

⑤④ PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE SOUS FORME COMPACTÉE À BASE D'AU MOINS UN ÉLÉMENT ACTINIDE ET D'UN AUTRE ÉLÉMENT.

②② Date de dépôt : 30.12.21.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.07.23 Bulletin 23/27.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 19.01.24 Bulletin 24/03.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : REBISCOUL Diane, LU Zijie et ZEMB Thomas.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.



Description

Titre de l'invention : PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE SOUS FORME COMPACTÉE À BASE D'AU MOINS UN ÉLÉMENT ACTINIDE ET D'UN AUTRE ÉLÉMENT

Domaine technique

- [0001] L'invention a trait à un procédé de fabrication d'un combustible nucléaire sous forme compactée à base d'au moins un élément actinide et d'un autre élément, lequel combustible peut ainsi être qualifié de combustible mixte.
- [0002] Classiquement, les matériaux de base pour fabriquer les combustibles nucléaires mixtes sont des poudres d'oxyde destinées à être compactées puis frittées et éventuellement rectifiées en vue de constituer des pastilles de combustible nucléaire.
- [0003] Ainsi, pour la fabrication des combustibles, les poudres utilisées doivent répondre à des caractéristiques précises. Elles doivent présenter, notamment, une bonne aptitude à l'écoulement, de bonnes caractéristiques de compressibilité et une aptitude à la densification par frittage. Qui plus est, un critère important de qualité dans les propriétés finales des pastilles est l'homogénéité de la répartition des différents éléments chimiques (en l'occurrence, l'uranium et le plutonium pour le MOX) au sein de la poudre utilisée pour la fabrication des pastilles, de sorte à ce que cette homogénéité se retrouve dans les pastilles de combustible. En effet, une homogénéité élevée dans la répartition des éléments au sein des pastilles est, d'une part, tout à fait favorable pour le comportement du combustible en réacteur, notamment dans une perspective d'accroissement des taux de combustion et facilite, d'autre part, la complète dissolution du matériau en tête des opérations de traitement du combustible usé ou lors du recyclage des rebuts de fabrication dans l'optique où ce recyclage est effectué par voie humide.
- [0004] Pour les combustibles mixtes, par exemple, ceux du type MOX, l'élaboration de ceux-ci par mélange mécanique de poudres d'oxydes simples (pour le MOX, une poudre de UO_2 et une poudre de PuO_2) nécessite des mesures de protection renforcée pour gérer les problèmes de prolifération liés notamment à l'utilisation d'oxyde de plutonium simple. Qui plus est, il s'avère difficile d'obtenir un mélange homogène de poudres du point de vue de la répartition des éléments en se basant sur un mélange mécanique des poudres d'oxydes simples, engendrant ainsi une hétérogénéité dans la répartition des éléments dans le combustible final (tels que le plutonium pour les combustibles du type MOX).
- [0005] Pour contourner ces inconvénients, la question s'est posée de fabriquer directement

un matériau de départ sous forme d'oxydes mixtes, par exemple, (U,Pu)O₂, notamment en procédant à un mélange des éléments chimiques en amont de la fabrication desdits oxydes, ce qui est le cas lorsque ces oxydes mixtes sont préparés par des procédés de co-conversion (dits, également, procédés par précipitation-calcination).

- [0006] Parmi les procédés de co-conversion déjà mis en œuvre, on peut citer le procédé de co-précipitation oxalique, le procédé de co-précipitation carbonate ou encore le procédé de co-précipitation ammoniacale.
- [0007] Pour le procédé de co-précipitation oxalique comme décrit dans FR 0451058, l'uranium U(VI) et le plutonium Pu(IV) sont préalablement réduits en U(IV) et Pu(III). Au mélange résultant est ajouté de l'acide oxalique, qui engendre un précipité d'oxalate de U(IV)/Pu(III) homogène du point de vue de la répartition des éléments chimiques. Le précipité, après séparation, est ensuite calciné sous atmosphère inerte, qui mène à la formation d'un oxyde mixte.
- [0008] Cependant, ces deux voies (à savoir, la voie impliquant un mélange de poudres et la voie impliquant une co-précipitation) présentent certains inconvénients, dont les suivants :
- [0009] -la génération de poussière pouvant être dangereuse pour l'opérateur ;
- [0010] -le nombre d'étapes des procédés mis en œuvre ainsi que la complexité de mise en œuvre notamment lors de l'étape de mélange/broyage des oxydes d'actinides utilisée dans un procédé classique ;
- [0011] -la faible homogénéité de la distribution des éléments à l'échelle nanométrique.
- [0012] Au vu de ce qui précède, il existe donc un besoin encore non satisfait pour un procédé permettant d'obtenir un combustible ne présentant pas les inconvénients sus-mentionnés.

Exposé de l'invention

- [0013] Ainsi, l'invention a trait à un procédé de préparation d'un combustible nucléaire compacté du type oxyde mixte comprenant un premier élément actinide et un deuxième élément chimique différent dudit premier élément actinide, comprenant les étapes suivantes :
- [0014] a) une étape de préparation d'une poudre d'oxyde dudit premier élément actinide comprenant les opérations suivantes :
- [0015] i) une opération de préparation d'une solution sol-gel comprenant des colloïdes à base dudit premier élément actinide par mise en contact d'un nitrate dudit premier élément actinide avec au moins un acide aminé, la mise en contact s'effectuant à un pH allant de 3 à 6 ;
- [0016] ii) une opération de lyophilisation de ladite solution obtenue en i), moyennant quoi il résulte une pâte ;

- [0017] iii) une opération de traitement thermique de ladite pâte obtenue en ii) à une température efficace pour former ladite poudre d'oxyde dudit premier élément actinide ;
- [0018] b) une étape d'imprégnation de ladite poudre par une solution comprenant ledit deuxième élément chimique ;
- [0019] c) une étape de mise en forme pour former un objet compacté ;
- [0020] d) une étape de traitement thermique dudit objet compacté, moyennant quoi il résulte le combustible nucléaire compacté.
- [0021] L'originalité de ce procédé repose, en particulier, sur l'étape de préparation de la poudre d'oxyde dudit premier élément actinide à partir d'une solution sol-gel colloïdale stable comprenant des colloïdes de tailles contrôlées issus de la polycondensation partielle de nitrate(s) d'actinide(s), ladite poudre se caractérisant par une microporosité uniformément répartie, percolante, avec des micropores de tailles contrôlées et interconnectés et se caractérisant par une macroporosité permettant une meilleure accessibilité de la microporosité pour l'étape subséquente d'imprégnation. En effet, la présence de ces deux types de porosité (micro- et macroporosité) permet une imprégnation efficace de la poudre avec la solution comprenant le deuxième élément chimique et ce, même à température ambiante.
- [0022] Par ailleurs, le procédé de l'invention est un procédé de mise en œuvre simple, faisant intervenir peu d'ingrédients et permettant l'obtention, dans un premier temps, d'une solution sol-gel stable, c'est-à-dire une solution dont l'état n'évolue pas pendant une durée longue, par exemple, pendant plus d'un an, sans que ne se manifestent de phénomènes de sédimentation, de sinérèse et/ou de floculation et, dans un deuxième temps, après lyophilisation et traitement thermique, une poudre composée, avantageusement, d'un empilement de nanoparticules d'oxyde dudit premier élément actinide, qui sert de base à la préparation du combustible nucléaire compacté.
- [0023] De plus, le procédé de l'invention présente les avantages suivants :
- [0024] -la sécurité du procédé en réduisant la génération de poussières, qui peuvent être dangereuses pour l'opérateur, le procédé n'impliquant pas les étapes de mélange/broyage et de tamisage généralement utilisées pour l'élaboration de combustibles d'oxydes mixtes ;
- [0025] -la possibilité de conserver la matière initiale (en l'occurrence, la solution sol-gel précurseur de la poudre) dans des conditions de sécurité plus élevées, les solutions sol-gel étant liquides et, *a fortiori*, non pulvérulentes, et étant stables durant plus d'un mois ;
- [0026] -un nombre réduit d'étapes à la fois pour des raisons de sécurité mais aussi de complexité de mise en œuvre et notamment pour éviter la mise en œuvre de l'étape de mélange d'oxydes d'actinides utilisée dans un procédé classique ;
- [0027] -une amélioration de l'homogénéité de la distribution des éléments chimiques à

l'échelle nanométrique, ce qui permet d'éviter la formation de points chauds.

[0028] Ledit premier élément susceptible d'entrer dans la composition de la poudre est un élément actinide, et, en particulier, il peut s'agir du thorium, auquel cas la poudre d'oxyde dudit premier élément actinide préparée à l'étape a) est une poudre d'oxyde de thorium ThO_2 .

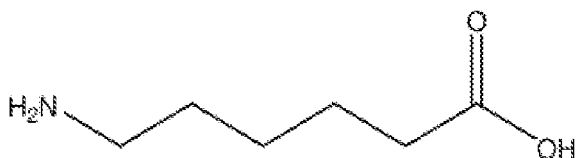
[0029] Comme mentionné ci-dessus, le procédé de l'invention comprend, en premier lieu, une opération de préparation d'une solution sol-gel comprenant des colloïdes à base dudit premier élément actinide par mise en contact d'un nitrate dudit premier élément actinide (par exemple, du nitrate de thorium) avec au moins un acide aminé, la mise en contact s'effectuant à un pH allant de 3 à 6.

[0030] Lorsque le nitrate dudit premier élément actinide est du nitrate de thorium, le nitrate de thorium peut être du nitrate de thorium pentahydraté ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

[0031] L'acide aminé utilisé correspond, classiquement, à un acide carboxylique comprenant également un groupe amine et, plus particulièrement, un groupe amine primaire.

[0032] En particulier, l'acide aminé peut être un acide aminé linéaire comprenant, par exemple, de 2 à 6 atomes de carbone, un acide aminé préféré entrant dans cette catégorie étant l'acide 6-aminocaproïque (également dénommé acide 6-aminohexanoïque) de formule suivante :

[0033] [Chem.1]



[0034] Le ou les acides aminés peu(ven)t être utilisés sous forme d'une solution le ou les comprenant avec, par exemple, la concentration en le ou les acides aminés dans la solution étant fixée en fonction du rapport molaire (actinide/acide aminé) souhaité.

