

Synthèse et caractérisation structurale des complexes à base de ligand peroxyde de plutonium

N. Hibert, M. Rivenet, O. Tougait, B. Arab-Chapelet, L. Venault

▶ **To cite this version:**

N. Hibert, M. Rivenet, O. Tougait, B. Arab-Chapelet, L. Venault. Synthèse et caractérisation structurale des complexes à base de ligand peroxyde de plutonium. 18èes Journées Scientifiques de Marcoule (JSM -2018), Jun 2018, Bagnols Sur Cèze, France. cea-02338621

HAL Id: cea-02338621

https://cea.hal.science/cea-02338621

Submitted on 21 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Synthèse et caractérisation structurale de complexes à base de ligand peroxyde de plutonium

Nicolas HIBERT [1,2], Murielle RIVENET [1], Olivier TOUGAIT [1], Bénédicte ARAB-CHAPELET [2], Laurent VENAULT [2]

[1] Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000, Lille

[2] CEA DEN/ DMRC / SFMA / LPCA , Laboratoire d'étude Procédé pour la Conversion d'Actinides – Bat 399, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze.

Protocole de précipitation

Montage



Réacteur double-enveloppe thermostaté avec agitateur magnétique et fritté

Conditions de synthèse

[Pu(IV)] = 0,053 à 2 M

[H_2O_2] = 3 M à 9,8 M

$\frac{H_2O_2}{Pu(IV)}$ = 48 à 53

[HNO_3] = 3 M à 4,3 M

T = 10 ° C

Agitation : 350 à 720 RPM

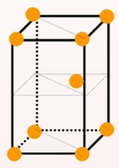
Lavage : eau/éthanol (50/50)

Rendement : 90 à 99 %

Objectif de synthèse

Sel de peroxo-nitrate de Pu :

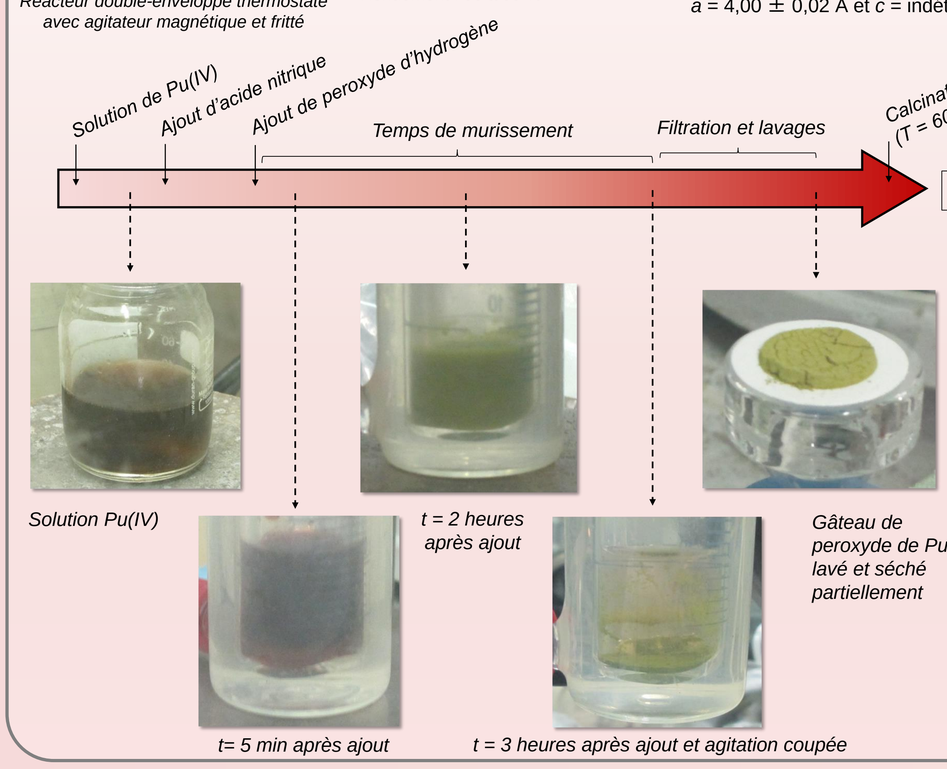
$Pu_2^{4+}(O^-O^-)_{3,33 \pm 0,11}(NO_3^-)_{1,34 \pm 0,22}$



Symétrie hexagonal

Motif élémentaire inconnu

Paramètres de maille :
a = 4,00 ± 0,02 Å et *c* = indéterminé [1]



Contexte de l'étude

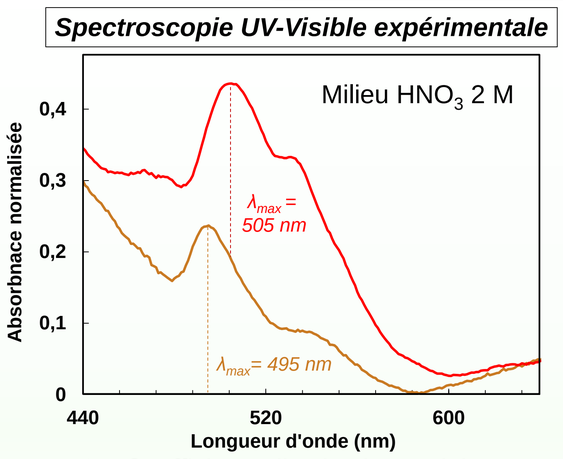
Dans le cadre de la transition technologique des réacteurs GEN III aux réacteurs GEN IV, la voie de conversion du plutonium par peroxyde d'hydrogène représente une alternative intéressante à la voie oxalique actuelle. La voie peroxyde permet une gestion simplifiée des effluents, l'absence de carbone résiduel dans les oxydes et une prise en charge des actinides U et Pu sans ajustement valenciel. De plus, bénéficiant du retour d'expérience industriel de la conversion de l'uranium par voie peroxyde, la co-conversion (U,Pu) par voie peroxyde représenterait un procédé innovant répondant au cahier des charges des combustibles de génération IV de type RNR.

Cependant, le développement d'un tel procédé de co-conversion repose sur la maitrise de la conversion du plutonium qui est conditionnée par une connaissance complète et approfondie du système peroxyde-plutonium dont la chimie en solution, la chimie de coordination ainsi que la stabilité des espèces formées restent très peu documentées dans la littérature. L'objectif de cette étude est donc d'acquérir des informations physico-chimiques sur les complexes de peroxyde de plutonium existants en solution et en phase solide mais aussi d'évaluer l'impact de la radiolyse sur la structure des sels de peroxyde de plutonium.

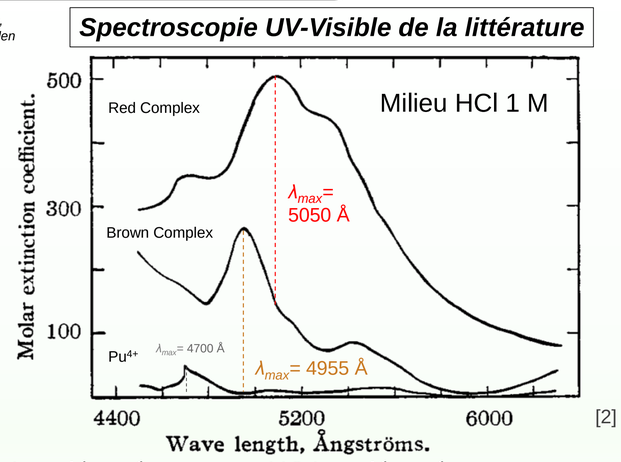
Etudes des complexes solubles

Spectroscopie UV-Visible expérimentale

Mireille Guigue, Jackie Vermeulen



Spectroscopie UV-Visible de la littérature



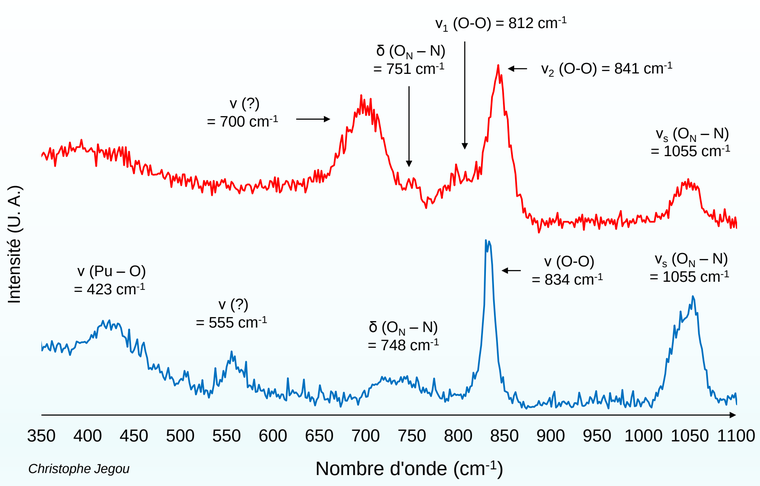
[2]

➢ *Coefficients d'extinction molaires : ε_{marron} =112 L.mol^{-1}.cm^{-1} et ε_{rouge} = 118 L.mol^{-1}.cm^{-1}*

Précurseur d'oxyde, peroxyde de Pu

Spectroscopie Raman

Christelle Tamain

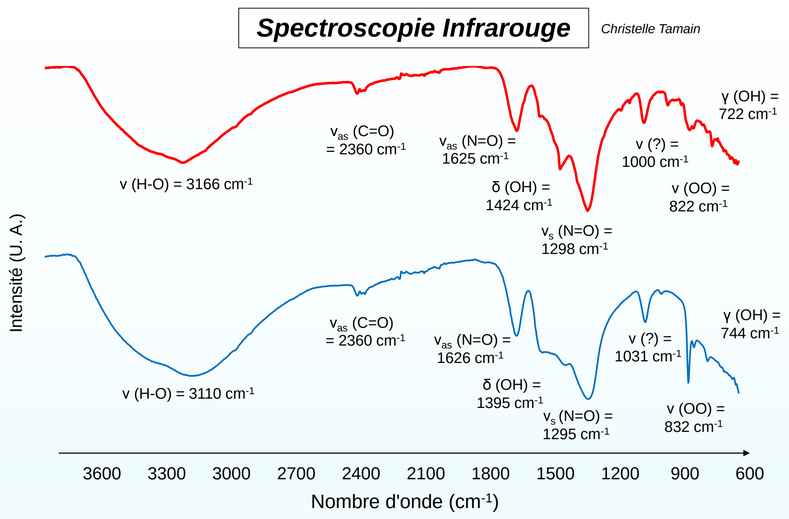


Christophe Jegou

➢ *Identification des groupements chimiques peroxyde et nitrate*

Spectroscopie Infrarouge

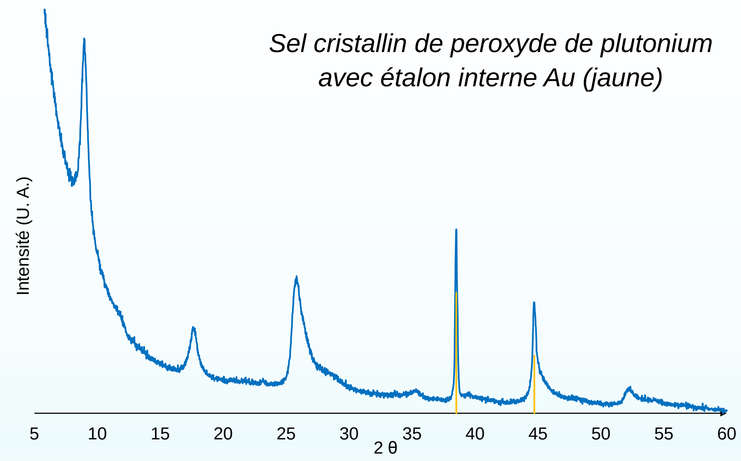
Christelle Tamain



➢ *Confirmation des groupements chimiques peroxyde et nitrate*

Diagramme de diffraction X

Alexis Joly, Romain Vauchy, Christophe Valot



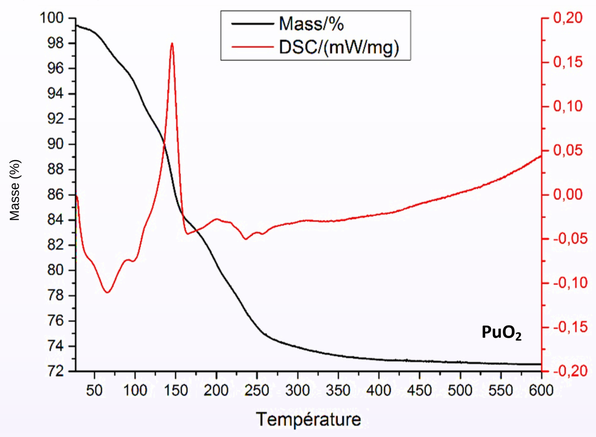
➢ *En cours d'indexation, aucune donnée comparable dans la littérature.*

Traitement thermique, oxyde de Pu

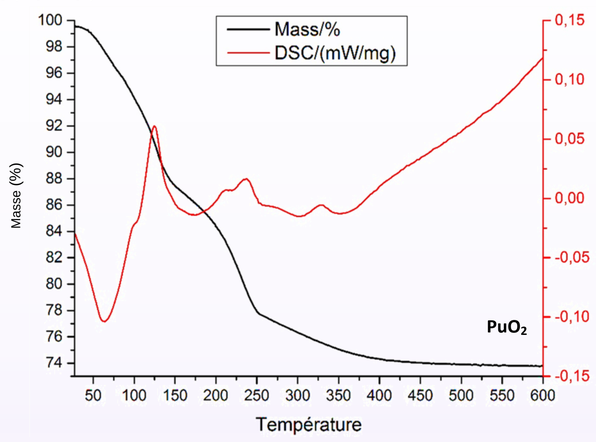
Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielle

Julie Hennuyer, Virginie Brethenoux

$Pu_2(OO)_{3,43}(NO_3)_{1,11}$. 3,41 H_2O



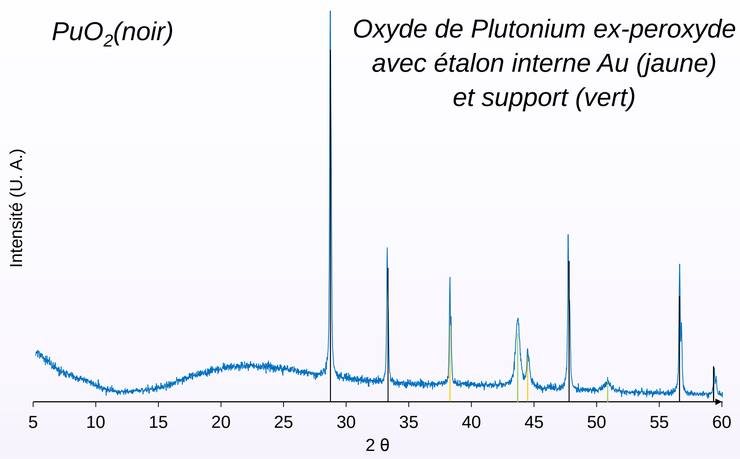
$Pu_2(OO)_{3,30}(NO_3)_{1,39}$. 2,45 H_2O



➢ *Formules chimiques calculées électriquement neutres et cohérentes avec les résultats de la littérature [2].*

Diagramme de diffraction X

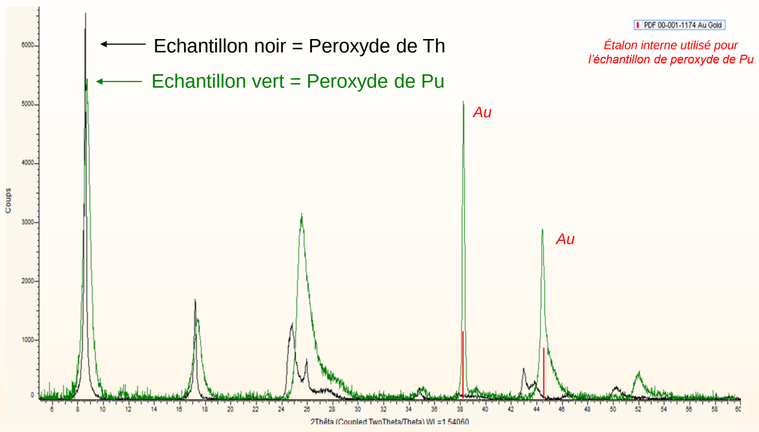
Julie Hennuyer, Virginie Brethenoux



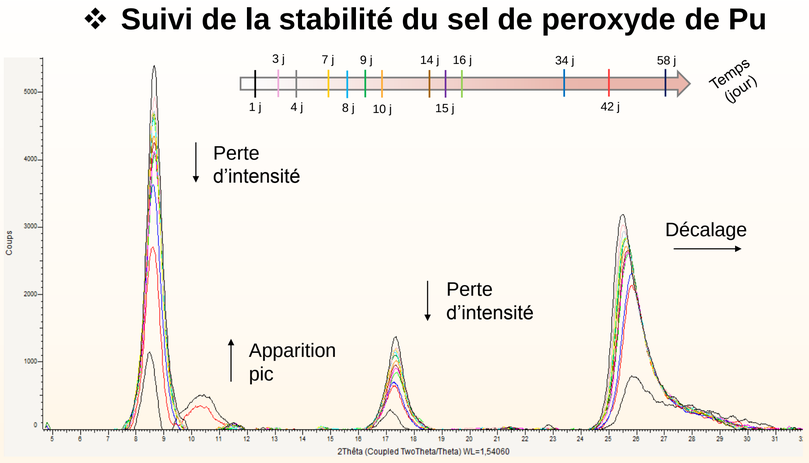
➢ *Après calcination, le peroxide de Pu devient un oxyde de Pu*

Perspectives

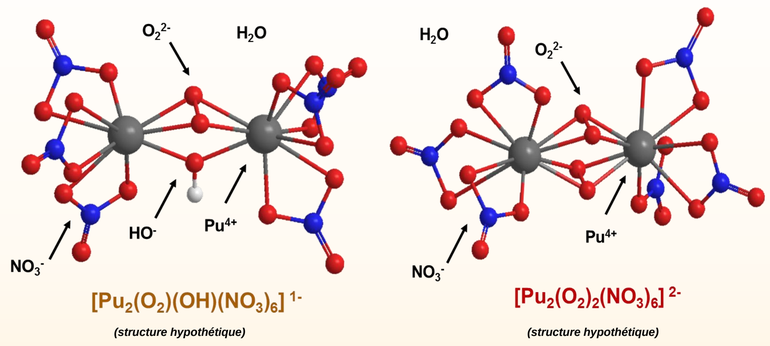
❖ Caractérisation du sel cristallin de peroxyde de An(IV)



❖ Suivi de la stabilité du sel de peroxyde de Pu



❖ Précipitation des complexes solubles de peroxyde de plutonium



Construites à partir de la littérature [3] et [4]

❖ Caractérisation de l'oxyde de plutonium ex-peroxyde

❖ Etude des systèmes U(VI)/Th(IV) et U(VI)/Pu(IV)

Références : [1] Leary,J. ; Los Alamos. Science Lab., Univ. Cali., 39,1954 [2] Connick, R. E.; Chem. Lab. Univ. Cali., **71,** 1534-1542,1949 [3] Sweet, L. E. *et al.*; *Inorg. Chem.*, **56**, 791-801, 2017 [4] Runde, W. et al.; Royal. *Soc. Of Chem.*,1728-1729, 2007

Journées Scientifiques de Marcoule _ 27 - 28 Juin 2018

Designed by Martin Leblanc

www.cea.fr