; le diffractogramme montre également la présence d'une phase UO_{2+x} minoritaire, notamment grâce à la présence d'un pic visible à 29°C. Les diffractogrammes obtenus ont été affinés par la méthode de Rietveld (**Tableau 28**).

Aucune synthèse n'a permis d'obtenir une phase cubique unique, ce qui confirme que la richesse 1,0 ne correspond pas à la richesse optimale. Elle permet tout de même d'obtenir un oxyde bien cristallisé sous toutes les atmosphères, notamment sous atmosphère inerte, conformément à l'équation de la combustion (**Chapitre 2**).

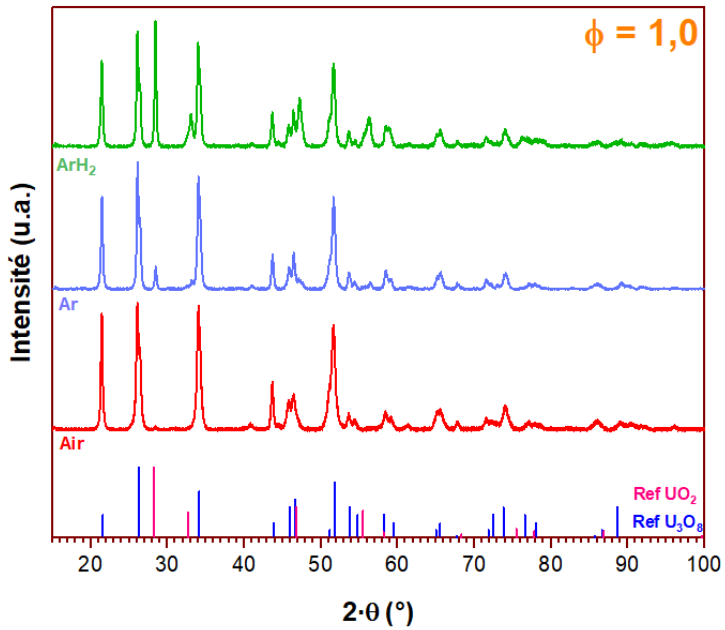


Figure 132 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-Gly- ϕ1,0 obtenues par SCS selon l'atmosphère à richesse stœchiométrique

Tableau 28 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres P-U-Gly- ϕ1,0 selon l'atmopshère

	P-U-Gly-ϕ1,0-Air		**P-U-Gly-ϕ1,0-Ar**		**P-U-Gly-ϕ1,0-ArH$_2$**	
Structure	Orthorombique Cmcm	Cubique Fm-3m	Orthorombique C2mm	Cubique Fm-3m	Orthorombique C2mm	Cubique Fm-3m
Paramètres de maille a, b, c (Å)	a = 7,0865(1) b = 11,6365(1) c = 8,2810(1)	a = 5,4742(1)	a = 6,7421(5) b = 11,8750(4) c = 4,1424(2)	a = 5,4323(1)	a = 6,7580(1) b = 11,8918(1) c = 4,1517(1)	a = 5,4422(1)
Facteurs d'accord	χ^2 = 4,57 R_p = 8,30 R_{wp} = 10,7 R_{exp} = 5,02		χ^2 = 1,91 R_p =6,32 R_{wp} = 8,65 R_{exp} =6,26		χ^2 = 3,19 R_p = 7,51 R_{wp} = 10,2 R_{exp} = 5,69	

L'influence de l'atmosphère sur la réduction de l'uranium a également été étudiée pour la richesse ϕ = 1,7 qui permet d'obtenir un oxyde de type U_3O_{7-x} sous air. L'utilisation d'une atmosphère inerte ou réductrice permet d'obtenir une phase cubique selon les diffractogrammes des rayons X (**Figure 133**). En première approche, une phase fluorine UO_{2+x} a été considérée pour les affinements, à nouveau avant de pouvoir exclure la présence d'une phase U_4O_9. A partir des paramètres de maille présentés en **Tableau 29**, il est possible de calculer x = 0,03 pour la poudre P-U-Gly-ϕ1,7-N_2, x = 0,02 pour la poudre P-U-Gly-ϕ1,7-Ar et x = 0,08 pour la poudre P-U-Gly-ϕ1,7-ArH_2.

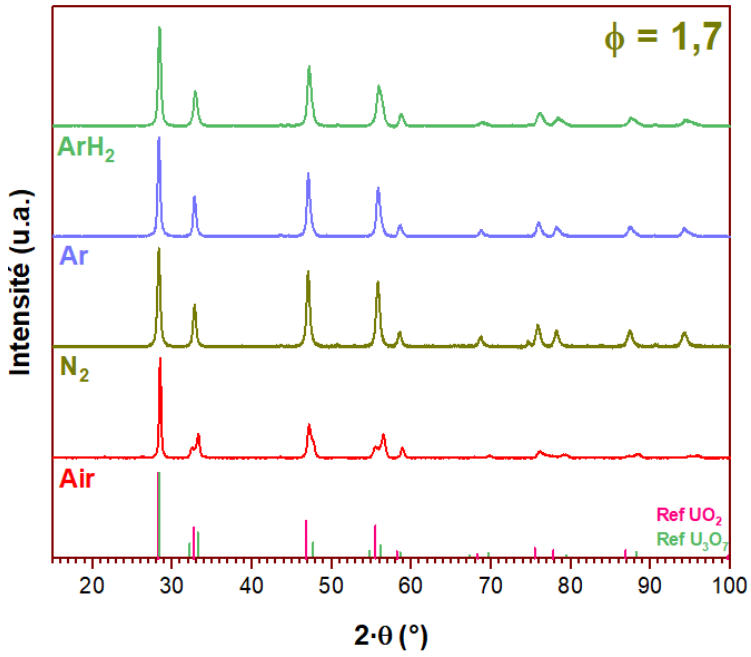


Figure 133 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 obtenues par SCS selon l'atmosphère

Tableau 29 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 obtenues selon l'atmopshère

	P-U-Gly-ϕ1,7-Air	**P-U-Gly-ϕ1,7-N_2**	**P-U-Gly-ϕ1,7-Ar**	**P-U-Gly-ϕ1,7-ArH_2**
Structure	Tétragonale P 42/m n n	Cubique Fm-3m	Cubique Fm-3m	Cubique Fm-3m
Paramètres de maille a, b, c (Å)	a = 5,4144(1) c = 5,5090(1)	a = 5,4683(1)	a = 5,4586(1)	a = 5,4617(1)
Taille de cristallites (nm)	70 ± 1	18 ± 1	26 ± 1	24 ± 1
Facteurs d'accord	χ^2 = 3,16 R_p = 9,28 R_{wp} = 13,5 R_{exp} = 4,27	χ^2 = 2,26 R_p = 5,75 R_{wp} = 7,26 R_{exp} = 4,83	χ^2 = 2,79 R_p = 8,00 R_{wp} = 10,2 R_{exp} = 6,11	χ^2 = 4,55 R_p = 8,99 R_{wp} = 12,1 R_{exp} = 5,69
Rapport O/M		2,03	2,02	2,08

Afin de s'assurer de l'obtention d'oxyde UO_{2+x} et non d'U_4O_9 qu1 pourrait être difficile à détecter sur un diffractomètre de laboratoire, les poudres obtenues à richesse 1,7 sous azote et sous argon hydrogéné ont été analysés grâce à l'HERFD-XANES au seuil M_4 de l'uranium (**Figure 134**). Le signal a également été comparé à celui de l'oxyde synthétisé sous air.

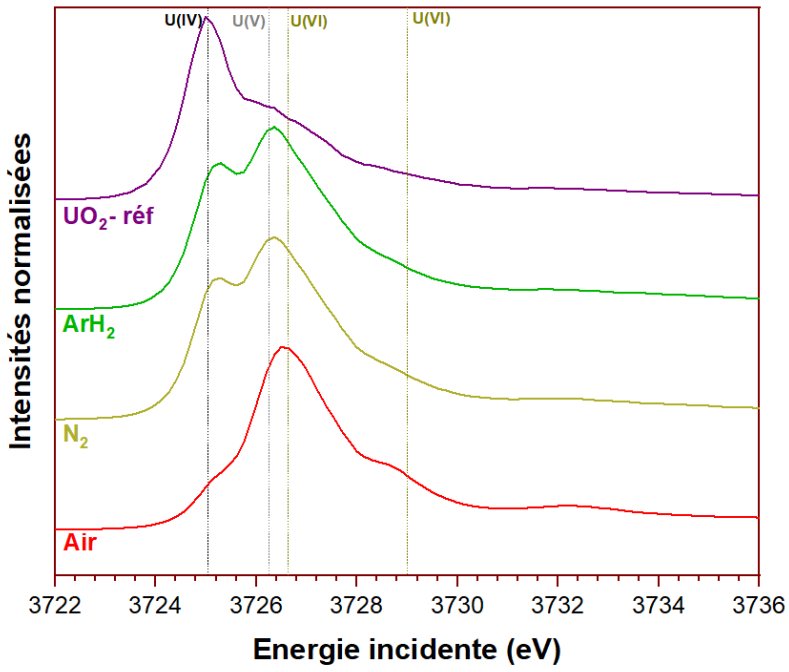


Figure 134 : Spectres HERFD-XANES des oxydes P-U-Gly-ϕ1,7 obtenus par SCS selon l'atmosphère

Les spectres HERFD-XANES permettent de rendre nettement compte de la différence entre une phase cubique U_4O_9 et une phase cubique UO_{2+x}. En effet, le spectre d'un oxyde U_4O_9 présente deux pics à 3725,4 eV et 3726,4 eV correspondant aux contributions de l'uranium(IV) et de l'uranium(V) [155], ce qu'on peut observer sur les spectres des poudres obtenues sous azote

et sous argon hydrogéné (**Figure 134**). Le spectre obtenu sous air montre une contribution principale à 3726 eV environ qui correspond à l'uranium(V) et (VI), ainsi qu'un épaulement correspondant à l'uranium(IV).

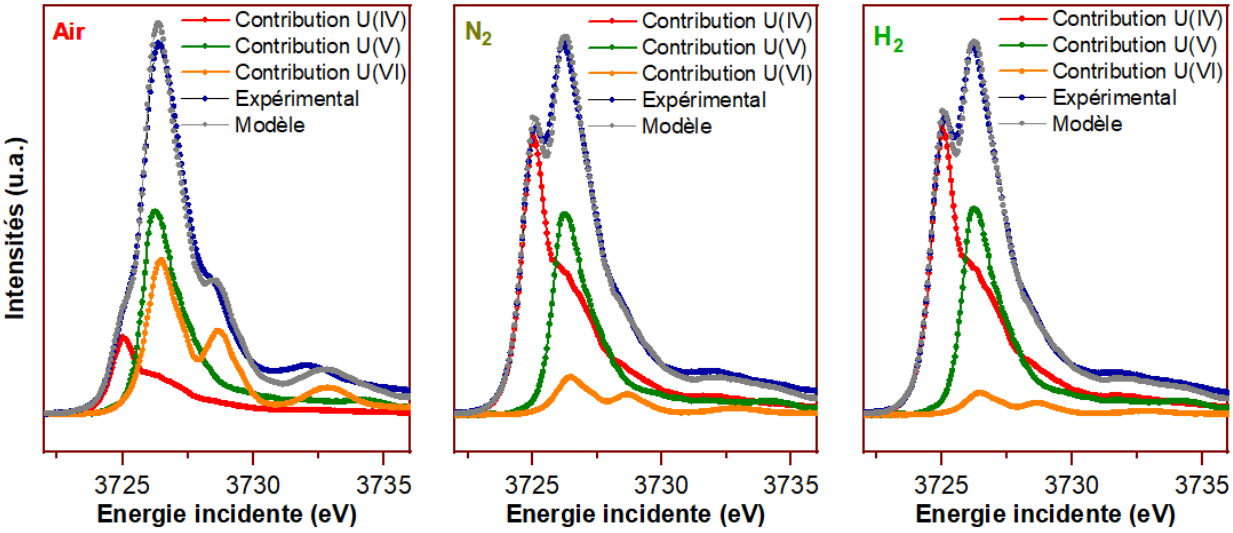


Figure 135 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES collectés sur les poudres P-U-Gly-ϕ1,7 selon l'atmosphère de synthèse

Tableau 30 : Contribution des différents degrés d'oxydation de l'uranium dans les poudres P-U-Gly-ϕ1,7 produits par SCS selon l'atmosphère de synthèse

	P-U-Gly-ϕ1,7-Air	**P-U-Gly-ϕ1,7-N_2**	**P-U-Gly-ϕ1,7-ArH_2**
Contribution U(IV)	18 ± 1	54 ± 1	55 ± 1
Contribution U(V)	46 ± 1	39 ± 1	41 ± 1
Contribution U(VI)	35 ± 1	7 ± 1	4 ± 1
O/M selon HERFD-XANES	2,59	2,27	2,34

Les résultats de déconvolution des spectres HERFD-XANES confirment les précédentes observations (**Tableau 30**). Sous air, le rapport O/M calculé correspond à un oxyde U_3O_8, ce qui ne correspond pas au diffractogramme des rayons X de la poudre (**Figure 133**). Ce phénomène a déjà été observé pour la poudre P-U-AC-ϕ1,0 (**Figure 116**). A contrario, le spectre de la poudre P-U-Gly-ϕ1,7-N_2 indique la formation d'un oxyde U_4O_9 ce qui est cohérent avec le diffractogramme des rayons X. La poudre P-U-Gly-ϕ1,7-ArH_2 présente des caractéristiques similaires à la poudre obtenue sous azote tandis que la DRX avait indiqué une meilleure réduction de l'uranium(VI) en uranium(IV) sous argon hydrogéné. Il apparaît donc une nouvelle fois que les résultats de spectroscopie HERFD-XANES indiquent une proportion d'uranium(V) et (VI) supérieure à la DRX.

Pour un mélange riche en combustible (ϕ = 2,2), les résultats sous air montrent l'obtention d'un oxyde U_3O_8 mal cristallisé, présentant d'importants résidus organiques. L'utilisation d'une atmosphère inerte (azote ou argon) a permis au contraire d'obtenir une phase cubique (**Figure 136**), ce qui indique un mécanisme de décomposition différent selon l'atmosphère.

Sous atmosphère inerte (azote ou argon), il est possible d'obtenir à première vue une phase cubique (**Figure 136**). Les paramètres de mailles calculés sont inférieurs au paramètre de maille théorique pour l'UO_2 [73] ce qui témoigne de la sur-stœchiométrie des oxydes obtenus. L'obtention d'un composé mal cristallisé entraîne un élargissement des pics visibles en DRX. En effet, les tailles de cristallites déterminées par affinement sont très faibles (<10 nm) (**Tableau 31**). Une forte teneur résiduelle en carbone organique est attendue sous atmosphère inerte, en particulier dans le cas de synthèses riches en combustible, comme il a été observé pour l'acide citrique (**Chapitre 1 - II.2)**), ce qui peut avoir un impact sur l'allure du diffractogramme.

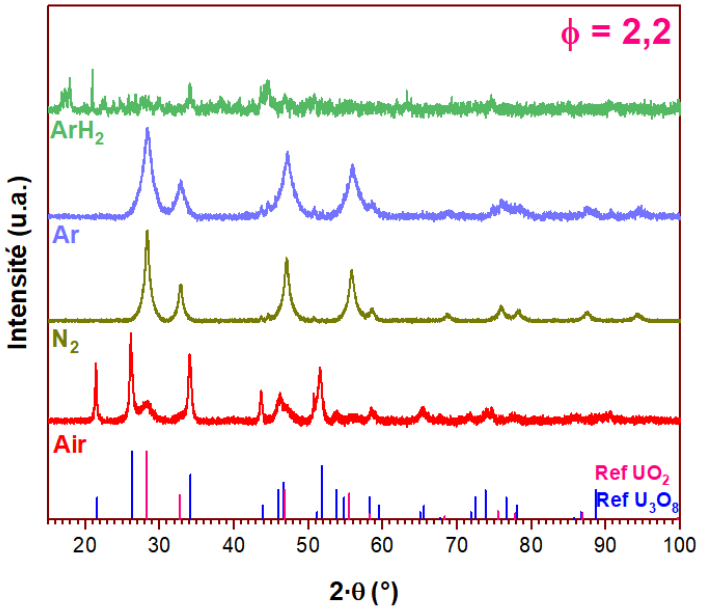


Figure 136 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-Gly-ϕ2,2 obtenues par SCS selon l'atmosphère

Tableau 31 : Données cristallographiques issus des affinements des diffractogrammes des poudres P-U-Gly-ϕ2,2 obtenues selon l'atmopshère

	P-U-Gly-ϕ2,2-Air	**P-U-Gly-ϕ2,2-N_2**	**P-U-Gly-ϕ2,2-ArH_2**
Structure	Orthorhombique Cmcm maj.	Cubique Fm-3m	Cubique Fm-3m
Paramètres de maille a, b, c (Å)	a = 7,0718(1) b = 11,4640(1) c = 8,2918(1)	a = 5,4670(1)	a = 5,4590(1)
Taille de cristallites (nm)	12 ± 1	6 ± 1	5 ± 1
Facteurs d'accord	χ^2 = 2,41 R_p =8,94 R_{wp} = 11,4	χ^2 = 2,92 R_p = 7,61 R_{wp} = 9,50	χ^2 = 3,26 R_p = 7,40 R_{wp} = 9,62

	R_{exp} = 7,34	R_{exp} = 5,56	R_{exp} = 5,33

- **Effet de l'atmosphère sur la teneur en carbone des poudres**

Les teneurs en carbone des poudres obtenues ont été mesurées et sont présentées en **Figure 137**. De manière générale, la teneur résiduelle en carbone augmente avec la richesse du mélange initiale pour chaque atmosphère étudiée. Les synthèses à richesse ϕ = 1,0 permettent d'éliminer la majorité du carbone initialement présent. Cependant, la richesse ϕ = 1,7 a également permis d'éliminer plus de 85% du carbone sous toutes les atmosphères. L'élimination du carbone sous air pour ϕ = 1,0 et ϕ = 1,7 est comparable.

Un mélange riche en combustible ne permet pas de minimiser les teneurs en carbone résiduel ce qui peut être expliqué par la présence de combustible en excès qui ne participe pas à la réaction et doit être dégradé de manière endothermique par la chaleur dégagée par la réaction de SCS. Cette dégradation est favorisée sous atmosphère oxydante, ce qui explique l'augmentation de la teneur en carbone avec l'augmentation du caractère réducteur de l'atmosphère (et donc la réduction de la pO_2). Les teneurs en carbone très importantes permettent également d'expliquer le caractère mal cristallisé observé sur certains diffractogrammes.

Les teneurs résiduelles en carbone sont minimales pour les combustions sous air où le dioxygène présent dans l'atmosphère permet d'oxyder les résidus de carbone dus à la dégradation du combustible.

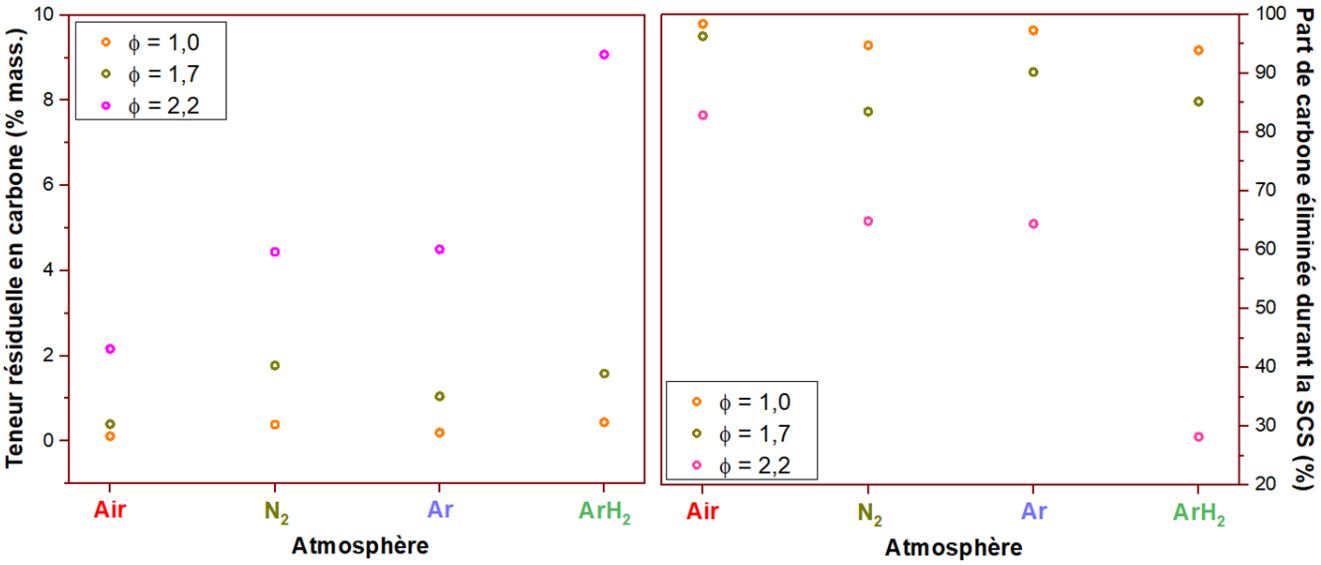


Figure 137 : Teneurs résiduelles en carbone des poudres P-U-Gly obtenues par SCS sous différentes atmosphères à richesse variable (à gauche), part du carbone initial éliminé pendant la SCS (%) (à droite)

- **Effet de l'atmosphère sur la morphologie des poudres**

Les clichés MEB des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 obtenues sous air et sous azote montrent des morphologies similaires (**Figure 138**). Le matériau obtenu semble être très expansé. Il présente une porosité résultant du relâchement de gaz durant la combustion. De plus, la surface spécifique des poudres est également similaire (**Figure 140**).

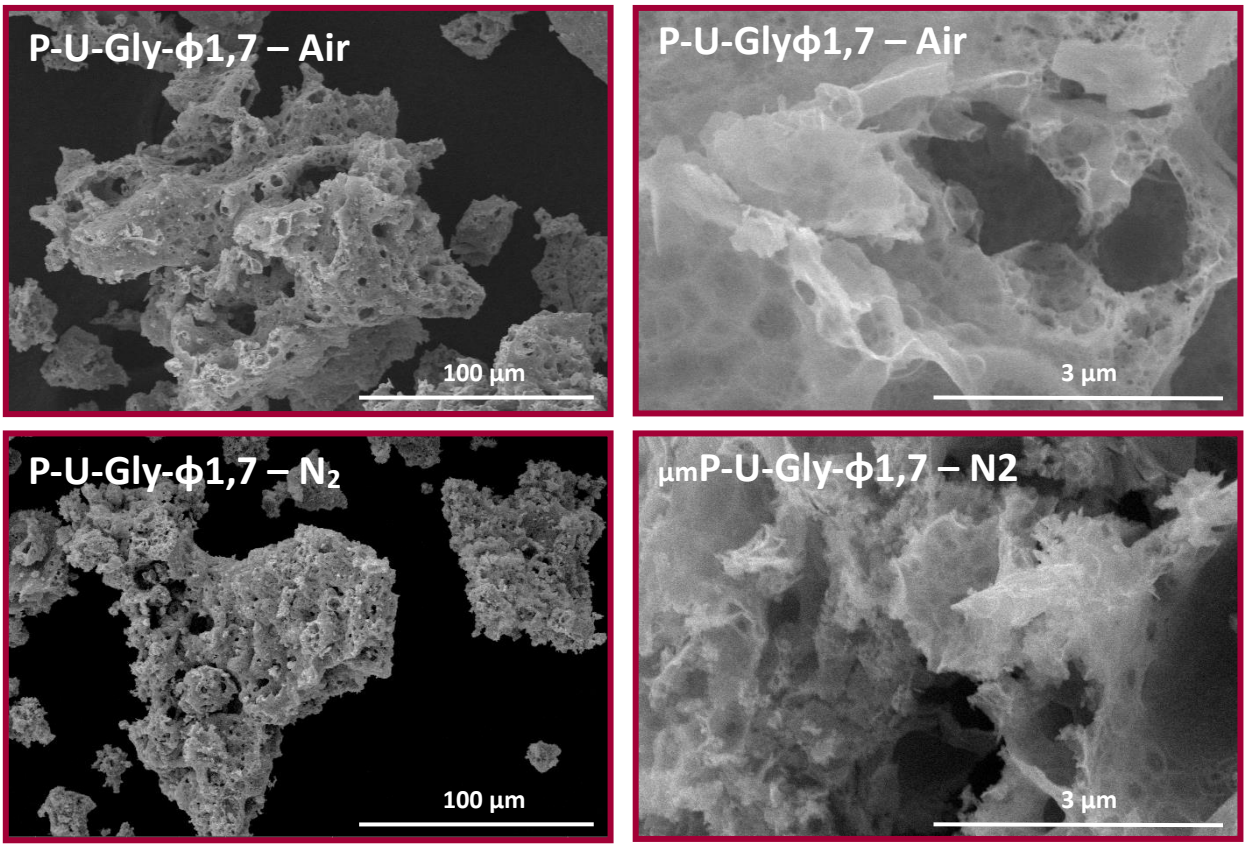


Figure 138: Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-U-Gly-ϕ1,7-Air et P-U-Gly-ϕ1,7-N_2

De la même manière, les clichés montrent que les poudres P-U-ϕ2,2 présentent une morphologie et une surface spécifique comparable quelle que soit l'atmosphère employée (**Figure 139** et **Figure 140**). Les poudres présentent une morphologie constituée de bulles de plusieurs micromètres de diamètres (**Figure 139**).

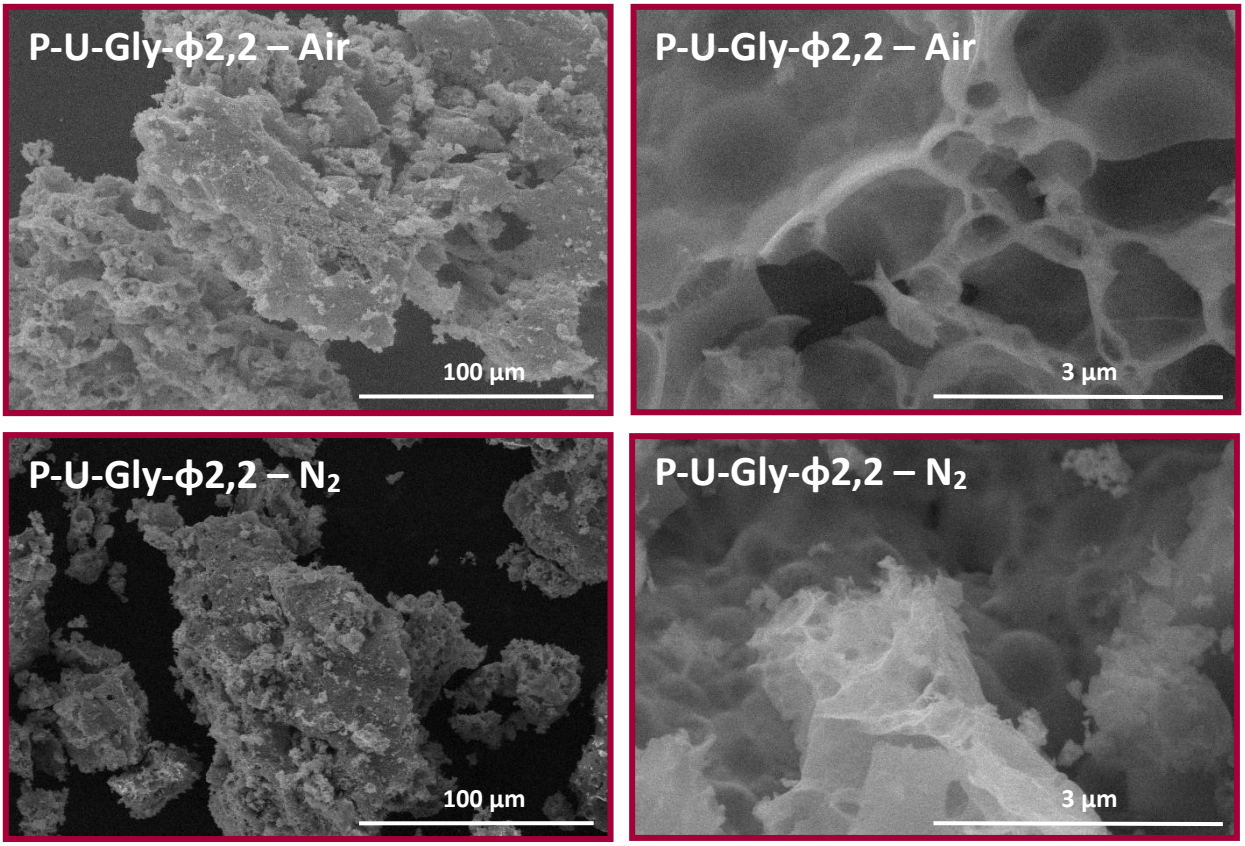


Figure 139 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-U-Gly-ϕ2,2-Air et P-U-Gly-ϕ2,2-N_2

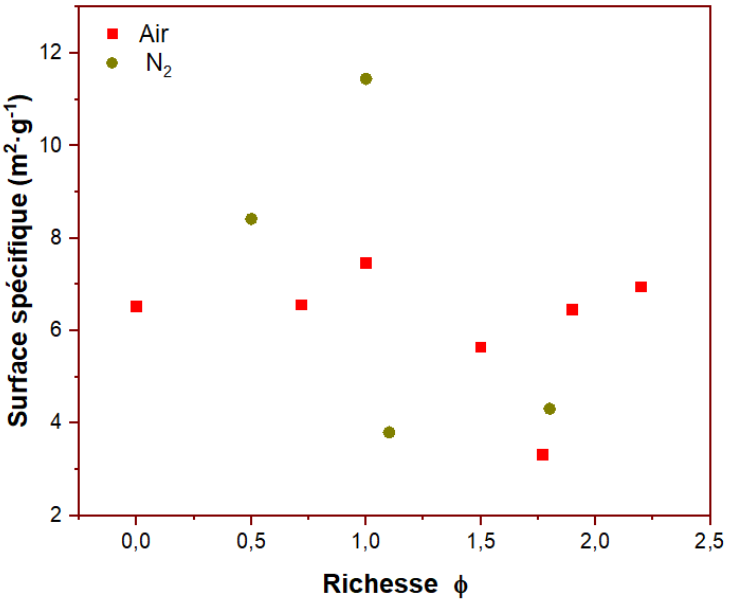


Figure 140 : Surface spécifique des poudres P-U-Gly à richesse variable obtenues par SCS sous air et sous N_2 en four tubulaire à 300 °C

Conclusion sur l'effet de l'atmosphère

Le cas de la glycine est différent de celui de l'acide citrique. Il apparaît qu'il existe une richesse optimale pour la réduction de l'uranium (ϕ = 1,7) sous air. Il a été vérifié que la réduction de l'uranium est favorisée à richesse 1,7 pour toutes les atmosphères étudiées dans ce travail, mais cette richesse ne correspond pas aux conditions stœchiométriques selon S.R. Jain [66]. Une phase cubique est obtenue sous azote, argon et argon hydrogéné.

A richesse 1,0, on observe une évolution de la proportion d'uranium(IV) dans la structure et donc une augmentation de la part d'une phase cubique de type UO_{2+x} dans la poudre d'oxyde U_3O_8 obtenue sous air. Les teneurs en carbone sont les plus faibles sous toutes les atmosphères à richesse 1, y compris sous atmosphère réductrice.

Comme dans le cas de l'acide citrique, le caractère réducteur ou oxydant de l'atmosphère a une forte influence sur la cristallinité et les résidus organiques des produits. Les teneurs minimales sont obtenues sous air, soit une atmosphère pouvant oxyder le combustible lors de la montée en température. L'utilisation d'un mélange trop riche en combustible (ϕ = 2,2) est également déconseillée dans le cas de la glycine puisqu'il entraîne la formation d'un matériau compact dont la teneur en impuretés est très élevée, en particulier lors d'une synthèse en conditions inertes ou réductrices.

II. 4. C) Stabilité du procédé en conditions industrielles

Comme dans le cas de l'acide citrique, il est nécessaire de prendre en compte un effet de l'acidité initiale de la solution de manière à se placer dans des conditions représentatives d'un procédé industriel. Une série de synthèses a donc été menée en solution acide à 1,9 M en faisant varier la richesse ϕ afin d'observer l'effet de l'acidité sur l'apport nécessaire en glycine. Les poudres obtenues à l'issue du traitement thermique en four présentent des couleurs très différentes selon la richesse (**Figure 141**).

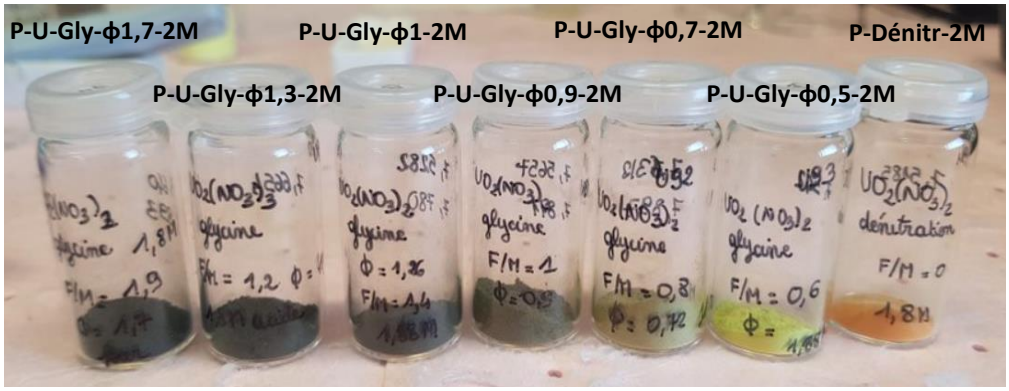


Figure 141 : Photographies des poudres P-U-Gly-2M obtenues par SCS en four tubulaire sous air (Gly/U augmentant de droite à gauche)

Tout comme l'usage de l'acide citrique, les diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-Gly-2M montrent qu'il est difficile d'obtenir une phase cubique sans présence d'U_3O_8 (**Figure 142**), ce qui témoigne d'une difficulté à réduire l'uranium(VI) en conditions acides. Seule la richesse 1,7 permet d'obtenir une phase cubique majoritaire. Il semble donc que l'apport minimal de glycine le plus favorable à la réduction soit le même que dans l'eau.

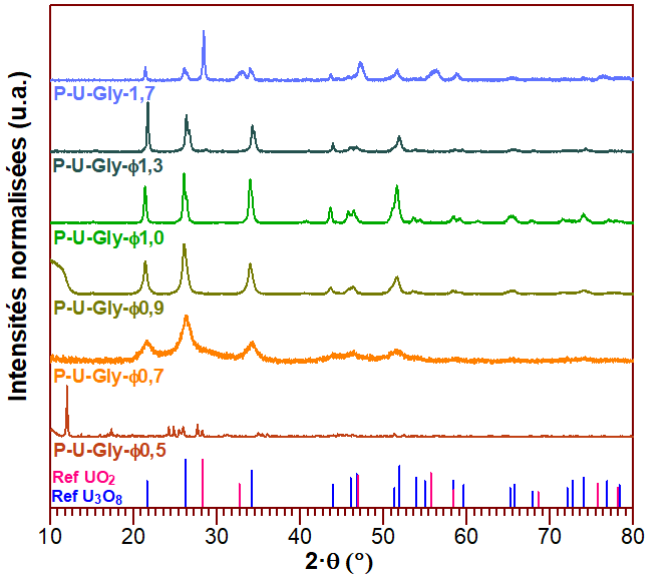


Figure 142 : Diffractogrammes des poudres obtenues par SCS avec la glycine en four tubulaire sous air en conditions acides (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089)

Le spectre HERFD-XANES de cet oxyde a été comparé avec l'oxyde le plus réduit obtenu dans l'eau (**Figure 143**). Le spectre de l'oxyde P-U-Gly-ϕ1,7-2M présente une bande large correspondant à une contribution d'uranium(V) et (VI). Il ne présente pas d'épaulement pouvant indiquer la présence d'uranium(IV). Comme dans le cas P-U-Gly-ϕ1,7-H_2O, le ratio O/M calculé semble surestimé par rapport aux résultats de la DRX. Ici, le ratio O/M ainsi que la forme du signal HERFD-XANES indiquent l'obtention d'un oxyde de type U_3O_8 tandis que le diffractogramme des rayons X indique la formation d'une phase cubique majoritaire accompagné d'une fraction d'U_3O_8.

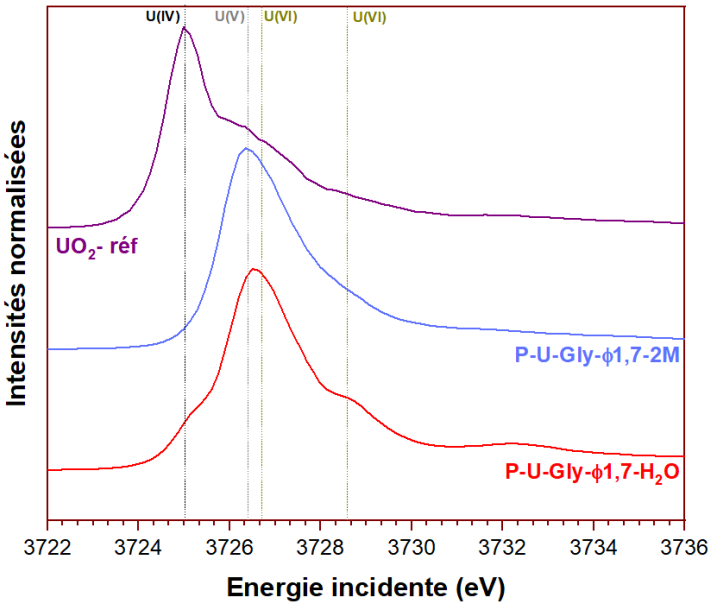


Figure 143: Spectres HERFD-XANES des oxydes P-U-Gly-ϕ1,7-H_2O et P-U-Gly-ϕ1,7-2M obtenus par SCS

Tableau 32 : Contribution des différents degrés d'oxydation de l'uranium dans les oxydes P-U-Gly-ϕ1,7-H_2O et P-U-Gly-ϕ1,7-2M obtenus par SCS

	P-U-Gly-ϕ1,7-H_2O	**P-U-Gly-ϕ1,7-2M**
Contribution U(IV)	18 ± 1	2 ± 1
Contribution U(V)	46 ± 1	66 ± 1
Contribution U(VI)	35 ± 1	32 ± 1
Ratio O/M HERFD-XANES	2,59	2,69

La teneur résiduelle en carbone est présentée en **Figure 144**. Un minium est observé autour des richesses 1,1 et 1,3. Ceci confirme que dans le cas de la glycine, l'apport optimal en glycine pour la combustion est différent de l'apport optimale pour la réduction de l'uranium.

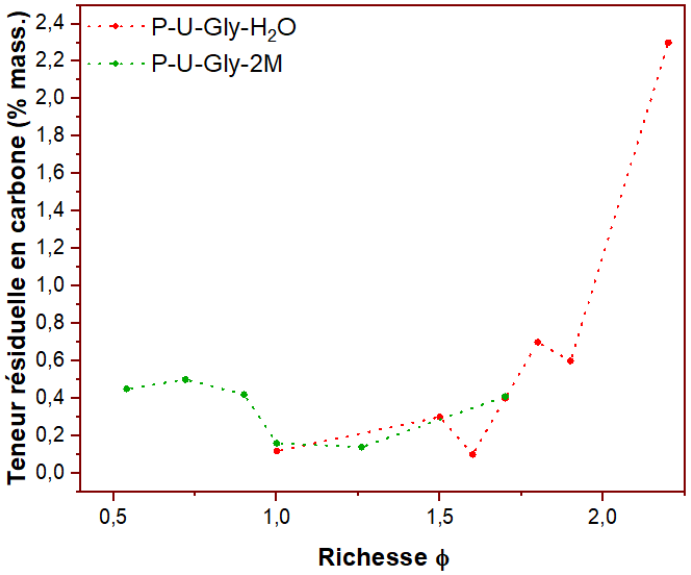


Figure 144 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-U-Gly-HNO_3 obtenues en four tubulaire à acidité 2M

La prise en compte des standards du procédé PUREX entraîne des difficultés à réduire l'uranium(VI) et donc il a été impossible d'obtenir directement une phase cubique par SCS. La richesse ϕ = 1,7 est sélectionnée comme étant optimale pour la réduction de l'uranium dans les conditions acides employées. Celle-ci doit être prise en compte lors des synthèses d'oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ qui devront se dérouler dans des conditions acides (1,9 M).

II.5) Comparaison des oxydes obtenus sous air en conditions optimales

Au vu des résultats obtenus, les richesses $\phi = 1,0$ pour l'acide citrique et $\phi = 1,7$ pour la glycine ont été choisies comme conditions de références pour la synthèse d'oxydes d'uranium sous air pour préparer des oxydes de type U_3O_{7-x}. Les données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes de rayons X sont présentées en **Tableau 33**.

Tableau 33 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres P-U-AC-ϕ1,0 et P-U-Glyϕ1,7

	P-U-AC-ϕ1,0	**P-U-Glyϕ1,7**
Paramètres de maille a, c (Å)	a = 5,4107(1) c = 5,5119(1)	a = 5,4144(1) c = 5,5090(1)
Ratio c/a	1,019	1,017
Taille de cristallites (nm)	51 ± 1	73 ± 1
Facteurs d'accord	$\chi^2 = 2,43$ $R_p = 9,98$ $R_{wp} = 12,6$ $R_{exp} = 8,08$	$\chi^2 = 3,16$ $R_p = 9,28$ $R_{wp} = 13,50$ $R_{exp} = 4,27$

Le ratio c/a dans une phase tétragonale est caractéristique de la distorsion tétragonale due à l'incorporation d'oxygène sur-stœchiométriques dans une maille cubique. Dans le cas des oxydes synthétisés sous air à richesse optimale, il apparaît que le ratio c/a est inférieur au ratio c/a théorique d'un oxyde U_3O_7 [159]. Les oxydes obtenus peuvent être considérés comme une maille cubique ayant incorporé une part d'uranium(V) causant une distorsion de la maille dans une direction. Selon les caractéristiques cristallographiques, l'oxyde obtenu avec la glycine présenterait une quantité inférieure d'uranium(V) à celle de l'oxyde obtenu avec l'acide citrique.

Afin de caractériser plus précisément la présence d'uranium(V) au sein de la maille cristalline, des analyses de DRS ont été menées sur les deux échantillons correspondants. Les spectres correspondants sont présentés en **Figure 145**. Les spectres présentés ne montrent pas d'évidence de la présence d'uranium(IV) présent dans la maille, caractérisé par deux pics d'absorption à 355 et 430 nm [163]. Les deux spectres présentent un pic à 1560 nm, caractéristique de l'uranium(V) en position octaédrique. La présence d'uranium(V) $5f_1$ en coordinence 6 n'est pas observée ici, elle est caractérisée par un pic d'absorption à 1440 nm visible par exemple dans un oxyde β-U_3O_8 [164].

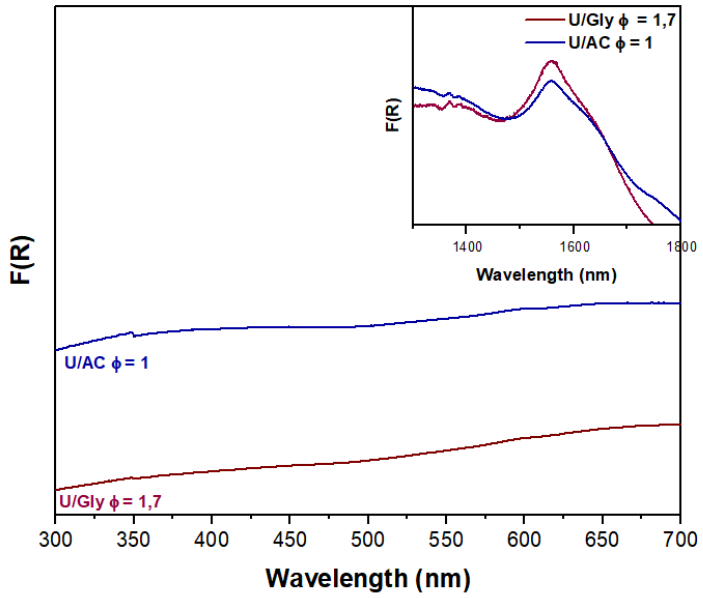


Figure 145 : Spectres DRS des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 et P-U-AC-ϕ1,0 obtenues sous air en four tubulaire

Conclusion sur la synthèse d'oxydes d'uranium par SCS

La synthèse d'oxyde d'uranium par SCS a été étudiée avec deux combustibles : la glycine et l'acide citrique. Cette étude montre une différence entre l'usage de ces deux combustibles. En premier lieu, il apparaît qu'à richesse ϕ = 1,0, il est possible d'obtenir un oxyde cubique ayant subi une légère distorsion tétragonale liée à une sur-oxydation avec l'acide citrique. L'usage de cette richesse permet également de minimiser la teneur résiduelle en carbone de la poudre finale. On peut penser que la température atteinte par la combustion est maximale dans ce cas, ce qui crée des conditions réductrices. Dans le cas de la glycine, la richesse ϕ = 1,7 a permis d'obtenir un oxyde aux caractéristiques similaires.

Différentes atmosphères de synthèse ont été testées et les poudres finales ont été caractérisées. L'obtention d'oxydes d'uranium montre qu'il est possible de déclencher l'ignition y compris sous des atmosphères ne contenant pas de dioxygène. Il est nécessaire de contrôler la richesse du mélange afin de ne pas nécessiter un recours à une source externe de dioxygène comme comburant. Des oxydes cubiques, très légèrement sur-stœchiométriques ont pu être obtenus (UO_{2+x} avec $x < 0,07$) avec la glycine et l'acide citrique sous argon et sous argon hydrogéné. Cependant, les produits obtenus présente une teneur importante en résidus organiques. Une étude des solutions initiales et des gels avant le déclenchement de l'ignition a été menée afin de comprendre les différences observées dans les poudres finales. Les méthodes employées n'ont pas révélé la présence d'un éventuel complexe entre le nitrate d'uranyle et l'acide citrique dans les solutions initiales. En revanche, les études menées sur le gel après la déshydratation indiquent la complexation de l'uranyle par l'acide citrique ainsi qu'un effet réducteur de l'ajout d'acide citrique sur l'uranium(VI). Dans le cas de la glycine, l'étude des solutions a montré la formation de complexe impliquant le nitrate d'uranyle et la glycine directement en solution.

De plus, des synthèses ont également été réalisées dans des conditions représentatives des futures synthèses $(U,Pu)O_2$ en ajustant l'acidité de la solution initiale. La caractérisation des poudres finales montre une difficulté à réduire l'uranium(VI) en uranium(IV). Une attention particulière doit donc être portée à la quantité de combustible pour les synthèses d'oxydes mixtes. La richesse optimale pour la conversion de l'uranium dans une solution acide doit donc être ajustée à $\phi = 0,9$ pour l'acide citrique, tandis que la richesse 1,7 est conservée pour la glycine.

CHAPITRE V : Etude de la Synthèse par Combustion en Solution d'oxyde de plutonium à partir de plutonium(IV)

Une seule synthèse d'oxyde de plutonium par SCS est reportée dans la littérature [39]. Celle-ci a été réalisée sur plaque chauffante, grâce à la glycine pour une richesse fixée à 1,0. Aucune étude paramétrique n'a été menée afin de vérifier la richesse optimale du mélange. Dans cette partie, la synthèse d'oxyde de plutonium par SCS a été étudiée avec la glycine et l'acide citrique dans l'optique de déterminer les conditions optimales de synthèse. De plus, des études spectroscopiques sur les solutions initiales, les gels et les oxydes finaux ont été menées afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la SCS. L'effet de l'atmosphère a été étudié.

I) Etude des solutions initiales : étude de l'influence du combustible et de la richesse

I.1) Solutions Pu(IV)/Acide citrique

Les interactions entre le nitrate de plutonium et l'acide citrique ont été étudiées en milieu nitrique à $[HNO_3]$ = 1,9 mol·L^{-1} par spectroscopie UV-visible (**Figure 146**). Les spectres mettent en évidence les bandes caractéristiques du plutonium(IV) en solution nitrique [72] et ne révèlent donc pas d'effet réducteur significatif de l'ajout de l'acide citrique dans la solution. L'ajout d'acide citrique entraîne une diminution de l'absorption de la bande principale du plutonium(IV) située à 478 nm, ainsi que de la bande située à 854 nm. En revanche, l'intensité des bandes d'absorption situées à 660, 706 et 854 nm semble augmenter suite à l'ajout d'acide citrique. Ces bandes subissent également un effet bathochrome[2], contrairement aux deux bandes précédemment citées. Cette différence de comportement des bandes d'absorption du plutonium(IV) en solution permet de mettre en évidence un effet de complexation du plutonium par l'acide citrique.

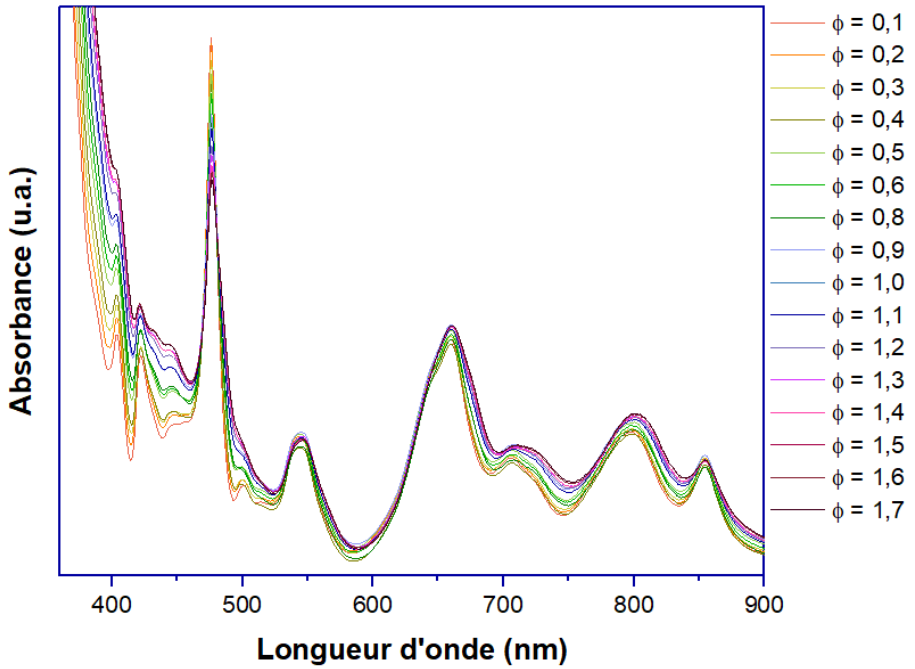


Figure 146 : Spectres d'absorption UV-visible des solutions S-Pu-AC, [Pu] = 0,2 mol·L^{-1}

[2] Déplacement vers les grandes longueurs d'onde

Les spectres IR des solutions initiales S-Pu-AC présentées en **Figure 147** mettent en évidence deux bandes d'absorption principales dans le domaine 2000-1000 cm^{-1}, situées à 1330 et 1630 cm^{-1} environ. Celles-ci sont caractéristiques des nitrates. Sur le spectre IR de l'acide citrique en solution, on peut observer trois bandes principales caractéristiques situées à environ 1200 cm^{-1}, 1400 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} correspondant respectivement aux liaisons R-COOH, R-COO- et C=O des fonctions carboxyliques. Ces bandes sont également observées sur les spectres des solutions S-Pu-AC aux richesses élevées et sont mises en évidence par les zones grisées.

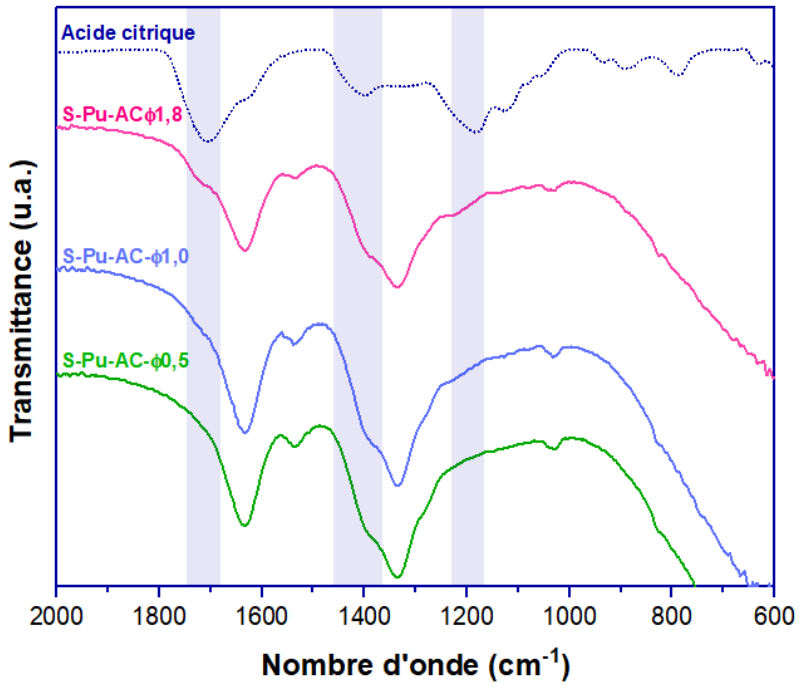


Figure 147 : Spectres IR des solutions S-Pu-AC-ϕ0,5, S-Pu-AC-ϕ1,0 et S-Pu-AC-ϕ1,8 [Pu] = 0,2 mol·L^{-1}

L'examen des solutions avant l'étape de déshydratation ne semble donc pas montrer d'effet de l'ajout d'acide citrique sur le degré d'oxydation du plutonium(IV) mais une complexation dans les conditions étudiées.