[0035] Lorsque le nitrate dudit premier élément actinide est du nitrate de thorium et l'acide aminé est de l'acide 6-aminocaproïque, le rapport molaire entre le thorium et l'acide 6-aminocaproïque peut aller de 0,25 à 2 et peut être, plus particulièrement, égal à 0,25, 0,5, 1 ou 2.

[0036] La mise en contact s'effectue à un pH allant de 3 à 6, ce pH pouvant être obtenu par ajout d'une base, telle que de l'ammoniaque (NH_4OH), cet ajout pouvant être effectué goutte à goutte jusqu'à l'obtention du pH souhaité dans la gamme susmentionnée et cet ajout pouvant être effectué sous agitation.

[0037] Avantageusement, la mise de contact s'effectue sous agitation, de sorte à obtenir un mélange intime entre le nitrate dudit premier élément actinide et le ou les acides aminés.

[0038] Comme évoqué ci-dessus, la formation de la solution sol-gel colloïdale s'effectue par

des réactions d'hydrolyse et de condensation, lesquelles réactions peuvent engendrer cette fois la formation de complexes d'hexamères ou des nanoparticules du sol puis des liaisons entre eux ou elles.

- [0039] Sans être lié par la théorie, en milieu aqueux, du fait du pouvoir polarisant et dissociant de l'eau, il va se créer des complexes hydratés à partir du nitrate dudit premier élément actinide et, plus particulièrement sous trois formes, des complexes comprenant des cations aquo $[M-OH_2]^{z+}$, des complexes comprenant des cations hydroxo $[M-OH]^{(z-1)+}$ et des complexes comprenant des cations oxo $[M=O]^{(z-2)+}$ avec z représentant la charge du cation M^+ , l'acide aminé jouant le rôle de complexant en modifiant la sphère de coordination desdits cations et le contrôle du pH dans la gamme susmentionnée, permettant ainsi un contrôle des réactions de condensation en inhibant la propagation de celles-ci et d'éviter ainsi un phénomène de précipitation.
- [0040] En particulier, lorsque le nitrate dudit premier élément actinide utilisé est un nitrate de thorium, la solution sol-gel colloïdale obtenue à l'issue de l'étape a) comprend des colloïdes de tailles contrôlées (par exemple, de 1,5 à 3,5 nm) sur la base d'une maîtrise de réactions d'hydrolyse et de condensation des espèces polynucléaires de thorium existant en milieu aqueux et ceci par le contrôle simultané du pH et de la complexation des espèces.
- [0041] Les solutions sol-gel colloïdales obtenues sont des solutions stables durant plus d'un an, à savoir qu'elles ne subissent pas de sédimentation, de sinérèse et de floculation et peuvent donc se conserver sous forme liquide sans risque de contamination radioactive comme cela peut être le cas avec des systèmes pulvérulents.
- [0042] Après l'opération de préparation de la solution sol-gel colloïdale, celle-ci est soumise à une opération de lyophilisation, cette opération comprenant classiquement une congélation de la solution sol-gel colloïdale suivie d'une sublimation de l'eau congelée, cette opération de lyophilisation pouvant être réalisée à une température allant de -80 °C à -110 °C, par exemple, -110°C, et à une pression allant de 0,001 mTorr à 10 mTorr, par exemple, 1,15 mTorr.
- [0043] De cette opération de lyophilisation, résulte un produit sous forme de pâte, qui va être soumis à une opération de traitement thermique pour former l'oxyde dudit premier élément actinide.
- [0044] Cette opération de traitement thermique consiste, classiquement, à chauffer la pâte à une température efficace pour éliminer la partie organique, à savoir, dans ce cas, le ou les acides aminés utilisés à l'étape a), cette opération de traitement thermique étant également mise en œuvre sous air de sorte à former l'oxyde dudit premier élément actinide.
- [0045] Par exemple, lorsque le nitrate dudit premier élément actinide est un nitrate de thorium et l'acide aminé est l'acide 6-aminocaproïque, l'opération de traitement

thermique peut consister à chauffer la pâte à une température de 230°C pendant 5 heures, cette température de 230°C pouvant être atteinte par une rampe de 2, 5 ou 10°C/min.

- [0046] A l'issue de cette opération, la poudre d'oxyde dudit premier élément actinide, notamment lorsque le nitrate dudit premier élément actinide est un nitrate de thorium et l'acide aminé est l'acide 6-aminocaproïque, peut se présenter sous forme d'un empilement de nanoparticules d'oxyde dudit premier élément actinide, par exemple, d'oxyde de thorium ThO_2 , présentant une microporosité contrôlée, percolante et distribuée de manière homogène avec des micropores interconnectées entre eux et présentant également une macroporosité et une surface spécifique importante qui permet une meilleure accessibilité pour l'imprégnation avec une solution pour l'étape subséquente d'imprégnation.
- [0047] Plus spécifiquement, lorsque le nitrate dudit premier élément actinide est le nitrate de thorium et l'acide aminé est l'acide 6-aminocaproïque (symbolisé ci-après par l'abréviation ACA) :
- [0048] -pour un rapport molaire Th/ACA de 0,25 et un pH allant de 3 à 6 de la solution sol-gel, la poudre se caractérise par une porosité interparticulaire provenant de l'empilement compact des nanoparticules de ThO_2 laissant des interstices quasi-tétraédriques favorisant, si besoin est, un remplissage par une solution aqueuse et présentant une surface spécifique pouvant aller de 450 à 500 m^2/g ;
- [0049] -pour un rapport molaire Th/ACA supérieur ou égal à 0,5 et inférieur à 2 et un pH allant de 3 à 6, la poudre se caractérise par des nanoparticules de ThO_2 présentant une porosité interparticulaire et des cristallites d'oxyde de thorium et présentant une surface spécifique pouvant aller de 50 à 170 m^2/g .
- [0050] Sans être lié par la théorie, lors du traitement thermique, l'élimination du ou des acides aminés permet, d'une part, de former un matériau correspondant à un empilement de nanoparticules d'oxyde dudit premier élément actinide générant de la microporosité contrôlée, percolante et distribuée de manière homogène et, d'autre part, l'explosion thermique survenant lors du traitement thermique permettant de former la macroporosité. Cet explosion thermique, qui est le fruit d'une réaction exothermique entre un oxydant (ici, le nitrate) et entre un agent réducteur (ici, le ou les acides aminés) permet de former une macroporosité distribuée de manière homogène et ce d'autant plus que l'oxydant et l'agent réducteur sont mis en contact intimement lors de l'étape de préparation de la solution sol-gel.
- [0051] Le procédé de l'invention comprend ensuite une étape d'imprégnation de ladite poudre par une solution comprenant ledit deuxième élément chimique.
- [0052] Ledit deuxième élément chimique peut être un élément actinide, un élément lanthanide (tel que le néodyme) ou un élément métallique de transition (tel que le

hafnium).

- [0053] Quant à la solution, il peut s'agir d'une solution aqueuse comprenant un sel dudit deuxième élément chimique, par exemple, un chlorure (tel que du tétrachlorure de hafnium, lorsque le deuxième élément chimique est du hafnium) ou un nitrate (tel que du nitrate de néodyme, lorsque le deuxième élément chimique est du néodyme).
- [0054] A l'issue de cette étape d'imprégnation, il subsiste une pâte prête à être mise en forme, éventuellement après une étape de séchage pour éliminer une partie au moins de la partie liquide (constituée par le ou les solvants de la solution comprenant le deuxième élément chimique).
- [0055] Cette étape de mise en forme, par exemple, sous forme de pastille, peut consister à placer la pâte préalablement obtenue (par imprégnation de la poudre par une solution comprenant le deuxième élément chimique) dans un moule et à la soumettre à un compactage en appliquant une pression pendant une durée suffisante (par exemple, 1 tonne pendant 5 minutes) pour obtenir la forme souhaitée en termes de dimensions.
- [0056] Une fois la mise en forme effectuée, la poudre compactée subit un traitement thermique consistant, classiquement, à chauffer l'objet compacté à une température efficace pour éliminer le ou les solvants présent(s) dans la solution comprenant ledit deuxième élément chimique, ce traitement thermique étant également mis en œuvre, avantageusement, sous air de sorte à former un oxyde dudit deuxième élément chimique. Ce traitement thermique permet également avantageusement de consolider les grains de la poudre et figer ainsi la forme de l'objet compacté.
- [0057] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, lequel se rapporte à des exemples de poudres d'oxyde de thorium ThO_2 et à un exemple de préparation d'un combustible nucléaire.
- [0058] Bien entendu, l'exemple qui suit n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constitue en aucun cas une limitation de cet objet.

Brève description des dessins

- [0059] [Fig.1] représente un graphique illustrant les courbes de diffusion des rayons X expérimentales et simulées obtenues par SAXS, l'ordonnée I représentant l'intensité en cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1} , des solutions colloïdales préparées à pH= 3, 4, 5 et 6 et pour un rapport molaire Th/ACA=0,25, les courbes a), b), c) et d) correspondant respectivement à celles obtenues pour un pH=3 (pour la courbe a)), un pH=4 (pour la courbe b)), un pH=5 (pour la courbe c)) et un pH=6 (pour la courbe d)).
- [0060] [Fig.2] représente un graphique illustrant les courbes de diffusion des rayons X expérimentales et simulées obtenues par SAXS, l'ordonnée I représentant l'intensité en cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1} , des solutions colloïdales

préparées à pH= 3, 4, 5 et 6 et pour un rapport molaire Th/ACA=0,5, les courbes a), b), c) et d) correspondant respectivement à celles obtenues pour un pH=3 (pour la courbe a)), un pH=4 (pour la courbe b)), un pH=5 (pour la courbe c)) et un pH=6 (pour la courbe d)).

