

Congrès Jeunes Chercheurs 2009



Etude de la précipitation et de la dissolution des hydroxydes/oxydes de lanthanides et de leur cinétique de germination/croissance par microbalance

Sandrine JAKAB, CEA, DEN, MAR, DRCP, SCPS, LCA

Laboratoire de Chimie des Actinides

Début de thèse : le 16 octobre 2006



Plan de l'exposé



- **Introduction** : Contexte et objectifs, moyens utilisés
- **Elaboration de couches minces d'hydroxydes / oxydes de lanthanides par voie électrochimique (Nd)**
 - Principe de la méthode
 - Description du montage
 - Optimisation des paramètres de la précipitation (concentration, potentiel imposé, pH, morphologie)
 - Traitement thermique
- **Etude de la dissolution de couches minces d'oxyde par microbalance, après recuit du dépôt d'hydroxyde (Ce)**
 - Mise en œuvre d'un nouveau résonateur résistant aux hautes températures
 - Résultat de la dissolution de CeO_2 par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$
- **Conclusions et perspectives**

Contexte de l'étude

➤ **Cadre de l'étude** : Recherche sur le cycle du combustible

Systèmes de Gen (III&IV) = Etude complémentaire de la dissolution de la matrice pluri-actinides après irradiation pour s'assurer de la congruence de la dissolution

➤ **But** : Réaliser des couches minces « modèles » d'oxydes mixtes d'actinides et étudier leur comportement à la dissolution.

➤ **Microbalance à quartz** : Matériel piézoélectrique permettant la mesure des variations de masse Δm sur une électrode de quartz.

$$\Delta f = -K \times \Delta m$$

❑ **Travail en deux étapes**

Sel de lanthanide



Hydroxyde de lanthanide

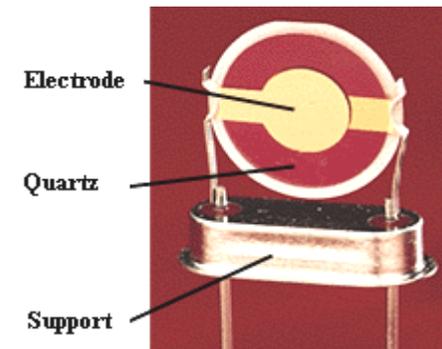
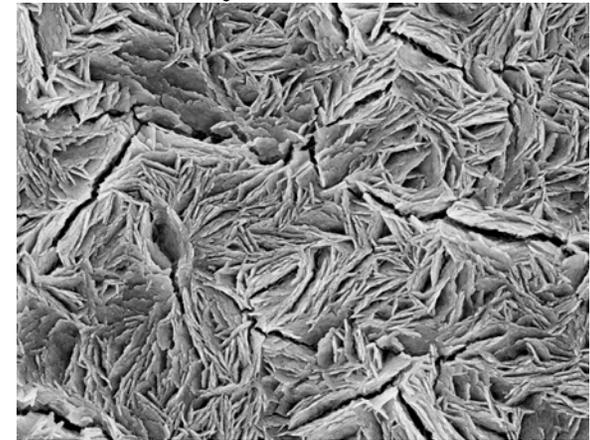


Oxyde de lanthanide

Etude de la précipitation

Etude de la dissolution

Oxyde de cérium



Le néodyme et le cérium, des simulants inactifs

- Le néodyme et le cérium : famille des lanthanides (terres rares)
- **Néodyme (Nd)** : bon simulant des actinides trivalents (actinides mineurs de type américium Am^{3+} ou curium Cm^{3+})
- **Cérium (Ce)** : bon simulant du plutonium Pu, état rédox Ce^{3+}/Ce^{4+}
- Permet d'acquérir des données préliminaires sur des espèces proches des actinides tout en restant en milieu inactif



CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

État physique, à 20 °C, de l'élément à l'état de corps pur : X : solide X : liquide X : gaz
 ⚗ : élément artificiel