I.2) Gels Pu(IV)/Acide citrique

Les solutions initiales ont été soumises à 1 h de déshydratation sur plaque chauffante à 120 °C, ce qui a entraîné un changement de couleur de la solution. Le gel obtenu par déshydratation de la solution initiale sans combustible présente une couleur verte en fin de déshydratation (**Figure 148**). Ceci pourrait indiquer la formation d'hexanitrate de plutonium(IV) dont l'existence est reportée en condition acides ([HNO_3] > 8M [165], [166]), ce qui est cohérent avec l'étape de déshydratation qui a contribué à concentrer les nitrates. Les couleurs des solutions contenant de l'acide citrique varient du vert pour le gel G-Pu(IV), soit une richesse 0, à marron pour les gels G-Pu-AC. La couleur de la solution S-Pu-AC-ϕ1,8 se rapproche de la couleur de la solution initiale de Pu(IV) en milieu nitrique, ce qui pourrait révéler un phénomène de complexation du

Pu par l'acide citrique dans le gel ou un effet tampon de l'ajout des citrates qui empêcherait la formation de l'hexanitrate de plutonium.

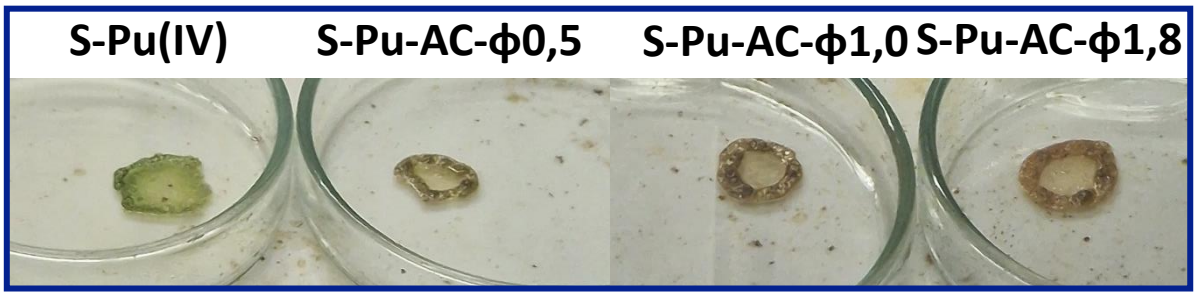


Figure 148 : Couleurs des gels G-Pu-AC obtenus sur plaque chauffante à 120°C durant 1h

Les mesures d'absorption UV-visible des gels G-Pu-AC obtenus ont été réalisés et sont présentés en **Figure 149**. Le spectre d'absorption UV-visible de la solution de nitrate de plutonium(IV) (S-Pu(IV)) présente des bandes caractéristiques du Pu(IV) à 478, 544 et 660 nm.) qui disparaissent après déshydratation au profit de deux bandes à 810 et 832 nm caractéristiques du Pu(VI) [72]. D'autres bandes d'absorption du Pu(VI) sont visibles à 504 et 623 nm [72]. Il apparaît donc qu'en l'absence de combustible, le traitement thermique de déshydratation oxyde partiellement le Pu(IV) en Pu(VI). Les conditions de mesure ne permettant pas d'analyse quantitative et coefficient d'extinction molaire du Pu(VI) étant très important par rapport à celui du Pu(IV), il est difficile d'évaluer le rapport Pu(VI)/Pu(IV), il est donc supposé qu'il subsiste un mélange de degrés d'oxydation (IV) et (VI) dans le gel.

Les spectres des gels contenant de l'acide citrique ne présentent pas les bandes caractéristiques du Pu(VI) ce qui indique que l'ajout d'acide citrique, même à richesse 0,5 préserve le plutonium(IV) d'une oxydation, à minima partielle, durant le premier traitement thermique à 120 °C. A richesse élevée, le spectre de la solution S-Pu-AC-ϕ1,8 présente la bande principale d'absorption du Pu(IV) à 478 nm. Après déshydration, cette bande semble subir un effet bathochrome et hypochrome. On note également l'apparition d'un autre pic à 450 nm. Celui-ci peut être observé dans deux cas : lorsque le plutonium(IV) est complexé par un ligand organique [167] ou lors de la formation de complexes de nitrate de Pu(IV) due à l'augmentation de l'acidité de la solution [165], [168]. Dans ce dernier cas, la bande d'absorption du Pu(IV) située à 660 nm subit un dédoublement qui conduit à trois bandes visibles entre 600 et 700 nm. Les spectres des gels G-Pu-AC présentés ici ne semblent pas révéler la présence de ces bandes, ce qui indiquerait plutôt une complexation par l'acide citrique.

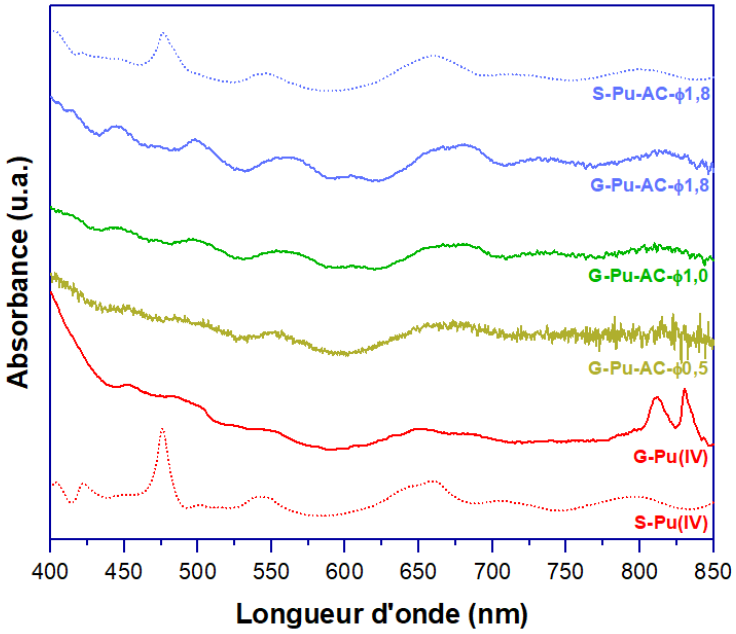


Figure 149 : Spectres UV-visible des gels G-Pu-AC obtenus sur plaque chauffante à 120 °C durant 1 h

Les spectres HERFD-XANES des gels ont été collectés afin de confirmer le degré d'oxydation du plutonium après la déshydratation. Les spectres présentés en **Figure 150** montrent la contribution principale du plutonium(IV) mais également une contribution croissante du plutonium(III) mise en évidence par l'épaulement à 3969 eV au fur et à mesure de l'ajout d'acide citrique dans le gel. Il a été vérifié qu'il ne s'agit pas d'une réduction induite par le faisceau X en récoltant plusieurs spectres successifs sur la même zone, afin de vérifier l'absence d'évolution. Après déconvolution des signaux (**Figure 151**), il apparaît que la proportion de plutonium(III) dans les gels obtenus par déshydratation augmente de 5 à 38% entre les spectres à richesse 0,5 et 1,8 (**Tableau 34**).

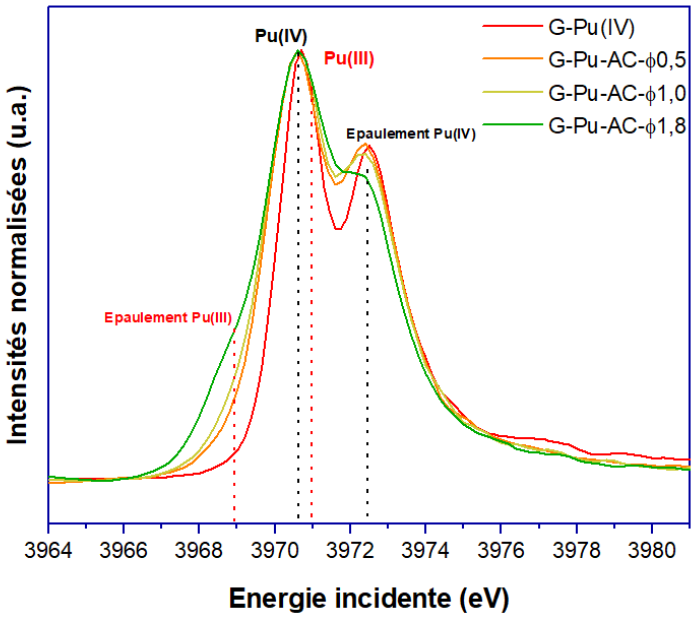


Figure 150 : Spectres HERFD-XANES des gels G-Pu-AC obtenus sur plaque chauffante à 120 °C durant 1 h

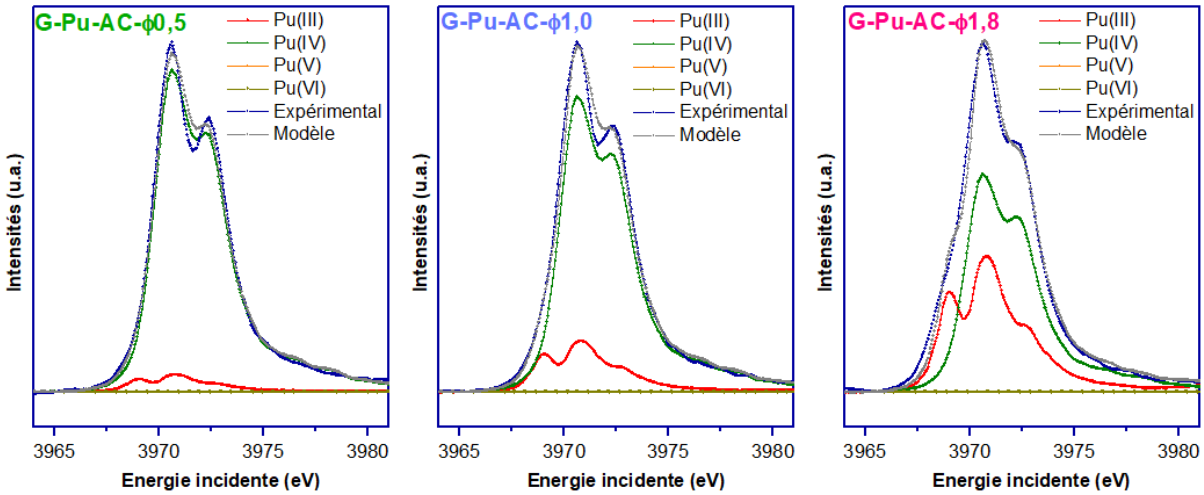


Figure 151 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES des gels G-Pu-AC obtenus sur plaque chauffante à 120 °C durant 1 h

Tableau 34 : Contributions des différents degrés d'oxydation du plutonium dans les gels des gels G-Pu-AC obtenus sur plaque chauffante à 120 °C durant 1 h

Gel	Contribution Pu(III)	Contribution Pu(IV)	Contribution Pu(V)	Contribution Pu(VI)
G-Pu-AC-ϕ0	3 ± 1 %	97 ± 1 %	0 ± 1 %	0 ± 1 %
G-Pu-AC-ϕ0,5	5 ± 1 %	95 ± 1 %	0 ± 1 %	0 ± 1 %
G-Pu-AC-ϕ1,0	15 ± 1 %	85 ± 1 %	0 ± 1 %	0 ± 1 %
G-Pu-AC-ϕ1,8	38 ± 1 %	62 ± 1 %	0 ± 1 %	0 ± 1 %

Les spectres IR des gels (**Figure 152**) montrent un décalage vers les bas nombres d'onde des bandes caractéristiques des nitrates visibles sur les spectres des solutions S-Pu-AC, ce qui témoigne d'un changement dans la complexation du plutonium par les nitrates. De même, les bandes d'absorption de l'acide citrique apparaissent sur les spectres à partir de la richesse 1,0 et sont clairement définies sur le spectre à richesse 1,8.

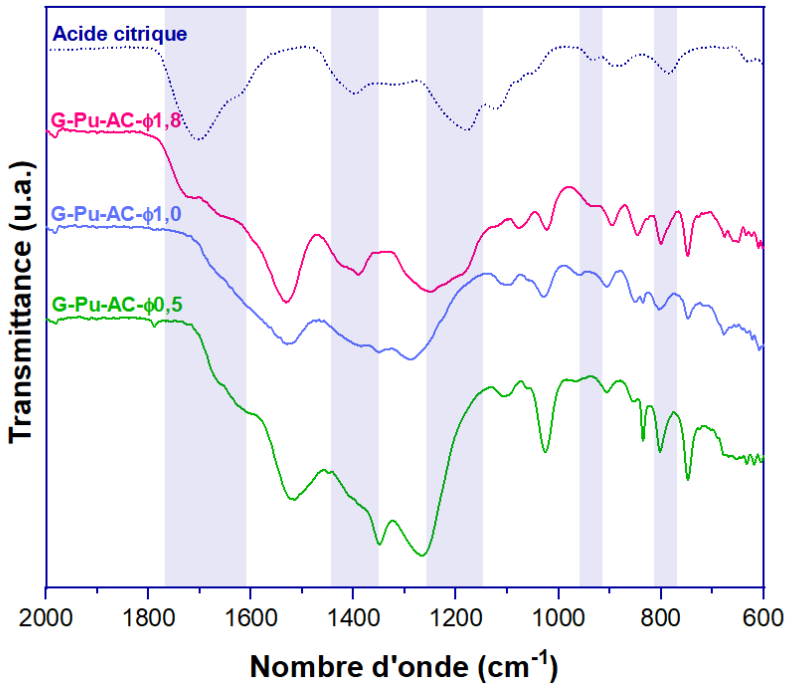


Figure 152 : Spectres IR des gels G-Pu-AC obtenus sur plaque chauffante à 120°C durant 1h

En conclusion, ces résultats montrent que l'acide citrique joue le rôle d'un réducteur sur le plutonium(IV) qui n'avait pas été observé lors des analyses en solution ni sur le gel. Celui-ci est donc favorisé par la concentration de la solution, le chauffage du milieu ou un effet combiné. Il apparaît donc qu'avant l'ignition, le gel ne contient plus seulement du nitrate de plutonium $Pu(NO_3)_2^{2+}$ mais d'autres espèces formées avec les nitrates à acidité plus élevée ou complexées par de l'acide citrique, ce qui expliquerait la protection du Pu(IV) vis-à-vis de l'oxydation et sa réduction partielle du plutonium(IV) en plutonium(III) observée.

I.3) Solutions Pu(IV)/Glycine

Dans la continuité de l'étude, la glycine a été étudiée comme combustible pour la conversion du nitrate de plutonium(IV) en oxyde.

Les spectres UV des solutions contenant du nitrate de plutonium et de la glycine à richesse variable montrent, de manière similaire à l'acide citrique, un effet hypochrome de l'ajout de glycine sur la bande principale d'absorption du plutonium(IV) situé à 478 nm, ainsi que sur la bande située à 854 nm (**Figure 153**). Celui-ci peut être dû à un effet de la dilution suite à la diminution de la fraction volumique de plutonium dans la solution par ajout de glycine. Les spectres ne mettent en évidence aucun autre effet de la glycine tel que sur le degré d'oxydation

du plutonium puisque les spectres ne mettent pas en évidence de bandes caractéristiques du plutonium(III) ou (VI) [72]. De plus, contrairement à l'acide citrique, on n'observe pas d'augmentation de l'absorbance aux basses longueurs d'onde qui puisse être associée à la formation d'hydroxydes.

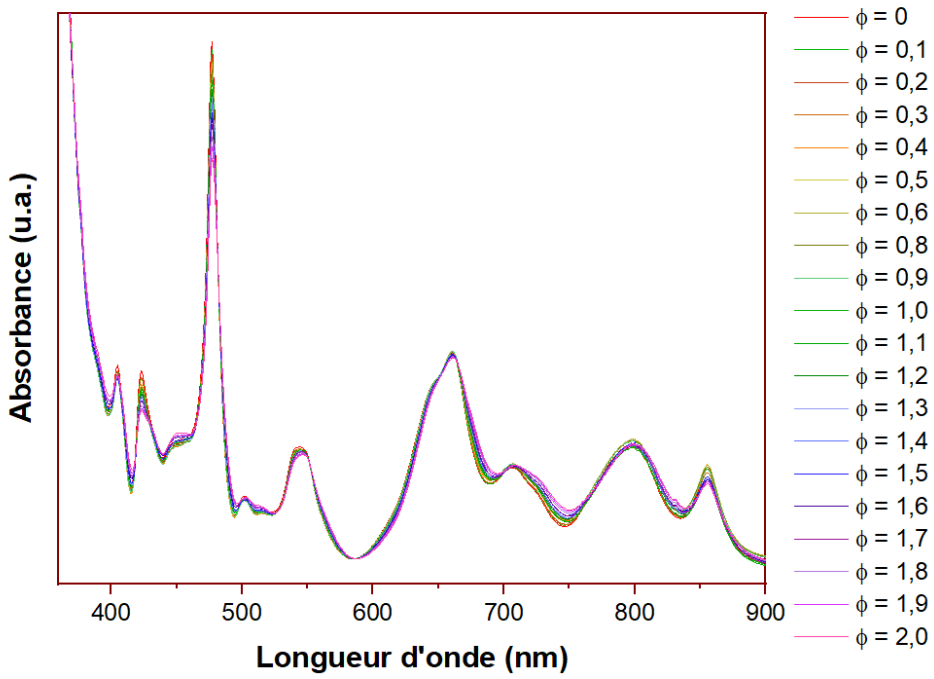


Figure 153 : Spectres d'absorption UV-visible des solutions S-Pu-Gly, [Pu] = 0,2 mol·L^{-1}

Sur le même principe, les spectres IR des solutions S-Pu-Gly ont été collectés et sont présentés en **Figure 154**. Les zones en surbrillance mettent en évidence les différentes observées sur les spectres des poudres. Les bandes caractéristiques de la glycine situées à 1630, 1390, 1335 et 1150 cm^{-1} sont présents sur les spectres des solutions S-Pu-Gly et croissent avec l'augmentation de la richesse.

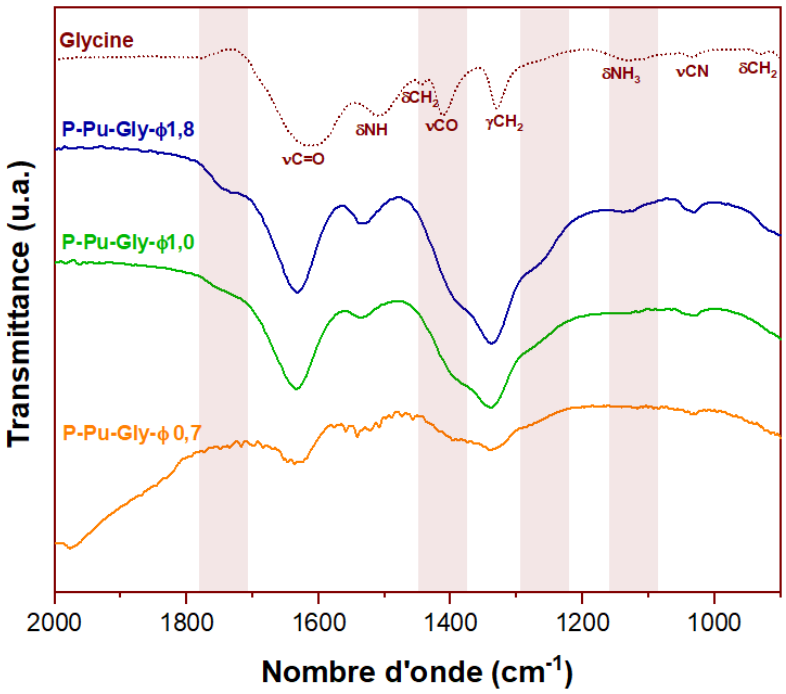


Figure 154 : Spectres IR des solutions S-Pu-Gly

I.4) Gels Pu(IV)/Glycine

Les gels préparés par déshydratation présentent tous la couleur verte du gel obtenu sans ajout de combustible, quel que soit l'apport de glycine dans la solution initiale, contrairement aux gels contenant de l'acide citrique.

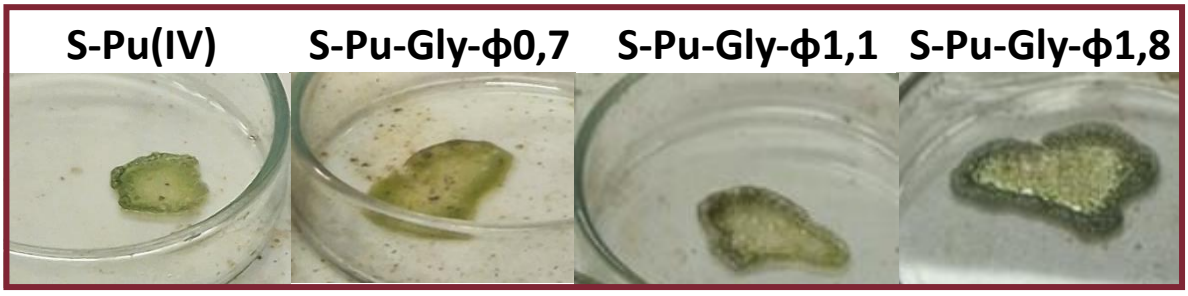


Figure 155 : Couleurs des gels obtenus sur plaque après déshydratation des solutions initiales contenant de la glycine à 120°C durant 1h

Après la déshydratation, les spectres UV des gels (**Figure 156**) ne mettent pas en évidence une éventuelle oxydation du plutonium(IV) en plutonium(VI) puisqu'on n'observe pas l'apparition des pics caractéristiques du plutonium(VI) visibles sur le spectre du gel sans combustible) situés à 810 et 832 nm. Comme dans le cas de l'acide citrique, l'ajout de glycine semble empêcher l'oxydation du plutonium (IV) constatée pour le nitrate de Pu seul.

La bande observée sur les spectres des gels à 450 et 500 nm pourrait correspondre à la formation de complexes entre le Pu(IV) et les nitrates, due à l'augmentation de l'acidité de la

solution [165], [166], [168]. Elle pourrait être également le signe de la complexation du Pu(IV) par la glycine. Il est à noter que cette bande est plus intense dans le cas de la glycine. De plus, la bande principale du Pu(IV) situé à 478 nm sur les spectres des solutions S-Pu(IV) et S-Pu-Gly-ϕ1,8 subit un shift vers les hautes longueurs d'ondes à 490 nm puis 520 nm. De la même manière, la bande située à 500 nm sur la solution S-Pu(IV) est observée à 520 nm (G-Pu-Gly-ϕ0,7), 550 nm (G-Pu-Glyϕ1,0) puis 570 nm (G-Pu-Glyϕ1,8). Son intensité augmente également avec la richesse en glycine du mélange, contrairement à l'acide citrique. Ces phénomènes pourraient témoigner de la complexation du Pu(IV) par la glycine.

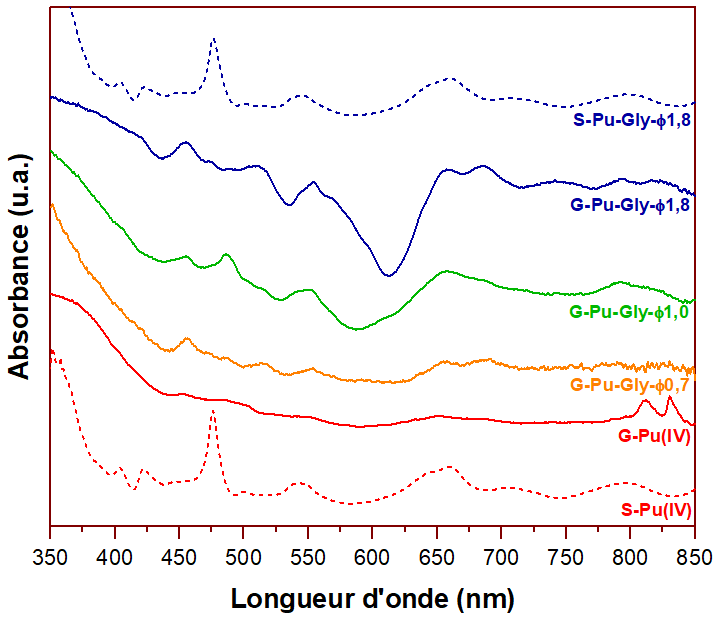


Figure 156 : Spectres UV-visible des gels G-Pu-Gly obtenus sur plaque après déshydratation des solutions initiales contenant de la glycine à 120°C durant 1h

Les gels obtenus par déshydration des solutions S-Pu-Gly étant très visqueux, il n'a pas été possible de réaliser d'analyses infrarouge sans risque de dégradation de l'équipement.

Les gels G-Pu-Gly ont pu être caractérisés par spectroscopie HERFD-XANES afin de confirmer le degré d'oxydation du plutonium dans les gels (**Figure 157**). Ceux-ci confirment que le plutonium est présent principalement au degré d'oxydation +IV dans les gels G-Pu-Gly (**Figure 158** et **Tableau 35**). Le spectre du gel G-Pu-Gly-1,8 montre néanmoins la présence de 10% de plutonium(III) environ. Cependant, une réduction progressive sous faisceau a été constatée pour cet échantillon ne permettant pas de trancher sur le fait que cette présence de Pu(III) soit induite par la mesure ou intrinsèque à l'échantillon.

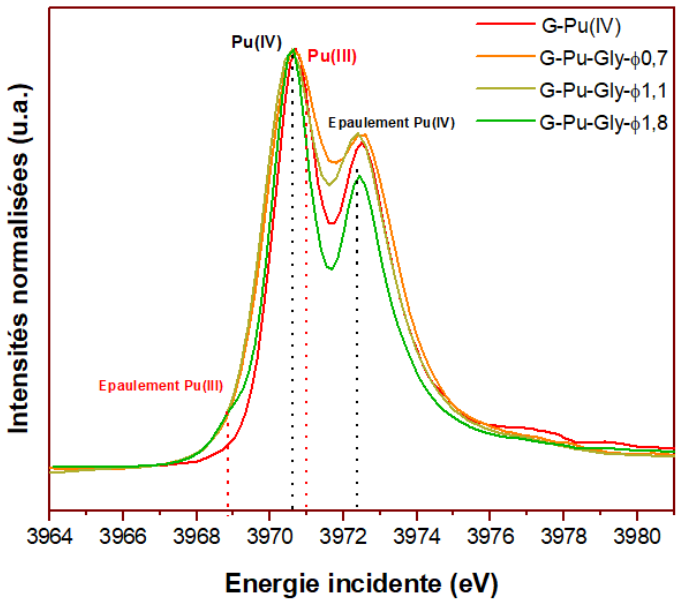


Figure 157 : Spectres HERFD-XANES des gels G-Pu-Gly obtenus par déshydration des solutions contenant de la glycine à 120°C pendant 1h

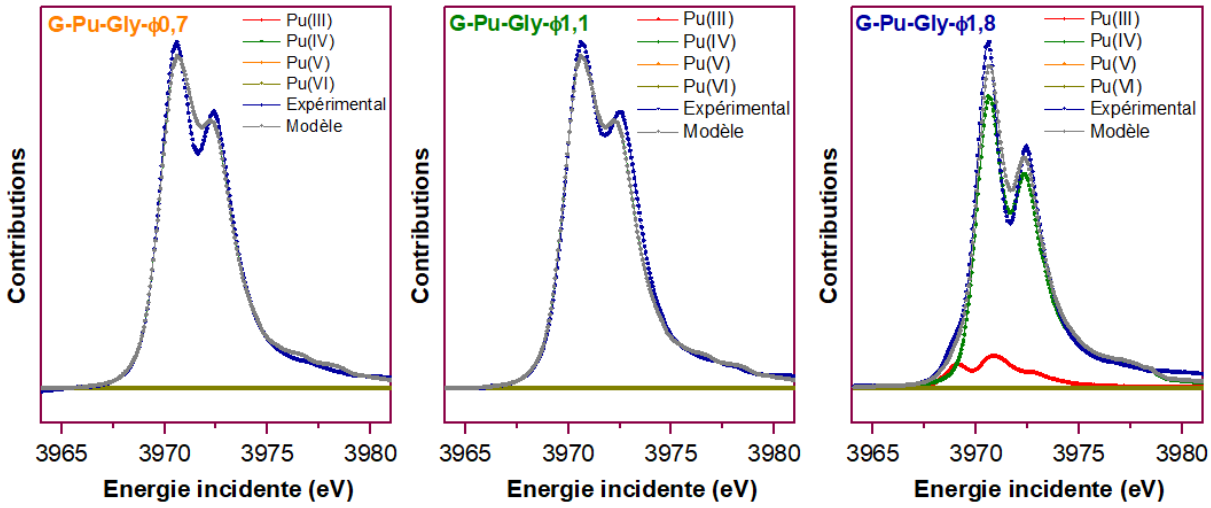


Figure 158 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES des gels G-Pu-Gly obtenus par déshydration des solutions contenant de la glycine à 120°C pendant 1h

Tableau 35 : Contributions des différents degrés d'oxydation du plutonium dans les gels G-Pu-Gly

Gel	Contribution Pu(III)	Contribution Pu(IV)	Contribution Pu(V)	Contribution Pu(VI)
G-Pu-Gly-ϕ0,7	0 %	100 %	0 %	0 %
G-Pu-Gly-ϕ1,1	0 %	100 %	0%	0%
G-Pu-Gly-ϕ1,8	10 ± 1%	90 ± 1%	0 %	0 %

En conclusion, contrairement au cas de l'acide citrique, l'ajout de la glycine dans la solution initiale n'a d'impact sur le degré d'oxydation du plutonium dans les solutions ou dans les gels, sauf à richesse importante (supérieure à 1,8). Les résultats semblent montrer que la concentration

du milieu lors de la formation du gel conduirait à l'obtention de complexes de Pu(IV) avec les nitrates et/ou la glycine en fonction de la richesse du mélange.

II) Etude de la SCS d'oxydes de plutonium

II.1) Dénitration thermique, cas $\phi = 0$

La dénitration thermique du nitrate de plutonium a été réalisée en suivant le même protocole que les synthèses par combustion (**Chapitre 2 - III. 1. C)**). Le diffractogramme de la poudre obtenue, présenté en **Figure 159**, met en évidence la formation d'un oxyde de plutonium $PuO_{2\pm x}$. Ceci est en accord avec les mécanismes de dénitration thermique du nitrate de plutonium évoqués dans le **Chapitre 1**. L'aspect du diffractogramme semble indiquer que l'oxyde est mal cristallisé. Le diffractogramme a été affiné selon une structure Fm-3m (**Tableau 36**). Le paramètre de maille obtenu (a = 5,4009(1) Å) est légèrement supérieur à la valeur théorique reportée pour PuO_2 (a = 5,396 Å [148]).

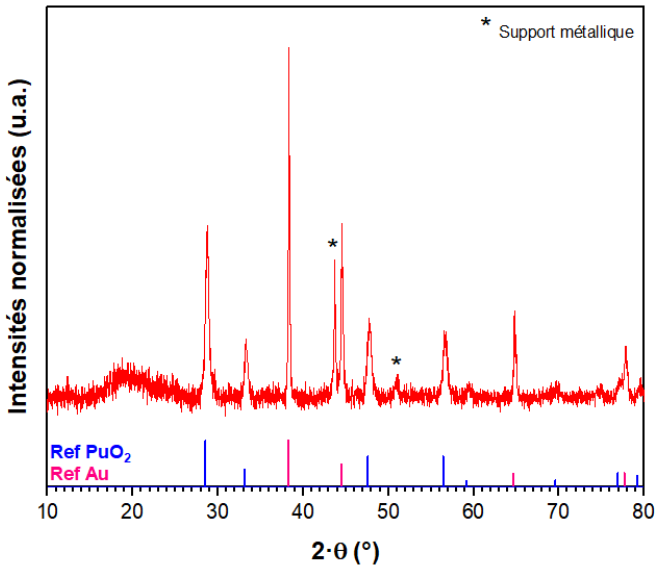


Figure 159 : Diffractogramme de la poudre P-Pu-Dénitration obtenue par dénitration thermique du nitrate de plutonium en four tubulaire à 300°C (Réf. Au PDF 00-004-0784)

Tableau 36 : Données cristallographiques issues de l'affinement du diffractogrammes de la poudre P-Pu-Dénitration

	P-Pu-Dénitration
Structure	Cubique Fm-3m
Paramètre de maille *a* (Å)	5,4009(1)
Taille de cristallites	39 ± 1
Facteurs d'accord	χ^2 = 1,77 R_p = 4,73 R_{wp} = 6,13 R_{exp} = 4,62

Le spectre HERFD-XANES (**Figure 160**) est caractéristique du spectre d'un oxyde de Pu(IV) et ne met pas en évidence d'écart significatif à la stœchiométrie. Les résultats obtenus en DRX peuvent donc vraisemblablement s'expliquer par la présence de défauts dans la maille de PuO_2

(insertion de groupements hydroxyde ou nitrate) ou des effets de la taille de cristallites ou de contraintes.

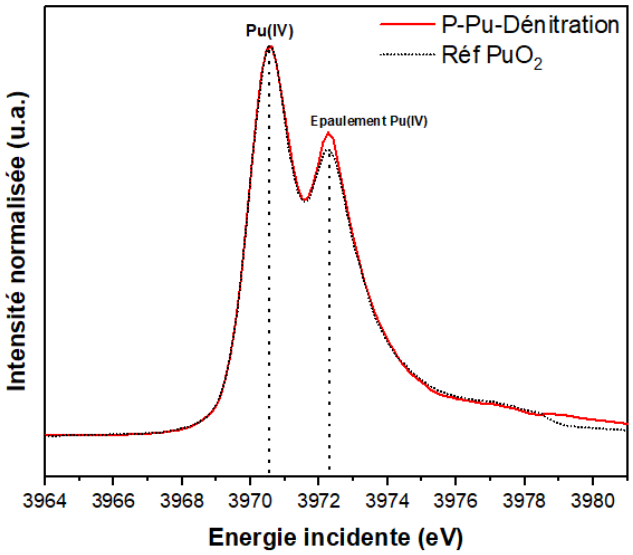


Figure 160 : Spectre HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium de la poudre P-Pu-Dénitration, comparé au spectre du PuO_2 de référence

Le spectre Raman (**Figure 161**) fait apparaître de manière claire la bande correspondant au mode T_{2g} de l'oxyde PuO_2 [169], [170]. La position des bandes déjà identifiées dans la littérature sur des spectres de PuO_2 est reportée en pointillés. Seule la bande correspondant au mode T_{2g} devrait être visible en spectroscopie Raman pour un oxyde strictement cubique, cristallisant selon une structure Fm-3m. La bande de vibration visible à 1047 cm^{-1} peut indiquer la présence de nitrates résiduels.

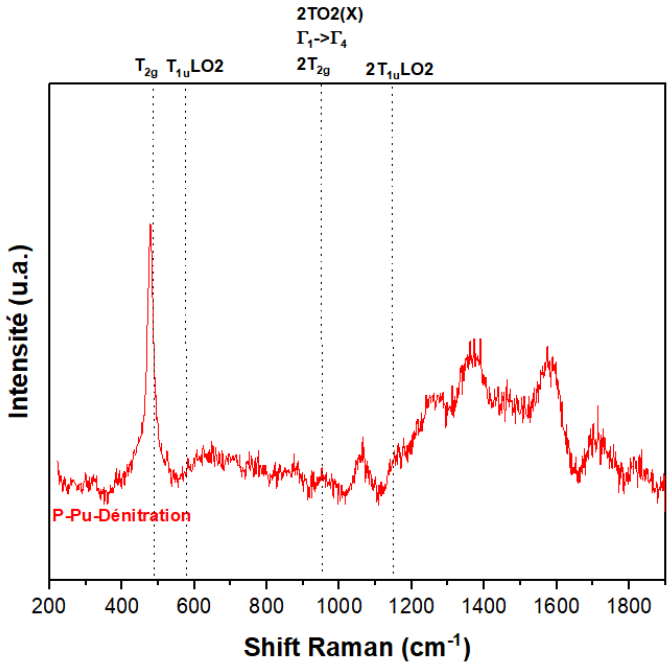


Figure 161 : Spectre Raman de l'oxyde P-Pu-Dénitration obtenu par dénitration thermique en four tubulaire à 300°C

L'examen MEB montre que la poudre présente une morphologie compacte, rendant le broyage difficile, composée de lamelles d'environ 20 µm d'épaisseur (**Figure 162**). La surface des lamelles est lisse, aucune porosité apparente n'est visible au MEB.

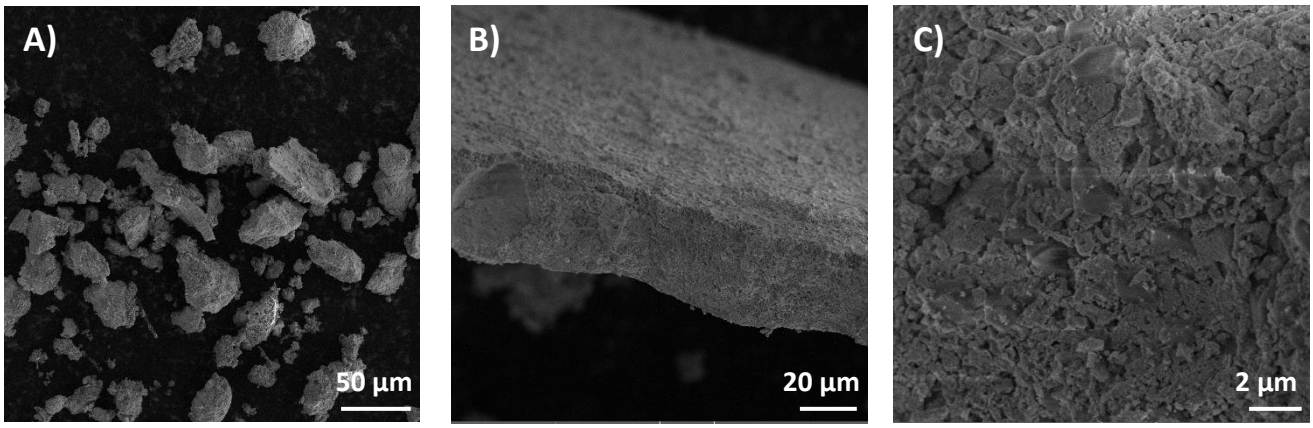


Figure 162 : Clichés MEB en mode électron secondaire de la poudre P-Pu-Dénitration à 300 °C

Les résultats présentés dans ce paragraphe montrent la possibilité d'obtenir un oxyde de plutonium par dénitration sans ajout de combustible. Cependant, l'oxyde obtenu semble mal cristallisé et le broyage de la poudre est difficile. Les conditions de conversion par dénitration thermique ne semblent pas appropriées pour obtenir un oxyde de plutonium PuO_2 présentant des caractéristiques compatibles avec une étape de pastillage et de frittage. La SCS est donc proposée pour réaliser des synthèses d'oxydes de plutonium en ajoutant un combustible (glycine ou acide citrique).

II.2) Mélange Pu(IV)/Acide citrique

II. 2. A) Effet de la richesse

Les diffractogrammes des rayons X des poudres P-Pu-Gly à richesse variable présentés en **Figure 163** indiquent qu'un oxyde $PuO_{2\pm x}$ a été obtenu pour toutes les richesses étudiées.

Pour les richesses ϕ comprises entre 0,2 et 0,5, un pic surnuméraire à 29,5° est observé. Des études complémentaires sont nécessaires de manière à essayer d'identifier la phase minoritaire associée. Les oxydes obtenus dans cette gamme de richesse présentent des cristallites de très faible taille (inférieures à 10 nm) (**Figure 164**), ce qui explique les paramètres de maille obtenus qui sont supérieurs à la valeur théorique, a = 5,396 Å [148], [171], [172].

Pour des richesses supérieures à 0,6, les oxydes semblent mieux cristallisés et les paramètres de maille se rapprochent du paramètre de maille théorique ; la valeur a = 5,3962 ± 0,0001 Å est obtenue pour ϕ = 0,8. La taille de cristallites atteint sa valeur maximale (30 ± 1 nm) pour la richesse 1,0 (**Figure 164**). Le spectre HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium présente la forme caractéristique d'un spectre de PuO_2 ne présentant pas d'écart significatif à la stœchiométrie (**Figure 166**).

L'oxyde obtenu à partir d'un mélange riche en combustible (ϕ = 1,5) présente des caractéristiques très proches de l'oxyde obtenu à ϕ = 0,5, à savoir une taille de cristallites faibles ainsi qu'un paramètre de maille inférieur à la valeur théorique (**Figure 164**).

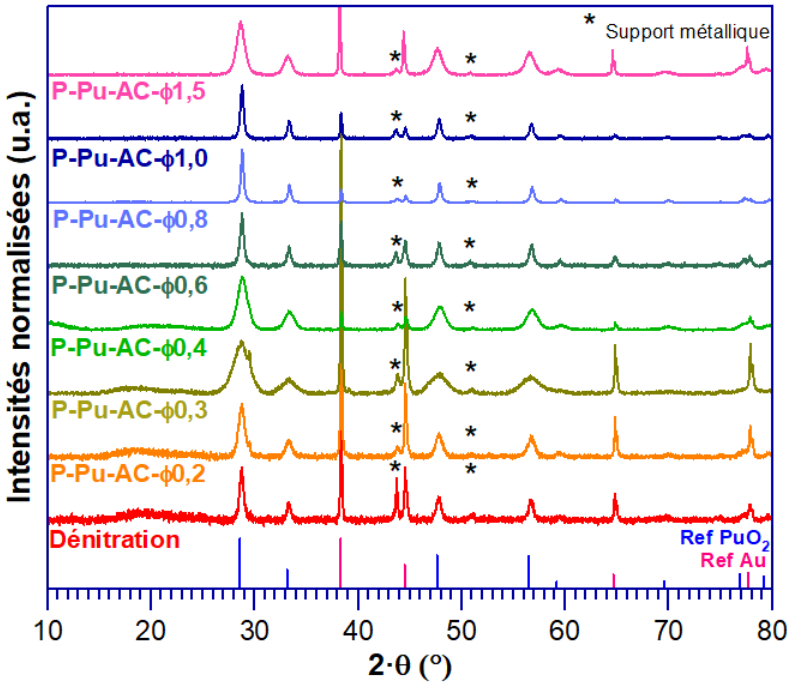


Figure 163 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Pu-AC obtenues en four tubulaire sous air à 300 °C (Réf. Au PDF 00-004-0784)

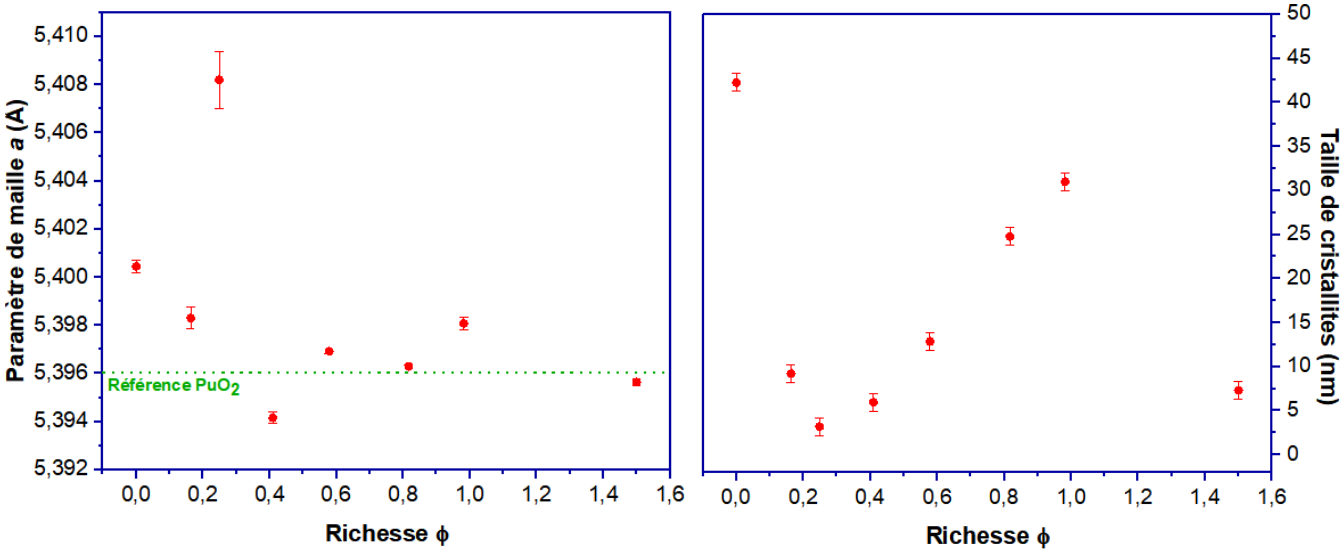


Figure 164 : Paramètre de maille et taille de cristallites des poudres P-Pu-AC obtenues en four tubulaire sous air à 300°C

La teneur résiduelle en carbone des poudres est minimale (0,5 % mass.) pour les richesses ϕ = 0,8 et ϕ = 1,0 (**Figure 165**). A richesse inférieure à 0,8, la teneur en carbone augmente avec la richesse, tout comme la quantité initiale de carbone dans le mélange. Le relâchement de CO_2

enregistré en µ-GC sur l'échantillon (**Chapitre 2 – Partie III. 4. A)**) indique trois départs de carbone principaux : entre 250 et 300 °C, puis aux alentours de 400 °C et enfin de 600 à 800 °C.

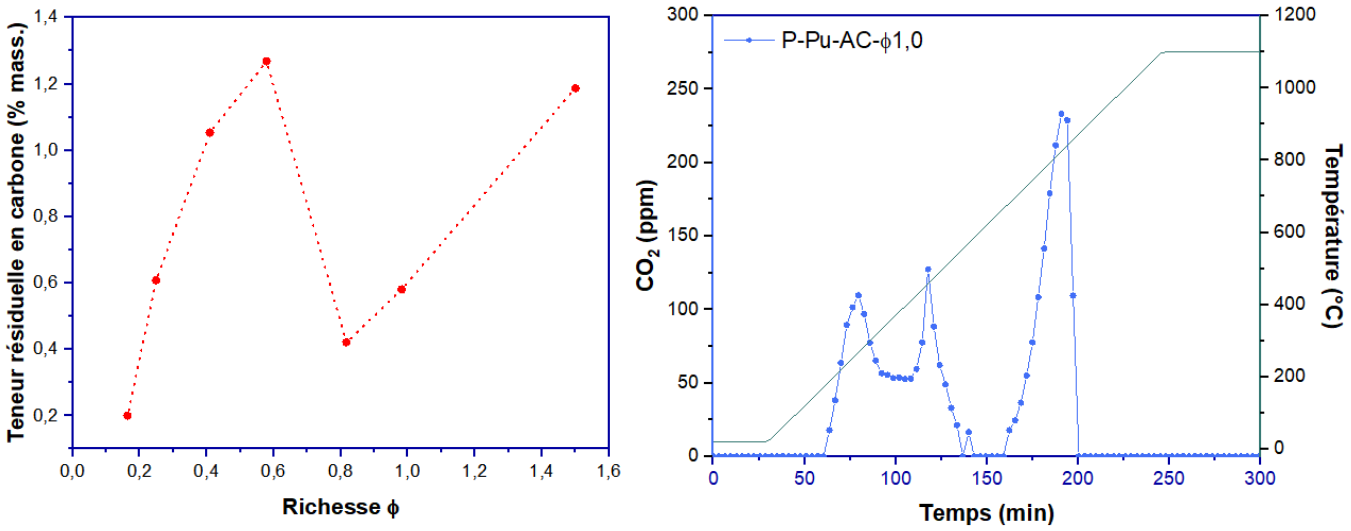


Figure 165 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-Pu-AC obtenues en four tubulaire en fonction de la richesse (à gauche) et signal du CO_2 en µ-GC enregistré lors du traitement thermique sous air à 1100 °C de l'échantillon P-Pu-AC-ϕ1,0

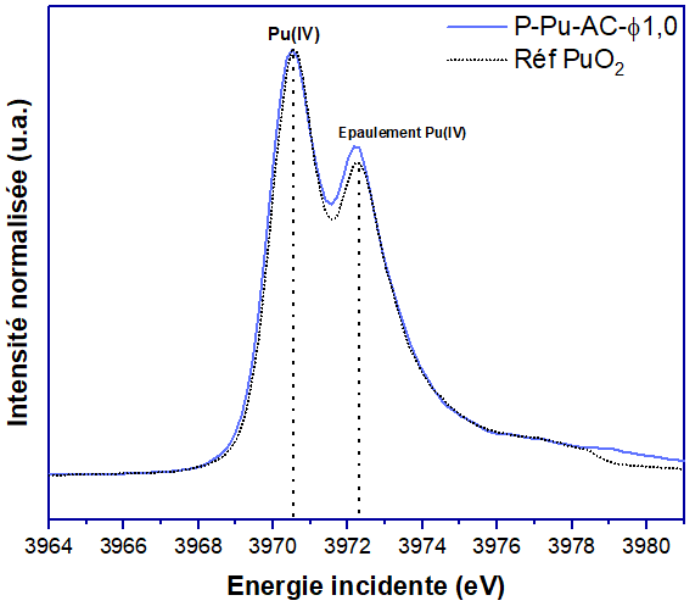


Figure 166 : Spectre HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium de la poudre P-Pu-AC-ϕ1,0 comparé au spectre du PuO_2 de référence

Les clichés MEB de la poudre P-Pu-AC-ϕ1,0 mettent en évidence la présence d'agglomérats de plusieurs dizaines de micromètres présentant des surfaces irrégulières. Le matériau semble être très poreux, en particulier pour la poudre préparée dans des conditions optimales (ϕ = 1,0) (**Figure 167**). Celle-ci présente une structure hautement poreuse, principalement composée de macropores sphériques atteignant jusqu'à 1 micromètre de diamètre (**Figure 168**). Des restes de bulles de plus de 10 micromètres de diamètre sont visibles et jouent un rôle significatif dans la structuration de la morphologie de la poudre. Il semble que la composition du mélange réactif a

provoqué un phénomène soudain et intense avec un dégagement de gaz pendant la combustion, conduisant à une structure de type mousse.

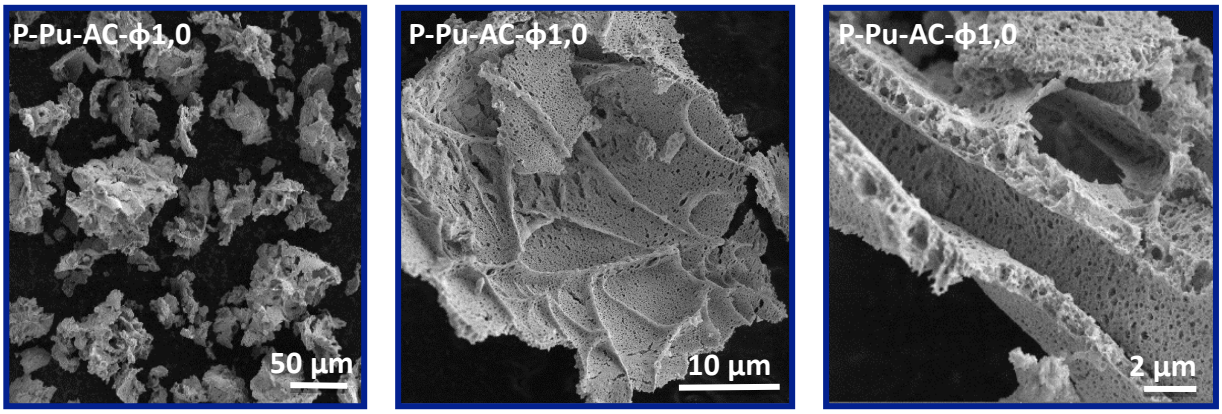


Figure 167 : Clichés MEB en mode électron secondaire de la poudre P-Pu-ACϕ1,0

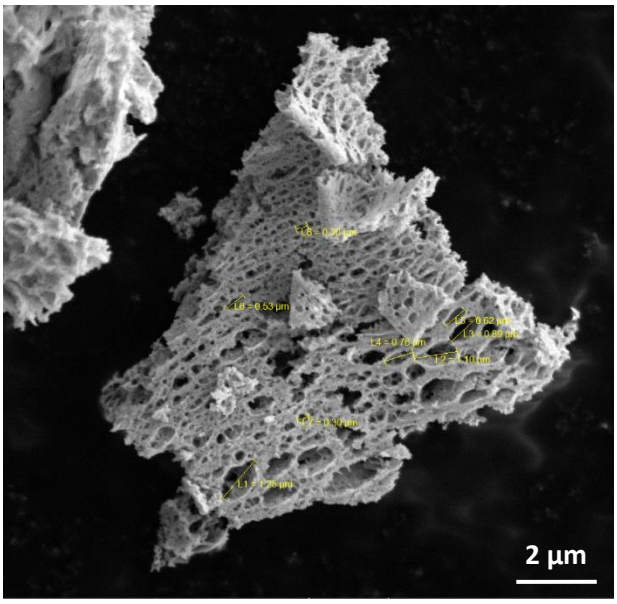


Figure 168 : Mesure des pores de la poudre P-Pu-ACϕ1,0

En revanche, les poudres obtenues dans des conditions pauvres en combustible (ϕ = 0,4) présentent une morphologie différente (**Figure 169**) sous forme d'agglomérats lamellaires avec des pores d'un diamètre plus faible. Cette morphologie distincte suggère que le phénomène d'ignition serait moins violent dans ce cas (phénomène de gonflement et effet de mousse moins prononcé). Des zones inhomogènes avec la présence de particules présentant un aspect différent du reste du matériau ont également pu être observées. Ces zones pourraient être liées à la présence d'une phase secondaire dans les produits de la SCS dans ces combustions, correspondant possiblement au pic surnuméraire observé sur des diffractogrammes RX. Par ailleurs la forte teneur en carbone résiduel (1,3 %mass.) pourrait indiquer la présence d'une impureté comportant une espèce carbonée ou une température de combustion insuffisante pour éliminer l'ensemble du carbone présent dans le système.