- [0061] [Fig.3] représente un graphique illustrant les courbes de diffusion des rayons X expérimentales et simulées obtenues par SAXS, l'ordonnée I représentant l'intensité en cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1} , des solutions colloïdales préparées à pH= 3, 4, 5 et 6 et pour un rapport molaire Th/ACA=1, les courbes a), b), c) et d) correspondant respectivement à celles obtenues pour un pH=3 (pour la courbe a)), un pH=4 (pour la courbe b)), un pH=5 (pour la courbe c)) et un pH=6 (pour la courbe d)).
- [0062] [Fig.4] représente un graphique illustrant les courbes de diffusion des rayons X expérimentales et simulées obtenues par SAXS, l'ordonnée I représentant l'intensité en cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1} , des solutions colloïdales préparées à pH= 3, 4, 5 et 6 et pour un rapport molaire Th/ACA=2, les courbes a), b), c) et d) correspondant respectivement à celles obtenues pour un pH=3 (pour la courbe a)), un pH=4 (pour la courbe b)), un pH=5 (pour la courbe c)) et un pH=6 (pour la courbe d)).
- [0063] [Fig.5] représente deux représentations schématiques (Parties a et b) des complexes colloïdaux existant dans les solutions sol-gel préparées.
- [0064] [Fig.6] est un graphique illustrant l'évolution du diamètre D (en nm) des objets (complexes d'hexamères, nanoparticules et/ou agrégats) présents dans les solutions en fonction du rapport molaire Th/ACA dans les différentes conditions de pH (3, 4, 5 et 6).
- [0065] [Fig.7] illustre une schématisation des objets (complexes d'hexamères, nanoparticules et/ou agrégats) présents dans les solutions colloïdales en fonction des conditions de pH et de rapport molaire Th/ACA selon les modalités de représentations des objets déjà illustrées sur la [Fig.5] mentionnée ci-dessus.
- [0066] [Fig.8] représente un graphique illustrant les courbes de diffusion des rayons X expérimentales et simulées obtenues par SAXS, l'ordonnée I représentant l'intensité en cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1} , des pâtes issues des solutions colloïdales préparées à pH= 3, 4, 5 et 6 et pour un rapport molaire Th/ACA=0,25.
- [0067] [Fig.9] représente un graphique illustrant les courbes de diffusion des rayons X expérimentales et simulées obtenues par SAXS, l'ordonnée représentant l'intensité en cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1} , des pâtes issues des solutions colloïdales préparées à pH= 3, 4, 5 et 6 et pour un rapport molaire Th/ACA=0,5.

- [0068] [Fig.10] représente un graphique illustrant les courbes de diffusion des rayons X expérimentales et simulées obtenues par SAXS, l'ordonnée représentant l'intensité en cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1} , des pâtes issues des solutions colloïdales préparées à $\text{pH}= 3, 4, 5$ et 6 et pour un rapport molaire $\text{Th}/\text{ACA}=1$.
- [0069] [Fig.11] représente un graphique illustrant les courbes de diffusion des rayons X expérimentales et simulées obtenues par SAXS, l'ordonnée représentant l'intensité en cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1} , des pâtes issues des solutions colloïdales préparées à $\text{pH}= 3, 4, 5$ et 6 et pour un rapport molaire $\text{Th}/\text{ACA}=2$.
- [0070] [Fig.12] est une image obtenue par microscopie électronique à balayage du matériau obtenu par traitement thermique à 250°C et issu de la solution colloïdale obtenue à $\text{pH}=3$ et pour un rapport $\text{Th}/\text{ACA}=1$.
- [0071] [Fig.13] représente un graphique illustrant les courbes de diffusion des rayons X obtenues par SAXS, l'ordonnée représentant l'intensité en cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1} , des matériaux traités thermiquement à 250°C et issus des solutions colloïdales préparées à $\text{pH}= 3, 4, 5$ et 6 et pour un rapport molaire $\text{Th}/\text{ACA}=0,25$.
- [0072] [Fig.14] représente un graphique illustrant les courbes de diffusion des rayons X obtenues par SAXS, l'ordonnée représentant l'intensité en cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1} , des matériaux traités thermiquement à 250°C et issus des solutions colloïdales préparées à $\text{pH}= 3, 4, 5$ et 6 et pour un rapport molaire $\text{Th}/\text{ACA}=0,5$.
- [0073] [Fig.15] représente un graphique illustrant les courbes de diffusion des rayons X obtenues par SAXS, l'ordonnée représentant l'intensité en cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1} , des matériaux traités thermiquement à 250°C et issus des solutions colloïdales préparées à $\text{pH}= 3, 4, 5$ et 6 et pour un rapport molaire $\text{Th}/\text{ACA}=1$.
- [0074] [Fig.16] représente un graphique illustrant les courbes de diffusion des rayons X obtenues par SAXS, l'ordonnée représentant l'intensité en cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1} , des matériaux traités thermiquement à 250°C et issus des solutions colloïdales préparées à $\text{pH}= 3, 4, 5$ et 6 et pour un rapport molaire $\text{Th}/\text{ACA}=2$.
- [0075] [Fig.17] représente des images obtenues par microscopie électronique en transmission de matériaux avec :
- [0076] -pour la partie a), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à $\text{pH}=3$ et un rapport molaire $\text{Th}/\text{ACA}=0,25$;
- [0077] -pour la partie b), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution

- colloïdale préparée à pH=5 et un rapport molaire Th/ACA=0,25 ;
- [0078] -pour la partie c), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à pH=5 et un rapport molaire Th/ACA=0,5 ;
- [0079] -pour la partie d), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à pH=6 et un rapport molaire Th/ACA=0,5 ;
- [0080] -pour la partie e), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à pH=3 et un rapport molaire Th/ACA=1 ;
- [0081] -pour la partie f), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à pH=5 et un rapport molaire Th/ACA=1 ;
- [0082] -pour la partie g), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à pH=6 et un rapport molaire Th/ACA=1 ; et
- [0083] -pour la partie h), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à pH=5 et un rapport molaire Th/ACA=2.
- [0084] [Fig.18] illustre une schématisation des matériaux préparés à l'exemple 3.
- [0085] [Fig.19] est un graphique illustrant l'évolution de la surface spécifique S (en m^2/g) en fonction du pH des matériaux de l'exemple 3 obtenus pour différents rapports molaires (Th/ACA) (0,25 pour les points a ; 1 pour les points b ; 0,5 pour les points c et 2 pour les points d).
- [0086] **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**
- EXEMPLE 1**
- [0087] Dans cet exemple, il est procédé à la préparation de solutions colloïdales stables à base de thorium (IV).
- [0088] Pour ce faire, 0,5 g de nitrate de thorium pentahydraté ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) est ajouté à une solution de 2,5 mL d'acide 6-aminocaproïque (dénommé ci-dessous ACA), la concentration résultante en Th (IV) étant de 0,35M, la concentration en ACA dans la solution étant variable en fonction du rapport molaire (Th/ACA) souhaité. Le pH est ensuite ajusté par l'ajout d'une solution d'ammoniaque (NH_4OH) à 3M sous agitation, la quantité de solution d'ammoniaque ajoutée étant fonction du pH souhaité.
- [0089] Sur la base de ce protocole, des solutions colloïdales avec les rapports molaires (Th/ACA) respectifs (0,25 ; 0,5 ; 1 et 2) et des pH respectifs (3 ; 4 ; 5 et 6) sont préparées.
- [0090] La structure et l'organisation des solutions colloïdales obtenues et, plus spécifiquement, la taille des objets présents dans les solutions colloïdales et leurs interactions (c'est-à-dire les espèces polynucléaires et/ou colloïdales) ont été déterminés par la technique de diffusion des rayons X aux petits angles (connue sous l'abréviation SAXS pour « *Small Angle X-rays Scattering* ») comme exposé ci-dessous.
- [0091] Les figures 1 à 4 illustrent respectivement les courbes de diffusion des rayons X expérimentales et simulées obtenues par SAXS (l'ordonnée I représentant l'intensité en

cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1}) des solutions colloïdales préparées à $\text{pH}=3, 4, 5$ et 6 et pour des rapports molaires $\text{Th}/\text{ACA}=0,25$ (pour la [Fig.1]), $\text{Th}/\text{ACA}=0,5$ (pour la [Fig.2]), $\text{Th}/\text{ACA}=1$ (pour la [Fig.3]) et $\text{Th}/\text{ACA}=2$ (pour la [Fig.4]). Pour chacune des figures, les courbes a), b), c) et d) correspondent respectivement à celles obtenues pour un $\text{pH}=3$ (pour la courbe a)), un $\text{pH}=4$ (pour la courbe b)), un $\text{pH}=5$ (pour la courbe c)) et un $\text{pH}=6$ (pour la courbe d)).

[0092] Des figures 1 à 4 découlent les résultats suivants :

[0093] (i) quel que soit le pH et lorsque le rapport molaire Th/ACA est inférieur ou égal à $0,5$ et lorsque le rapport molaire Th/ACA est supérieur ou égal à 1 et le pH est égal à 3 , les courbes de diffusion sont caractéristiques d'objets nanométriques chargés en répulsion (avec un trou de corrélation pour $q < 0,8 \text{ nm}^{-1}$), ces objets nanométriques étant des complexes d'hexamères à base de thorium et d'ACA, dont un de ces complexes est représenté schématiquement sur la [Fig.5] (partie a) avec le cœur 1 représentant l'hexamère de thorium et l'écorce 3 représentant l'ACA ;

[0094] (ii) lorsque le rapport molaire Th/ACA est supérieur ou égal à 1 et pH est supérieur ou égal à 4 , les courbes de diffusion présentent une forme caractéristique de la présence d'objets sphériques (avec un plateau à $q < 1 \text{ nm}^{-1}$) de l'ordre du nanomètre. Dans ce domaine du pH et de concentration en thorium, l'augmentation de ces deux paramètres, le rapport molaire Th/ACA et le pH , favorise la concentration des espèces hydroxo conduisant à la formation de nanoparticules $\text{Th}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ amorphes, cette taille nanométrique correspondant à des nanoparticules de 10 à 20 oxydes stœchiométriques de thorium (IV) condensés en amas isométriques globulaires, dont une de ces nanoparticules est représenté sur la [Fig.5] (partie b) par le cœur 5 entouré d'une écorce 7 comprenant l'ACA ;

[0095] (iii) pour le rapport molaire $\text{Th}/\text{ACA}=2$ et $\text{pH}=6$, l'augmentation de l'intensité diffusée à faible valeur de q traduit la formation d'agrégats fractals de nanoparticules et donc une répartition non homogène de la matière.