Numéro atomique → Z X ← Symbole
 M ← Masse molaire atomique (en g.mol⁻¹)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
K	Hydrogène 1 H 1,0079	État physique, à 20 °C, de l'élément à l'état de corps pur : X : solide X : liquide X : gaz ⚗ : élément artificiel																Hélium 2 He 4,0026	
L	Lithium 3 Li 6,941	Béryllium 4 Be 9,0122											Bore 5 B 10,811	Carbone 6 C 12,011	Azote 7 N 14,007	Oxygène 8 O 15,999	Fluor 9 F 18,998	Néon 10 Ne 20,180	
VI	Sodium 11 Na 22,990	Magnésium 12 Mg 24,305											Aluminium 13 Al 26,982	Silicium 14 Si 28,086	Phosphore 15 P 30,974	Soufre 16 S 32,066	Chlore 17 Cl 35,453	Argon 18 Ar 39,948	
N	Potassium 19 K 39,098	Calcium 20 Ca 40,078	Scandium 21 Sc 44,956	Titane 22 Ti 47,867	Vanadium 23 V 50,942	Chrome 24 Cr 51,996	Manganèse 25 Mn 54,938	Fer 26 Fe 55,845	Cobalt 27 Co 58,933	Nickel 28 Ni 58,693	Cuivre 29 Cu 63,546	Zinc 30 Zn 65,409	Gallium 31 Ga 69,723	Germanium 32 Ge 72,64	Arsenic 33 As 74,922	Sélénium 34 Se 78,96	Brome 35 Br 79,904	Krypton 36 Kr 83,798	
D	Rubidium 37 Rb 85,468	Strontium 38 Sr 87,62	Yttrium 39 Y 88,906	Zirconium 40 Zr 91,224	Niobium 41 Nb 92,906	Molybdène 42 Mo 95,94	Technétium 43 Tc (97,9)	Ruthénium 44 Ru 101,07	Rhodium 45 Rh 102,91	Palladium 46 Pd 106,42	Argent 47 Ag 107,87	Cadmium 48 Cd 112,41	Indium 49 In 114,82	Étain 50 Sn 118,71	Antimoine 51 Sb 121,76	Tellure 52 Te 127,60	Iode 53 I 126,90	Xénon 54 Xe 131,29	
P	Césium 55 Cs 132,91	Baryum 56 Ba 137,33	*	Hafnium 72 Hf 178,49	Tantale 73 Ta 180,95	Tungstène 74 W 183,84	Rhénium 75 Re 186,21	Osmium 76 Os 190,23	Iridium 77 Ir 192,22	Platine 78 Pt 195,08	Or 79 Au 196,97	Mercury 80 Hg 200,59	Thallium 81 Tl 204,38	Plomb 82 Pb 207,2	Bismuth 83 Bi 208,98	Polonium 84 Po (209)	Astate 85 At (210)	Radon 86 Rn (222)	
Q	Francium 87 Fr (223)	Radium 88 Ra (226)	** Ac à Lr	Rutherfordium 104 Rf (261)	Dubnium 105 Db (262)	Seaborgium 106 Sg (266)	Bohrium 107 Bh (264)	Hassium 108 Hs (277)	Meitnerium 109 Mt (268)	Darmstadtium 110 Ds (271)	Ununium 111 Uu (272)	Ununbium 112 Uub (285)	Ununquadium 114 Uuq (289)						
	*	Lanthane 57 La 138,91	Cérium 58 Ce 140,12	Praséodyme 59 Pr 140,91	Néodyme 60 Nd 144,24	Prométhium 61 Pm (145)	Samarium 62 Sm 150,36	Europium 63 Eu 151,96	Gadolinium 64 Gd 157,25	Terbium 65 Tb 158,93	Dysprosium 66 Dy 162,50	Holmium 67 Ho 164,93	Erbium 68 Er 167,26	Thulium 69 Tm 168,93	Ytterbium 70 Yb 173,04	Lutétium 71 Lu 174,97			
	**	Actinium 89 Ac (227)	Thorium 90 Th 232,04	Protactinium 91 Pa 231,04	Uranium 92 U 238,03	Néptunium 93 Np (237)	Plutonium 94 Pu (244)	Américium 95 Am (243)	Curium 96 Cm (247)	Berkélium 97 Bk (247)	Californium 98 Cf (251)	Einsteinium 99 Es (252)	Fermium 100 Fm (257)	Mendelevium 101 Md (258)	Nobelium 102 Nb (259)	Lavenderium 103 Lr (262)			

Contexte

Précipitation de $Nd(OH)_3$

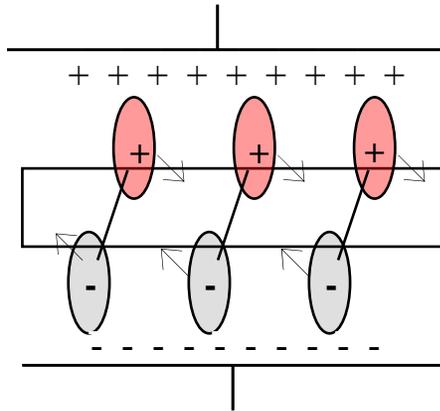
Transformation en oxyde

Conclusion

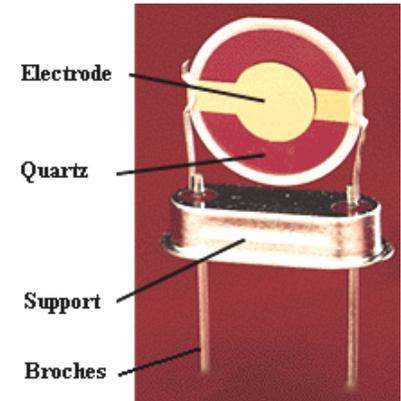
Principe de la Microbalance à Crystal de Quartz (QCM)



- Le quartz = résonateur piézoélectrique (contrainte mécanique -> contrainte électrique).
- L'effet piézoélectrique inverse** : à la base du principe de microbalance



- Cristal au repos : neutre
- Application d'un champ électrique : déformation du cristal
- Vibrations

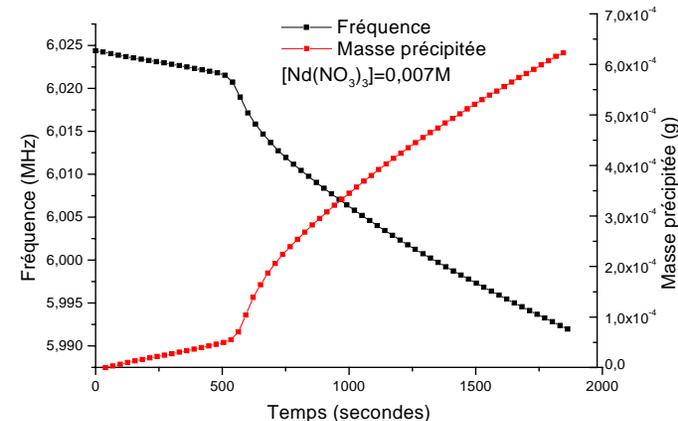


- Système au repos = il oscille à une fréquence de résonance donnée f_0 , propre au cristal de quartz.
- Décroissance de f_0 quand il y a précipitation sur l'électrode.

