

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 11.12.01.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.06.03 Bulletin 03/24.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement de caractère scientifique techni-
que et industriel — FR.

⑦2 Inventeur(s) : LETURCQ GILLES, BART FLO-
RENCE et COMTE ADELINE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : BREVATOME.

⑤4 CERAMIQUE DE STRUCTURE HOLLANDITE INCORPORANT DU CESIUM UTILISABLE POUR UN EVENTUEL
CONDITIONNEMENT DE CESIUM RADIOACTIF ET SES PROCEDES DE SYNTHESE.

⑤7 L'invention concerne une céramique et ses procédés
de préparation, ladite céramique étant à base de césium de
structure hollandite de formule $A_x B_y (C^1_{z_1} \cdot C^2_{z_2}) D_t O_{16}$
dans laquelle:

- A représente le cation monovalent césium éventuelle-
ment substitué,

- B représente le cation divalent baryum éventuellement
substitué,

- C¹ représente le cation trivalent aluminium éventuelle-
ment substitué,

- C² représente le cation trivalent fer ou chrome éven-
tuellement substitué,

- D représente au moins un cation choisi parmi les ca-
tions de titane tétravalent, de manganèse divalent, trivalent
ou tétravalent, de niobium pentavalent et d'antimoine pen-
tavalent,

- x, y, z₁, z₂ et t sont tels que: 0, 1 ≤ x ≤ 0, 5

0, 5 ≤ y ≤ 1, 1

1 ≤ z₁+z₂ ≤ 2, 5 z₁ et z₂ étant tous deux non nuls

5 ≤ t ≤ 7.

Application de la présente invention au confinement du
césium radioactif.



CÉRAMIQUE DE STRUCTURE HOLLANDITE INCORPORANT DU CESIUM
UTILISABLE POUR UN EVENTUEL CONDITIONNEMENT DE CESIUM
RADIOACTIF ET SES PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a pour objet des céramiques de structure hollandite à base de césium et des procédés de synthèse de telles céramiques.

10

Cette invention trouve notamment son application dans le confinement au sein desdites céramiques de césium radioactif, issu du retraitement des combustibles usés des centrales nucléaires.

15

Le césium radioactif issu du retraitement des combustibles usés, sous sa forme isotopique ^{135}Cs , a une durée de vie longue ($2,3 \cdot 10^6$ ans) et présente une volatilité et une diffusibilité extrêmement élevées. Il est donc impératif de pouvoir le fixer dans des matrices très stables, tant physiquement que chimiquement, afin de résister aux conditions de stockage géologique ou d'entreposage de longue durée.

20

En effet, cet élément incorporé dans le réseau d'une structure instable a tendance à diffuser hors dudit réseau sous l'influence d'agents extérieurs, tels que l'eau.

25

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Initialement, le césium était confiné avec les autres produits de fission dans des verres borosilicatés. Toutefois, comme il est préférable de gérer séparément les radionucléides à vie longue tels

30

que le césium, des travaux de recherche ont été menés afin d'élaborer des matériaux hautement performants en terme de capacité d'incorporation de l'élément césium en quantité pondérale et de durabilité chimique.

5

Actuellement, seules deux familles de minéraux sont susceptibles de remplir le rôle de réseaux hôtes du césium : les apatites et les hollandites.

10

Les apatites constituent une famille de composés minéraux dont les plus connues sont les apatites phosphocalciques fluorées ou hydroxylées $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ avec $\text{X}=\text{OH}^-$, F^- , O^{2-} ou S^{2-} . Cette famille admet de nombreuses substitutions, notamment

15

l'introduction de césium en lieu et place du calcium.

20

Les hollandites constituent une famille structurale appartenant au groupe des cryptomélanes de formule générale AB_8O_{16} , dont le représentant est le minéral naturel $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$. Ces structures ont été largement étudiées notamment sur le plan géologique mais également en vue de leur application dans le domaine du confinement nucléaire.

25

Ainsi, la hollandite de formule de base $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ constitue l'une des phases minérales présentes dans le SYNROC, qui est une céramique polyphasée conçue et développée par l'ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organization) pour conditionner les solutions de produits de fission issues du retraitement des combustibles usés. Le

30

domaine de composition retenu pour cette application

est $Ba_xCs_y(Al,Ti)^{3+}_{8-2x-y}O_{16}$ avec $1,08 \leq x \leq 1,14$ et $1,32 \leq y \leq 1,51$.

Dans l'article $[Ba_xCs_y] [(Ti,Al)^{3+}_{2x+y}Ti^{4+}_{8-2x-y}]O_{16}$ Synroc-type hollandite, Proc.R.Soc.Lond.A405,73-101 (1986), une étude complète de ce domaine de composition a été effectuée.

Cette étude a mis en évidence trois facteurs influençant fortement l'incorporation de Cs, Rb ou Ba dans les hollandites spécifiées ci-dessus :

10 - la teneur en éléments trivalents (Al^{3+} et Ti^{3+}) est dépendante de la quantité de Ba et Cs à introduire selon la formule ci-dessus ;

- les éléments trivalents ne doivent pas être juste constitués par Al^{3+} mais aussi par Ti^{3+} ;

15 - la présence de rutile réduit « $TiO_{2-\epsilon}$ » est également indispensable pour empêcher la formation de phases secondaires indésirables telles que des titanates de Ba, Cs avec $(Ba,Cs)/Ti > 0,25$, ainsi que des titanates à trois composants autres que la hollandite.

20 Seule la satisfaction simultanée de ces trois conditions permet d'obtenir un matériau d'incorporation du césium satisfaisant en terme de durabilité, c'est à dire ne présentant pas de phases parasites. Pour cela, les conditions de synthèse des
25 céramiques doivent impérativement être réductrices.

La seule façon d'accéder à ce type de matériau est d'opérer un frittage sous charge , en matrice graphite, sous atmosphère d'argon hydrogéné. En outre, il est nécessaire d'ajouter systématiquement
30 du titane métallique en poudre, de façon à assurer la

réduction d'une partie du titane tétravalent en titane trivalent.

Ainsi, deux inconvénients majeurs prédominent dans l'art antérieur pour la préparation de matériaux céramiques de structure hollandite susceptible d'incorporer du césium. D'une part, la préparation de ces matériaux doit se faire impérativement en condition réductrice et d'autre part, la quantité de Ti^{IV} réellement réduit en Ti^{III} par l'ajout de titane métallique est très difficilement contrôlable.

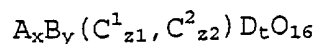
EXPOSÉ DE L'INVENTION

Le but de la présente invention est donc de proposer une céramique de structure hollandite, qui puisse incorporer, de manière pondérale du césium, et qui soit synthétisable facilement.

Un autre but de la présente invention est de proposer des procédés de synthèse de ladite céramique, qui ne nécessitent pas de conditions réductrices et de ce fait de contrôle redox lors de la synthèse desdites céramiques.

Pour ce faire, l'invention a pour objet une céramique à base de césium de structure hollandite ayant la formule suivante :

25



dans laquelle :

- A représente le cation monovalent césium éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation monovalent,
- 5 - B représente le cation divalent baryum éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation divalent,
- C¹ représente le cation trivalent aluminium éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation trivalent,
- 10 - C² représente le cation trivalent fer ou chrome éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation trivalent,
- D représente au moins un cation choisi parmi les cations de titane tétravalent, de manganèse divalent, trivalent ou tétravalent, de niobium 15 pentavalent et d'antimoine pentavalent,
- x, y, z₁, z₂ et t sont tels que :

$$0,1 \leq x \leq 0,5$$

$$20 \quad 0,5 \leq y \leq 1,1$$

$$1 \leq z_1 + z_2 \leq 2,5 \quad z_1 \text{ et } z_2 \text{ étant tous deux non nuls}$$

$$5 \leq t \leq 7,$$

25 x, y, z₁, z₂, t étant choisis de telle sorte que les charges positives des cations compensent les charges négatives apportées par l'oxygène.

30 Dans la formule définie ci-dessus, le cation A est de préférence, constitué uniquement de césium, ce qui permet une incorporation importante dudit élément au sein de la structure hollandite. Mais

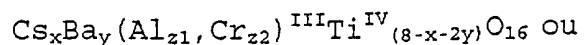
il peut être substitué en partie par d'autres cations monovalents tels que le cation potassium, rubidium. L'élément B, tel que défini ci-dessus, peut être constitué uniquement de cation divalent baryum, mais
 5 ce cation peut être également substitué en partie par au moins un autre cation divalent tel que le strontium, le plomb, le fer.

L'élément C¹ peut être constitué intégralement par le cation trivalent aluminium mais ce
 10 cation peut être substitué en partie par d'autres cations trivalents tels que le vanadium trivalent.

L'élément C² peut être constitué intégralement soit par le cation fer trivalent, soit par le cation chrome trivalent, soit par un mélange de
 15 fer et chrome trivalents, ces deux cations pouvant être substitués en partie par d'autres cations trivalents, tels que le vanadium trivalent.

Enfin, l'élément D peut être constitué, de préférence, par le cation titane tétravalent ; ce
 20 cation peut être substitué en tout ou partie par d'autres cations tels que le manganèse divalent, trivalent ou tétravalent, le niobium pentavalent et l'antimoine pentavalent.

Ainsi, la céramique, selon l'invention,
 25 peut répondre aux formules suivantes :



$\text{Cs}_x\text{Ba}_y(\text{Al}_{z_1}, \text{Fe}_{z_2})^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{(8-x-2y)}\text{O}_{16}$ avec x, y, z_1, z_2 ayant les mêmes définitions que celles données précédemment et $z_1+z_2=x+2y$.

En particulier, la céramique selon l'invention peut répondre à la formule $\text{Cs}_{0,28}\text{Ba}_1(\text{Al}_{1,46}\text{Fe}_{0,82})^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{5,72}\text{O}_{16}$.