[0096] Les distributions de tailles de ces objets obtenues par simulation des courbes de diffusion des rayons X sont représentées sur la [Fig.6], qui est un graphique ayant pour abscisse le diamètre D (en nm) et pour ordonnée le rapport molaire Th/ACA , tandis que la [Fig.7] illustre une schématisation des objets (complexes d'hexamères, nanoparticules et agrégats) présents dans les solutions colloïdales en fonction des conditions de pH et de rapport molaire Th/ACA selon les modalités de représentations des objets déjà illustrées sur la [Fig.5] mentionnée ci-dessus.

[0097] Dans cette deuxième phase de préparation, les solutions colloïdales obtenues à l'exemple 1 ci-dessus sont soumises à un traitement de lyophilisation à -110°C et $1,15 \text{ nmTorr}$ pendant 24 heures de sorte à éliminer les molécules d'eau situées dans le cœur des complexes ou nanoparticules et celles physisorbées, cette élimination se traduisant

par un rapprochement des espèces polynucléaires/colloïdes voire un auto-assemblage de ces espèces ou une organisation de celles-ci. La lyophilisation permet aussi une conservation de l'état de surface (complexation et charge) des hexamères et des nanoparticules.

- [0098] Les pâtes obtenues sont analysées par la technique de diffusion des rayons X aux petits angles, de laquelle découlent les figures 8 à 11, qui illustrent respectivement les courbes de diffusion des rayons X expérimentales et simulées obtenues par SAXS (l'ordonnée représentant l'intensité en cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1}) des pâtes issues des solutions colloïdales préparées à $\text{pH}=3, 4, 5$ et 6 pour des rapports molaires $\text{Th/ACA}=0,25$ (pour la [Fig.8]), $\text{Th/ACA}=0,5$ (pour la [Fig.9]), $\text{Th/ACA}=1$ (pour la [Fig.10]) et $\text{Th/ACA}=2$ (pour la [Fig.11]).
- [0099] A l'exception des échantillons obtenus à partir des solutions colloïdales préparées à $\text{pH}=3$ et $\text{pH}=4$ avec un rapport molaire $\text{Th/ACA}=0,25$, la plupart des données SAXS présentent un pic large autour de $q=3 \text{ nm}^{-1}$. L'intensité maximale de ces pics est supérieure à l'intensité maximale des courbes des solutions colloïdales. Cela indique la formation d'un système plus concentré après le processus de lyophilisation. Les pics présents pour les plus valeurs de q sont relatifs à la cristallisation du composé NH_4NO_3 .
- [0100] La diffusion des rayons X met en évidence trois types de systèmes concentrés, comme illustrés sur la [Fig.12] qui illustre une schématisation des objets présents dans les pâtes en fonction des conditions de pH et de rapport molaire Th/ACA de l'obtention des solutions colloïdales :
- [0101] (i) pour un rapport molaire $\text{Th/ACA}=0,25$ et un pH inférieur ou égal à 4 , les courbes de diffusion des rayons X présentent plusieurs pics pour $q>1 \text{ nm}^{-1}$ correspondant à une superposition de deux phases lamellaires (L_α et L_β) avec des distances caractéristiques de $2,6 \text{ nm}$ et $1,8 \text{ nm}$ respectivement, la phase L_α correspondant aux couches formées par les hexamères complexés par l'ACA, tandis que la phase L_β correspond à une structure lamellaire moins ordonnée d'amas d'hexamères ;
- [0102] (ii) pour les autres pâtes, les courbes de diffusion des rayons X présentent un large pic autour de $q=3 \text{ nm}^{-1}$ indiquant la présence d'une phase liquide ordonnée de complexes d'hexamères pour $\text{Th/ACA}=0,25$ et $\text{pH}\geq 5$ et $\text{Th/ACA}\leq 0,5$ et $\text{pH}\geq 4$ et d'un réseau de nanoparticules complexées pour $\text{Th/ACA}\geq 1$ et $\text{pH}\geq 4$. Dans le cas des complexes d'hexamères, l'augmentation du pH conduit à la déprotonation de l'ACA et donc augmente la charge efficace des complexes d'hexamères, les complexes ne pouvant ainsi pas former une phase lamellaire en raison de leur forte répulsion électrostatique ;
- [0103] (iii) pour $\text{Th/ACA}=2$ et $\text{pH}\geq 2$, les courbes de diffusion SAXS présentent un large pic similaire au cas (ii) exposé ci-dessus mais avec une augmentation de l'intensité à faible q indiquant la présence d'agrégats de nanoparticules.

- [0104] Les pâtes obtenues à l'issue de la lyophilisation sont ensuite traitées thermiquement sous air à 230°C pendant 5 heures en utilisant une rampe de montée en température de 10°C/min pour éliminer l'ACA.
- [0105] Outre l'élimination de l'ACA, qui se décompose par combustion dès 210°C, comme attesté par ATG, ce traitement thermique engendre une explosion thermique due à la présence de nitrates remplissant le rôle d'oxydant et de l'ACA remplissant le rôle de combustible. Cette explosion thermique permet la création de macroporosité au sein du matériau obtenu sous forme de poudre, comme l'atteste la [Fig.12], qui est une image obtenue par microscopie électronique à balayage du matériau obtenu par traitement thermique à 250°C et issu de la solution colloïdale obtenue à pH=3 et pour un rapport Th/ACA=1.
- [0106] Après traitement thermique, les matériaux sont analysés par SAXS, de laquelle découlent les courbes de diffusion des rayons X (l'ordonnée représentant l'intensité en cm^{-1} et l'abscisse q représentant le vecteur de diffusion en nm^{-1}) des matériaux traités thermiquement à 250°C et issus des solutions colloïdales préparées à pH= 3, 4, 5 et 6 et pour des rapports molaires Th/ACA=0,25 (pour la [Fig.13]), Th/ACA=0,5 (pour la [Fig.14]), Th/ACA=1 (pour la [Fig.15]) et Th/ACA=2 (pour la [Fig.16]).
- [0107] Les matériaux sont également analysés par microscopie électronique en transmission, les images résultantes étant représentées sur la [Fig.17] avec :
- [0108] -pour la partie a), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à pH=3 et un rapport molaire Th/ACA=0,25 ;
- [0109] -pour la partie b), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à pH=5 et un rapport molaire Th/ACA=0,25 ;
- [0110] -pour la partie c), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à pH=5 et un rapport molaire Th/ACA=0,5 ;
- [0111] -pour la partie d), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à pH=6 et un rapport molaire Th/ACA=0,5 ;
- [0112] -pour la partie e), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à pH=3 et un rapport molaire Th/ACA=1 ;
- [0113] -pour la partie f), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à pH=5 et un rapport molaire Th/ACA=1 ;
- [0114] -pour la partie g), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à pH=6 et un rapport molaire Th/ACA=1 ; et
- [0115] -pour la partie h), l'image du matériau traité thermiquement et issu de la solution colloïdale préparée à pH=5 et un rapport molaire Th/ACA=2.
- [0116] L'analyse des résultats issus de ces deux techniques permet de déduire deux types de matériaux schématisés sur la [Fig.18] (en fonction du pH et du rapport (Th/ACA)) et plus spécifiquement :

- [0117] (i) pour les matériaux issus des solutions colloïdales préparées pour un rapport molaire (Th/ACA)=0,25 et quel que soit le pH, le spectre de diffusion des rayons X présente un large pic autour de $q=3 \text{ nm}^{-1}$ indiquant la présence d'une porosité interparticulaire provenant de l'empilement compact des nanoparticules de ThO_2 laissant des interstices quasi-tétraédriques favorisant un remplissage ultérieur par une solution aqueuse ;
- [0118] (ii) pour un rapport molaire (Th/ACA) $\geq 0,5$, le spectre de diffusion des rayons X présente aussi un large pic autour de $q=3 \text{ nm}^{-1}$ et une augmentation de l'intensité diffusée à faible q avec une pente en q^{-4} caractéristique d'une surface lisse ainsi que des pics pour des valeurs élevées de q caractéristiques de la présence d'une structure cristalline de type cfc. Dans ce cas, les matériaux sont composés d'un assemblage de nanoparticules de ThO_2 avec de la porosité interparticulaire et des cristallites de ThO_2 .
- [0119] La distance caractéristique d ($d=2\pi/q$) correspondant au maximum d'intensité du pic à 3 nm^{-1} et relative à une distance moyenne entre les pores, augmente avec le rapport molaire (Th/ACA) de 1,5 nm à 2,5 nm comme attesté par le tableau ci-dessous. De plus, lorsque le rapport molaire (Th/ACA) augmente et/ou le pH diminue, ce même pic devient plus large et moins intense indiquant une perte de structure des pores. Ce phénomène provient de la formation de cristallites ayant une taille plus grande que la taille des nanoparticules. Cette tendance est vérifiée par la taille des cristallites comprise entre 8 et 33 nm déterminée par l'équation de Scherrer à partir de la largeur des pics à hauteur de valeur de q correspondant à la structure fluorite de ThO_2 ((111) à 0,32 nm et (200) à 0,28 nm).
- [0120] Dans le tableau ci-dessous, les échantillons sont indiqués par le formalisme suivant, Th-a-b, a désignant le rapport molaire Th/ACA utilisé lors de la préparation de la solution colloïdale et b le pH.
- [0121] [Tableaux1]

Echantil lon	Th-0,2 5-3	Th-0,2 5-4	Th-0,2 5-5	Th-0,2 5-6	Th-0,5- 3	Th-0,5- 4	Th-0,5- 5	Th-0,5- 6
d (nm)	1,5	1,8	1,8	1,8	2,0	2,3	2,4	2,5
Echantil lon	Th-0,2 5-3	Th-0,2 5-4	Th-0,2 5-5	Th-0,2 5-6	Th-0,5- 3	Th-0,5- 4	Th-0,5- 5	Th-0,5- 6
τ (nm)	-	-	-	-	8,4	9,1	10,3	10,3
Echantil lon	Th-1-3	Th-1-4	Th-1-5	Th-1-6	Th-2-3	Th-2-4	Th-2-5	Th-2-6
τ (nm)	33,3	13,4	20,3	14,1	33,1	33,5	23,3	15,9

- [0122] A partir des données obtenues par SAXS, des mesures de surface spécifique ont pu

être également calculées en utilisant la loi de Porod. Les résultats sont représentés sur la [Fig.19], qui est un graphique illustrant l'évolution de la surface spécifique S (en m^2/g) en fonction du pH.