- Mesure de la masse déposée sur le quartz grâce à la relation de Sauerbrey

f_0 fréquence de résonance
 A surface active du cristal
 ρ_q densité du matériau
 μ_q module de cisaillement du matériau

$$\Delta f = \frac{-2 \Delta m f_0^2}{A \sqrt{\rho_q \mu_q}}$$



Principe de la précipitation d'hydroxyde



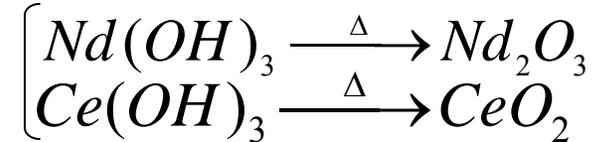
- **Précipitation de l'hydroxyde, localisée sur le résonateur**

- Méthode électrochimique de dépôt dite de « génération d'une base » = production d'ions OH^- par électrolyse
- Par réduction de l'oxygène dissous en solution



- **Traitement thermique de l'hydroxyde**

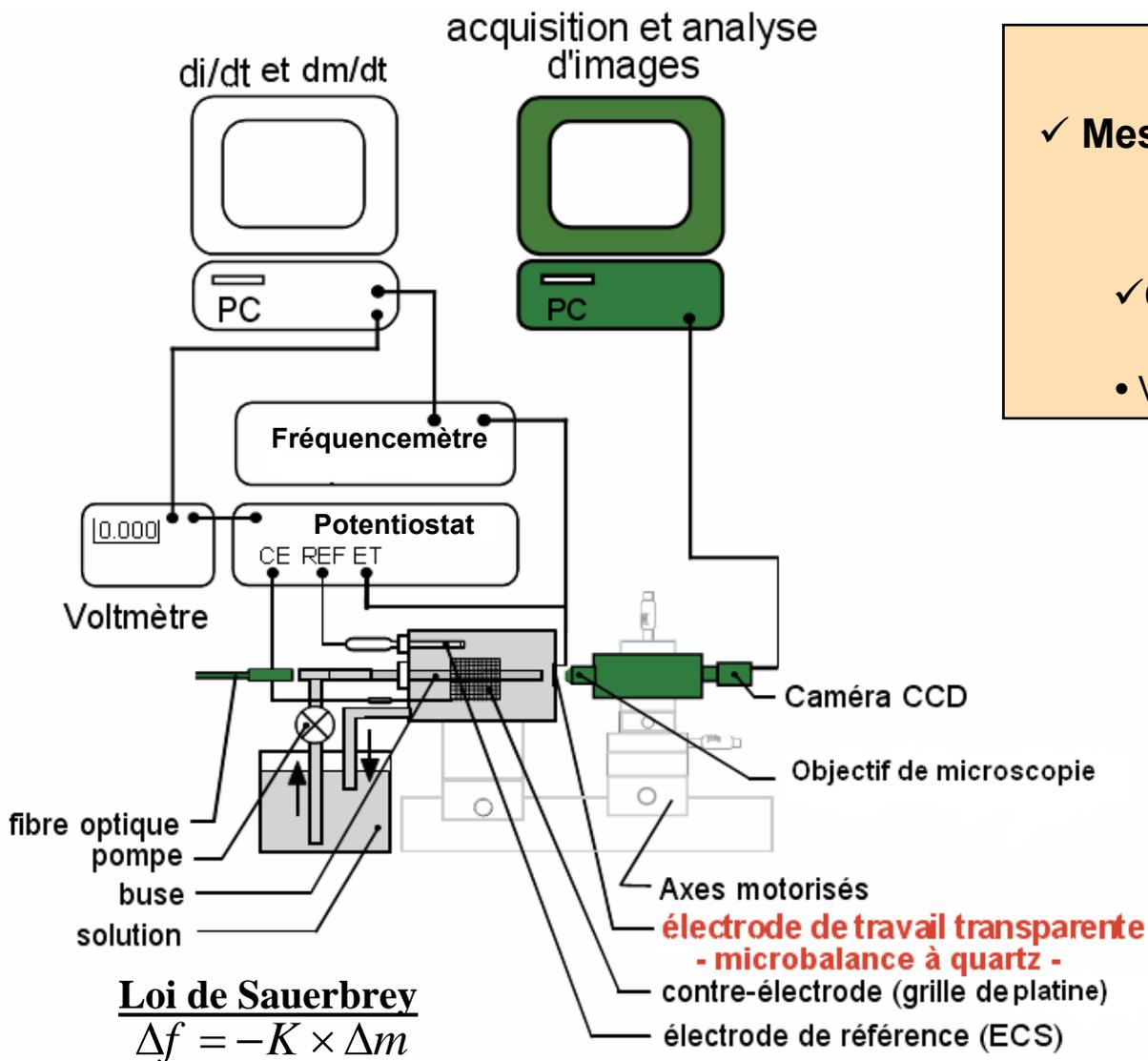
- Recuit vers 500-700°C
- Obtention de couches minces d'oxyde



- **Elaboration des dépôts**

- Réaliser des couches homogènes et reproductibles d'hydroxyde de lanthanides : couche modèle bien déposée sur le résonateur en quartz
- Trouver un résonateur résistant aux hautes températures

Le montage « microbalance » avec imagerie intégrée



Données accessibles :

✓ Mesures électrochimiques *in situ* :

- chronogravimétrie : dm/dt
- chronoampérométrie : di/dt

✓ Observation optique *in situ*

- Images de l'interface
- Vidéo de la nucléation-croissance



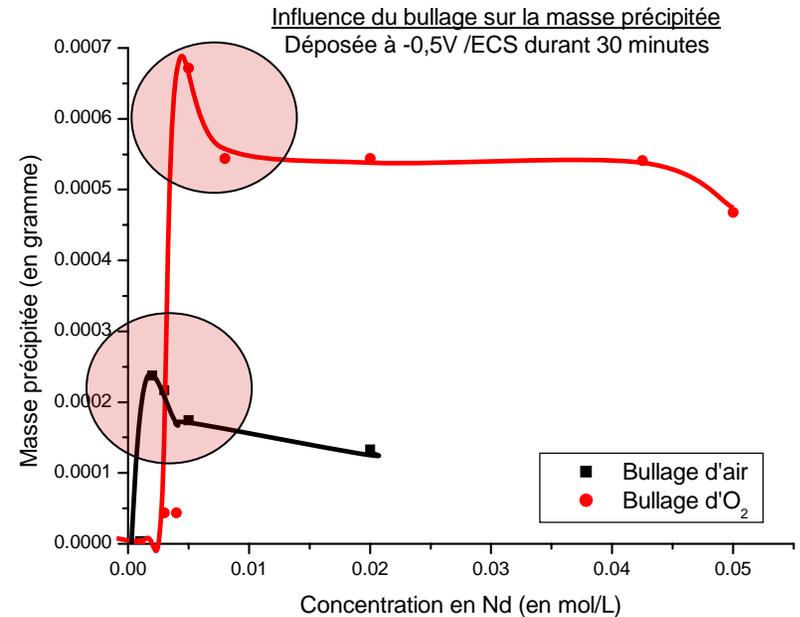
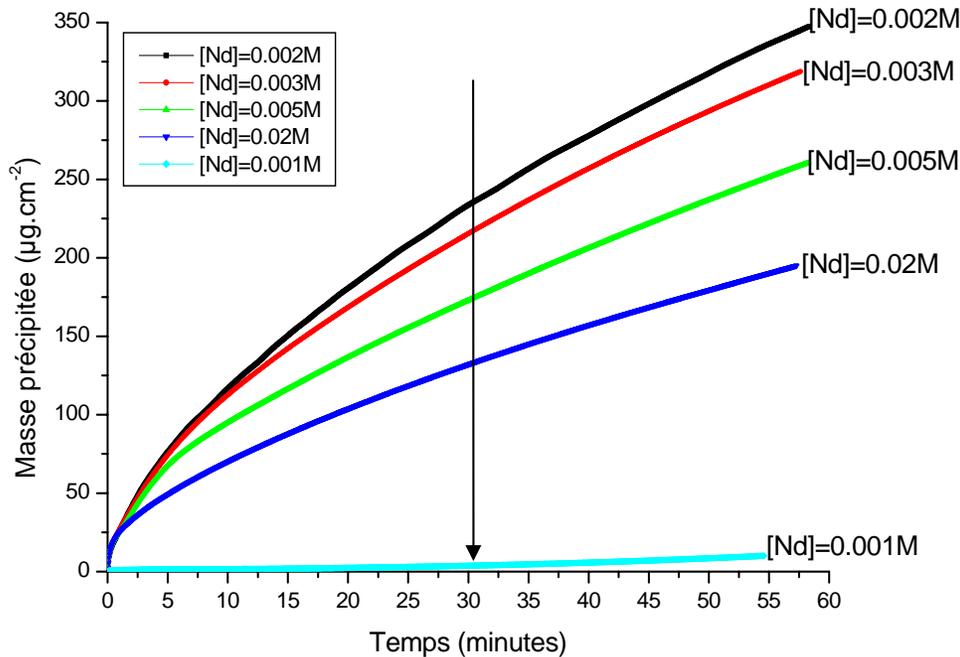
[1] O. Devos, C.Gabrielli, B.Tribollet, *Electrochimica Acta*, **52** (2006) 285-291

Optimisation de [Nd] sur la précipitation de $\text{Nd}(\text{OH})_3$

- **Conditions expérimentales** : à $E_{\text{imp}} = -0,5\text{V}$ et avec $[\text{NO}_3^-]$ cte et I force ionique cte, bullage AIR.

• À $E_{\text{imp}} = -0,5\text{V}$,
 $\Delta\text{Fréquence} = f(\text{temps})$

• À $E_{\text{imp}} = -0,5\text{V}$, à $t = 30$ minutes
Masse précipitée = $f([\text{Nd}])$

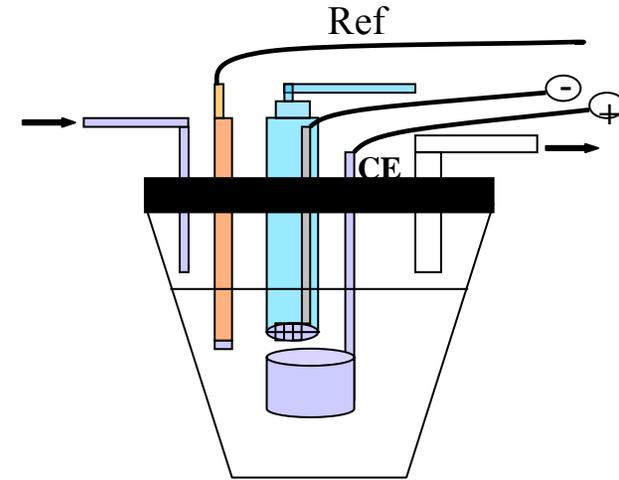
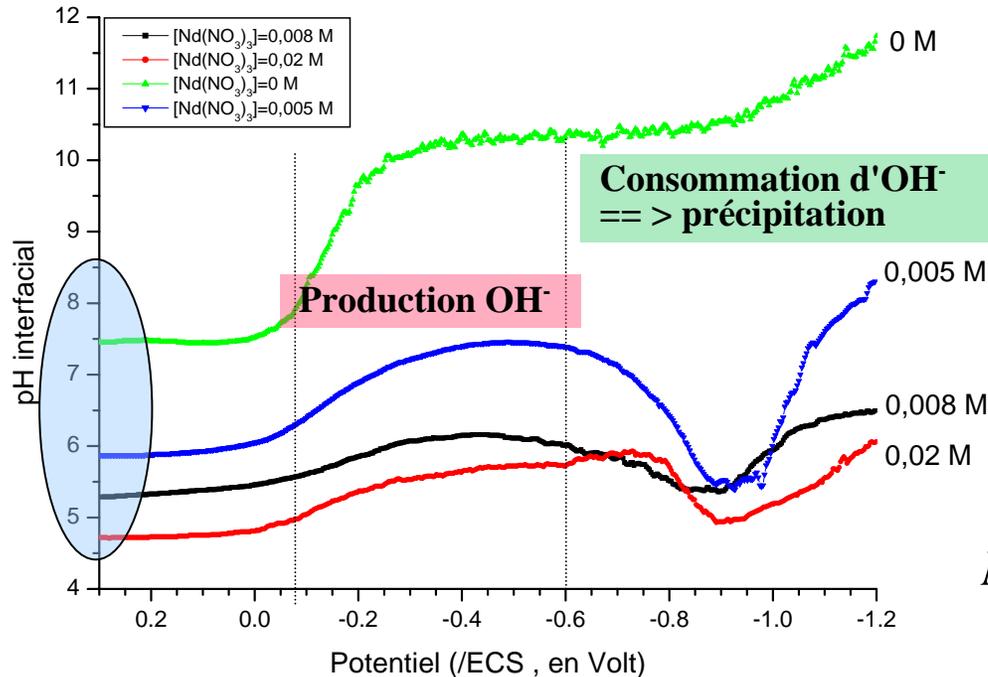


- Maximum de précipitation à faible concentration en Nd
- Néodyme = acide de Lewis qui défavorise la précipitation à forte concentration

Précipitation de $\text{Nd}(\text{OH})_3$
Transformation en oxyde
Conclusion

Optimisation du pH interfacial par voltamétrie cyclique

- **Conditions expérimentales** : Différentes $[Nd^{3+}]$ avec $[NO_3^-]$ cte et I force ionique cte, bullage AIR.

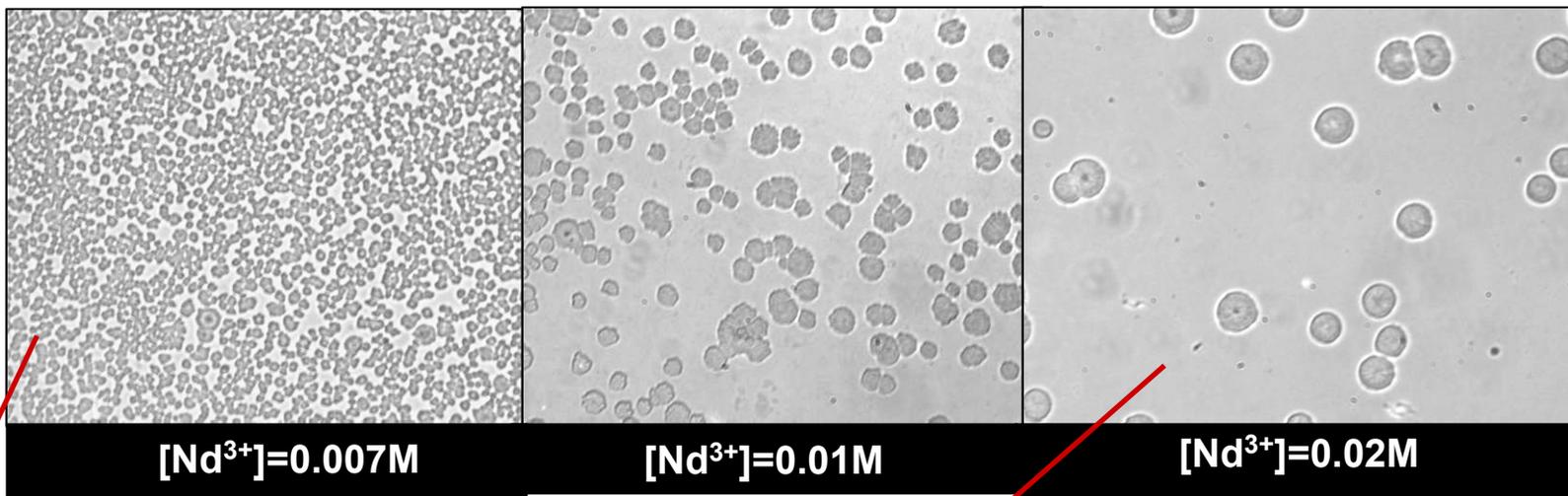


- **Zone de production d'OH⁻ par réduction de l'O₂ dissous : -0,1V -0,6V /ECS.**
 - **Zone de consommation d'OH⁻ pour Nd(OH)₃**
 - **A partir de -0,9V/ECS : Réduction des nitrates et de l'eau**
- E_{imp}**
-0,5V

Précipitation de Nd(OH)₃
Transformation en oxyde
Conclusion

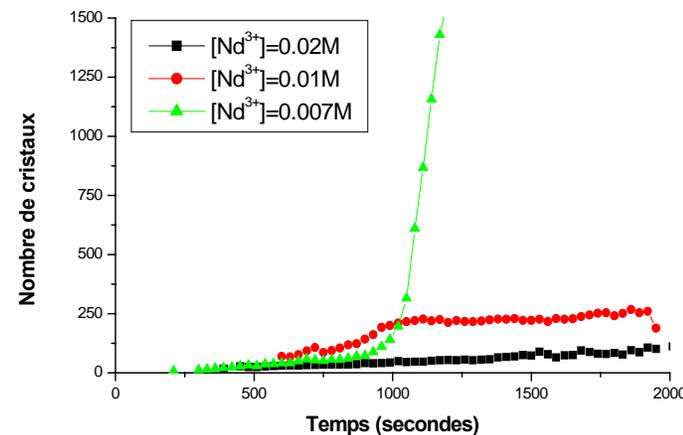
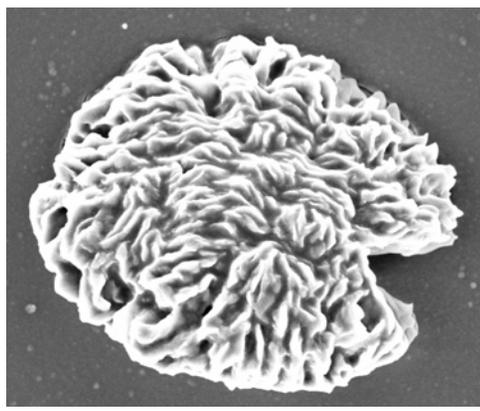
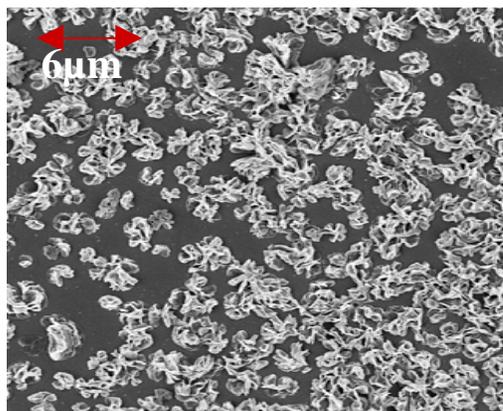
C. Deslouis, I. Frateur, G. Maurin, B. Tribollet; J. Appl. Electrochem 27 (1997) 482

Morphologies de $\text{Nd}(\text{OH})_3$ par imagerie *in situ* et *ex situ*



• **Conditions expérimentales** : à $E_{\text{imp}} = -0,9 \text{ V}$ et avec $[\text{NO}_3^-]$ et I force ionique non cte, à l'air.

(~300 μm de côté)



Précipitation de $\text{Nd}(\text{OH})_3$
Transformation en oxyde
Conclusion

Vidéo *in situ* de la germination de $\text{Nd}(\text{OH})_3$

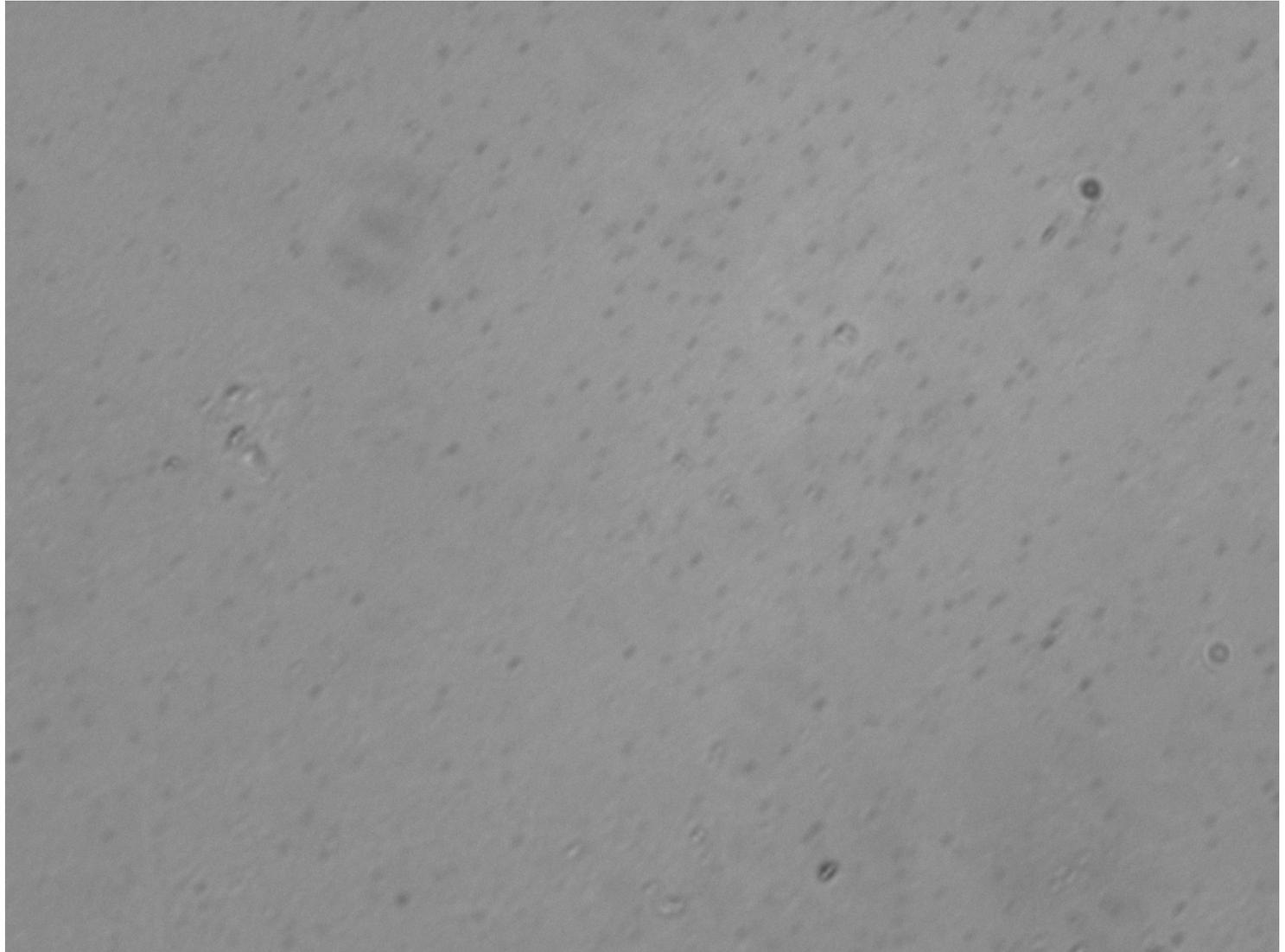


[Nd]=0.002M

- Germination très rapide
- Croissance
- Agglomération

Durée =
10 minutes

=>Dépôt
recouvrant
entièrement
l'électrode



Les quartz, inaptes aux hautes températures



Mesure de R et Q sur des quartzs 6MHz à différentes températures de recuit

	25°C	400°C	500°C	600°C
R (Ohm)	300	39 700	37 300	1 781 800
Q (qualité)	4 500	3 850	3 800	-

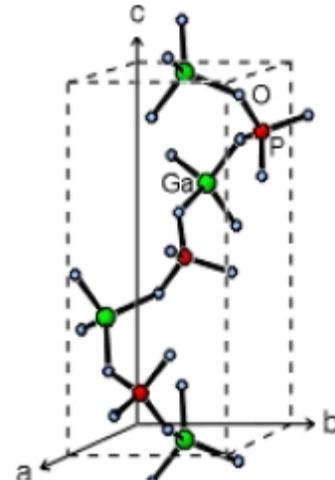
**Impossible de travailler avec des microbalances à quartz à hT.
Nécessité de trouver un nouveau matériau piézoélectrique.**