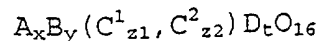
Selon l'invention, on peut faire varier la quantité de césium incluse dans la céramique de structure hollandite, selon l'invention, à une teneur en césium comprise entre 1 et environ 10% massique de Cs_2O . Ainsi, le césium au niveau de telles structures est incorporable en quantité pondérale.

Selon un mode particulier réalisation de l'invention, le césium présent dans les compositions explicitées ci-dessus est du césium radioactif, tel que ^{135}Cs , ^{137}Cs , ^{133}Cs .

L'utilisation d'une céramique de structure hollandite, selon l'invention, pour l'incorporation de césium radioactif est particulièrement intéressante. Le césium étant incorporé dans le réseau même de la hollandite, est ainsi fixé et ne peut de ce fait diffuser à travers le réseau. Enfin, la céramique selon l'invention étant un matériau extrêmement stable thermiquement, l'effet thermique dû au césium radioactif, notamment le ^{137}Cs n'aura pas d'incidence sur la céramique. En l'occurrence, la séparation isotopique entre ^{135}Cs et ^{137}Cs n'est pas utile dans le cadre du conditionnement du césium dans les structures de l'invention.

Par ailleurs, les céramiques de structure hollandite selon l'invention ont une solubilité et une altérabilité très faible dans l'eau, ce qui limite la libération du césium incorporé dans la structure par un phénomène d'altération aqueuse.

La présente invention a également pour
 objet des procédés de synthèse de céramique à base de
 césium de structure hollandite ayant la formule
 5 suivante :



dans laquelle :

- A représente le cation monovalent césium
 10 éventuellement substitué en partie par au moins un
 autre cation monovalent,
- B représente le cation divalent baryum
 éventuellement substitué en partie par au moins
 un autre cation divalent,
- 15 - C¹ représente le cation trivalent aluminium
 éventuellement substitué en partie par au
 moins un autre cation trivalent,
- C² représente le cation trivalent fer ou chrome
 éventuellement substitué en partie par au moins
 20 un autre cation trivalent,
- D représente au moins un cation choisi parmi
 les cations de titane tétravalent, de manganèse
 divalent, trivalent ou tétravalent, de niobium
 pentavalent et d'antimoine pentavalent,
- 25 - x, y, z₁, z₂ et t sont tels que :

$$0,1 \leq x \leq 0,5$$

$$0,5 \leq y \leq 1,1$$

30 $1 \leq z_1 + z_2 \leq 2,5$ z₁ et z₂ étant tous deux non
 nuls

$$5 \leq t \leq 7,$$

x, y, z_1, z_2, t étant choisis de telle sorte que les charges positives des cations compensent les charges négatives apportées par l'oxygène.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, les céramiques à base de césium de structure hollandite définies ci-dessus sont préparées par la succession d'étapes suivantes :

a) préparer un précipité contenant A, B, C¹, C² et D par mélange en proportions stoechiométriques d'une solution d'alcoxyde mixte contenant C¹ et D et d'une solution aqueuse saline contenant A, B, C² ;

b) soumettre le précipité de l'étape a) à un frittage à une température de 1150 à 1350 °C.

Ce procédé permet ainsi de réaliser la fixation et l'immobilisation de césium sous forme atomique au sein d'une céramique de structure hollandite.

La première étape du présent procédé consiste à mélanger, en proportions stoechiométriques, en fonction de la composition chimique désirée, une solution d'alcoxyde mixte de C¹ et D préparée préalablement avec une solution aqueuse saline contenant A, B, C², afin d'obtenir par hydrolyse un précipité contenant les différentes espèces de la future céramique.

Selon l'invention, la solution d'alcoxyde mixte contenant C¹ et D est préparée, préférentiellement par mélange en proportions stoechiométriques dans un alcool d'alcoxyde de C¹ et d'alcoxyde de D.

Selon l'invention, la solution saline est préparée par dissolution en milieu aqueux de nitrates de A, B et C².

Par exemple, lorsque A est Cs, B est Ba, C¹ est Al, C² est Fe et D est Ti, les alcoxydes sont le propoxyde de titane et le sec-butoxyde d'aluminium et les nitrates sont le nitrate de césium, de baryum et de fer.

Pour préparer une céramique selon l'invention avec C² correspondant à Cr, on utilisera au lieu du nitrate de fer du nitrate de chrome.

La deuxième étape du procédé consiste, enfin, à soumettre le précipité à un frittage à une température appropriée pendant une durée appropriée, la température optimale pouvant être déterminée par dilatométrie.

Le procédé peut comporter en outre, entre les étapes a) et b), une étape consistant à calciner le précipité préparé au cours de l'étape a) à une température de 500 à 900 °C. Cette étape de calcination consiste essentiellement à éliminer les composés organiques et les NO_x. Cette étape de calcination permet ainsi de pouvoir réaliser ultérieurement le frittage en effectuant une montée en température plus rapide. Cette étape peut être précédée, selon l'invention, d'une étape de séchage du précipité, afin d'éliminer en partie les solvants, par exemple en plaçant ledit précipité à l'évaporateur rotatif puis à l'étuve.

Enfin, l'étape de frittage peut être précédée directement, en outre, d'une étape de compression à froid à une pression de 40 à 200 MPa, afin d'assurer une densification du précipité ou du produit calciné.

Préalablement à ces étapes de compression et de frittage, il est particulièrement avantageux de procéder à un broyage du précipité ou produit calciné.

Pour mettre en œuvre ce broyage, on peut soumettre le précipité ou produit calciné, par exemple, à un traitement dans un broyeur planétaire pendant une durée appropriée, par exemple à 300 tours/min avec des billes de zircone en présence d'eau déionisée, afin de ne pas polluer la poudre obtenue, à l'issue de ce broyage.

Il est particulièrement avantageux, que la poudre ait une surface spécifique relativement élevée, soit un taille de grains de poudre de l'ordre du micromètre, pour pouvoir réaliser le frittage à des températures pas trop élevées.

L'étape de frittage, éventuellement précédée d'une étape de compression à froid et d'une calcination, correspond en fait à un frittage réactif permettant d'obtenir à l'issue de cette étape une céramique de structure hollandite.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, la céramique à base de césium de structure hollandite, de formule précédemment définie, peut être obtenue par un procédé comprenant la succession d'étapes suivantes :

a) mélanger intimement et broyer des oxydes de B, de C¹, de C² et de D et un sel de A, en proportions stoechiométriques, afin d'obtenir une poudre fine ;

5 b) soumettre la poudre obtenue en a) à un frittage à une température de 1150 à 1350 °C.

La première étape du procédé consiste à mélanger soigneusement des oxydes de B, de C¹, de C² et
10 de D avec un sel de A.

Lorsque A est Cs, B est Ba, C¹ est Al, C² est Fe et D est Ti, on peut utiliser comme matériau de départ l'oxyde de baryum BaO, l'oxyde d'aluminium Al₂O₃, l'oxyde de fer Fe₂O₃, l'oxyde de titane TiO₂ et le
15 nitrate de césium.

Pour préparer une céramique selon l'invention avec C² correspondant à Cr, on utilisera au lieu de l'oxyde de fer de l'oxyde de chrome.

Pour mettre en œuvre cette étape de
20 mélange intime et de broyage, on peut placer les différents matériaux de départ sous ultra-sons et homogénéiser le mélange à l'aide d'une tête Turax.

La seconde étape du procédé réside dans un
25 frittage de la poudre. Comme décrit précédemment pour le premier procédé, cette étape de frittage peut être précédée directement d'une étape de compression à froid à une pression de 40 à 200 MPa, afin d'assurer une première densification de la poudre.

Les deux étapes compression-frittage peuvent être réalisées dans les mêmes conditions que celle du premier procédé.

Le procédé peut comporter en outre, avant
5 frittage et l'éventuelle compression à froid une étape de calcination de la poudre à une température de 500 à 900 °C.

Selon un dernier mode de réalisation, la
10 céramique à base de césium de structure hollandite, de formule définie précédemment définie, peut être obtenue par fusion d'un mélange, en proportions stoechiométriques, d'oxydes de B, de C¹, de C², de D et d'un sel de A à une température de 1400 à 1600 °C.

Par exemple, lorsque A est Cs, B est Ba, C¹
15 est Al, C² est Fe et D est Ti, les oxydes sont l'oxyde de baryum BaO, l'oxyde d'aluminium Al₂O₃, l'oxyde de fer Fe₂O₃, l'oxyde de titane TiO₂ et le sel est le nitrate de césium.

Pour préparer une céramique selon
20 l'invention avec C² correspondant à Cr, on utilisera au lieu de l'oxyde de fer de l'oxyde de chrome.

Ainsi, les différents procédés, exposés ci-
dessus permettent d'accéder à des céramiques à base de
25 césium, de structure hollandite, de formule générale définie précédemment, en particulier de formule $Cs_xBa_y(Al_{z_1}, Cr_{z_2})^{III}Ti^{IV}_{(8-x-2y)}O_{16}$ ou $Cs_xBa_y(Al_{z_1}, Fe_{z_2})^{III}Ti^{IV}_{(8-x-2y)}O_{16}$ avec x, y, z₁ et z₂ ayant la même définition que celle donnée précédemment et z₁+z₂= x+2y et plus
30 particulièrement de formule $Cs_{0,28}Ba_1(Al_{1,46}Fe_{0,82})Ti_{5,72}O_{16}$.

En particulier, le césium mis en jeu dans ces procédés, peut être du césium radioactif.

De ce fait, la présente invention trouve une application toute particulière dans le
5 conditionnement du césium.

La présente invention a donc également pour objet une matrice de confinement de césium radioactif constitué d'une céramique de formule définie précédemment ou d'une céramique obtenue par un des
10 procédés explicités précédemment, contenant du césium radioactif.

L'invention a enfin pour objet un procédé de conditionnement de césium radioactif par
15 céramisation dans une matrice de confinement de structure hollandite, ladite matrice étant obtenue par un des procédés explicités précédemment.

L'intérêt de concevoir une telle matrice
20 est qu'elle permet de confiner le césium dans une structure de type hollandite, chimiquement stable, qui peut être ensuite placée en fût métallique pour le transport et le stockage en surface ou en profondeur.

25 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants, données bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 représente un diagramme de diffraction des rayons X d'une céramique de formule $\text{Cs}_{0,28}\text{Ba}_1(\text{Al}_{1,46}\text{Fe}_{0,82})\text{Ti}_{5,72}\text{O}_{16}$ de structure hollandite, obtenue par frittage de précurseur alcoxyde.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Les exemples qui suivent illustrent la préparation de céramiques à base de césium de structure hollandite de formule $\text{Cs}_{0,28}\text{Ba}_1(\text{Al}_{1,46}\text{Fe}_{0,82})\text{Ti}_{5,72}\text{O}_{16}$ par trois procédés différents.

Exemple 1 : Synthèse d'une hollandite de formule $\text{Cs}_{0,28}\text{Ba}_1(\text{Al}_{1,46}\text{Fe}_{0,82})\text{Ti}_{5,72}\text{O}_{16}$ par frittage de précurseur alcoxyde.

Pour préparer 100 g de hollandite répondant à la formule ci-dessus, les quantités de réactifs sont les suivantes :

Ba(NO₃)₂ : 37,44 g
 CsNO₃ : 7,82 g
 Fe(NO₃)₃, 9H₂O : 48,43 g
 Iso-propoxyde de titane : 237,70 g
 Sec-butoxyde d'aluminium : 53,12 g

Dans un premier bécher, on pèse et on dissout les nitrates de fer, de césium et baryum dans de l'eau déionisée. Il est nécessaire de chauffer à l'aide d'une plaque chauffante pour dissoudre rapidement le nitrate de baryum.

Dans un deuxième bécher, on pèse le mélange des alcoxydes d'aluminium et de titane puis on ajoute de l'éthanol absolu afin de bien homogénéiser le mélange et ainsi former un alcoxyde mixte d'aluminium et de titane. On hydrolyse cet alcoxyde mixte par la solution nitrique obtenue précédemment en homogénéisant et dispersant le précipité formé au moyen d'un homogénéiseur/disperseur de type Turax (10 000 tours/min). Le précipité est ensuite séché au moyen d'un évaporateur rotatif qui permet de séparer le mélange de solvants (eau/alcools) de la poudre formée lors de l'hydrolyse. Pour parfaire le séchage, on place le précipité à l'étuve à 120°C. Après un désagglomérage au mortier/pilon en porcelaine, le précipité est calciné à 750 °C pendant 2 heures, puis broyé pendant 1 heure à 300 tours/min dans un broyeur planétaire en utilisant un bol et des billes de zircone en présence d'eau déionisée. Il s'ensuit une nouvelle étape de séchage directement à l'étuve à 120 °C. Il ne reste alors qu'à former des pastilles à partir de cette poudre fine en la pressant uniaxialement sous 40 MPa et à fritter à 1200 °C pendant 96 heures les pastilles obtenues. On obtient des pastilles constituées à 100 % de hollandite dopée à 5 % en masse d'oxyde de césium.

25

La figure 1 représente un cliché de diffraction de rayons X d'une hollandite obtenue par le mode opératoire explicité ci-dessus, avec en ordonnée le nombre de coups par seconde C/s et en abscisse 2θ , correspondant au 2θ de la loi de Bragg.

30

Tous les pics présents sur ce cliché peuvent être indexés aisément avec les raies de la structure type hollandite.

La teneur en Cs de la hollandite a été
5 déterminée par microscopie électronique à balayage avec analyse X. Cette technique a confirmé l'incorporation de 5 % en masse de Cs₂O dans l'hollandite obtenue selon le procédé explicité ci-dessus. Elle a également confirmé la présence d'une seule phase qui correspond à
10 l'hollandite.

Exemple 2 : Synthèse d'une hollandite de formule Cs_{0,28}Ba₁(Al_{1,46}Fe_{0,82})Ti_{5,72}O₁₆ par frittage d'oxydes.

15 Pour préparer 100 g de hollandite répondant à la formule ci-dessus, les quantités de réactifs sont les suivantes :

BaO : 19,42 g
20 CsNO₃ : 7,82 g
Fe₂O₃ : 8,29 g
TiO₂ : 57,86 g
Al₂O₃ : 9,43 g

25 Le mélange de réactifs est pesé, puis placé, après ajout d'eau déionisée, sous ultra-sons pendant 10 minutes, homogénéisé/dispersé à l'aide d'une tête Turax, avant d'être broyé au broyeur planétaire à 300 tours/minutes pendant une heure. Le mélange est
30 ensuite séché à l'étuve à 120 °C. La poudre obtenue est alors calcinée à 750°C dans un creuset alumine pendant

deux heures, de nouveau broyée puis séchée comme précédemment. On presse alors uniaxialement la poudre sous 40 MPa et on fritte les pastilles à 1200°C pendant 96 heures.

5

Exemple 3 : Synthèse d'une hollandite de formule $\text{Cs}_{0,28}\text{Ba}_1(\text{Al}_{1,46}\text{Fe}_{0,82})\text{Ti}_{5,72}\text{O}_{16}$ par fusion d'oxydes.

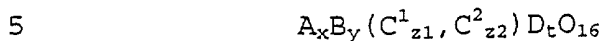
10 Pour préparer 100 g de hollandite répondant à la formule ci-dessus, les quantités de réactifs sont les suivantes :

BaO : 19,42 g
CsNO₃ : 7,82 g
15 Fe₂O₃ : 8,29 g
TiO₂ : 57,86 g
Al₂O₃ : 9,43 g

20 Selon ce procédé, une fois pesé, le mélange d'oxydes et de nitrate est fondu à 1500 °C en creuset froid. Le matériau obtenu est composé de hollandite dopée au césium.

REVENDEICATIONS

1. Céramique à base de césium de structure hollandite ayant la formule suivante :



dans laquelle :

- A représente le cation monovalent césium éventuellement substitué en partie par au moins un
10 autre cation monovalent,
- B représente le cation divalent baryum éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation divalent,
- C¹ représente le cation trivalent aluminium éventuellement substitué en partie par au
15 moins un autre cation trivalent,
- C² représente le cation trivalent fer ou chrome éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation trivalent,
- D représente au moins un cation choisi parmi les cations de titane tétravalent, de manganèse divalent, trivalent ou tétravalent, de niobium pentavalent et d'antimoine pentavalent,
- x, y, z₁, z₂ et t sont tels que :

25

$$0,1 \leq x \leq 0,5$$

$$0,5 \leq y \leq 1,1$$

$$1 \leq z_1 + z_2 \leq 2,5 \quad z_1 \text{ et } z_2 \text{ étant tous deux non nuls}$$

30

$$5 \leq t \leq 7,$$

x, y, z₁, z₂, t étant choisis de telle sorte que les charges positives des cations compensent les charges négatives apportées par l'oxygène.

5 2.Céramique selon la revendication 1, répondant à la formule :

$$\text{Cs}_x\text{Ba}_y(\text{Al}_{z_1}, \text{Cr}_{z_2})^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{(8-x-2y)}\text{O}_{16}$$
 dans laquelle x, y, z₁ et z₂ sont tels que définis dans la revendication 1 et z₁+z₂=x+2y.

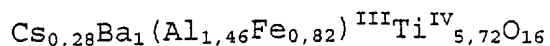
10

3.Céramique selon la revendication 1, répondant à la formule :

$$\text{Cs}_x\text{Ba}_y(\text{Al}_{z_1}, \text{Fe}_{z_2})^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_{(8-x-2y)}\text{O}_{16}$$
 dans laquelle x, y, z₁ et z₂ sont tels que définis dans la revendication 1 et z₁+z₂=x+2y.

15

4.Céramique selon la revendication 3, répondant à la formule:

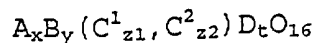


20

5.Céramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le césium est du césium radioactif.

25

6.Procédé de synthèse de céramique à base de césium de structure hollandite ayant la formule suivante :



30

dans laquelle :

- A représente le cation monovalent césium éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation monovalent,
- B représente le cation divalent baryum éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation divalent,
- C¹ représente le cation trivalent aluminium éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation trivalent,
- C² représente le cation trivalent fer ou chrome éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation trivalent,
- D représente au moins un cation choisi parmi les cations de titane tétravalent, de manganèse divalent, trivalent ou tétravalent, de niobium pentavalent et d'antimoine pentavalent,
- x, y, z₁, z₂ et t sont tels que :

$$0,1 \leq x \leq 0,5$$

$$0,5 \leq y \leq 1,1$$

$$1 \leq z_1 + z_2 \leq 2,5 \quad z_1 \text{ et } z_2 \text{ étant tous deux non nuls}$$

$$5 \leq t \leq 7,$$

x, y, z₁, z₂, t étant choisis de telle sorte que les charges positives des cations compensent les charges négatives apportées par l'oxygène, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) préparer un précipité contenant A, B, C¹, C² et D par mélange en proportions stoechiométriques d'une solution d'alcoxyde mixte contenant C¹ et D et d'une solution aqueuse saline contenant A, B, C² ;

b) soumettre le précipité de l'étape a) à un frittage à une température de 1150 à 1350 °C.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la solution d'alcoxyde mixte contenant C¹ et D est préparée par mélange en proportions stoechiométriques dans un alcool d'un alcoxyde de C¹ et d'un alcoxyde de D.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, dans lequel la solution saline est préparée par dissolution en milieu aqueux de nitrates de A, B et C².

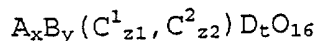
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, dans lequel lorsque A est Cs, B est Ba, C¹ est Al, C² est Fe et D est Ti, les alcoxydes sont le propoxyde de titane et le sec-butoxyde d'aluminium et les nitrates sont le nitrate de césium, de baryum et de fer.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, comportant, en outre, entre les étapes a) et b) une étape de calcination du précipité préparé au cours de l'étape a) à une température de 500 à 900 °C.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, comportant, en outre, directement avant l'étape b) une étape de compression à froid à une pression de 40 à 200 MPa.