- [0123] Les valeurs de surface spécifique les plus élevées, entre 450 et 500 m^2/g sont obtenues pour des rapports molaires $(\text{Th}/\text{ACA})=0,25$. Pour les autres conditions d'élaboration des solutions colloïdales, les matériaux qui en sont issus présentent des surfaces spécifiques comprises entre 50 et 170 m^2/g .
- [0124] La porosité présente au sein de ces matériaux est accessible comme le montrent les cartographies du Th et du Hf obtenues par microscopie électronique à balayage couplée à l'EDS après imprégnation de la poudre avec une solution de HfCl_4 .
- [0125] Dans cette troisième phase, il est procédé à la préparation de pastilles d'oxyde mixte et plus particulièrement de pastilles d'oxyde à base de thorium et de néodyme, le néodyme permettant de simuler des actinides au degré d'oxydation (IV).
- [0126] La poudre de base utilisée est une poudre d'oxyde de thorium, dont la préparation est explicitée ci-dessus, la poudre retenue étant celle obtenue à partir de la solution sol-gel réalisée à $\text{pH}=5$ avec un rapport molaire $(\text{Th}/\text{ACA})=0,25$ et dont la surface spécifique est de 455 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.
- [0127] La poudre de base est imprégnée pendant 24 heures avec une solution de nitrate de néodyme $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ à 1M à un $\text{m}/\text{V}=50 \text{ g.cm}^{-3}$ ($\text{S}/\text{V}=10^7 \text{ m}^{-1}$), m/V correspondant au rapport entre la masse de poudre de ThO_2 et le volume de la solution de nitrate de néodyme et S/V correspondant au rapport entre la surface de poudre de ThO_2 et le volume de la solution de nitrate de néodyme. La poudre est ensuite séchée à 80°C pendant 10 heures.
- [0128] La poudre ainsi imprégnée est cartographiée par microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX (cette technique couplée étant symbolisée par l'abréviation MEB-EDX), ce qui confirme la présence de néodyme au sein de la poudre. Le rapport molaire moyen calculé à partir de l'analyse de plusieurs zones au sein de la poudre imprégnée est de $\text{Th}/\text{Nd}=7\pm 3$.
- [0129] La poudre imprégnée et séchée est ensuite mise sous forme de pastille par compression à raison de 11 tonnes pendant 5 minutes, moyennant quoi il résulte une pastille présentant une épaisseur de 3 mm et un diamètre de 5 mm. La pastille ainsi formée est traitée thermiquement avec une rampe de $2^\circ\text{C}/\text{minute}$ jusqu'à 1600°C puis une décroissance naturelle de température jusqu'à température ambiante. La pastille ainsi traitée est analysée par MEB-EDX, ce qui met en évidence un ensemble de grains denses de quelques micromètres, dont l'assemblage génère de la macroporosité.
- [0130] Les cartographies EDX et les analyses EDX réalisées sur une douzaine de zones montrent une distribution homogène du néodyme et du thorium au sein de la pastille et des rapports molaires correspondant exactement à un mélange de ThO_2 et de Nd_2O_3

soit un matériau présentant 8% molaire de Nd_2O_3 mettant en évidence la faible variation du rapport Th/Nd proche de 5 après traitement thermique.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un combustible nucléaire compacté du type oxyde mixte comprenant un premier élément actinide et un deuxième élément chimique différent dudit premier élément actinide, comprenant les étapes suivantes :
- a) une étape de préparation d'une poudre d'oxyde dudit premier élément actinide comprenant les opérations suivantes :
 - i) une opération de préparation d'une solution sol-gel comprenant des colloïdes à base dudit premier élément actinide par mise en contact d'un nitrate dudit premier élément actinide avec au moins un acide aminé, la mise en contact s'effectuant à un pH allant de 3 à 6 ;
 - ii) une opération de lyophilisation de ladite solution obtenue en i), moyennant quoi il résulte une pâte ;
 - iii) une opération de traitement thermique de ladite pâte obtenue en ii) à une température efficace pour former ladite poudre d'oxyde dudit premier élément actinide ;
 - b) une étape d'imprégnation de ladite poudre par une solution comprenant ledit deuxième élément chimique ;
 - c) une étape de mise en forme pour former un objet compacté ;
 - d) une étape de traitement thermique dudit objet compacté, moyennant quoi il résulte le combustible nucléaire compacté.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel la poudre d'oxyde dudit premier élément actinide est une poudre d'oxyde de thorium ThO_2 .
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le nitrate dudit premier élément actinide est du nitrate de thorium.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 3, dans lequel, lorsque le nitrate dudit premier élément actinide est du nitrate de thorium, le nitrate de thorium est du nitrate de thorium pentahydraté ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'acide aminé est un acide aminé linéaire comprenant de 2 à 6 atomes de carbone.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'acide aminé est l'acide 6-aminocaproïque.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le pH est obtenu par ajout d'une base.
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication 7, dans lequel la base est de l'ammoniaque.

- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'opération de mise en contact s'effectue sous agitation.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, lorsque le nitrate dudit premier élément actinide est du nitrate de thorium et l'acide aminé est de l'acide 6-aminocaproïque, le rapport molaire entre le thorium et l'acide 6-aminocaproïque va de 0,25 à 2.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'opération de traitement thermique consiste à chauffer la pâte à une température efficace pour éliminer la partie organique.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'opération de traitement thermique est réalisée sous air.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit deuxième élément chimique est un élément actinide, un élément lanthanide ou un élément métallique de transition.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution comprenant ledit deuxième élément chimique est une solution aqueuse comprenant un sel dudit deuxième élément chimique.
- [Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de mise en forme consiste à placer la pâte préalablement obtenue dans un moule et à la soumettre à un compactage en appliquant une pression pendant une durée suffisante pour obtenir la forme souhaitée en termes de dimensions.
- [Revendication 16] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de traitement thermique consiste à chauffer l'objet compacté à une température efficace pour éliminer le ou les solvants présent(s) dans la solution comprenant ledit deuxième élément chimique.
- [Revendication 17] Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'étape de traitement thermique est mise en œuvre sous air de sorte à former un oxyde dudit deuxième élément chimique.

[Fig. 1]

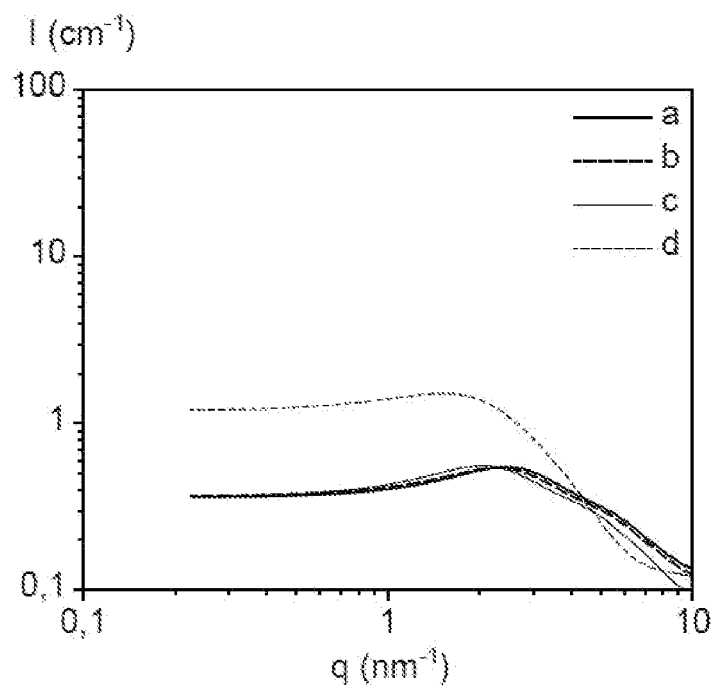


FIG. 1

[Fig. 2]

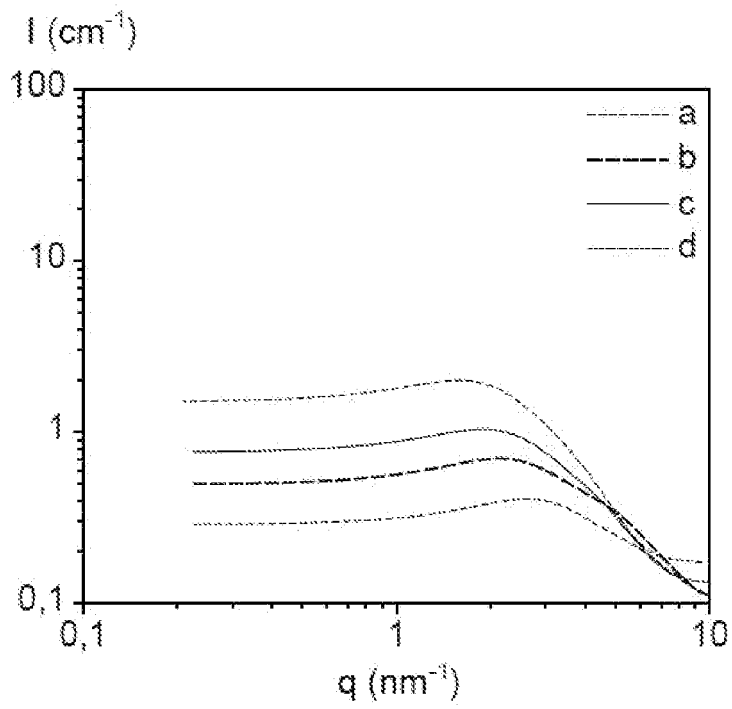


FIG. 2

[Fig. 3]