GaPO₄ : Cristaux d'orthophosphate de gallium

PIEZOCRYST – Autriche

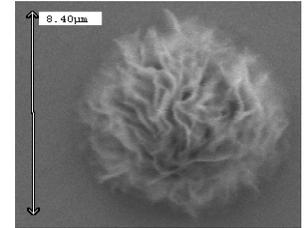
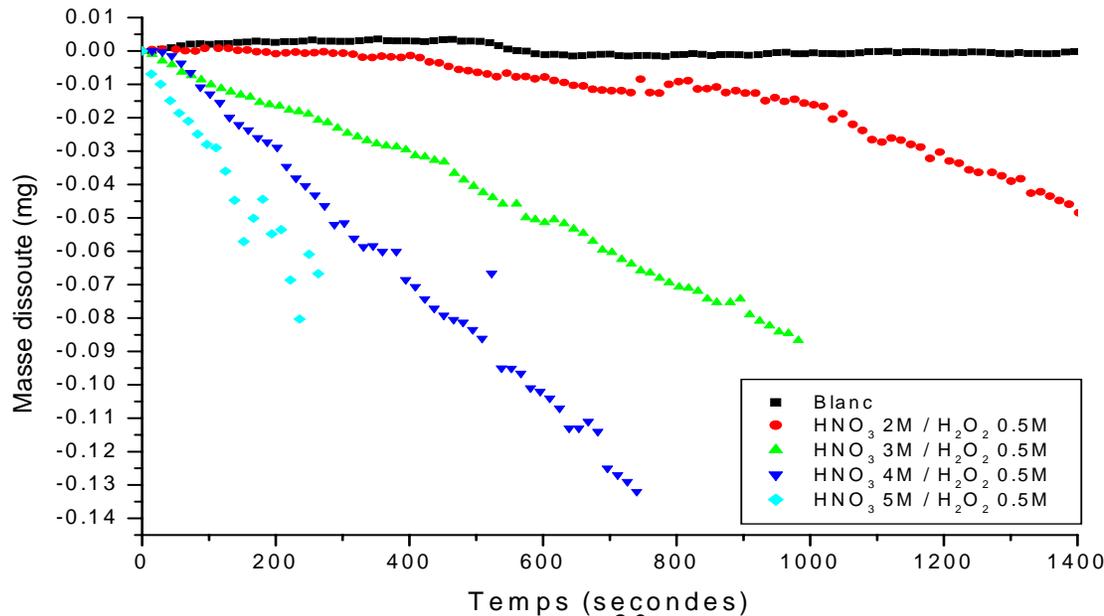
- Structure cristalline du quartz par remplacement des Si par Ga et P.
- Grande stabilité aux hautes températures (jusqu'à 970°C)



Précipitation de Nd(OH)₃
Transformation en oxyde
Conclusion

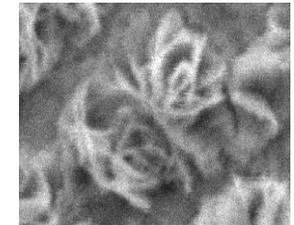
Dissolution de CeO_2 par μ balance $GaPO_4$

Conditions : H_2O_2 0.5M avec différentes concentrations en HNO_3 (2,3,4 et 5 M)



Cerium avant recuit
(3 μ m)

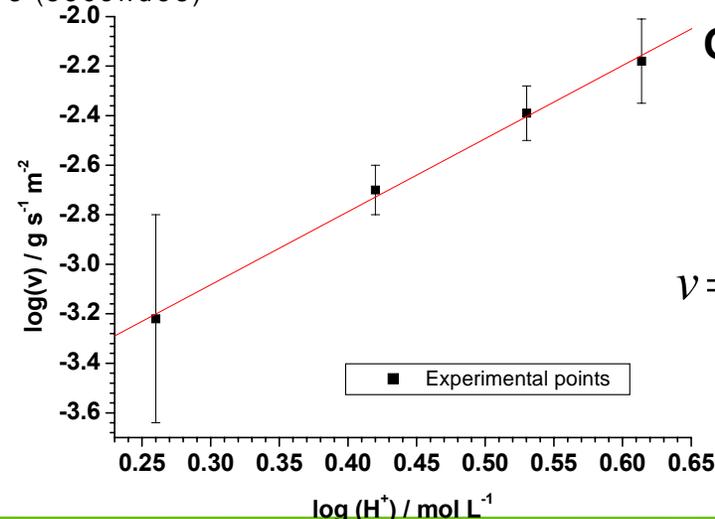
700°C



Oxyde de cerium

➤ Première expérience QCM après recuit à haute température avec des résonateurs en $GaPO_4$

➤ Obtention des cinétiques de dissolution dans H_2O_2/HNO_3



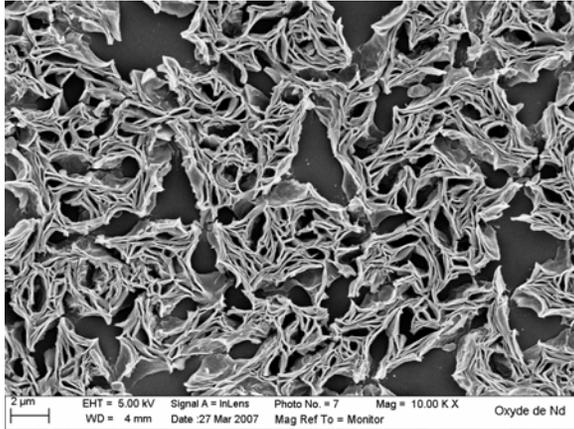
$$v = k \times [HNO_3]^3$$

Précipitation de $Nd(OH)_3$
Transformation en oxyde
Conclusion

Conclusions, perspectives



Oxyde de néodyme



Conclusion :

- Optimisation de la fabrication de couches minces d'oxydes de lanthanide, par l'intermédiaire de la fabrication de couches minces d'hydroxydes
=> **Dépôts totalement maîtrisés**
- Contrôle de la germination/croissance, effectuée avec la microbalance optique adaptée à nos besoins (collaboration LISE-CNRS UPR15)
- Etude de la dissolution de CeO_2 en milieu acide nitrique sur une nouvelle génération de résonateur (publication sur le GaPO_4 en cours)

Perspectives :

- Etudes en cours sur la dissolution avec des oxydes mixtes de type Nd-Ce
- Travailler également avec des actinides (U/Pu) après nucléarisation du montage microbalance



Je vous remercie pour votre attention