



**HAL**  
open science

## 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. 18<sup>èmes</sup> 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.

## Protocole de précipitation

## Montage



Réacteur double-enveloppe thermostaté avec agitateur magnétique et fritté

## Conditions de synthèse

[Pu(IV)] = 0,053 à 2 M

[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3 M à 9,8 M[HNO<sub>3</sub>] = 3 M à 4,3 M

T = 10 ° C

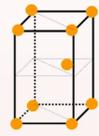
Agitation : 350 à 720 RPM

Lavage : eau/éthanol (50/50)

Rendement : 90 à 99 %

## Objectif de synthèse

Sel de peroxy-nitrate de Pu :

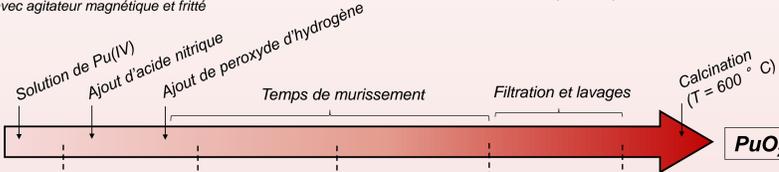
 $\text{Pu}_2^{4+}(\text{O}^{2-})_{3,33} \pm 0,11(\text{NO}_3)_{1,34} \pm 0,22$ 

Symétrie hexagonale

Motif élémentaire inconnu

Paramètres de maille :

a = 4,00 ± 0,02 Å et c = indéterminé [1]



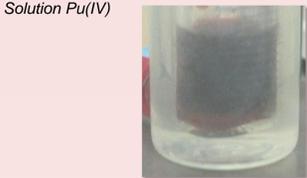
Solution Pu(IV)



t = 2 heures après ajout



Gâteau de peroxyde de Pu lavé et séché partiellement



t = 5 min après ajout



t = 3 heures après ajout et agitation coupée

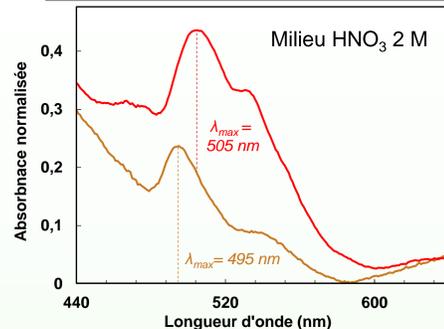
## Contexte de l'étude

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 maîtrise 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'acquies 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.

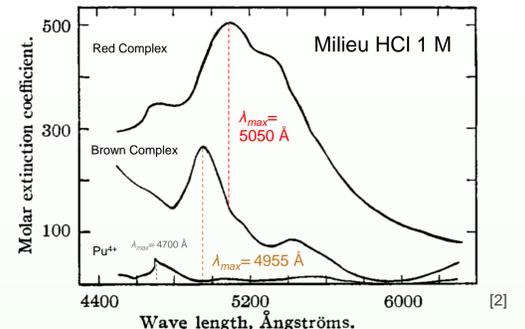
## Etudes des complexes solubles

## Spectroscopie UV-Visible expérimentale



Mireille Guigue, Jackie Vermeulen

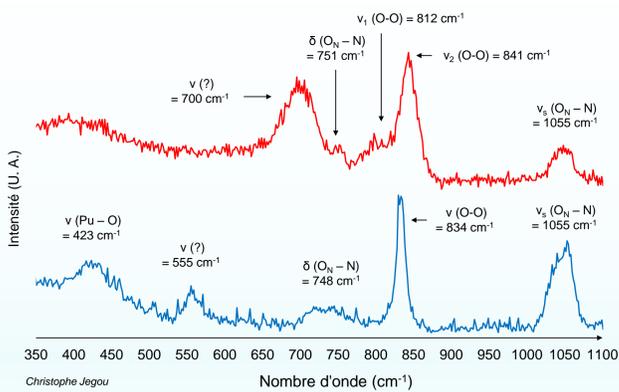
## Spectroscopie UV-Visible de la littérature

Coefficients d'extinction molaires :  $\epsilon_{\text{marron}} = 112 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  et  $\epsilon_{\text{rouge}} = 118 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 

## Précurseur d'oxyde, peroxyde de Pu

## Spectroscopie Raman

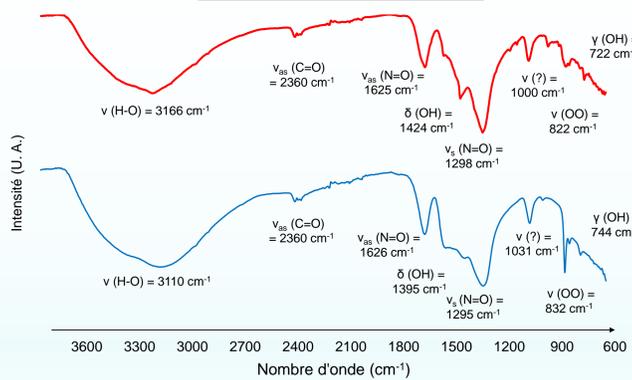
Christelle Tamin



Identification des groupements chimiques peroxyde et nitrate

## Spectroscopie Infrarouge

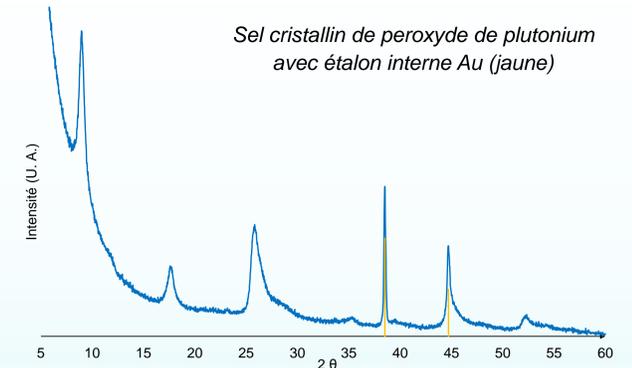
Christelle Tamin



Confirmation des groupements chimiques peroxyde et nitrate

## Diagramme de diffraction X

Alexis Joly, Romain Vauchy, Christophe Valot

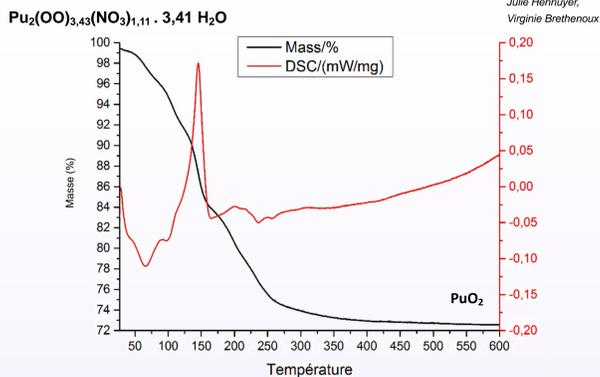


Sel cristallin de peroxyde de plutonium avec étalon interne Au (jaune)

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

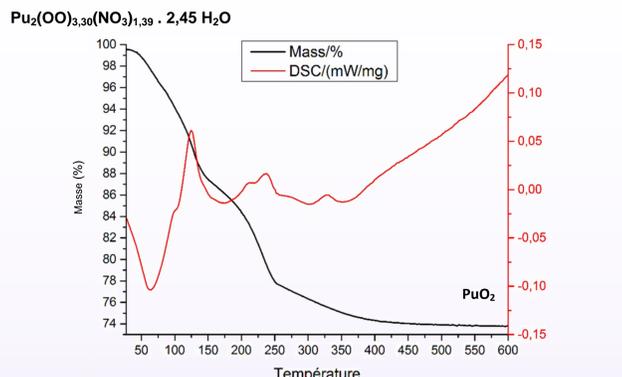
## Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielle

Julie Hennuyer, Virginie Brethenoux



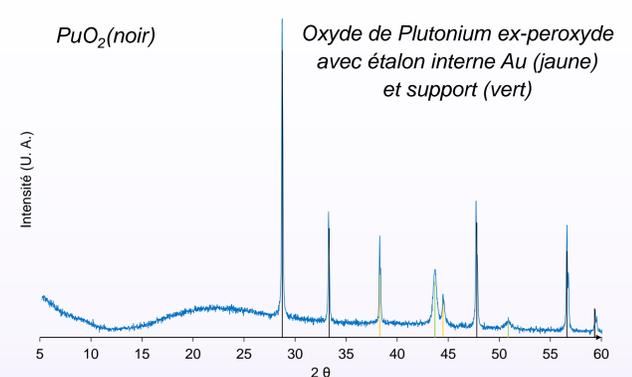
Formules chimiques calculées électriquement neutres et cohérentes avec les résultats de la littérature [2].

## Traitement thermique, oxyde de Pu



## Diagramme de diffraction X

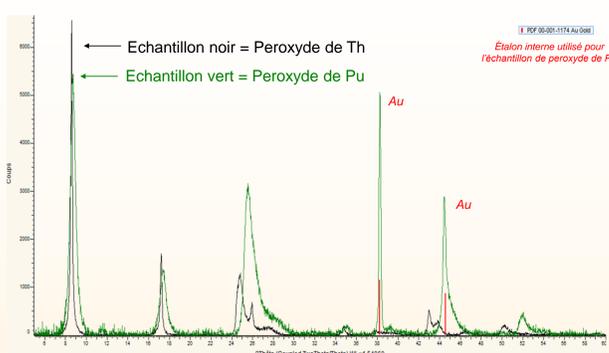
Julie Hennuyer, Virginie Brethenoux



Après calcination, le peroxyde de Pu devient un oxyde de Pu

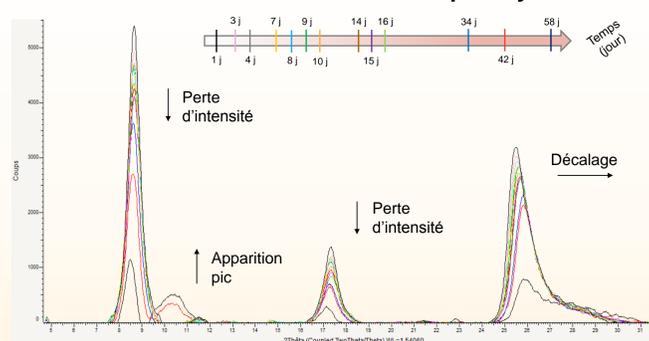
## Perspectives

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



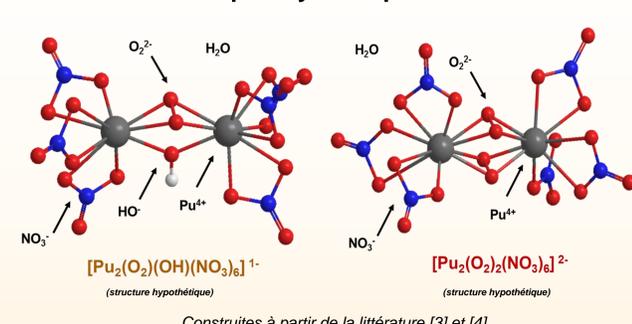
## ❖ Caractérisation de l'oxyde de plutonium ex-peroxyde

## ❖ Suivi de la stabilité du sel de peroxyde de Pu



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

## ❖ Précipitation des complexes solubles de peroxyde de plutonium



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