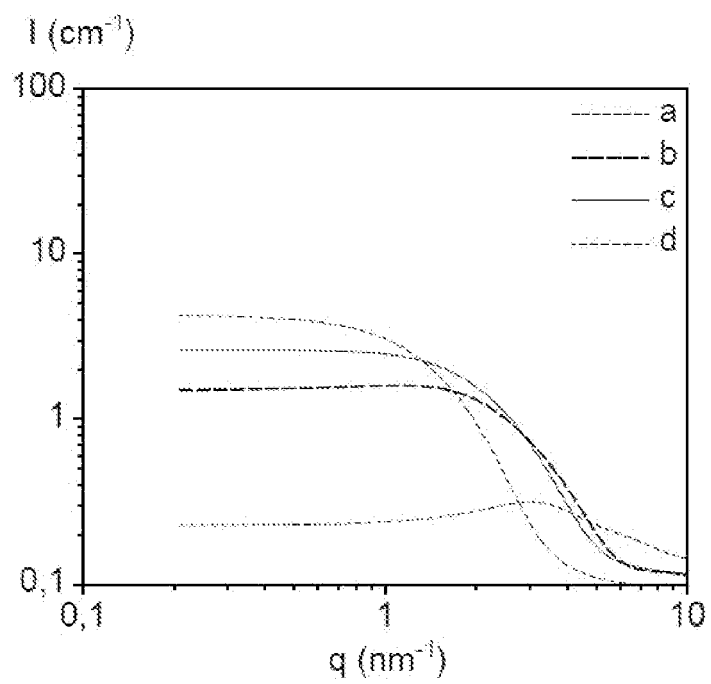


FIG. 3

[Fig. 4]

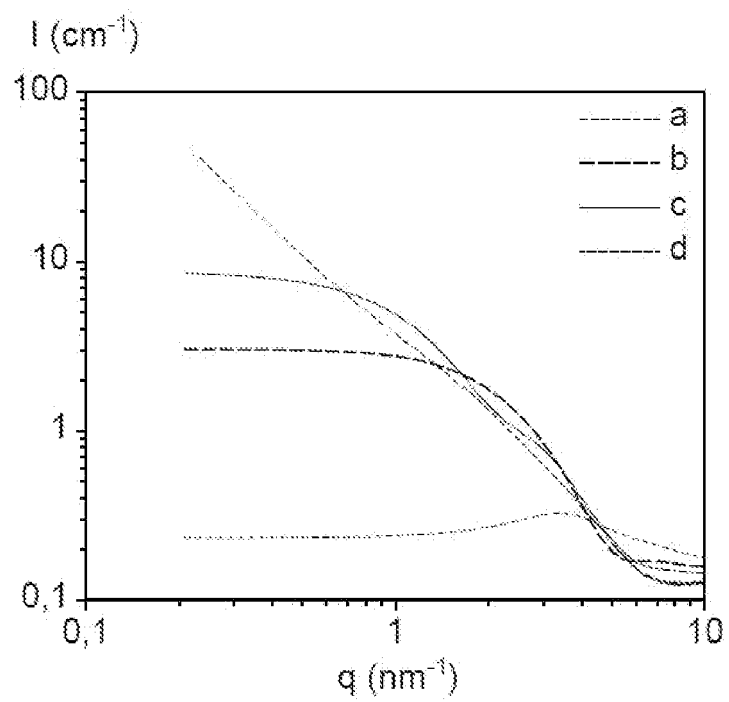


FIG. 4

[Fig. 5]

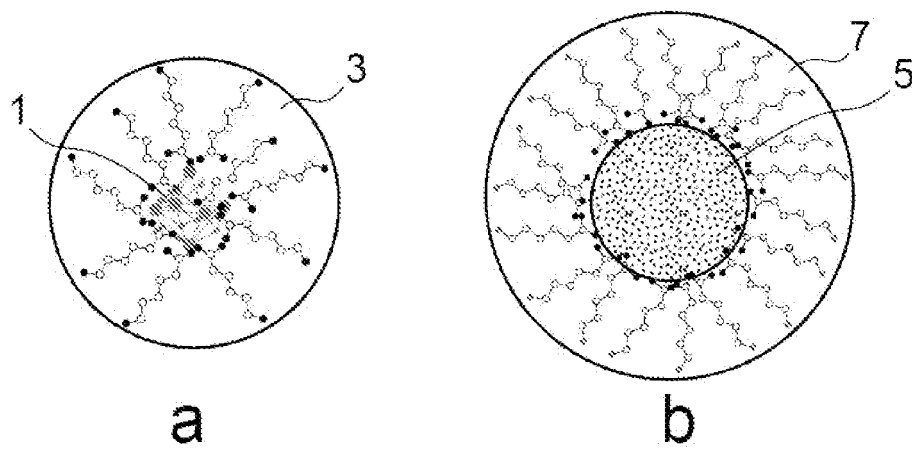


FIG. 5

[Fig. 6]

Th/ACA

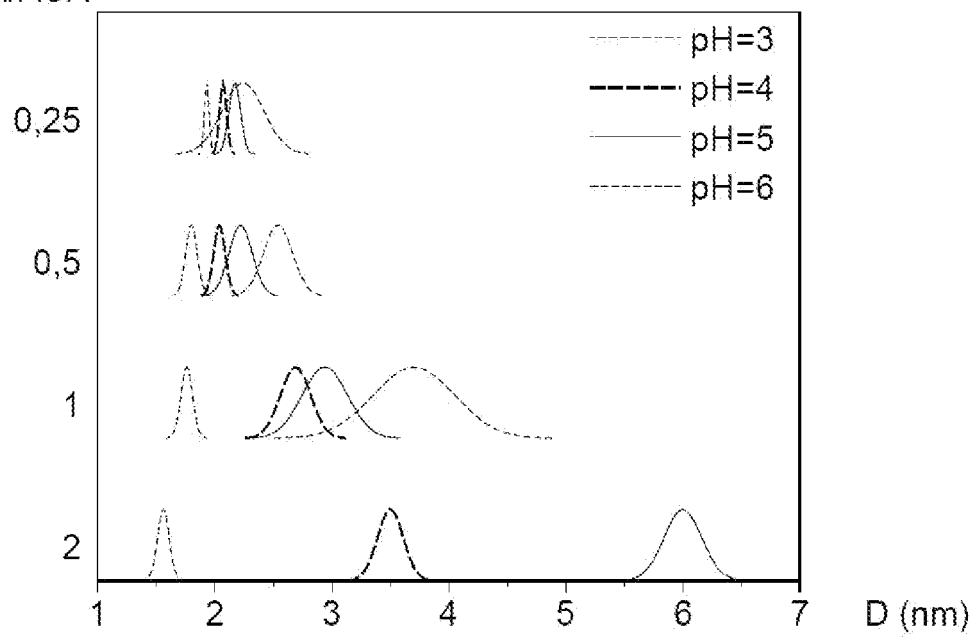


FIG. 6

[Fig. 7]

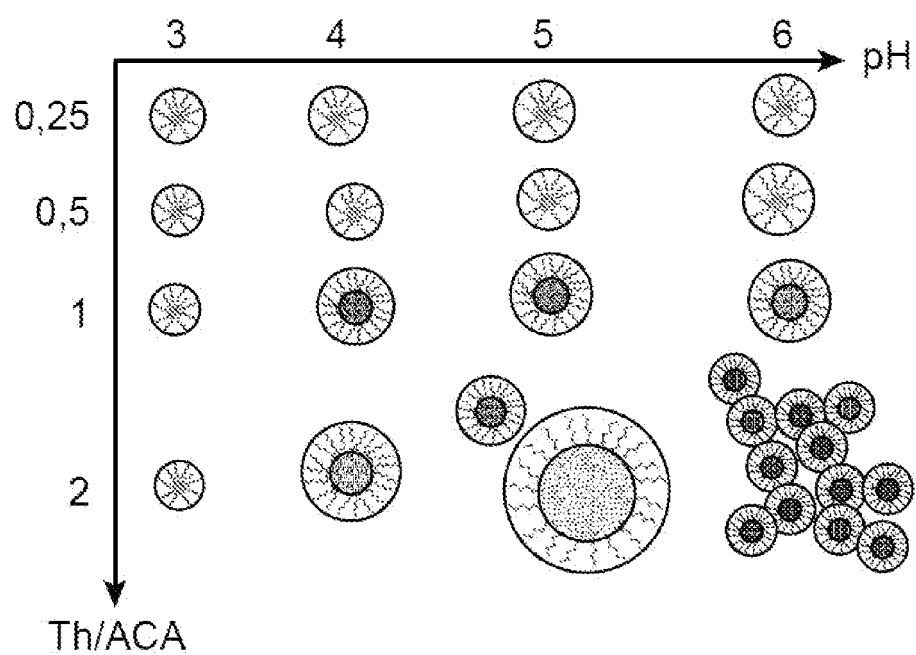


FIG. 7

[Fig. 8]

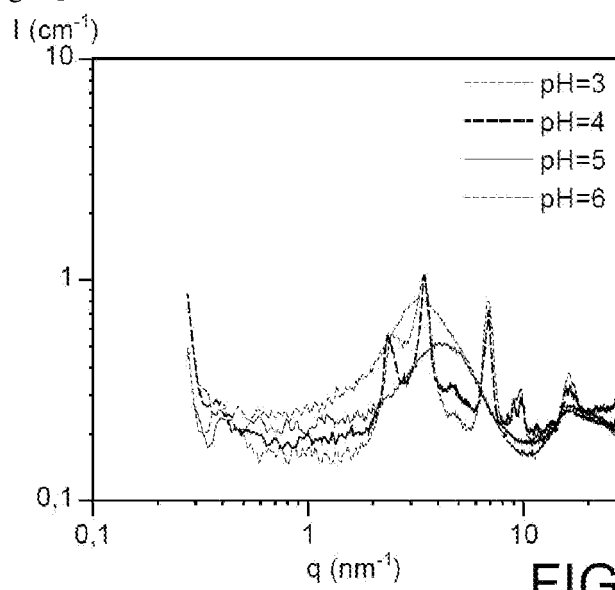


FIG. 8

[Fig. 9]