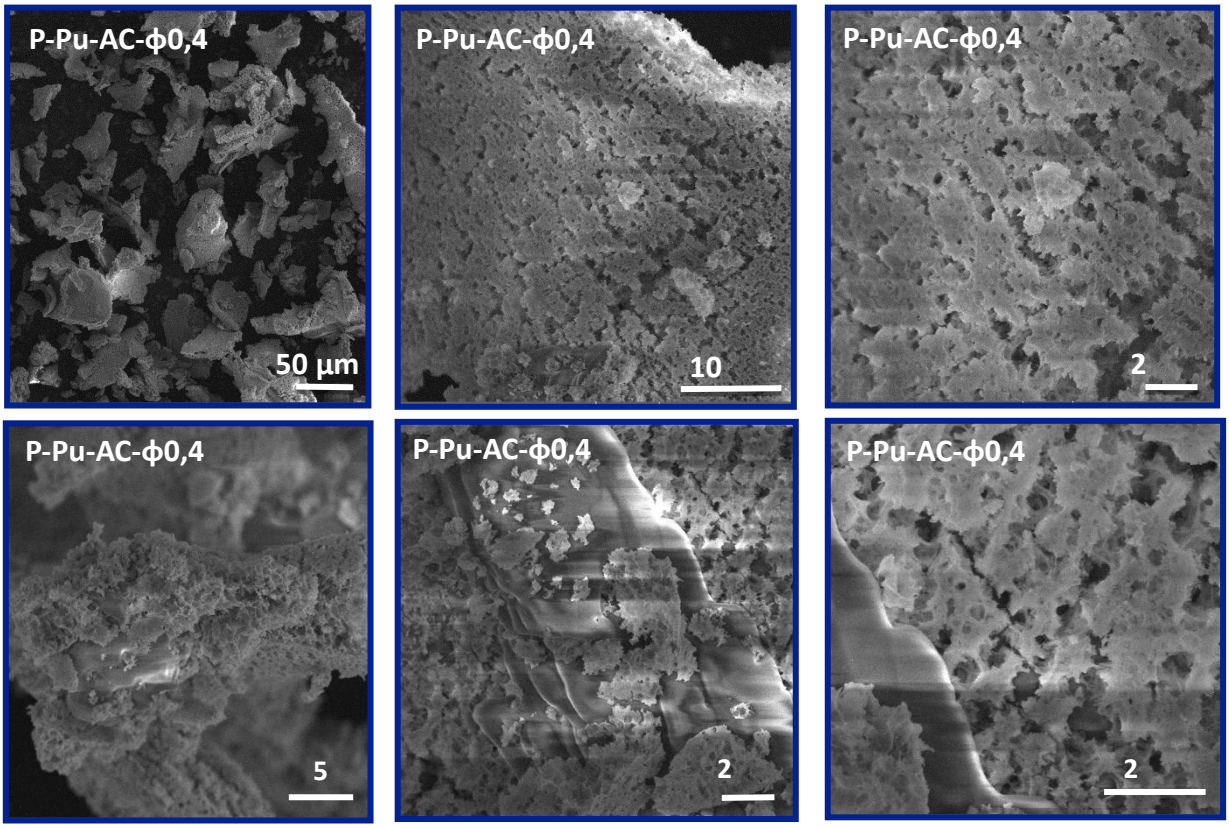
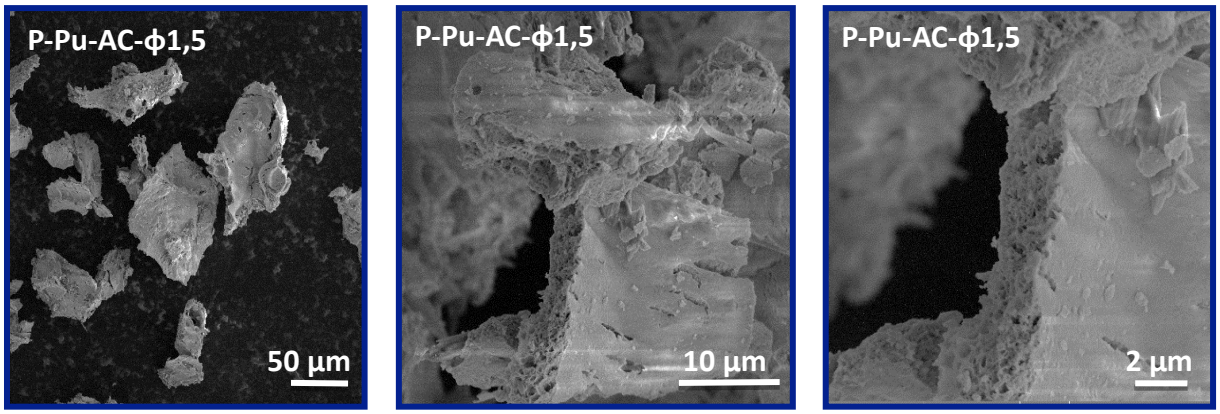


Figure 169 : Clichés MEB en mode électron secondaire de la poudre P-Pu-ACϕ0,5

L'usage d'un mélange riche en combustible (ϕ = 1,5) engendre la formation d'agglomérats atteignant plusieurs dizaines de micromètres (**Figure 170**). La surface des particules semble lisse et non poreuse, ce qui suggère une structure extérieure relativement compacte. Cependant, un examen plus approfondi en MEB d'une coupe transversale du matériau révèle une porosité prononcée à l'intérieur du matériau. De plus, des agglomérats présentant une morphologie en aiguilles sont parfois observés à la surface du matériau. Il pourrait provenir d'un produit de décomposition du combustible en excès dans le mélange initial ou d'un produit de décomposition d'une espèce présente dans le gel initial (telle que des citrates de Pu(III) ou Pu(IV) dont la décomposition serait pseudomorphique). Des analyses complémentaires sont nécessaires sur cet échantillon afin de déterminer la nature de ces agglomérats.



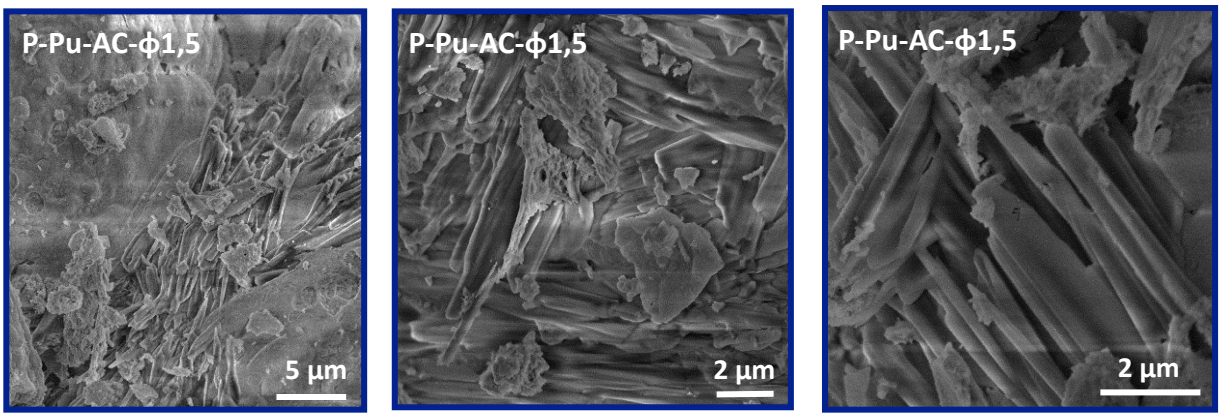


Figure 170 : Clichés MEB en mode électron secondaire de la poudre P-Pu-ACϕ1,5

Afin de déterminer la nature des impuretés observées dans le matériau, les spectres Raman des oxydes obtenus à richesse 1,0 et 1,5 ont été collectés et sont présentés en **Figure 171**. Comme dans le cas de la dénitration thermique, seule la bande T_{2g} devrait être observée. Celle-ci est clairement visible à 478 cm^{-1} pour les trois oxydes étudiés, comme attendu selon les résultats présents dans la littérature [169], [170], [173]. L'élargissement de la bande T_{2g} de la poudre obtenue à richesse 1,5 peut être attribuée à un état de cristallisation moins bon qu'à richesse 1,0. Celle-ci est accompagnée d'un mode de résonance plus faible à 580 cm^{-1} environ qui a été attribué à la résonance du phonon $T_{1u}LO2$ [173]. Ceci indique des défauts dans la maille cristalline. Son premier harmonique peut être visible à 1156 cm^{-1} si l'énergie d'excitation est suffisante (supérieure à 1,9 eV [169], [170]). Une autre bande peut également être visible à 956 cm^{-1}. Plusieurs hypothèses ont été avancées par N. Naji. Il pourrait s'agir de la transition électronique $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$ ou de l'harmonique du second ordre du mode T_{2g} (bande $2T2_g$) ou encore du mode 2TO2(X) [169].

En plus des bandes liées au PuO_2, certaines bandes observées peuvent être attribuées à des impuretés comme la bande visible à 1600 cm^{-1} qui pourrait contenir la contribution d'une contamination en carbone [174], déjà observée par N. Naji sur des oxydes de plutonium [169]. En effet, le spectre IR de la poudre P-Pu-AC-ϕ1,0, présenté en **Figure 172**, indique clairement la présence de carbonates au sein de la poudre. Il pourrait également s'agir de CO_2 adsorbé provenant de l'atmosphère de la boîte à gants. La présence d'eau sur le spectre IR peut également expliquer la présence d'une bande de déformation de la liaison OH à 1645 cm^{-1} (**Figure 172**) [175]. Cependant, le spectre Raman étendu de l'échantillon P-Pu-AC-ϕ1,0 ne révèle pas la présence des bandes d'élongation de l'eau (**Figure 172**).

La bande ν_1 des nitrates NO_3^- est également visible à 1047 cm^{-1}. Ceux-ci sont probablement issus d'une décomposition partielle du précurseur nitrate de plutonium. Une bande à 1047 cm^{-1} a déjà été rapportée dans un spectre de PuO_2 par E. Villa-Aleman [170]. Celle-ci avait été attribuée à la transition électronique $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$ en s'appuyant sur les calculs de N. Naji concernant les transitions $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$, $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5$ et $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$, attendues à 1055, 2153 et 2630 cm^{-1}, observées par E. Villa-Aleman à 1047, 2135 et 2635 cm^{-1} [170]. La bande présente sur les spectres à 1150 cm^{-1} pourrait donc représenter la transition $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$. La présence de nitrates en excès dans le milieu réactionnel semble toutefois indiquer que l'hypothèse de nitrates résiduels ou de la formation d'un oxynitrate par dénitration incomplète est plus probable.

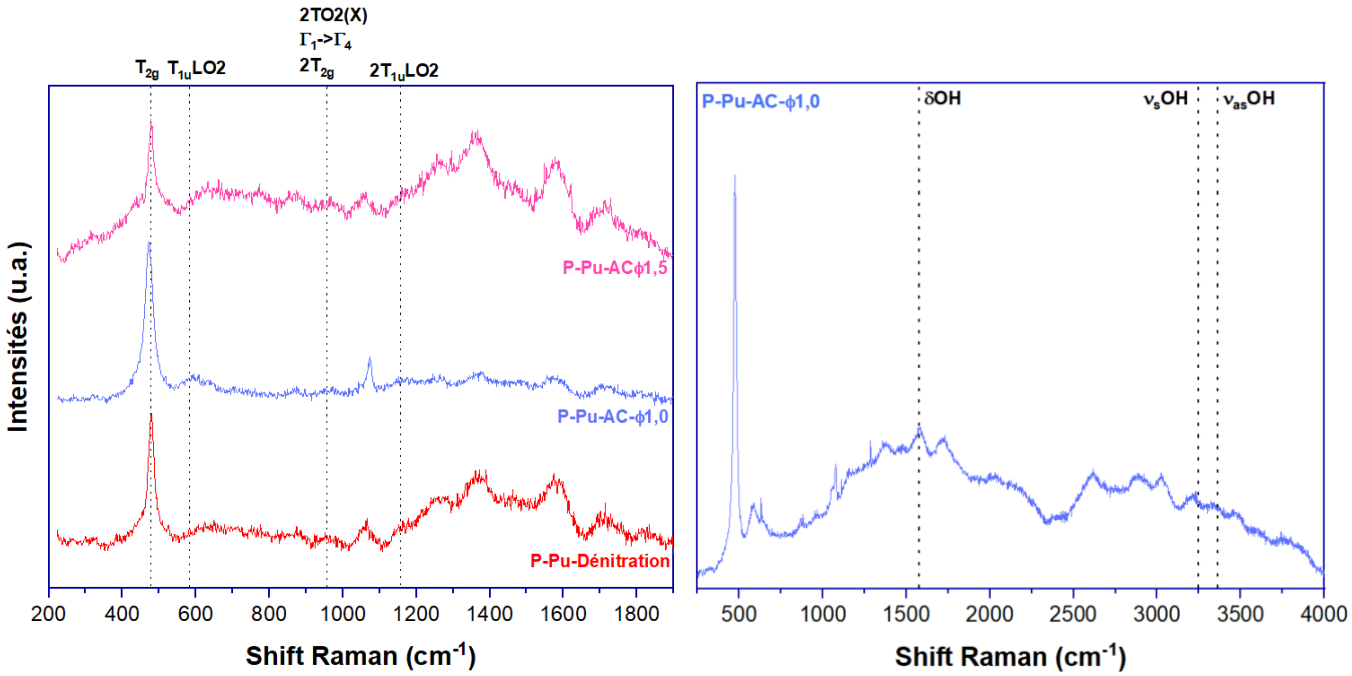


Figure 171 : Spectres Raman des poudres P-Pu-Dénitration, P-Pu-AC-ϕ1,0 et P-Pu-AC-ϕ1,5 [169], [170], [173]

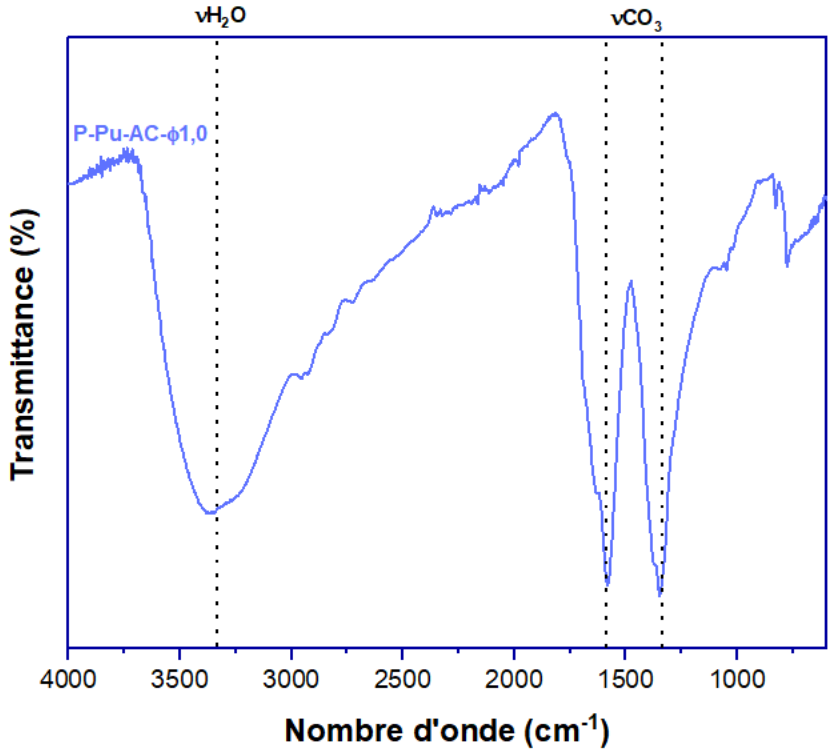


Figure 172 : Spectre IR de la poudre P-Pu-AC-ϕ1,0

En conclusion, les résultats montrent une influence de la richesse du milieu réactionnel sur la qualité de la poudre obtenue. La poudre obtenue à richesse 1,0 présente une teneur résiduelle en impuretés faible ainsi qu'un bon état de cristallinité. Ces conditions sont donc choisies pour les études sur les systèmes (U,Pu) des chapitres suivants.

II. 2. B) Synthèse en conditions réductrices

Dans l'objectif de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la réaction SCS, une synthèse a également été réalisée sous argon hydrogéné (4%,10NL·h^{-1}) pour la richesse optimale ϕ = 1,0. Les diffractogrammes indiquent que l'oxyde obtenu est bien cristallisé selon une maille cubique Fm-3m (**Figure 173**). Les tailles de cristallites sont comparables pour les deux poudres (**Tableau 37**) ce qui pourrait indiquer que l'ignition du mélange réactionnel survient y compris dans le cas d'un travail sous une atmosphère avec une faible pO_2 dans les conditions optimales. Ceci est en accord avec l'équation présentée au **Chapitre 2**.

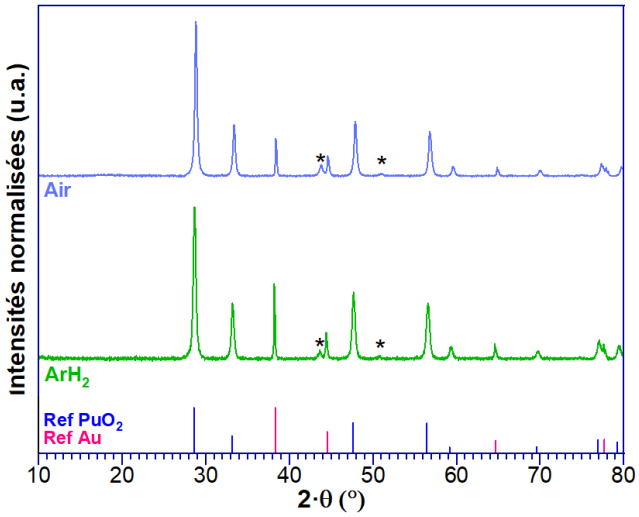


Figure 173 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Pu-AC-ϕ1,0 et P-Pu-AC-ϕ1,0-ArH_2 obtenues à 300°C sous air et sous argon hydrogéné (Réf. Au PDF 00-004-0784)

Tableau 37 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres P-Pu-AC-ϕ1,0 et P-Pu-AC-ϕ1,0-ArH_2 obtenues à 300°C sous air et argon hydrogéné

	P-Pu-AC-ϕ1,0-Air	**P-Pu-AC-ϕ1,0-ArH_2**
Structure	Cubique Fm-3m	Cubique Fm-3m
Paramètre de maille *a* (Å)	5,3957(1)	5,3932(1)
Taille de cristallites (nm)	26 ± 1	38 ± 1
Facteurs d'accord	χ^2 = 3,11 R_p = 2,22 R_{wp} = 3,59 R_{exp} = 2,03	χ^2 = 3,67 R_p = 7,19 R_{wp} = 10,50 R_{exp} = 55,46

II.3) Mélange Pu(IV)/Glycine

Les diffractogrammes des poudres P-Pu-Gly à richesse variable indiquent qu'un oxyde PuO_2 a été obtenu pour chaque richesse étudiée, comme dans le cas de l'acide citrique (**Figure 174**). Pour des richesses strictement inférieures à 1,0, l'oxyde semble peu cristallisé. Les affinements de ces diffractogrammes, présentés en **Figure 175** permettent de calculer une taille de cristallites

très faible (entre 3 et 5 nm), ce qui provoque l'élargissement des pics observé sur les diffractogrammes. Le pic surnuméraire à 29,5° observé dans le cas de l'acide citrique est également présent ici, il pourrait indiquer une phase minoritaire contenant des impuretés, sous forme de carbonates, de carboxylates ou d'oxynitrates. A richesse 0,8, le paramètre de maille de l'oxyde P-Pu-Gly-ϕ0,8 est supérieur à la valeur théorique a = 5,396 Å, ceci a déjà été observé pour des oxydes nanométriques [3]–[5]. Le paramètre de maille de la poudre P-Pu-Gly-ϕ0,7, a = 5,395(1) Å est conforme à la valeur théorique [148].

Les oxydes obtenus à richesse comprise entre 1 et 1,7 semblent mieux cristallisés (**Figure 174**). Ceci est confirmé par les tailles de cristallites qui atteignent 15 ± 1 nm pour les oxydes P-Pu-Glyϕ1,0 à P-Pu-Gly-ϕ1,7. Les paramètres de maille calculés sont proches de la valeur théorique pour ces 4 oxydes, en particulier pour les richesses 1,1 et 1,4 (a = 5,3960(1) Å et 5,3959(1) Å respectivement) (**Figure 175**). De plus, le spectre HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium de la poudre P-Pu-Gly-ϕ1,1 présente la forme caractéristique d'un spectre de PuO_2 (**Figure 176**) ne semblant pas indiquer d'écart significatif à la stœchiométrie.

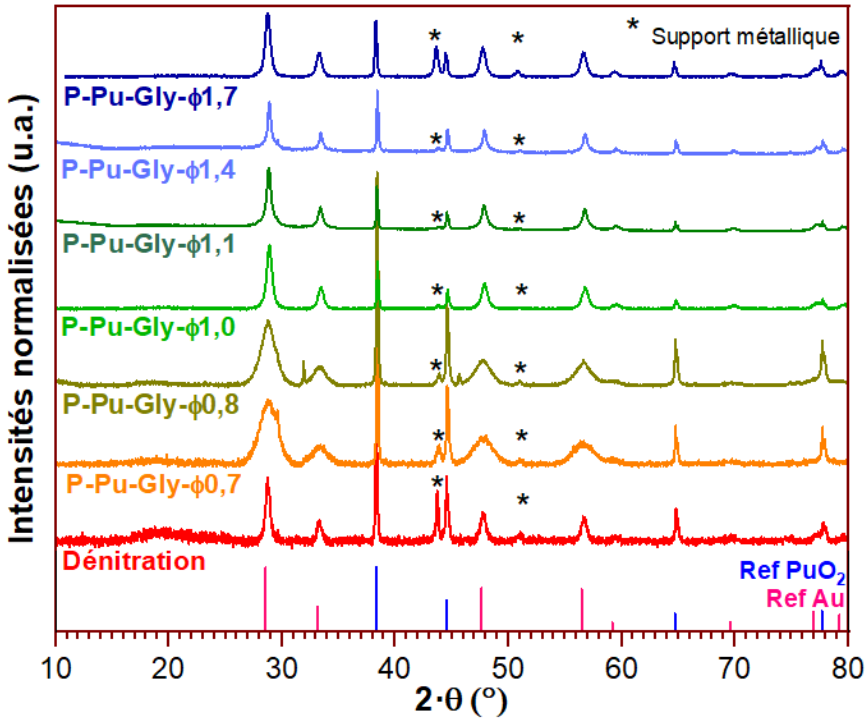


Figure 174 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-Pu-Gly obtenues en four tubulaire sous air à 300°C (Réf. Au PDF 00-004-0784)

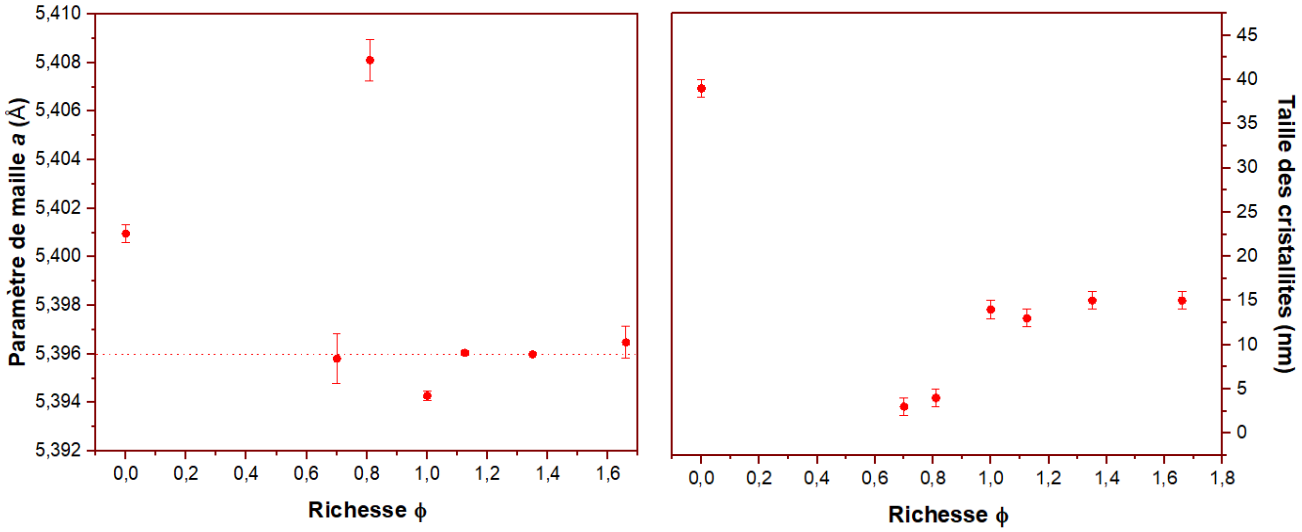


Figure 175 : Paramètres de mailles et tailles de cristallites des oxydes P-Pu-Gly obtenus en four tubulaire sous air à 300°C (Réf. PuO_2 : [148])

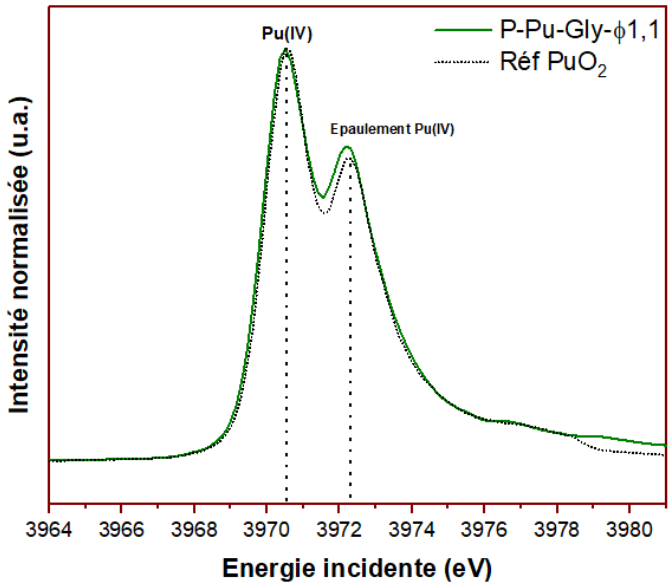


Figure 176 : Spectre HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium de la poudre P-Pu-Glyϕ1,1, comparé au spectre du PuO_2 de référence

La morphologie de la poudre obtenue à richesse 1,0 a été étudiée par microscopie à électronique à balayage. Celle-ci est très différente des poudres obtenues avec l'acide citrique. La poudre forme de plus petits agglomérats expliquant son caractère très friable. Elle présente une forte porosité visible au MEB sous la forme de bulles sphériques au sein du matériau d'environ 0,1 et 0,3 µm de diamètre. Il semblerait que la poudre soit affectée par le relâchement de gaz durant la combustion qui entraîne une morphologie irrégulière. Celle-ci est fortement comparable aux résultats obtenus par G. Peter Soldani dans son travail sur les oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ avec la glycine [39]. Un examen approfondi de la poudre révèle que certaines zones présentent une morphologie différente : le matériau est dense et présente des écailles en surface qui pourrait être dû à l'élimination d'eau ou de CO_2 résiduel à la mise sous vide de l'échantillon dans le microscope.

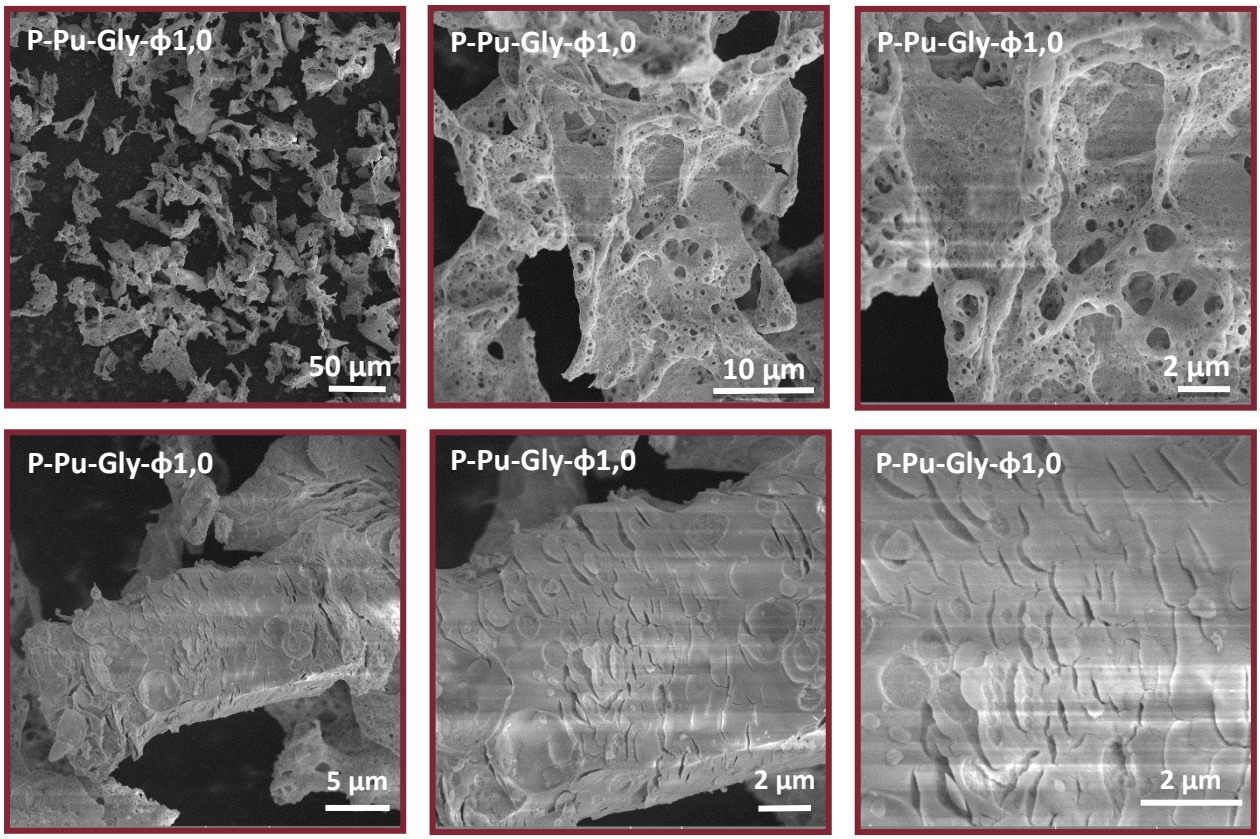


Figure 177 : Clichés MEB en mode électron secondaire de la poudre P-Pu-Gly-ϕ1,0

Les teneurs résiduelles en carbone des poudres obtenues indiquent une meilleure décomposition des réactifs autour de la richesse 1,0. La poudre obtenue à richesse 0,8 présente un taux très important de résidus organiques (1,6%mass. de carbone résiduel) ce qui explique l'aspect peu cristallin de la poudre observé en DRX. Cependant, peu de mesures ont pu être effectuées compte tenu des contraintes expérimentales liées à la manipulation de plutonium.

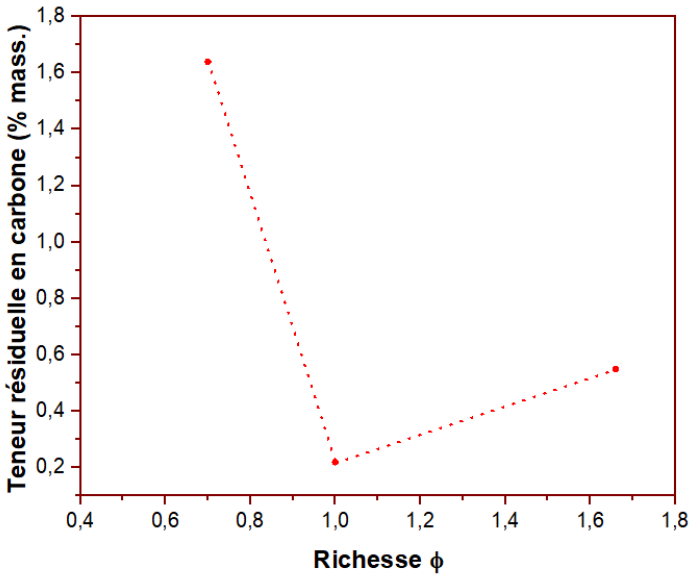


Figure 178 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-Pu-Gly obtenues en four tubulaire sous air à 300°C

Conclusion sur la synthèse d'oxydes PuO_2 par SCS

L'utilisation de plusieurs techniques de spectroscopie sur les solutions initiales ainsi que sur les gels avant l'étape de calcination permettent de mettre en évidence une influence de l'ajout de combustible organique sur la formation du gel. En particulier, l'examen des gels permet de supposer la formation de complexes, favorisés par la concentration ou le chauffage de la solution initiale. De plus, les résultats montrent des différences entre les deux combustibles employés. L'usage de l'acide citrique a un effet réducteur sur le plutonium(IV) lors de la déshydratation du gel, y compris pour de faibles richesses. L'examen des gels contenant de la glycine met en évidence des différences importantes sur les bandes caractéristiques du plutonium(IV) sans pour autant révéler d'importants changements dans le degré d'oxydation du plutonium.

Les différentes méthodes de caractérisation employées montrent une évolution des caractéristiques des oxydes obtenus selon la richesse avec les deux combustibles. L'aspect peu cristallin des poudres obtenues à richesse faible ou élevée observé sur les diffractogrammes est corrélé à la présence d'importants résidus organiques. De plus, les tailles de cristallites calculées sont très faibles ce qui peut être attribué à l'obtention d'un oxyde nanométrique ou à un matériau peu cristallin. A l'inverse, la poudre obtenue à richesse 1,0 présente un aspect cristallin, une faible teneur en carbone associée à une taille de cristallite maximale. Il est possible d'obtenir un oxyde PuO_2 présentant un paramètre de maille a =5,3942(2) Å avec la glycine et 5,3957(5) Å avec l'acide citrique, proches de la valeur théorique [148]. Les clichés MEB indiquent un impact des gaz émis durant la combustion sur la morphologie des deux poudres obtenues par SCS, contrairement à la poudre obtenue par dénitration thermique. Il apparaît donc que la combustion pourrait être améliorée pour des richesses autour de 1,0 pour la glycine et pour l'acide citrique. On peut donc supposer que la température atteinte dans ce cas serait maximale, favorisant la décomposition des composés organiques et des nitrates présents dans le milieu réactionnel. Cette valeur correspond à la valeur stœchiométrique selon l'équation de la combustion (**Chapitre 2**).

Cette étude a également permis de confirmer les conditions à mettre en œuvre pour la synthèse d'oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$.

CHAPITRE VI : Synthèse d’oxydes mixtes $(U,Ce)O_2$ et $(U,Pu)O_2$ par SCS

I) Synthèse d'oxydes mixtes $(U,Ce)O_2$ par SCS

Dans cette partie, la synthèse d'oxydes mixtes $(U,Ce)O_2$ sera étudiée de manière à déterminer les conditions optimales de manière expérimentale. L'effet de la richesse sur la synthèse d'oxydes mixtes $(U,Ce)O_2$ a été étudié à trois compositions Ce/(U+Ce) différentes : 25%, 50% et 75 % et comparé aux résultats équivalents sur les pôles purs.

I.1) Etude du mélange Uranium-Cérium/Acide citrique

I. 1. A) Effet de la richesse sur la composition Ce/(U+Ce) = 50%

Une série de synthèses a été effectuée en faisant varier le ratio initial AC/(U+Ce). Les diffractogrammes des poudres obtenues P-$U_{0,50}Ce_{0,50}$-AC après le traitement thermique montrent un effet de la richesse sur l'état de cristallinité de la poudre (**Figure 179**), tel qu'il a pu être observé sur les systèmes Uranium/Acide citrique et Cérium/Acide citrique. Un oxyde $(U,Ce)O_2$ cubique a été obtenu dans tous les cas sauf pour la poudre P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,4 dont le diffractogramme obtenu indique un matériau amorphe. Les diffractogrammes des poudres P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,5, P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,8 et P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R1,4 présentent des pics très élargis, caractéristiques d'un matériau peu cristallin, ce qui se traduit par des tailles de cristallites calculées très faibles (**Figure 180**). Les oxydes P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,6 et P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,7 semblent mieux cristallisés avec des tailles de cristallites apparentes plus élevées.

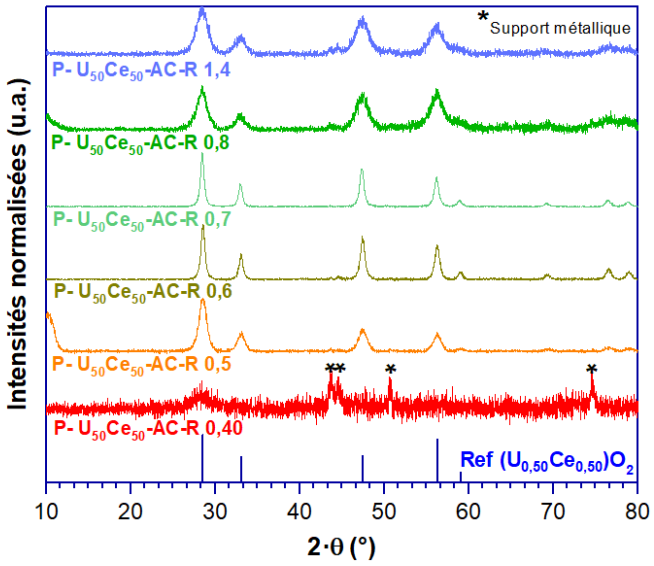


Figure 179 : Diffractogrammes des poudres P-$U_{50}Ce_{50}$-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire ($U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ JCPDS n°01-075-0127)

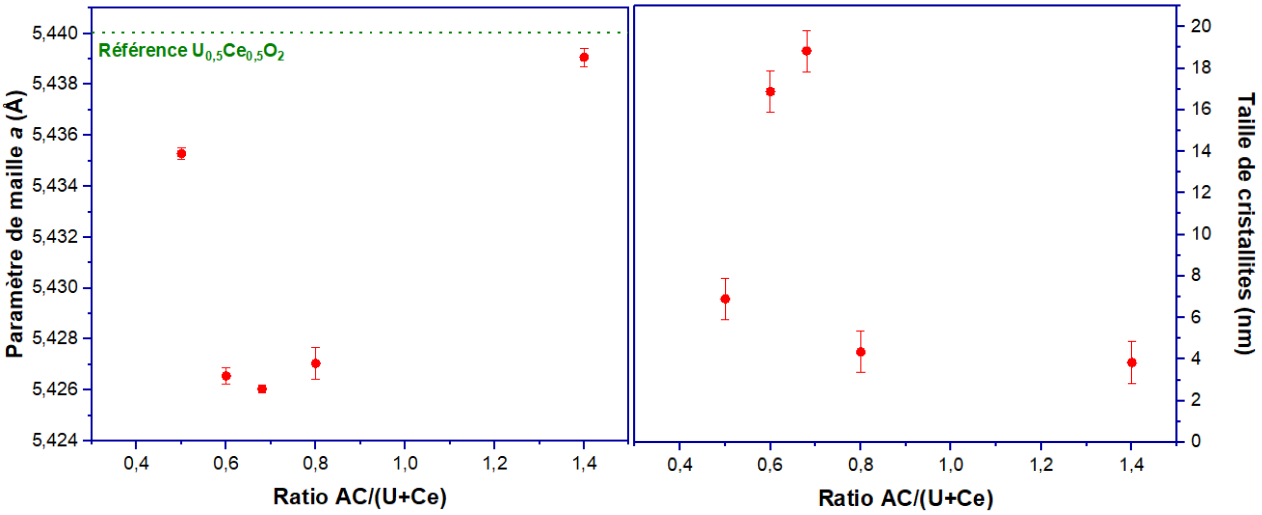


Figure 180 : Paramètres de maille et taille de cristallites des poudres P-$U_{50}Ce_{50}$-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire

Tous les oxydes P-$U_{50}Ce_{50}$-AC synthétisés présentent un paramètre de maille *a* inférieur à la valeur théorique *a* = 5,441 Å calculé selon la loi de Végard entre les pôles purs (**Figure 179**). Un phénomène similaire a déjà été observé par G. Peter Soldani [39] et J. Monnier [52] sur des oxydes (U,Ce)O_2 obtenus par SCS. Il est possible que la réduction de l'uranium n'ait pas été totale, à l'image des oxydes simples d'uranium présentés dans le **Chapitre 4**. La présence d'uranium(VI) dans le matériau pourrait mener à une démixtion de celui-ci en deux phases, une phase uranifère ainsi qu'une phase fluorine appauvrie en uranium. Cependant, les diffractogrammes collectés sur ces poudres n'indiquent pas la présence d'une seconde phase. De plus, les cartographies EDS menées sur la poudre P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,7, qui semble être le cas le plus favorable, montrent une répartition homogène des cations dans le matériau (**Figure 181**). Cependant, le spectre HERFD-XANES de cet oxyde au seuil M_4 de l'uranium (**Figure 182**) indique la présence de plusieurs degrés d'oxydation de l'uranium dans le mélange : 24 % d'U (IV), 30 % d'U (V) et 46 % d'U (VI), ce qui permet de calculer un rapport O/U = 2,60. Il apparaît donc que les oxydes $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ admettent une sur-stœchiométrie en oxygène, ce qui engendre une contraction de la maille due à l'ajout d'un élément plus électronégatif. En considérant que le cérium est quant à lui stabilisé au degré d'oxydation (+IV) dans la maille fluorine, on peut alors estimer que la stœchiométrie en oxygène totale du matériau serait 2,30, soit la synthèse d'une phase $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2,30}$.

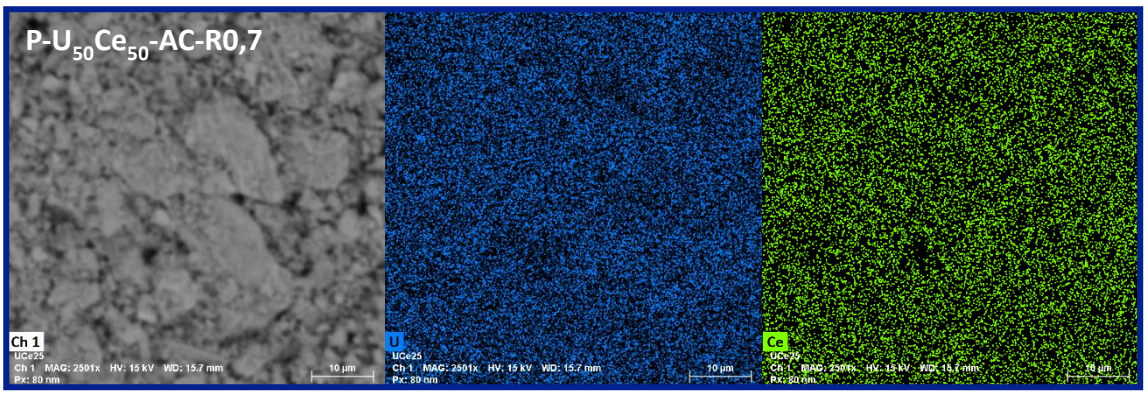


Figure 181: Cartographie EDS de la poudre P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,7

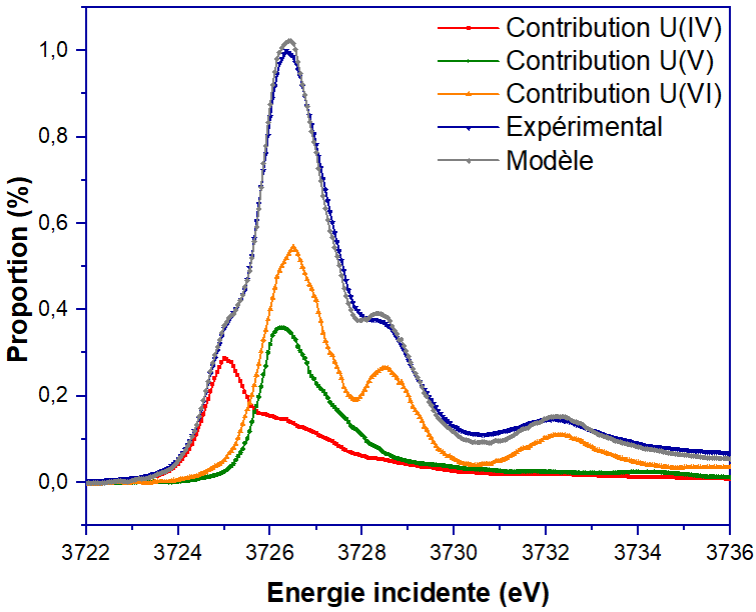


Figure 182 : Spectre HERFD-XANES au seuil M_4 de l'uranium de la poudre P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,7 et déconvolution du signal

Par ailleurs, la présence de résidus organiques amorphes a été étudiée en déterminant les teneurs en carbone des poudres P-$U_{50}Ce_{50}$-AC présentées en **Figure 183**. On observe clairement une corrélation entre la teneur en carbone et la quantité de combustible initiale. La teneur résiduelle en carbone est minimale autour du ratio AC/(U+Ce) = 0,6. Les spectres IR des poudres P-$U_{50}Ce_{50}$-AC confirment cette tendance (**Figure 183**). Ceux-ci mettent en évidence une forte contribution des liaisons organiques situées à 1500 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} correspondant à une élongation N-O et une élongation O-H (avec bande supplémentaire vers 900 cm^{-1}) pour les poudres P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,4, P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,8 et P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R1,4.

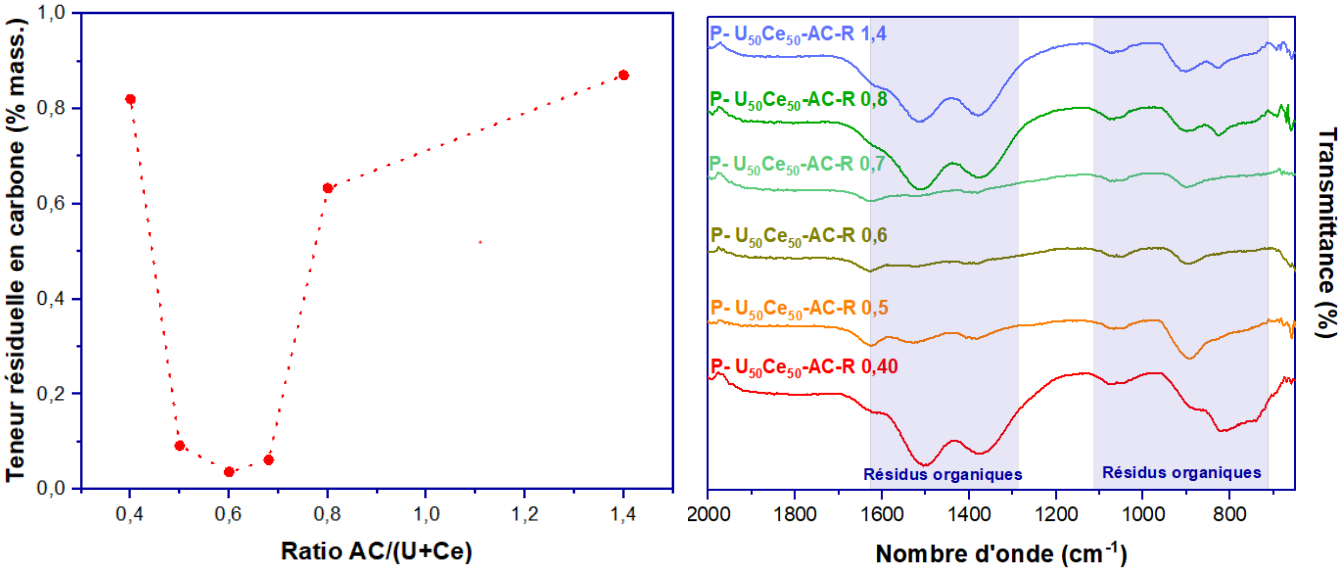


Figure 183 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) et spectres IR des poudres P-$U_{50}Ce_{50}$-AC ; les zones grisées correspondent aux positions des bandes de vibrations des résidus organiques

Les clichés MEB des poudres montrent un effet de la richesse du mélange sur la morphologie de la poudre obtenue (**Figure 184**). La poudre P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,4 est constituée d'agglomérats de particules lisses, sans porosité apparente au MEB et présentant des résidus de bulles de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre. Cette morphologie est proche de la poudre obtenue dans le cas de l'uranium à richesse faible P-U-AC-ϕ0,5.

La poudre P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,7 présente des caractéristiques similaires aux pôles purs en conditions optimales P-U-AC-ϕ1,0 et P-Ce-AC-ϕ1,0. Les clichés MEB révèlent la présence de macropores très nombreux dans le matériau qui forme des agglomérats de plusieurs centaines de microns.

A un ratio AC/(U+Ce) plus important, la poudre P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R1,4 montre un matériau lisse dont la morphologie est structurée par des résidus de bulles au sein du matériau.

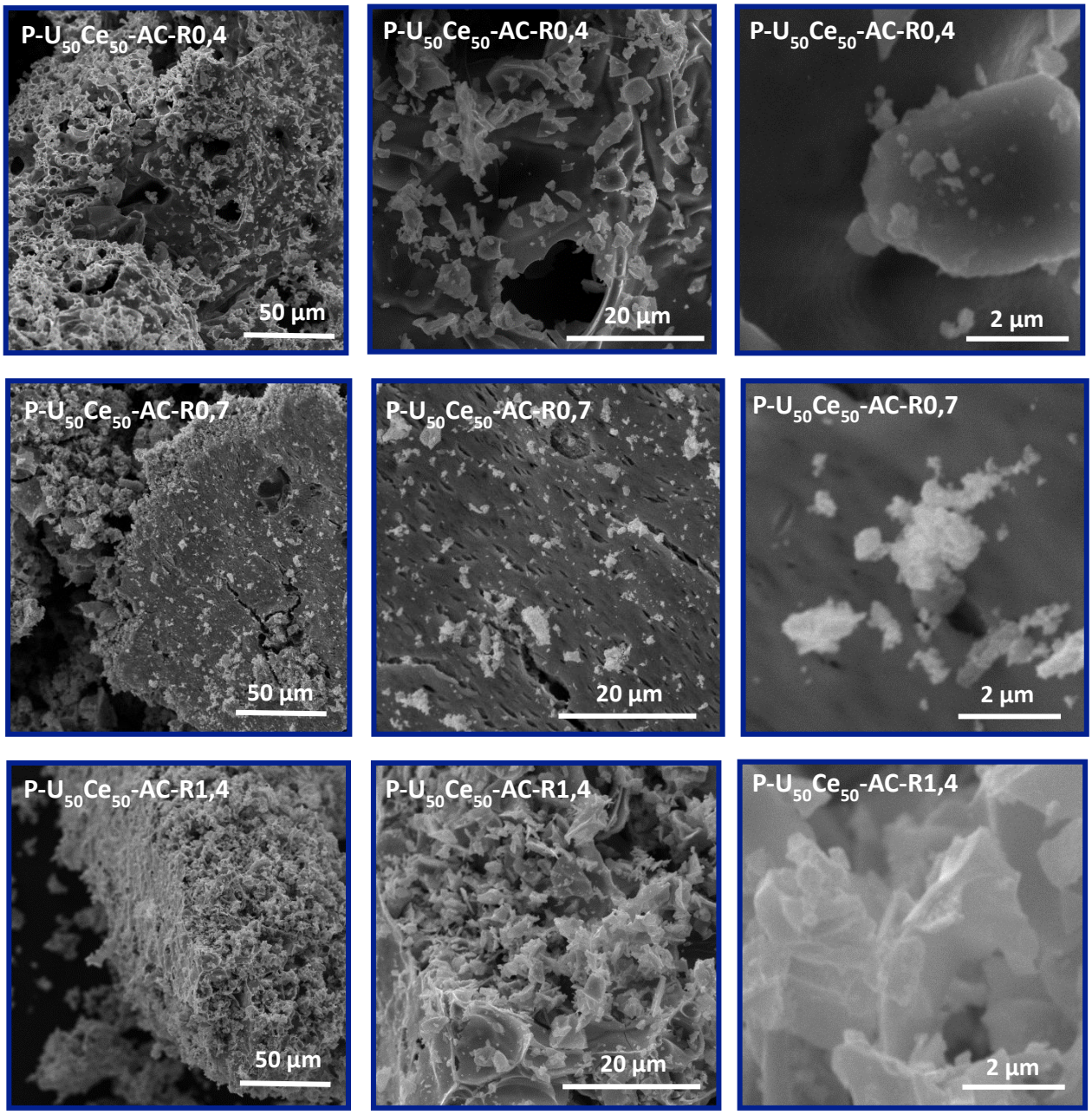


Figure 184 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,4, P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,7 et P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R1,4

Au vu des résultats présentés dans ce paragraphe sur la composition Ce/(U+Ce) = 50 %, il apparaît que les poudres P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,6 et P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,7 présentent des caractéristiques optimales (bonne cristallinité des produits obtenus, faible quantité de résidus organiques).

I. 1. B) Effet de la richesse sur la composition Ce/(U+Ce) = 75 %

Une étude similaire a été menée sur le système Ce/(U+Ce) = 75 %, le combustible utilisé étant toujours l'acide citrique. De manière générale, il semble que tous les mélanges ont permis d'obtenir une solution solide puisqu'aucun pic d'une seconde phase n'est détecté en diffraction des rayons X (**Figure 185**) De plus, les cartographies EDS menées sur les poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-R0,7 et P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-R1,5 montrent une répartition homogène des cations (**Figure 186**).

Les résultats montrent un impact de la quantité de combustible employée comme il a été observé sur la composition précédente. Tout d'abord, une quantité de combustible insuffisante ne permet pas d'obtenir un produit bien cristallisé, la poudre présente des pics élargis en DRX, ce qui implique une taille de cristallites calculée très faible (**Figure 187**). Dans ce cas, la teneur résiduelle en carbone mesurée et les spectres IR des poudres montrent une teneur élevée en résidus organiques qui témoignent d'une combustion incomplète (**Figure 188**).

Les poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-R0,6 et P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-R0,7 présentent un meilleur état de cristallinité. La poudre P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-R0,6 présente une taille de cristallites maximale (**Figure 187**), ainsi qu'une teneur en résidus organiques minimale (**Figure 188**). Selon les critères appliqués précédemment, le ratio AC/(U+Ce) = 0,6 est donc considéré comme le ratio optimal pour la SCS d'oxydes $U_{0,25}Ce_{0,75}O_2$.

Pour des ratios plus élevés, les diffractogrammes des poudres montrent des pics élargis, ce qui traduit une taille de cristallites plus faible (**Figure 187**). La teneur résiduelle en carbone ainsi que les spectres IR des poudres indiquent une présence de résidus organiques (**Figure 188**). Il pourrait s'agir de résidus de combustible en excès dans le mélange initial qui n'ont pas été dégradés totalement.

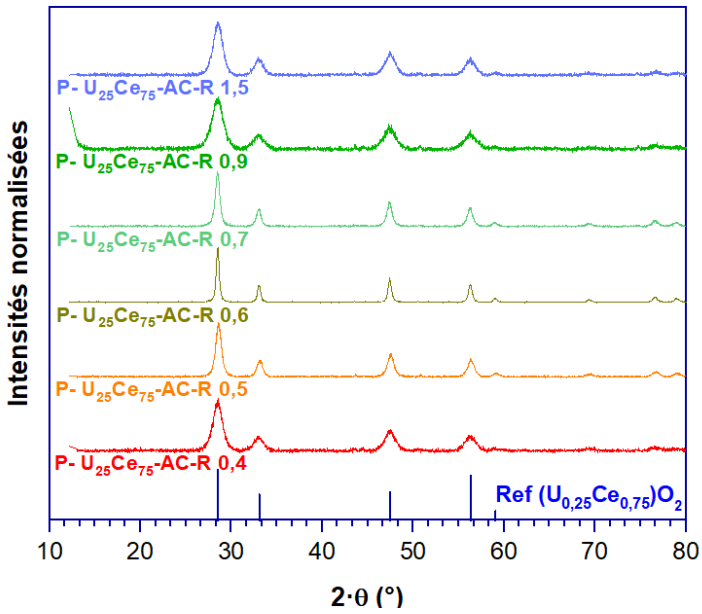


Figure 185 : Diffractogrammes des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire

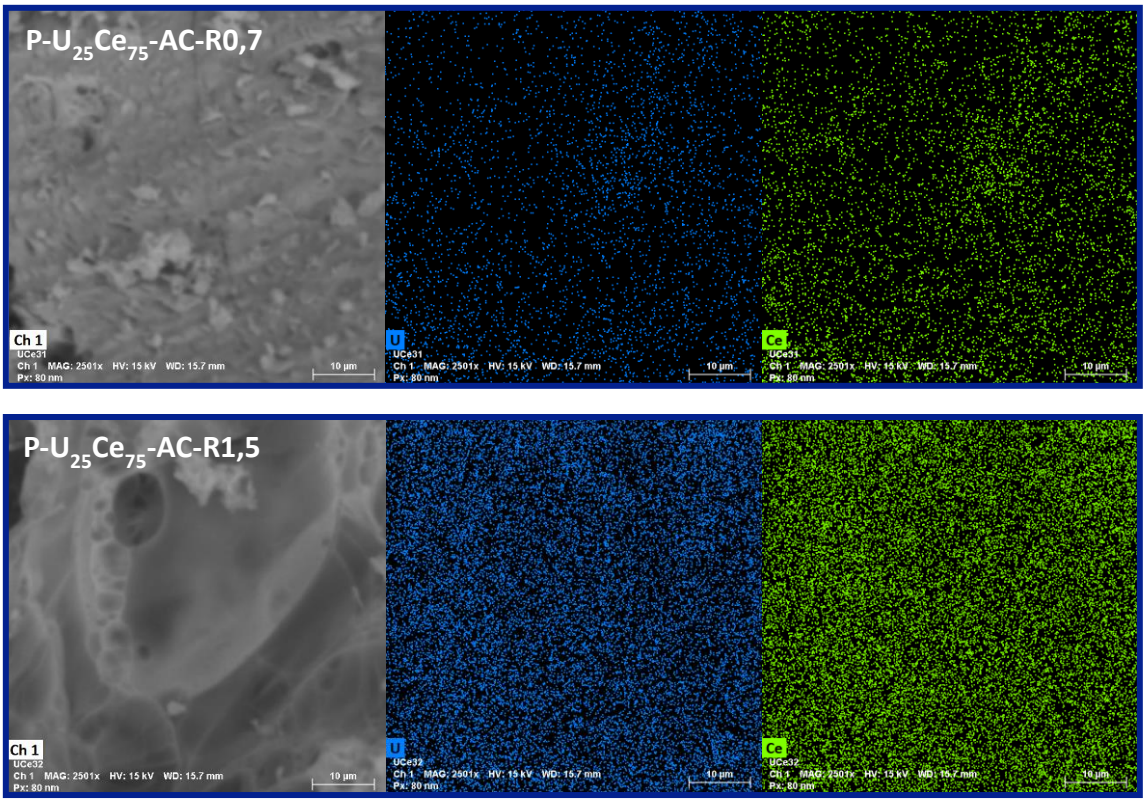


Figure 186 : Cartographies EDS des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-R0,7 et P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-R1,5

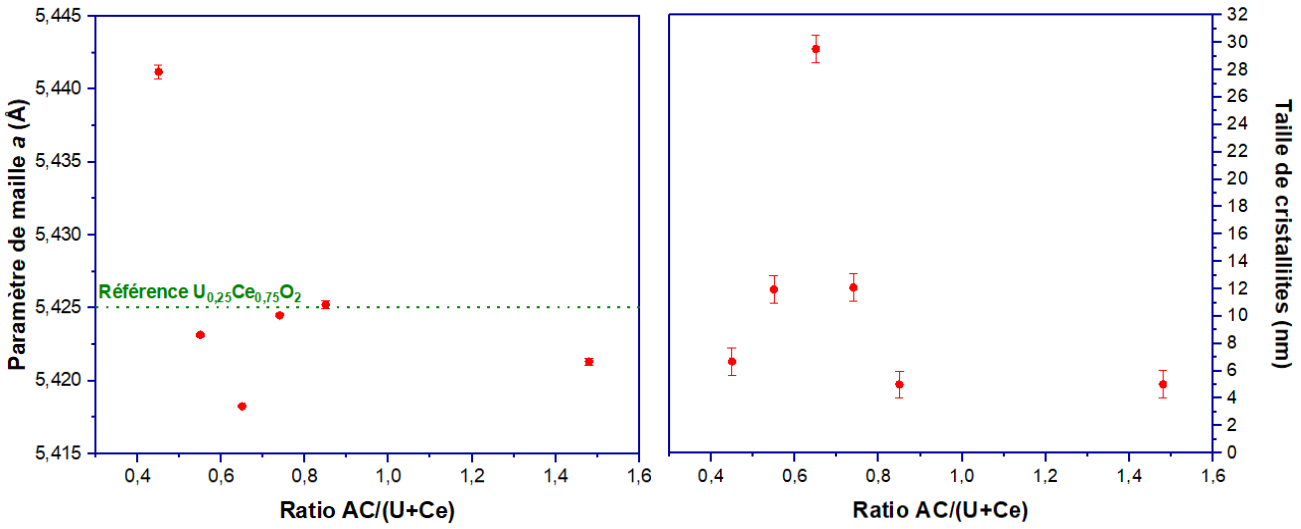


Figure 187 : Paramètres de maille et taille de cristallites des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire

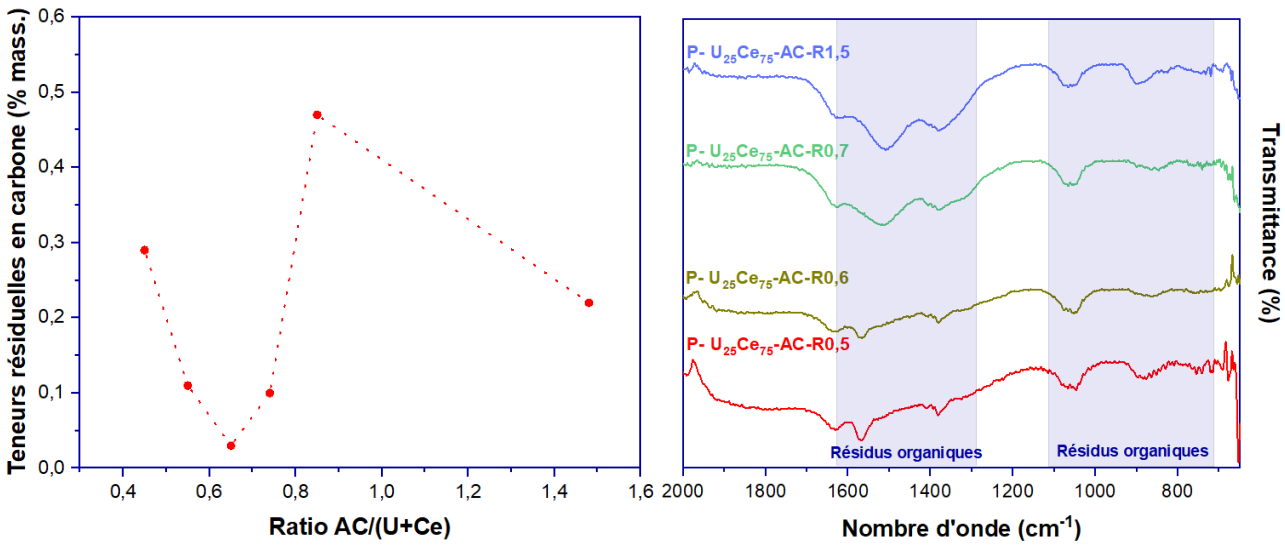


Figure 188 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) et spectres IR des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC

La morphologie des poudres obtenues présente des similitudes avec la composition étudiée précédemment en particulier pour le cas des oxydes bien cristallisés P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-R0,7 et P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,7 (**Figure 184** et **Figure 189**).

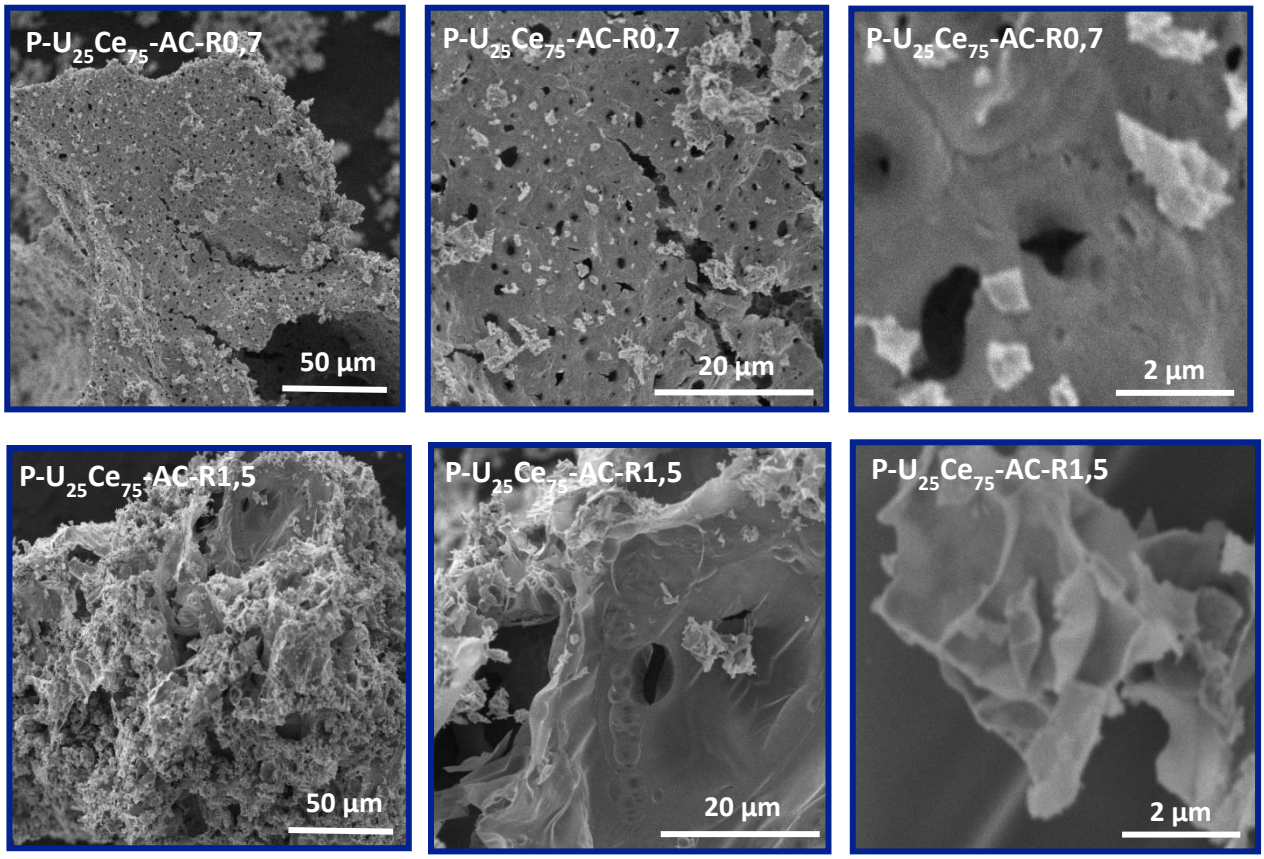


Figure 189 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-R0,7 et P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-R1,5

I. 1. C) Cas particulier des synthèse Ce(U+Ce) = 25 %

Le cas des synthèses d'oxydes de composition visée Ce/(U+Ce) = 25 % est différent des deux compositions précédentes puisque seuls deux diffractogrammes indiquent la présence de phases cristallines (**Figure 190**). Pour le ratio AC/(U+Ce) = 0,3 le diffractogramme de la poudre P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-R0,3 montre seulement les pics d'une phase uranifère U_3O_8. Pour le ratio AC/(U+Ce) = 0,5, un mélange de phase fluorine attribuée à $(U,Ce)O_2$ et de phase U_3O_8 est observé. Il apparaît alors que les mélanges testés n'ont pas abouti à l'obtention d'une solution solide.

La teneur en carbone des poudres amorphes (P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-R0,4, P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-R0,6 et P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-R0,7) est plus importante que celle des poudres présentant un mélange de phases cristallines (P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-R0,3 et P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-R0,5) (**Figure 191**).

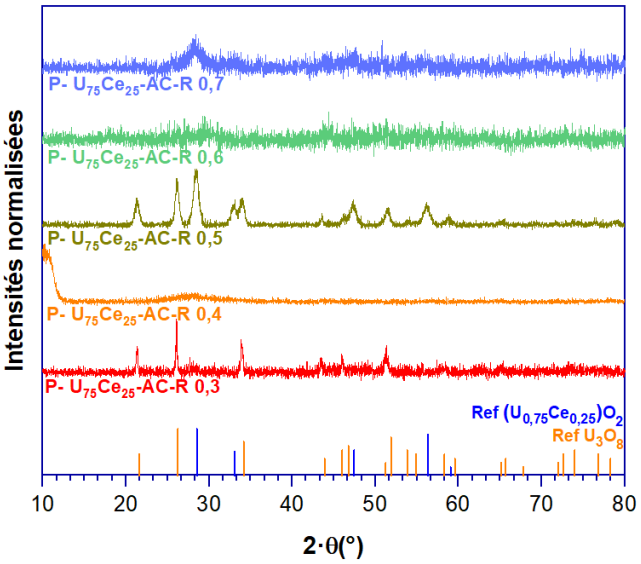


Figure 190 : Diffractogrammes des poudres P-$U_{75}Ce_{25}$-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire

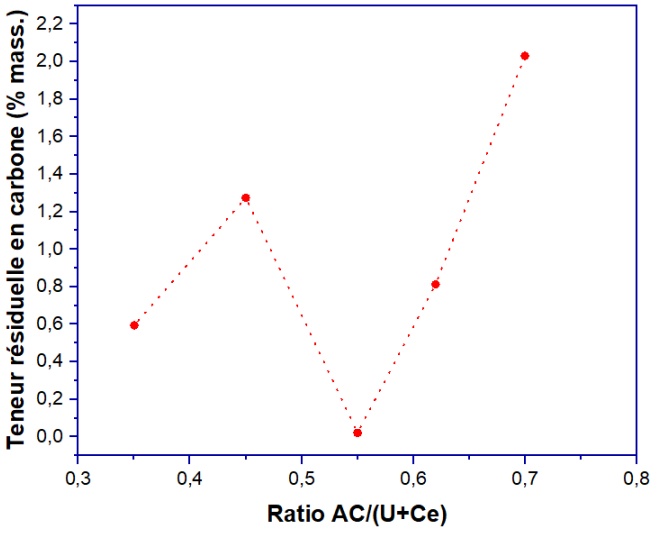


Figure 191 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-$U_{75}Ce_{25}$-AC

Les clichés MEB des poudres révèlent une morphologie très différente des oxydes bien cristallisés obtenus précédemment (**Figure 192**). Celle-ci rappelle la morphologie des oxydes d'uranium lors d'un usage sur-stœchiométrique d'acide citrique.

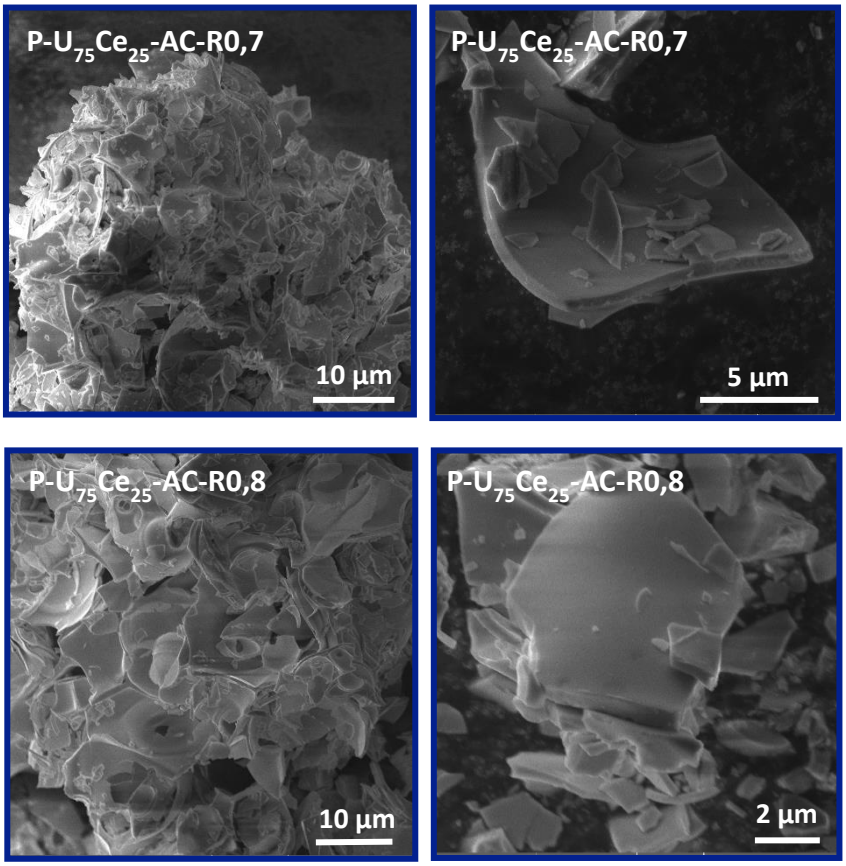


Figure 192 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-R0,7) et P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-R0,8

Bilan sur la transformation du mélange Uranium-Cérium/Acide citrique

Pour toutes les compositions étudiées, à l'exception de Ce/(U+Ce) = 25 %, il existe une plage de ratio AC/(U+Ce) optimal pour l'obtention d'une solution solide (U,Ce)O_2 en optimisant la cristallinité des produits et en minimisant les résidus organiques. Les différents résultats ont été compilés dans la **Figure 193**. Celle-ci semble montrer que le ratio optimal AC/(U+Ce) évolue de manière linéaire entre les deux pôles purs selon la composition du mélange (**Équation 38**).

$$\frac{CA}{U,Ce} = \frac{CA}{U} \times \frac{U}{U+Ce} + \frac{CA}{Ce} \times \frac{Ce}{U+Ce}$$ Équation 38

Pour des teneurs en uranium importantes (plus de 75 %), l'apparition d'une phase secondaire U_3O_8 a été observée en mélange avec une phase fluorine au rapport AC/(U+Ce) = 0,6. Ce point n'a pas été pris en compte pour conclure sur la linéarité du ratio optimal selon la composition.

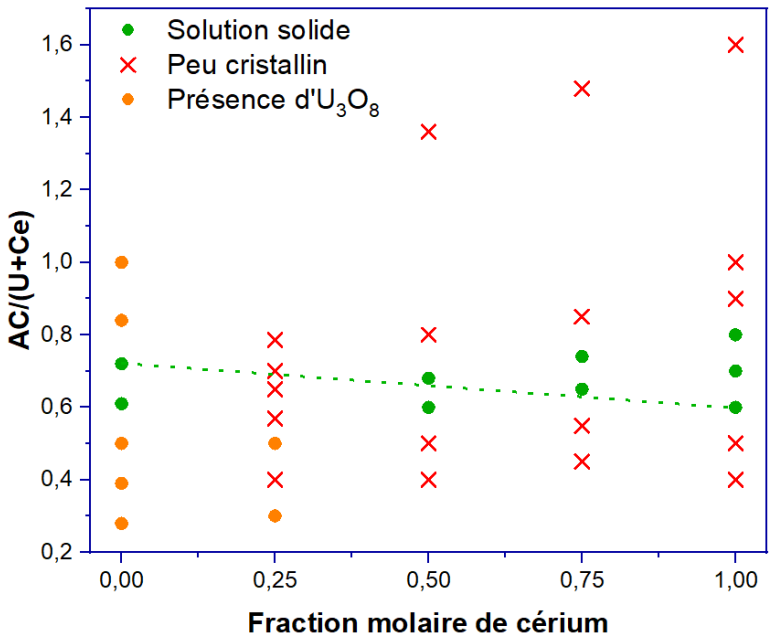


Figure 193 : Bilan des synthèses U,Ce avec l'acide citrique ; les pointillés correspondent à la variation linéaire entre les pôles purs

Le volume de maille des oxydes obtenu au ratio AC/(U+Ce) optimal a été calculé en supposant que la composition de l'oxyde mixte est égale à la composition du mélange initial (**Figure 194**). De manière générale, le volume de maille des oxydes obtenus diminue linéairement avec la teneur en cérium, ce qui est dû à la différence de rayon cationique entre les deux métaux (1,00Å pour l'uranium(IV) et 0,97Å pour le cérium(IV) en coordination VIII). On remarque en revanche un écart avec la loi de Végard théorique qui augmente avec la teneur en uranium [147]; les volumes de maille des oxydes de ce travail étant inférieurs aux volumes de maille théoriques [70], [73], à l'exception du volume de maille de CeO_2 qui a déjà été commenté au **Chapitre 3**. Ceci semble indiquer semble indiquer l'obtention d'oxydes sur-stœchiométriques en oxygène. En effet, les analyses HERFD-XANES du point P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-R0,7 et du point P-U-AC-ϕ1,0 (pôle pur uranium) indiquent la présence d'uranium(V) et (VI) dans la maille qui entraîne sa contraction par ajout d'oxygène sur-stœchiométriques, plus électronégatifs.

Dans le cas du pôle pur uranium, il est possible de calculer son paramètre de maille théorique à partir de l'équation de la régression linéaire de la variation des volumes de maille, en considérant l'obtention d'une phase cubique, bien que celle-ci subisse une distorsion due à l'oxydation. Le point expérimental correspondant au volume de maille de l'oxyde U_3O_{7-x} n'est donc pas pris en compte dans la régression linéaire. L'intersection de la droite de régression avec l'ordonnée donne le paramètre de maille théorique du pôle pur, soit 5,44 Å. Selon B. Belbeoch [74] (**Chapitre 1 - III. 3. A)**), il est possible de le relier à la sur-stœchiométrie en oxygène de l'oxyde selon :

$$a_{(UO_{2+x})} = 5{,}470 - 0{,}112x \qquad \text{Équation 39}$$

Le pôle pur uranium serait donc ici $UO_{2,29}$, ce qui est au-delà de la limite de la sur-stœchiométrie en $UO_{2,25}$, ce qui confirme la distorsion de la maille cubique de l'oxyde d'uranium à cause d'une réduction incomplète. Certains auteurs ont effectivement montré que la loi de Végard ne pouvait être appliquée sur l'intégralité du domaine $0 < x < 0{,}25$ puisque celle-ci ne

permet pas de prendre en compte les transitions structurales dues aux différents mécanismes d'oxydation de l'uranium [176]. La sur-stœchiométrie en oxygène du pôle pur uranium a pu être calculée par analyses HERFD-XANES sur l'oxyde P-U-AC-ϕ1,0 qui indiquent un rapport O/M de 2,71 environ.

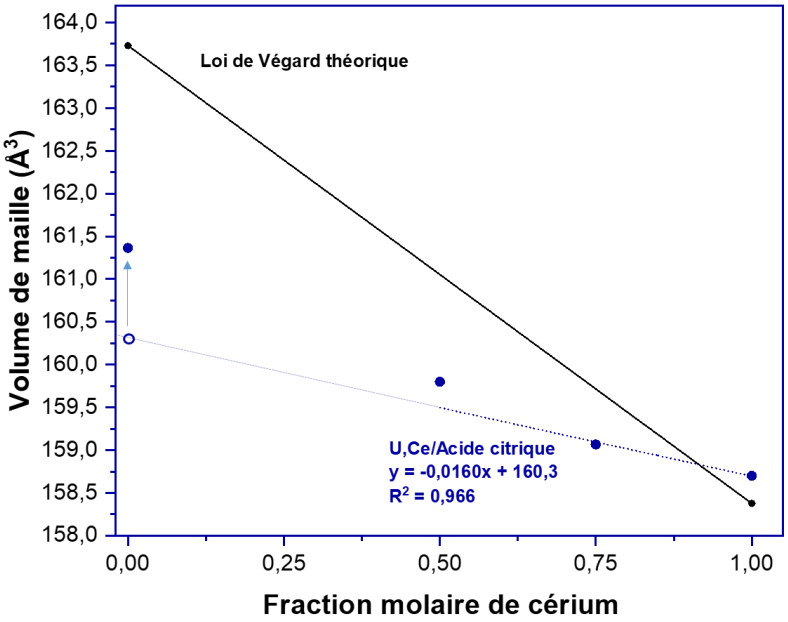


Figure 194 : Volume de maille des oxydes (U,Ce)O_2 obtenus par SCS à richesse optimale avec l'acide citrique (● : points expérimentaux, ○ : pôle U selon loi de Végard [70], [73], [147])

Les échantillons obtenus dans les conditions optimales de richesse présentent une teneur carbone comprise en 0,05 et 0,2 %mass (**Figure 201**), celle-ci étant minimale pour les échantillons contenant 50 % et 75 % de cérium. Aucune solution solide n'a pu être obtenue pour 25 % de cérium, ce point n'est donc pas représenté ici.

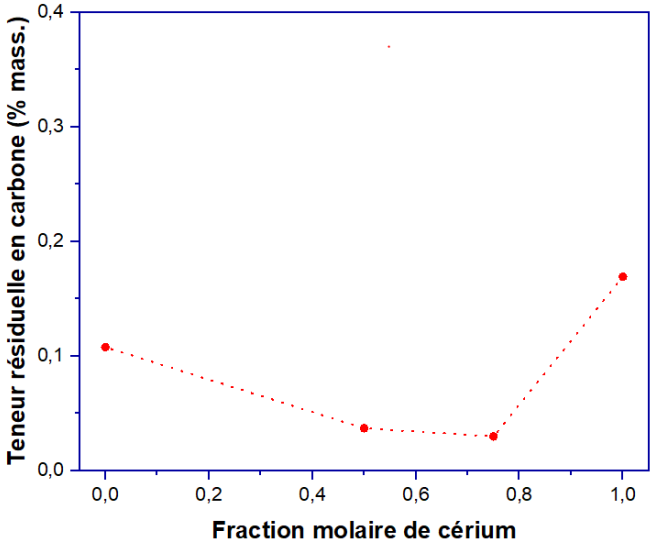


Figure 195 : Teneur résiduelle en carbone des oxydes P-UCe-AC

L'examen des poudres optimales révèle des morphologies similaires pour les différentes Ce/(U+Ce) compositions testées. Celle-ci est un peu différente de la morphologie du pôle pur uranium P-U-AC-ϕ1,0.

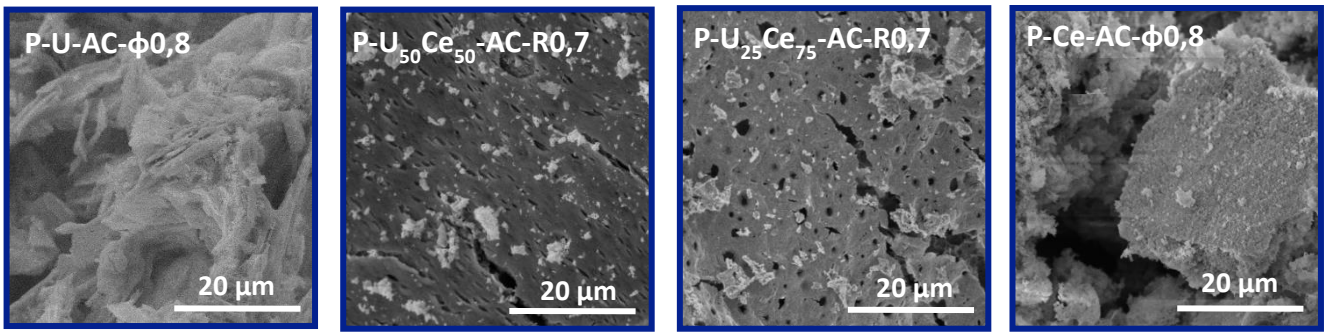


Figure 196 : Clichés MEB en mode électron secondaire des oxydes P-UCe-AC optimaux

I.2) Mélange Uranium-Cérium/Acide citrique avec acidité ajustée

Afin d'être plus représentative des conditions de synthèse des oxydes mixtes (U,Pu)O_2, la même démarche a été appliquée pour synthétiser des oxydes (U,Ce)O_2 à différentes teneurs en Ce en ajustant l'acidité initiale de la solution à [HNO_3] = 1,9M.

Les diffractogrammes des poudres obtenues présentés en **Figure 197** indiquent une différence entre la composition Ce/(U+Ce) = 25% et les autres compositions testées comme dans le cas des poudres P-UCe-AC-H_2O du cas précédent. Pour ce système, une phase secondaire uranifère est parfois visible. Cependant, il a été possible d'obtenir une phase cubique (U,Ce)O_{2+x} en ajustant le ratio AC/(U+Ce) dans le mélange initial contrairement aux mélanges effectués dans l'eau.

Pour les compositions Ce/(U+Ce) = 50% et 75%, une phase fluorine plus ou moins bien cristallisée a été obtenue pour tous les apports de combustible testés. Dans chaque cas, il existe un ratio AC/(U+Ce) pour lequel l'oxyde obtenu est bien cristallisé en DRX (**Figure 197**), présente une teneur en carbone résiduel faible (**Figure 198**) et de faibles résidus organiques visibles sur le spectre IR de la poudre concernée (**Figure 199**).

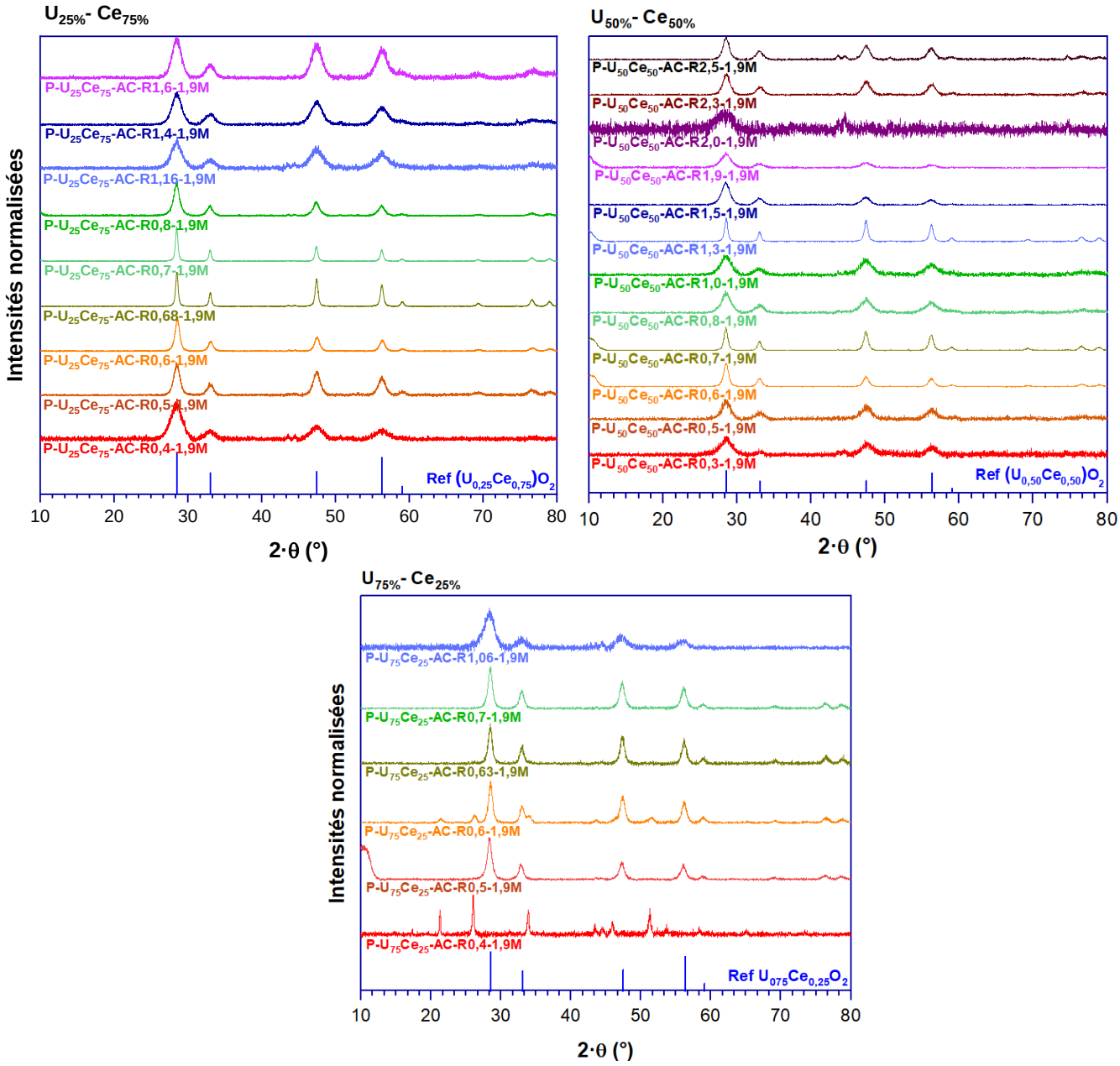


Figure 197 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-2M, P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-2M et P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-2M obtenues par SCS sous air en four tubulaire

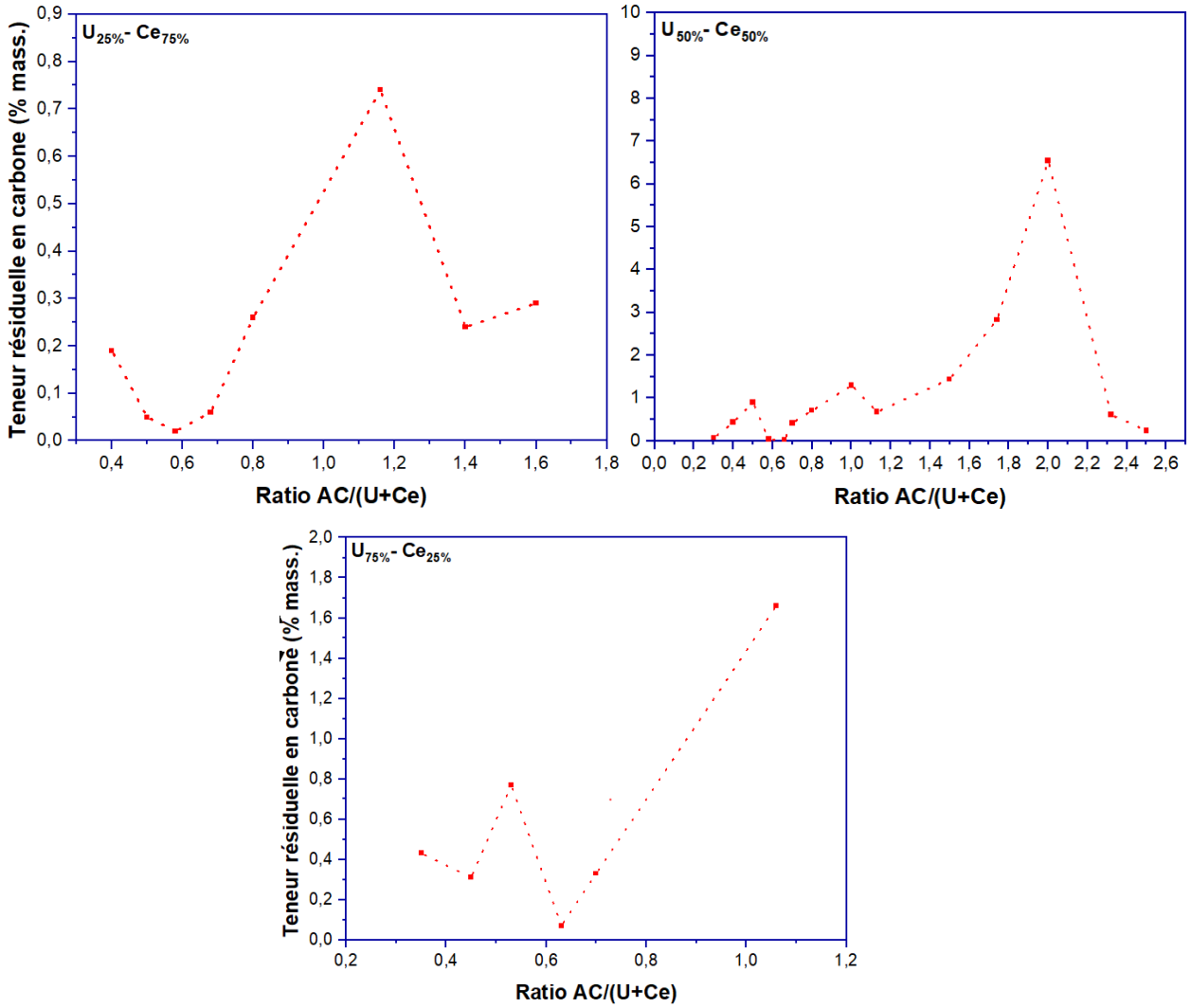
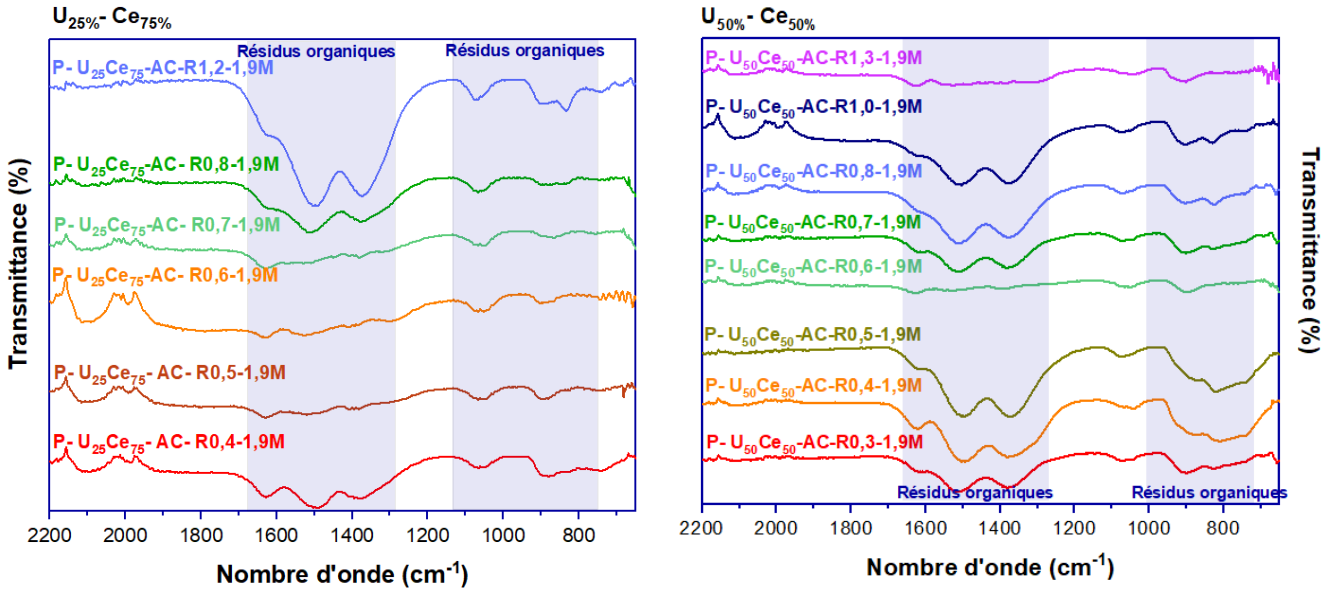


Figure 198 : Teneurs résiduelles en carbone (% mass.) des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-2M P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-2M et P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-2M



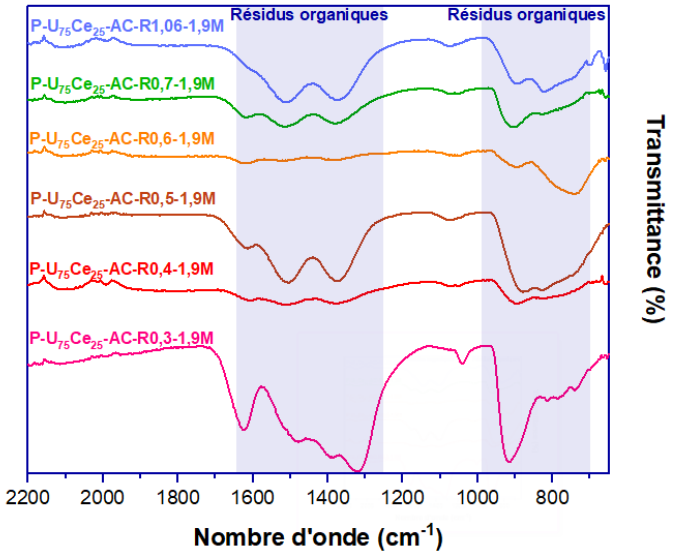


Figure 199 : Spectres IR des poudres P-$U_{25}Ce_{75}$-AC-1,9M, P-$U_{50}Ce_{50}$-AC-1,9M et P-$U_{75}Ce_{25}$-AC-1,9M, les zones grisée correspondent aux bandes de vibration dus aux résidus organiques

Bien que les travaux réalisés sur les synthèses d'oxydes d'uranium en conditions acides aient montré une difficulté à réduire l'uranium, il a été possible d'obtenir une solution solide $(U,Ce)O_2$ pour toutes les compositions étudiées dans ce cas. Comme dans l'eau, une phase U_3O_8 a parfois été obtenue pour la composition Ce/(U+Ce) = 25% notamment dans le cas sous-stœchiométrique (AC/(U+Ce) = 0,45) où seule celle-ci est visible sur le diffractogramme des rayons X. Néanmoins, les résultats expérimentaux à acidité 1,9M montrent qu'il est également possible de considérer un apport d'acide citrique linéaire en fonction de la composition du mélange et des apports optimaux pour les pôles purs dans les mêmes conditions acides (**Figure 200**).

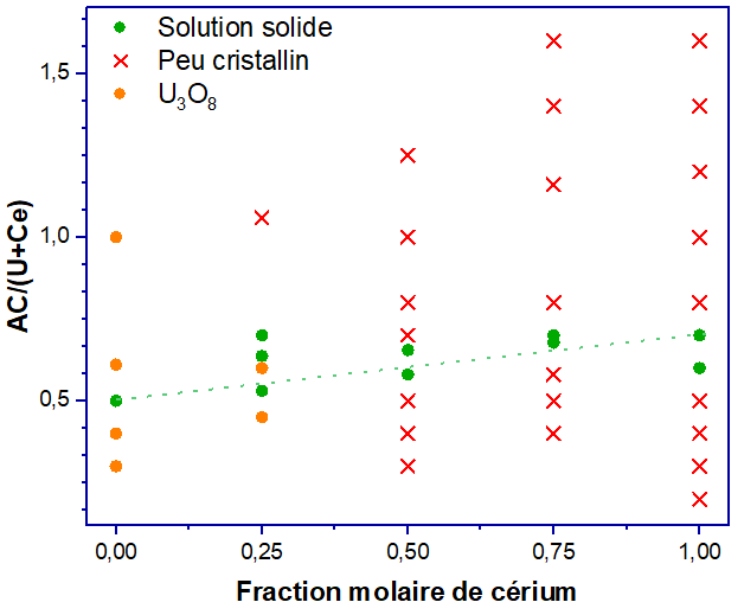


Figure 200 : Bilan des synthèses U,Ce avec l'acide citrique en conditions acides, les pointillés correspondent à la variation linéaire entre les pôles purs

Le volume de maille des oxydes $(U,Ce)O_2$ obtenu avec l'acide citrique en conditions acides est dans l'ensemble inférieur à la loi de Végard théorique, l'écart est d'autant plus important que la fraction d'uranium est grande. Le même phénomène avait été observé pour les synthèses réalisées dans l'eau. Cet écart peut s'expliquer par une réduction incomplète de l'uranium(VI) au sein de la maille cristalline, ce qui entraîne la présence d'atomes d'oxygène sur-stœchiométriques.

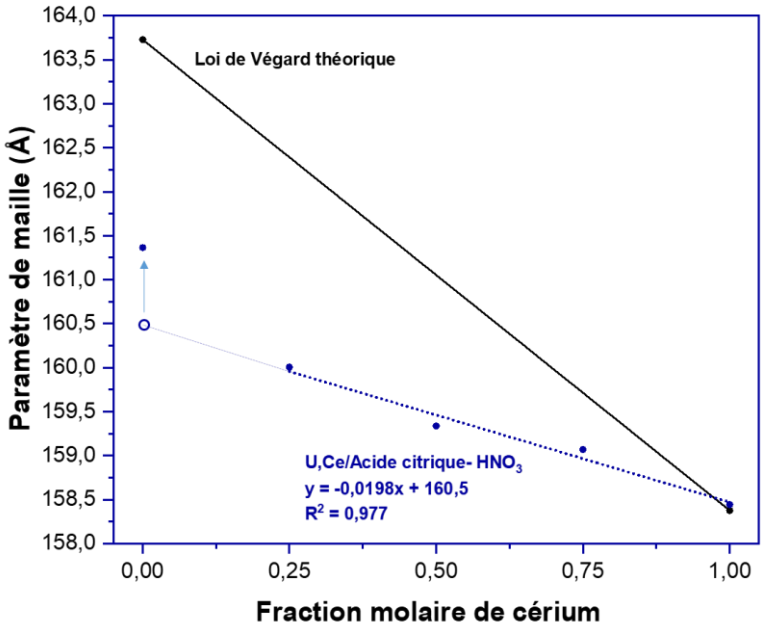


Figure 201 : Volume de maille des oxydes $(U,Ce)O_2$ obtenus par SCS à richesse optimale avec l'acide citrique en conditions acides $[HNO_3]$ = 1,9M (● : points expérimentaux, ○ : pôle U selon loi de Végard [70], [73], [147])

Les spectres de réflectance diffuse des poudres P-UCe-AC (**Figure 202**) obtenues dans les conditions optimales confirment la présence d'uranium(V) en coordinence 8 au sein de la maille cristalline, caractérisé par une bande visible à 1580 nn [164], [177], [178], ainsi que d'uranium(VI) caractérisé par une large bande entre 450 et 470 nm [179].

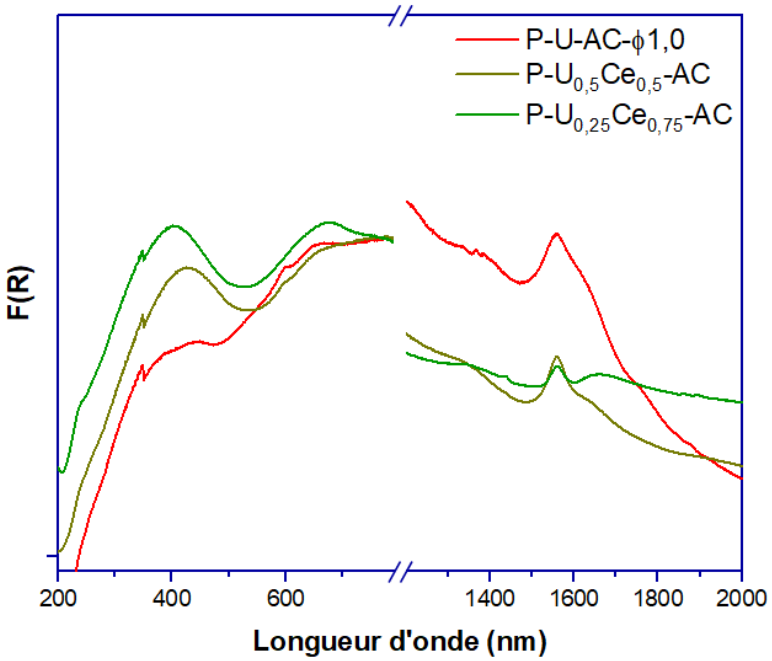


Figure 202 : Spectres de réflectance diffuse des poudres P-UCe-AC

I.3) Application de la méthode aux synthèses Uranium-Cérium/Glycine

La possibilité de synthétiser des solutions solides $(U,Ce)O_2$ par SCS en utilisant la glycine comme combustible a été étudiée à trois compositions différentes : Ce/(U+Ce) = 75%, 50% et 25%. Les diffractogrammes des poudres indiquent l'obtention d'une phase cubique de type $(U,Ce)O_{2\pm x}$ pour toutes les compositions étudiées, y compris la composition Ce/(U+Ce) = 25% qui n'avait pas pu être synthétisée avec l'acide citrique (**Figure 203**). Aucun diffractogramme ne présente de raies dues à l'éventuelle présence d'une seconde phase U_3O_8. Tout comme le cas précédent pour les synthèses avec l'acide citrique, les paramètres de maille obtenus sont inférieurs à la loi de Végard théorique [70], [73], [147] (**Figure 204**), indiquant une sur-stœchiométrie en oxygène.

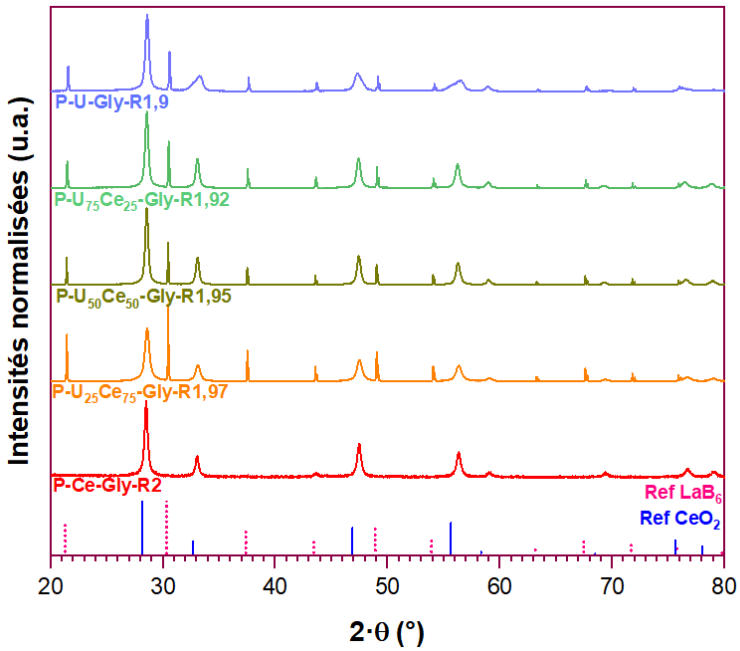


Figure 203 : Diffractogrammes des poudres P-UCe-Gly obtenues par SCS sous air en four tubulaire

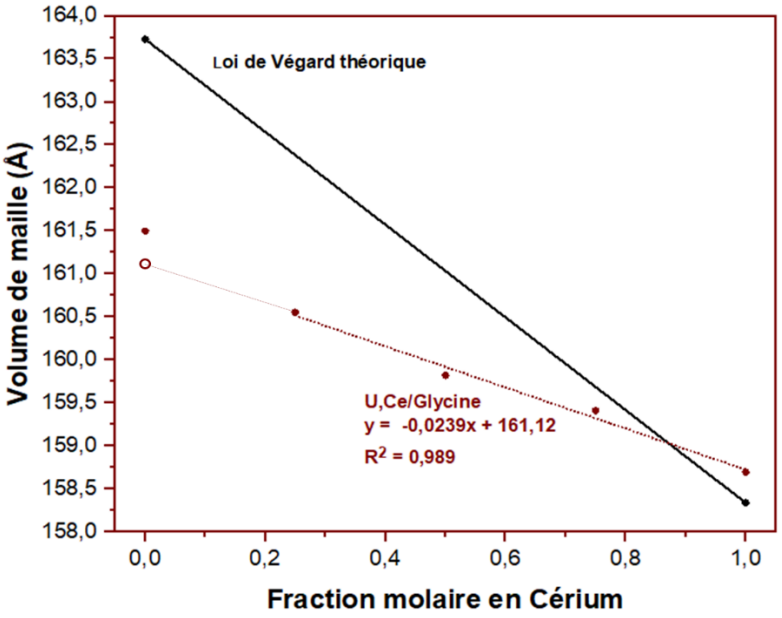


Figure 204 : Volume de maille des oxydes $(U,Ce)O_2$ obtenus par SCS à richesse optimale avec la glycine [70], [73], [147]

Les spectres de DRS des oxydes P-UCe-Gly (**Figure 205**) obtenus confirment leur caractère sur-stœchiométrique. Ils mettent en évidence la présence d'uranium(V) (1580 nm [164], [177], [178]) ainsi que d'uranium(VI) (450—470 nm [179]).

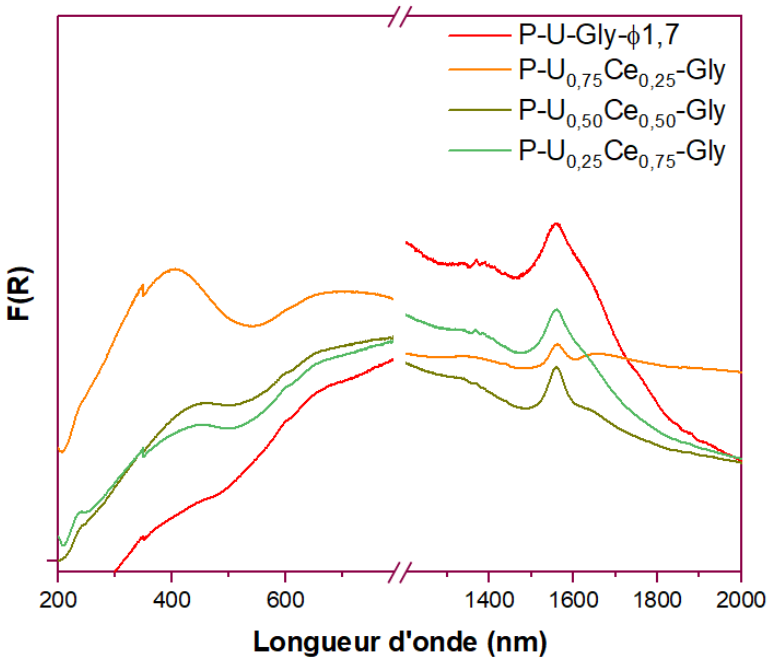


Figure 205 : Spectres de réflectance diffuse des poudres P-UCe-Gly

Conclusion sur la synthèse d'oxydes mixtes (U,Ce)O_{2+x}

La synthèse d'oxydes mixtes (U,Ce)O_{2+x} avec l'acide citrique en proportions variables a permis de déterminer expérimentalement l'apport optimal de combustible pour la synthèse d'oxydes mixtes. Celui-ci peut être considéré comme linéaire entre les deux pôles purs uranium et cérium.

Dans ce travail, des solutions solide (U,Ce)O_2 ont été préparées par SCS avec la glycine et l'acide citrique (sauf pour la composition Ce/(U+Ce) = 25 % avec l'acide citrique). La présence de cérium semble élargir la gamme de richesse dans laquelle il est possible de synthétiser une solution solide, ce qui pourrait être lié à l'oxydation du cérium(III) qui intervient durant la synthèse. Les oxydes obtenus par SCS avec l'acide citrique et la glycine présentent une importante sur-stœchiométrie caractérisée par un paramètre de maille très inférieur à celui prédit par la loi de Végard.

La stabilité en conditions acides a également été testée dans l'optique des synthèses d'oxydes (U,Pu)O_2. En effet, la synthèse d'oxydes d'uranium par SCS en conditions acides ([HNO_3] = 1,9M n'avait pas permis d'obtenir un oxyde cubique. Ici, une phase cubique (U,Ce)O_{2+x} a été obtenue pour toutes les compositions Ce/(U+Ce) en contrôlant la quantité d'acide citrique utilisée pour la synthèse, témoignant d'une relative réduction de l'uranium(VI) en uranium(IV).

II) Synthèse d'oxydes mixtes (U,Pu)O_2 par SCS avec l'acide citrique

L'acide citrique a été choisi pour ces synthèses sur la base des résultats obtenus sur les pôles purs uranium et plutonium ainsi que sur le système mixte (U,Ce).

Plusieurs teneurs en plutonium ont été testées pour leur intérêt pour le procédé industriel : 11 %, 26 %, 33 % et 50% de plutonium.

II.1) Etude spectroscopique des gels G-U-Pu-AC

Les gels G-$U_{0,74}Pu_{0,26}$-AC et G-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC ont été analysés en spectroscopie HERFD-XANES afin de déterminer le degré d'oxydation de chacun des cations avant la SCS. Les spectres recueillis aux seuils M_4 de l'uranium et du plutonium indiquent de fortes similarités entre ces deux gels (**Figure 207** et **Figure 206**). La déconvolution des spectres l'uranium indique la présence majoritaire d'uranium(VI) pour les deux compositions. Concernant le plutonium, la présence de plutonium(V) est avérée dans les deux gels : 17 ± 1 % pour le gel G-$U_{0,74}Pu_{0,26}$-AC et 13 ± 1 % pour le gel G-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC en mélange avec du plutonium(IV).

Par conséquent, dans les conditions mises en œuvres pour les mélanges Uranium/Plutonium, l'ajout d'acide citrique au mélange n'entraîne pas la réduction de l'uranium(VI) ou du plutonium(IV) avant la combustion. Au contraire, le spectre au seuil M_4 du plutonium indique une oxydation partielle du plutonium(IV) lors de l'étape de déshydratation du gel mixte. Ceci diffère des gels G-U-AC et G-Pu-AC où un effet réducteur de l'acide citrique avait été mis en évidence (**Chapitre 4** et **Chapitre 5**).

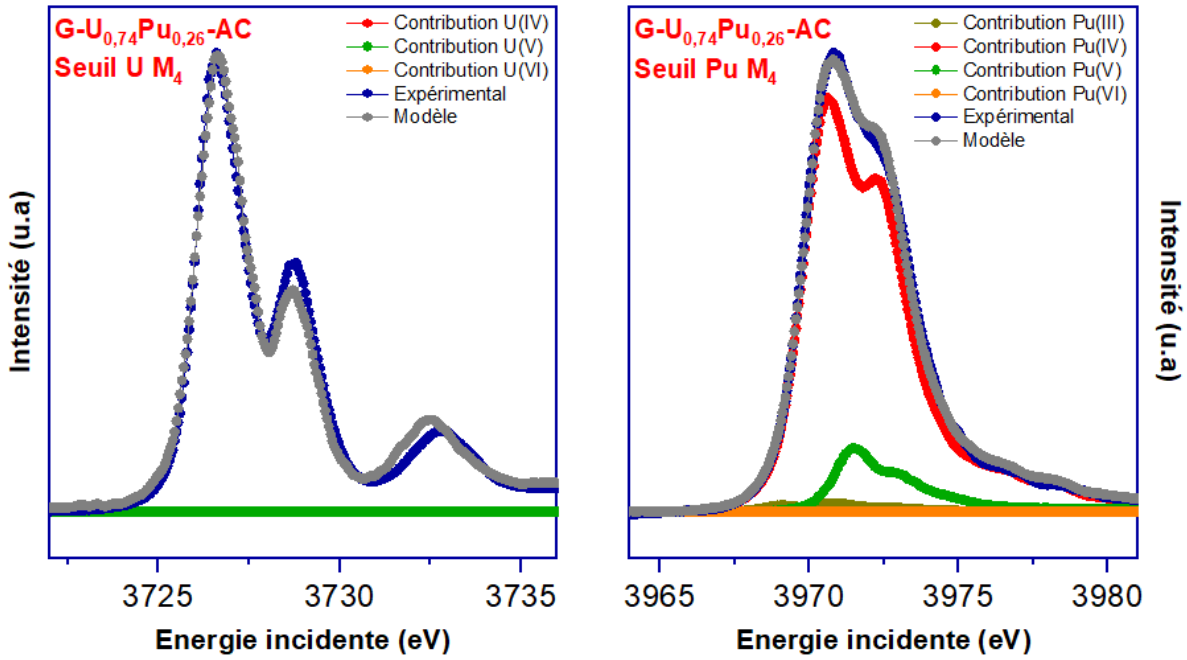


Figure 206 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES au seuil M_4 de l'uranium (à gauche) et du plutonium (à droite) du gel G-$U_{0,74}Pu_{0,26}$-AC

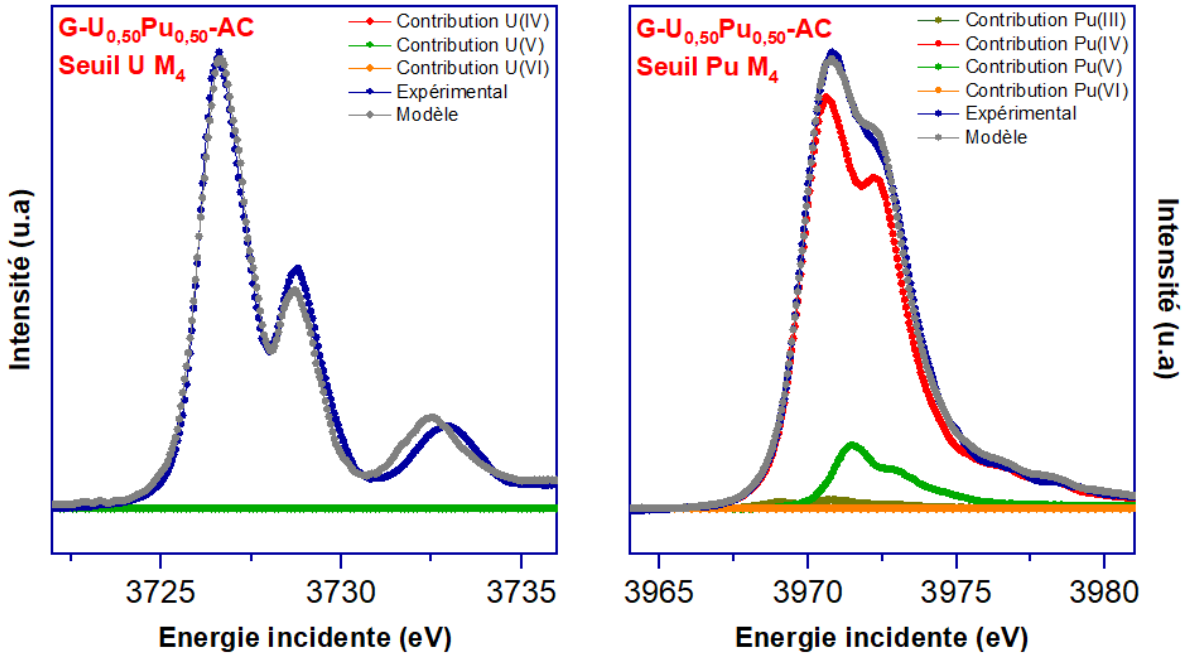


Figure 207 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES au seuil M_4 de l'uranium (à gauche) et du plutonium (à droite) du gel G-$U_{0,50}Pu_{0,50}$-AC

Tableau 38 : Contributions des différents degrés d'oxydation du plutonium dans les gels G-Pu-Gly

	G-$U_{0,74}Pu_{0,26}$-AC	**G-$U_{0,50}Pu_{0,50}$-AC**
Contribution U(IV)	0 ± 1 %	0 ± 1 %
Contribution U(V)	0 ± 1 %	0 ± 1 %
Contribution U(VI)	100 ± 1 %	100 ± 1 %
Contribution Pu(III)	2 ± 1 %	2 ± 1 %
Contribution Pu(IV)	81 ± 1 %	85 ± 1 %
Contribution Pu(V)	17 ± 1 %	13 ± 1 %
Contribution Pu(VI)	0 ± 1 %	0 ± 1 %

En conclusion, le cas des gels mixtes semble donc différer du cas des gels simples avec l'acide citrique pour lequel un effet réducteur de l'acide citrique sur l'uranium(VI) et le plutonium(IV) avait été observé pour toutes les richesses testées, y compris des richesses les plus faibles étudiées, correspondant à AC/U = 0,3 pour l'uranium et AC/Pu = 0,5 pour le plutonium.

II.2) Effet de la richesse sur la composition Pu/(U+Pu) = 50%

L'effet de la richesse du mélange a été étudiée sur la composition Pu/(U+Pu) = 50 %. Les diffractogrammes des poudres P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC indiquent une influence de la quantité d'acide citrique dans la solution initiale qui se manifeste par une différence de cristallinité des oxydes (**Figure 208**). Les oxydes P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC-R0,7 et P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC-R0,9 semblent mieux cristallisés. De plus, la taille des cristallites évolue selon le ratio AC/(U+Pu) et atteint sa valeur maximale 30 ±1 nm pour la poudre P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC-R0,73. Les paramètres de maille *a* des poudres obtenues pour un ratio supérieur à 0,7 sont regroupés autour de 5,407 Å (**Figure 209**), ce qui demeure inférieur à la valeur théorique. Le paramètre de maille de l'oxyde P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-

AC-R0,6 est très inférieur à la valeur théorique ce qui peut indiquer que la quantité d'acide citrique n'est pas suffisante à la réduction de l'uranium, comme il a pu être observé sur la conversion de l'uranium seul, ce qui conduit à un oxyde sur-stœchiométrique contenant une majorité d'uranium(V) et (VI).

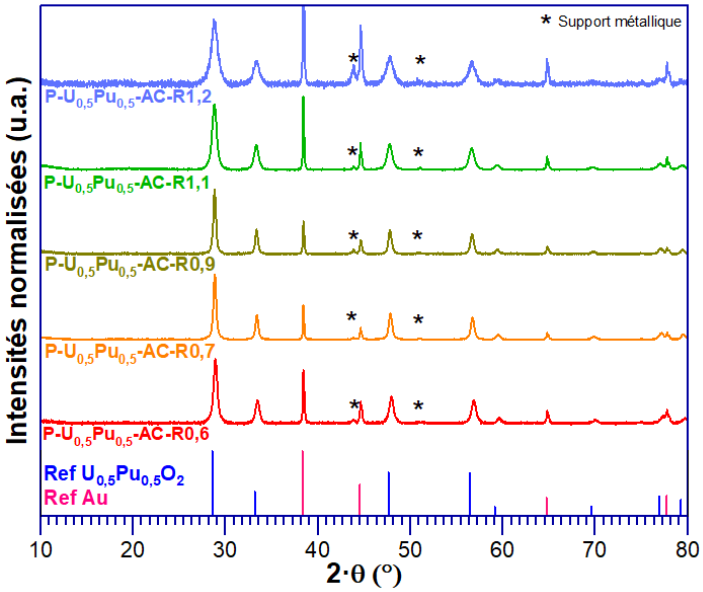


Figure 208: Diffractogrammes des poudres P-$U_{50}Pu_{50}$-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire (Réf. $U_{0,5}Pu_{0,5}O_2$ PDF 00-043-1232, Réf. Au PDF 00-004-0784)

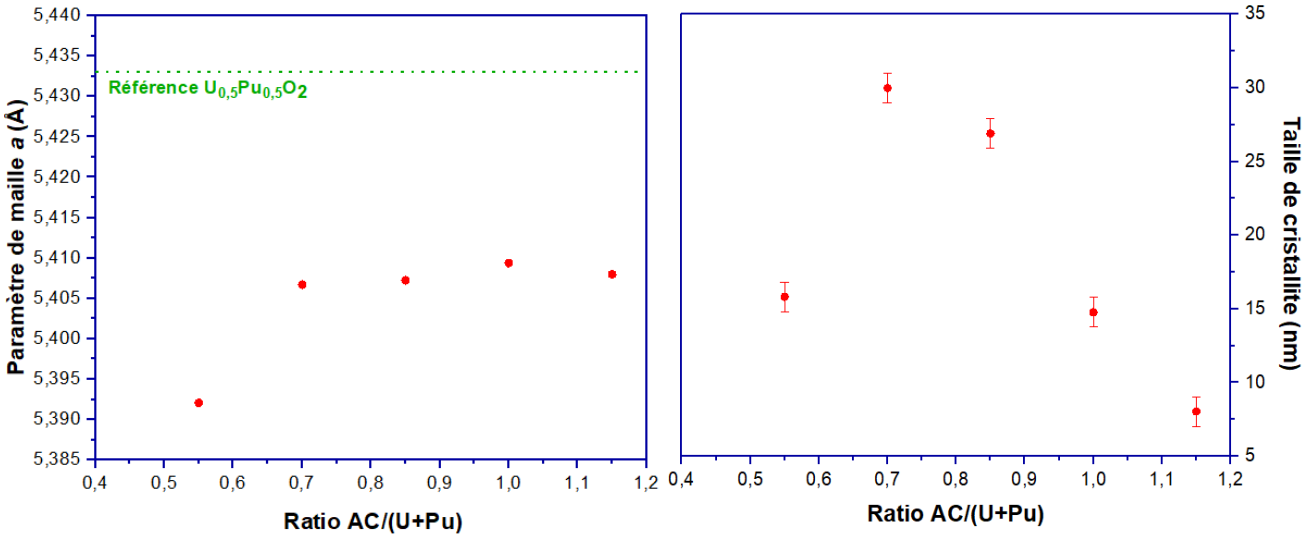


Figure 209 : Paramètres de maille et taille de cristallites des poudres P-$U_{50}Pu_{50}$-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire (Réf. $U_{0,5}Pu_{0,5}O_2$ PDF 00-043-1232)

La teneur résiduelle en carbone des poudres P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC présente un minimum pour un ratio AC/(U+Pu) = 0,7 (**Figure 210**), ce qui corrobore les observations DRX. Un ratio trop élevée entraîne la présence d'une teneur importante en résidus organiques ce qui se traduit par un produit mal cristallisé (**Figure 208**).

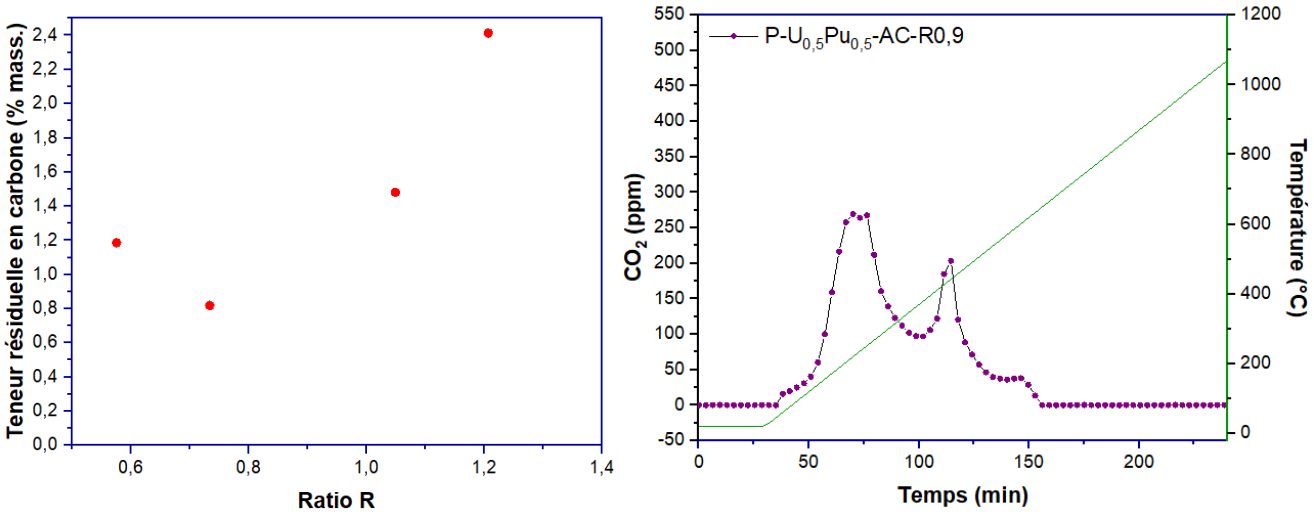


Figure 210 : Teneur résiduelle en carbone des poudres P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC (% mass.) (à gauche) et exemple du profil de la poudre P-U0,5Pu0,5-AC-R0,9

Les résultats obtenus sur les oxydes P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC indiquent clairement un effet du ratio AC/(U+Pu) sur la qualité des oxydes obtenus. Si pour tous les ratio testés, une solution solide (U,Pu)$O_{2\pm x}$ semble avoir été obtenue, le ratio optimal pour la conversion semble se trouver entre 0,7 et 0,9.

La **Figure 211** dresse un bilan des différentes synthèses pour la composition Pu/(U+Pu) = 50%. Celle-ci semble confirmer la possibilité de calculer la quantité de combustible nécessaire à la combustion en se basant sur les pôles purs correspondants et sur la composition Pu/(U+Pu).

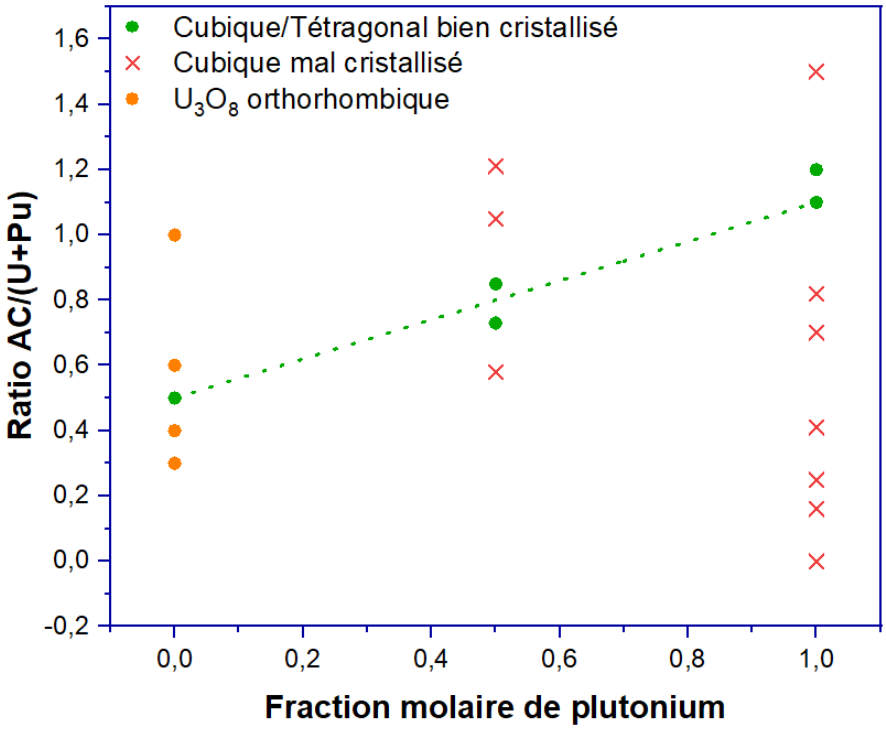


Figure 211 : Bilan des synthèses U,Pu avec l'acide citrique en conditions acides, les pointillés correspondent à la variation linéaire entre les pôles purs

II.3) Synthèse sous atmosphère réductrice

Afin d'éviter la sur-oxydation des oxydes à l'issue de la SCS, la synthèse de la poudre P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC a été également effectuée sous argon hydrogéné (Ar/H_2-4%, 10NL·h^{-1}). Le diffractogramme de la poudre obtenue à l'issue de la SCS est présenté en **Figure 212** et est comparé avec la poudre obtenue sous air dans les mêmes conditions.

Les données cristallographiques calculées à partir de ces diffractogrammes sont présentées en **Tableau 39**. Le paramètre de maille de l'oxyde obtenu sous atmosphère réductrice est supérieur au paramètre de maille obtenu sous air (a = 5,4157(1) Å sous ArH_2 contre a = 5,4072(1) Å), ce qui est cohérent avec une meilleure réduction de l'uranium(VI) en uranium(IV) durant la SCS sous atmosphère réductrice. Cependant, les deux valeurs de a mesurées restent inférieures à la valeur théorique (a = 5,433 Å pour $U_{0,5}Pu_{0,5}O_2$) ce qui indique une sur-stœchiométrie des oxydes obtenus. Par conséquent, une part importante de la sur-oxydation semble provenir de l'oxydation par les nitrates présents dans le milieu réactionnel. Le choix d'une atmosphère réductrice pour la synthèse n'est pas suffisant pour imposer le degré d'oxydation de l'uranium sans modification du programme de chauffe. Par ailleurs, la taille des cristallites est du même ordre de grandeur dans les deux cas, ce qui n'indique pas de différence particulière lors de la SCS sous une atmosphère ne contenant pas de dioxygène comme comburant. Les futures synthèses $(U,Pu)O_2$ auront donc lieu sous air.

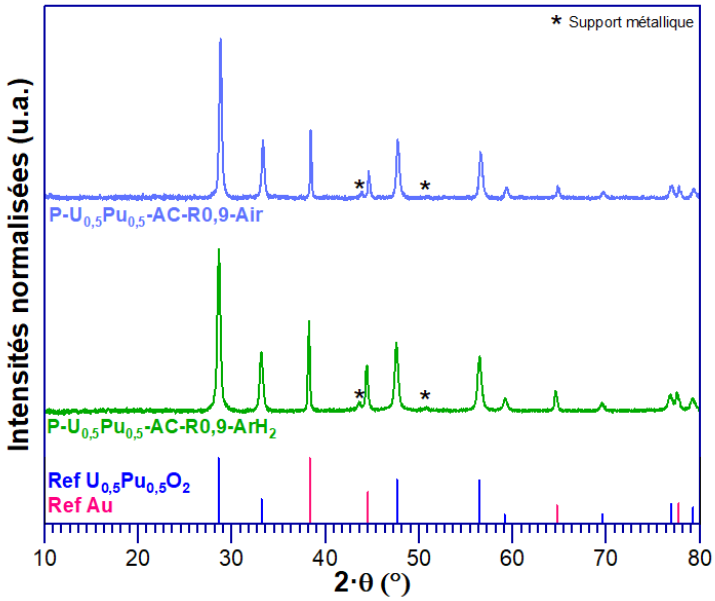


Figure 212 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC-R0,9-Air et P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC-R0,9-ArH_2 obtenues à 300°C sous air et sous argon hydrogéné (Réf. $U_{0,5}Pu_{0,5}O_2$ PDF 00-043-1232, Réf. Au PDF 00-004-0784)

Tableau 39 : Données cristallographiques issues des affinements des diffractogrammes des poudres P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC-R0,9-Air et P- $U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC-R0,9-ArH_2 obtenues à 300°C sous air et argon hydrogéné

	P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC-R0,9-Air	**P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC-R0,9-ArH_2**
Structure	Cubique Fm-3m	Cubique Fm-3m
Paramètre de maille *a* (Å)	5,4072(1)	5,4157(1)
Taille de cristallites (nm)	27 ± 1	34 ± 1
Facteurs d'accord	χ^2 = 1,44 R_p = 3,58 R_{wp} = 4,78 R_{exp} = 3,99	χ^2 = 1,37 R_p = 5,97 R_{wp} = 7,85 R_{exp} = 6,70

II.4) Synthèse d'oxydes mixtes (U,Pu)O2 à différentes teneurs en plutonium

La méthode de synthèse a été appliquée aux différentes compositions Pu/(U+Pu) à l'étude. Les diffractogrammes des poudres P-UPu-AC obtenues à l'issue des SCS sont présentés en **Figure 208**. Ceux-ci indiquent l'obtention d'une phase cubique pour toutes les compositions Pu/(U+Pu) testées. Ils ne révèlent pas la présence de pics surnuméraires pouvant indiquer la présence d'une phase secondaire. Tous les échantillons présentent une taille de cristallites comprise entre 28 et 37 ± 1 nm, ce qui est comparable aux pôles purs optimaux P-Pu-AC-ϕ1,0 et P-U-AC-ϕ1,0.

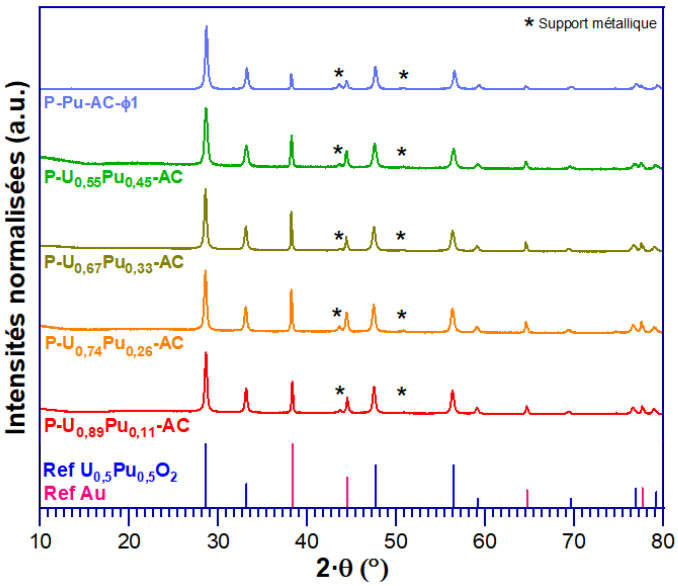


Figure 213 : Diffractogrammes des poudres P-UPu-AC obtenues par SCS sous air en four tubulaire (Réf. $U_{0,5}Pu_{0,5}O_2$ PDF 00-043-1232, Réf. Au PDF 00-004-0784)

Le volume de maille des oxydes déterminé par affinement des diffractogrammes est présenté en **Figure 214**. On observe une variation linéaire des paramètres de maille des oxydes mixtes obtenus. Tout comme les oxydes $(U,Ce)O_{2+x}$ synthétisés dans le **Chapitre 6,** les volumes de

maille des oxydes $(U,Pu)O_2$ obtenus ici sont inférieurs à la valeur théorique, ce qui indique une sur-stœchiométrie des oxydes. Le pôle pur uranium n'a pas été pris en compte dans la régression linéaire puisqu'il n'a pas été possible d'obtenir une phase strictement cubique. En se basant sur la régression linéaire, on obtient un volume de maille de 159,88 $Å^3$ pour le pôle pur uranium, en le considérant cubique. Ceci correspond à un paramètre de maille de 5,428 Å et donc à une sur-stœchiométrie x = 0,39, au-delà de la sur-stœchiométrie admissible pour la phase cubique (0,25).

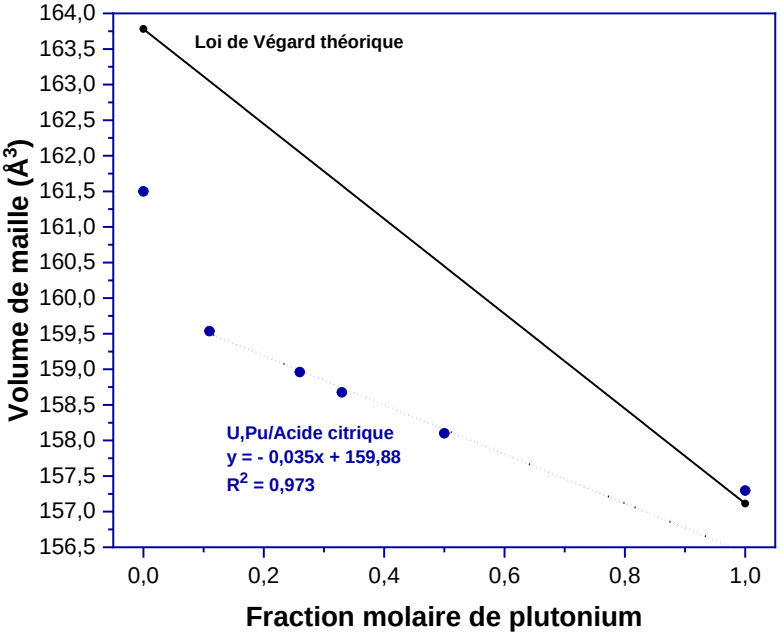


Figure 214 : Volume de maille des oxydes $(U,Pu)O_{2\pm x}$ obtenus par SCS à richesse optimale avec l'acide citrique [73], [147], [148]

Les oxydes P-$U_{0,74}Pu_{0,26}$-AC et P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC ont été analysés par spectroscopie HERFD-XANES aux seuils M_4 de l'uranium et du plutonium afin de déterminer la stœchiométrie des oxydes synthétisés (**Figure 215**). Pour la composition $U_{74\%}$-$Pu_{26\%}$, le spectre obtenu au seuil M_4 du plutonium indique la présence majoritaire de plutonium au degré d'oxydation (+IV) dans la maille. La déconvolution du spectre (**Figure 216**) met en évidence la présence de 3 ± 1 % de plutonium(III) et de 18 ± 1 % de plutonium(V), soit un rapport O/Pu = 2,07.

A contrario, le spectre au seuil M_4 de l'uranium indique la présence majoritaire des degrés d'oxydation (+V) et (+VI) (**Figure 215**). Par déconvolution du signal (**Figure 216**), il apparaît que l'oxyde contient 11 ± 1 % d'uranium(IV), 70 ± 1 % d'uranium(V) et 19 ± 1 % d'uranium(VI), soit un rapport O/U = 2,54. L'oxyde synthétisé peut donc s'écrire $U_{0,74}Pu_{0,26}O_{2,42}$.

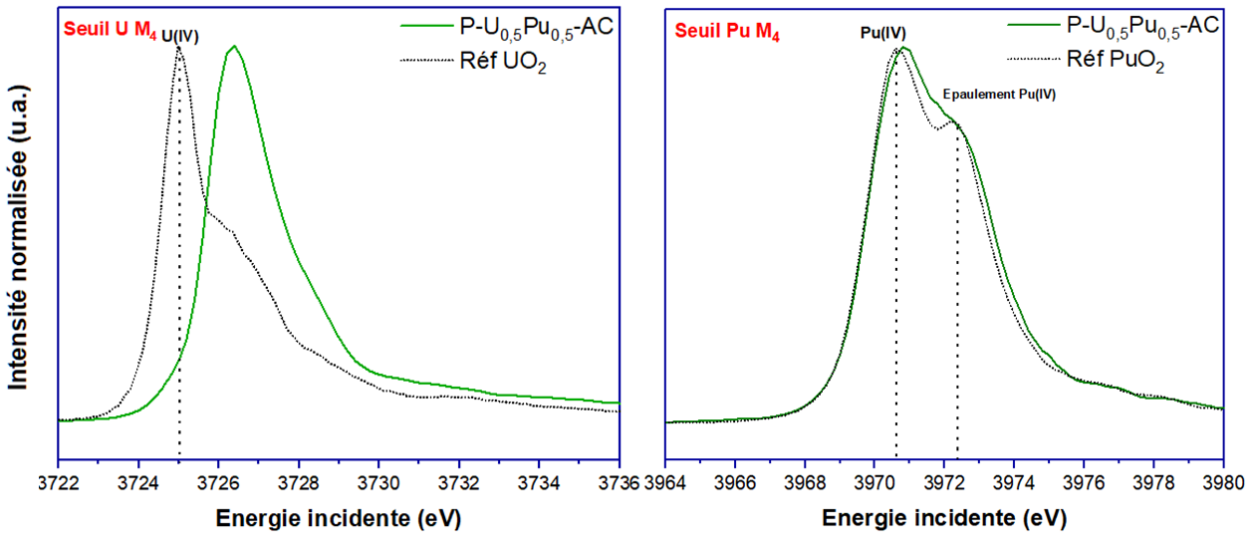


Figure 215 : Spectres HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium et de l'uranium de la poudre P-$U_{0,74}Pu_{0,26}$-AC, comparés respectivement au spectre du PuO_2 et UO_2 de référence

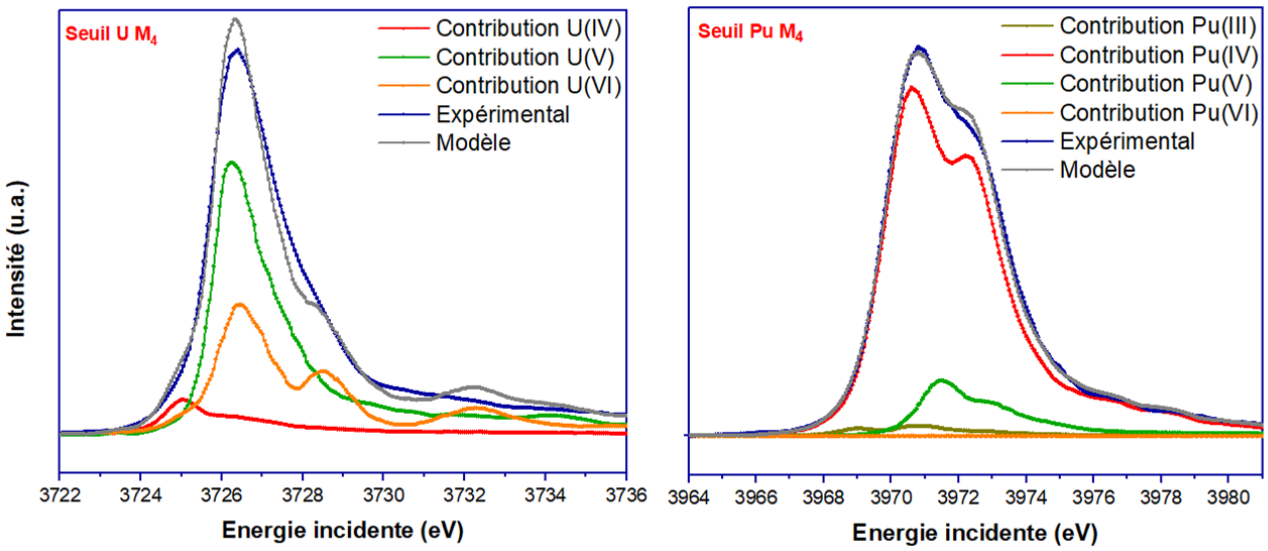


Figure 216 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium et de l'uranium de la poudre P-$U_{0,74}Pu_{0,26}$-AC

De la même façon, pour la composition Pu/(U+Pu) = 50 %, la déconvolution du spectre obtenu au seuil M_4 du plutonium indique la présence de 2 ± 1 % de plutonium(III), 85 ± 1% de plutonium(IV) et 13 ± 1 % de plutonium(V) soit un rapport O/Pu = 2,06 (**Figure 217** et **Figure 218**). Le spectre recueilli au seuil M_4 de l'uranium indique une sur-oxydation de celui-ci. Selon la déconvolution du spectre, l'oxyde contient 10 % d'uranium(IV), 66 % d'uranium(V) et 24 % d'uranium(VI), soit un rapport O/U = 2,57. L'oxyde synthétisé peut donc s'écrire $U_{0,5}Pu_{0,5}O_{2,33}$.

Le rapport O/U de l'oxyde P-U-AC-ϕ1,0 (pôle pur uranium) a été déterminé à 2,74 (**Chapitre 4**), soit une valeur supérieure aux valeurs déterminées ici. Il semble donc que l'uranium soit moins oxydé dans les oxydes mixtes P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC et P-$U_{0,74}Pu_{0,26}$-AC que lors de la SCS d'un oxyde simple.

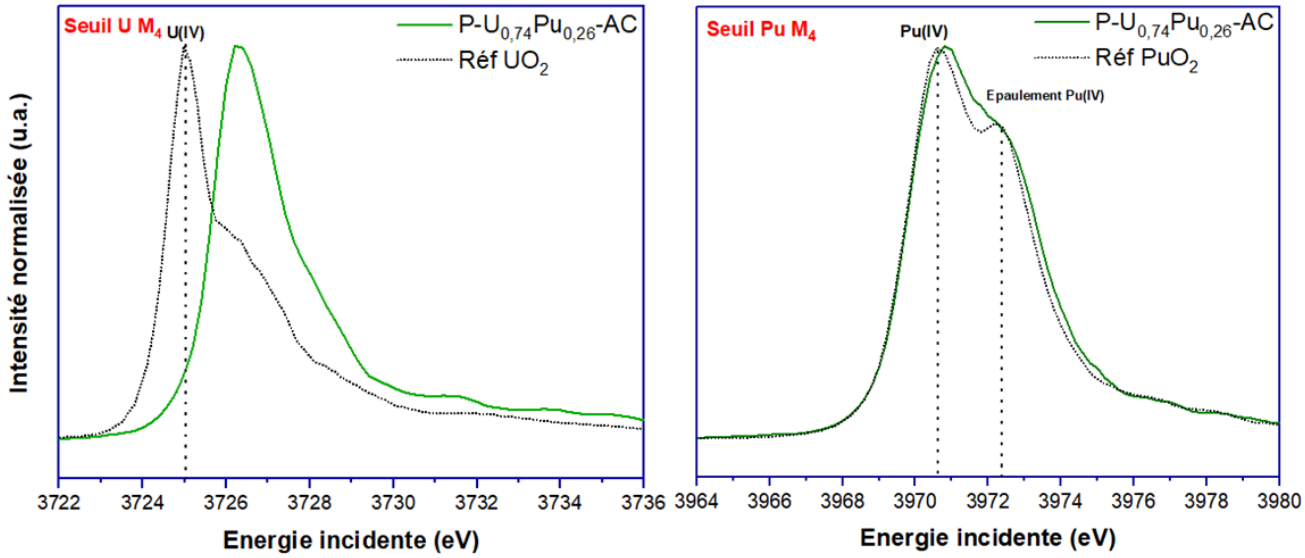


Figure 217 : Spectres HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium et de l'uranium de la poudre P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC, comparés respectivement au spectre du PuO_2 et UO_2 de référence

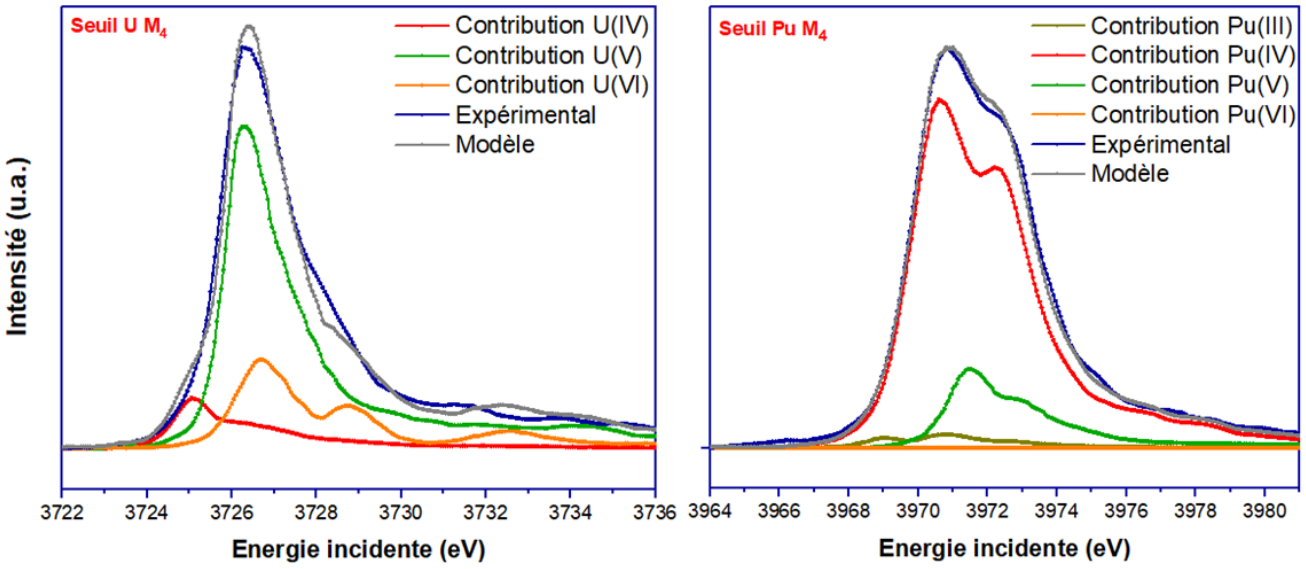


Figure 218 : Déconvolution des spectres HERFD-XANES au seuil M_4 du plutonium et de l'uranium de la poudre P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC

Les clichés MEB des poudres P-UPu-AC après un broyage manuel ne semblent pas montrer de différences significatives selon les différentes teneurs en plutonium (**Figure 219**). Les poudres forment des agglomérats de plusieurs centaines de micromètres environ. Elles présentent une structure marquée par des résidus de bulles de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre. La vue en coupe du matériau permet d'apercevoir une structure poreuse de type mousse, semblable au pôle pur P-Pu-AC-ϕ1,5 (**Figure 170**) ou encore P-Pu-AC-ϕ1,0 (**Figure 167**). Cependant, ce dernier présentait une porosité également visible en surface. Ce phénomène n'est observé ici que sur l'échantillon P-$U_{0,5}Pu_{0,5}$-AC, soit l'échantillon dont la teneur en plutonium est la plus importante.

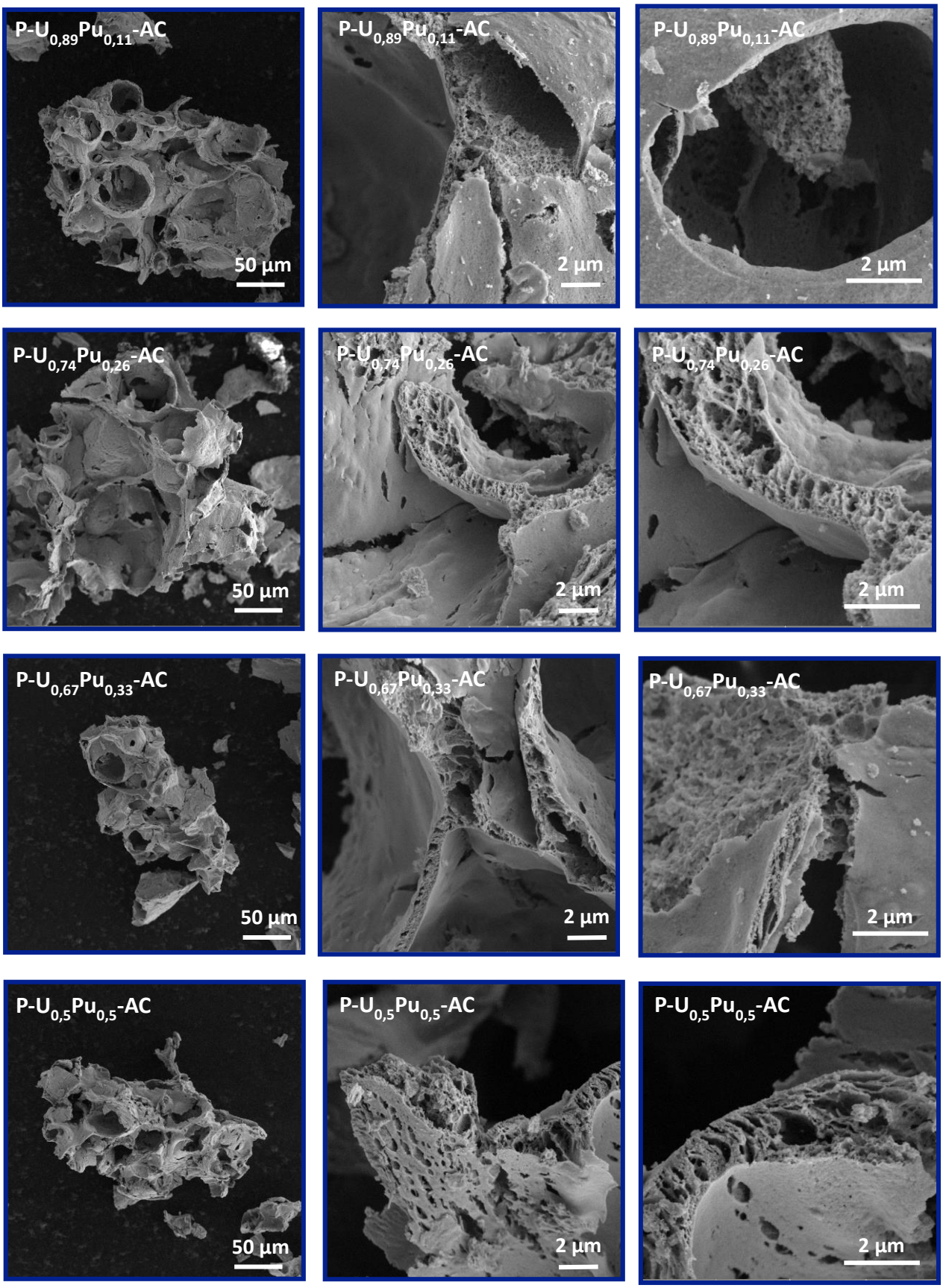


Figure 219 : Clichés MEB en mode électron secondaire des poudres P-UPu-AC

La teneur résiduelle en carbone des poudres obtenues sont globalement inférieures à 0,5 % mass. sauf pour l'échantillon P-$U_{0,67}Pu_{0,33}$-AC qui contient 1,5 % mass.. A l'exception de cet échantillon, la teneur en carbone semble évoluer avec la composition du système, ce qui peut être expliqué par la quantité de carbone initiale qui augmente de façon linéaire entre les deux pôles purs, le ratio AC/Pu optimal étant le double du ratio AC/U optimal.

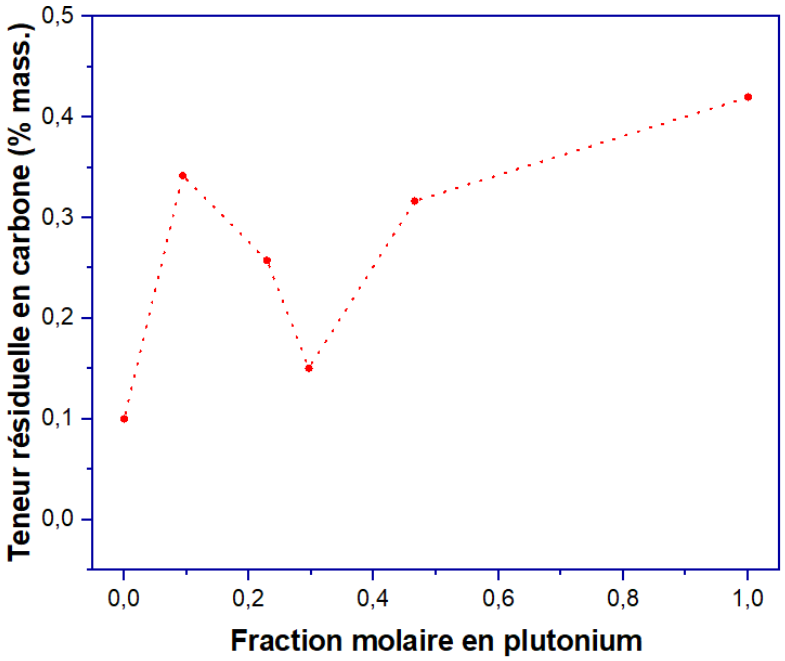


Figure 220 : Teneurs résiduelles en carbone (%mass.) des poudres P-UPu-AC obtenues par SCS en four tubulaire sous air

Les résultats obtenus ici montrent la possibilité de synthétiser des solutions solides $U_{1-y}Pu_yO_{2+x}$ par SCS en utilisant l'acide citrique comme combustible. Les paramètres de maille et les analyses HERFD-XANES des oxydes indiquent néanmoins une sur-oxydation de l'uranium et du plutonium au sein de la maille.

Les poudres ont subi une étape de calcination supplémentaire sous atmosphère réductrice (Ar/H_2-4%) durant 1 h à 1100°C afin de vérifier la composition Pu/(U+Pu). Les diffractogrammes des poudres à l'issue de la calcination sont présentés en **Figure 221**. Selon les affinements des diffractogrammes présentés, les paramètres de maille des oxydes après calcination évoluent de manière linéaire entre les deux pôles purs UO_2 et PuO_2. Ceux-ci sont alignés sur la loi de Végard théorique entre les deux pôles purs, ce qui permet de vérifier les compositions Pu/(U+Pu).

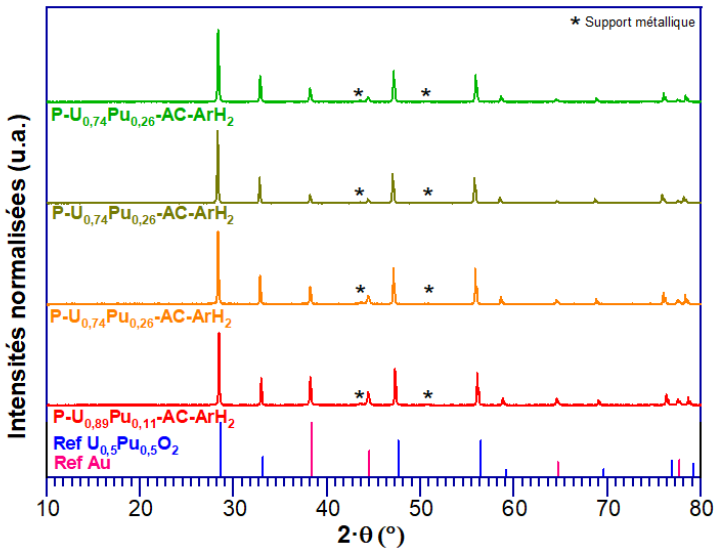


Figure 221 : Diffractogrammes des poudres P-UPu-AC-ArH_2 après calcination sous atmosphère réductrice (Réf. $U_{0,5}Pu_{0,5}O_2$ PDF 00-043-1232)

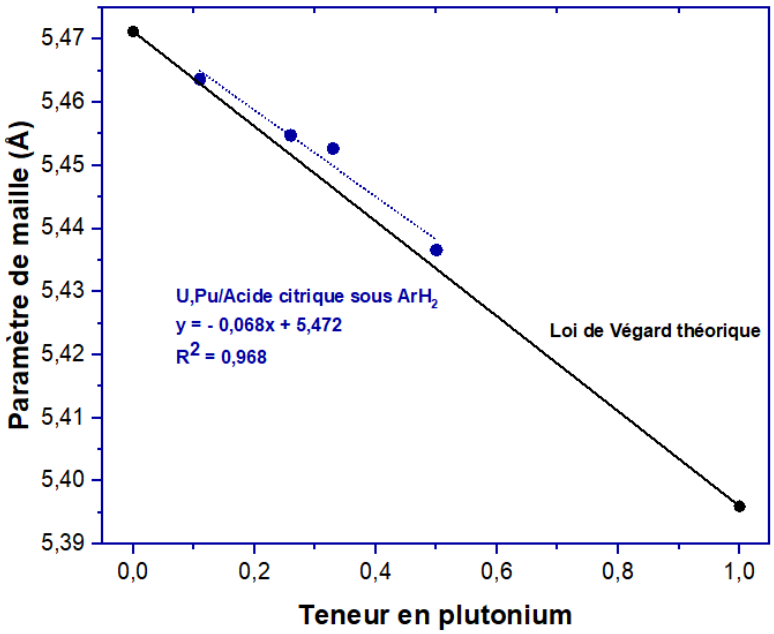


Figure 222 : Paramètres de maille des oxydes $(U,Pu)O_{2\pm x}$ après calcination sous atmsophère réductrice [73], [147], [148]

Conclusion sur la synthèse d'oxydes mixtes (U,Pu)O_2

L'étude des degrés d'oxydation de l'uranium et du plutonium dans les gels mixtes préliminaires à la SCS a montré une différence entre les pôles purs et les différentes compositions de gel mixtes étudiés. L'usage de l'acide citrique comme combustible avait entraîné une réduction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) dans les gels simples, y compris à richesse très faible, ce qui n'est pas le cas des gels mixtes G-$U_{0,74}Pu_{0,26}$-AC et G-$U_{0,50}Pu_{0,5}$-AC. Cependant, la caractérisation des poudres après SCS montre la possibilité d'obtenir des oxydes mixtes (U,Pu)O_{2+x} à plusieurs teneurs en plutonium : 11 %, 26 %, 33 % et 50 %. Les oxydes obtenus présentent une sur-stœchiométrie importante liée à l'oxydation de l'uranium, qui a pu être caractérisée en DRX et confirmée en HERFD-XANES. Néanmoins, cet écart à la stœchiométrie peut être corrigé par la réalisation de traitements réducteurs. D'autre part, les résultats obtenus par J. Monnier sur le système U-Ce indiquent la possibilité d'envisager la fabrication de pastilles de combustible mixte à partir de poudres issues de SCS, ce qui est évoqué dans le chapitre suivant.

CHAPITRE VII : Pastillage et frittage d'oxydes d'actinides préparés par SCS

Le frittage constitue l'étape finale dans l'élaboration d'une pastille de type UO_2 ou MOx. Il permet d'obtenir un matériau dense à partir de matériau pulvérulent grâce à un traitement thermique à haute température. Le but est d'atteindre environ 95% de la densité théorique afin de s'assurer de la stabilité du combustible en réacteur (notamment face à un gonflement durant l'irradiation du au relâchement de gaz de fission [180]). Les paramètres qui influencent le frittage sont nombreux, notamment la température et la durée du traitement thermique, la pression de compactage ou encore les caractéristiques morphologiques de la poudre. Ce chapitre présente la faisabilité de la mise en forme de poudres pulvérulentes issues des synthèses par combustion en solution par pressage uniaxial suivi d'un frittage aux conditions définies par une étude dilatométrique.

I) Fabrication de pastilles d'oxydes d'uranium

Dans un premier temps, le comportement au frittage des oxydes d'uranium préparés par SCS a été étudié avant de s'intéresser aux oxydes mixtes $U_{0,89}Pu_{0,11}O_{2+x}$.

I.1) Frittage de pastilles issues de poudres brutes

I. 1. A) Influence de la pression de pastillage

Au vu des résultats obtenus sur l'uranium (**Chapitre 4**), le plutonium (**Chapitre 5**) et les systèmes mixtes (**Chapitre 6**), les poudres obtenues avec l'acide citrique ont été choisie. Celle-ci n'ont subi aucune étape de calcination ultérieure à la SCS. Plusieurs pastilles d'environ 200 mg chacun ont été obtenues par pressage uniaxial sur presse manuelle à plusieurs pressions différentes : 200, 300, 400 et 500 mPa afin d'étudier l'influence de la pression de pastillage sur la densité atteinte après frittage (**Tableau 40**). On remarque que plus la pression de pastillage est importante, plus la densité apparente de la pastille non frittée est importante (**Tableau 40**).

Tableau 40 : Caractérisation des pastilles Past.-U-AC-ϕ1,0 obtenues à différentes pressions de pastillage avant frittage

	Past.-U-AC-ϕ1,0-200mPa	**Past.-U-AC-ϕ1,0-300mPa**	**Past.-U-AC-ϕ1,0-400mPa**	**Past.-U-AC-ϕ1,0-500mPa**
Pression mPa	200	300	400	500
Taille h × Ø (mm × mm)	2,76 × 5,08	2,20 × 5,08	1,99 × 5,06	1,84 × 5,06
Masse (g)	0,199	0,197	0,195	0,201
Densité crue apparente ($g \cdot cm^{-3}$)	3,56	4,42	4,87	5,43
%TD avant frittage	32,5	40,3	44,9	49,6

Le frittage de ces quatre pastilles a été étudié en dilatomètre de 25 à 1600°C (rampe de température de 2 °C·min^{-1}) puis sur un palier de 8h à 1600°C. Les profils dilatométriques du frittage des deux pastilles sont présentés en **Figure 223**. On observe un gonflement de la pastille de 3 à 4 % à 500 °C. Ceci peut être expliqué par un ajustement du rapport O/M de la pastille durant le traitement thermique sous Ar-H_2 (5%) [181]. En effet, la caractérisation de la poudre avant pastillage indique une sur-stœchiométrie en oxygène, caractérisée par une distorsion de la maille cubique. A partir de 1500°C, le retrait total est inversement proportionnel à la pression de pastillage, ce qui s'explique par les différences dans les densités à cru des comprimés (**Tableau 40**).

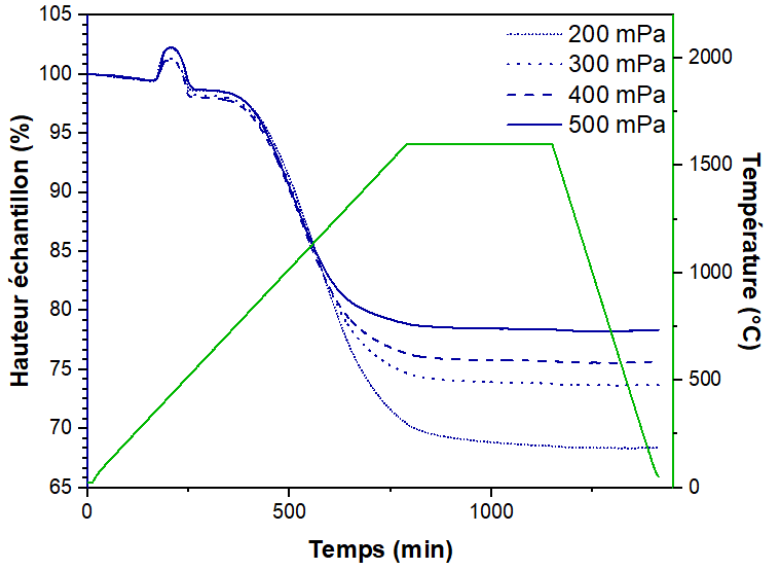


Figure 223 : Profils dilatométriques du frittage des pastilles Past.-U-AC-ϕ1,0 obtenues à différentes pressions de pastillage. Traitement thermique sous ArH_2 (5%) jusqu'à 1600 °C avec une rampe de 2°C·min^{-1}

Tableau 41 : Caractéristiques des pastilles frittées Past.-U-AC-ϕ1,0 obtenues à différentes pressions de pastillage

	Past.-U-AC-ϕ1,0-200mPa	**Past.-U-AC-ϕ1,0-300mPa**	**Past.-U-AC-ϕ1,0-400mPa**	**Past.-U-AC-ϕ1,0-500mPa**
Pression de pastillage (mPa)	200	300	400	500
Taille h × Ø (mm × mm)	1,90 × 3,60	1,62 × 3,81	1,49 × 3,91	1,46 × 4,02
Masse (g)	0,188	0,187	0,187	0,193
Densité géométrique après frittage (g·cm^{-3})	9,72	10,12	10,45	10,42
Porosité ouverte (%)	8,2	5,7	2,8	3,4
Porosité fermée (%)	3,1	1,9	1,8	1,5

Les caractéristiques des pastilles après frittage sous Ar-H_2 (5%) sont présentées en **Tableau 41**. La densité géométrique des pastilles frittées augmente avec la pression de pastillage entre 200 et 400 mPa. Au-delà de 400 mPa, on observe un palier autour de 95 % de la densité théorique (mesure géométrique) (**Figure 224**). La porosité fermée des pastilles évolue entre 3 % (à 200 mPa) et 1,5 % (à 500 mPa).

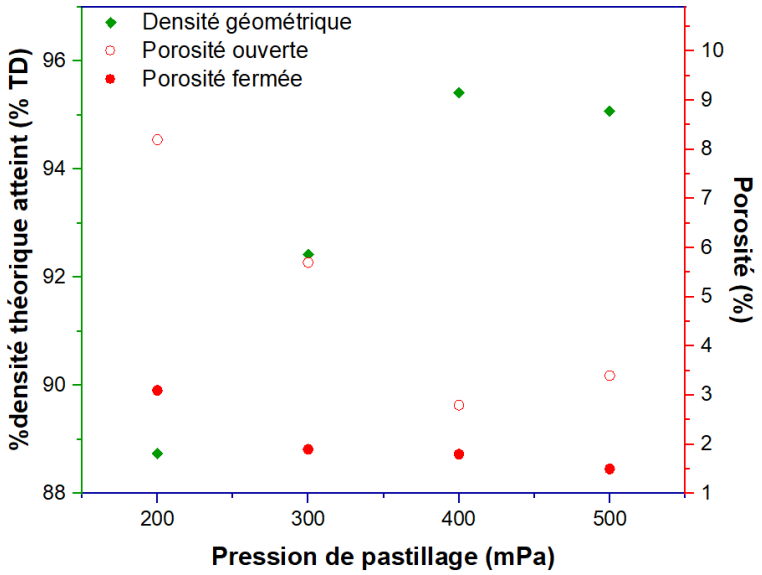


Figure 224 : Courbe de compressibilité des pastilles Past.-U-AC-ϕ1,0 obtenues à différentes pressions de pastillage

Pour conclure, il a été choisi de travailler dans la suite de cette étude avec une pression de 500 mPa pour la mise en forme des pastilles.

I. 1. B) Influence du combustible utilisé pour la SCS

L'aptitude au frittage des poudres obtenues avec les deux combustibles utilisés (acide citrique et glycine) ont été comparées sans post-traitement des poudres après SCS (**Tableau 42**). La teneur en carbone associée à chaque échantillon est relativement faible pour des poudres issues de la voie SCS mais peut cependant engendrer des difficultés lors des étapes de mise en forme et de frittage. Les surfaces spécifiques des poudres sont très supérieures aux caractéristiques des poudres utilisées pour la fabrication de combustible industriel (2 $m^2 \cdot g^{-1}$ pour les poudres d'UO_2 obtenues par voie sèche afin de limiter les risques de pyrophoricité et d'évolution du rapport O/M durant le stockage [180]).

Tableau 42: Caractéristiques des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 et P-U-AC-ϕ1,0 utilisées pour le pastillage de poudres brutes

	P-U-Gly-ϕ1,7	**P-U-AC-ϕ1,0**
Combustible utilisé pour la SCS	Glycine	Acide citrique
Richesse ϕ	1,7	1,0
Teneur en carbone (% mass.)	0,56	0,20
Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)	14	13

Les diffractogrammes des rayons X des poudres indiquent la présence d'une phase cubique majoritaire, présentant une distorsion tétragonale due à la suroxydation de type U_3O_{7-x}, ainsi que des pics liés à une phase U_3O_8 minoritaire (**Figure 225**).

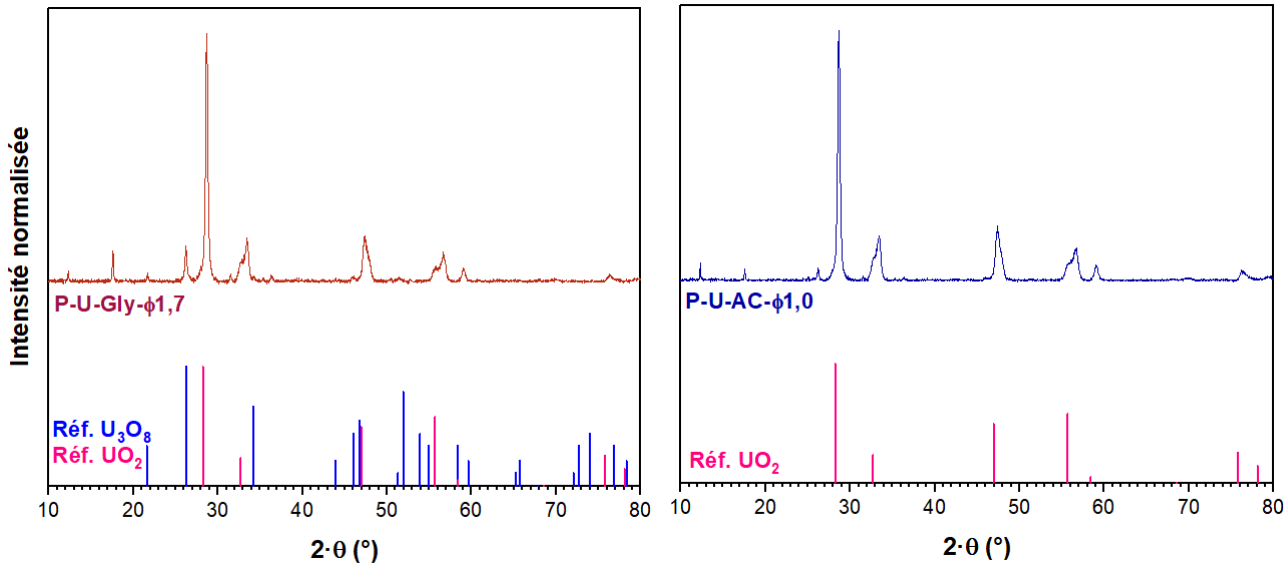


Figure 225 : Diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 et P-U-AC-ϕ1,0

Deux pastilles ont été obtenues par pastillage uniaxial (500 mPa) des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 et P-U-AC-ϕ1,0, leurs caractéristiques des pastilles sont présentées en **Tableau 43**.

Tableau 43 : Caractéristiques des pastilles Past.-U-Gly-ϕ1,7 et Past.-U-AC-ϕ1,0 avant frittage

	Past.-U-Gly-ϕ1,7	**Past.-U-AC-ϕ1,0**
Taille h × Ø (mm × mm)	3,44 × 5,15	1,84 × 5,06
Masse (g)	0,298	0,201
Densité à cru avant frittage (g·cm^{-3})	4,16	5,43
% densité théorique à cru	38,0	49,6

Les profils dilatométriques du frittage des deux pastilles, présentés en **Figure 226**, indiquent un retrait plus important dans le cas de l'utilisation de la glycine (25 % contre 20 %), ce qui est cohérent avec la différence de densité à cru. Ceci pourrait être relié à une teneur en impuretés plus importante dans la poudre initiale (**Tableau 42**). Les deux profils indiquent un réajustement du rapport O/M des oxydes dus au traitement thermique réducteur, mis en évidence à 500°C [181].

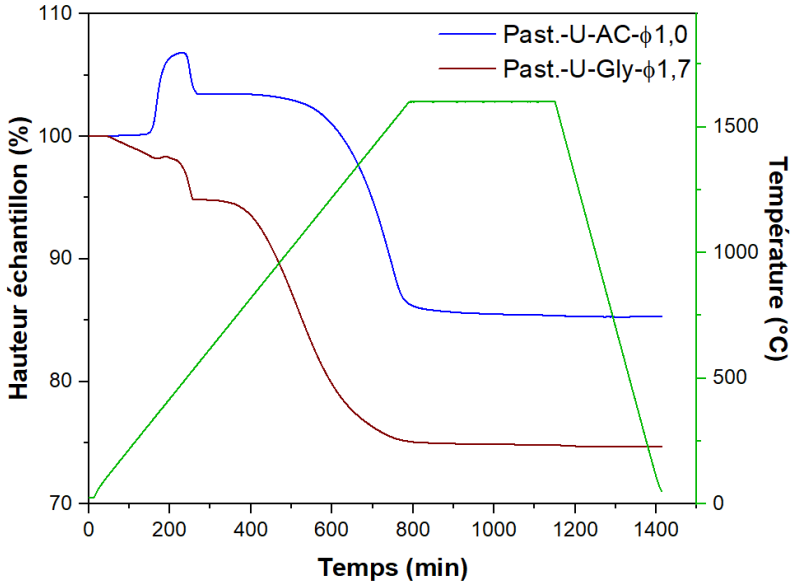


Figure 226 : Profils dilatométriques du frittage des pastilles Past.-U-Gly-ϕ1,7 et Past.-U-AC-ϕ1,0

Les analyses thermogravimétriques des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 et P-U-AC-ϕ1,0 soumises au même traitement thermique sous ArH_2 (4 %) montrent en effet une différence de comportement (**Figure 227**). La poudre obtenue avec la glycine présente deux pertes de masse successives (de 20 à 400 °C : 1,7% puis de 400 à 540 °C de 3,7 %). La perte de masse totale est supérieure à celle observée pour la poudre obtenue avec l'acide citrique, ce qui est cohérent avec les retraits observés en dilatométrie. La poudre P-U-AC-ϕ1,0 subit trois pertes de masse successives (de 20 à 260 °C : 0,6 %, puis de 260 à 310 °C : 0,8 %, puis de 400 à 530 °C : 2,6 %).

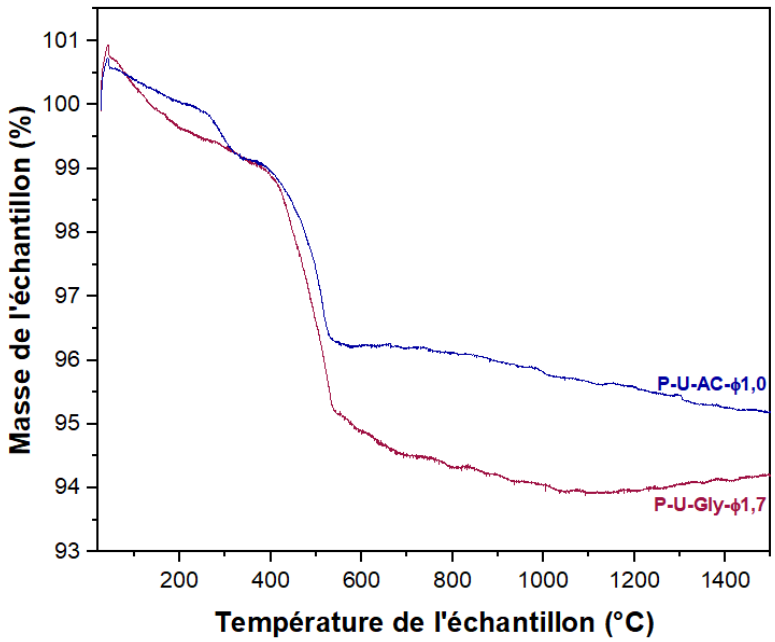


Figure 227 : Analyses thermogravimétriques des poudres P-U-Gly-ϕ1,7 et P-U-AC-ϕ1,0 sous ArH_2 à 2 °C·min^{-1} de 20 à 1500 °C

Tableau 44 : Caractéristiques des pastilles Past.-U-Gly-ϕ1,7 et Past.-U-AC-ϕ1,0 après frittage

	Past.-U-Gly-ϕ1,7	**Past.-U-AC-ϕ1,0**
Taille h × Ø (mm × mm)	2,48 × 3,77	1,46 × 4,02
Masse (g)	0,279	0,192
Densité géométrique après frittage ($g \cdot cm^{-3}$)	10,08	10,42
Porosité fermée (%)	2,5	1,5
Porosité ouverte (%)	5,5	3,4
Aire moyenne des grains (μm^2)	20,3	13,7
Diamètre moyen des grains (µm)*	5	4

* approximation par un cercle

Les clichés MEB des pastilles montrent une porosité fermée intra-granulaire importante dans les deux cas (**Figure 228**), calculée par pycnométrie hélium (**Tableau 44**). La pastille Past.U-Gly-ϕ1,7 est plus poreuse, ce qui pourrait être due à sa teneur en impuretés initiale plus élevée que la pastille Past.-U-AC-ϕ1,0 (**Tableau 42**). L'utilisation de la méthode SEraMic a permis de calculer l'aire moyenne des grains (**Tableau 45**) [149]. La pastille Past.-U-Gly-ϕ1,7 présente des grains en moyenne plus importants que la pastille Past.-U-AC-ϕ1,0 (20,3 μm^2 contre 13,7).

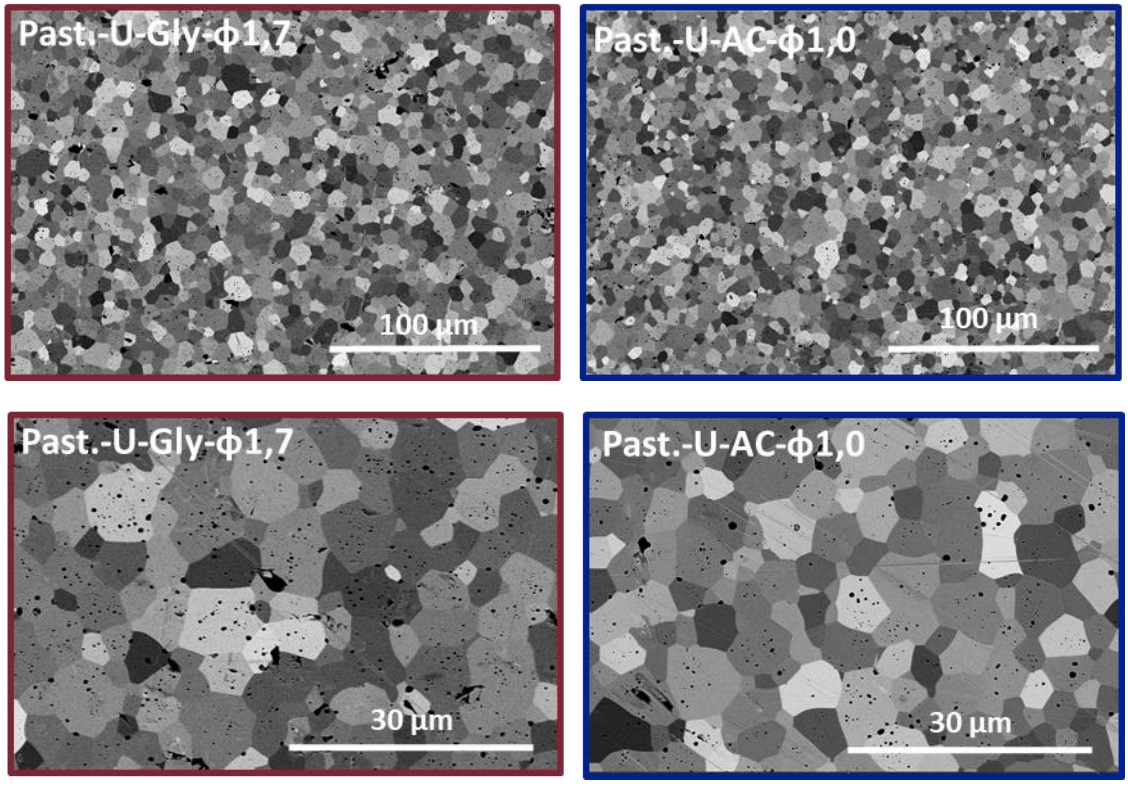


Figure 228 : Clichés MEB en mode électron secondaire des pastilles Past.-U-Gly-ϕ1,7 et Past.-U-AC-ϕ1,0

Au vu de ces résultats, les oxydes d'uranium obtenus avec l'acide citrique semblent présenter des caractéristiques plus appropriées au frittage, notamment une teneur en impuretés plus faible, ce qui conduit à l'obtention de pastilles plus denses.

I.2) Frittage de pastilles issues de poudres post-traitées

Dans cette partie, il s'agit de s'intéresser à la fabrication et au frittage de pastilles d'UO_2 obtenu par réduction sous Ar-H_2 (5%) de poudres d'U_3O_8 préparées par SCS. Pour ce faire, deux lots d'oxydes U_3O_8 aux teneurs en carbone minimales ont été synthétisés en four par SCS grâce à l'acide citrique et à la glycine (**Tableau 45**). Les diffractogrammes des rayons X des poudres confirment qu'il s'agit d'oxyde U_3O_8 (**Figure 229**).

Tableau 45 : Caractéristiques des poudres P-U-Gly-U_3O_8 et P-U-AC-U_3O_8 brutes après SCS utilisées pour le pastillage

	P-U-Gly-U_3O_8	**P-U-AC-U_3O_8**
Combustible utilisé pour la SCS	Glycine	Acide citrique
Richesse ϕ	1,0	1,5
Teneur résiduelle en carbone (% mass.)	0,38	0,22

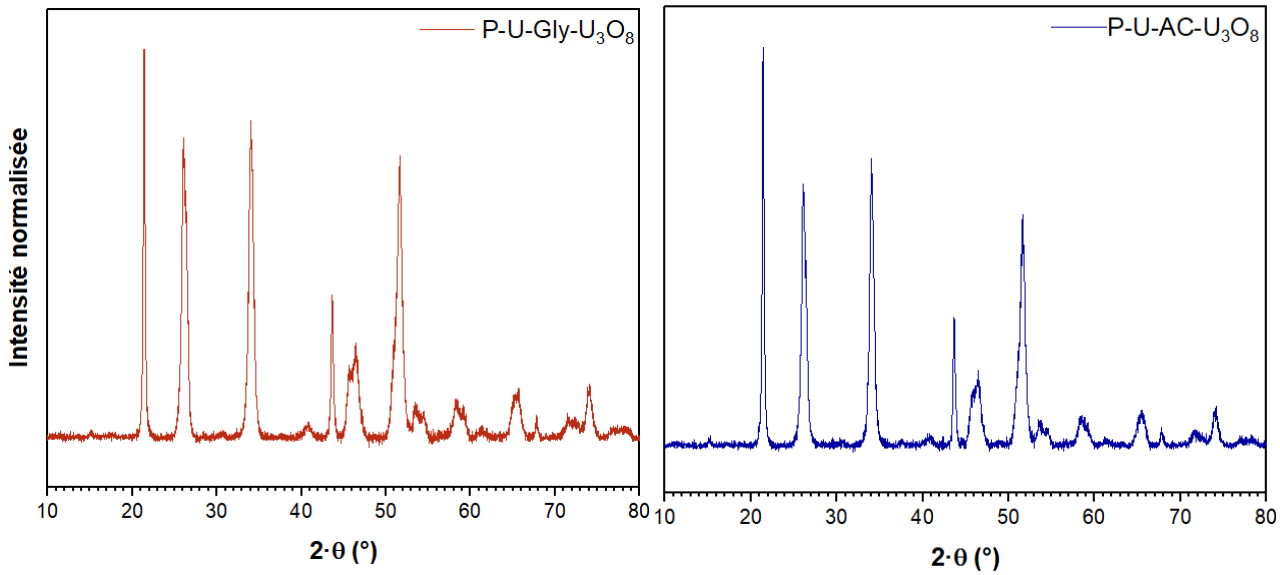


Figure 229: Diffractogrammes des poudres P-U-Gly-U_3O_8 et P-U-AC-U_3O_8 brutes après SCS

Les poudres ont été calcinées sous air à 800 °C durant 4 h afin d'éliminer le carbone résiduel organique. Elles ont ensuite été calcinées sous atmosphère réductrice (Ar-H_2) en four tubulaire à 800 °C durant 4h afin d'obtenir de l'oxyde d'uranium UO_2 (**Figure 230**). Les diffractogrammes des poudres indiquent des traces d'U_3O_8 dans la poudre P-U-AC-U_3O_8-ArH_2 pouvant être attribuée à une pollution du gaz ou à une inétanchéité du four.

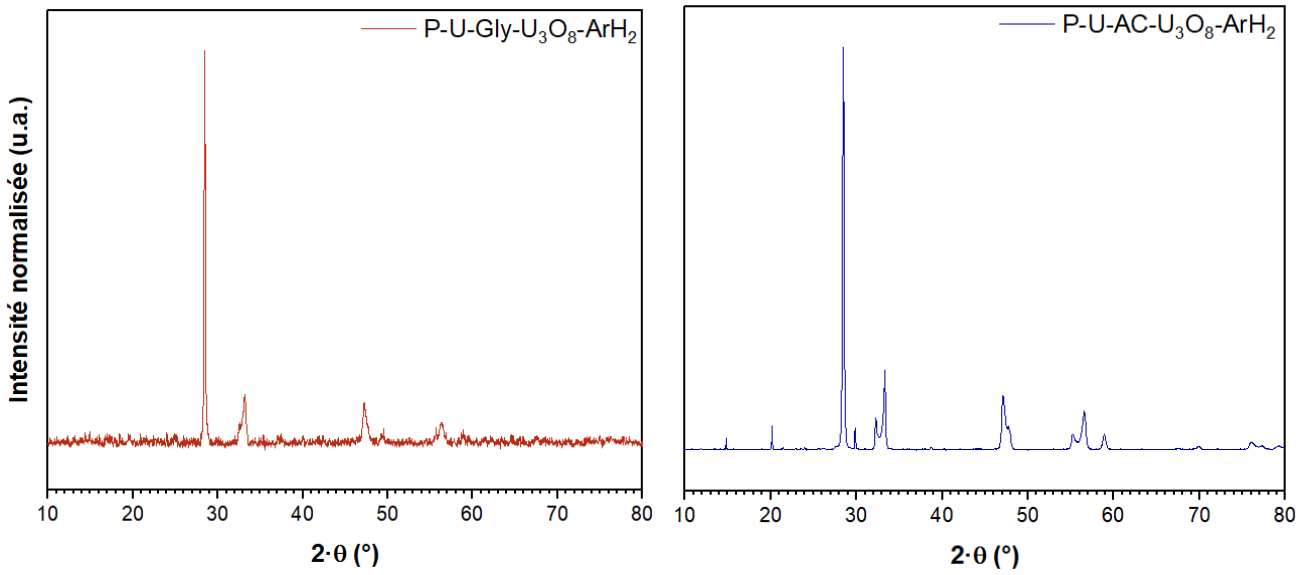


Figure 230: Diffractogrammes des rayons X des poudres P-U-Gly-U_3O_8-ArH_2 et P-U-AC-U_3O_8-ArH_2 après calcination sous air puis sous ArH_2

Tableau 46 : Caractéristiques des pastilles Past.-U-Gly-U_3O_8-ArH_2 et Past.-U-AC-U_3O_8-ArH_2 avant frittage

	Past.-U-Gly-U_3O_8-ArH_2	**Past.-U-AC-U_3O_8-ArH_2**
Taille h × Ø (mm x mm)	4,90 x 5,06	3,93 x 5,06
Masse (g)	0,472	0,495
Densité à cru avant frittage ($g \cdot cm^{-3}$)	4,79	6,26
Teneur résiduelle en carbone (% mass.)	0,04	0,01

Les profils dilatométriques du frittage de ces deux pastilles (**Tableau 46**) présentent un très faible retrait pour des températures inférieures à 350 °C (**Figure 231**). Au-delà, on observe un gonflement très net des deux pastilles, atteignant 8 % de la hauteur initiale dans les deux cas. Au-delà de 400 °C, les deux pastilles présentent un retrait important dû au frittage des grains d'UO_2. Le retrait final est semblable pour les deux pastilles (17, 2% pour U/Gly et 17,7 % pour U/AC), cohérent avec l'évolution des dimensions des pastilles (**Tableau 47**). Les pastilles présentent une densité inférieure aux pastilles obtenues par frittage direct des poudres brutes issues de SCS (**Tableau 47** contre **Tableau 44**).

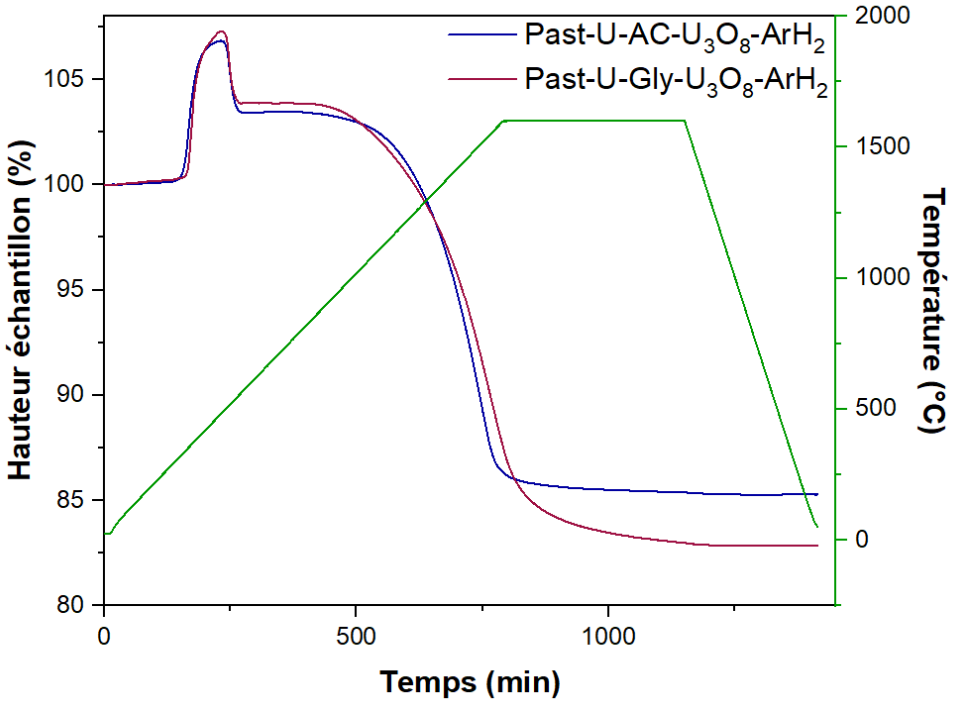


Figure 231 : Profils dilatométriques du frittage des pastilles Past.-U-AC-U_3O_8-ArH_2 et Past.-U-Gly-U_3O_8-ArH_2

Tableau 47 : Caractéristiques des pastilles Past.-U-AC-U_3O_8-ArH_2 et Past.-U- U_3O_8-Gly-ArH_2 frittées

	Past.-U-AC-U_3O_8-ArH_2	**Past.-U-Gly-U_3O_8-ArH_2**
Taille h × Ø (mm × mm)	3,20 × 4,28	3,46 × 4,25
Masse (g)	0,441	0,476
Densité géométrique après frittage ($g \cdot cm^{-3}$)	9,59	9,70
Porosité fermée (%)	5,7	3,4
Porosité ouverte (%)	6,9	8,1

Les pastilles obtenues à partir d'oxyde U_3O_8 réduit sous atmosphère réductrice sont moins denses que les pastilles obtenues à partir de poudres brutes. En particulier, elles présentent une porosité fermée plus élevée (**Tableau 47**).

En conclusion, les poudres brutes issues de SCS ont permis d'obtenir des pastilles d'oxydes UO_2 présentant une densité supérieure à 92 % TD (mesure géométrique). Les résultats obtenus lors de l'étude de compressibilité permettent d'établir l'existence d'un palier de la densité atteinte au-delà de 400 mPa. L'utilisation d'un post traitement réducteur n'améliore pas les caractéristiques finales des pastilles. L'acide citrique a été choisi pour la synthèse d'oxydes $(U,Pu)O_2$ en vue du frittage puisque celui-ci a permis l'obtention de pastilles les plus denses.

II) Frittage d'un oxyde $U_{0,89}Pu_{0,11}O_{2+x}$ obtenu par SCS

II.1) Caractérisation de la poudre

L'oxyde $U_{0,89}Pu_{0,11}O_{2+x}$ obtenu par SCS a été choisi pour l'étude du frittage des poudres d'oxydes mixtes obtenus par SCS. Cette teneur correspond aux teneurs en plutonium du combustible MOx utilisé dans les réacteurs REP de génération III. Afin de produire une quantité suffisante, les poudres obtenues par plusieurs synthèses ont été mélangées. Le mélange résultant est nommé ici P-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC et ses caractéristiques sont présentées en **Tableau 48**.

Tableau 48 : Caractéristiques de la poudre P-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC

	P-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC
Combustible utilisé pour la SCS	Acide citrique
Ratio AC/(U+Pu)	0,59
Teneur en carbone (% mass.)	0,3
Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)	6

L'analyse de la poudre par granulométrie laser montre une répartition homogène des tailles de particules selon le volume (**Figure 232**). La taille moyenne des particules est de 77 µm, ce qui est cohérent avec les observations MEB présentées au Chapitre 7 (**Figure 219**).

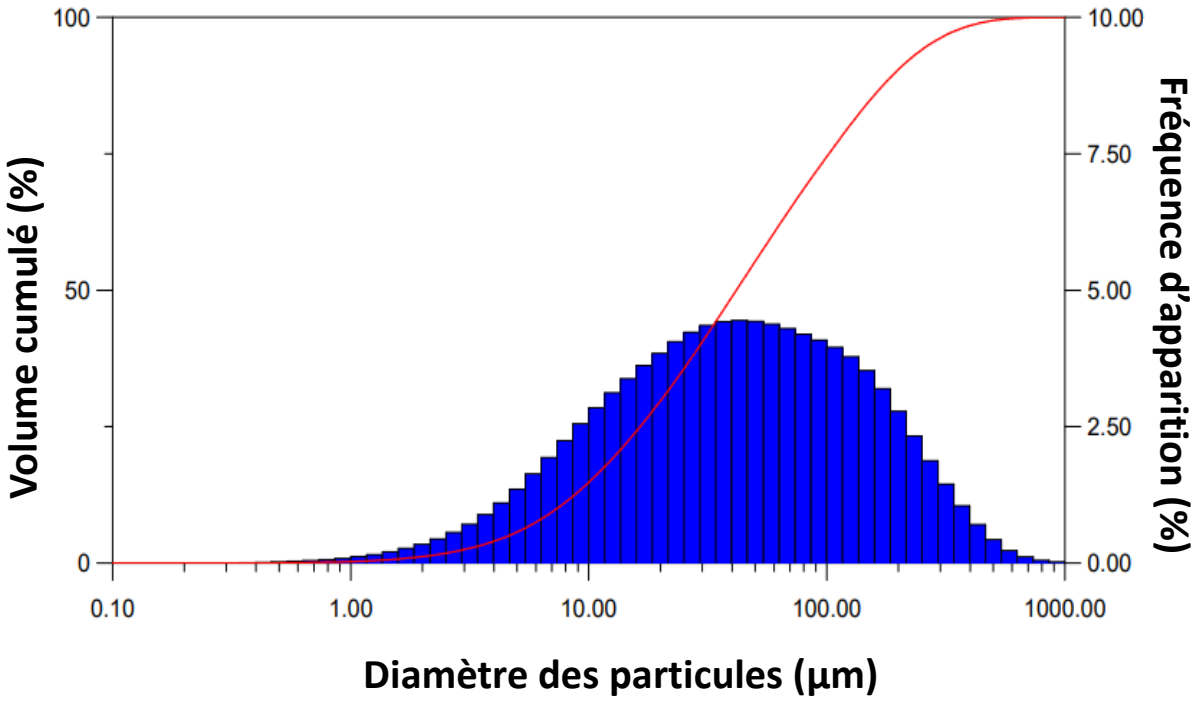


Figure 232 : Distribution volumique des tailles de particules de la poudre P-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC

II.2) Etude du frittage

Le caractère peu dense de la poudre a entraîné des difficultés durant le pastillage, notamment lors du remplissage de la matrice de pressage. La pastille finale a été obtenue suite à une première compression (atteignant seulement 32%TD), un broyage suivi d'une deuxième mise en forme.

Tableau 49 : Caractéristiques de la pastille Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC avant frittage

	Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC
Taille h × Ø (mm × mm)	4,14 × 6,08
Masse (g)	0,6589
Densité géométrique à cru (g·cm^{-3})	5,489
%TD avant frittage	50,1

Le profil dilatométrique du frittage de la pastille Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC indique un frittage à basse température qui peut être corrélé à la dimension nanométrique des oxydes préparés par SCS ainsi qu'à leurs surfaces spécifiques élevées (**Figure 233**). La courbe indique un retrait total d'environ 20 % durant le frittage qui est cohérent avec la variation mesurée de la hauteur de la pastille (21,7 % **Tableau 49** et **Tableau 50**).

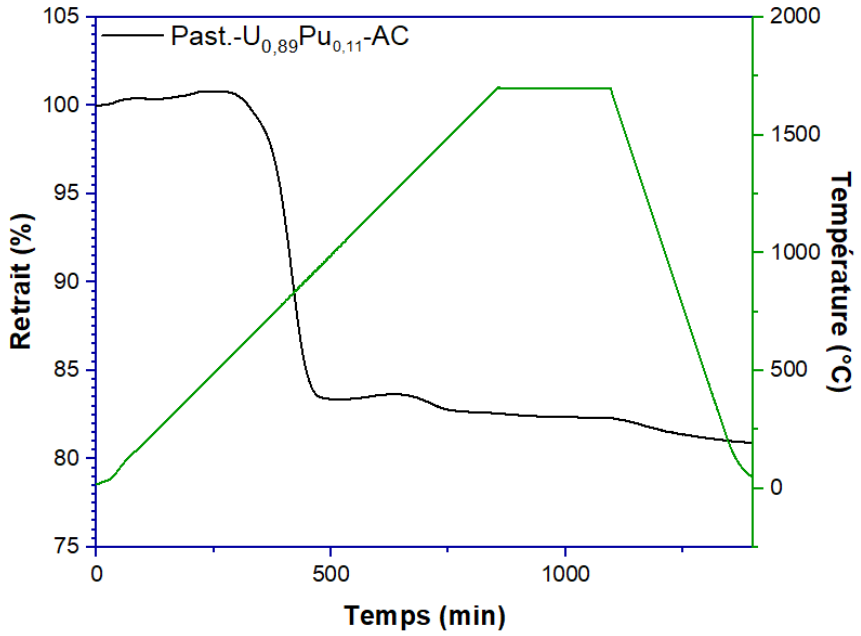


Figure 233 : Profil dilatométrique du frittage de la pastille Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC

Tableau 50 : Caractéristiques de la pastille frittée Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC

	Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC
Taille h × Ø (mm × mm)	3,39 × 4,97
Masse (g)	0,626
Densité géométrique après frittage (g·cm^{-3})	9,505
Porosité fermée (%)	8,3
Porosité ouverte (%)	5
%TD selon surface poreuse totale (Figure 236)	87,7

Le **Tableau 50** ainsi que l'**Annexe 5**, répertorie des caractérisations de la pastille Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC après frittage. Celle-ci présente une importante porosité fermée, ainsi que des inclusions et une surface irrégulière (**Figure 234** et **Figure 235**), ce qui pourrait être expliqué par l'évacuation des résidus organiques de la poudre (**Figure 210**). La distribution des tailles de pores indique une majorité de pores dont la taille est comprise entre 0,5 et 4 µm (**Figure 236**), responsables d'environ 50 % de la porosité visible sur les clichés. La densité déterminée grâce aux clichés est proche de la densité géométrique calculée (**Tableau 50**).

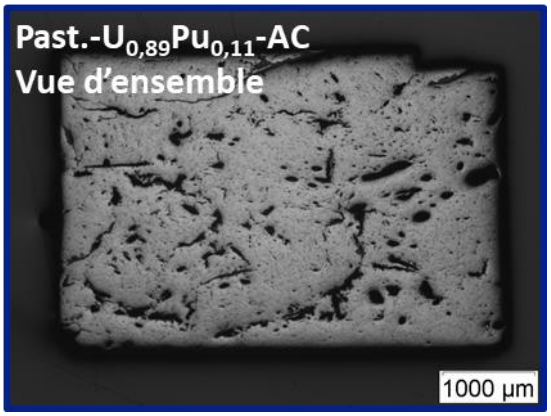


Figure 234 : Vue d'ensemble de la pastille polie Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC

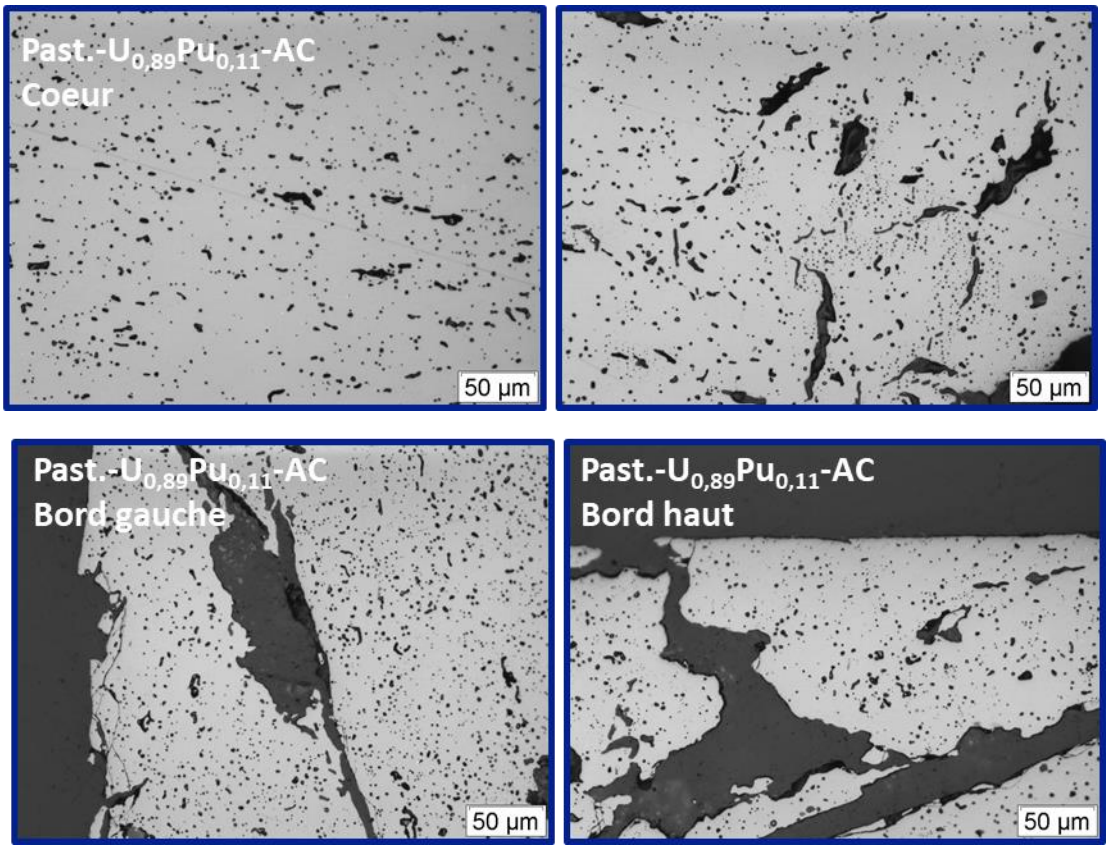


Figure 235 : Clichés optiques de la pastille polie

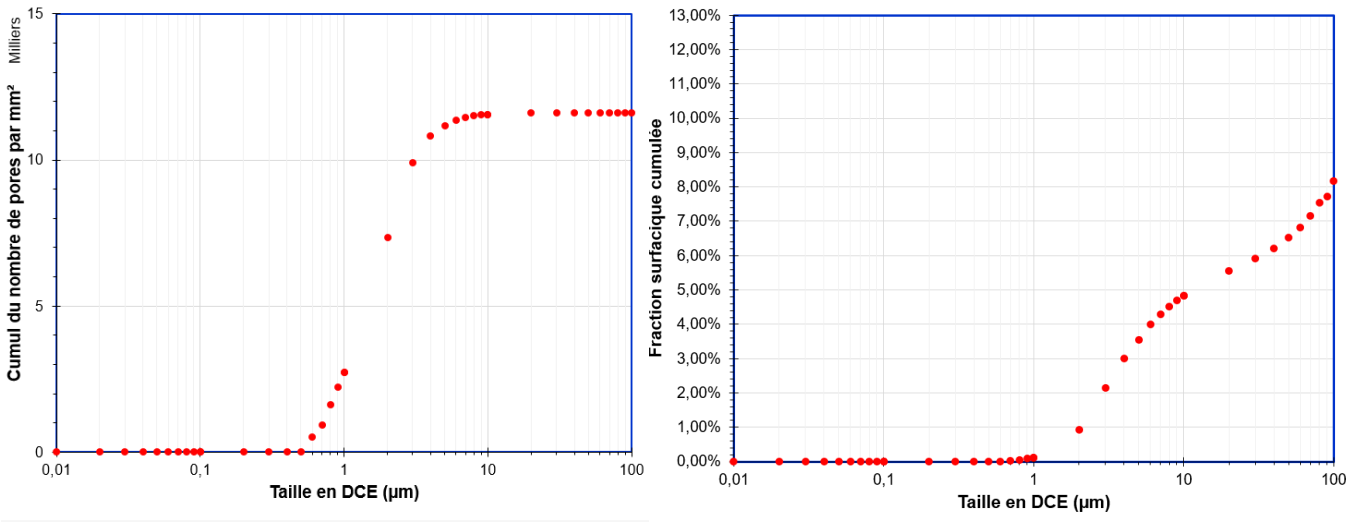


Figure 236 : Cumul du nombre de pores et fraction surfacique poreuse cumulée selon la taille des pores

Conclusion sur le frittage des pastilles

Des essais de frittage ont été réalisées sur les poudres d'oxydes d'uranium obtenues avec la glycine et l'acide citrique, présentant des teneurs résiduelles en carbone les plus faibles. Le frittage des pastilles obtenues a permis d'atteindre une densité élevée (supérieure à 92 %TD). La poudre obtenue synthétisée avec l'acide citrique permet d'obtenir des pastilles présentant une porosité fermée inférieure à la poudre synthétisée avec la glycine et donc une densité finale plus élevée. Il a donc été conservé pour les essais de frittage des oxydes $(U,Pu)O_{2+x}$. Une pastille $U_{0,89}Pu_{0,11}O_2$ présentant une densité de 88 %TD a été obtenue à partir de poudres synthétisées à richesse optimale par SCS. La température de frittage très basse témoigne du caractère nanocristallin des poudres, caractéristique de la SCS. Les résultats obtenus sur l'uranium constituent une base d'étude solide afin d'optimiser la synthèse de la poudre puis l'étape de fabrication pour obtenir des pastilles d'oxydes $(U,Pu)O_2$ atteignant plus de 95 %TD.

Conclusion générale et perspectives d’étude

Conclusion générale et perspectives d'étude

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur l'étude de la faisabilité de la synthèse d'oxydes d'actinides par combustion en solution (SCS), en particulier d'oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$. L'étude de la synthèse d'$(U,Pu)O_2$ revêt un intérêt particulier dans le cadre des recherches sur la co-conversion des actinides pour la fabrication de combustible pour les réacteurs de génération III et IV. En effet, une portion significative du combustible nucléaire (environ 15 %) est sous forme de MOx (Mixed Oxides), un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium, obtenu par le recyclage du combustible usé. Cette démarche contribue à réduire la consommation d'uranium et la quantité de déchets nucléaires, tout en valorisant le plutonium provenant de l'irradiation du combustible UO_2 en réacteurs nucléaires. La co-conversion de l'uranium et du plutonium par SCS offre des avantages notables dans la production d'oxydes mixtes, en éliminant les étapes d'homogénéisation et de co-broyage. De plus, elle permet de réaliser une répartition homogène des actinides dans la pastille finale de combustible, améliorant ainsi le comportement en réacteur.

La SCS conduit à la formation de particules d'oxydes avec une taille déterminée par le processus d'ignition et de combustion. Les caractéristiques des poudres, telles que la cristallinité, l'agglomération, la surface spécifique et la taille des cristallites dépendent fortement de la température de flamme atteinte pendant la combustion. Cette température est gouvernée par la nature des réactifs et la richesse du mélange. Le choix du combustible est essentiel car il doit posséder des capacités de chélation vis-à-vis des cations métalliques, favorisant la formation d'un réseau de gel pendant la déshydratation.

Dans un premier temps, l'utilisation de simulants a permis d'étudier l'impact de plusieurs paramètres sur la réaction SCS avant la transposition aux actinides. Grâce à une étude sur le nitrate de gadolinium puis le cérium, les conditions optimales de combustion ont été déterminées pour plusieurs combustibles. L'effet du combustible, de la richesse et de l'atmosphère de synthèse ont été étudiés sur la conversion du nitrate de gadolinium. Les résultats ont montré une différence de comportement entre la glycine et l'acide citrique. Selon les caractérisations des poudres après ignition, la glycine permet d'atteindre une température de combustion plus élevée, comme en témoigne l'obtention d'oxydes de gadolinium monocliniques sous air mais aussi sous atmosphère inerte. Dans cette optique, des combustibles comportant les mêmes fonctions chimiques que la glycine mais une longueur de chaine carbonée différente ont été étudiés. Il a été montré que plus la chaîne carbonée est longue, plus les oxydes obtenus à richesse optimale contiennent une proportion importante de phase cubique, attestant d'une baisse de la température de flamme. La glycine a également montré des résultats prometteurs lors de la synthèse d'oxydes par SCS avec un mélange de combustible. Il est toutefois intéressant de noter qu'un mélange d'urée et d'acide citrique permet également d'améliorer les résultats obtenus avec ces deux combustibles seuls.

L'étude sur le nitrate de cérium a montré la faisabilité de conversion en oxyde sur une large gamme de richesse, mais montre des différences de cristallinité en fonction de la richesse employée. Elle met également en évidence un effet de la taille des cristallites sur le paramètre de maille de l'oxyde CeO_2 obtenu.

A partir des résultats obtenus sur les simulants, la SCS d'oxydes simples d'uranium et de plutonium ont été étudiées avec les deux combustibles les plus prometteurs, la glycine et l'acide citrique. Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu avant l'ignition, des études

spectroscopiques ont permis de détecter la formation de complexes dans les solutions initiales et les gels, un phénomène favorisé par la concentration ou le chauffage des solutions. Des différences significatives ont été observées entre l'acide citrique et la glycine en termes d'effet réducteur sur le degré d'oxydation de l'uranium et du plutonium avant la combustion. La caractérisation des gels par spectroscopie HERFD-XANES a permis de mettre en évidence un effet réducteur de l'acide citrique sur l'uranium(VI) et le plutonium(IV) en fonction de la richesse du mélange. Après ignition, les oxydes d'uranium obtenus sont sur-oxydés et présentent des résidus organiques liés à l'usage d'un combustible pour déclencher la réaction. Un contrôle des conditions opératoires (et notamment de la richesse du mélange) permet un relatif contrôle de l'état d'oxydation du cation et de réduire en partie l'uranium(VI) en uranium(IV) afin de se rapprocher d'un oxyde cubique. La stabilité de cette méthode de synthèse d'oxydes UO_{2+x} et PuO_2 en conditions acidifiées (acide nitrique 1,9 M) a été vérifiée avant de s'intéresser à la synthèse d'oxydes de plutonium.

Les essais de synthèse d'oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ ont été réalisés grâce à l'acide citrique au vu des résultats obtenus sur la conversion de l'uranium et du plutonium seuls. Ils démontrent la faisabilité de la méthode pour la synthèse d'oxydes mixtes, y compris pour des teneurs en plutonium supérieures à 30%. Les oxydes obtenus présentent une sur-stœchiométrie en oxygène importante, principalement supportée par les cations uranium.

Les poudres issues de SCS présentent des caractéristiques adaptées au frittage sous atmosphère réductrice malgré une densité de poudre faible conduisant à des densités de pastille avant frittage inférieures à 50 % de la densité théorique. Néanmoins, l'étude du pastillage et du frittage menée sur des poudres d'oxyde d'uranium brutes sans calcination ultérieure ont conduit à l'obtention de pastilles présentant une densité supérieure à 95 % de la densité théorique. Il a été possible d'obtenir une pastille d'oxyde $U_{0,89}Pu_{0,11}O_2$ dense à 88 % à partir de poudres préparées par SCS. Les caractéristiques des oxydes obtenus et notamment leur caractère nanométrique entraînent un frittage à basse température (< 1400 °C). Cependant, dans le cas de la fabrication de pastilles de MOx, des optimisations restent à réaliser pour dépasser 95% TD.

En résumé, ces expériences démontrent la faisabilité de la synthèse d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium par la méthode de SCS en utilisant l'acide citrique comme combustible. Cependant, des ajustements sont nécessaires pour contrôler la stœchiométrie des oxydes, notamment en envisageant un contrôle de l'atmosphère ou en appliquant une étape de calcination réductrice après l'ignition. De plus, les oxydes produits présentent une teneur non-négligeable en impuretés due à l'utilisation de composés organiques. Une compréhension plus fine des mécanismes de la combustion pourrait permettre la mise en œuvre d'une combustion complète conduisant à l'élimination des résidus organiques.

Afin de comprendre plus précisément les mécanismes en jeu lors de la combustion, la réalisation d'essais avec suivi *in-situ* de plusieurs grandeurs physiques serait primordial notamment : un suivi de la température au sein du mélange (en utilisant par exemple un relevé par pyromètre laser), un suivi en diffraction des rayons X des transformations de phase (qui est compliquée par l'évolution de la surface de l'échantillon et la cinétique des réactions), un suivi systématique des gaz émis par la réaction, un suivi thermogravimétrique de la réaction. L'enregistrement et la comparaison de ces grandeurs durant la SCS en faisant varier les conditions initiales (combustible, richesse du mélange, atmosphère de synthèse) devra être relié aux caractéristiques finales des poudres obtenues.

Un autre axe d'étude pourrait être envisagé en étudiant les réactifs dans le gel avant combustion. En effet, les études présentées ici ont montré des différences visibles dans les gels avant l'ignition notamment au niveau de la complexation des cations par les ligands organiques ou encore du degré d'oxydation des cations le cas échéant. Il est possible que le bilan proposé de la réaction ne décrive pas précisément l'état initial du système, modifié par l'étape de déshydratation et de chauffage à 120 °C. Dans ce cas, la détermination précise des composés permettrait de préciser les calculs thermodynamiques de la réaction et notamment la détermination de la température atteinte par la combustion.

En outre, bien que la faisabilité du frittage ait été démontrée sur quelques exemples, une étude plus poussée du frittage des poudres obtenues par SCS est nécessaire afin d'optimiser les caractéristiques des pastilles finales en vue d'une utilisation de la méthode pour le recyclage du combustible. En effet, selon la destination de la poudre (Gén. III ou Gén. IV), les caractéristiques visées pour les pastilles de MOx sont différentes (en particulier, pour les Gén. IV : teneur en plutonium plus élevée (> 25 %), le rapport O/M légèrement inférieur à 2,00. De plus, le cycle de frittage pourrait être adapté aux spécificités des poudres qui pourraient notamment permettre de diminuer la température de frittage afin de proposer un procédé moins énergivore.

Annexes

Annexe 1 : Les méthodes de co-conversion

A l'heure actuelle, le procédé de référence en France pour la fabrication de MOx ne repose pas sur une voie de co-conversion et s'appuie sur le procédé de conversion oxalique du plutonium et son mélange avec de l'oxyde d'uranium appauvri par le procédé MIMAS (cf. **Introduction**). Ce procédé présente certaines limitations notamment à cause de la morphologie des PuO_2 ex-oxalates qui entraîne problèmes de coulabilité et des difficultés au pressage et l'étape de broyage qui engendre une dissémination de la poudre. De plus, la gestion des effluents (eaux mères oxaliques contaminées) reste délicate. Par ailleurs, la teneur en carbone résiduel des poudres obtenue est une contrainte pour l'étape de fabrication.

Pour éviter les étapes de broyage, il a été envisagé un traitement simultané des nitrates d'uranium et de plutonium afin de synthétiser directement une solution solide $(U,Pu)O_2$ en contrôlant les caractéristiques morphologiques de la poudre. Les procédés de co-conversion des actinides correspondent aux méthodes permettant l'obtention de composés solides homogènes généralement sous forme d'oxyde à partir de mélanges de précurseurs initialement dissouts en phase aqueuse. Ils sont classés en plusieurs catégories : les procédés de précipitation/calcination, les procédés par voie sol-gel et les procédés de co-dénitration ou co-dénitration assistée. Les voies sol-gel conduisent généralement à des particules sphériques mais impliquent des procédés plus complexes à mettre en œuvre et la production d'effluents difficilement gérables. Pour cela, ces voies sont généralement considérées uniquement pour des applications spécifiques avec des volumes limités, plus que pour la production de MOx. Elles ne sont donc pas décrites dans le cadre de cette thèse.

Dans le cadre de la fabrication de combustible pour les RNR, les recherches se poursuivent afin d'améliorer l'homogénéité des combustibles MOx. L'idée d'une co-conversion de l'uranium et du plutonium par la voie oxalique pourrait constituer une alternative afin de s'affranchir des limitations du procédé MIMAS. Il se doit de présenter plusieurs caractéristiques. Tout d'abord, il doit pouvoir permettre la co-conversion d'actinides afin d'obtenir une solution solide d'oxyde mixte $(U,Pu)O_2$ compatible avec la fabrication de MOx pour les réacteurs de Générations II et III et de combustible pour les futurs Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR) de Génération IV. En effet, la teneur en plutonium, le pastillage et le frittage sont différents suivant le type de réacteur. Les RNR sont aujourd'hui développés dans le but d'exploiter un combustible MOx contenant une part importante de plutonium (supérieure à 20% contrairement à 11% actuellement) et d'augmenter le burn-up du combustible. Ces recherches pourraient déboucher sur la création d'une boucle de multi-recyclage du plutonium. L'intérêt de la co-conversion, c'est-à-dire du passage simultané des deux nitrates en solution en oxyde sous forme de poudre, est d'éviter les étapes d'homogénéisation et de co-broyage pour obtenir un oxyde mixte d'actinides $(U,Pu)O_{2+x}$. La co-conversion permettrait d'obtenir une répartition plus homogène des actinides ainsi que des teneurs en plutonium élevées dans la pastille finale.

En parallèle, le nouveau procédé choisi devra rendre possible la gestion des pôles purs uranium et plutonium dans l'optique de s'insérer dans la fabrication actuelle du MOx. En effet, à plus court terme, il est envisagé de remplacer la conversion oxalique du plutonium par un procédé permettant de s'affranchir des problèmes de morphologie actuellement rencontrés. Dans ce cadre, des études doivent être menées sur la synthèse d'oxydes de plutonium puis sur la fabrication de pastilles. Plusieurs scenarii sont envisagés dont la conversion du plutonium seul

avant une fabrication comportant un broyage MIMAS ou la préparation d'un mélange primaire $(U,Pu)O_2$ par co-conversion à diluer ensuite par broyage.

1) Les méthodes de co-précipitation

Les procédés de précipitation/calcination reposent sur la précipitation d'une espèce incluant l'élément d'intérêt suivi d'un ou plusieurs traitements thermiques afin d'obtenir l'oxyde visé.

A) Précipitation carbonate

Le procédé AUC (Ammonium Uranyl Carbonate) est utilisé en Allemagne pour le retraitement de l'uranium par la société ALKEM [182], [183]. La précipitation du composé $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$ se fait par ajout d'ammoniac, NH_3, et de gaz carbonique, CO_2, au nitrate d'uranyle dans un milieu $(NH_4)_2CO_3$ saturé [184]. Après filtration et calcination, une poudre d'UO_2 est obtenue. Celle-ci est composée de particules de taille micrométriques et possède des caractéristiques de coulabilité excellentes qui évitent l'usage de liants ou lubrifiants pour l'étape de fabrication [182], [183]. Néanmoins, la forte solubilité de ces sels doubles d'uranium nécessite un ajout en excès d'ammoniaque et de $(NH_4)_2CO_3$ afin limiter la perte d'uranium dans les effluents. De plus, ces effluents liquides sont délicats à gérer notamment à cause de la précipitation de nitrate d'ammonium, NH_4NO_3, lors des étapes de concentration.

La co-précipitation carbonate selon le procédé AUPuC (Ammonium Uranyl Plutonyl Carbonate) repose sur la cristallisation du carbonate mixte d'ammonium et d'uranyle/plutonyle à partir d'une solution de Pu(VI) et U(VI) dans l'acide nitrique 1M [185]. L'oxydation du plutonium au degré d'oxydation +VI est assurée en chauffant la solution mère d'actinide. La précipitation sous forme $(NH_4)_4(U,Pu)O_2(CO_3)_3$ est réalisée à 60°C en milieu $(NH_4)_2CO_3$ saturé en introduisant de l'ammoniac et du gaz carbonique. Une calcination sous atmosphère réductrice à 600°C est nécessaire afin d'obtenir une solution solide $(U,Pu)O_2$ [182]. Ce procédé a été abandonné au début des années 1990, en raison notamment des volume d'effluents ammoniacaux contaminés à gérer et des difficultés associées à la stabilisation du plutonium au degré d'oxydation +VI.

B) Précipitation peroxyde

Le recyclage de l'uranium(VI) issu du retraitement du combustible usé est actuellement réalisé à l'usine Orano de Pierrelatte et repose sur la précipitation de l'uranium(VI) par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en milieu nitrique [186]. Afin de ne pas dégrader le peroxyde d'hydrogène, il apparaît nécessaire de réaliser les étapes de précipitation à température modérée. Dans ces conditions, il est possible d'obtenir le composé $UO_2(O_2)\cdot 4H_2O$ à température ambiante [187] avant d'obtenir par calcination sous air l'oxyde U_3O_8 à 700°C [188].

Un procédé a également été développé aux Etats-Unis afin de produire du plutonium métal à usage militaire entre 1954 et 1959 [189]. Deux phases de peroxonitrate de plutonium(IV) sont ainsi reportées : une phase hexagonale et une phase cubique, se présentant sous forme de

colloïdes difficiles à filtrer [190]. L'oxyde de plutonium, PuO_2, peut alors être obtenu par calcination.

Cette voie présente plusieurs avantages : la variété de produits obtenus (oxydes d'uranium [186], plutonium métallique [189]), l'absence de carbone dans le produit résiduel dû à l'absence de carbone dans le peroxyde d'hydrogène et la faible quantité d'effluents gazeux et liquides. Des développements ont été conduits à l'échelle du laboratoire pour la co-conversion de l'uranium et du plutonium par cette voie [191]. Néanmoins, les principales difficultés associées à ce procédé résident dans le fait de faire précipiter conjointement les peroxydes d'uranium(VI) et de plutonium(IV) de façon quantitative (ceux-ci ayant deux domaines de solubilité distincts), d'obtenir un précipité aisément filtrable et de maîtriser les conditions de mise en œuvre du peroxyde d'hydrogène, celui-ci pouvant présenter un risque industriel.

C) Précipitation ammoniacale

La précipitation de l'uranium par voie ammoniacale, selon la voie ADU (Ammonium Di-Uranate) est mise en œuvre en France lors de la production du yellowcake, $(NH_4)_2U_2O_7$ préalable à l'étape d'enrichissement de l'uranium. Le terme diuranate désigne en fait un mélange de composés $UO_3 \cdot xNH_3 \cdot yH_2O$ [192]–[196]. Une fois l'uranium précipité par ajout d'ammoniaque, le composé est calciné à 400°C sous air pour former l'oxyde UO_3 [197] qui est réduit en UO_2 sous atmosphère réductrice N_2/H_2 entre 500 et 750°C. Cette voie présente plusieurs difficultés dont une filtration difficile du composé, des étapes de broyage et granulation des agrégats formés [198] et une quantité importante d'effluents ammoniacaux.

Une substitution partielle de l'uranium(VI) par du plutonium(VI) a été envisagée pour conduire à l'obtention d'un composé $(NH_4)_2(U,Pu)_2O_7$ par co-précipitation. Une difficulté réside dans l'ajustement valentiel pour maintenir le plutonium au degré +VI. De plus, il apparaît que le composé plutonifère similaire au diuranate ne peut être formé et donc la précipitation conduit à un mélange de $(NH_4)_2U_2O_7$ et PuO_2.

Une voie a été proposée afin de précipiter conjointement l'uranium(VI) en diuranate d'uranium et le plutonium(IV) en hydroxyde de plutonium. Le mélange est ensuite calciné sous atmosphère réductrice [199]. Une autre alternative a été développé sous le nom COPRECAL (COPREcipitation – CALcination) à Savannah River par General Electric Company [185], [200], [201]. L'uranium et le plutonium sont directement précipités à leurs degrés d'oxydation les plus stables soit U(VI)/Pu(IV) en continu. La solution mère contenant le précipité est acheminée en continue vers le four à lit fluidisé pour une calcination sous atmosphère inerte N_2 afin de former PuO_2 et UO_3, réduit ensuite en UO_2 par calcination réductrice [200]. Afin d'optimiser la coulabilité des poudres obtenues, le procédé GRANAT (Granulated Nuclear Fuel) a également été développé en Russie en s'appuyant sur l'ajout de polyacrylamide dans le milieu afin de favoriser la sédimentation des précipités d'U et de Pu [202].

Les voies ammoniacales présentent la difficulté de générer un volume important d'effluents ammoniacaux pouvant être contaminés, notamment par la présence d'hydroxyde de plutonium, dont la gestion est difficile, la concentration de ces effluents conduisant à la formation de nitrate d'ammonium. De plus, dans le cadre d'une co-conversion, des difficultés à obtenir un combustible homogène peuvent exister en raison de la disparité des tailles des particules obtenues

avec l'uranium (généralement plus de 20 µm) et avec le plutonium (particules nanométriques). Il apparaît alors nécessaire d'effectuer un post-traitement des poudres afin d'obtenir une solution solide.

D) Voie oxalique

Le procédé actuel d'obtention de PuO_2 sur le site de la Hague repose sur la précipitation de l'oxalate de plutonium(IV) par ajout simultanée d'une solution de plutonium(IV) en milieu nitrique issue du procédé PUREX et d'une solution d'acide oxalique dans un réacteur à effet vortex à 50°C, selon des paramètres ajustés pour maintenir une acidité et un excès oxalique constant dans le réacteur et de contrôler le temps de séjour des oxalates [203]. La phase formée $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ est très peu soluble en solution nitrique avec un minimum de solubilité situé aux alentours de $[H_2C_2O_4]$ = 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ et $[HNO_3]$ = 1 $mol \cdot L^{-1}$ [204]. L'oxalate de plutonium(IV) est ensuite calciné en four à 700°C sous air pour obtenir l'oxyde de plutonium(IV). Les étapes de décomposition de l'oxalate de plutonium(IV) ont été précisément étudiées sous air et sous atmosphère inerte [167].

La morphologie de l'oxyde de plutonium est très impactée par la morphologie de l'oxalate de plutonium lui-même [205]; en effet, la réaction de calcination est considérée comme pseudo morphique et des plaquettes carrées d'oxyde sont obtenues après la calcination (Erreur ! Source d u renvoi introuvable.).

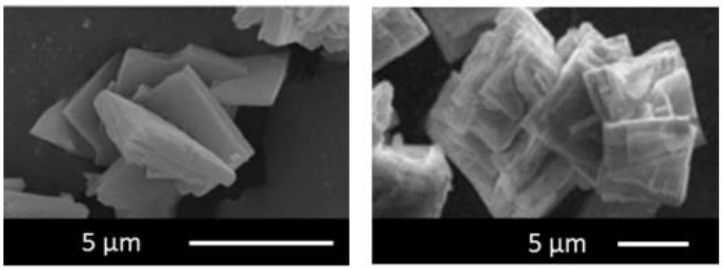


Figure 237: Morphologie de l'oxalate de plutonium(IV) (à droite) et de l'oxyde PuO_2 obtenus après calcination sous air (à gauche) [205]

Après obtention de l'oxyde PuO_2, celui-ci est co-broyé avec de l'oxyde d'uranium appauvri UO_2 à l'usine Melox de Marcoule, selon le procédé MIMAS. Une première poudre mère chargée en plutonium (>20%) est diluée avec de l'UO_2 afin d'atteindre la teneur en plutonium du MOx imposée par l'exploitation des réacteurs EDF [206].

La possibilité de développer un procédé de co-conversion sans ajustement valentiel est fortement limité par la solubilité élevée de l'oxalate d'uranium(VI) (de l'ordre de 1 $g \cdot L^{-1}$) [207], [208] [208], [209]. De plus la décomposition thermique de l'oxalate de plutonium(VI) pose des problèmes de sécurité [210]. L'oxalate d'uranium(IV) présente une solubilité très proche de celle du plutonium(IV) [208] 20,3 [209] permettant d'envisager une co-conversion au degré d'oxydation +IV par réduction de l'uranium(VI) et en travaillant en présence d'un agent anti-nitreux. Néanmoins les propriétés oxydo-réductrices de l'uranium et de plutonium rendent les mélanges U(IV)–Pu(IV) instables conduisant à l'oxydation de l'uranium et la réduction du plutonium dans ces conditions. Des méthodes impliquant la complexation des actinides(IV) ont été développées mais celles-ci présentent des difficultés de mise en œuvre [211]. La possibilité

d'obtenir des oxalates mixtes U(IV)/Ln(III) ayant été démontrée par plusieurs études [212]–[215], un procédé de co-précipitation oxalique de Pu(III)/U(IV) a été développé [216]. Ce procédé permet la co-précipitation d'un oxalate mixte d'uranium(IV) et plutonium(III) qui conduit à la formation d'une solution solide $(U,Pu)O_2$ par calcination sous atmosphère réductrice. Néanmoins, ce procédé est limité par les difficultés liées au pilotage de la réaction de précipitation, à la morphologie en plaquettes des oxalates et à la forte teneur résiduelle en carbone de la poudre liée à la calcination sous atmosphère réductrice.

2) Les méthodes de dénitration thermique

La méthode la plus simple de dénitration repose sur le simple chauffage d'une solution de nitrate d'actinides. Plusieurs modes de chauffage ont été étudiés : chauffage sous conditions contrôlées [217], pulvérisation de la solution sur lit fluidisé [218], micro-ondes [7], [219] [220], ou encore injection de la solution dans un gaz chaud [21 22].

A) Méthodes reposant sur un apport simple de chaleur

Au début des années 1980, le procédé NITROX a été mis au point par la COMURHEX [217]. Il s'agit d'un procédé d'obtention d'U_3O_8 par dénitration thermique de nitrate d'uranyle sous un chauffage contrôlé. L'objectif principal est de maintenir le solide à une température inférieure à sa température de fusion à chaque étape du chauffage [221]. Pour cela, la pression de vapeur d'eau, la température, la pression dans l'enceinte et la vitesse de chauffe sont contrôlées en permanence. Des tests de co-conversion ont eu lieu à partir de 1986 [6], notamment pour un rapport U/Pu = 6. Les solutions sont concentrées jusqu'à des concentrations de 1200 $g \cdot L^{-1}$ avant de commencer à cristalliser. La poudre est ensuite déshydratée et traitée thermiquement pour la dénitration dans les conditions décrites ci-dessus. Après une calcination sous atmosphère réductrice, une poudre composée d'oxydes UO_2 et PuO_2 compatible avec le pastillage est obtenue. Néanmoins, les conditions de traitement imposent de fortes contraintes qui ont mené à l'abandon du procédé par la COMURHEX.

Une autre méthode de chauffage a été étudiée au Japon pour l'élaboration d'oxyde mixte pour le combustible MOX [7], [219], [222], [223]. Différents essais de co-conversion assistée par chauffage micro-ondes ont eu lieu à Tokai-Mura. Dans ce cas, les micro-ondes sont utilisées afin d'amener l'énergie thermique nécessaire à la décomposition en mettant en vibration les liaisons au sein des molécules. De cette manière, l'énergie est directement amenée au sein de la solution de nitrates métalliques. La JNFL (Japan Nuclear Fuel Industry Limited) utilise ce dispositif de chauffage pour la dénitration d'uranium (VI) et de plutonium (IV) à l'usine Rokkasho-Mura [219]. Le procédé décrit est divisé en plusieurs étapes. En premier lieu, la solution est chauffée à 110°C avant d'être concentrée entre 110°C et 130°C afin d'obtenir un sel fondu de nitrate d'U-Pu qui subit une étape de dénitration thermique (**Figure 238**). La poudre obtenue est broyée et calcinée en four sous air à 750°C, conduisant à l'obtention d'une poudre d'oxydes PuO_2-U_3O_8 avant de subir une étape de réduction sous un mélange azote(95%)-hydrogène(5%) à 750°C durant 4h. A l'issue de cette étape, la poudre est composée d'un mélange polyphasique d'UO_2 et de PuO_2 [223]. Après une étape de broyage, la poudre est prête pour la mise en forme en pastilles.

Cette méthode a donc permis d'obtenir une poudre par co-conversion mais celle-ci est diphasée et présente une dispersion de taille de particules centrée autour de diamètres faibles. Des travaux sont menés sur l'optimisation de ce procédé [7], [220].

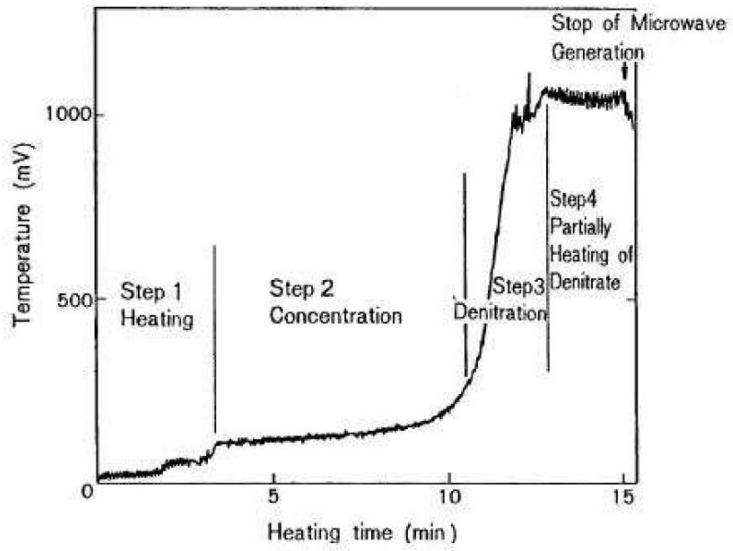


Figure 238 : Profil de température lors du procédé de dénitration thermique assisté par micro-ondes

D'autres travaux se sont intéressés à la séparation de l'étape de déshydratation et l'étape de dénitration. Dans les années 2000, la British Nuclear Fuel a présenté des travaux sur la dénitration thermique d'un sel mixte de nitrate d'uranyle et de plutonium dihydraté [224]. Celui-ci est obtenu en chauffant une solution de nitrate d'uranyle et de plutonium dans les proportions visées avant de le dessécher sous vide à 50°C jusqu'à obtenir une masse compatible avec le sel dihydraté. Une fois le sel obtenu, celui-ci est calciné sous air à 550°C dans un four rotatif et enfin, dans le cas du mélange uranium/plutonium, la poudre est calcinée sous atmosphère réductrice (ArH_2 4%) à 700°C. Les caractérisations de la poudre n'ont pas été présentées, ce qui ne permet pas de conclure sur la formation d'une solution solide.

B) Méthodes reposant sur un apport de chaleur + une pulvérisation de la solution

Plusieurs procédés reposant sur la pulvérisation de la solution initiale ont été testés dans l'optique de déclencher instantanément la dénitration. Parmi eux, le procédé ISOFLASH a été mis au point par la COMHUREX pour produire des oxydes UO_3 depuis 1994 et du MOx à partir de 1995 [10], [11]. Il est actuellement utilisé à l'usine COMURHEX 2. Ce procédé requiert l'utilisation d'un fluide gazeux chauffé à une température supérieure à la température de décomposition des nitrates, généralement la température du fluide est comprise entre 350 et 750°C. La solution est pulvérisée de manière fine afin de provoquer la décomposition thermique des nitrates de manière instantanée.

Des procédés analogues existent comme par exemple le procédé Flashcal pour lequel un four comportant un tambour rotatif chauffant a été développé : le Whiteshell Roto-Spray Calciner (RSC). De la même manière, la solution est pulvérisée sur les parois cylindriques du tambour pour y subir une décomposition thermique entre 300°C et 600°C. Néanmoins, cette technique n'a pas apporté de résultats probants, notamment à cause des difficultés à transmettre l'énergie nécessaire aux gouttes de solution.

On peut également citer la dispersion de la solution mère dans un plasma. Par exemple à l'Institut Khlopine où la solution est injectée dans un plasma réducteur couplé à un générateur haute fréquence qui permet un chauffage rapide des gouttes et donc la décomposition des nitrates, mais également une calcination [8]. Un mélange de poudre d'oxyde et d'espèces gazeuses est obtenu. Cette méthode a permis d'obtenir des solutions solides $(U,Ce)O_2$ à 25% de cérium.

C) Méthodes reposant sur un apport de chaleur + ajout d'additifs

La méthode de dénitration thermique directe modifiée (MDD) a été développée afin d'éviter les difficultés liées aux traitements de la poudre obtenue par des méthodes de dénitration thermique simple (étape de broyage, obtention d'une phase « mastic » dans la dénitration, poudres de qualité moindre…). Elle présente plusieurs avantages, notamment ceux de fournir une poudre ayant une bonne coulabilité et une haute surface spécifique [225]. Elle repose sur l'ajout de nitrate d'ammonium qui forme un sel double de nitrate d'ammonium-uranium $(NH_4)_2UO_2(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ qui va ensuite subir une dénitration dans un four rotatif [225], [226]. Ce procédé a été développé au Laboratoire National d'Oak Ridge (ORNL) dans les années 1980 afin de produire de l'UO_2 puis des oxydes mixtes [227]. Une chaîne de MDD pour des oxydes d'uranium appauvri a été conçue et a permis de synthétiser des pastilles d'UO_2 appauvri de densité supérieure à 90% de la densité théorique (TD – Theorical Density) mais toujours inférieure à 95%TD [227]. Il a également été envisagé de convertir du nitrate de plutonium ou neptunium par MDD pour synthétiser des oxydes dont les caractéristiques sont compatibles avec un co-broyage avec de l'oxyde d'uranium UO_2 [9] avant d'envisager la possibilité de co-convertir l'uranium et le plutonium.

Conclusion sur les méthodes de co-conversion

Les méthodes de co-conversion étudiées peuvent être divisées en trois catégories : les méthodes de précipitation/calcination, les méthodes de dénitration thermique et les voies sol-gel. Les voies reposant sur une précipitation engendrent une quantité importante d'effluents contaminés dont la gestion est délicate. Ces voies disposent actuellement d'une maturité technologique pour l'obtention d'oxydes simples d'uranium ou de plutonium pouvant les prédisposer à être sélectionnées dans l'optique d'une co-conversion. Néanmoins, il apparaît que les domaines de rendement pour les deux cations sont bien souvent disjoints. Parmi les voies évoquées dans ce document, seule la précipitation oxalique pourrait permettre une co-précipitation des deux actinides mais celle-ci nécessite tout de même un ajustement valenciel.

Des voies reposant sur la dénitration thermique ont été proposées afin de pallier ces difficultés. Certaines voies ont permis d'obtenir des oxydes biphasiques UO_2-PuO_2 voire même des solutions solides $(U,Pu)O_2$. Plusieurs modes de chauffage ont été étudiés afin d'optimiser le traitement thermique des nitrates d'uranyle et de plutonium. Parmi les différentes méthodes de dénitration thermique, la réaction de Synthèse par Combustion en solution est une méthode reposant sur la dénitration en présence d'une molécule organique jouant le rôle combustible directement en solution.

Annexe 2 : Mécanismes de dénitration thermique des nitrates de métaux de transition

A partir des années 2000, la possibilité de coupler des analyses par spectroscopie de masse des gaz émis a permis d'affiner les mécanismes proposés par W.W. Wendlandt puis C.A. Strydom et C.P.J. Van Vuuren. La première étude de ce type a été menée par A. Malecki en 2000 sur plusieurs métaux de transition, sous hélium à 5°C·min^{-1} [63]. Les résultats sont répertoriés dans le ***Erreur ! Source du renvoi introuvable.***.

Tableau 51: Résultats des ATG menées par A. Malecki sur les métaux de transition [63]

Nitrate	**Produit de décomposition**	**Température de détection (°C)**
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	H_2O	40-220
	O_2	260-340 (max : 320)
	N_2O	180-340 (max : 200; 300)
	NO	180-340 (max : 200; 300)
	N_2O	180-340 (max : 320)
	HNO_3	260-340
$Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	H_2O	50-100
	O_2	210-270 (max : 220; 260)
	N_2O	160-270 (max : 210; 250)
	NO	190-270 (max : 210; 250)
	N_2O	200-260 (max : 210; 250)
	HNO_3	220-270 (max : 210)
$Cr(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	H_2O	40-190 (max : 80 ; 140 ; 180)
	O_2	400-440 (max : 420)
	N_2O	80-200 (max : 100; 140; 180)
	NO	80-200 (max : 100; 140; 180)
	N_2O	120-200 (max : 140; 180)
	HNO_3	120-200 (max : 140; 180)

Les gaz détectés en MS confirment que la dénitration commence avant la fin de la déshydration. Deux hypothèses sont évoquées dans cette étude :

- La structure cristallographique des nitrates n'étant alors pas connue précisément ; les cations métalliques étaient supposés se lier aux groupements nitrates via des liaisons de Van der Waals. Dans ce cas, si l'on suppose la charge partielle de l'oxygène égale à 1/3, il faudrait plus de groupements nitrates pour neutraliser la charge du cation métallique que la géométrie ne peut en supporter. Il faut alors considérer l'hydratation des cations qui forment alors des $M(H_2O)_n^{k+}$ (k>2) avec une charge électrique en surface. Cet ion peut se lier avec assez de nitrates pour neutraliser la charge du cation. Dans ce cas, la déshydratation s'accompagne également de la décomposition de groupements NO_3^-.
- Les cations métalliques forment facilement des complexes $M(H_2O)_p^{m+}$ en solution aqueuse. Les nitrates métalliques hydratés sont donc liés à des molécules d'eau de plusieurs manières -liaisons hydrogènes, liaisons de Van der Waals, liaison polarisées - ce qui impose plusieurs étapes lors de la déshydratation. Une notation des nitrates métalliques hydratés a été proposée par A. Malecki afin de représenter les différents types de liaison : $[M(H_2O)_p](NO_3)_m \cdot (n\text{-}p)H_2O$.

Suivant les signaux ATG et les gaz détectés (**Tableau 51**), la première étape de la décomposition des nitrates de métaux de transition consiste donc en une déshydratation partielle du nitrate hydraté selon :

$$M(NO_3)_m \cdot nH_2O \xrightarrow{30-60°C} M(NO_3)_m \cdot (n-q)H_2O + qH_2O \quad \text{Équation 40}$$

Avec n-q=2 sauf pour le cadmium pour lequel n-q=0 et la déshydration est complète.

Le **Tableau 51** montre également des différences entre les cations considérés. En effet, il est possible de les classer en deux catégories : les cations qui ne sont pas oxydés lors de la dénitration (Zn^{2+}, Cd^{2+}ou encore Fe^{3+}) et les cations oxydables (Co^{2+} ou Cr^{2+}).

- **Premier cas : Cations dont le degré d'oxydation ne change pas lors de la décomposition**

1) Formation d'hydroxo-nitrates selon :

$$M(NO_3)_m \cdot (n-q)H_2O \xrightarrow{60-180°C} M(OH)_r(NO_3)_{m-r} + rHNO_3 + (n-q-r)H_2O \quad \text{Équation 41}$$

2) Décomposition des nitrates liés au métal et des nitrates libres simultanément :

$$M(OH)_r(NO_3)_{m-r} \xrightarrow{>150-180°C} MO_{m/2} + (m-r-\alpha)NO + \alpha NO_2 + \frac{3m-3r-2\alpha}{4}O_2 + \frac{r}{2}H_2O \quad \text{Équation 42}$$

$$M(OH)_r(NO_3)_{m-r} \xrightarrow{>150-180°C} MO_{m/2} + \frac{m-r}{2}N_2O + (m-r)O_2 + \frac{r}{2}H_2O \quad \text{Équation 43}$$

$$HNO_3 \xrightarrow{70-200°C} sNO + (1-s)NO_2 + \frac{2s+1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O \quad \text{Équation 44}$$

- **Second cas : Cations qui sont oxydés lors de la décomposition**

1) Formation d'oxo-hydroxo-nitrates selon :

$$M(NO_3)_{m_1} \cdot (n-q)H_2O \xrightarrow{60-180°C} M_{1-x}^{m_1+}M_x^{m_2+}O_y(OH)_z(NO_3)_v + \alpha NO + \beta NO_2 + (m_1-v-\alpha-\beta)HNO_3 + (n-q-\frac{z+m_1-v-\alpha-\beta}{2})H_2O \quad \text{Équation 45}$$

Il est intéressant dans ce cas de noter l'absence de dioxygène dans les produits de la réaction alors qu'il est présent dans le premier cas. Il apparaît seulement dans l'étape suivante, la décomposition des oxo-hydroxo-nitrates, selon deux voies possibles :

$$M_{1-x}^{m_1+}M_x^{m_2+}O_y(OH)_z(NO_3)_v \xrightarrow{120-150°C} M_{1-x'}^{m_1+}M_{x'}^{m_2+}O_y + \alpha' NO + \beta' NO_2 + \gamma' O_2 + \delta' H_2O$$ Équation 46

$$M_{1-x}^{m_1+}M_x^{m_2+}(OH)_z(NO_3)_v \xrightarrow{120-150°C} MO_{m_1/2} + \alpha" NO + \beta" NO_2 + \gamma" O_2 + \delta" H_2O$$ Équation 47

Exemple de la décomposition du nitrate de nickel

Le résultat de la troisième étape reste encore controversé. En effet, une phase $Ni(NO_3)_2 \cdot 2Ni(OH)_2$ a déjà été obtenue lors de travaux portant sur les systèmes NiO-MgO à base de nitrate de nickel hexahydraté [228]. Elle pourrait être obtenue selon :

$$\mathbf{3Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O = Ni_3(NO_3)_2(OH)_4 + 4HNO_3 + 2H_2O}$$ Équation 48

Néanmoins, la perte de masse de 57,8%m. associée à cette hydrolyse n'est pas observée par W. Brockner en ATG. Il semble alors que le pouvoir oxydant des ions nitrates entraîne l'oxydation des cations Ni^{2+} en Ni^3 comme établi par A. Malecki. En conséquence, la troisième étape de la décomposition thermique du nitrate de nickel hydraté pourrait être écrite de la manière suivante :

$$Ni(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O = Ni(NO_3)(OH)_2 \cdot H_2O + NO_2$$ Équation 49

$$Ni(NO_3)(OH)_2 \cdot H_2O = Ni(NO_3)(OH)_{1,5}O_{0,25} \cdot H_2O + 0{,}25\,H_2O$$ Équation 50

La décomposition des oxo-hydroxo-nitrates ensuite a lieu selon :

$$Ni(NO_3)(OH)_{1,5}O_{0,25} \cdot H_2O = 0{,}5\,Ni_2O_3 + HNO_3 + 1{,}25\,H_2O$$ Équation 51

$$3\,Ni_2O_3 = 2\,Ni_3O_4 + 0{,}5\,O_2$$ Équation 52

Et enfin, l'oxyde final est obtenu :

$$Ni_3O_4 = 3\,NiO + 0{,}5\,O_2$$ Équation 53

L'oxyde final a été caractérisé en DRX. Les étapes de la décomposition ne semblent pas être influencées par l'atmosphère employée. En revanche, sous atmosphère réductrice, il est possible d'obtenir du nickel métallique.

D'autres méthodes ont été mises en place afin de déterminer les différentes étapes. Par exemple, la dénitration thermique du nitrate de zinc a été étudiée par R. Nikolic sous atmosphère inerte en ATG sous N_2 à une rampe de 10°C·min^{-1} [11]. Contrairement à A. Malecki, aucune analyse des gaz n'a été mise en œuvre mais des analyses DRX des composés intermédiaires ($Zn(NO_3)_2 \cdot 2Zn(OH)_2$ à 210°C) et final (ZnO cristallin) ont été réalisées. Le schéma réactionnel proposé est en accord avec les mécanismes proposés par A. Malecki mais ne prend pas en compte un éventuel relâchement de N_2O.

En 2007, W. Brockner a mis en place une méthode pour étudier la décomposition thermique du nitrate de nickel en ATG dans des conditions quasi-isothermes [229]. Dans cette étude,

Brockner utilise un dispositif particulier pour adapter la rampe de température de son étude ATG aux variations de masse de l'échantillon. La température est contrôlée via un système informatique couplé à l'analyseur. De cette manière, chaque intermédiaire réactionnel est présent sur un palier de température constant et se décompose dans des conditions isothermes. Cette méthode permet de mieux distinguer les intermédiaires et d'étudier leurs décompositions à température constante. Ses résultats expérimentaux corroborent les mécanismes proposés par A. Malecki et confirment qu'il n'est pas possible d'obtenir un nitrate de nickel anhydre sous atmosphère inerte ou réductrice. De plus, il apparaît que les ions Ni^{2+} sont oxydés en Ni^{3+} lors de la troisième étape. Un tel mécanisme a été observé lors de la décomposition de $Ni(NH_3)_6(NO_3)_2$ via $Ni(NH_3)_2(NO_3)_2$ [230].

L'étude menée par A. Malecki sur les nitrates de métaux de transition inclut le suivi par spectroscopie de masse de l'acide nitrique HNO_3 et du protoxyde d'azote N_2O qui sont peu cités dans les études antérieures [231]. Ses travaux ont permis de mettre en évidence un relâchement important d'acide nitreux qui contient environ 5-8% de l'azote contenu dans le nitrate. D'autres études ont montré que le relâchement d'acide nitreux n'est pas spécifique aux métaux de transition, il a été notamment observé pour le nitrate de calcium, le nitrate de sodium ou encore le nitrate d'aluminium [63].

Annexe 3 : Préparation de la solution de Pu(IV)

Les solutions de Pu(IV) en milieu nitrique utilisées au cours de cette étude ont été préparées par dissolution et purification de lots mères d'oxyde de plutonium.

La dissolution a été réalisée en chauffant à reflux l'oxyde en milieu nitrique concentré, $[HNO_3] > 5$ mol·L^{-1}, en présence d'une quantité catalytique d'acide fluorhydrique, $[HF] = 0{,}05$ mol·L^{-1}. Suite à cette étape le degré d'oxydation du plutonium en solution a été ajusté pour assurer sa présence au degré d'oxydation +IV dans le milieu (ajout de peroxyde d'hydrogène, H_2O_2) et l'acidité de la solution a été ajustée à $[HNO_3] = 7$ mol·L^{-1} afin d'entrainer la formation du complexe anionique d'hexanitrate de plutonium(IV), $Pu(NO_3)_6^{2-}$, de façon quantitative (**Équation 54**).

$$Pu(NO_3)_x^{(4-x)+} + (6-x)\,NO_3^- \rightarrow Pu(NO_3)_6^{2-} \qquad \text{Équation 54}$$

La purification de la solution a été réalisé sur support solide par passage sur une colonne échangeuse d'anion, résine AG-MP1, constituée d'un copolymère styrène divinylbenzène greffé avec des groupements ammonium quaternaires ($R–CH_2–N^+(CH_3)_3$). Cette résine initialement stabilisée en milieu chlorhydrique a été rincée abondamment par ajout de solution nitriques pour éliminer les chlorures puis conditionnée en milieu nitrique à 7 mol·L^{-1}, de façon à pouvoir maintenir le plutonium sous sa forme hexanitrate. Suite à ce conditionnement la solution est ajoutée sur la colonne entrainant la fixation du plutonium sur la résine (**Équation 55**).

$$Pu(NO_3)_6^{2-} + 2\,(\mathrm{RCH_2N(CH_3)_3})NO_3 \rightarrow R(\mathrm{RCH_2N(CH_3)_3})_2[Pu(NO_3)_6] + 2\,NO_3^- \qquad \text{Équation 55}$$

La colonne est ensuite rincée par ajout de HNO_3 7 mol·L^{-1}, ce rinçage permet l'élimination des anions plus faiblement retenus par la colonne que les complexes hexanitrate de plutonium(IV) (en particulier les ions $F^–$ issus de l'étape de dissolution) et des cations peu ou non complexés par les nitrates (en particulier Am^{3+}, UO_2^{2+} issus de la décroissance du plutonium). Une fois l'étape de lavage terminée, le plutonium est élué par ajout de HNO_3 à 0,5 mol·L^{-1} sur la colonne, cette étape entraine en changement de complexation du plutonium permettant son élution sous forme cationique (**Équation 56**).

$$R(\mathrm{RCH_2N(CH_3)_3})_2[Pu(NO_3)_6] \rightarrow 2RNO_3 + Pu(NO_3)_x^{(4-x)+} + (4-x)\,NO_3^- \qquad \text{Équation 56}$$

La solution de plutonium ainsi purifiée a ensuite été concentrée par chauffage, afin d'assurer une concentration représentative des conditions mise en œuvre pour un procédé industriel. Du peroxyde de dihydrogène a ensuite été ajouté afin de réduire la fraction de Pu(VI) formée lors du chauffage.

L'acidité finale a été mesurée par titrimétrie potentiométrique. Afin de doser uniquement l'acidité propre au milieu (exempte de l'hydrolyse du plutonium(IV)), un faible volume de solution concentrée de Pu(IV) a été dilué dans une solution d'oxalate d'ammonium 0,2 mol·L^{-1}. Cet ajout entraine la précipitation quantitative du plutonium sous forme oxalique, $Pu(C_2O_4)_2·6H_2O$, et la protonation des ions oxalate par l'acidité libre du milieu. Le dosage d'acidité de ce milieu a ensuite été réalisé avec une solution de NaOH 0,1 mol·L^{-1} de pureté analytique.

La concentration finale de la solution a été déterminée par déconvolution du signal obtenu en spectroscopie d'absorption UV-visible à l'aide de signaux de référence [232] (**Figure 239**).

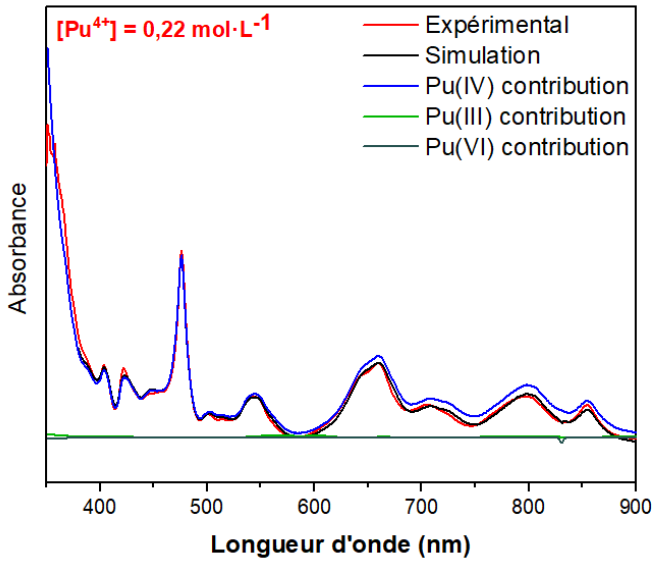


Figure 239 : Spectre d'absorption UV-visible de la solution mère de plutonium(IV) et déconvolution

Annexe 4 : Traitement thermique des poudres d'oxydes de gadolinium obtenus par SCS avec les acides aminés

Afin d'améliorer la cristallinité des produits obtenus ainsi que de diminuer la teneur résiduelle en carbone des poudres, celles-ci ont subi un post-traitement thermique à 550°C en four à moufle durant 4h.

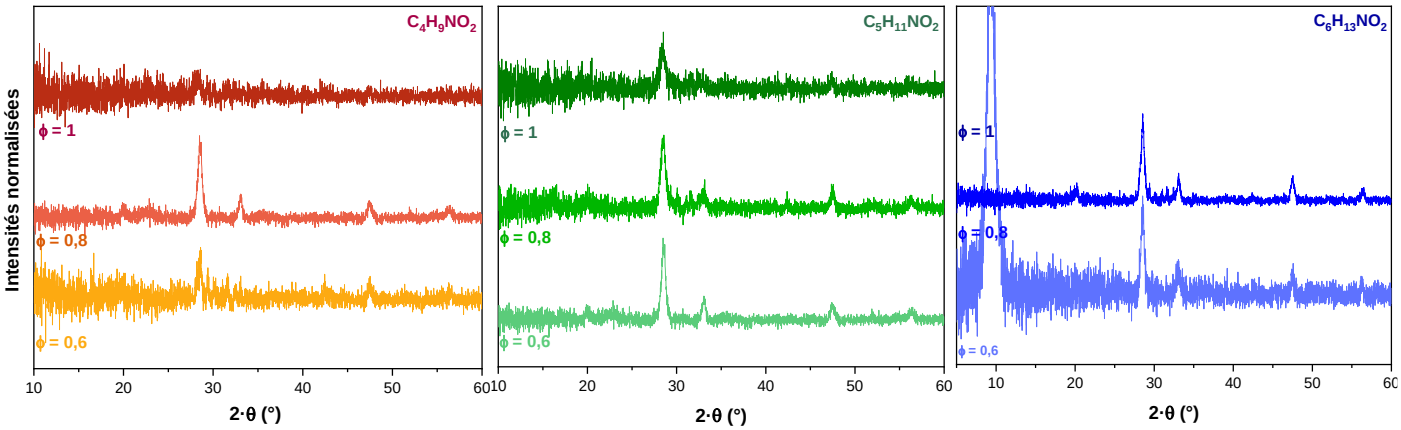


Figure 240 : Diffractogrammes des rayons X des poudres obtenues par SCS du nitrate de gadolinium avec des acides aminés

Le **Tableau 15** indique une diminution de la teneur résiduelle en carbone des poudres après le post traitement en four à 550°C qui a permis d'oxyder une partie du carbone organique contenu dans les poudres. Toutes les poudres présentent une teneur comprise entre 0,4 et 0,7% mass.

Tableau 52 : Teneur résiduelle en carbone (% mass.) des poudres P-Gly-Plaque après retraitement thermique à 550°C en fonction du combustible et de la richesse

	$C_4H_9NO_2$	$C_5H_{11}NO_2$	$C_6H_{13}NO_2$
Richesse 0,6	0,51	0,56	0,74
Richesse 0,8	0,48	0,58	0,37
Richesse 1	0,63	0,45	0,48

Annexe 5 : Caractérisation des pastilles frittées

Tableau 53 : Caractéristiques des pastilles Past.-U-AC-ϕ1,0 obtenues à différentes pressions de pastillage

	Past.-U-AC-ϕ1,0-200mPa	**Past.-U-AC-ϕ1,0-300mPa**	**Past.-U-AC-ϕ1,0-400mPa**	**Past.-U-AC-ϕ1,0-500mPa**
Pression de pastillage (mPa)	200	300	400	500
Taille h × Ø (mm × mm)	1,90 × 3,60	1,62 × 3,81	1,49 × 3,91	1,46 × 4,02
Masse (g)	0,188	0,187	0,187	0,193
Densité géométrique après frittage ($g \cdot cm^{-3}$)	9,72	10,12	10,45	10,42
%TD selon densité géométrique	88,7	92,4	95,4	95,1
Porosité totale (%)	11,3	7,6	4,6	4,9
Densité selon pycnométrie après frittage ($g \cdot cm^{-3}$)	10,62	10,75	10,76	10,79
%TD selon densité pycnométrie	96,9	98,1	98,2	98,5
Porosité fermée (%)	3,1	1,9	1,8	1,5
Porosité ouverte (%)	8,2	5,7	2,8	3,4

Tableau 54 : Caractéristiques des pastilles Past.-U-Gly-ϕ1,7 et Past.-U-AC-ϕ1,0 après frittage

	Past.-U-Gly-ϕ1,7	**Past.-U-AC-ϕ1,0**
Taille h × Ø **(mm × mm)**	2,48 × 3,77	1,46 × 4,02
Masse (g)	0,279	0,192
Densité géométrique après frittage ($g \cdot cm^{-3}$)	10,08	10,42
%TD selon densité géométrique	92,0	95,1
Porosité totale (%)	8,0	4,9

Densité selon pycnométrie après frittage ($g \cdot cm^{-3}$)	10,68	10,79
%TD selon densité pycnométrie	97,5	98,5
Porosité fermée (%)	2,5	1,5
Porosité ouverte (%)	5,5	3,4
Aire moyenne des grains (μm^2)	20,3	13,7
Diamètre moyen des grains (µm)*	4,53	3,78

Tableau 55 : Caractéristiques des pastilles Past.-U-Gly-U_3O_8-ArH_2 et Past.-U-AC- U_3O_8-ArH_2 après frittage

	Past.-U-AC-U_3O_8-ArH_2	**Past.-U-Gly-U_3O_8-ArH_2**
Taille h × Ø (mm × mm)	3,20 × 4,28	3,46 × 4,25
Masse (g)	0,441	0,476
Densité géométrique après frittage ($g \cdot cm^{-3}$)	9,59	9,70
%TD selon densité géométrique	87,4	88,5
Porosité totale (%)	12,6	11,5
Densité selon pycnométrie après frittage ($g \cdot cm^{-3}$)	10,33	10,58
%TD selon densité pycnométrie	94,3	97,5
Porosité fermée	5,7	3,4
Porosité ouverte (%)	6,9	8,1

Tableau 56 : Caractéristiques de la pastille frittée Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC

	Past.-$U_{0,89}Pu_{0,11}$-AC
Taille h × Ø (mm × mm)	3,39 × 4,97
Masse (g)	0,626
Densité géométrique après frittage ($g \cdot cm^{-3}$)	9,505

% TD selon densité géométrique	86,7
Porosité totale (%)	13,3
Densité hydrostatique	10,053
% TD selon densité hydrostatique	91,7
Porosité fermée (%)	8,3
Porosité ouverte (%)	5
%TD selon surface poreuse totale (Figure 236)	87,7

Références

[1] « PRIS - Home ». Consulté le: 30 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://pris.iaea.org/pris/

[2] *LOI n° 2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs*. 2006.

[3] *Nuclear fuel cycle information system: a directory of nuclear fuel cycle facilities*, 2009 ed. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 2009.

[4] J.-L. Provost, M. Schrader, et S. Nomura, « MOX fuel fabrication and utilisation in LWRs worldwide », IAEA-SM-358/II, 2000.

[5] C. Poinssot, C. Rostaing, S. Grandjean, et B. Boullis, « Recycling the Actinides, The Cornerstone of Any Sustainable Nuclear Fuel Cycles », *Procedia Chem.*, vol. 7, p. 349-357, 2012, doi: 10.1016/j.proche.2012.10.055.

[6] R. Romano, « Nitrox : Process for Mox production by thermal denitration », *Nucl. Eur.*, vol. 9, p. 19-20, 1986.

[7] K. Asakura, Y. Kato, et H. Furuya, « Characteristics and Sinterability of MOX Powder Prepared by the Microwave Heating Denitration Method », *Nucl. Technol.*, vol. 162, nº 3, p. 265-275, juin 2008, doi: 10.13182/NT08-A3955.

[8] I. N. Toumanov, *Plasma and high frequency processes for obtaining and processing materials in the nuclear fuel cycle*, 2nd ed. New York: Nova Science Publishers, 2007.

[9] L. K. Felker, R. J. Vedder, R. R. Brunson, et E. D. Collins, « Plutonium and neptunium conversion using modified direct denitration », Oak ridge national laboratory, Oak Ridgs.

[10] S. Davied, R. Faron, et G. Schaal, « Procédé d'obtention d'un mélange d'oxydes métalliques pulvérulents, appartenant à la filière nucléaire à partir de leurs nitrates », Patent EP0866772A1, 1998

[11] R. Faron et G. Schaal, « Procédé d'obtention de trioxyde d'uranium par dénitration thermique directe de nitrate d'uranyle », EP0713479A1, 1996

[12] A. G. Merzhanov, « The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis », *J. Mater. Chem.*, vol. 14, nº 12, p. 1779, 2004, doi: 10.1039/b401358c.

[13] F. Deganello et A. K. Tyagi, « Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials », *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 64, nº 2, p. 23-61, juin 2018, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001.

[14] F. Deganello, « Nanomaterials for environmental and energy applications prepared by solution combustion based-methodologies: Role of the fuel », *Mater. Today Proc.*, vol. 4, nº 4, p. 5507-5516, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.06.006.

[15] N. Amirkhanyan, « Thermodynamics and kinetics of solution combustion synthesis: $Ni(NO_3)_2$ + fuels systems », *Combust. Flame*, p. 10, 2020.

[16] J. J. Kingsley et K. C. Patil, « A novel combustion process for the synthesis of fine particle α-alumina and related oxide materials », *Mater. Lett.*, vol. 6, nº 11, p. 427-432, juill. 1988, doi: 10.1016/0167-577X(88)90045-6.

[17] A. E. Danks, S. R. Hall, et Z. Schnepp, « The evolution of 'sol–gel' chemistry as a technique for materials synthesis », *Mater. Horiz.*, vol. 3, nº 2, p. 91-112, 2016, doi: 10.1039/C5MH00260E.

[18] A. Varma et A. S. Mukasyan, « Combustion synthesis of advanced materials: Fundamentals and applications », *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 21, nº 2, p. 527-536, mars 2004, doi: 10.1007/BF02705444.

[19] C.-G. Han, C. Zhu, G. Saito, et T. Akiyama, « Glycine/sucrose-based solution combustion synthesis of high-purity $LiMn_2O_4$ with improved yield as cathode materials for lithium-

ion batteries », *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, nº 2, p. 665-671, mars 2015, doi: 10.1016/j.apt.2015.01.019.

[20] X. Yang, X. Wang, et C. B. Ching, « Solubility of Form α and Form γ of Glycine in Aqueous Solutions », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, nº 5, p. 1133-1137, mai 2008, doi: 10.1021/je7006988.

[21] N. Ake, « Precision Neutron Diffraction Structure Determination of Protein and Nucleic Acid Components. III.* The Crystal and Molecular Structure of the Amino Acid Gt-Glycine? ».

[22] T. N. Drebushchak, E. V. Boldyreva, et E. S. Shutova, « β-Glycine », *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, vol. 58, nº 6, p. o634-o636, juin 2002, doi: 10.1107/S160053680200836X.

[23] K. Kvickt, W. M. Canning, T. F. Koetzle, et G. J. I. Williams, « An Experimental Study of the Influence of Temperature on a Hydrogen-Bonded System: The Crystal Structure of y-Glycine at 83 K and 298 K by Neutron Diffraction ».

[24] I. M. Weiss, C. Muth, R. Drumm, et H. O. K. Kirchner, « Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine », *BMC Biophys.*, vol. 11, nº 1, p. 2, déc. 2018, doi: 10.1186/s13628-018-0042-4.

[25] G. B. Eshova, J. A. Davlatshoeva, M. M. Rakhimova, L. V. Kvyatkovskaya, et M. O. Guriev, « The Effect of Concentration Parameters on Complexation in the Iron(0)–Iron(II)–Glycine–Water System », *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 63, nº 4, p. 561-566, avr. 2018, doi: 10.1134/S0036023618040083.

[26] P. Ramasami, « Solubilities of Amino Acids in Water and Aqueous Sodium Sulfate and Related Apparent Transfer Properties », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 47, nº 5, p. 1164-1166, sept. 2002, doi: 10.1021/je025503u.

[27] L. A. Ferreira, E. A. Macedo, et S. P. Pinho, « KCl effect on the solubility of five different amino acids in water », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 255, nº 2, p. 131-137, juill. 2007, doi: 10.1016/j.fluid.2007.04.004.

[28] K. Park, J. M. B. Evans, et A. S. Myerson, « Determination of Solubility of Polymorphs Using Differential Scanning Calorimetry », *Cryst. Growth Des.*, vol. 3, nº 6, p. 991-995, nov. 2003, doi: 10.1021/cg0340502.

[29] L. Junliang, Z. Wei, G. Cuijing, et Z. Yanwei, « Synthesis and magnetic properties of quasi-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol–gel auto-combustion: Effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (CA/M) », *J. Alloys Compd.*, vol. 479, nº 1-2, p. 863-869, juin 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.01.081.

[30] S. Azizi, R. Mohamad, et M. Mahdavi Shahri, « Green Microwave-Assisted Combustion Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles with Citrullus colocynthis (L.) Schrad: Characterization and Biomedical Applications », *Molecules*, vol. 22, nº 2, p. 301, févr. 2017, doi: 10.3390/molecules22020301.

[31] L. Chen *et al.*, « Effects of citric acid and urea on the structural and morphological characteristics of $BiVO_4$ synthesized by the sol–gel combustion method », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 76, nº 3, p. 562-571, déc. 2015, doi: 10.1007/s10971-015-3806-1.

[32] M. M. Barbooti et D. A. Al-Sammerrai, « Thermal decomposition of citric acid », *Thermochim. Acta*, vol. 98, p. 119-126, févr. 1986, doi: 10.1016/0040-6031(86)87081-2.

[33] D. Wyrzykowski, E. Hebanowska, G. Nowak-Wiczk, M. Makowski, et L. Chmurzyński, « Thermal behaviour of citric acid and isomeric aconitic acids », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 104, nº 2, p. 731-735, mai 2011, doi: 10.1007/s10973-010-1015-2.

[34] G. Xu, H. Ma, M. Zhong, J. Zhou, Y. Yue, et Z. He, « Influence of pH on characteristics of $BaFe_{12}O_{19}$ powder prepared by sol–gel auto-combustion », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 301, nº 2, p. 383-388, juin 2006, doi: 10.1016/j.jmmm.2005.07.014.

[35] K. H. Wu, C. H. Yu, Y. C. Chang, et D. N. Horng, « Effect of pH on the formation and combustion process of sol–gel auto-combustion derived NiZn ferrite/SiO2 composites », *J. Solid State Chem.*, vol. 177, nº 11, p. 4119-4125, nov. 2004, doi: 10.1016/j.jssc.2004.07.056.

[36] M. L. N. Oliveira, R. A. Malagoni, et Moilton. R. Franco, « Solubility of citric acid in water, ethanol, n-propanol and in mixtures of ethanol+water », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 352, p. 110-113, août 2013, doi: 10.1016/j.fluid.2013.05.014.

[37] J. M. Roach *et al.*, « Hyperstoichiometric Uranium Dioxides: Rapid Synthesis and Irradiation-Induced Structural Changes », *Inorg. Chem.*, vol. 60, nº 24, p. 18938-18949, déc. 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c02736.

[38] J. Monnier, C. Rey, S. Chandra Mohan, J. Causse, E. Welcomme, et X. Deschanels, « Conversion of actinide nitrate surrogates into oxide using combustion synthesis process: A facile approach », *J. Nucl. Mater.*, vol. 525, p. 14-21, nov. 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2019.07.021.

[39] G. Peter Soldani, « Approche structurale et phénoménologique de la conversion directe ou modifiée de nitrate d'actinide(s) en oxyde », Université de Lille, 2013.

[40] A. Sinha, « Single step synthesis of $GdAlO_3$ powder », *J. Alloys Compd.*, p. 7, 2011.

[41] P. P. Melnikov, V. A. Nascimento, et L. Z. Zanoni Consolo, « Computerized modeling of intermediate compounds formed during thermal decomposition of gadolinium nitrate hydrate », *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 86, nº 11, p. 1659-1663, nov. 2012, doi: 10.1134/S0036024412110180.

[42] S. S. Hadke, M. T. Kalimila, S. Rathkanthiwar, R. Sonkusare, S. Gour, et A. Ballal, « Monoclinic to Cubic Phase Transformation in Combustion Synthesized Gadolinium Oxide », *Mater. Today Proc.*, vol. 2, nº 4-5, p. 1276-1281, 2015, doi: 10.1016/j.matpr.2015.07.043.

[43] P. A. Goujon, « Synthèse par flash combustion et voie solide de formulations céramiques diélectriques dans le diagramme de phase ternaire $CaO/ZrO_2/TiO_2$ », Normandie Université, 2020.

[44] S. Aronson, « Estimation of the heat of formation of refractory mixed oxides », *J. Nucl. Mater.*, vol. 107, nº 2-3, p. 343-346, juin 1982, doi: 10.1016/0022-3115(82)90436-6.

[45] J. Leitner, P. Voňka, D. Sedmidubský, et P. Svoboda, « Application of Neumann–Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides », *Thermochim. Acta*, vol. 497, nº 1-2, p. 7-13, janv. 2010, doi: 10.1016/j.tca.2009.08.002.

[46] W. W. Wendlandt et J. L. Bear, « Thermal decomposition of the heavier rare-earth metal nitrate hydrates », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 12, nº 3-4, p. 276-280, févr. 1960, doi: 10.1016/0022-1902(60)80373-9.

[47] C. A. Strydom et C. P. J. van Vuuren, « The thermal decomposition of cerium(III) nitrate », *J. Therm. Anal.*, vol. 32, nº 1, p. 157-160, janv. 1987, doi: 10.1007/BF01914558.

[48] P. Melnikov, I. V. Arkhangelsky, V. A. Nascimento, L. C. S. de Oliveira, G. A. Wandekoken, et D. M. de Albuquerque, « Thermoanalytical behavior of neodymium nitrate hexahydrate $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 139, nº 6, p. 3493-3497, mars 2020, doi: 10.1007/s10973-019-08748-x.

[49] C. P. J. Van Vuuren et C. A. Strydom, « The thermal decomposition of neodymium nitrate », *Thermochim. Acta*, vol. 104, p. 293-298, août 1986, doi: 10.1016/0040-6031(86)85204-2.

[50] T.-H. Kim, H. Seon, et D.-W. Park, « Synthesis of CeO_2 nanocrystalline powders using DC non-transferred thermal plasma at atmospheric pressure », *Adv. Powder Technol.*, vol. 27, nº 5, p. 2012-2018, sept. 2016, doi: 10.1016/j.apt.2016.07.008.

[51] R. D. Kozlova, V. A. Matyukha, et N. V. Dedov, « Mechanism and kinetics of thermal decomposition of uranyl nitrate hexahydrate under the nonisothermal conditions », *Radiochemistry*, vol. 49, nº 2, p. 130-134, avr. 2007, doi: 10.1134/S1066362207020063.
[52] J. Monnier, « Conversion des nitrates d'actinides en oxydes par combustion en solution », Université de Montpellier, CEA Marcoule, 2019.
[53] A. J. Gaunt, I. May, M. P. Neu, S. D. Reilly, et B. L. Scott, « Structural and Spectroscopic Characterization of Plutonyl(VI) Nitrate under Acidic Conditions », *Inorg. Chem.*, vol. 50, nº 10, p. 4244-4246, mai 2011, doi: 10.1021/ic200525u.
[54] D. C. Hoffman, Éd., *Advances in plutonium chemistry, 1967-2000*. La Grange Park, Ill. : Amarillo, Tex: American Nuclear Society ; University Research Alliance, 2002.
[55] L. Pauling et R. G. Dickinson, « The crystal structure of uranyl nitrate hexahydrate », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 46, nº 7, p. 1615-1622, juill. 1924, doi: 10.1021/ja01672a009.
[56] J. C. Taylor et M. H. Mueller, « A neutron diffraction study of uranyl nitrate hexahydrate », *Acta Crystallogr.*, vol. 19, nº 4, p. 536-543, oct. 1965, doi: 10.1107/S0365110X65003857.
[57] G. H. Moulton, « Decomposition products of plutonyl nitrate and plutonium oxalate », LA-172, 4365478, nov. 1944. doi: 10.2172/4365478.
[58] E. Staritzky et A. Truit, « Optical and morphological crystallography of plutonium compounds », Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, United States of America, Rapport LA-172, 1949.
[59] J. L. Drummond, « The preparation and properties of some plutonium compounds », *Journal of the Chemical Society*, p. 2565-2566, 1956.
[60] G. H. Bryan, J. K. Thompson, et H. H. V. Tuyl, « Results of Research to Evaluate Solid Plutonium it rate as a Safe Shipping Form ».
[61] G. R. Waterbury, R. M. Douglass, et C. F. Metz, « Thermogravimetric Behavior of Plutonium Metal, Nitrate, Sulfate, and Oxalate », *Anal. Chem.*, vol. 33, nº 8, p. 1018-1023, juill. 1961, doi: 10.1021/ac60176a047.
[62] G. H. Bryan, « Radiolytic and thermal stability of selected plutonium salts contraining nitrates groups ».
[63] A. Małecki, R. Gajerski, S. Łabuś, B. Prochowska-Klisch, et K. T. Wojciechowski, « Mechanism of thermal decomposition of d-metals nitrates hydrates », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 60, nº 1, p. 17-23, 2000, doi: 10.1023/A:1010155931266.
[64] B. Małecka, A. Łącz, E. Drożdż, et A. Małecki, « Thermal decomposition of d-metal nitrates supported on alumina », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 119, nº 2, p. 1053-1061, févr. 2015, doi: 10.1007/s10973-014-4262-9.
[65] T. Takeda, K. Kato, et S. Kikkawa, « Gel Combustion Synthesis of Rare Earth Aluminate Using Glycine or Urea », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 115, nº 1346, p. 588-591, 2007, doi: 10.2109/jcersj2.115.588.
[66] S. R. Jain, K. C. Adiga, et V. R. Pai Verneker, « A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures », *Combust. Flame*, vol. 40, p. 71-79, janv. 1981, doi: 10.1016/0010-2180(81)90111-5.
[67] M. Maria Amala Sekar, S. Sundar Manoharan, et K. C. Patil, « Combustion synthesis of fine-particle ceria », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 9, nº 10, p. 1205-1206, oct. 1990, doi: 10.1007/BF00721893.
[68] S. T. Mukherjee, V. Bedekar, A. Patra, P. U. Sastry, et A. K. Tyagi, « Study of agglomeration behavior of combustion-synthesized nano-crystalline ceria using new fuels », *J. Alloys Compd.*, vol. 466, nº 1-2, p. 493-497, oct. 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.11.070.

[69] R. D. Purohit, B. P. Sharma, K. T. Pillai, et A. K. Tyagi, « Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion », *Mater. Res. Bull.*, vol. 36, nº 15, p. 2711-2721, déc. 2001, doi: 10.1016/S0025-5408(01)00762-0.

[70] M. Burghartz, Hj. Matzke, C. Léger, G. Vambenepe, et M. Rome, « Inert matrices for the transmutation of actinides: fabrication, thermal properties and radiation stability of ceramic materials », *J. Alloys Compd.*, vol. 271-273, p. 544-548, juin 1998, doi: 10.1016/S0925-8388(98)00149-2.

[71] F. Zhang *et al.*, « Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, nº 1, p. 127-129, janv. 2002, doi: 10.1063/1.1430502.

[72] L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, et J. J. Katz, Éd., *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, 3rd ed. Dordrecht: Springer, 2006.

[73] G. Leinders, T. Cardinaels, K. Binnemans, et M. Verwerft, « Accurate lattice parameter measurements of stoichiometric uranium dioxide », *J. Nucl. Mater.*, vol. 459, p. 135-142, avr. 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.01.029.

[74] M. B. Belbeoch, M. E. Laredo, et P. Perio, « Examen par rayons X, après trempe, d'oxydes d'uranium de type UO_2 », *J. Nucl. Mater.*, vol. 13, nº 1, p. 100-106, janv. 1964, doi: 10.1016/0022-3115(64)90072-8.

[75] R. J. McEachern et P. Taylor, « A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C », *J. Nucl. Mater.*, vol. 254, nº 2-3, p. 87-121, avr. 1998, doi: 10.1016/S0022-3115(97)00343-7.

[76] P. E. Blackburn, J. Weissbart, et E. A. Gulbransen, « Oxidation of Uranium Dioxide », *J. Phys. Chem.*, vol. 62, nº 8, p. 902-908, août 1958, doi: 10.1021/j150566a002.

[77] S. Aronson, R. B. Roof, et J. Belle, « Kinetic Study of the Oxidation of Uranium Dioxide », *J. Chem. Phys.*, vol. 27, nº 1, p. 137-144, juill. 1957, doi: 10.1063/1.1743653.

[78] F. Gronvold, « High temperature X-ray study of uranium oxides in the UO_2-U_3O_8 region », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, p. 357-370, 1955.

[79] J. Janeczek et R. C. Ewing, « Structural formula of uraninite », *J. Nucl. Mater.*, vol. 190, p. 128-132, août 1992, doi: 10.1016/0022-3115(92)90082-V.

[80] G. Leinders, T. Cardinaels, K. Binnemans, et M. Verwerft, « Low-Temperature Oxidation of Fine UO_2 Powders: Thermochemistry and Kinetics », *Inorg. Chem.*, vol. 57, nº 7, p. 4196-4204, avr. 2018, doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b00517.

[81] G. Rousseau *et al.*, « A detailed study of UO_2 to U_3O_8 oxidation phases and the associated rate-limiting steps », *J. Nucl. Mater.*, vol. 355, nº 1-3, p. 10-20, sept. 2006, doi: 10.1016/j.jnucmat.2006.03.015.

[82] B. O. Loopstra, « The phase transition in α-U_3O_8 at 210°C », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 3, nº 2, p. 94-96, mars 1970, doi: 10.1107/S002188987000571X.

[83] D. Sanjay Kumar, K. Ananthasivan, R. Venkata Krishnan, et A. Senapati, « Reaction mechanism and kinetic analysis of citrate gel-combustion synthesis of nanocrystalline urania », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 131, nº 3, p. 2467-2476, mars 2018, doi: 10.1007/s10973-017-6695-4.

[84] D. Sanjay Kumar, K. Ananthasivan, R. Venkata Krishnan, S. Amirthapandian, et A. Dasgupta, « Bulk synthesis of nanocrystalline urania powders by citrate gel-combustion method », *J. Nucl. Mater.*, vol. 468, p. 178-193, janv. 2016, doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.10.054.

[85] W. M. Murphy et E. L. Shock, « 5. Environmental Aqueous Geochemistry of Actinides », in *Uranium*, P. C. Burns et R. J. Finch, Éd., De Gruyter, 1999, p. 221-254. doi: 10.1515/9781501509193-010.

[86] P. C. Burns, « U6+ minerals and inorganic compounds: Insight into an expanded structural hierarchy of crystal structures », *Can. Mineral.*, vol. 43, nº 6, p. 1839-1894, déc. 2005, doi: 10.2113/gscanmin.43.6.1839.

[87] P. Di Pietro et A. Kerridge, « U–O $_{yl}$ Stretching Vibrations as a Quantitative Measure of the Equatorial Bond Covalency in Uranyl Complexes: A Quantum-Chemical Investigation », *Inorg. Chem.*, vol. 55, n° 2, p. 573-583, janv. 2016, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b01219.

[88] G. Lu, A. J. Haes, et T. Z. Forbes, « Detection and identification of solids, surfaces, and solutions of uranium using vibrational spectroscopy », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 374, p. 314-344, nov. 2018, doi: 10.1016/j.ccr.2018.07.010.

[89] G. Lu, T. Z. Forbes, et A. J. Haes, « Evaluating Best Practices in Raman Spectral Analysis for Uranium Speciation and Relative Abundance in Aqueous Solutions », *Anal. Chem.*, vol. 88, n° 1, p. 773-780, janv. 2016, doi: 10.1021/acs.analchem.5b03038.

[90] P. K. Khulbe, R. Ttripathi, et H. D. Bist, « Vibrational dynamics and phase transition in uranyl Nitrate Dihydrate (Dideuterate), $UO_2(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$ ($2D_2O$) through Raman spectroscopy », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 53, n° 5, p. 639-650, mai 1992, doi: 10.1016/0022-3697(92)90202-O.

[91] E. Faulques, R. E. Russo, et D. L. Perry, « Raman studies of uranyl nitrate and its hydroxy bridged dimer », *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, vol. 50, n° 4, p. 757-763, janv. 1994, doi: 10.1016/0584-8539(94)80013-8.

[92] M. H. Brooker, C.-B. Huang, et J. Sylwestrowicz, « Raman spectroscopic studies of aqueous uranyl nitrate and perchlorate systems », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 42, n° 10, p. 1431-1440, janv. 1980, doi: 10.1016/0022-1902(80)80109-6.

[93] C. Nguyen Trung, G. M. Begun, et D. A. Palmer, « Aqueous uranium complexes. 2. Raman spectroscopic study of the complex formation of the dioxouranium(VI) ion with a variety of inorganic and organic ligands », *Inorg. Chem.*, vol. 31, n° 25, p. 5280-5287, déc. 1992, doi: 10.1021/ic00051a021.

[94] C. Nguyen-Trung, D. A. Palmer, G. M. Begun, C. Peiffert, et R. E. Mesmer, « Aqueous Uranyl Complexes 1. Raman Spectroscopic Study of the Hydrolysis of Uranyl(VI) in Solutions of Trifluoromethanesulfonic Acid and/or Tetramethylammonium Hydroxide at 25°C and 0.1 MPa », p. 29.

[95] F. Quilès et A. Burneau, « Infrared and Raman spectroscopic study of uranyl complexes: hydroxide and acetate derivatives in aqueous solution », *Vib. Spectrosc.*, vol. 18, n° 1, p. 61-75, nov. 1998, doi: 10.1016/S0924-2031(98)00040-X.

[96] F. Quiles et A. Burneau, « Infrared and Raman spectra of uranyl/ oxo-hydroxo complexes in acid aqueous solutions: a chemometric study », p. 11, 2000.

[97] N. C. Li, B. E. Doody, et J. M. White, « Copper(II), Nickel and Uranyl Complexes of Some Amino Acids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, n° 22, p. 5901-5903, nov. 1958, doi: 10.1021/ja01555a001.

[98] I. Feldman et L. Koval, « Reaction of the Uranyl Ion with Amino Acids. Bidentate Carboxylate Chelation », *Inorg. Chem.*, vol. 2, n° 1, p. 145-150, févr. 1963, doi: 10.1021/ic50005a038.

[99] V. V. Ramanujam, K. Rengaraj, et B. Sivasankar, « Studies on Uranyl Complexes. II. Unidentate Carboxylate Coordination in Uranyl Complexes of α-, β-, and γ-Amino Acids: A Polarographic Study », *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 52, n° 9, p. 2713-2716, sept. 1979, doi: 10.1246/bcsj.52.2713.

[100] A. Bismondo, L. Rizzo, G. Tomat, et D. Curt, « Thermodynamic Properties of Actinide Complexes. Uranyl(VI)- and Thorium(IV)-Glycine Sys terns », p. 4.

[101] Ph. Lagrange, M. Schneider, K. Zare, et J. Lagrange, « Determination and comparison of stability constants of uranium(VI) and vanadium (V) glycine complexes », *Polyhedron*, p. 861-867, 1994.

[102] O. Farooq, A. U. Malik, N. Ahmad, et S. M. F. Rahman, « Studies on the composition and stablity of uranyl, vanadyl and titanous complexes with some amino acids », *Journal of Electroanal. Chemistry*, p. 464-467, 1970.
[103] A. Günther, G. Geipel, et G. Bernhard, « Complex formation of uranium(VI) with the amino acids l-glycine and l-cysteine: A fluorescence emission and UV–Vis absorption study », *Polyhedron*, vol. 26, nº 1, p. 59-65, janv. 2007, doi: 10.1016/j.poly.2006.07.030.
[104] S. P. Pasilis et J. E. Pemberton, « Speciation and Coordination Chemistry of Uranyl(VI)−Citrate Complexes in Aqueous Solution », *Inorg. Chem.*, vol. 42, nº 21, p. 6793-6800, oct. 2003, doi: 10.1021/ic0341800.
[105] P. G. Allen *et al.*, « EXAFS Determinations of Uranium Structures: The Uranyl Ion Complexed with Tartaric, Citric, and Malic Acids », *Inorg. Chem.*, vol. 35, nº 3, p. 784-787, janv. 1996, doi: 10.1021/ic9508536.
[106] K. S. Rajan et A. E. Martell, « Equilibrium Studies of Uranyl Complexes. III. Interaction of Uranyl Ion with Citric Acid », *Inorg. Chem.*, vol. 4, nº 4, p. 462-469, avr. 1965, doi: 10.1021/ic50026a006.
[107] M. T. Nunes et V. M. S. Gil, « New NMR evidence on the uranyl-citrate complexes », *Inorganica Chim. Acta*, vol. 129, nº 2, p. 283-287, juin 1987, doi: 10.1016/S0020-1693(00)86676-1.
[108] J. J. Lenhart, S. E. Cabaniss, P. MacCarthy, et B. D. Honeyman, « Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids », *Radiochim. Acta*, vol. 88, nº 6, p. 345-354, juin 2000, doi: 10.1524/ract.2000.88.6.345.
[109] I. Feldman, J. R. Havill, et W. F. Neuman, « Polymerization of Urany 1-Citrate, -Malate, -Tartrate and -Lactate Complexes », p. 7, 1954.
[110] Masato. Kakihana, Tadashi. Nagumo, Makoto. Okamoto, et Hidetake. Kakihana, « Coordination structures for uranyl carboxylate complexes in aqueous solution studied by IR and carbon-13 NMR spectra », *J. Phys. Chem.*, vol. 91, nº 24, p. 6128-6136, nov. 1987, doi: 10.1021/j100308a015.
[111] K. V. Manukyan *et al.*, « Solution Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, nº 46, p. 24417-24427, nov. 2013, doi: 10.1021/jp408260m.
[112] A. Jain, K. Ananthasivan, S. Anthonysamy, et P. R. Vasudeva Rao, « Synthesis and sintering of $(U_{0.72}Ce_{0.28})O_2$ solid solution », *J. Nucl. Mater.*, vol. 345, nº 2-3, p. 245-253, oct. 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.06.007.
[113] R. Venkata Krishnan *et al.*, « Synthesis, characterization and thermal expansion measurements on uranium–cerium mixed oxides », *J. Nucl. Mater.*, vol. 414, nº 3, p. 393-398, juill. 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.05.010.
[114] D. Maji *et al.*, « Nanocrystalline $(U_{0.5}Ce_{0.5})O_{2\pm x}$ solid solutions through citrate gel-combustion », *J. Nucl. Mater.*, vol. 502, p. 370-379, avr. 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.10.007.
[115] R. D. Purohit, S. Saha, et A. K. Tyagi, « Nanocrystalline thoria powders via glycine-nitrate combustion », *J. Nucl. Mater.*, vol. 288, nº 1, p. 7-10, janv. 2001, doi: 10.1016/S0022-3115(00)00717-0.
[116] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, nº 5, p. 751-767, sept. 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.
[117] Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, Éd., *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé: la séparation des actinides application à la gestion des déchets*. in E-den. Paris Gif-sur-Yvette: Éd. « Le Moniteur » CEA, 2008.

[118] T. Dalger, « Rôle de l'acide nitreux sur la dissolution des oxydes mixtes à base d'uranium(IV) : mécanisme et suivi operando de l'interface solide/solution », Université de Montpellier, 2019.
[119] J. M. Roach *et al.*, « Hyperstoichiometric Uranium Dioxides: Rapid Synthesis and Irradiation-Induced Structural Changes », *Inorg. Chem.*, vol. 60, nº 24, p. 18938-18949, déc. 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c02736.
[120] R. D. Kozlova, V. A. Matyukha, et N. V. Dedov, « Mechanism and kinetics of thermal decomposition of uranyl nitrate hexahydrate under the nonisothermal conditions », *Radiochemistry*, vol. 49, nº 2, p. 130-134, avr. 2007, doi: 10.1134/S1066362207020063.
[121] N. N. Bakhman, « A stoichiometric coefficient reflecting the elemental composition of fuel and oxidizer », *Combust. Explos. Shock Waves*, vol. 4, nº 1, p. 9-10, 1970, doi: 10.1007/BF00843064.
[122] S. Hadke, M. T. Kalimila, S. Rathkanthiwar, S. Gour, R. Sonkusare, et A. Ballal, « Role of fuel and fuel-to-oxidizer ratio in combustion synthesis of nano-crystalline nickel oxide powders », *Ceram. Int.*, vol. 41, nº 10, p. 14949-14957, déc. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.08.037.
[123] F. Li, J. Ran, M. Jaroniec, et S. Z. Qiao, « Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion », *Nanoscale*, vol. 7, nº 42, p. 17590-17610, 2015, doi: 10.1039/C5NR05299H.
[124] K. Vojisavljević, S. Wicker, I. Can, A. Benčan, N. Barsan, et B. Malič, « Nanocrystalline cobalt-oxide powders by solution-combustion synthesis and their application in chemical sensors », *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, nº 4, p. 1118-1128, avr. 2017, doi: 10.1016/j.apt.2016.10.029.
[125] G. Raja, R. Saranya, et K. Saravanan, « Microwave combustion method: Effect of starch, urea and glycine as processing fuels in the Co_3O_4 nanostructures », *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 153, p. 73-80, janv. 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.09.103.
[126] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, et K. V. Manukyan, « Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials », *Chem. Rev.*, vol. 116, nº 23, p. 14493-14586, déc. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00279.
[127] A. S. Mukasyan, C. Costello, K. P. Sherlock, D. Lafarga, et A. Varma, « Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 25, nº 1-3, p. 117-126, oct. 2001, doi: 10.1016/S1383-5866(01)00096-X.
[128] C. Zhu, A. Nobuta, I. Nakatsugawa, et T. Akiyama, « Solution combustion synthesis of $LaMO_3$ (M = Fe, Co, Mn) perovskite nanoparticles and the measurement of their electrocatalytic properties for air cathode », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, nº 30, p. 13238-13248, oct. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.113.
[129] R. Ghose, H. T. Hwang, et A. Varma, « Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 452, p. 147-154, févr. 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2012.11.029.
[130] R. A. Adams, V. G. Pol, et A. Varma, « Tailored Solution Combustion Synthesis of High Performance $ZnCo_2O_4$ Anode Materials for Lithium-Ion Batteries », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, nº 25, p. 7173-7183, juin 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b00295.
[131] Z. Liu, P. Li, Q. Wan, D. Zhang, A. A. Volinsky, et X. Qu, « Low-temperature combustion synthesis of hexagonal $WO_3 \cdot 0.33HO$ as anode material for lithium ion batteries », *J. Alloys Compd.*, vol. 701, p. 215-221, avr. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.01.089.
[132] H. Fathi, S. M. Masoudpanah, S. Alamolhoda, et H. Parnianfar, « Effect of fuel type on the microstructure and magnetic properties of solution combusted Fe_3O_4 powders », *Ceram. Int.*, vol. 43, nº 10, p. 7448-7453, juill. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.03.017.

[133] H. Parnianfar, S. M. Masoudpanah, S. Alamolhoda, et H. Fathi, « Mixture of fuels for solution combustion synthesis of porous Fe_3O_4 powders », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 432, p. 24-29, juin 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2017.01.084.

[134] A. Ashok, A. Kumar, R. R. Bhosale, M. A. H. Saleh, et L. J. P. van den Broeke, « Cellulose assisted combustion synthesis of porous Cu–Ni nanopowders », *RSC Adv.*, vol. 5, nº 36, p. 28703-28712, 2015, doi: 10.1039/C5RA03103F.

[135] W. Zhou, Z. Shao, R. Ran, H. Gu, W. Jin, et N. Xu, « LSCF Nanopowder from Cellulose–Glycine-Nitrate Process and its Application in Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, nº 4, p. 1155-1162, avr. 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.02242.x.

[136] V. D. Sudheesh, N. Thomas, N. Roona, P. K. Baghya, et V. Sebastian, « Synthesis, characterization and influence of fuel to oxidizer ratio on the properties of spinel ferrite (MFe_2O_4, M = Co and Ni) prepared by solution combustion method », *Ceram. Int.*, vol. 43, nº 17, p. 15002-15009, déc. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.023.

[137] J. Gilabert, M. D. Palacios, V. Sanz, et S. Mestre, « Fuel effect on solution combustion synthesis of Co(Cr,Al)₂O₄ pigments », *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.*, vol. 56, nº 5, p. 215-225, sept. 2017, doi: 10.1016/j.bsecv.2017.03.003.

[138] T. Lazarova *et al.*, « Influence of the type of fuel used for the solution combustion synthesis on the structure, morphology and magnetic properties of nanosized $NiFe_2O_4$ », *J. Alloys Compd.*, vol. 700, p. 272-283, avr. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.01.055.

[139] A. S. Mukasyan, P. Epstein, et P. Dinka, « Solution combustion synthesis of nanomaterials », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31, nº 2, p. 1789-1795, janv. 2007, doi: 10.1016/j.proci.2006.07.052.

[140] F. Deganello, G. Marcì, et G. Deganello, « Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, nº 3, p. 439-450, févr. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.012.

[141] C. Ding, W. Yin, L. Cao, et Y. Zeng, « Synthesis of manganese–zinc ferrite nanopowders prepared by a microwave-assisted auto-combustion method: Influence of sol–gel chemistry on microstructure », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 23, p. 50-57, juill. 2014, doi: 10.1016/j.mssp.2014.02.024.

[142] D. Welch, M. Keller, et G. Mandich, « Imagined futures of everyday life in the circular economy », *Interactions*, vol. 24, nº 2, p. 46-51, févr. 2017, doi: 10.1145/3047415.

[143] M. Darwish, A. Mohammadi, N. Assi, Q. S. Manuchehri, Y. Alahmad, et S. Abuzerr, « Shape-controlled ZnO nanocrystals synthesized via auto combustion method and enhancement of the visible light catalytic activity by decoration on graphene », *J. Alloys Compd.*, vol. 703, p. 396-406, mai 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.01.309.

[144] R. D. Purohit et A. K. Tyagi, « Auto-ignition synthesis of nanocrystalline $BaTi_4O_9$ powder », *J. Mater. Chem.*, vol. 12, nº 2, p. 312-316, janv. 2002, doi: 10.1039/b103461h.

[145] S. R. Jain, K. C. Adiga, et V. R. Pai Verneker, « A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures », *Combust. Flame*, vol. 40, p. 71-79, janv. 1981, doi: 10.1016/0010-2180(81)90111-5.

[146] A. Kumar, E. E. Wolf, et A. S. Mukasyan, « Solution combustion synthesis of metal nanopowders: Copper and copper/nickel alloys », *AIChE J.*, vol. 57, nº 12, p. 3473-3479, déc. 2011, doi: 10.1002/aic.12537.

[147] G. Fournet, « Étude de la loi de Vegard », *J. Phys. Radium*, vol. 14, nº 6, p. 374-380, 1953, doi: 10.1051/jphysrad:01953001406037400.

[148] M. Beauvy, « Nonideality of the solid solution in (U, Pu)$O_{2\pm x}$ nuclear fuels », *J. Nucl. Mater.*, vol. 188, p. 232-238, 1992.

[149] R. Podor, X. Le Goff, J. Lautru, H. P. Brau, M. Massonnet, et N. Clavier, « SEraMic: A semi-automatic method for the segmentation of grain boundaries », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, nº 10, p. 5349-5358, août 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.062.
[150] L. M. Rösken *et al.*, « Time-dependent growth of crystalline Au0-nanoparticles in cyanobacteria as self-reproducing bioreactors: 1. Anabaena sp. », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, nº 4, p. 2370, avr. 2014, doi: 10.1007/s11051-014-2370-x.
[151] J. Rodriguez-Carvajal, « Recent developments of the program FULLPROF », *Comm. Powder Diffr. IUCr Newsl.*, vol. 26, p. 12-19, 2001.
[152] P. Thompson, D. E. Cox, et J. B. Hastings, « Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 20, nº 2, p. 79-83, avr. 1987, doi: 10.1107/S0021889887087090.
[153] Y. Suzuki *et al.*, « Reduction behavior of uranium in the presence of citric acid », *Radiochim. Acta*, vol. 94, nº 9-11, p. 579-583, nov. 2006, doi: 10.1524/ract.2006.94.9-11.579.
[154] C. Caville et H. Poulet, « Spectres de vibration et structure de sels d'uranyle hydrates », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 36, nº 7, p. 1581-1587, juill. 1974, doi: 10.1016/0022-1902(74)80627-5.
[155] G. Leinders, R. Bes, J. Pakarinen, K. Kvashnina, et M. Verwerft, « Evolution of the Uranium Chemical State in Mixed-Valence Oxides », *Inorg. Chem.*, vol. 56, nº 12, p. 6784-6787, juin 2017, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b01001.
[156] K. Kvashnina, « The chemical state of complex uranium oxides ».
[157] L. E. Sweet *et al.*, « Investigation of the polymorphs and hydrolysis of uranium trioxide », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 296, nº 1, p. 105-110, avr. 2013, doi: 10.1007/s10967-012-2063-9.
[158] L. E. Sweet *et al.*, « Investigations into the polymorphs and hydration products of UO_3 », présenté à SPIE Defense, Security, and Sensing, A. W. Fountain, Éd., Baltimore, Maryland, mai 2012, p. 83581R-83581R-7. doi: 10.1117/12.919706.
[159] G. Leinders, R. Delville, J. Pakarinen, T. Cardinaels, K. Binnemans, et M. Verwerft, « Assessment of the U_3O_7 Crystal Structure by X-ray and Electron Diffraction », *Inorg. Chem.*, vol. 55, nº 19, p. 9923-9936, oct. 2016, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01941.
[160] J. T. Bittel, L. H. Sjodahl, et J. F. White, « Steam Oxidation Kinetics and Oxygen Diffusion in UOz at High Temperatures », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, nº 8, p. 446-451, août 1969, doi: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb11976.x.
[161] D.-J. Kim, J. H. Kim, K. S. Kim, J. H. Yang, S. K. Kim, et Y.-H. Koo, « Thermodynamic Assessment of UO_2; Pellet Oxidation in Mixture Atmospheres under Spent Fuel Pool Accident », *World J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 05, nº 02, p. 102-106, 2015, doi: 10.4236/wjnst.2015.52009.
[162] B. O. Loopstra, « The structure of β-U_3O_8 », *Acta Crystallogr. B*, vol. 26, nº 5, p. 656-657, mai 1970, doi: 10.1107/S0567740870002935.
[163] Y. Zhang *et al.*, « $[U(H_2O)_2]\{[(UO_2)_{10}O_{10}(OH)_2][(UO_4)(H_2O)_2]\}$: A Mixed-Valence Uranium Oxide Hydrate Framework », *Inorg. Chem.*, vol. 59, nº 17, p. 12166-12175, sept. 2020, doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c01099.
[164] K. T. Lu, Y. Zhang, T. Wei, T. A. Ablott, T. H. Nguyen, et R. Zheng, « Synthesis and characterization of a uranium oxide hydrate framework with Sr(II) ions: structural insights and mixed uranium valences », *New J. Chem.*, vol. 46, nº 3, p. 1371-1380, 2022, doi: 10.1039/D1NJ05101F.
[165] A. M. Lines, S. R. Adami, S. I. Sinkov, G. J. Lumetta, et S. A. Bryan, « Multivariate Analysis for Quantification of Plutonium(IV) in Nitric Acid Based on Absorption Spectra », *Anal Chem*, p. 6, 2017.

[166] P. G. Allen, D. K. Veirs, S. D. Conradson, C. A. Smith, et S. F. Marsh, « Characterization of Aqueous Plutonium(IV) Nitrate Complexes by Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy », *Inorg. Chem.*, vol. 35, nº 10, p. 2841-2845, janv. 1996, doi: 10.1021/ic9511231.

[167] N. Vigier, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, et F. Abraham, « Reaction mechanisms of the thermal conversion of Pu(IV) oxalate into plutonium oxide », *J. Alloys Compd.*, vol. 444-445, p. 594-597, oct. 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.01.057.

[168] D. K. Veirs *et al.*, « Characterization of the nitrate complexes of Pu(IV) using absorption-spectroscopy, N-15 NMR and EXAFS », *Journal of Alloys and Compounds*, p. 328-332, 1994.

[169] M. Naji *et al.*, « Raman spectrum of plutonium dioxide: Vibrational and crystal field modes », *Phys. Rev. B*, vol. 95, nº 10, p. 104307, mars 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.95.104307.

[170] E. Villa-Aleman, N. J. Bridges, T. C. Shehee, et A. L. Houk, « Raman microspectroscopy of PuO_2 particulate aggregates », *J. Nucl. Mater.*, vol. 515, p. 140-149, mars 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.12.022.

[171] E. Gerber *et al.*, « The missing pieces of the PuO_2 nanoparticle puzzle », *Nanoscale*, vol. 12, nº 35, p. 18039-18048, 2020, doi: 10.1039/D0NR03767B.

[172] L. Bonato *et al.*, « Probing the local structure of nanoscale actinide oxides: a comparison between PuO_2 and ThO_2 nanoparticles rules out PuO_{2+x} hypothesis », *Nanoscale Adv.*, vol. 2, nº 1, p. 214-224, 2020, doi: 10.1039/C9NA00662A.

[173] M. J. Sarsfield, R. J. Taylor, C. Puxley, et H. M. Steele, « Raman spectroscopy of plutonium dioxide and related materials », *J. Nucl. Mater.*, vol. 427, nº 1-3, p. 333-342, août 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2012.04.034.

[174] A. C. Ferrari et D. M. Basko, « Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, nº 4, p. 235-246, avr. 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.46.

[175] B. Kolesov, « Raman investigation of H_2O molecule and hydroxyl groups in the channels of hemimorphite », *Am. Mineral.*, vol. 91, nº 8-9, p. 1355-1362, août 2006, doi: 10.2138/am.2006.2179.

[176] J. M. Elorrieta, L. J. Bonales, N. Rodríguez-Villagra, V. G. Baonza, et J. Cobos, « A detailed Raman and X-ray study of UO_{2+x} oxides and related structure transitions », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, nº 40, p. 28209-28216, 2016, doi: 10.1039/C6CP03800J.

[177] Y. Zhang, E. R. Vance, K. S. Finnie, B. D. Begg, et M. Carter, *Uranium ion valences in perovskite, zirconolite and pyrochlore from near infrared diffuse reflectance spectroscopy*. 2006.

[178] K. T. Lu *et al.*, « Investigation of uranium oxide hydrates with barium(II) ions: structural diversity, uranium valences and implications », *New J. Chem.*, vol. 47, nº 28, p. 13286-13296, 2023, doi: 10.1039/D3NJ01334K.

[179] Y.-N. Hou *et al.*, « Synthesis, crystal structure, photoluminescence property and photoelectronic behavior of two uranyl-organic frameworks constructed from 1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylic acid as ligand », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 123, p. 267-272, avr. 2014, doi: 10.1016/j.saa.2013.12.036.

[180] Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, Éd., *Les combustibles nucléaires*. in E-den. [Paris] Gif-sur-Yvette: Éd. « Le Moniteur » CEA, 2008.

[181] T. R. G. Kutty, P. V. Hegde, K. B. Khan, S. Majumdar, et D. S. C. Purushotham, « Sintering studies on UO_2–PuO_2 pellets with varying PuO_2 content using dilatometry », *J. Nucl. Mater.*, vol. 282, nº 1, p. 54-65, nov. 2000, doi: 10.1016/S0022-3115(00)00394-9.

[182] R. Marquart, G. Hoffmann, et F. Weigel, « Preparation and properties of complex carbonates of hexavalent actinides », *J. Common Met.*, vol. 91, nº 1, p. 119-127, mai 1983, doi: 10.1016/0022-5088(83)90101-7.
[183] P. Yi-Ming, M. Che-Bao, et H. Nien-Nan, « The conversion of UO_2 via ammonium uranyl carbonate: Study of precipitation, chemical variation and powder properties », *J. Nucl. Mater.*, vol. 99, nº 2-3, p. 135-147, sept. 1981, doi: 10.1016/0022-3115(81)90182-3.
[184] A. Mellah, S. Chegrouche, et M. Barkat, « The precipitation of ammonium uranyl carbonate (AUC): Thermodynamic and kinetic investigations », *Hydrometallurgy*, vol. 85, nº 2-4, p. 163-171, mars 2007, doi: 10.1016/j.hydromet.2006.08.011.
[185] J. de Sanoit, « Etude de nouvelles méthodes de co-précipitation de l'U(VI) et du Pu(VI) pour la préparation de combustibles mixtes », CEA, CEA-R5525, 1990.
[186] K. L. Nash et G. J. Lumetta, Éd., *Advanced separation techniques for nuclear fuel reprocessing and radioactive waste treatment*. in Woodhead publishing series in energy, no. 2. Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead Publishing, 2011.
[187] T. Sato et S. Shiota, « Thermal decomposition of ammonium uranates », *J. Therm. Anal.*, vol. 30, nº 1, p. 107-120, janv. 1985, doi: 10.1007/BF02128120.
[188] R. Thomas *et al.*, « Thermal decomposition of $(UO_2)O_2(H_2O)_2{\cdot}2H_2O$: Influence on structure, microstructure and hydrofluorination », *J. Nucl. Mater.*, vol. 483, p. 149-157, janv. 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.11.009.
[189] G. A. Fugate et J. D. Navratil, « Plutonium Peroxide in Process Chemistry: Oxidation State, Coordination Chemistry, and Solubility », in *Separations for the nuclear fuel cycle in the 21st century*, American Chemical Society., vol. 933, 2006, p. 11-167.
[190] P. G. Hagan et F. J. Miner, « Plutonium peroxide precipitation: review and current research », in *Actinide Separations*, 1980, p. 5-67.
[191] N. Hibert, « Synthèse et caractérisation structurale des complexes de plutonium à base de peroxyde », Université de Lille, 2020. [En ligne]. Disponible sur: http://www.theses.fr/2020LILUR054/document
[192] E. H. P. Cordfunke, « On the uranates of ammonium : The ternary system NH_3-UO_3-H_2O », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 24, p. 303-307, 1962.
[193] P. C. Debets et B. O. Loopstra, « On the uranates of ammonium—II », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 25, nº 8, p. 945-953, août 1963, doi: 10.1016/0022-1902(63)80027-5.
[194] M. E. A. Hermans et T. Markenstein, « Ammonium uranates and UO_3-hydrates-ammoniates », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 25, nº 4, p. 461-462, avr. 1963, doi: 10.1016/0022-1902(63)80197-9.
[195] H. W. W. Adrian et A. Van Tets, « A low-temperature neutron and X-ray diffraction study of $UO_2(NH_2O)_2.3H_2O$ », *Acta Crystallogr. B*, vol. 33, nº 10, p. 2997-3000, oct. 1977, doi: 10.1107/S0567740877010127.
[196] W. I. Stuart, « Composition and structure of ammonium uranates », *J. Inorg. Nucl. Chem*, p. 1639-1647, 1968.
[197] R. Eloirdi, D. Ho Mer Lin, K. Mayer, R. Caciuffo, et T. Fanghänel, « Investigation of ammonium diuranate calcination with high-temperature X-ray diffraction », *J. Mater. Sci.*, vol. 49, nº 24, p. 8436-8443, déc. 2014, doi: 10.1007/s10853-014-8553-0.
[198] V. G. Balakhonov *et al.*, « Influence of urea concentration in nitric acid solutions of uranium on precipitation of ammonium polyuranates with ammonia », *Radiochemistry*, vol. 46, nº 5, p. 475-478, sept. 2004, doi: 10.1007/s11137-005-0013-x.
[199] J. Charvillat, « Note technique SEMP : Elaboration d'oxydes U et Pu : Synthèse bibliographique et comparaison des procédés de conversion nitrate-oxyde », 1996.
[200] C. B. Kincaid, E. A. Aitken, I. N. Taylor, D. C. Wadekamper, et J. J. Zimmer, « COPRECAL: Co-conversion of Pu, U mixed nitrate to mixed oxide », présenté à 1979 Winter American Nuclear Society Meeting, San Francisco, Californie, nov. 1979.

[201] H. A. Dayem, E. A. Kern, et J. P. Shipley, « Coprecal: materials accounting in the modified process », LA-8358-MS, 5288856, mai 1980. doi: 10.2172/5288856.
[202] V. E. Morkovnikov, « Continuous process of powder production for MOX fuel fabrication according to "GRANAT" technology », *Plutonium Futur. - Sci.*, vol. 532, p. 199-199, 07 2000.
[203] F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, et S. Grandjean, « Actinide oxalates, solid state structures and applications », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 266-267, p. 28-68, mai 2014, doi: 10.1016/j.ccr.2013.08.036.
[204] C. J. Mandleberg, K. E. Francis, et R. Smith, « The solubility of plutonium trifluoride, plutonium tetrafluoride, and plutonium(IV) oxalate in nitric acid mixtures », *J. Chem. Soc. Resumed*, p. 2464, 1961, doi: 10.1039/jr9610002464.
[205] B. Haidon, « Synthèse de complexes d'actinides à propriétés physico-chimiques contrôlées pour la fabrication de combustibles oxyde », Université de Lille, 2017.
[206] Y. Guérin et J. Henckes, « Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium », *Génie Nucl.*, juill. 2008, doi: 10.51257/a-v1-bn3620.
[207] G. Leturcq, S. Costenoble, et S. Grandjean, « Uranyl Oxalate Solubility », présenté à ATALANTE 2008, Montpellier (France), 2008.
[208] W. Hummel, G. Anderegg, L. Rao, I. Puigdomènech, et O. Tochiyama, « Chemincal thermodynamics of compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands », 2003.
[209] C. Sorel, « Note technique CEA, SEM/9 », 1999.
[210] G. Koch, « Verbindungen der Transurane », in *Transurane*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1972, p. 1-1. doi: 10.1007/978-3-662-11547-3_1.
[211] C. Mesmin, A. Hanssens, P. Leblanc, C. Madic, et M.-F. Debreuille, « Procédé de coprécipitation d'actinides et procédé de préparation d'oxydes mixtes d'actinides », EP1335880A1, 2001
[212] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, et S. Grandjean, « U(IV)/Ln(III) unexpected mixed site in polymetallic oxalato complexes. Part I. Substitution of Ln(III) for U(IV) from the new oxalate $(NH_4)_2U_2(C_2O_4)_5 \cdot 0.7H_2O$ », *J. Solid State Chem.*, vol. 178, nº 10, p. 3046-3054, oct. 2005, doi: 10.1016/j.jssc.2005.06.031.
[213] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, et S. Grandjean, « U(IV)/Ln(III) unexpected mixed site in polymetallic oxalato complexes. Part II. Substitution of U(IV) for Ln(III) in the new oxalates $(N_2H_5)Ln(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ (Ln=Nd, Gd) », *J. Solid State Chem.*, vol. 178, nº 10, p. 3055-3065, oct. 2005, doi: 10.1016/j.jssc.2005.06.032.
[214] B. Chapelet-Arab, L. Duvieubourg, G. Nowogrocki, F. Abraham, et S. Grandjean, « U(IV)/Ln(III) mixed site in polymetallic oxalato complexes. Part III: Structure of $Na[Yb(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 3H_2O$ and the derived quadratic series (NH4+)1−x[Ln1−xUx $(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot (3+x)\ H_2O$, Ln=Y, Pr–Sm, Gd, Tb », *J. Solid State Chem.*, vol. 179, nº 12, p. 4029-4036, déc. 2006, doi: 10.1016/j.jssc.2006.09.007.
[215] C. Tamain, B. Arab Chapelet, M. Rivenet, F. Abraham, R. Caraballo, et S. Grandjean, « Crystal Growth and First Crystallographic Characterization of Mixed Uranium(IV)–Plutonium(III) Oxalates », *Inorg. Chem.*, vol. 52, nº 9, p. 4941-4949, mai 2013, doi: 10.1021/ic302587t.
[216] S. Grandjean, A. Beres, C. Maillard, et J. Rousselle, « Methods for coprecipitation of actinides in different oxidation states and method for preparation of mixed compounds of actinides », US2005/0288542A1, 2005
[217] R. Bachelard et P. Lakodey, « Procédé d'obtention de UO_3 de grande surface spécifique à partir de nitrate d'uranyle », EP0106872B1, 1985

[218] N. Levitz, D. E. Grosvenor, S. Vogler, F. G. Teats, et N. Quattropani, « Continuous Conversion of Uranium/Plutonium Nitrates to Oxides », *Nucl. Technol.*, vol. 20, n° 1, p. 60-63, oct. 1973, doi: 10.13182/NT73-A31334.
[219] H. Oshima, « Development of Microwave Heating Method for Co-Conversion of Plutonium-Uranium Nitrate to MOX Powder », *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 1, p. 161-166, janv. 1989, doi: 10.1080/18811248.1989.9734282.
[220] Y. Takanashi, « Continous denitration apparatus which uses microwaves heating », US5278379, 1991
[221] R. Bachelard et P. Lakodey, « Procédé d'obtention de UO_3 de grande réactivité par décomposition thermique sous forme solide de nitrate d'uranyle hydraté », EP0126746B1, 1988
[222] Y. Kato, T. Kurita, et T. Abe, « Dielectric Properties of Uranium and Plutonium Nitrate Solution and the Oxide Compounds Formed in the De-nitration Process by the Microwave Heating Method », *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 41, n° 8, p. 857-862, août 2004, doi: 10.1080/18811248.2004.9715557.
[223] M. Koizumi *et al.*, « Development of a Process for Co-Conversion of Pu-U Nitrate Mixed Solutions to Mixed Oxide Powder Using Microwave Heating Method », *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 20, n° 7, p. 529-536, juill. 1983, doi: 10.1080/18811248.1983.9733431.
[224] J. Hobbs, R. Booth, S. Lawson, et P. Parkes, « Novel finishing concepts within BNFL's advanced reprocessing programme », British Nuclear Fuels, Sellafield, P2-17.
[225] A. J. Bakel et G. F. Vandergrift, « Equipment and method choices for concentration and deniration of the uranium product from UREX », Argonne National laboratory, ANL/CSE-13/1, 2013.
[226] P. A. Haas, R. D. Arthur, et W. B. Stines, « Development of thermal denitration to prepare uranium oxide and mixed oxides for nuclear fuel fabrication », Oak ridge national laboratory, ORNL-5735, 1981.
[227] Walker, R. J. Vedder, et G. L. Bell, « Characterization of Mixed-Oxide Powder and Pellets from Modified Direct Denitration », présenté à Atalante 2008, 2008.
[228] M. Serra, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, et J. E. Sueiras, « Design of NiO–MgO materials with different properties », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 6, n° 4, p. 858-864, 2004, doi: 10.1039/B313500B.
[229] W. Brockner, C. Ehrhardt, et M. Gjikaj, « Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, in comparison to $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ », *Thermochim. Acta*, vol. 456, n° 1, p. 64-68, mai 2007, doi: 10.1016/j.tca.2007.01.031.
[230] A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, R. Dziembaj, D. Majda, et Ł. Hetmańczyk, « Thermal decomposition of $[Mg(NH_3)_6](NO_3)_2$, $[Ni(NH_3)_6](NO_2)_2$ and $[Ni(ND_3)_6](NO_3)_2$ », *Thermochim. Acta*, vol. 419, n° 1-2, p. 223-229, sept. 2004, doi: 10.1016/j.tca.2004.01.035.
[231] P. K. Gallagher, F. Schrey, et B. Prescott, « The thermal decomposition of aqueous manganese (II) nitrate solution », *Thermochim. Acta*, vol. 2, n° 5, p. 405-412, juill. 1971, doi: 10.1016/0040-6031(71)85016-5.
[232] D. Roudil, C. Rigaux, C. Rivier, J. C. Hubinois, et L. Aufore, « CETAMA Contribution to Safeguards and Nuclear Forensic Analysis based on Nuclear Reference Materials », *Procedia Chem.*, vol. 7, p. 709-715, 2012, doi: 10.1016/j.proche.2012.10.108.