12. Procédé de synthèse de céramique à base de césium de structure hollandite ayant la formule suivante :

5



dans laquelle :

- A représente le cation monovalent césium éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation monovalent,
- B représente le cation divalent baryum éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation divalent,
- 15 - C^1 représente le cation trivalent aluminium éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation trivalent,
- C^2 représente le cation trivalent fer ou chrome éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation trivalent,
- 20 - D représente au moins un cation choisi parmi les cations de titane tétravalent, de manganèse divalent, trivalent ou tétravalent, de niobium pentavalent et d'antimoine pentavalent,
- 25 - x, y, z_1 , z_2 et t sont tels que :

$$0,1 \leq x \leq 0,5$$

$$0,5 \leq y \leq 1,1$$

$$1 \leq z_1 + z_2 \leq 2,5 \quad z_1 \text{ et } z_2 \text{ étant tous deux non nuls}$$

30

$$5 \leq t \leq 7,$$

x, y, z_1, z_2, t étant choisis de telle sorte que les charges positives des cations compensent les charges négatives apportées par l'oxygène, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

5

a) mélanger intimement et broyer des oxydes de B, de C^1 , de C^2 et de D et un sel de A, en proportions stoechiométriques afin d'obtenir une poudre fine ;

10

b) soumettre la poudre obtenue en a) à un frittage à une température de 1150 à 1350 C.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel lorsque A est Cs, B est Ba, C^1 est Al, C^2 est Fe et D est Ti, les oxydes sont l'oxyde de baryum BaO, l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , l'oxyde de fer Fe_2O_3 , l'oxyde de titane TiO_2 et le sel est le nitrate de césium.

15

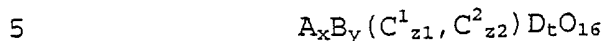
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, comportant, en outre, entre les étapes a) et b) une étape de calcination de la poudre obtenue à l'étape a) à une température de 500 à 900 °C.

20

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, comportant, en outre, directement avant l'étape b) une étape de compression à froid à une pression de 40 à 200 MPa.

25

16. Procédé de synthèse de céramique à base de césium de structure hollandite ayant la formule suivante :



dans laquelle :

- A représente le cation monovalent césium éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation monovalent,
- B représente le cation divalent baryum éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation divalent,
- C¹ représente le cation trivalent aluminium éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation trivalent,
- C² représente le cation trivalent fer ou chrome éventuellement substitué en partie par au moins un autre cation trivalent,
- D représente au moins un cation choisi parmi les cations de titane tétravalent, de manganèse divalent, trivalent ou tétravalent, de niobium pentavalent et d'antimoine pentavalent,
- x, y, z₁, z₂ et t sont tels que :

25

$$0,1 \leq x \leq 0,5$$

$$0,5 \leq y \leq 1,1$$

$$1 \leq z_1 + z_2 \leq 2,5 \quad z_1 \text{ et } z_2 \text{ étant tous deux non nuls}$$

30

$$5 \leq t \leq 7,$$

x, y, z₁, z₂, t étant choisis de telle sorte que les charges positives des cations compensent les charges négatives apportées par l'oxygène, comprenant la fusion d'un mélange, en proportions stoechiométriques, d'oxydes de B, de C¹, de C², de D et d'un sel de A à une température de 1400 à 1600 °C.

17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel lorsque A est Cs, B est Ba, C¹ est Al, C² est Fe et D est Ti, les oxydes sont l'oxyde de baryum, l'oxyde d'aluminium Al₂O₃, l'oxyde de fer Fe₂O₃, l'oxyde de titane et le sel est le nitrate de césium.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 12 ou 16, dans lequel la céramique a pour formule $Cs_xBa_y(Al_{z_1}, Cr_{z_2})^{III}Ti^{IV}_{(8-x-2y)}O_{16}$ dans laquelle x, y, z₁ et z₂ sont tels que définis dans la revendication 6 ou 12 ou 16 et z₁+z₂=x+2y.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 12 ou 16, dans lequel la céramique a pour formule $Cs_xBa_y(Al_{z_1}, Fe_{z_2})^{III}Ti^{IV}_{(8-x-2y)}O_{16}$ dans laquelle x, y, z₁ et z₂ sont tels que définis dans la revendication 6 ou 12 ou 16 et z₁+z₂=x+2y.

20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel la céramique a pour formule $Cs_{0,28}Ba_1(Al_{1,46}Fe_{0,82})^{III}Ti^{IV}_{5,72}O_{16}$.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 20, dans lequel le césium est du césium radioactif.

5 22. Matrice de confinement de césium radioactif constitué d'une céramique selon la revendication 5 ou d'une céramique obtenue par un procédé selon la revendication 21.

10 23. Procédé de conditionnement de césium radioactif par céramisation dans une matrice de confinement de structure hollandite, ladite matrice étant obtenue par un procédé selon la revendication 21.

15

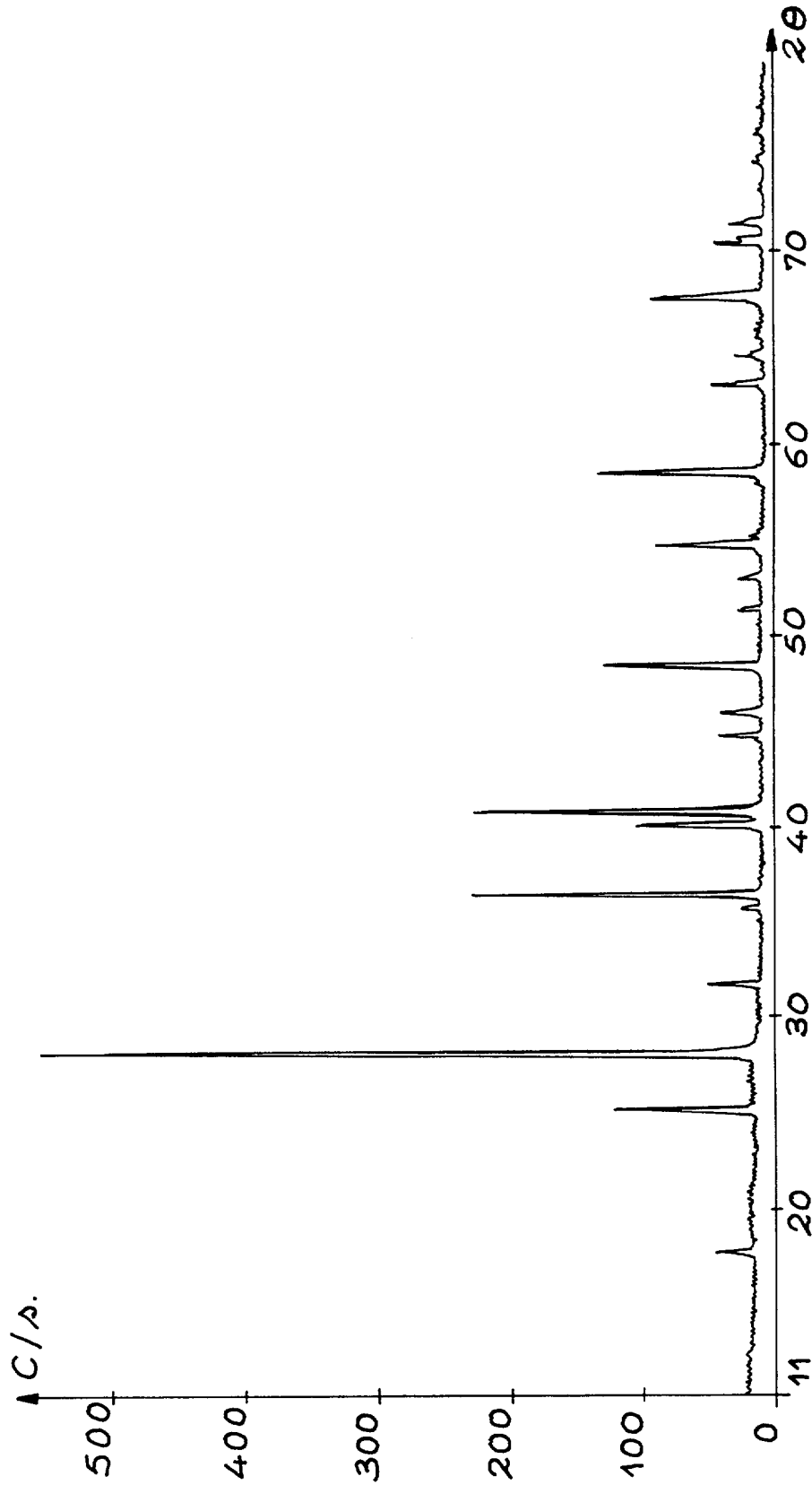


FIG.1

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 612861
FR 0115972

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A, D	S.E. KESSON ET AL.: PROC. R. SOC. LOND., vol. A405, - 1986 pages 73-101, XP001086671 GB * abrégé *	1-23	C04B35/01 C01D17/00 C04B35/64 C04B35/653 G21F9/00
A	--- DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'en ligne! retrieved from STN Database accession no. 100:76057 XP002205233 * abrégé * -& JP 58 117499 A (NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS) 13 juillet 1983 (1983-07-13) * page 4 *	1-23	
A	--- DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'en ligne! retrieved from STN Database accession no. 96:112127 XP002205234 * abrégé * -& JP 56 100637 A (NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS) 12 août 1981 (1981-08-12) * tableau 1 *	1-23	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C04B G21F
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		12 juillet 2002	Hauck, H
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0115972 FA 612861**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 12-07-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 58117499 A	13-07-1983	JP 1389506 C JP 61056017 B	23-07-1987 01-12-1986
JP 56100637 A	12-08-1981	JP 1369271 C JP 61032053 B	25-03-1987 24-07-1986