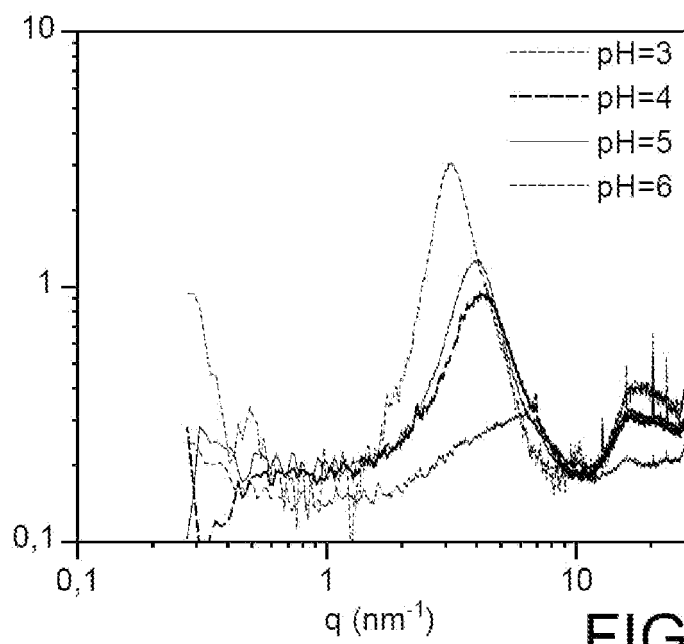


FIG. 9

[Fig. 10]

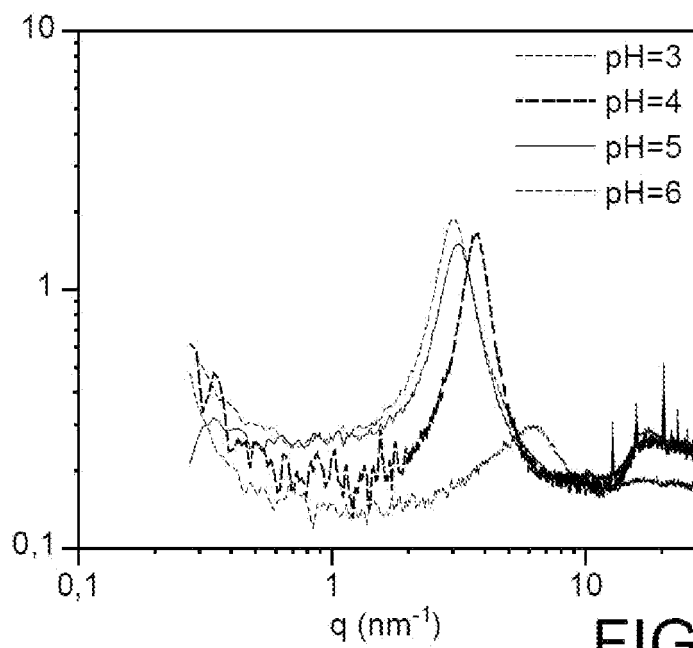


FIG. 10

[Fig. 11]

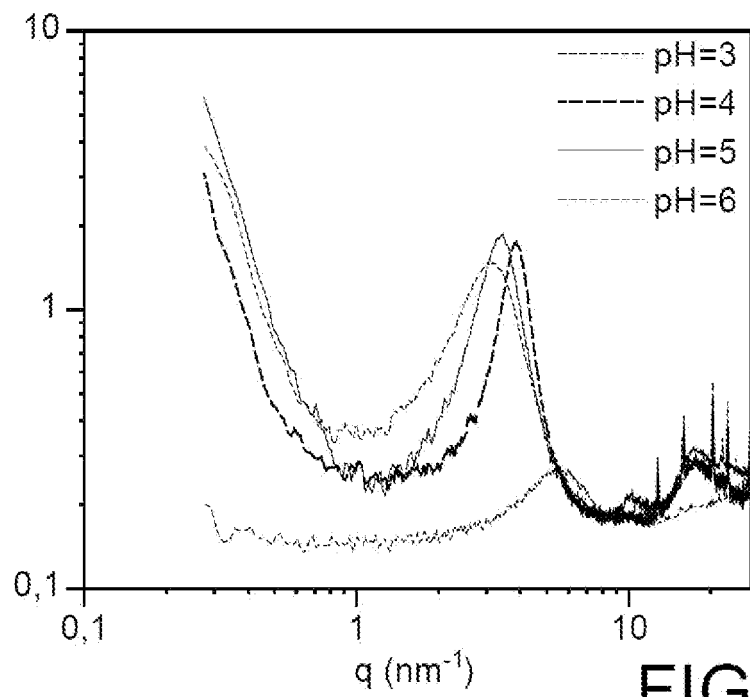


FIG. 11

[Fig. 12]

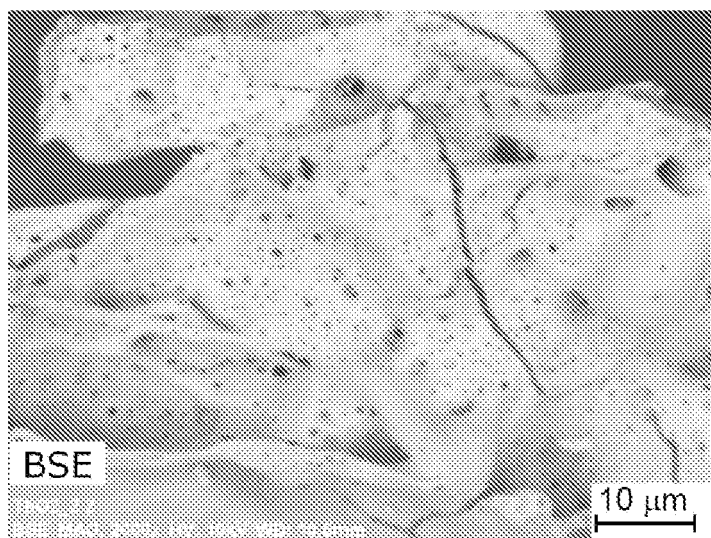


FIG. 12

[Fig. 13]

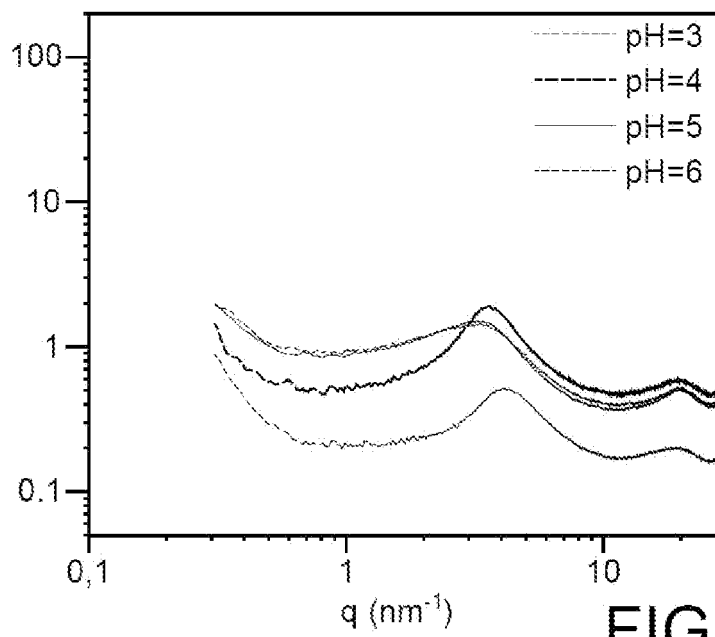


FIG. 13

[Fig. 14]

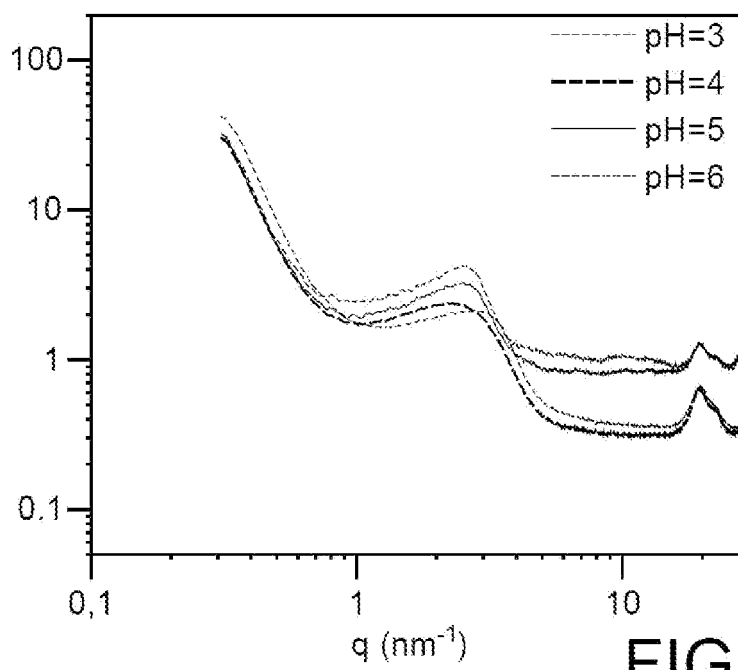


FIG. 14

[Fig. 15]

