

# Influence de paramètres physico-chimiques sur la cristallisation d'oxalates de lanthanides et d'actinides, précurseurs d'oxydes : orientation des microstructures

Nom, Prénom : Anne-Lise VITART  
Responsable CEA : Bénédicte ARAB-CHAPELET / Stéphane GRANDJEAN  
Directeur universitaire : Francis ABRAHAM  
Laboratoire d'accueil : LCAR  
Date de début de thèse : 3 octobre 2011

Contrat : CFR  
Organisme co-financier : -  
Université d'inscription : Université Lille 1  
Ecole doctorale : SMRE UMR 8181  
Master : ENSCL

---

## **I. Introduction**

La précipitation d'actinides en solution au sein de précurseurs à base de ligands oxalate, dont le traitement en température permet l'obtention d'oxydes, est l'une des voies envisagées pour le recyclage des actinides dans le cadre des systèmes nucléaires du futur. Une compréhension approfondie de l'influence des paramètres physico-chimiques de la précipitation, tels que la température ou la présence d'additifs dans le milieu, est essentielle. Elle permet en effet de contrôler puis d'orienter les caractéristiques morphologiques et structurales du précurseur oxalate et ainsi de moduler les caractéristiques de l'oxyde final produit après traitement thermique.

L'étude présentée se focalise uniquement sur l'influence d'un polyol, le glycérol (1,2,3-propanetriol), et d'un phosphonate, le NTMP (acide nitrilotriméthylphosphonate), sur la précipitation de l'oxalate de plutonium (III). Le système est simulé, dans un premier temps, par l'oxalate de néodyme, ce lanthanide présentant des propriétés chimiques voisines de celles du plutonium (III).

## **II. Mode opératoire de référence**

Dans les conditions de précipitation de référence telles que choisies pour l'étude, un oxalate de formule  $M_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6 \cdot 4H_2O$  ( $M=Nd, Pu$ ) cristallisant dans un système monoclinique  $P2_1/c$ , sous forme de baguettes d'environ 8  $\mu m$  de long, est obtenu [OLL69,RUN09] (figure 1). Ces conditions correspondent à l'addition simultanée des réactifs (nitrate de Nd ou Pu et acide oxalique), dans un bécher thermostaté à 20 °C contenant un excès oxalique en solution nitrique. Dans le cas du plutonium, la solution nitrique de Pu(III) est obtenue par réduction du Pu(IV), à chaud, par un excès d'ions hydrazinium. Après mûrissement, le précipité est filtré sous vide et séché à l'air.

## **III. Influence d'additifs**

### **1. Effets du glycérol**

L'ajout de glycérol dans le milieu de précipitation, en proportions volumiques variables (10, 50 et 90 %) et à différentes températures (5, 20 et 35 °C), impacte la structure cristalline de l'oxalate de néodyme et sa morphologie. A 5 °C, il permet notamment la précipitation d'une phase secondaire  $Nd_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6 \cdot 12H_2O$  [CAM03] de structure rhomboédrique, de groupe d'espace R-3, et de morphologie de type plaquettes hexagonales. Pour des quantités de glycérol plus importantes, à 20 °C, son insertion au sein de la structure cristalline engendre des déformations

structurales de la phase de référence  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6,4\text{H}_2\text{O}$ , et mène à des particules de faciès parallélépipédique (figure 1). La transposition au système d'intérêt à base de Pu aboutit à des résultats globalement similaires. Cependant, à basse température, une phase inconnue de système triclinique précipite, et non l'oxalate de structure rhomboédrique.

## 2. Effets du NTMP

L'ajout de NTMP à la solution de cation métallique conduit, quant à lui, à la formation d'agglomérats sphériques, que ce soit avec le néodyme ou avec le plutonium (figure 1). Ces agglomérats sont constitués, dans le cas du néodyme, d'un mélange d'oxalate de référence  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6,4\text{H}_2\text{O}$  et de l'hydrate  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6,12\text{H}_2\text{O}$  alors qu'avec le plutonium, une phase inconnue, de système triclinique, précipite conjointement à l'oxalate de référence  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6,4\text{H}_2\text{O}$ .

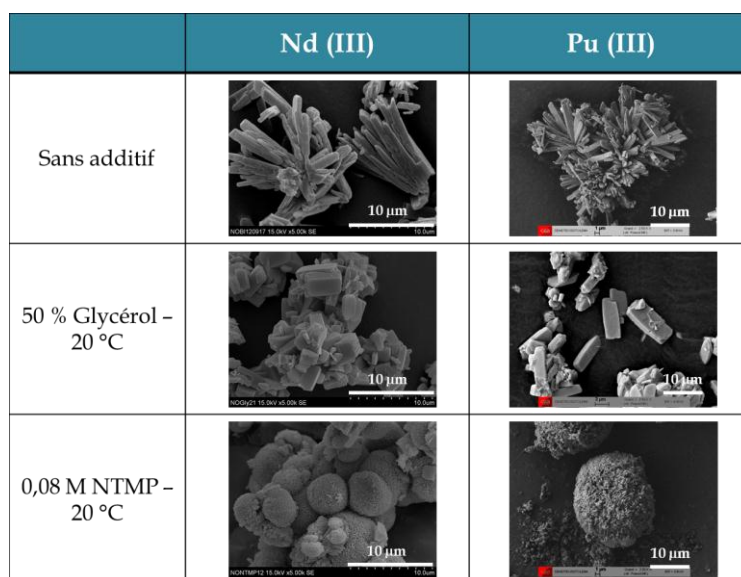


Figure 1 : Morphologie de l'oxalate de néodyme et de l'oxalate de plutonium en présence de glycérol et de NTMP

## IV. Conclusions - Perspectives

L'étude de l'influence du glycérol et du NTMP sur la précipitation de l'oxalate de néodyme (III) a permis de modifier la structure et la microstructure de ce dernier. L'adaptation de ces essais à l'oxalate de plutonium (III) a montré que les effets des additifs sur la microstructure étaient transposables au système d'intérêt, bien que ceux sur la structure cristalline ne soient pas identiques. En effet, si, avec le néodyme, un oxalate  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6,12\text{H}_2\text{O}$ , de système rhomboédrique, est dans certains cas précipité, dans le cas du plutonium, un oxalate de structure et de composition inconnues sont obtenus. Ces divergences pourraient être dues à la présence d'hydrazinium, qui entrerait dans la composition de la phase inconnue.

Les oxydes résultant de la calcination des oxalates conservent ces morphologies originales et présentent, par conséquent, des surfaces spécifiques différentes.

### Références

[CAM03] M. Camara, C. Daignebonne, K. Boubekour, T. Roisnel, Y. Gérault, C. Baux, F. Le Dret, O. Guillou, *C. R. Chimie*, **2003**, 6, 405-41

[OLL69] W. Ollendorff, F. Weigel, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1969**, 5, 263-269

[RUN09] W. Runde, L.F. Brodnax, G. Goff, A.C. Bean, B.L. Scot, *Inorganic Chemistry*, **2009**, 48, 5967-5972