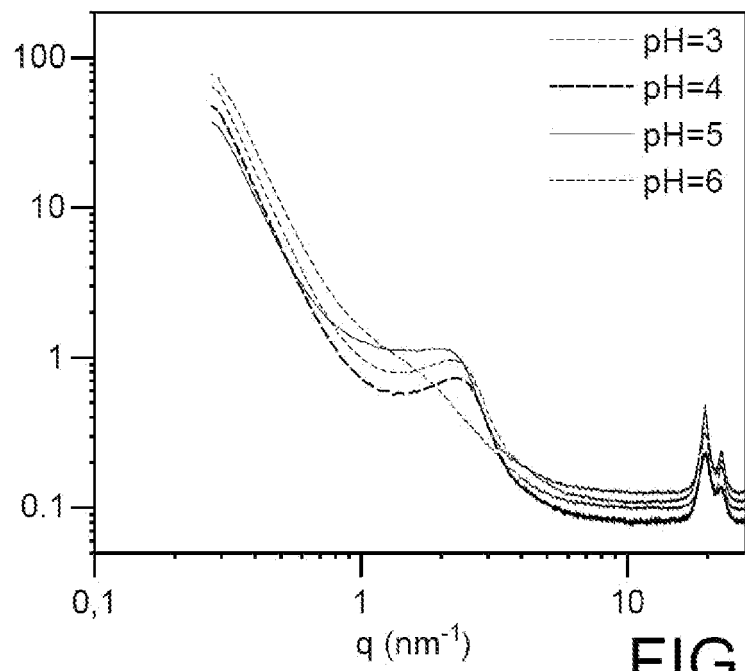


FIG. 15

[Fig. 16]

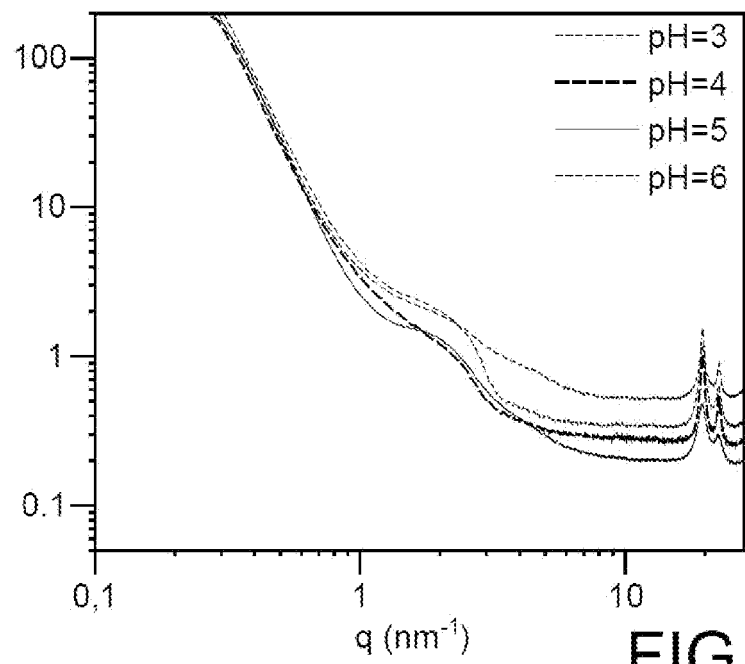


FIG. 16

[Fig. 17]

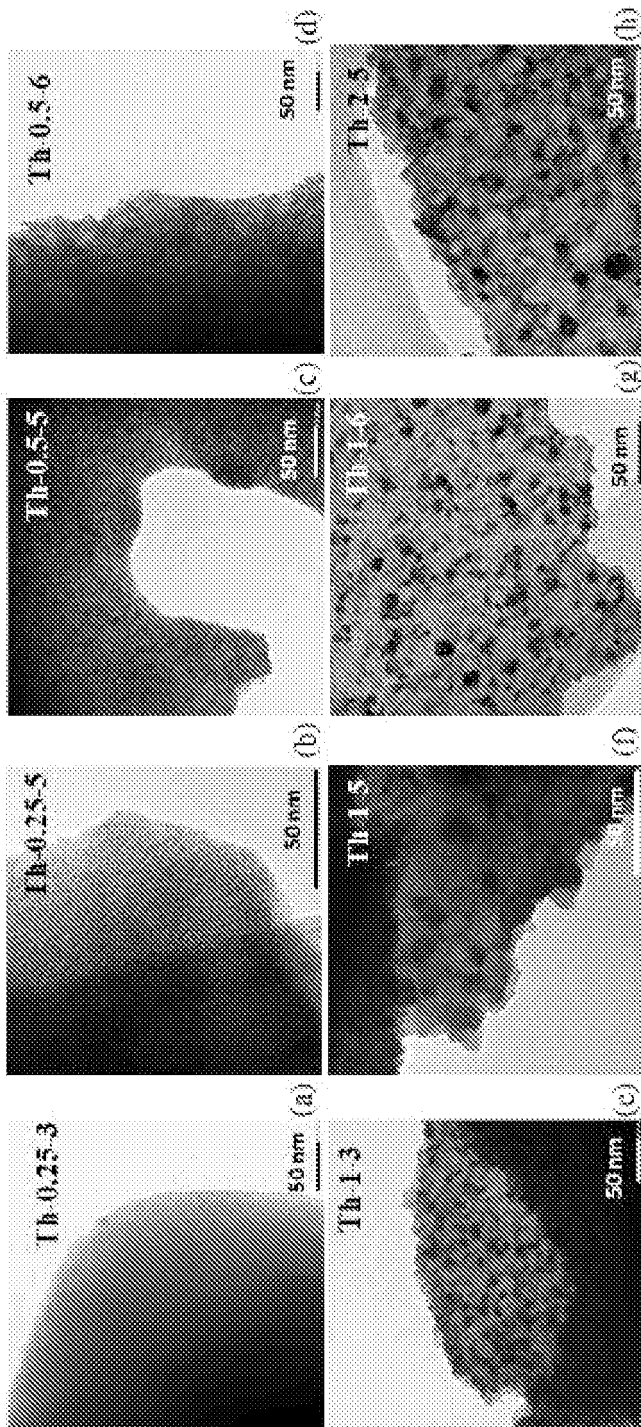


FIG. 17

[Fig. 18]

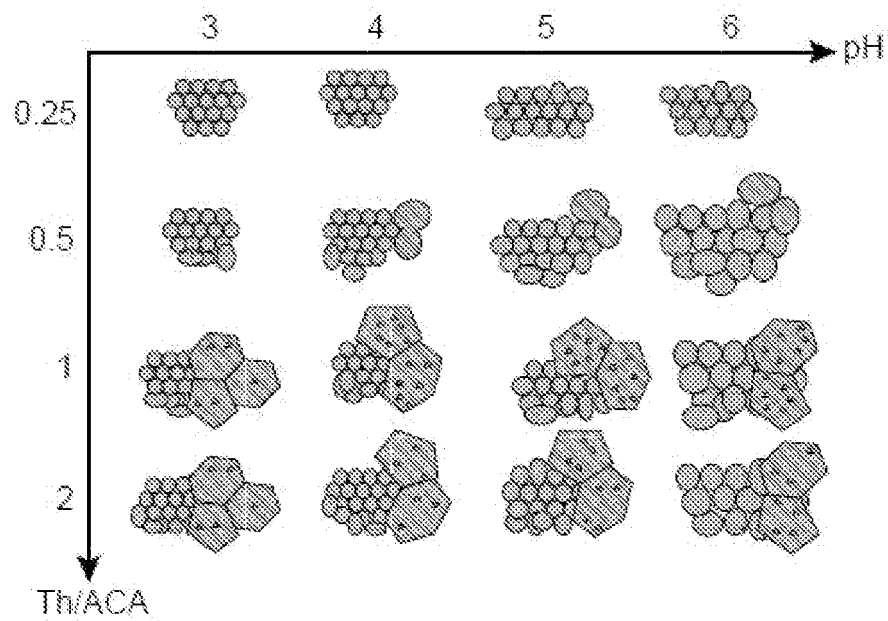


FIG. 18

[Fig. 19]

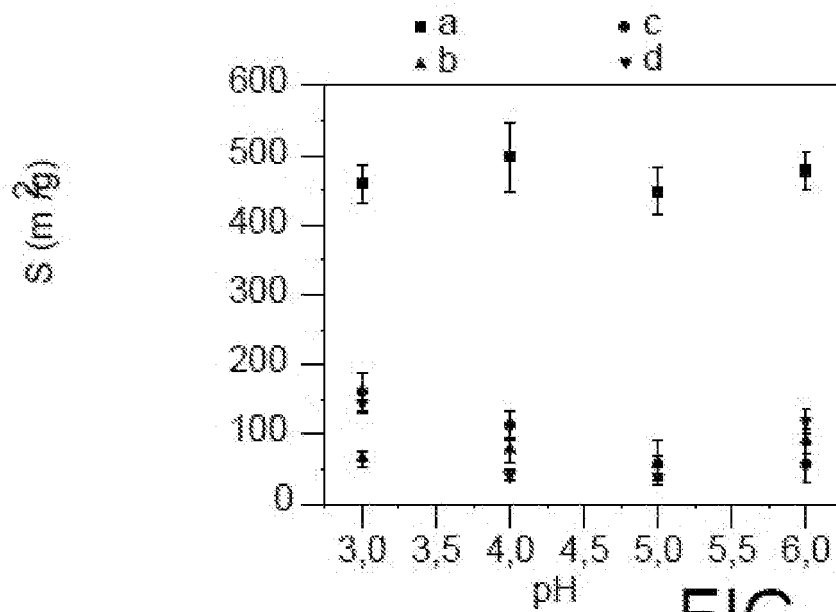


FIG. 19

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

GB 1 159 520 A (GRACE W R & CO [US])
30 juillet 1969 (1969-07-30)

US 3 320 177 A (HALVA CARROLL J)
16 mai 1967 (1967-05-16)

WO 2006/111650 A1 (RHODIA CHIMIE SA [FR];
CHANE-CHING JEAN-YVES [FR])
26 octobre 2006 (2006-10-26)

SOOD D D: "The role sol-gel process for
nuclear fuels-an overview",
JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY,
KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO,
vol. 59, no. 3,
7 juillet 2010 (2010-07-07), pages
404-416, XP019944273,
ISSN: 1573-4846, DOI:
10.1007/S10971-010-2273-Y

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT