

*Objet: Conseil Scientifique de l'IPNO (12-13 février 2018)*

**Groupe Radiochimie**



## Sommaire

### Présentation générale du groupe de radiochimie

---

#### Matrices de confinement pour les déchets nucléaires: corrosion des métaux dans les conditions de stockage

- I- Contexte et objectifs
- II- Etudes de 2012 à 2017
  - II.1. Al dans les ciments phosphomagnésiens et Portland
  - II.2. U dans les liants géopolymères
  - II.3. Acier (colis primaire) dans les ciments phosphomagnésiens et liants géopolymères
  - II.4. Mg-Zr dans les solutions porales des géopolymères, rôle de NaF
- III- Perspectives d'études
  - III.1. Al dans MKP: recherche d'un inhibiteur de corrosion compatible avec l'acier
  - III.2. Mg-Zr dans les géopolymères, rôle de NaF
  - III.3. Acier du surconteneur du colis de stockage et acier du chemisage de l'alvéole du site CIGEO
- IV- Communications
  - IV.1. Publications
  - IV.2. Rapports
  - IV.3. Congrès
- V- Ressources humaines et moyens
  - V.1. Ressources humaines
  - V.2. Ressources financières

---

#### Comportement des radionucléides dans les milieux non aqueux

##### A- Le réacteur à sels fondus, concept MSFR (Molten Salt fast Reactor)

- I- Contexte et objectifs
- II- Genèse du projet à l'IPNO
- III- Principaux résultats
  - III.1. Extraction réductrice
  - III.2. Chimie du sel et des solutés I et U
  - III.3. Contrôle du redox et résistance chimique des matériaux
- IV- Perspectives d'études
- V- Communications
  - V.1. Publications
  - V.2. Rapports
  - V.3. Congrès
- VI- Ressources humaines et financières

##### B- Les autres applications des sels fondus pour l'énergie nucléaire

- I- Préparation de  $UF_6$  par électrolyse de  $UO_3$  en sel fondu et corrosion des aciers par  $UF_6$
- II- Le traitement des cibles de transmutation par pyrochimie (projet européen SACSESS)
- III- Les hydroxydes fondus pour le traitement des déchets nucléaires de structure Mg-Zr

### C- Les liquides ioniques (LIs) basse température

- I- Contexte
- II- Spéciation de l'uranium dans les LIs
- III- Electro-dépôt de lanthanides dans les LIs
- IV- Utilisation des LIs pour les cellules thermogalvaniques
- V- Communications
  - V.1. Publications
  - V.2. Congrès
- VI- Ressources humaines et financières

### D- Les solvants organiques

- I- Contexte et objectifs
- II- Réalisations
- III- Communications
- IV- Ressources humaines et financières

---

### Comportement du $^{14}\text{C}$ dans les gaines du combustible utilisé par une approche multi-échelle

- I- Contexte et objectifs
- II- Etudes de 2013 à 2018
  - II.1. Comportement du carbone dans les solides de Zr et  $\text{ZrO}_2$ 
    - II.1.1. Etude de la diffusion du carbone dans une structure pure de zirconium sans lacune
    - II.1.2. Etude de la diffusion du carbone dans une structure de zirconium avec lacune
    - II.1.3. Etude de la diffusion du carbone dans une structure pure de  $\text{ZrO}_2$  sans lacune
    - II.1.4. Etude de la diffusion du carbone dans une structure de  $\text{ZrO}_2$  avec lacune
    - II.1.5. Conclusion
  - II.2. Etude du comportement du carbone dans la subsurface de  $\text{ZrO}_2$
  - II.3. Etude du comportement du carbone dans les joints de grain de  $\text{ZrO}_2$
- III- Conclusion et perspectives
- IV- Autres sujets développés à l'IPN en modélisation moléculaire dans le groupe radiochimie sur cette période
  - IV.1. Diffusion de gaz rares dans les minéraux
  - IV.2. Complexation des actinides (Pa, U, Np, Pu)
- V- Communications
  - V.1. Publications
  - V.2. Proceedings
  - V.3. Rapports
  - V.4. Congrès
- VI- Ressources humaines et financières
  - VI.1. Ressources humaines en modélisation moléculaire sur la période 2012-2017
  - VI.2. Contrats et financements des recherches sur la période 2012-2017

## Présentation générale du groupe de radiochimie

Le groupe de radiochimie est actuellement constitué de 8 permanents, 8 doctorants dont 3 sont hors site (CEA et AREVA), 2 dont le directeur de thèse est Claire Le Naour et sont donc en co-encadrement entre les groupes PACS et Radiochimie et 3 post-doctorants.

Les activités du groupe radiochimie sont actuellement réparties en quatre thématiques:

- Le comportement des radionucléides en solution aqueuse: environnement et milieux biologiques
- Le comportement des radionucléides en solutions non aqueuses: sels fondus, liquides ioniques et solvants organiques. Cette thématique intègre la fabrication de cibles radioactives qui ne peuvent pas être préparées en milieux aqueux
- Le comportement des colis de déchets nucléaires en conditions de stockage: matrices cimentaires et eaux du stockage
- Le développement de la modélisation moléculaire en réponse à des problématiques liées à l'énergie nucléaire: diffusion du carbone dans les gaines de zircon, datation géologique des mines d'uranium.

Le tableau 1 présente la répartition des membres du groupe par thématique.

		THEMATIQUES DE RECHERCHE				
		SA	SNA/CIBLES	CIM	MOD	
Eric SIMONI	Pr	X				
Romuald DROT	MC					Activités admin. Psud
Jérôme ROQUES	MC	X	x	x	X	
Véronika ZINOVYEVA	MC		X			
Céline CANNES	CR1		X	X		
Sylvie DELPECH	CR1		X	X		
Vladimir SLADKOV	CR1	X				
Nicole BARRE	IR1		X	X		
Mickael ACHOUR	Doc		X			Hors site (AREVA)
Mingjian HE	Doc	X				Co-PACS
Lu JIN	Doc		X			Co-PACS
Clément LAURAIN	Doc		X			Hors site (CEA)
Quentin LE MOENE	Doc			X		
Sarah L'HARIDON QUAIREAU	Doc		X			Hors site (CEA)
Paul-Emile PLANTET	Doc				X	
Gaoyang YE	Doc	X				
Gabriela DURAN-KLIE	Post-Doc		X			
Kim Khanh LE	Post-Doc			X		
Davide RODRIGUES	Post-Doc		x	X		

Pr: professeur PSud ; MC: maître de conférence PSud ; CR: chargé de recherche CNRS ; IR: ingénieur de recherche CNRS  
SA: solution aqueuse ; SNA/Cibles: solution non aqueuse et cibles ; CIM: ciments ; MOD: modélisation moléculaire

Le groupe a été marqué ces dernières années par 3 faits marquants:

- Le départ de deux chercheurs permanents (un chargé de recherche et un ingénieur de recherche) dans la thématique "actinides en milieux biologiques" en 2015. Par ailleurs, le proche départ en retraite de Eric Simoni conduira à la fin de la thèse de Gaoyang Ye à l'arrêt de cette thématique dans le groupe.
- Le démarrage de la thématique "comportement des déchets nucléaires dans les matrices cimentaires" en 2012. Cette activité de recherche a vu son activité progresser de manière importante avec notamment des études financées dans le cadre de NEEDS-Déchets et également directement par l'Andra (thèse et post-doctorat). Cette thématique est réalisée en collaboration avec le CEA et va s'étendre à partir de 2018 au traitement des déchets ITER (à base de tungstène et de béryllium).
- Le transfert de la thématique "CACAO" initialement plateforme de la Division Accélérateur vers la Division Recherche dans le groupe radiochimie fin 2014. CACAO était une plateforme de fabrication de cibles d'actinides pour les besoins des physiciens, notamment pour la mesure de données nucléaires. Le départ des deux responsables de l'installation vers d'autres unités de recherche a marqué son arrêt. Les techniques mises en jeu dans l'installation CACAO sont la radiochimie (pour traiter et purifier des actinides ou radionucléides d'intérêt) et l'électrochimie qui est la technique utilisée pour réaliser les cibles. La direction de l'IPN a chargé le groupe de radiochimie de reprendre en charge la thématique de fabrication de cibles radioactives.

Des investissements ont été réalisés dans le groupe à l'aide des financements de l'IN2P3, des programmes nationaux et des contrats industriels. Au cours de ces dernières années, 2 BAG inertes et 2 BAG nucléarisées ont été achetées. En ce qui concerne les instruments de mesure, le groupe a acquis plusieurs appareils notamment: ICP-AES, UV-Visible, IR, ATG-DSC, Densimètre-viscosimètre et potentiostats. Par ailleurs, le groupe a également investi dans l'aménagement des locaux (bureaux et salles de manipulation) ainsi que dans la remise à niveau de la SLRT.

## Matrices de confinement pour les déchets nucléaires : Corrosion des métaux dans les conditions de stockage.

### I- Contexte et objectifs

L'exploitation puis le démantèlement des installations nucléaires françaises (centrales nucléaires, laboratoires de recherche, retraitement du combustible usé) produisent de grandes quantités de déchets métalliques (aciers, Al, Mg, Zr, Zn, U). Ces déchets sont conditionnés par leurs producteurs puis pris en charge par l'Andra en fonction de leur activité et de leur période. Les déchets de faible ou moyenne activité à vie courte (FMA-VC) sont directement stockés au Centre de Stockage de l'Aube alors que les déchets de moyenne et haute activité à vie longue (MAVL et HA) sont entreposés avant la mise en service du centre industriel de stockage géologique (Cigéo).

Le conditionnement de ces déchets consiste à les enrober dans une matrice au sein d'un colis primaire pour éviter toute corrosion avec l'eau et l'oxygène. Cependant, certains métaux tels que l'aluminium et le magnésium s'avèrent réactifs dans les matrices cimentaires usuelles produisant de l'hydrogène par corrosion aqueuse. Les quantités admissibles de H<sub>2</sub> en stockage sont fixées par l'Andra. Elles correspondent à la concentration proche de la limite d'explosivité ou d'une montée en pression qui peut conduire à l'endommagement du colis de stockage et par conséquent à la perte de confinement de la radioactivité.

Ainsi, des travaux sont menés pour développer de nouvelles matrices de conditionnement des déchets métalliques réactifs en milieu cimentaire usuel afin de réduire la production d'hydrogène en stockage. Les matrices sont généralement choisies en fonction du pH de leur solution porale (Figure 1). En effet, l'analyse thermodynamique permet de prévoir la réactivité des métaux en fonction du pH : pour certains domaines de pH, le métal se corrode alors que pour d'autres, le métal est protégé par une couche passivante. D'après la Figure 1, les ciments phosphomagnésiens sont adaptés pour le conditionnement des déchets Al alors que les ciments Portland (OPC) ou les liants géopolymères (GP) sont préférables pour Mg et U.

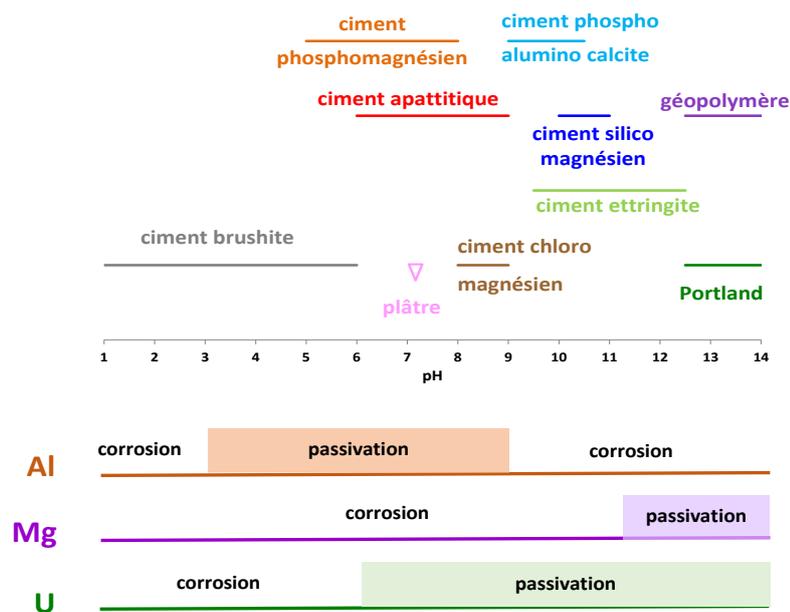


Figure 1 : Matrices de conditionnement des déchets nucléaires classées selon le pH de leur solution porale.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'IPNO aux nouvelles matrices de conditionnement : les ciments phosphomagnésiens (MKP) pour confiner l'aluminium et les liants géopolymères (GP) pour le magnésium et l'uranium. Des inhibiteurs de corrosion,  $\text{LiNO}_3$  pour Al et NaF pour Mg ont été considérés d'après des travaux réalisés au CEA pour diminuer la réactivité des métaux et donc la production de  $\text{H}_2$  par corrosion aqueuse. Des travaux ont ensuite été réalisés sur la réactivité de l'acier du colis primaire au contact de ces nouvelles matrices de conditionnement.

## II- Etudes de 2012 à 2017

### II-1. Al dans les ciments phosphomagnésiens et Portland

Cette étude a été initiée au Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires (LP2C) du CEA de Marcoule. Des mesures par chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour doser l'hydrogène formé par corrosion aqueuse des métaux avaient montré que les ciments phosphomagnésiens étaient adaptés pour confiner les déchets en aluminium et que l'ajout de  $\text{LiNO}_3$  permettait de diminuer encore la production d'hydrogène. Une collaboration a alors démarré fin 2012 entre le LP2C et l'IPNO afin d'étudier *in-situ* par électrochimie la réactivité de Al dans les ciments MKP et des ciments plus usuels de type Portland. Ce travail a été soutenu par Needs-déchets de 2012 à 2015 (projet CEDAL) et a été réalisé notamment dans le cadre de la thèse de Hugo Lahalle (Conditionnement de l'aluminium métallique dans les ciments phosphomagnésiens, soutenue le 10 novembre 2016).

Dans ce cadre, l'IPNO a développé une méthodologie afin d'étudier le comportement des métaux dans les matrices de confinement. Cette méthodologie consiste à étudier en parallèle :

- (i) la corrosion chimique des éléments métalliques dans des solutions présentant des propriétés chimiques similaires à celle de la solution interstitielle des matrices ;
- (ii) l'interface métal/matrice par des mesures électrochimiques réalisées directement dans la matrice de confinement, en particulier la mesure du potentiel d'équilibre et l'enregistrement des spectres d'impédance à ce potentiel en fonction du temps.

L'analyse couplée des résultats obtenus en solution et dans les matrices permet de comprendre les réactions mises en jeu et d'en déduire des cinétiques de corrosion. En effet, ce travail a permis de développer un modèle pour mesurer par spectroscopie d'impédance les vitesses de corrosion. Cette analyse quantitative est réalisée par ajustement des diagrammes d'impédance en utilisant des paramètres électriques pour modéliser la contribution de la matrice et les constantes cinétiques pour l'impédance faradique (correspondant à la réaction redox). Ceci nécessite d'établir l'expression analytique de l'impédance faradique en tenant compte des constantes cinétiques des différentes étapes réactionnelles du mécanisme proposé. Les constantes cinétiques ainsi mesurées permettent de calculer le courant de corrosion.

L'ensemble des résultats a permis de proposer pour la corrosion de l'aluminium dans les matrices un mécanisme réactionnel comprenant 4 étapes :



- Réduction de l'eau :  $3H_2O + 3e \xrightarrow{k_{b2}} 3/2 H_2 + 3OH^-$
- Diffusion de l'eau :  $H_2O, matrice \rightarrow H_2O, el$
- Désorption de l'aluminium :  $Al(III), s \xrightarrow{K_1} Al(III) + s$

Les diagrammes d'impédance ont été ajustés et le courant de corrosion a été calculé pour l'aluminium confiné dans un ciment Portland ou un ciment phosphomagnésien avec ou sans LiNO<sub>3</sub> (Figure 2). Les résultats confirment ceux obtenus par CPG : la corrosion de Al est beaucoup plus faible dans les ciments MKP que dans les ciments usuels de type Portland. Le sel de nitrate de lithium permet de diminuer encore la corrosion de Al mais uniquement dans les 50 premiers jours. Quelle que soit la matrice, au bout de 100 jours, on n'observe plus de variation du courant de corrosion avec le temps. Il est donc possible d'évaluer la quantité d'aluminium corrodé à long terme.

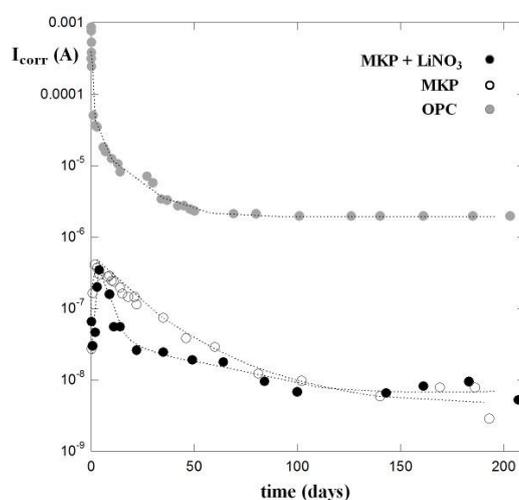


Figure 2 : Variation du courant de corrosion (calculé par ajustement des diagrammes d'impédance) en fonction du temps dans le ciment Portland (OPC), phosphomagnésien sans (MKP) et avec LiNO<sub>3</sub> (MKP + LiNO<sub>3</sub>).

Ce travail a fait l'objet d'une publication et de 5 conférences.

## II-2. U dans les liants géopolymères

Le démantèlement des anciens réacteurs UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) a généré des déchets contenant l'alliage Mg-Zr (gaines de combustible) pollué par le combustible constitué d'uranium métallique. Le conditionnement de ces déchets nécessite donc la mise en œuvre d'une matrice unique compatible avec le magnésium et l'uranium. Les liants géopolymères (GP) ont été proposés pour confiner les déchets de magnésium, en présence de NaF, ce composé étant considéré comme un inhibiteur de corrosion du magnésium. Notre travail a consisté à comprendre et prévoir à long terme le comportement de l'uranium dans des matrices géopolymères contenant ou non NaF. Ce projet (URAMAT) a été soutenu par Needs-déchets en 2016 et 2017.

L'analyse en solution basique contenant ou non NaF a permis d'identifier deux cas selon la teneur en NaF et le pH. Ceci a été observé entre autres par la mesure du potentiel d'une électrode d'uranium en fonction du pH et de la présence (0.125 M) ou non de NaF (Figure 3).

- A) Si  $[OH^-]/[F^-] > 1$  :

L'uranium n'est pas corrodé, il est protégé par une couche d'oxyde mixte  $UO_2/UO_{2+x}$ . Cette couche est recouverte d'hydroxydes adsorbés qui la protègent d'une intrusion des ions fluorure. Le mécanisme réactionnel à l'OCP se décrit par une seule réaction, le transfert de charge entre U(IV) et U(VI) :

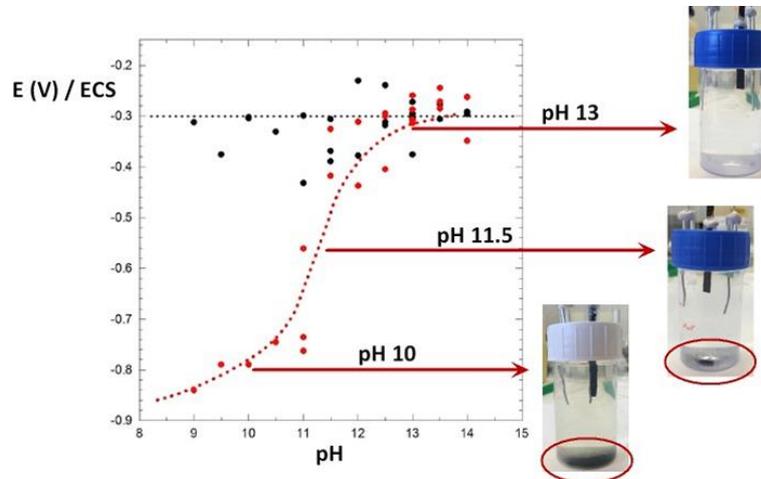
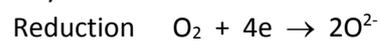


Figure 3 : Variation du potentiel d'équilibre de l'uranium en fonction du pH sans (points noirs) ou avec 0.125 M en NaF (points rouges).

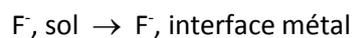
B) Si  $[OH^-]/[F^-] < 1$  :

La présence de NaF provoque une déstabilisation de la couche d'oxyde qui se détache de la surface d'uranium métallique et précipite en solution. L'uranium métallique alors en contact de la solution subit une corrosion. L'effet protecteur lié à une couche d'oxyde couvrante et passivante est annihilé par la présence des ions fluorure. Des analyses ont montré que le composé formé en solution n'est pas  $UF_4$  ou  $UO_2F_2$ . Il ne s'agit donc pas d'une réaction chimique entre  $UO_2$  et les fluorures qui entraîne la déstructuration de la couche d'oxyde. L'hypothèse réactionnelle émise est que les ions fluorure, après avoir diffusé dans la couche d'oxyde d'uranium, attaquent l'interface U/ $UO_2$  au niveau de la liaison U- $UO_2$ .  $UO_2$  n'est plus lié au métal et précipite en solution. Cet effet n'est pas observé dans les solutions très basiques car les hydroxydes sont suffisamment concentrés pour s'adsorber sur toute la surface de la couche d'oxydes et générer une surface chargée négativement qui repousse les ions fluorure. Des calculs de modélisation moléculaire vont être développés en 2018 afin d'étayer cette hypothèse. Le mécanisme réactionnel à l'OCP correspond, selon notre hypothèse, aux étapes élémentaires suivantes :

1- Transferts de charge (corrosion)



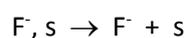
2- Diffusion



3- Echange de site actif



4- Désorption



s représentant les sites actifs de l'uranium métallique

Dans les matrices géopolymères sans NaF, aucune corrosion de l'uranium n'a été observée. En présence de NaF, une corrosion importante apparaît après un temps d'immersion supérieur à 30 jours (Figure 4). Au cours de cette période, le pH diminue et on se retrouve dans le cas B de la corrosion de l'uranium quand le rapport  $[OH^-]/[F^-]$  devient inférieur à 1. On observe alors un gonflement de la matrice qui est lié soit à l'hydrogène produit soit à une production de  $UO_2$  importante. Il y a alors fissuration de la matrice et risque de perte de confinement.

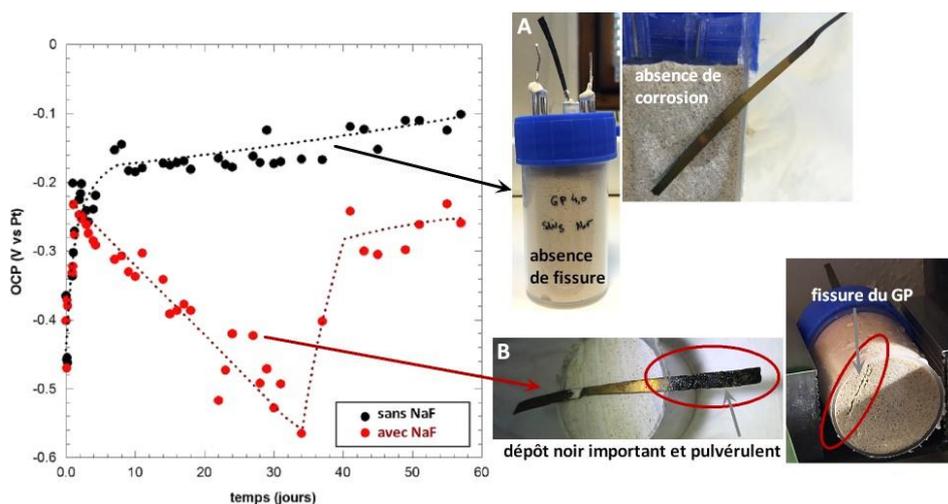


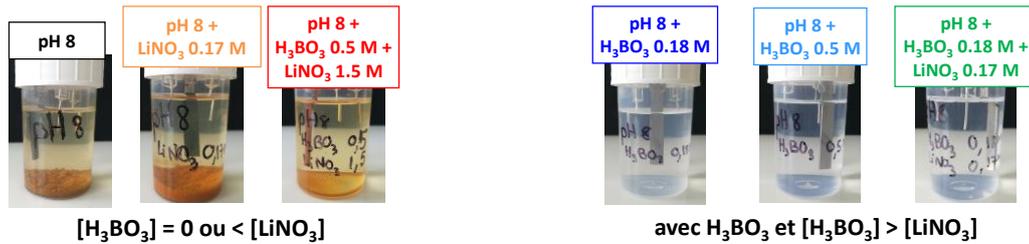
Figure 4 : Effet de NaF sur la réactivité de l'uranium confiné dans un géopolymère.

Ce travail a fait l'objet d'une publication et de 4 présentations en conférence.

### II-3. Acier (colis primaire) dans les ciments phosphomagnésiens et liants géopolymères

En 2016, l'Andra a proposé un projet structurant Needs « Nouvelles Matrices de Conditionement » à partir des projets CEDAL et URAMAT. L'objectif était d'intégrer d'autres partenaires et par conséquent d'élargir les compétences pour étudier les propriétés physico-chimiques des matrices, la corrosion du colis primaire au contact de ces matrices et comprendre le rôle des inhibiteurs de corrosion,  $LiNO_3$  pour Al et NaF pour MgZr. Ce projet a été retenu et financé en 2017 par Needs-déchets.

Dans ce cadre, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'IPNO à la corrosion du colis primaire au contact des matrices sélectionnées pour confiner les déchets métalliques d'aluminium et de magnésium. L'analyse dans des solutions de compositions proches des solutions interstitielles des ciments MKP (solutions à pH 8 avec ou sans  $H_3BO_3$  et avec ou sans  $LiNO_3$ ) montre que l'acier est protégé de la corrosion par l'acide borique, ajouté dans la formulation pour retarder la prise du ciment (Figure 5). Par contre, l'ajout de  $LiNO_3$  pour inhiber la corrosion de Al accélère l'oxydation de l'acier. Il est nécessaire d'ajouter au moins une quantité équivalente d'acide borique par rapport au sel de nitrate de lithium pour éviter la corrosion de l'acier.



**Figure 5 : Réactivité de l'acier dans des solutions aqueuses à pH 8 en présence ou non de  $H_3BO_3$  et  $LiNO_3$ , solutions représentant les solutions porales des ciments MKP.**

Les mesures électrochimiques réalisées dans le ciment MKP montrent une bonne stabilité de l'acier en absence de  $LiNO_3$ . Par contre, la présence d'ions nitrate dans la matrice accélère la corrosion de ce métal. En ce qui concerne la réactivité dans les géopolymères, les analyses en solutions porales mais aussi dans les liants mettent en évidence une très grande stabilité de l'acier dans ce domaine de pH très basique. Ces résultats sont très encourageants mais il est nécessaire de trouver un autre inhibiteur de corrosion de Al pour éviter l'ajout d'ions nitrate dans les MKP.

Notre travail a été aussi consacré à la corrosion galvanique pour définir les risques engendrés si les déchets métalliques entrent en contact avec le fût en acier. Cette étude a été réalisée à l'IPNO par ZRA (Zero Resistance Ammeter), une technique d'électrochimie utilisée pour la mesure du courant galvanique et par des mesures de dégagement de  $H_2$  par CPG au CEA. Trois axes ont été développés :

(i) Al/acier dans les solutions interstitielles des MKP

En présence de  $H_3BO_3$ , Al est oxydé en alumine  $Al_2O_3$ . Cette phase solide ne permet pas de protéger l'aluminium de la corrosion car la solubilité de  $Al_2O_3$  augmente nettement en présence d'acide borique. Au contraire, l'acier est protégé dans ces conditions : aucune corrosion de l'acier n'est observée qu'il soit ou non en contact avec Al. Le courant de corrosion galvanique (qui est fixé par l'oxydation de Al) est élevé. Sans  $H_3BO_3$ , Al est oxydé mais une couche solide stable se forme qui permet de limiter la corrosion. Le courant de corrosion galvanique est donc faible. Cependant, dans ces conditions, on observe par corrosion galvanique une oxydation accélérée de l'acier alors qu'il s'agit de la cathode.

(ii) Al/acier dans les MKP

Les résultats de CPG et d'électrochimie montrent que Al est oxydé et l'acier joue le rôle de cathode. Sans  $LiNO_3$ , on mesure des volumes de  $H_2$  importants, plus grands dans le cas d'une corrosion galvanique que dans le cas d'une corrosion chimique. Avec  $LiNO_3$ , la production de  $H_2$  est plus faible et n'est observée que durant les premiers jours.

(iii) Mg-Zr/acier dans les GP

Sans NaF, la corrosion (chimique et galvanique) de Mg-Zr est faible. En présence de 1.25 M en NaF, la corrosion galvanique accélère l'oxydation de MgZr et une production de  $H_2$  plus importante est mesurée.

Ce travail se poursuit en 2018 (proposition à Needs-déchets d'une prolongation du projet structurant NMC) pour comprendre les mécanismes mis en jeu, notamment pour déterminer quelle réaction de réduction a lieu à la cathode en acier. Est-ce qu'il y a production d'hydrogène ? Si oui, à quelle vitesse ? Est-ce que le fût se dégrade par oxydation et pourquoi ?

Une partie a aussi été consacrée à l'effet de la resaturation des matrices par différentes eaux cimentaires sur la réactivité de l'acier. Cependant, cette étude nécessite l'acquisition de données sur des temps longs. Pour le moment, il n'est pas possible de conclure sur ce travail. Cette partie sera proposée dans le programme du projet NMC en 2018.

#### II-4. Mg-Zr dans les solutions porales des géopolymères, rôle de NaF

Le démantèlement des réacteurs nucléaires UNGG génèrent des quantités importantes de déchets métalliques tels que les gaines de combustible qui sont constituées d'un alliage Mg-Zr (0.5 at%). Les gaines chargées de combustible irradié (uranium métallique) ont été entreposées en piscine puis l'uranium a été mécaniquement séparé de la gaine afin d'être traité et valorisé. Les gaines usagées, polluées par l'uranium métallique qui n'a pu être récupéré en totalité, ont ensuite été entreposées dans des fosses où elles attendent d'être conditionnées. Des travaux ont montré que dans le domaine de pH (11 à 13) imposé par la matrice de confinement la plus usuelle, le ciment de Portland, le magnésium subit une corrosion aqueuse qui produit de l'hydrogène gazeux, lequel entraîne une surpression dans le conteneur pouvant conduire à sa fissuration. La recherche menée dans ce domaine au cours des dernières années au CEA s'est orientée vers la mise en œuvre de nouvelles matrices de confinement, les géopolymères, dont le pH est proche de 14. Dans ces conditions, la corrosion du magnésium est fortement diminuée. Néanmoins, ces études n'ont pas permis de quantifier les cinétiques de corrosion, de suivre l'évolution de la réactivité ni d'optimiser l'ajout du sel de fluorure de sodium en tant qu'inhibiteur de corrosion.

Notre travail a été principalement focalisé sur la corrosion de Mg-Zr dans les solutions des liants géopolymères dans le cadre du projet structurant NMC en 2017. Les analyses ont été réalisées dans la solution d'activation (SA) servant à préparer les GP puis dans une solution correspondant à la solution porale (SP) du GP au bout de 7 jours. L'analyse électrochimique (notamment mesures de l'OCP reportées Figure 6) montre que dans la SA, Mg-Zr est très corrodé. Dans ces solutions, aucun effet de NaF n'a été observé.

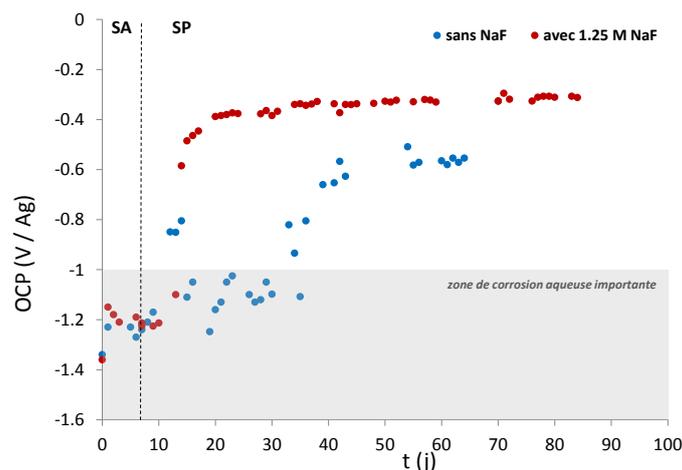


Figure 6 : Variation du potentiel d'équilibre de Mg-Zr dans une solution d'activation (SA) de GP pendant 7 jours puis une solution porale (SP) sans et avec NaF 1.25 M.

Les SP constituent un milieu moins corrosif pour Mg-Zr. Cependant, il est nécessaire d'ajouter le sel de fluorure de sodium à une concentration supérieure à 1 M pour obtenir des valeurs de potentiel les plus

élevées et les plus stables. Ceci est attribué à la formation d'une couche protectrice stable dans ces conditions.

### III- Perspectives d'études

#### III-1. Al dans MKP : recherche d'un inhibiteur de corrosion compatible avec l'acier

Les ciments phosphomagnésiens sont très réactifs et il est généralement nécessaire d'ajouter un retardateur de prise pour ralentir leur hydratation. Les travaux réalisés au CEA ont permis de proposer une formulation de MKP contenant de l'acide borique pour confiner les déchets en aluminium. Les résultats acquis en 2017 ont montré que l'ajout d'acide borique est tout à fait bénéfique pour stabiliser l'acier dans ce domaine de pH (pH vers 8 – 9) mais néfaste pour la corrosion de l'aluminium. C'est pourquoi  $\text{LiNO}_3$ , un inhibiteur de corrosion de l'aluminium, est ajouté à la formulation de MKP pour assurer le confinement de ces déchets. Cependant, la présence d'ions nitrate accélère la corrosion de l'acier. Il est donc important de trouver un inhibiteur de corrosion de Al dans la matrice compatible avec un colis en acier.

Le rôle de  $\text{LiNO}_3$  en tant qu'inhibiteur de corrosion de Al a fait l'objet d'études antérieures dans le cadre du projet CEDAL. Les expériences ont mis en évidence la formation d'une couche protectrice, une phase solide hydratée d'aluminate de lithium, à la surface de l'aluminium. De plus, les calculs thermodynamiques réalisés au CEA en 2017 ont montré une bonne stabilité de cette phase solide dans différentes eaux cimentaires. Nous proposons donc de tester différents sels de lithium afin de sélectionner celui qui permet de former une couche protectrice en surface de Al tout en évitant des conditions oxydantes sévères pour l'acier. Les études seront réalisées à pH 8 (qui correspond au pH des ciments MKP en présence d'acide borique) et à pH 13 (pH où la corrosion est très forte) pour évaluer le caractère inhibiteur dans les pires conditions.

#### III-2. Mg-Zr dans les géopolymères, rôle de NaF

Nous proposons de poursuivre cette étude dans le cadre d'une prolongation du projet structurant Needs-déchets NMC.

Nous envisageons de poursuivre l'acquisition des données d'électrochimie de Mg-Zr dans une solution porale de GP en absence et en présence de NaF 1.25 M pour estimer les performances de la couche protectrice formée sur un plus long terme. Il faut aussi éclaircir le rôle de NaF vis-à-vis de la corrosion de Mg-Zr. Pour cela, les phases solides formées seront identifiées par MEB/EDX et XPS en fonction de la concentration de NaF. Ainsi, un mécanisme de corrosion pourra être proposé en fonction de la teneur en NaF. Ceci sera nécessaire pour calculer, par ajustement des spectres d'impédance, les vitesses de corrosion et par conséquent vérifier le caractère inhibiteur de NaF.

Il est souvent utile de réaliser des études en solution de compositions chimiques équivalentes à celles des solutions porales des matrices pour comprendre les mécanismes réactionnels et évaluer les risques de corrosion dans les matrices de confinement. Cependant, il est primordial d'acquérir également des données sur la réactivité du métal dans les matrices sélectionnées. Nous proposons donc d'étudier par électrochimie la corrosion de Mg-Zr dans un géopolymère en absence et en présence de 1.25 M en NaF. Les résultats d'électrochimie seront comparés à ceux obtenus par analyse de  $\text{H}_2$  formé par chromatographie en phase gazeuse au CEA.

Dès que la réactivité de Mg-Zr n'évoluera plus, le géopolymère sera resaturé par différentes eaux cimentaires pour évaluer les performances de la couche protectrice formée sans ou avec NaF.

### III-3. Acier du surconteneur du colis de stockage et acier du chemisage de l'alvéole du site CIGEO

Le centre industriel de stockage géologique (CIGEO) est un projet développé pour gérer les déchets HA et MA-VL. Un stockage en formation géologique profonde (- 500 m) est prévu à Bures (Meuse, Haute-Marne) pour confiner les radionucléides sur plusieurs millénaires jusqu'à ce que leur niveau de radioactivité atteigne une valeur 1000 fois inférieure à la radioactivité naturelle (Figure 7). Ce concept de stockage prévoit une protection multi-barrières de ces déchets. Les déchets sont tout d'abord confinés dans une matrice et placés dans un conteneur, l'ensemble constitue le colis primaire. Ce colis est ensuite placé dans un surconteneur et l'ensemble représente le colis de stockage (Figure 8). Chaque colis de stockage est placé dans une alvéole creusée dans l'argile et recouverte d'un chemisage (Figure 9). Finalement, pour assurer la réversibilité du stockage pendant une période de 100 ans, il est prévu d'injecter un matériau de remplissage entre le chemisage des alvéoles et la roche hôte.

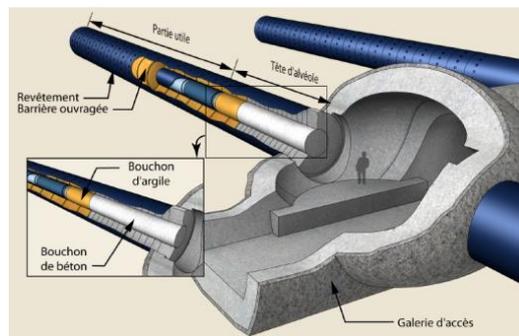


Figure 7 : Galerie souterraine du site de stockage CIGEO



Figure 8 : Schéma d'un colis de stockage contenant le colis primaire de déchets

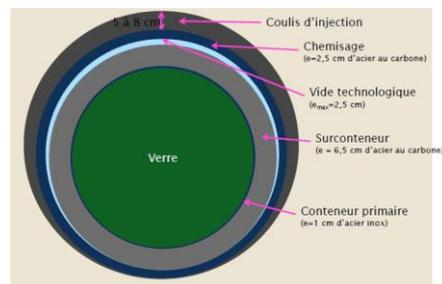


Figure 9 : Vue en section d'une alvéole de stockage du site CIGEO

Fin 2017, nous avons développé une étude sur la corrosion des aciers du surconteneur et du chemisage de l'alvéole dans les conditions du stockage (teneur en oxygène, température et composition du milieu). Ceci s'inscrit dans le cadre d'une thèse (en réponse à l'appel d'offres de l'Andra pour le financement de bourses de thèse) et d'un contrat de deux ans pour un post-doc avec l'Andra. Les expériences seront réalisées selon la méthodologie développée à l'IPNO dans le matériau de remplissage mais aussi dans des solutions aqueuses de compositions chimiques modélisées par l'Andra selon les phases du stockage. En effet, après fermeture, l'alvéole va être resaturée en eau qui a traversé le milieu géologique et qui va passer à travers le matériau de remplissage.

Le projet de thèse est focalisé sur l'influence de la teneur en oxygène sur la corrosion des aciers dans des conditions de resaturation en eau. En effet, l'oxygène peut s'appauvrir jusqu'à l'anoxie complète (fermeture étanche des alvéoles) ou s'appauvrir compte tenu d'échanges possibles avec l'air

de la galerie. Il est important de déterminer la réactivité des aciers selon les conditions oxydo-réductrices du milieu pour évaluer la sûreté du stockage.

Le projet du post-doc concerne la corrosion des aciers dans le matériau de remplissage mais aussi en solution en se focalisant sur le paramètre température. Les colis sont placés dans l'alvéole à température ambiante. Mais à la fermeture des alvéoles, la température est élevée à cause de l'exothermicité du colis primaire (de 50 jusqu'à 90°C). Des températures plus modérées sont ensuite atteintes après plusieurs centaines d'années. L'influence de la température sur la corrosion est complexe car ce paramètre a un impact sur les constantes thermodynamiques, les cinétiques des réactions mais aussi sur la diffusion et la solubilité des espèces.

## IV- Communications

### IV-1. Publications

P1. C. Cau Dit Coumes, D. Lambertin, H. Lahalle, P. Antonucci, C. Cannes, S. Delpech, "Selection of a mineral binder with potentialities for the stabilization/solidification of aluminum metal" *J. Nucl. Mat.* 453 (2014) 31.

P2. H. Lahalle, C. Cau Dit Coumes, D. Lambertin, P. Antonucci, C. Cannes, S. Delpech, "Recherche d'un liant hydraulique pour le conditionnement de déchets contenant de l'aluminium métallique" *RGN n°6 Nov-Déc.* (2014) 30.

P3. H. Lahalle, C. Cau Dit Coumes, A. Mesbah, D. Lambertin, C. Cannes, S. Delpech, A. Nonat, S. Gauffinet, "Investigation of magnesium phosphate cement hydration and its retardation by boric acid" *Cem. Concr. Res.* 87 (2016) 77.

P4. S. Delpech, C. Cannes, N. Barré, Q. Thuan Tran, H. Lahalle, D. Lambertin, F. Brisset, S. Gauffinet, C. Cau Dit Coumes, "Kinetic model of aluminum behavior in cement-based matrices analyzed by impedance spectroscopy" *J. Electrochem. Soc.* 164 (2016) C717.

P5. H. Lahalle, C. Cau Dit Coumes, C. Mercier, D. Lambertin, C. Cannes, S. Delpech, S. Gauffinet, "Influence of the w/c ratio on the hydration process of a magnesium phosphate cement and on its retardation by boric acid" *Resoumis après corrections mineures à Cem. Concr. Res.* (2018).

P6. D. Rodrigues, C. Cannes, N. Barré, D. Lambertin, S. Delpech, "Role of fluoride ions in the uranium oxidation mechanism in highly alkaline solutions" *Resoumis après corrections mineures à Electrochim. Acta* (2018).

### IV-2. Rapports

Rapports Needs-déchets 2013, 2014 et 2015 du projet CEDAL (Comportement électrochimique des déchets à base d'aluminium métallique dans des matrices cimentaires: cas des ciments Portland et phospho-magnésien).

Rapport Needs-déchets 2016 et 2017 du projet URAMAT (Comportement de l'uranium dans les matrices géopolymères).

Rapport Needs-déchets 2017 du projet structurant NMC (Nouvelles matrices de conditionnement).

Rapports contrat CEA, intermédiaire (02-2015) et final (06-2015)

### IV-3. Congrès

C1. H. Lahalle, C. Cau Dit Coumes, D. Lambertin, P. Antonucci, C. Cannes, S. Delpech, "Development of a cement-based matrix for the stabilization / solidification of low- or intermediate-level waste containing metallic aluminum" *Nuwcem 2014, Avignon, 3-6 juin 2014.*

C2. S. Delpech, C. Cannes, N. Barré, N. Soidiki, D. Rodriguez, Q. T. Tran, F. Brisset, C. Cau Dit Coumes, D. Lambertin, H. Lahalle, "Propriétés redox de l'aluminium dans des matrices cimentaires" Journées d'Electrochimie 2015 (oral), Rome, Italie, 6-10 juillet 2015.

C3. H. Lahalle, C. Cau Dit Coumes, D. Lambertin, C. Cannes, S. Delpech, S. Gauffinet, "Influence of boric acid on the hydration at early age of magnesium phosphate cement" The 14<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement (poster), Pékin, Chine, 13 – 16 octobre 2015.

C4. S. Delpech, C. Cannes, N. Barré, N. Soidiki, D. Rodriguez, Q. T. Tran, F. Brisset, C. Cau Dit Coumes, D. Lambertin, H. Lahalle, "Redox properties of aluminum in cementitious matrices" MRS 2015 (oral), Montpellier, 2 – 6 novembre 2015.

C5. H. Lahalle, C. Cau Dit Coumes, D. Lambertin, C. Cannes, S. Delpech, S. Gauffinet, "Investigating the corrosion of aluminium metal in cement-based matrices using electrochemical spectroscopy" The 4<sup>th</sup> International Workshop on "Mechanisms and Modelling of Waste / Cement Interactions" (oral), Murten, Suisse, 22-25 May 2016.

C6. S. Delpech, C. Cannes, N. Barré, D. Rodrigues, D. Lambertin, H. Lahalle, C. Cau Dit Coumes, "Behavior of metallic aluminum and uranium in cement matrices" Atalante 2016 (oral), Montpellier, 5-10 juin 2016.

C7. D. Rodrigues, N. Barré, C. Cannes, S. Delpech, C. Cau Dit Coumes, D. Lambertin, "Réactivité de l'uranium dans les matrices de confinement" Journées Nationales de Radiochimie 2016 (oral), Nice, 8 et 9 septembre 2016.

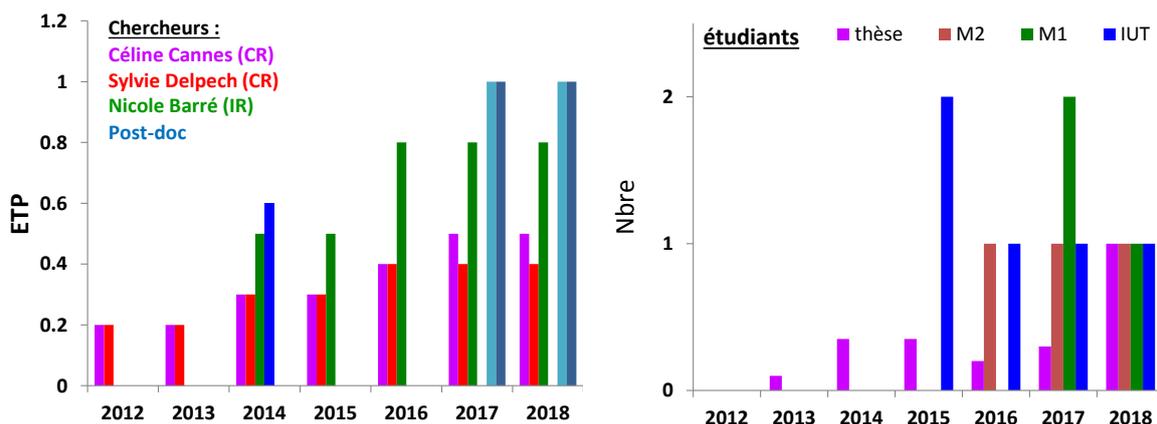
C8. D. Rodrigues, N. Barré, C. Cannes, S. Delpech, C. Cau Dit Coumes and D. Lambertin, "Behavior of metallic uranium in confinement matrix" EMR 2017 (oral), Lisbon (Portugal), 5-7 April 2017.

C9. D. Rodrigues, N. Barré, C. Cannes, S. Delpech, C. Cau Dit Coumes et D. Lambertin, "Réactivité de l'uranium dans les matrices de confinement" Journées d'Electrochimie 2017 (oral), Bordeaux, 26-29 juin 2017.

## V- Ressources humaines et moyens

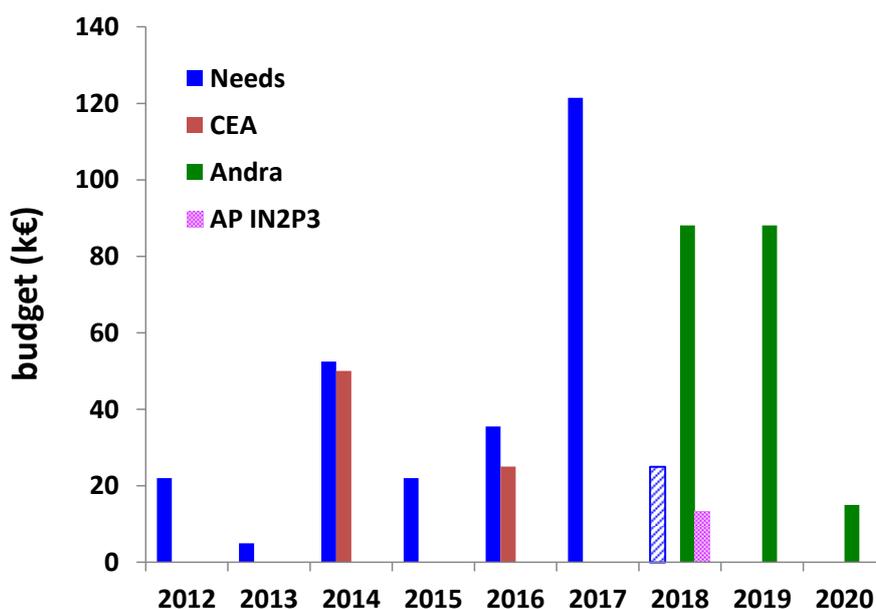
### V-1. Ressources humaines

Permanents (IPNO)	Etudiants	Année
Céline Cannes (CR) Sylvie Delpech (CR) Nicole Barré (IR)	Doctorant:	
	Hugo Lahalle (CEA)	2013-2016
	Quentin Le Moëne	2017-2020
	Post-doctorants :	
	Thuan Quang Tran	2014
	David Rodrigues	2016-2018
	Kim Le	2017-2019
	Stages IUT :	
	Nourdin Soidiki	2015
	Charline Lagonotte	2015
	Cécile Ménudier	2016
	Lucas Magnier	2017
Stage Master 1 :		
Nicolas Fauquet	2017	
Nourdin Soidiki	2017	
Stage Master 2 :		
Naoures Khelil	2016	
Karim Yahiaoui	2017	



V-2. Ressources financières

Source	Année	Montant (k€)
NEEDS-Déchets (projet CEDAL)	2012	22
NEEDS- Déchets (projet CEDAL)	2013	5
NEEDS- Déchets (projet CEDAL)	2014	52.5 (dont 1/2 post-doc)
NEEDS- Déchets (projet CEDAL)	2015	22
NEEDS- Déchets (projet URAMAT)	2016	35.5 (dont 1/2 post-doc)
NEEDS- Déchets (projet URAMAT)	2017	37.5
NEEDS- Déchets (projet NMC)	2017	83.95 (dont 1 post-doc)
NEEDS- Déchets (projet NMC)	2018	25 demandés
CEA contrat thèse H. Lahalle (Al/MKP)	2014	15
CEA contrat (U dans GP)	2014	35
CEA contrat (U dans GP)	2016	25
Andra contrat thèse Q. Le Moëne (acier / CIGEO)	2017-2020	Bourse de thèse + 45 k€
Andra contrat (acier/CIGEO)	2018-2019	146.2
AP IN2P3	2018	13.3 demandés



## Comportement des radionucléides dans les milieux non aqueux

---

### A- Le réacteur à sels fondus, concept MSFR (Molten Salt Fast Reactor)

#### I- Contexte et objectifs

Le MSFR est un concept de réacteur nucléaire de génération IV surgénérateur et brûleur d'actinides basé sur un combustible liquide de composition optimale pour répondre aux contraintes neutroniques, thermohydrauliques et chimiques. Les spécificités de ce concept sont d'utiliser le cycle  $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$ , de fonctionner sans réserve de réactivité, d'avoir des coefficients de réactivité très négatifs et de proposer un traitement du combustible intégré qui a été établi au cours du programme européen EVOL. Par rapport aux concepts antérieurs<sup>1</sup> à base de sels fluorures dont le mélange contenait systématiquement le composé  $\text{BeF}_2$ , le MSFR est basé sur la mise en œuvre d'un combustible de composition  $\text{LiF-ThF}_4\text{-UF}_4$  (77.5-18.5-4 mol%), ce qui modifie ses propriétés physico-chimiques. Il présente notamment un point de fusion plus élevé (550°C), une densité plus grande et ses propriétés redox et fluoroacides sont différentes et doivent être étudiées.

La particularité de ce concept est donc d'utiliser un combustible liquide qui circule du cœur du réacteur vers les échangeurs de chaleur à une température comprise entre 650 et 850°C. Les interactions chimiques entre le combustible et les matériaux de structure sont très différentes dans ce concept par comparaison avec les réacteurs nucléaires à combustible solide. En effet, un sel fondu à haute température a une chimie qui est riche et complexe. Un sel fluorure fondu est un milieu réactionnel qui peut être le siège de nombreuses réactions chimiques entre les constituants du sel, les solutés (présence de produits de fission sous différentes formes) et les matériaux de structure. Contrairement aux autres concepts de réacteur où la connaissance de la chimie n'est pas essentielle, dans le concept du MSFR, elle ne peut pas être ignorée car elle va intervenir quotidiennement dans la réactivité matériaux/sel, solutés/sel et également dans les étapes de traitement du sel.

#### II- Genèse du projet à l'IPNO

Le concept MSFR a été particulièrement développé dans le cadre du projet européen EVOL (dont le CNRS était coordinateur) et avec le soutien du CNRS via le programme national PACEN. Actuellement, ces études se poursuivent au niveau européen dans le cadre du projet SAMOFAR (H2020) dédié à ce concept, au niveau national dans le cadre du programme de recherche NEEDS et au niveau international dans le cadre de Génération IV. C'est dans le cadre de ces programmes qu'un laboratoire dédié à l'étude expérimentale du sel combustible a été installé à l'IPN d'Orsay dans le bâtiment 107 dépendant du groupe Radiochimie. Les études sur la chimie du sel combustible fondu ont démarré en 2005 avec des stagiaires puis un post-doctorant en 2007 et se sont poursuivies avec 2 thèses consécutives financées par une bourse CIFRE co-financée par la société RHODIA (puis SOLVAY). En 2014, nous avons pu obtenir un troisième financement de thèse au travers d'une collaboration avec l'université de Caracas et les associations Campus-France et Fundayacucho. La Figure 10 présente le calendrier du projet à l'IPNO depuis 2005.

---

<sup>1</sup> Tous ces concepts ont été décrits dans la publication suivante: S. Delpech, "Molten salt for nuclear applications", Chapitre du livre "Molten Salts: fundamental and applications", Elsevier, (2013)

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
ALISIA															
EVOL															
SAMOFAR															
PACEN															
NEEDS															
RHODIA-SOLVAY															
Fundayacucho-C. France															
DOCTORANTS/POST-DOC			Post-doc				Docteurant			2 Docteurants			Post-doc		
STAGES	1	1	1		2			2		2	1		1		

Figure 10 : Soutiens européens et nationaux et financements de doctorants et post-doctorants pour le projet MSFR

Les travaux de recherche réalisés dans le cadre du réacteur à sels fondus ont contribué, depuis 2005, à plusieurs communications dont la liste est donnée dans ce rapport.

### III- Principaux résultats

#### III-1. Extraction réductrice

Le traitement du sel combustible MSFR est une succession de procédés de séparation chimique basés sur les propriétés redox et acido-basiques des éléments solvatés dans le sel fondu de base LiF-ThF<sub>4</sub>. Le schéma de traitement est présenté Figure 11. Les étapes principales de ce traitement sont basées sur la modification de l'état chimique des éléments via la modification de leur degré d'oxydation par l'action d'éléments oxydants tel que le fluor ou réducteurs tel que le lithium. La Figure 11 (droite) schématise ces modifications.

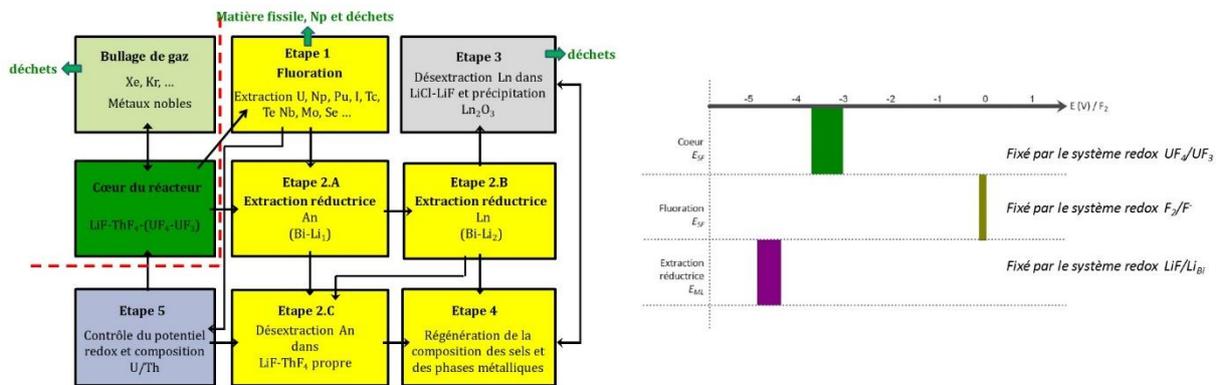


Figure 11: A gauche, les différentes étapes du retraitement du sel MSFR ; à droite: le principe de base des étapes de fluoration et d'extraction réductrice<sup>2</sup>

L'une des techniques de séparation retenue dans le traitement du combustible liquide du MSFR est l'extraction réductrice entre le sel fondu contenant les cations métalliques à extraire et un métal liquide. Le choix de la composition du métal liquide a été défini sur la base d'études thermodynamiques et analytiques qui ont permis de modéliser le transfert des éléments d'une phase à l'autre. La première extraction correspond à celle des actinides et est réalisée en mettant en contact le sel combustible fondu avec une nappe de Bi-Li contenant 0.1% de Li. Dans ces conditions, il est possible d'extraire plus

<sup>2</sup> S. Delpech, E. Merle-Lucotte, D. Heuer, M. Allibert, V. Ghetta, C. Le-Brun, X. Doligez, G. Picard "Reactor physic and reprocessing scheme for innovative molten salt reactor system", J. of Fluorine Chem. 130 (2009) 11.

de 99% des actinides et moins de 5% des lanthanides. La seconde phase d'extraction concerne celle des lanthanides. Il est nécessaire de modifier la composition de la nappe métallique liquide en introduisant 10 mol% de Li dans le bismuth liquide. On extrait alors plus de 99% des lanthanides. Expérimentalement, des essais ont été réalisés au niveau laboratoire. Dans un premier temps, un protocole de synthèse de nappe métallique de Bi-Li de haut niveau de pureté par électrolyse du sel fondu LiCl-LiF sur nappe de Bi liquide a été développé. Le contrôle de la charge permet de contrôler très précisément la quantité de Li métal introduite dans le bismuth liquide. Cette étude a montré que le lithium est parfaitement solubilisé dans Bi liquide et qu'aucune limitation cinétique n'est observée lors de l'introduction du lithium. Les essais réalisés en mettant en contact Bi-Li et le sel LiF-ThF<sub>4</sub> contenant UF<sub>4</sub> (pour simuler les actinides (Ans)) et/ou NdF<sub>3</sub> (pour simuler les lanthanides (Lns)) ont montré une forte limitation cinétique de l'extraction liée à la formation d'intermétalliques Bi-Th à l'interface Bi-Li/LiF-ThF<sub>4</sub><sup>3</sup>. Le protocole d'extraction des Ans et Lns solubilisés dans le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub> par contact avec une nappe métallique de Bi-Li nécessite une amélioration notable du dispositif avec en particulier une agitation mécanique de l'ensemble des deux phases liquides.

Ces travaux ont donné lieu à plusieurs publications et présentations lors de conférences.

### III-2. Chimie du sel et des solutés I et U

La chimie du sel LiF-ThF<sub>4</sub> et de ses solutés a fait l'objet de deux thèses. La détermination de l'activité des ions fluorure dans le sel fondu ainsi que celle du coefficient d'activité de ThF<sub>4</sub> dans LiF-ThF<sub>4</sub> à 650°C ont permis des avancées importantes. Les études du comportement chimique et électrochimique de l'uranium (matière fissile du concept) et de l'iode dans LiF-ThF<sub>4</sub> ont été réalisées. Nous avons mis en évidence l'existence d'un oxy-fluorure de thorium soluble dont la grande stabilité augmente le pouvoir oxydant de l'oxygène. La Figure 12 présente sur une échelle de potentiel plusieurs couples redox. On observe que le couple O<sub>2</sub>(g)/ThOF<sub>2</sub> est fortement déplacé comparé au couple O<sub>2</sub>(g)/O<sup>2-</sup> observé (par exemple) dans le sel fluorure LiF-NaF-KF (FLiNaK). Cela induit que les traces d'oxygène présentes dans le gaz neutre (environ 2 ppm) peuvent provoquer l'oxydation des ions iodures et également de UF<sub>4</sub>.

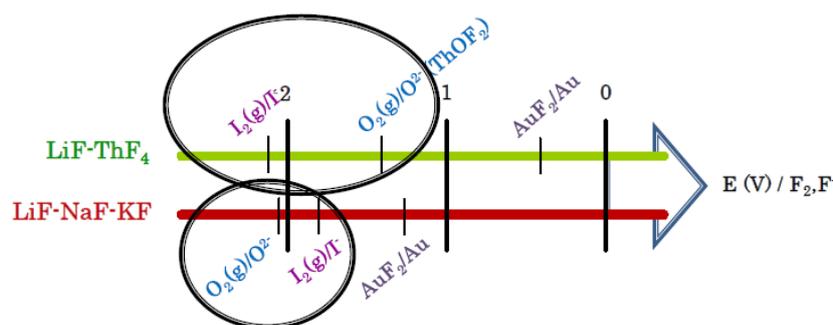


Figure 12: Potentiels redox expérimentaux mesurés pour les couples redox O<sub>2</sub>(g)/O<sup>2-</sup>, I<sub>2</sub>(g)/I<sup>-</sup> et AuF<sub>2</sub>/Au dans les sels FLiNaK et LiF-ThF<sub>4</sub>

L'oxydation des ions iodures a été confirmée dans le sel LiF-ThF<sub>4</sub> par l'observation d'un dégagement rose caractéristique de I<sub>2</sub> gaz alors que les ions iodures sont parfaitement stables dans le sel LiF-NaF-KF.

L'étude de l'uranium a également été réalisée dans LiF-ThF<sub>4</sub>. La Figure 13 montre le comportement de UF<sub>3</sub> seul. On voit nettement sa réduction en uranium métal et son oxydation en UF<sub>4</sub>. Lorsque UF<sub>4</sub>

<sup>3</sup> D. Rodrigues, G. Duran, S. Delpech, « Pyrochemical reprocessing of Molten Salt Fast Reactor fuel: focus on the reductive extraction step », Nukleonika, 60 (2015) 907

est ajouté dans le sel fondu, les voltammogrammes tracés en réduction présentent deux systèmes redox caractéristiques des systèmes  $UF_4/UF_3$  et  $UF_3/U$ . En oxydation un système soluble-soluble a été identifié et analysé comme étant le système  $UO_2F_2/UF_4$ . Les coefficients de diffusion et les coefficients d'activité ont été déterminés pour tous les composés solubles de l'uranium.

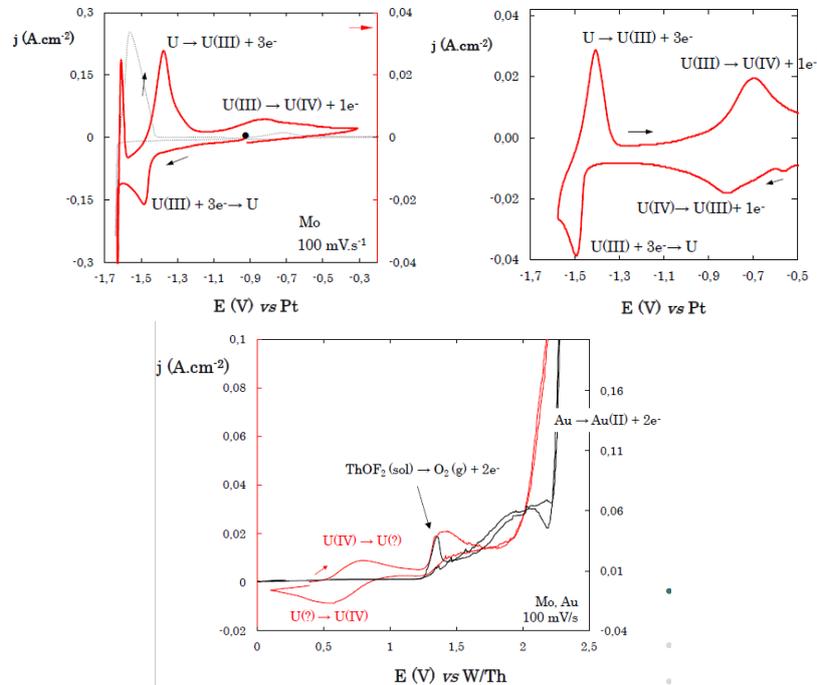


Figure 13: Voltammogrammes enregistrés dans  $LiF-ThF_4$  à  $650^\circ C$  sur une électrode de Mo (courbes en réduction) ou d'au (courbes en oxydation) en présence de  $UF_3$  seul (haut gauche) et de  $UF_4$  en réduction et en oxydation à  $0.1 V/s$

Ces travaux ont été présentés à plusieurs conférences ainsi qu'aux meetings européens du projet SAMOFAR et sont en cours de publication.

### III-3. Contrôle du potentiel redox du sel et matériaux

Il a été mis en évidence que la corrosion des matériaux de structure dépend fortement du potentiel redox du sel fondu, celui-ci étant fixé par le rapport de concentration en  $UF_4$  et  $UF_3$ . En effet, dans ce cas, le potentiel est fixé par la relation de Nernst:

$$E = E^\circ_{UF_4/UF_3} + \frac{2.3RT}{F} \log \frac{[UF_4]}{[UF_3]}$$

Au cours du fonctionnement du réacteur, la réaction de fission conduit à augmenter le potentiel redox du sel en augmentant le rapport  $UF_4/UF_3$ <sup>4</sup>.

La Figure 14 présente les états de surface de matériaux d'alliages (alliages base nickel, Hastelloy N) en fonction du rapport  $UF_4/UF_3$ . On observe qu'effectivement, la corrosion des matériaux de structure est fortement liée au pouvoir oxydant du sel fondu.

<sup>4</sup> S. Delpech, C. Cabet, C. Slim, G. Picard, "Molten fluorides for nuclear applications", Materials Today, 13 (2010) 36

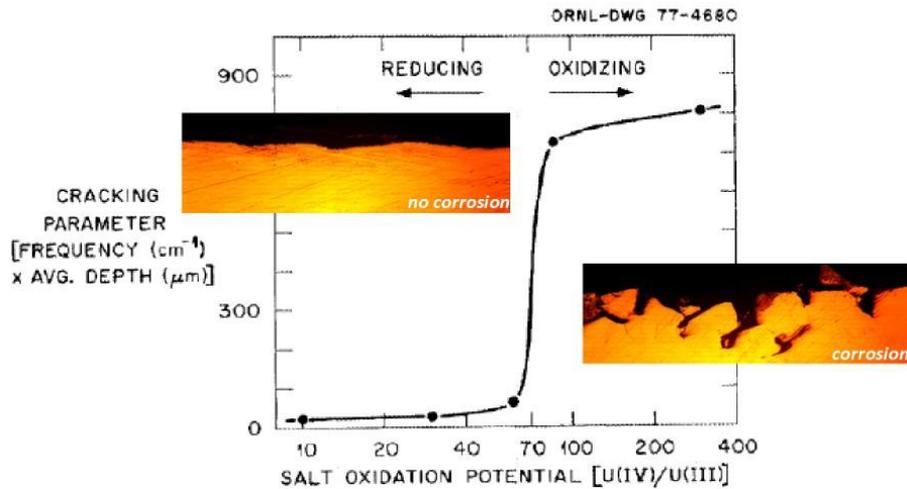


Figure 14: Etat de surface d'alliages base nickel en fonction du rapport  $UF_4/UF_3$  dans le sel combustible fondu (ici LiF-BeF<sub>2</sub>)

Des protocoles de mesure *in-situ* du potentiel redox sont étudiés afin de pouvoir mettre en place dans le cœur du réacteur des sondes de contrôle. Pour ces mesures de potentiel, nous avons développé une électrode de référence dynamique qui a été testée<sup>5</sup> avec succès dans un sel inactif (FLiNaK) et qui doit être améliorée pour une utilisation dans le sel combustible LiF-ThF<sub>4</sub>. En cas d'augmentation du potentiel au-delà d'une certaine limite (rapport  $UF_4/UF_3 > 50$ ), il est proposé d'ajouter un élément réducteur (Th ou U métal) afin de diminuer le potentiel redox du sel fondu. Dans ce cas, nous avons les réactions chimiques suivantes:



Nous avons montré que ces deux réactions étaient rapides et quantitatives dans LiF-ThF<sub>4</sub> à 650°C. Il sera donc possible de contrôler le potentiel redox du sel fondu par ajout d'un élément réducteur métallique.

#### IV- Perspectives d'études

Dans le cadre du projet européen SAMOFAR, les études se sont focalisées sur la sûreté liée à l'installation chimique de retraitement du combustible liquide du MSFR. Nous avons en particulier défini des zones dans lesquelles l'inventaire en radionucléides a été calculé (Figure 15) sachant que le retraitement consiste à traiter 40 litres de sels (récupérés par batch) par jour. Pour réaliser ces calculs d'inventaire en tout point de l'installation, il est nécessaire de connaître l'inventaire initial et les paramètres de transfert d'une zone à l'autre. L'inventaire initial a été calculé par le LPSC à Grenoble à l'aide d'un code développé spécifiquement et appelé LET (pour Lighter Evolution Tool). Les paramètres de transfert ont été définis par l'IPNO sur la base des résultats expérimentaux et d'une étude bibliographique (essentiellement basée sur les résultats de l'ORNL). Enfin, le CEA (IRFU, Saclay) a utilisé un code pour calculer dans chaque zone l'inventaire isotopique et en déduire l'activité totale par zone,

<sup>5</sup> Gabriela Durán-Klie, Davide Rodrigues, Sylvie Delpech, "Dynamic Reference Electrode development for redox potential measurements in fluoride molten salt at high temperature", *Electrochimica Acta*, 195 (2016) 19-26

les rayonnements alpha, bêta et gamma et la chaleur résiduelle. De ces données, il est possible de déduire les épaisseurs de béton nécessaires pour une installation de ce type. Nous pouvons également à l'aide de ces codes calculer la chaleur résiduelle et l'activité des éléments (produits de fission) stockés (il existe 4 zones de stockage sur l'installation) qui s'accumulent avec le temps. Ce type de calcul, toujours en cours, permettra de programmer le nombre de batch maximum avant de devoir conditionner les déchets et les évacuer afin de diminuer le risque sur l'installation.

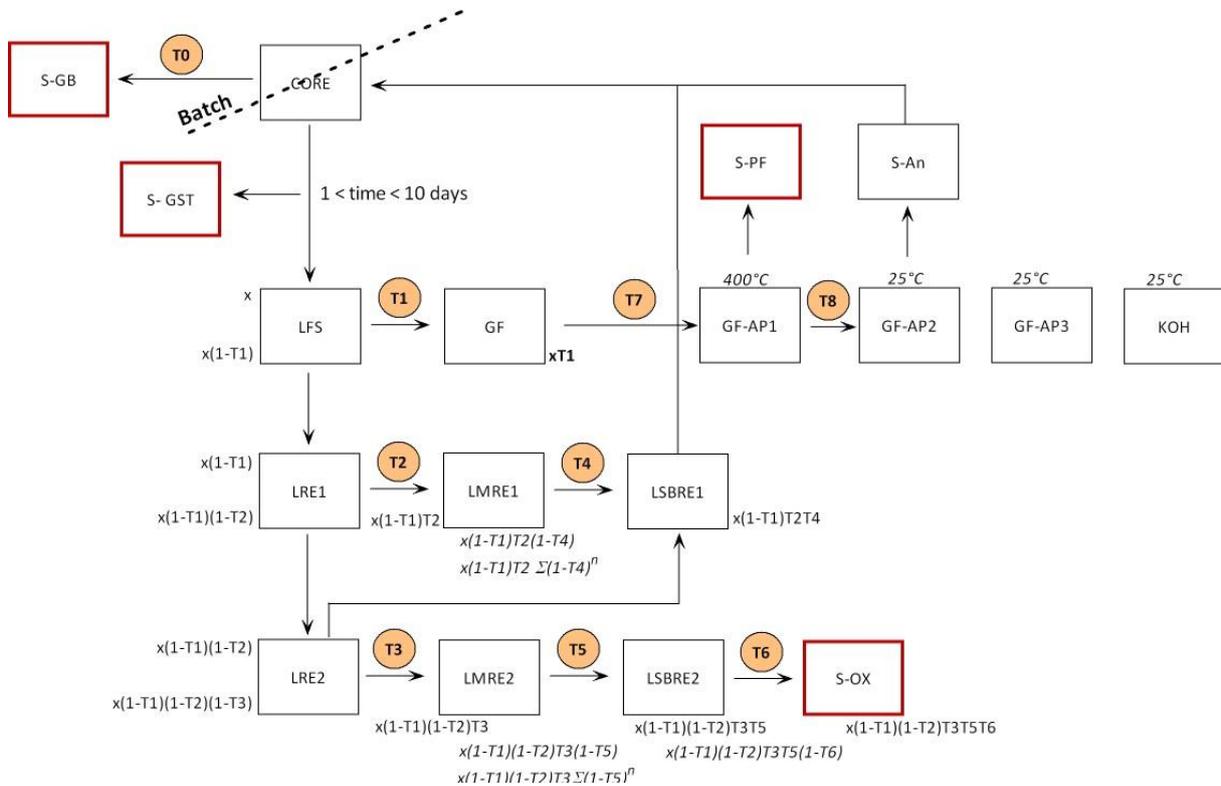


Figure 15: Zones de l'installation du traitement du combustible

Des études de comportement des matériaux de structure sont également en cours. Il est envisagé dans le réacteur d'introduire du SiC dont il faut déterminer la résistance chimique dans le sel LiF-ThF<sub>4</sub>. Ces études sont réalisées par des mesures d'OCP, de spectroscopie d'impédance et de ZRA, techniques mises en œuvre dans le cas du conditionnement des déchets métalliques dans les matrices de stockage.

## V- Communications

### V-1. Publications

P1. D. Lambertin, S. Ched'Homme, G. Bourgès, S. Sanchez (Delpech), G.S. Picard, "Plutonium chemical properties in NaCl-KCl and CaCl<sub>2</sub> at 1073K", J. of Nuclear Material, 341, 2-3 (2005) 124

P2. D. Lambertin, S. Ched'Homme, G. Bourgès, S. Sanchez (Delpech), G.S. Picard, "Activity coefficients of plutonium and cerium in liquid gallium at 1073K: application to a molten salt solvent metal separation concept", J. of Nuclear Material, 341, 2-3 (2005) 131

- P3. E. Walle, G. Picard, J. Finne, S. Sanchez, J.M. Boursier, D. Noël, "A molten salt and liquid metal oriented computational tool to investigate new selective pyrochemical separation processes in nuclear industry", *J. of Nuclear Material*, 344,1-3(2005)158
- P4. J. Finne, G. Picard, S. Sanchez, E. Walle, O. Conocar, J. Lacquement, J.M. Boursier, D. Noël, "Molten salt/liquid metal extraction: electrochemical determination of activity coefficients in liquid metals", *J. of Nuclear Material*, 344,1-3(2005)165
- P5. S. Delpech, "Le fluor : de la découverte à nos jours", *Revue trimestrielle de l'Association des Anciens Elèves de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris*, N°314, (2006)
- P6. G. Bourges, S. Rochefort, D. Lambertin, S. Delpech, G. Picard, "Electrochemical studies on plutonium in molten salts", *J. of Alloys and Compounds*, 444-445 (2007) 404
- P7. S. Delpech, G. Picard, J. Finne, E. Walle, O. Conocar, A. Laplace and J. Lacquement, "Electrochemical determination of gadolinium and plutonium solvations in liquid gallium", *Nuclear Technology*, 163 (2008) 373.
- P8. S. Delpech, E. Merle-Lucotte, D. Heuer, M. Allibert, V. Ghetta, C. Le-Brun, X. Doligez, G. Picard "Reactor physics and reprocessing scheme for innovative molten salt reactor system", *J. of Fluorine Chem.* 130 (2009) 11.
- P9. S. Delpech, "Les sels fondus: anciens et nouveaux solvants pour l'énergie nucléaire", *Revue trimestrielle de l'association des anciens élèves de l'ENSCP*, N°325 (2009)
- P10. S. Delpech, C. Cabet, C. Slim, G. Picard, "Molten fluorides for nuclear applications" (Review), *Materials Today*, 13 (2010) 36
- P11. S. Delpech, E. Merle-Lucotte, D. Heuer, C. Slim, "Liquid fuel for nuclear energy: The Molten Salt Fast Reactor (MSFR) concept", Chapitre de "Liquid Fuels: Types, Properties and Production" de la Série de livres: "Energy Science, Engineering and Technology", Nova Science Publishers, 2011
- P12. S. Fabre, C. Cabet, L. Cassayre, P. Chamelot, S. Delpech, J. Finne, L. Massot, D. Noel, "Use of electrochemical techniques to study the corrosion of metals in model fluoride melts", *J. of Nuclear Materials*, 441 (2013) 583
- P13. S. Delpech, "Possible routes for pyrochemical separations: focus on the reductive extraction in fluoride media", *Pure Applied Chemistry*, 85 (2013) 71-87
- P14. S. Delpech, "Molten salt for nuclear applications", *Chapitre du livre "Molten Salts: fundamental and applications"*, Elsevier, (2013)
- P15. J. Serp, O. Benes, S. Delpech, V. Ghetta, D. Heuer, D.E. Holcomb, V. Ignatiev, J.L. Kloosterman, L. Luzzi, E. Merle-Lucotte, J. Uhler, R. Yoshioka, "The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and perspectives", *Progress of Nuclear Energy*, 77 (2014) 308
- P16. S. Delpech, D. Rodrigues, S. Jaskierowicz, "Electrochemistry of thorium fluoride in LiCl-KCl eutectic melts and methodology for speciation studies with fluorides ions", *Electrochimica Acta*, 144 (2014) 383
- P17. D. Rodrigues, G. Duran, S. Delpech, « Pyrochemical reprocessing of Molten Salt Fast Reactor fuel: focus on the reductive extraction step », *Nukleonika*, 60 (2015) 907
- P18. Gabriela Durán-Klie, Davide Rodrigues, Sylvie Delpech, "Dynamic Reference Electrode development for redox potential measurements in fluoride molten salt at high temperature", *Electrochimica Acta*, 195 (2016) 19-26
- P19. S. Delpech, D. Rodrigues, "Aqueous and Pyrochemical reprocessing of thorium fuel", *Thorium Energy for the World, Proc. of the Thorium Energy Conference 2013 (ThEC13)*, Geneve, 2013, SPRINGER, 2016

P20. Michel Allibert, Manuele Aufiero, Mariya Brovchenko, Sylvie Delpech, Véronique Ghetta, Daniel Heuer, Axel Laureau, Elsa Merle-Lucotte, "Chapter 7 - Molten Salt Fast Reactors", Handbook of Generation IV Nuclear Reactors, Woodhead Publishing Series in Energy, pages 157-188 (2016)  
<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780081001493>

### Proceedings

Proc1. S. Delpech, S. Jaskierowicz, G. Picard, E. Merle-Lucotte, D. Heuer, X. Doligez, "Innovative nuclear system based on liquid fuel", Proc. of ICAPP2009, Tokyo, Japon (2009)

Proc2. C. Renault, S. Delpech, E. Merle-Lucotte, R. Konings, M. Hron, V. Ignatiev, "The molten salt reactor (MSR) R&D status and perspectives in Europe", Proc. of FISA conference 2009, Prague, Rep. Tch. (2009)

Proc3. S. Delpech, E. Merle-Lucotte, T. Auger, X. Doligez, D. Heuer, G. Picard, "MSFR: Material issues and the effect of the chemistry control", Proc. of the GEN IV Int. Forum Symp., Paris (2009)

Proc4. S. Jaskierowicz, C. Slim, G. Picard, S. Delpech, "Attempt to classify various molten fluoride mixtures according to their solvation powers regarding metal fluorides", Proceeding of the ACSEPT workshop, Lisbonne, Portugal (2010)

Proc5. S. Jaskierowicz, S. Delpech, P. Fichet, C. Colin, C. Slim, G. Picard, "Pyrochemical reprocessing of thorium-based fuel", Proc. of ICAPP2011, Nice, France (2011)

Proc6. H. Boussier, S. Delpech, V. Ghetta, D. Heuer, D.E. Holcomb, V. Ignatiev, E. Merle-Lucotte, J. Serp, "The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives", Proc. of the GEN IV Int. Forum Symp., San-Diego (2012)

Proc7. S. Bourg, S. Delpech, C. Ekberg, "From Fuel to Fuel: Dissolution, Partitioning and Fuel Manufacturing", Proc. of the 8th European conference on Euratom research and training in reactor systems, Vilnius, octobre 2013

### V-2. Rapports

R1. O. Benes, C. Cabet, S. Delpech, P. Hosnedl, V. Ignatiev, R. Konings, D. LeCarpentier, O. Matal, E. Merle-Lucotte, C. Renault, J. Ulhir, "Review report on liquid salts for various applications", Deliverable D50, Assessment of Liquid Salts for Innovative Applications, ALISIA Project, EURATOM 7th FWP, 2008

R2. Participation à la révision annuelle du document: System Research Plan for the MSR Generation IV Nuclear Energy Systems, depuis 2009

R3. Rédaction du projet européen EVOL "Evaluation and Viability of Liquid Fuel Fast Reactor System", déposé en avril 2009 et négocié en 2010. Ce projet est un projet bilatéral avec la Russie.

R4. S. Delpech: auteur des 2 livrables techniques du projet EVOL: D3.11 and D3.9

R5. S. Delpech, E. Merle-Lucotte, T. Auger, O. Benes: auteurs des 2 "periodic reports" du programme européen EVOL

R6. S. Delpech, P. Soucek, E. Lopez, Annual report of SAMOFAR project, (2017)

### V-3. Congrès

#### Internationaux

C11. J. Finne, G. Picard, S. Delpech, E. Walle, O. Conocar, J. Lacquement, "Electrochemical technique for accurate determination of solvation properties for liquid metals at high temperature", MS7- 7th Symposium International sur les Sels Fondus, Toulouse, France, août 2005

- CI2. C. Cabet, A. Terlain, S. Delpech, G. Picard, "*Study of the corrosion of nickel base alloys in the molten fluoride fuel of molten salt reactor*", MS7- 7th Symposium International sur les Sels Fondus (29/08-2/09 2005) Toulouse, France, août 2005
- CI3. G.S. Picard, S. Delpech, C. Adamo, L. Joubert, P. Mandin, "*Molten salt-gas phase systems modelling with an emphasize to nuclear applications*", MS7- 7th Symposium International sur les Sels Fondus (29/08-2/09 2005) Toulouse, France, août 2005
- CI4. C. Cabet, A. Terlain, S. Delpech, G. Picard, "*Corrosion of structural materials in molten salt reactors*", EUROCORR2005, Lisbonne, Portugal, septembre 2005
- CI5. S. Delpech, G. Picard, "*Thermodynamic assessment of nuclear fuel pyrochemical reprocessing*", International Conference GLOBAL 2005, Nuclear Energy Systems for Future Generation and Global Sustainability, Tsukuba, Japon, october 2005
- CI6. G. Bourgès, S. Rochefort, D. Lambertin, S. Delpech, G. Picard, "*Electrochemical studies on plutonium in molten salts*", Plutonium futures-The Science 2006, Pacific grove, USA, juillet 2006
- CI7. S. Delpech, G. Picard, "*Electrochemical investigation of the properties of zirconium (IV) in the LiF-NaF-KF molten salt at 500°C*", ISE 2006, Edimbourg, Ecosse, août 2006
- CI8. S. Delpech, G. Picard, "*Chemistry of zirconium(IV) in fluoride molten salt at high temperature*", 232nd ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, USA, septembre 2006
- CI9. S. Delpech, "*Physical properties of molten salts: application for coolants*", 1<sup>st</sup> International Topical Seminar on Coolants and Innovative Reactor Technologies, Aix en Provence, France, novembre 2006
- CI10. S. Delpech, G. Picard, "*Electrochemical and chemical studies of thorium(IV)-based molten fluoride mixture relevant to future nuclear systems*", ACS 233rd Meeting, Chicago, USA, mars 2007
- CI11. S. Delpech, G. Picard, C. Cabet, A. Terlain, "*Electrochemical studies of structural materials corrosion in a molten salt environment*", ANS Annual Meeting, Boston, USA, juin 2007
- CI12. S. Delpech, "*Pyrochemical separations: electrochemical and liquid-liquid extraction between a molten salt and a liquid metal solvent*", SESTEC 2008, New Delhi, India, Mars 2008
- CI13. S. Delpech, Mathieu SALANNE, Eric SIMONI, Gérard PICARD, "*Actinides/lanthanides separation for the Thorium Molten Salt Reactor fuel treatment*", ATALANTE 2008, Montpellier, France, mai 2008
- CI14. C.W. Forsberg, S. Delpech, V. Ignatiev, C. Renault, J. Uhlir, "*Advanced Fuel Cycles for Molten Salt Reactors*", ICAPP2008, Anaheim, USA, juin 2008
- CI15. S. Delpech, G. Picard, "*Optimization of reprocessing scheme for innovative molten salt reactor*", MS8, Kobe, Japon, Octobre 2008
- CI16. X. Doligez, D. Heuer, E. Merle-Lucotte, V. Ghetta, M. Allibert, S. Delpech, G. Picard, "*Thorium molten salt reactor reprocessing unit: characterization and influence on the core behavior*", MS8, Kobe, Japon, Octobre 2008
- CI17. S. Delpech, S. Jaskierowicz, G. Picard, E. Merle-Lucotte, D. Heuer, X. Doligez, "*Innovative nuclear system based on liquid fuel*", ICAPP 2009, Tokyo, Japon, mars 2009
- CI18. G.S. Picard, S. Delpech, C. Slim, S. Jaskierowicz, "*An analytical approach to optimize a pyrochemical liquid-liquid extraction process*", Global 2009, Paris, Septembre 2009
- CI19. C. Renault, S. Delpech, E. Merle-Lucotte, R. Konings, M. Hron, V. Ignatiev, "*The molten salt reactor (MSR) R&D status and perspectives in Europe*", FISA conference, Prague, Rép. Tchè., Juin 2009

- CI20. C. Cabet, S. Fabre, S. Delpech, "*Molten salt corrosion*", Workshop NFSM (Nuclear Fuel and Structural Materials), American Nuclear Society (ANS), San-Diego, USA, Juin 2010
- CI21. S. Delpech, S. Jaskierowicz, C. Slim, G. Picard, "*Concept and development of an experimental method for the determination of the solvation powers of molten fluoride mixtures regarding metal fluorides*", NUMAT 2010, Karlsruhe, Octobre 2010
- CI22. S. Jaskierowicz, S. Delpech, P. Fichet, C. Colin, C. Slim, G. Picard, "*Pyrochemical reprocessing of thorium - based fuel*", ICAPP 2011, Nice, Mai 2011
- CI23. M. Lucas, C. Slim, D. Di Caprio, S. Delpech, "*SECM: Innovative Corrosion investigation technique in molten salts*", EUROMAT 2011, Montpellier, France, septembre 2011
- CI24. S. Delpech, S. Jaskierowicz, C. Slim, "*Pyrochemical reprocessing for thorium-based fuel*", Atalante 2012, Montpellier, France, Septembre 2012
- CI25. S. Delpech, S. Jaskierowicz, "*Le concept "Molten Salt Fast Reactor" (MSFR): chimie du traitement du combustible liquide*", Journées de Radiochimie, Nantes, Octobre 2012
- CI26. H. Boussier, S. Delpech, V. Ghetta, D. Heuer, D.E. Holcomb, V. Ignatiev, E. Merle-Lucotte, J. Serp, "*The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives*", Proc. of the GEN IV Int. Forum Symp., San-Diego, Novembre 2012
- CI27. D. Rodrigues, S. Jaskierowicz, S. Delpech, "*Electrochemical behavior and speciation of thorium with fluorides in molten salt at high temperature*", 9th Int. Conf. on the Chemistry and Physics of the Actinide Elements, Karlsruhe, juillet 2013
- CI28. S. Delpech, S. Jaskierowicz, D. Rodrigues, "*Classification of various molten fluoride mixtures according to their solvation powers regarding metal fluorides*", European Symposium on Fluorine Chemistry 2013, Paris, juillet 2013
- CI29. S. Delpech, "*Aqueous and Pyrochemical reprocessing of thorium fuel*", Thorium Energy Conference 2013 (ThEC13), Geneve, octobre 2013
- CI30. S. Bourg, S. Delpech, C. Ekberg, "*From Fuel to Fuel: Dissolution, Partitioning and Fuel Manufacturing*", 8th European conference on Euratom research and training in reactor systems, Vilnius, octobre 2013
- CI31. D. Rodrigues, S. Jaskierowicz, S. Delpech, "*Actinides/lanthanides separation in molten salt media. Application to the liquid fuel reprocessing of molten salt fast reactor (MSFR) system*", International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes (ISSP), Juillet 2014, Karlsruhe, Allemagne
- CI32. D. Rodrigues, S. Delpech, "*Etude de la spéciation de l'uranium (IV) et du thorium (IV) par les ions fluorures en milieu sels fondus*", XIV Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire, 2014, Orsay, France
- CI33. D. Rodrigues, S. Delpech, "*Actinides/lanthanides separation in molten salt media. Application to the liquid fuel reprocessing of Molten Salt Fast Reactor (MSFR) system*", Congrès de la Société Chimique de France, juillet 2015, Lille
- CI34. G. Duran-Klie, D. Rodrigues and S. Delpech, "*Development and Evaluation of a dynamic reference electrode for the redox potential measurements in fluoride molten salts*", 15<sup>th</sup> Int. Conf. on High Temperature Materials Chemistry (HTMC15), March 29 – April 1, Orléans, France
- CI35. Duran-Klie Gabriela, Rodrigues Davide, Delpech Sylvie, "*Electrochemical behavior of U(IV) in LiF-ThF<sub>4</sub> molten salt*", Atalante 2016, juin 2016, Montpellier, France

CI36. Duran-Klie Gabriela, Rodrigues Davide, Delpech Sylvie, "*Etude électrochimique du couple redox U(IV)-U(III) dans un mélange fondu de LiF-ThF<sub>4</sub>*", XV<sup>e</sup> journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire, septembre 2016, Nice, France

CI37. Gabriela Duran-klie, Davide Rodrigues, Sylvie Delpech, "*Comportement électrochimique de l'iode dans l'eutectique LiF-ThF<sub>4</sub> fondu à 650°C*", Journées d'Electrochimie, Bordeaux, juin 2017

### Nationaux

CN1. G.S Picard, S. Sanchez (Delpech), S. Hubert, E. Simoni, "*Séparation Thorium An/Lanthanides par réactions de précipitation sélectives – fluorations*", PCR RSF (PACE/CNRS), Atelier Bilan Annuel, Paris, France, février 2005

CN2. S. Delpech, "*Critères chimiques pour le choix d'un sel fondu*", Atelier GEDEPEON/PCR RSF (PACE/CNRS), Marcoule, septembre 2005

CN3. S. Delpech, F. Charpentier, G. Picard, C. Cabet, A. Terlain, "*Corrosion des matériaux de structure des RSF par le tellure*", Atelier bilan GEDEPEON (PACE/CNRS), décembre 2005

CN4. S. Delpech, G. Picard, "*Etudes cinétiques d'extraction*", Atelier bilan GEDEPEON (PACE/CNRS), décembre 2005

CN5. S. Delpech, G. Picard, "*Propriétés physico-chimiques des sels fondus : application au combustible et caloporteurs*", Atelier PARIS/GEDEPON (PACE/CNRS), Nîmes, France, juin 2006

CN6. S. Delpech, G. Picard, "*Etudes physico-chimiques de fluorures fondus à base de ThF<sub>4</sub>*", Atelier GEDEPEON (PACE/CNRS) « *Le thorium en tant que combustible nucléaire* », Aix en Provence, France, novembre 2006

CN7. S. Delpech, G. Picard, "*Détermination de coefficients d'activité dans le Ga liquide*", Atelier bilan GEDEPEON (PACE/CNRS), Paris, France, décembre 2006

CN8. S. Delpech, G. Picard, "*Activités des éléments selon la composition des fluorures fondus*", Atelier bilan GEDEPEON (PACE/CNRS), Paris, France, décembre 2006

CN9. S. Delpech, "*Applications Sels Fondus: Réacteurs Sels Fondus- Fluides caloporteurs*", Atelier bilan PARIS (PACEN/CNRS), Avignon, France, Mars 2007

CN10. T. Auger, S. Delpech, "*Développement des matériaux Ni-W-Cr pour les réacteurs sels fondus : propriétés mécaniques et premiers résultats de résistance à la corrosion*", Atelier GEDEPEON/MATINEX (PACEN/CNRS), Tours, France, octobre 2007

CN11. S. Delpech, G. Picard, T. Auger, "*Mise en œuvre de la spectroscopie d'impédance pour l'étude du comportement de différents matériaux en milieu sels fondus*", Atelier bilan GEDEPEON (PACEN/CNRS), Paris, France, décembre 2007

CN12. S. Delpech, G. Picard, "*Schéma de traitement du TMSR*", Atelier PCR RSF, Massy, France, février 2008

CN13. S. Jaskierowicz, S. Delpech, G. Picard, "*Influence des conditions expérimentales sur l'extraction des lanthanides dans le bismuth liquide. Vérification du modèle thermodynamique*", Atelier PCR RSF, Paris, France, février 2009

CN14. S. Delpech, G. Picard, S. Jaskierowicz, C. Slim, "*Traitement du combustible liquide dans le concept MSFR*", Atelier GEDEPEON-PCR ANSF, Grenoble, Mars 2009

CN15. C. Slim, S. Delpech, G. Picard, "*Mise en oeuvre de la microscopie électrochimique à balayage (SECM) pour la compréhension du comportement de différents matériaux en milieux sels fondus*", Atelier GEDEPEON, Paris, Novembre 2009

CN16. S. Jaskierowicz, S. Delpech, C. Slim, G. Picard, "*Partage de lanthanides entre le métal liquide Bi-Th et le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub>*", Atelier du PCR ANSF, Paris, Février 2010

## Conseil scientifique 2018 de l'IPNO

CN17. S. Delpech, C. Slim, S. Jaskierowicz, G. Picard, "Corrosion en milieu sels fondus", Atelier GEDEPEON, Nancy, Juin 2010

CN18. C. Slim, M. Lucas, S. Delpech, G. Picard, "Mise en œuvre de la microscopie électrochimique à balayage (SECM) pour la compréhension du comportement de différents matériaux en milieux sels fondus", Atelier GEDEPEON, Paris, janvier 2011

CN19. S. Jaskierowicz, S. Delpech, C. Colin, P. Fichet, C. Slim, G. Picard, "Partage de lanthanides entre le métal liquide Bi-Th et le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub>", Atelier PCR ANSF, Massy, Février 2011

CN20. S. Delpech, "Réacteurs Sels Fondus: Chimie et Matériaux", IPN Orsay, Mars 2011

CN21. S. Delpech, "Procédés de séparation en sels fondus à haute température", Atelier PARIS, ICSM, Marcoule, Novembre 2011

CN22. M. Lucas, C. Slim, S. Delpech, "Développement de la SECM pour l'étude de la corrosion dans les milieux sels fondus haute température", Atelier bilan GEDEPEON, Paris, Décembre 2012

CN23. D. Rodrigues, S. Delpech, "Comportement électrochimique et spéciation du thorium en milieu sel fondu", Journées d'Electrochimie, Paris, juillet 2013

CN24. S. Delpech, "Sels fondus Applications industrielles, enjeux de recherche", Atelier NEEDS-SN, Orsay, octobre 2013

CN25. S. Delpech, G. Duran, D. Rodrigues, "Bilan et perspectives "Chimie MSFR" des projets NEEDS et SAMOFAR", Atelier NEEDS-Systèmes nucléaires et scénarios, Sûreté-MSFR, Fontenay-aux-Roses, 20 octobre 2015

## VI- Ressources humaines et financières

Année	Source	Montant (k€) (hors salaire)	Personnel non permanent	Personnel permanent
2004 - 2014	PACEN NEEDS RHODIA - SOLVAY EVOL	315 44.3 108 140 (60 reçus)	F. Charpentier (stage Maitrise) S. Cayrols (stage IUT) A. Baton (Stage BTS) S. Jaskierowicz (CDD) M. Backstrom (Stage Ingénieur) D. Rodrigues (Stage Master) P. Basalaeva (stage Master 1) D. Trang HOANG (Master 2) J. Da Silva (Stage Master 1) M. Salanne (post-doc) S. Jaskierowicz (Doc.) D. Rodrigues (Doc.)	S. Delpech (CR1) (ETP 0.4)
2015	NEEDS SOLVAY SAMOFAR Campus-France Fundayacucho	20 18 10	D. Rodrigues (Doc.) G. Duran (Doc.) C. Petiet (Stage L3)	
2016	NEEDS SAMOFAR Campus-France Fundayacucho	8 30	G. Duran(Doc.)	
2017	SAMOFAR NEEDS	30 11.5	G. Duran (Doc.) Ivan GAO JIESONG (M1)	

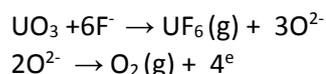
	AP	6.5	Arnaud Courteaux (L3)	
2018	SAMOFAR NEEDS	30	G. Duran (post-doc) Ivan GAO JIESONG (M2) Vighnesh S. CANDASSAMY (M2)	
2019	SAMOFAR	15	G. Duran (post-doc)	

Ce tableau ne mentionne pas le soutien de base récurrent de l'IN2P3 d'environ 1.5 k€/((permanent+doctorant)/an

## B- Les autres applications nucléaires des sels fondus

### I- Préparation de UF<sub>6</sub> par électrolyse directe de UO<sub>3</sub> en sel fondu

Actuellement, le combustible nucléaire est essentiellement composé de UO<sub>2</sub> enrichi à 4% en <sup>235</sup>U. L'enrichissement de l'uranium naturel est réalisé par AREVA selon un procédé multi-étapes qui passe par la fabrication de UF<sub>4</sub> lequel, après fluoration par F<sub>2</sub> gazeux, produit UF<sub>6</sub>. C'est sous la forme d'UF<sub>6</sub> gazeux que l'étape d'enrichissement est réalisée. Le fluor utilisé dans le procédé est produit par électrolyse d'un sel fondu constitué d'un mélange 2HF-KF à 95°C. Afin de simplifier le procédé, il a été suggéré d'étudier la fabrication directe de UF<sub>6</sub> par électrolyse d'un oxyde d'uranium solubilisé dans un fluorure fondu constitué du mélange LiF-NaF-KF (FLiNaK) à 500°C. Le projet de recherche a démarré en 2006 et nous avons montré la dissolution rapide de UO<sub>3</sub> dans le sel et l'obtention de UF<sub>6</sub> par électrolyse. Dans ce cas, l'uranium étant déjà au degré d'oxydation (VI), la formation de UF<sub>6</sub> est la conséquence d'une réaction oxoacido-basique à l'anode. En effet, les ions O<sup>2-</sup> oxydés à l'anode modifient le pO<sup>2-</sup> local et entraîne la formation de UF<sub>6</sub> selon le schéma réactionnel suivant:



L'obtention de UF<sub>6</sub> a été vérifiée qualitativement par analyse des gaz en sortie de réacteur. Les gaz sont dissous dans une solution d'acide oxalique qui est ensuite analysée par spectrométrie UV-Visible et le spectre obtenu est comparé à un spectre de référence. Cependant, il n'a pas été possible d'évaluer le rendement d'électrolyse car nous ne disposions pas d'appareil permettant de mesurer la composition gazeuse en sortie de cellule d'électrolyse. L'autre point délicat de l'installation était la nécessité de travailler dans un réacteur en pyrex, donc mécaniquement fragile. En effet, dans un réacteur métallique ou en carbone vitreux, des réactions redox peuvent être observées entre l'uranium au degré (VI) et les matériaux constituant le réacteur.

*A partir de 2018 : Les résultats de cette étude, qui ont fait l'objet de 5 rapports techniques, pourront être publiés, le délai de confidentialité arrivant à terme fin 2017.*

*Période du projet : 2006 - 2017*

*Financement du projet : AREVA et CNRS dans le cadre d'une thèse BDI de 2007 à 2010*

*Montant : 78 k€ hors salaire*

*Personnels IN2P3 impliqués : S. Delpech (CR1, ETP 0.2), N. Bear (Doctorant)*

### II- Le traitement des cibles de transmutation par pyrochimie (projet SACSESS)

Dans le projet européen SACSESS, la pyrochimie est une option considérée dans le cadre du traitement des cibles de transmutation de type An<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-MgO ou An<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Mo. Nous avons été sollicités pour

étudier la chimie du molybdène dans les sels LiCl-KCl et LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O (1 mol%) envisagés pour le traitement des cibles An<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Mo et évaluer la faisabilité d'un traitement pyrochimique de ce type de cibles.

Le principe du traitement des cibles irradiées est basé sur une première étape d'électroréduction dans LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O afin de réduire les oxydes d'actinides (qui n'auront pas été transmutés) et de lanthanides (qui sont obtenus par transmutation) en métal, les ions oxyde étant oxydés en oxygène à l'anode. On obtient alors une cible métallique constituée de AnLnMo. La seconde étape consiste à dissoudre électrochimiquement cette cible métallique dans un sel fondu afin de séparer les actinides et les lanthanides et éventuellement récupérer le molybdène. Cette étape peut être réalisée dans LiCl-KCl contenant ou non Li<sub>2</sub>O. Le molybdène étant le constituant majoritaire de la matrice, son comportement électrochimique dans les sels fondus LiCl-KCl et LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>O a été étudié dans le cadre de ce projet.

La Figure 16 résume les résultats obtenus sur le comportement électrochimique de Mo dans les deux sels fondus.

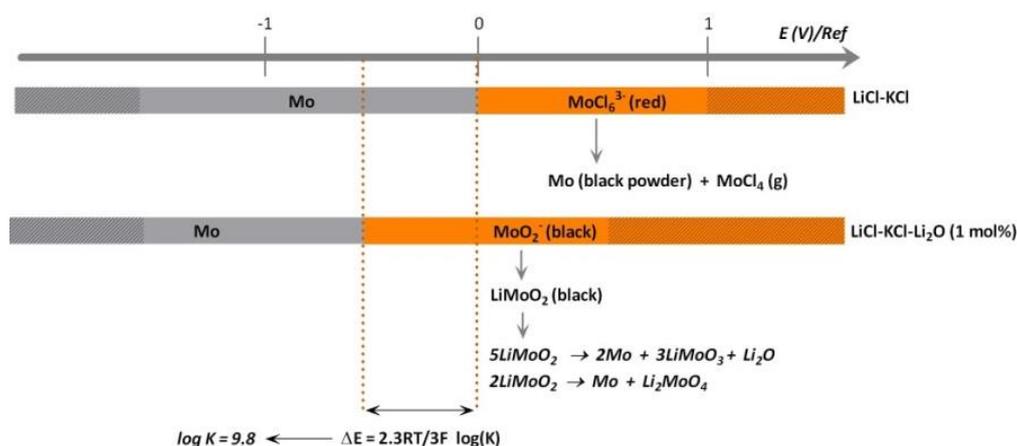


Figure 16 : Résumé du comportement électrochimique du molybdène dans LiCl-KCl avec et sans Li<sub>2</sub>O

Nous avons montré que le molybdène métallique est oxydé en milieu chlorure fondu en Mo(III) que le milieu contienne ou non des ions oxyde. Néanmoins, dans le cas du chlorure pur, Mo(III) n'est pas stable et se dismute en Mo métal et MoCl<sub>4</sub> gazeux. Le molybdène métal est séparé du sel fondu qui ne contient plus alors que les actinides et lanthanides solubilisés qui peuvent être traités selon des procédés déjà connus. Dans le cas d'un sel chlorure contenant des oxydes (cas du sel proposé pour réaliser la première étape d'électroréduction), l'oxydation anodique de Mo métal conduit à l'obtention de plusieurs degrés d'oxydation stables du molybdène qui ont été identifiés par diffraction des rayons X et par mesure du nombre d'électrons échangés.

*A partir de 2017 : Nous avons identifié des études complémentaires nécessaires pour évaluer la solubilité des formes oxydées du molybdène et estimer leur impact sur les étapes ultérieures de traitement pyrochimique des actinides et lanthanides. Par ailleurs, des études par spectrométrie UV-visible in situ à haute température sont en cours à l'université de Manchester afin d'identifier la présence ou non de Mo(III) soluble dans les chlorures fondus avec et sans ions oxyde. Ces travaux ont été initiés avant la fin du projet SACSESS et seront finalisés en 2018.*

Période du projet : 2013 - 2016

Financement du projet : Europe, projet SACSESS (FP7)

Montant : 37.3 k€

*Production scientifique* : Ce travail a fait l'objet de plusieurs présentations en meeting européen, de rapports intermédiaires et d'un livrable.

*Personnels IN2P3 impliqués* : S. Delpech (CR1, ETP 0.2), N. Barré (IR1, ETP 0.1), A. Satour (Stage IUT, 2014)

### III- Les hydroxydes fondus pour le traitement des déchets Mg-Zr

Ce travail est réalisé dans le cadre d'une thèse qui a démarré en novembre 2015 en collaboration avec le CEA. L'objectif est d'étudier la possibilité de reprise et de conditionnement des déchets magnésiens pulvérulents (il s'agit ici de poudres (« fines ») de Mg-Zr métallique (2 à 3 m<sup>3</sup>) qui se trouvent dans le fond des fosses dans lesquelles sont entreposées les gaines de combustible des réacteurs UNGG constituées d'alliage Mg-Zr) selon un procédé de dissolution/conditionnement en milieu hydroxydes fondus.

Le conditionnement des déchets nucléaires de faible et moyenne activité peut être réalisé par confinement dans des matrices cimentaires ou des matrices de type géopolymère. Les géopolymères sont préparés par mélange de métakaolin avec une solution d'activation fortement basique. Dans ce domaine de pH (compris entre 12.5 et 14), le magnésium métallique massif est oxydé au contact de l'eau en hydroxyde de magnésium passivant qui recouvre et protège le métal et limite la production d'hydrogène généré par la réaction de corrosion. Lorsque le magnésium est sous forme de poudre pulvérulente, il est trop réactif pour être confiné directement dans le géopolymère et un traitement préalable doit être réalisé. Plusieurs méthodes de dissolution ont été étudiées : dissolutions nitrique, carbonique et sulfurique qui, dans tous les cas, produisent des effluents gazeux et liquides difficiles à gérer. L'idée est donc de réaliser une dissolution alcaline sans production d'effluent liquide, dans un milieu hydroxyde fondu constitué d'un mélange KOH-Mg(OH)<sub>2</sub>, KOH pur ou NaOH-KOH, milieux directement compatibles avec le protocole de confinement. Le schéma réactionnel proposé est présenté Figure 17:

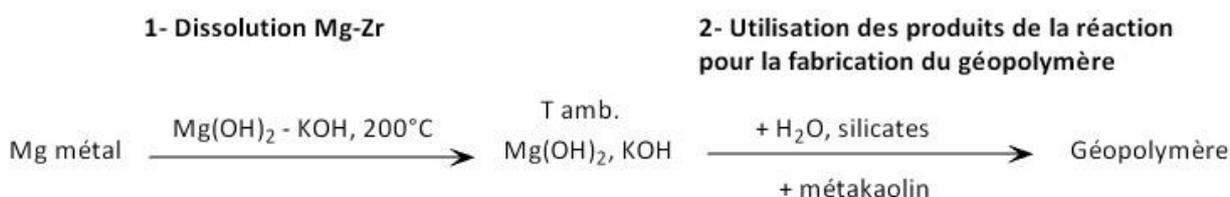
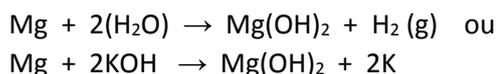


Figure 17 : Schéma réactionnel de dissolution/conditionnement des « fines » métalliques de Mg-Zr

Mg métal est solubilisé chimiquement dans le sel fondu à environ 200°C puis le sel est refroidi. Le sel cristallisé est solubilisé dans de l'eau afin de préparer la solution d'activation laquelle, mélangée au métakaolin formera le géopolymère. Le seul déchet généré dans ce procédé est l'hydrogène produit lors de l'étape de dissolution de Mg.

Le travail de thèse s'est déroulé en plusieurs étapes. La première concerne l'étude des propriétés chimiques du magnésium dans des hydroxydes fondus en fonction de l'acidité de l'hydroxyde fondu (l'acidité est définie ici par la teneur en eau :  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = -\log [\text{H}_2\text{O}]$ ). En effet, selon la teneur en H<sub>2</sub>O contenue dans l'hydroxyde fondu, la dissolution de Mg s'accompagne soit de la production de H<sub>2</sub> gazeux, soit de la production de K métal selon les réactions chimiques suivantes :



Cette seconde réaction ne peut être observée que lorsque la teneur en H<sub>2</sub>O dans KOH ou KOH-NaOH fondu est inférieure à une valeur limite qui a été déterminée et qui dépend de la nature du sel fondu. Pour empêcher la formation d'un alcalin métallique, il est nécessaire de suivre et maintenir constante la teneur en H<sub>2</sub>O (au-dessus de la valeur limite) pendant l'étape de dissolution. On envisage de le faire par le contrôle de l'atmosphère gazeuse via un mélange Ar-H<sub>2</sub>O.

Une partie du travail de thèse a porté sur l'établissement du diagramme de phase Mg(OH)<sub>2</sub>-KOH et du diagramme de stabilité potentiel-pH<sub>2</sub>O pour Mg-Zr. Ces données ne sont pas disponibles dans la littérature, très peu d'études ayant été réalisées dans les milieux hydroxydes fondus. Lors de la dissolution de Mg, la composition du sel fondu est modifiée. Il est important de connaître la quantité maximale de Mg(OH)<sub>2</sub> pouvant être introduite dans KOH (ou NaOH-KOH) à une température donnée. La cinétique de dissolution de Mg sera également étudiée en fonction de la composition du milieu sel fondu. Des éléments tels que I, Cs, Sr et U sont présents dans les fines de Mg-Zr. Il conviendra donc également d'étudier leur comportement chimique en milieu hydroxyde fondu.

Idéalement, le conditionnement pourrait être réalisé à 200°C ce qui supprimerait les étapes de cristallisation et dissolution aqueuse de l'hydroxyde. C'est pourquoi des essais de dissolution directe du métakaolin dans les hydroxydes fondus seront réalisés car aucune donnée n'est disponible dans la littérature.

Les deux premières années ont été consacrées aux études électrochimiques préliminaires du comportement de Mg dans NaOH-KOH et à l'établissement du diagramme de phase Mg(OH)<sub>2</sub>-KOH qui a fait l'objet d'une présentation poster en conférence internationale en 2016. Les diagrammes thermodynamiques ont été réalisés et nous avons développé un protocole de suivi *in-situ* de la teneur en eau dans le sel fondu.

*Période du projet* : 2015 - 2018

*Financement du projet* : Contrat CEA

*Montant* : 50 k€ hors salaire

*Production scientifique* : 1 présentation en congrès international (2016)

*Personnels IN2P3 impliqués* : S. Delpech (CR1, ETP 0.2), C. Laurain (Doctorant)

## C- Les liquides ioniques (LIs) basse température

### I- Contexte et objectifs

La thématique portant sur l'étude du comportement des radionucléides dans les liquides ioniques basse température (LIs) a démarré en 2004 à l'IPNO dans le cadre de la loi sur la gestion des déchets radioactifs qui recommandait l'étude de solutions permettant de réduire la quantité et la nocivité des déchets radioactifs, pour une même quantité d'énergie produite.

Les liquides ioniques (LIs) constituent une classe de solvants composés uniquement d'ions dissociés dont le point de fusion est inférieur à 100°C. Ils peuvent être comparés à des sels fondus basse température. Les LIs présentent un intérêt en radiochimie grâce à leurs grandes stabilités thermique, chimique et radiolytique. Leurs caractéristiques (température de fusion, viscosité, miscibilité à l'eau ou à d'autres solvants) sont ajustables par le choix du cation et de l'anion. Les LIs sont constitués de cations organiques volumineux (dialkylimidazolium, dialkylpyrrolidinium, alkylpyridinium, tetraalkylammonium, tetraalkylphosphonium) et d'anions organiques ou inorganiques (Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>,

bis(trifluoromethanesulfonyl)imide noté Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>). Le nombre de combinaisons possibles ouvre un large éventail de propriétés physico-chimiques. Par ailleurs, les LIs peuvent être utilisés comme milieux de dépôt pour la séparation sélective des éléments f du fait de leur grand domaine d'électroactivité. Des travaux ont déjà reporté dans la littérature la possibilité de réaliser des dépôts de lanthanides ou d'uranium dans ces milieux.

Les LIs ont la particularité d'être ioniques et constitués d'ions organiques. Ils peuvent ainsi interagir avec les solutés par différentes voies telles que des liaisons hydrogène, des effets électrostatiques ou des interactions π-π. La solvataion a un effet direct sur la réactivité chimique et les propriétés redox des solutés, tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique. Il est donc primordial de déterminer la spéciation des actinides et lanthanides dans ces nouveaux solvants et déterminer les propriétés redox de ces éléments avant de pouvoir définir les conditions expérimentales permettant de réaliser des séparations par électrodépôt.

## II- Spéciation de l'uranium dans les LIs

Les études sur la spéciation et les propriétés redox de l'uranium dans les LIs hydrophobes basés sur l'anion [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> ont démarré en 2004 à l'IPNO dans le cadre d'un contrat tripartite avec le CEA de Marcoule et l'Institut de Physique et Chimie de Moscou. Les études électrochimiques montrent que l'uranium(IV) complexé par 6 ions chlorure peut être réduit en U<sup>III</sup>Cl<sub>6</sub><sup>3-</sup> ou oxydé en U<sup>V</sup>Cl<sub>6</sub><sup>-</sup>. Une approche spectroscopique et électrochimique a aussi permis de montrer une interaction spécifique des espèces anioniques de l'uranium avec le cation du LI. Un diagramme de prédominance des complexes hexachlorés a été tracé en fonction du potentiel et de la concentration en cations du LI en mesurant le potentiel redox par voltammétrie (Figure 18). Des calculs ab initio ont permis de localiser sur les cations des LIs où l'interaction avec l'espèce anionique UCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> était la plus forte (Figure 19).

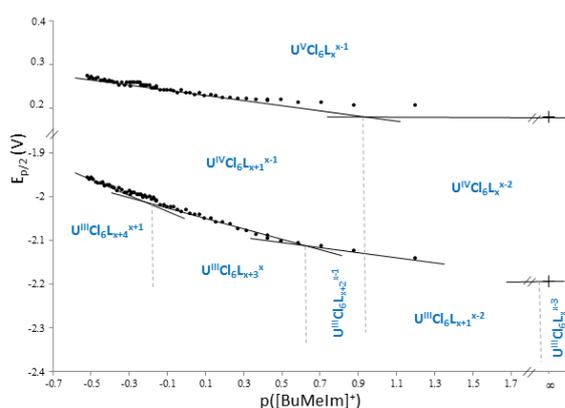


Figure 18: Diagramme E-p(cation BuMelm<sup>+</sup> du LI) des complexes hexachlorés l'uranium à 25°C.

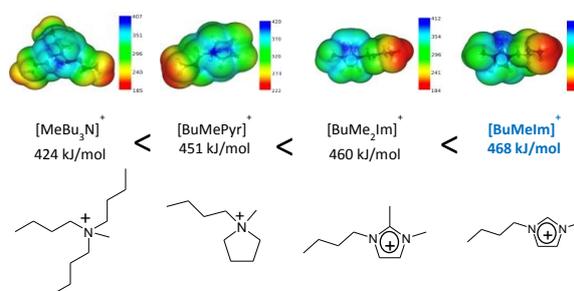


Figure 19: Calculs ab initio des potentiels électrostatiques pour localiser l'interaction cations des LIs - UCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>.

Les travaux ont montré également que le complexe U<sup>IV</sup>Cl<sub>6</sub><sup>2-</sup> est stable vis-à-vis de l'hydrolyse dans les LIs hydrophobes, mais la forme non oxygénée de l'uranium(V), non observée en solution aqueuse, n'est stable qu'à l'échelle de temps de l'électroanalyse. Une oxydation quantitative de U<sup>IV</sup>Cl<sub>6</sub><sup>2-</sup> conduit à la formation d'uranyle tetrachloré U<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup> en présence d'une quantité d'eau équivalente à la quantité de U en solution.

La complexation de l'uranyle(VI) par les ions chlorure et bromure a été étudiée dans les LIs [BuMelm][Tf<sub>2</sub>N] et [MeBu<sub>3</sub>N][Tf<sub>2</sub>N] par spectroscopie d'absorption UV-visible et spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle. Trois complexes chlorés se formeraient : UO<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, UO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> et UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

L'étude sur la complexation de l'uranium par différents ligands a montré que les formes neutres des complexes ont une solubilité très faible dans les LI sélectionnés. La structure des complexes  $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$  et  $\text{UO}_2\text{Br}_4^{2-}$  a été déterminée par EXAFS et leurs propriétés redox ont été étudiées par voltammétrie. Ces complexes peuvent être réduits selon un transfert monoélectronique pour former des complexes uranyle(V). La stabilité des complexes  $\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2\text{Cl}_4^-$  et  $\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2\text{Br}_4^-$  dépend du LI, du ligand, et de la concentration en ions halogénure. Un mécanisme réactionnel a été proposé pour expliquer la réactivité de ces complexes d'uranyle(V) formés par réduction des complexes d'uranyle(VI). Cependant, quel que soit le LI et le ligand, les complexes tetrahalogénés d'uranyle(V) ne sont stables qu'à l'échelle de temps de l'électroanalyse. La réduction des complexes tetrahalogénés d'uranyle(VI) par électrolyse quantitative conduit à la formation d'oxyde d'uranium(IV) sur électrode de platine.

### III- Electro dépôt de lanthanides dans les LIs

Les LIs peuvent également être étudiés pour réaliser des dépôts d'actinides ou de lanthanides. En effet, le large domaine d'électroactivité permet d'imposer des potentiels suffisamment bas pour réduire à l'état métallique les cations solubilisés. Le travail à l'IPNO a été focalisé sur la spéciation et les propriétés redox des lanthanides dans les LIs hydrophobes. L'ensemble des études a été réalisé sur les sels de  $\text{Sm}^{\text{III}}$ ,  $\text{La}^{\text{III}}$  et  $\text{Eu}^{\text{III}}$  associés à l'anion  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ . Cet anion est connu pour être un ligand faible des lanthanides. Ainsi, dans un LI totalement anhydre, il est possible d'observer la réduction des lanthanides  $[\text{Ln}(\text{Tf}_2\text{N})_5]^{2-}$  mais généralement à un potentiel proche de la réduction du solvant. Dans ces conditions, le pic d'oxydation correspondant à la redissolution du dépôt formé à la surface de l'électrode n'est pas ou peu observé. En présence de quantités même faibles d'eau, l'analyse par spectroscopie montre la formation de complexes mixtes  $[\text{Ln}(\text{Tf}_2\text{N})_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{3-x}$  qui se réduisent à des potentiels moins négatifs (Figure 20). Dans les LIs saturés en eau, les complexes  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  sont les formes prédominantes des lanthanides. C'est sous cette forme chimique que les complexes de lanthanides sont les plus faciles à réduire et au balayage retour, un pic de redissolution anodique est observé par voltammétrie suggérant la formation d'un dépôt à la surface de l'électrode. Des électrolyses quantitatives à potentiel contrôlé ont été réalisées pour confirmer la formation de dépôts de lanthanides et étudier la qualité de ces dépôts. Des dépôts de lanthane ont été obtenus sur électrode de platine et inox (Figure 21). Ces dépôts sont peu adhérents et l'ajout de  $[\text{Choline}][\text{Tf}_2\text{N}]$  permet d'améliorer la qualité des dépôts sur inox.

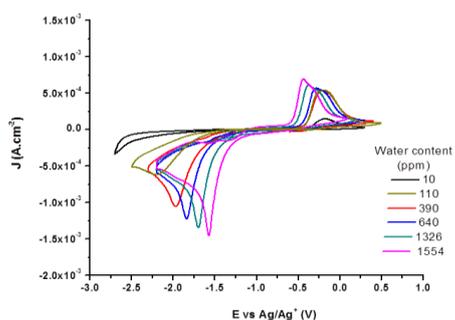


Figure 20 : Voltammogrammes cycliques de  $\text{La}(\text{TFSI})_3$  0.05 M dans  $[\text{BuMePyr}][\text{TFSI}]$  à 0.1 V/s sur électrode de Pt.

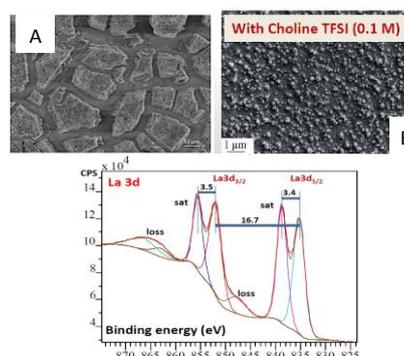


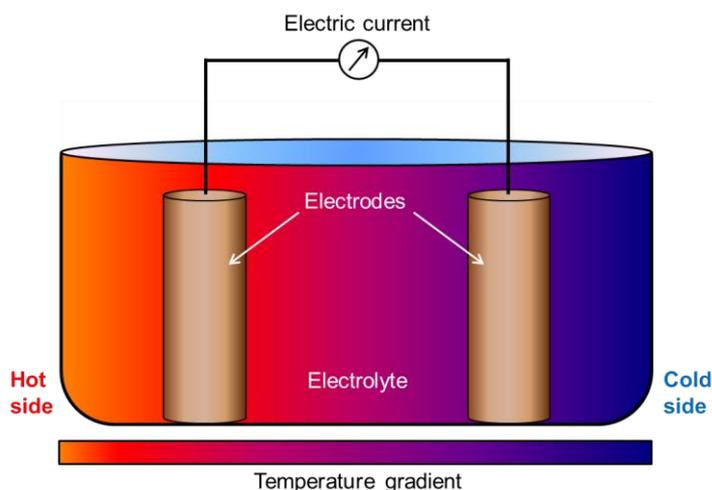
Figure 21 : Images MEB de dépôts de lanthane sur Pt dans  $[\text{BuMePyr}][\text{TFSI}]$  (A) ; effet de l'ajout de  $[\text{Choline}][\text{TFSI}]$  (0.1 M) dans le LI (B). Spectres XPS d'un dépôt de Lanthane sur inox dans  $[\text{BuMePyr}][\text{TFSI}]$ .

#### IV- Utilisation des LIs pour les cellules thermogalvaniques

Les liquides complexes tels que les liquides ioniques sont des matériaux très prometteurs pour réaliser des cellules thermogalvaniques. Le principe de ces cellules est basé sur la différence de potentiel d'un même couple redox à deux températures différentes. Le schéma présenté Figure 22 donne le principe d'une cellule thermogalvanique. Dans ce dispositif, la différence de potentiel  $\Delta E$  entre les deux mêmes électrodes portées à des températures différentes ( $\Delta T = T_2 - T_1$ ) est associée à l'entropie de la réaction redox  $\Delta S$ . L'ampleur de cet effet est décrite par le coefficient de Seebeck  $S_e$  :

$$S_e = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{\Delta S}{nF} \quad (\text{F étant la constante de Faraday et } n \text{ le nombre d'électrons échangés})$$

Il a été montré qu'en présence d'un couple redox, les cellules galvaniques à base de liquides ioniques présentent des propriétés remarquables tels que des coefficients de Seebeck de plus de 5 mV/K (par exemple pour le couple de l'euporium) alors que le système de référence qui est une solution aqueuse de ferro-ferrocyanure de potassium présente un coefficient de Seebeck de 1.4 V/K.



**Figure 22 : Principe de cellule thermogalvanique**

Des études dans les liquides ioniques ont été réalisées à l'IPNO dans le cadre du projet NOCTURNE financé par la cellule Energie du CNRS. Le choix du liquide ionique s'est porté sur le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (EMIMTFSI) du fait de ses propriétés physiques intéressantes. Sur la base d'études bibliographiques, le couple redox choisi est le système Eu(III)/Eu(II). La Figure 23 présente quelques résultats obtenus avec un liquide ionique pur ou contenant H<sub>2</sub>O ou H<sub>2</sub>O et des ions bromure. On observe que l'ajout d'eau dans le LI permet d'améliorer nettement le coefficient de Seebeck quelle que soit la température alors que l'influence des ions bromure dépend de la zone de température.

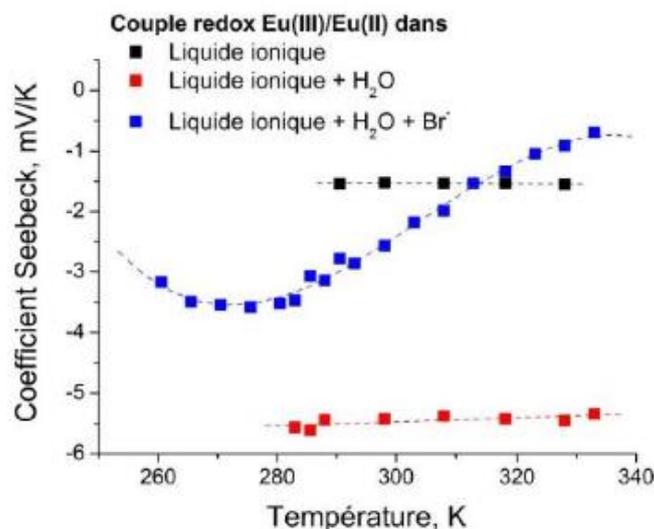


Figure 23 : Coefficients Seebeck mesurés en fonction de la température moyenne de la cellule dans l'EMIMTFSI entre 2 électrode de carbone avec des différences de température de 5 ou 10K.

Un projet d'ANR (STEP) a été déposé afin d'étudier de manière fondamentale les propriétés de plusieurs systèmes redox dans différents liquides ioniques et de regarder leur intérêt pour les cellules thermogalvaniques. Par ailleurs, ce projet propose de s'intéresser à une nouvelle classe de solvant, les DES (Deep Eutectic Solvent).

## V- Communications

### V.1. Publications

- P1. S. I. Nikitenko ; C. Cannes ; C. Le Naour ; P. Moisy ; D. Trubert, "Spectroscopic and Electrochemical Studies of U(IV)-Hexachloro Complexes in Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids [BuMelm][Tf<sub>2</sub>N] and [MeBu<sub>3</sub>N][Tf<sub>2</sub>N] ", Inorg. Chem. 44 (2005) 9497
- P2. M-O. Sornein, C. Cannes, C. Le Naour, G. Lagarde, E. Simoni, J-C. Berthet, "Uranyl Complexation by Chloride Ions. Formation of a Tetrachlorouranium(VI) Complex in Room Temperature Ionic Liquids [Bmim][Tf<sub>2</sub>N] and [MeBu<sub>3</sub>N][Tf<sub>2</sub>N]", Inorg. Chem. 45 (2006) 10419
- P3. S. Nikitenko, C. Hennig, M. Grigoriev, C. Le Naour, C. Cannes, D. Trubert, E. Bossé, P. Moisy, "Structural and spectroscopic studies of the complex [BuMelm]<sub>2</sub>[UCl<sub>6</sub>] in solid state and in hydrophobic room temperature ionic liquid [BuMelm][Tf<sub>2</sub>N] ", Polyhedron 26 (2007) 3136
- P4. E. Bossé, C. Den Auwer, C. Berthon, P. Guilbaud, M. S. Grigoriev, S. Nikitenko, C. Le Naour, C. Cannes and P. Moisy "Solvation of UCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> anionic complex by MeBu<sub>3</sub>N<sup>+</sup>, BuMe<sub>2</sub>Im<sup>+</sup> and BuMelm<sup>+</sup> cations", Inorg. Chem. 47 (2008) 5746
- P5. M-O. Sornein, M. Mendes, C. Cannes, C. Le Naour, P. Nockemann, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, J-C. Berthet, C. Hennig "Coordination environment of [UO<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> in Ionic Liquids and Crystal Structure of [Bmim]<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] ", Polyhedron 28 (2009) 1281
- P6. M-O. Sornein, C. Cannes, C. Le Naour, M. Mendes, C. Hennig "Electrochemical behaviour of tetrachloro and tetrabromo uranyl complexes in room temperature ionic liquids", J. Electroanal. Chem. 661 (2011) 49.
- P7. C. Cannes, C. Le Naour, P. Moisy, P. Guilbaud, "Specific Interaction between Uranium Anionic Complexes and the Cations of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Based Ionic Liquids" Inorg. Chem. 52 (2013) 11218.

P8. C. Cannes, H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, J. de Sanoit, C. Le Naour, V. Zinovyeva, "Double Layer at [BuMeIm][Tf<sub>2</sub>N] Ionic Liquid–Pt or –C Material Interfaces" J. Phys. Chem. C 117 (2013) 22915

## V.2. Congrès

### Internationaux

CI1. S. I. Nikitenko, C. Cannes, C. Le Naour, D. Trubert, J-C. Berthet, Ph. Moisy, "Behavior of some anhydrous U(IV) complexes in hydrophobic room temperature ionic liquids" Actinides 2005 (Poster), Manchester, Royaume Uni, juillet 2005

CI2. C. Cannes, S. Nikitenko, C. Le Naour, D. Trubert, C. Hennig, P. Moisy, "Uranium chloro complexes in hydrophobic room temperature ionic liquids: structural investigation and redox properties" EuChem2006 (oral), Hammamet, Tunisie, septembre 2006

CI3. M-O. Sornein, C. Cannes, C. Le Naour, G. Lagarde, E. Simoni, J-C. Berthet, "Speciation of uranium(VI) in presence of chloride ions in ionic liquids" 37èmes Journées des Actinides (Poster), Sesimbra, Portugal, mars 2007.

CI4. M.O. Sornein, C. Cannes, M. Mendes, C. Le Naour, G. Lagarde, E. Simoni, C. Hennig, J.C. Berthet, "Speciation and electrochemical behaviour of Uranium in Room Temperature Ionic Liquids", Plutonium Future (poster), Dijon, France, juillet 2008.

CI5. M-O. Sornein, C. Cannes, C. Le Naour, M. Mendes, G. Lagarde, N. Barré, C. Hennig, J-C. Berthet, E. Simoni, "Spectroscopic and electrochemical studies of uranyl in presence of halide ions in room temperature ionic liquids" Journées des actinides (oral), La Grande Motte, France, mars 2009.

CI6. M-O. Sornein, C. Cannes, C. Le Naour, M. Mendes, N. Barré, G. Lagarde, E. Simoni, C. Hennig, J-C. Berthet, "Uranyl in presence of halide ions in room temperature ionic liquids : spectroscopic and electrochemical studies" Actinides 2009 (poster), San Francisco, Etats-Unis, juillet 2009.

CI7. E. Bossé, C. Cannes, C. Le Naour, C. Den Auwer, J-C. Berthet, A. Bessonov, P. Moisy, "Hydrolysis of An(+IV) (An = U, Np, Pu) in room temperature ionic liquids" Actinides 2009 (poster), San Francisco, Etats-Unis, juillet 2009.

CI8. C. Cannes, C. Le Naour, M-O. Sornein, Ph. Moisy, Ph. Guilbaud, "Interaction between anionic chloro-complexes of U(III, IV, V) and the cations of bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Based Ionic Liquids" Plutonium futures 2012 (poster), Cambridge, Royaume Uni, juillet 2012.

CI9. V. Zinovyeva, C. Cannes, C. Le Naour, M-O. Sornein, J-C. Berthet, J. de Sanoit, "Electrochemical behavior of uranium complexes in ionic liquids based on bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and bis(fluorosulfonyl)imide anions" ISE 2013 (poster), Santiago de Queretaro, Mexique, septembre 2013.

CI10. S. López-León, V. A. Zinovyeva, C. Cannes, C. Le Naour, C-O. Bacri, J. de Sanoit, C. Gesset, D. Chambellan, "Electrodeposition of lanthanum in the room temperature ionic liquids" EuChem 2014 (poster), Tallinn, Estonie, juillet 2014.

CI11. V. A. Zinovyeva, S. López-León, C. Cannes, C. Le Naour, M-O Sornein, J-C Berthet, J. de Sanoit, "Electrochemical and Spectral Properties of Neodymium, Lanthanum, Europium and Uranium Compounds in Room Temperature Ionic Liquids" ISE 2014 (poster), Lausanne, Suisse, septembre 2014.

CI12. C. Deslouis, C. Cannes, H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, J. de Sanoit, C. Le Naour, V. Zinovyeva, "The Double Layer at [BuMeIm][Tf<sub>2</sub>N] - Pt or C Materials" ISE 2014 (poster), Lausanne, Suisse, septembre 2014.

CI13. G. Hernández-Sánchez, C. Cannes, V. Zinovyeva, C. Le Naour, G. Trejo-Córdova, Y. Meas-Vong, R. Ortega-Borges, "Electrochemical behavior of Samarium(III) salts in protic and aprotic room temperature ionic liquids", ISE 2014 (poster), Lausanne, Suisse, septembre 2014.

CI14. V. A. Zinovyeva, S. López-León, C. Cannes, C. Le Naour, J. de Sanoit, C. Gesset and F. Brisset, "Nanostructured Lanthanum Thin Films: Electrochemical Preparation in Ionic Liquid Medium" ISE 2016 (oral), La Hague, Pays Bas, août 2016.

CI15. M. L. Razo Negrete, R. Ortega, C. Cannes, V. Zinovyeva, C. Le Naour, "Estudio del comportamiento electroquímico de itrio en líquido iónico [Bi(trifluorometilsulfonil)imida de Butil-Metil-Pirrolidinio]" Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 10th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society (oral), Guanajuato, Mexique, juin 2017.

CI16. V. A. Zinovyeva, G. Hernández-Sánchez, C. Cannes, C. Le Naour, F. Brisset, R. Ortega Borges, "Simple Electrochemical Preparation of Rare Earth Nanostructured Thin Films in Room Temperature Ionic Liquids" ISE 2017 (oral), Providence, Etats-Unis, août 2017.

### Nationaux

CN1. M-O. Sornein, C. Cannes, C. Le Naour, G. Lagarde, E. Simoni, J-C. Berthet, "Speciation de l'uranium(VI) en présence d'ions chlorures dans les liquides ioniques" Journées de Radiochimie et de Chimie Nucléaire (Poster), Avignon, septembre 2006.

CN2. M-O. Sornein, C. Cannes, C. Le Naour, M. Mendes, N. Barré, G. Lagarde, E. Simoni, C. Hennig, J-C. Berthet, "Analyses spectroscopiques et électrochimiques de l'uranyle en présence d'ions halogénure dans les liquides ioniques" Journées de Radiochimie et de Chimie Nucléaire (oral), Strasbourg, septembre 2008.

CN3. C. Cannes, C. Le Naour, M-O. Sornein, Ph. Moisy, Ph. Guilbaud, "Interactions de complexes chlorés d'uranium(III, IV, V) avec différents cations de liquide ionique" Journées de Radiochimie et de Chimie Nucléaire (poster), Nantes, octobre 2012.

CN4. C. Cannes, C. Le Naour, Ph. Moisy, Ph. Guilbaud, "Propriétés redox et solvation de complexes hexachlorés d'uranium dans des liquides ioniques basés sur l'anion bis(trifluorométhylsulfonil)imide" Journées d'Electrochimie (poster), Paris, juillet 2013.

CN5. V. Zinovyeva, C. Cannes, C. Le Naour, M-O. Sornein, J-C. Berthet, J. de Sanoit, "Comportement électrochimique de complexes d'uranium dans les liquides ioniques sur des électrodes en carbone" Journées d'Electrochimie (poster), Paris, juillet 2013.

CN6. S. López-León, C. Cannes, V. A. Zinovyeva, C. Le Naour, C-O. Bacri, J. de Sanoit, C. Gesset, D. Chambellan, "Electrodépôt de lanthane dans des liquides ioniques hydrophobes : Mécanismes et croissance des dépôts" Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire 2014 (oral), Orsay, septembre 2014.

CN7. G. Hernández-Sánchez, C. Cannes, V. Zinovyeva, C. Le Naour, G. Trejo-Córdova, Y. Meas-Vong, R.Ortega-Borges, "Electrochemical behavior of Samarium(III) salts in protic and aprotic room temperature ionic liquids", Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire 2014 (poster), Orsay, septembre 2014.

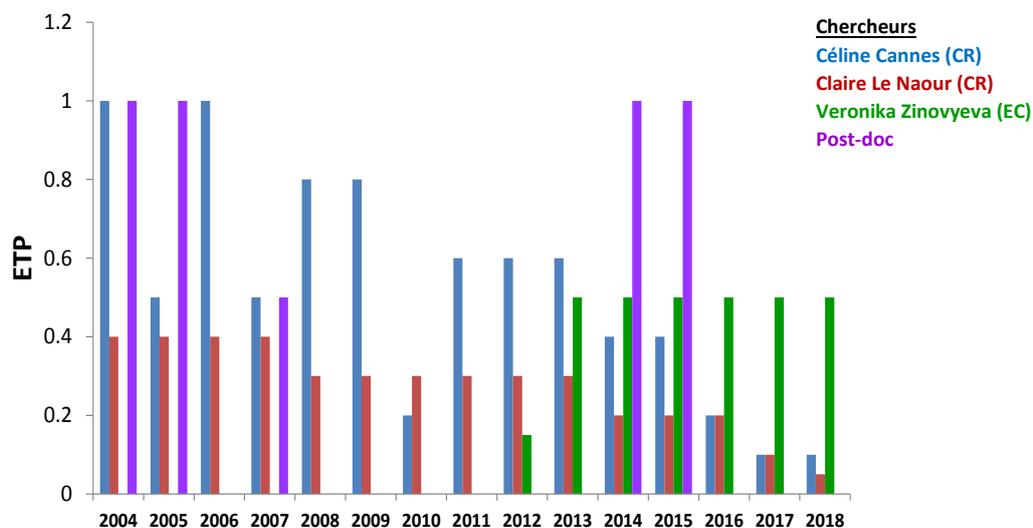
CN8. C. Cannes, C. Le Naour, S. Delpech, N. Barré, D. Rodriguez, F. Brisset, B. Lommel, "Dépôts de Ce et U en milieu alcoolique : optimisation pour la fabrication de cibles radioactives" Journées d'Electrochimie 2017 (oral), Bordeaux, juin 2017.

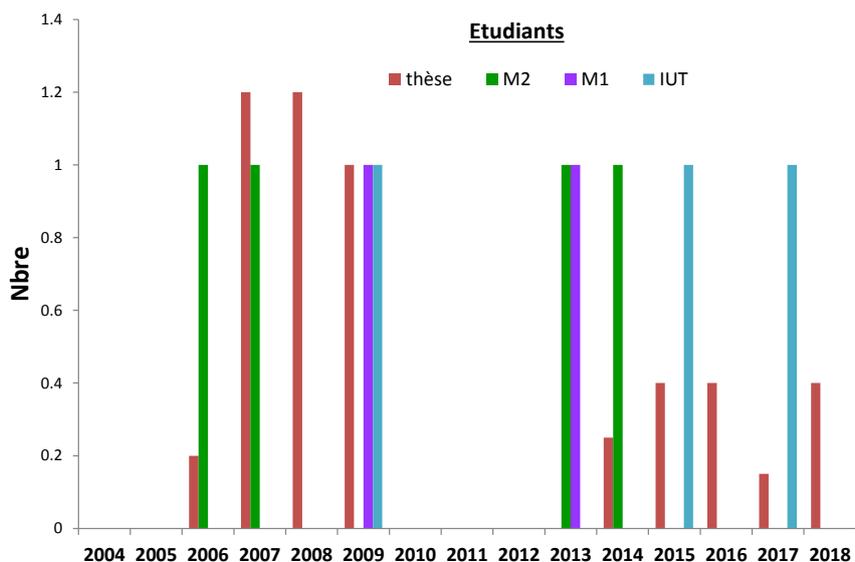
CN9. V. A. Zinovyeva, G. Hernández-Sánchez, C. Cannes, C. Le Naour, F. Brisset, R. Ortega Borges, "Electrochemical modification of indium tin oxide-coated glass with samarium-based thin films in room temperature ionic liquids" Journées d'Electrochimie 2017 (oral), Bordeaux, juin 2017.

## VI- Ressources humaines et financières

### VI.1. Ressources humaines

Permanents	Etudiants	Années
Céline Cannes (CR) Claire Lenaour (CR) (groupe PACS) Veronika Zinovyeva (EC, arrivée en 09/2012)	Post-doctorants :	
	Serguei Nikitenko	2004 - 2005
	Servando Lopez	2014-2015
	Doctorants :	
	Marie-Olga Sornein	2007 – 2009
	Gerardo Hernandez	2013 – 2015
	Monica Razo	2016 – 2018
	Lu Jin	2018 – 2020
	M2 :	
	Marie-Olga Sornein	2006
	Mickaël Mendes	2007
	Lucie Millot	2014
	Wenwen Cui	2016
M1 :		
Hasina Rakotoniaina	2009	
Khaled Bouhlef	2013	
IUT :		
Jérémy Mangin	2009	
Justine Bordin	2015	
Amandine Diakèse	2017	





## VI.2. Ressources financières

Intitulé du projet	Période	Source	Budget (k€)
Actinides et lanthanides dans les liquides ioniques	2004	PACEN	30
U(IV) et Th(IV) dans les liquides ioniques	2005	GDR PARIS	8
Propriétés chimiques de l'uranium dans les liquides ioniques	2006	GDR PARIS	10
Propriétés redox de l'uranium dans les liquides ioniques	2007	GDR PARIS	9
Propriétés de l'uranium dans les liquides	2008	GDR PARIS	5
Actinides et lanthanides dans les liquides ioniques	2009	GDR PARIS	6
Actinides et lanthanides dans les liquides ioniques	2009	AP IN2P3	40
Caractéristiques redox de Liquides Ioniques et de complexes chlorés d'uranium sur électrodes de carbone	2010	GDR PARIS	4
Comportement électrochimique sur électrodes de carbone de complexes d'uranium dans les liquides ioniques	2012	Needs	15
Actinides et lanthanides dans les liquides ioniques	2013	AP IN2P3	25
Dépôts d'actinides et lanthanides dans les liquides ioniques	2014	Needs	21
Electrodépôt d'actinides dans les liquides ioniques	2014-2015	P2IO	CDD 2 ans
Nouvelle génération de cellules thermogalvaniques	2016	Cellule énergie du CNRS	14.5
Actinides in room temperature ionic liquids	2004-2008	contrat IPCE (Moscou)- CEA - IPNO	2 CDD + fonctionnement
Actinides and lanthanides solution chemistry in room temperature ionic liquids	2005-2007	Projet européen Actinet	43
Chimie et Electrochimie de Lanthanides et Actinides dans des Liquides Ioniques plus ou moins Coordinants	2013	Coopération franco-mexicaine soutenue par le CNRS et le Conacyt	Missions

Spéciation et propriétés redox du Sm dans les liquides ioniques	2014-2015	Collaboration avec le Mexique	-
Electrodépôt de terres rares dans les liquides ioniques	2016-2019	ECOS Nord (Mexique)	4.6 / an

Le tableau ne mentionne pas le soutien de base récurrent de l'IN2P3 d'environ 1.5 k€/(permanent+doctorant)/an à l'IPNO

## D- Les solvants organiques

### I- Contexte et objectifs

Les solvants organiques sont utilisés dans le groupe radiochimie à l'IPNO essentiellement pour fabriquer des cibles radioactives pour les besoins des physiciens. Les premières cibles ont été fabriquées à l'IPNO par Claire Le Naour et Didier Trubert en 2002 à la demande de Laurent Tassan-Got pour des mesures de sections efficaces sur l'installation n-TOF. Une cellule a été développée pour réaliser ces cibles et depuis, Claire Le Naour a préparé plusieurs types de cibles sur différents substrats et développer des protocoles de synthèse.

Pour répondre au besoin croissant en cibles, la plateforme CACAO a été financée principalement par l'IN2P3, UPSud et le CEA et implantée à l'IPNO. Cette installation a été inaugurée en 2013 puis, suite au départ de ses deux responsables en 2015, elle a été transférée au groupe de radiochimie. Finalement, faute de moyens humains, l'activité CACAO s'est arrêtée en 2016.

Les cibles radioactives sont fabriquées par électrodépôt sur substrat conducteur, ce qui suppose une triple compétence, en radiochimie pour manipuler et purifier l'isotope, en électrochimie pour réaliser le dépôt et enfin, en caractérisation de surface pour analyser le dépôt. Ces compétences sont toutes réunies entre les groupe PACS et radiochimie. Néanmoins, la prise en charge de cette installation nécessite de s'y impliquer totalement et d'établir des protocoles de fabrication qui dépendent de l'isotope, du substrat, du type de dépôt souhaité... Il s'agissait donc pour le groupe radiochimie d'assumer une nouvelle thématique de recherche sans ressource humaine supplémentaire. Par ailleurs, si le groupe peut avoir un intérêt à faire de la recherche dans cette thématique, il n'a ni les moyens ni les compétences pour faire fonctionner une installation de type "plateforme".

Néanmoins, une demande de poste d'ingénieur de recherche a été faite dans l'objectif de développer une thématique de recherche liée au projet "cibles". Par ailleurs, plusieurs stages ont déjà été réalisés afin que les chercheurs du groupe puissent s'approprier le projet de recherche. Nous nous sommes notamment intéressés à travailler sur la compréhension des processus de synthèse, l'optimisation des compositions d'électrolyte et des conditions de dépôt.

Une demande d'ANR (PRCI) a été déposée en collaboration avec le GANIL, l'ICSM, l'université de Mayence (Allemagne) et le GSI (Allemagne).

### II- Réalisations

Dans le cadre de CACAO, des "commandes" de cibles avaient été faites que nous avons dues honorer. En particulier une cible de  $^{240}\text{Pu}$  qui a été livrée au CENBG (Bordeaux) (Figure 24).

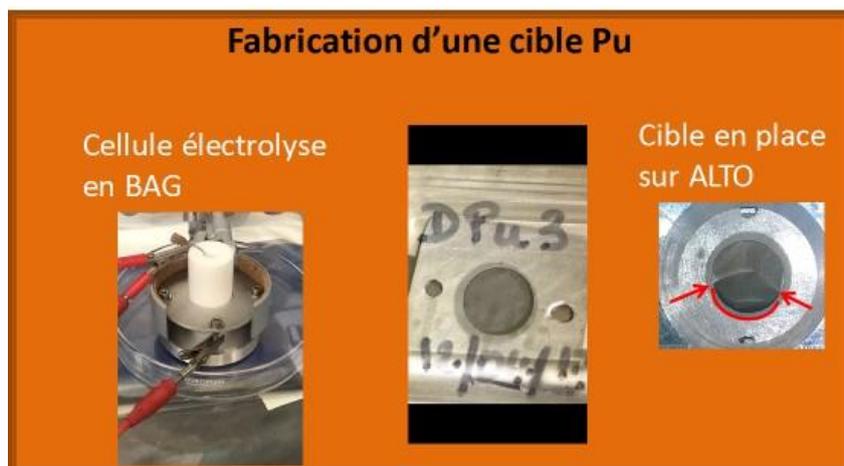


Figure 24: Cellule d'électrolyse et cible Pu

### III- Communications

C. Cannes, C. Le Naour, S. Delpech, N. Barré, D. Rodriguez, F. Brisset, N. Clavier, B. Lommel, "Dépôts de Ce et U en milieu alcoolique : optimisation pour la fabrication de cibles radioactives", Journées d'Electrochimie, Bordeaux, juin 2017

### IV- Ressources humaines et financières

Année	Budget (k€)	Source
2015	5.1	AP IN2P3
2016	9	AP IN2P3
	12	NEEDS-SYSTEMES Projet MELAC (avec PACS)
2017	7.2	AP IN2P3
	6	NEEDS-SYSTEMES Projet MELAC (avec PACS)

Permanents	Etudiants	Année
Céline Cannes 0.2	Shuo QI (Master 1)	2016
Sylvie Delpech 0.1	Magalie SONG (Master 1)	2017
Nicole Barré 0.1		
Claire Le Naour (PACS)	Lu JIN (PhD PACS)	2018-2021

**Comportement du  $^{14}\text{C}$  dans les gaines du combustible usé par une approche multi-échelle.**

**I- Contexte et objectifs**

Dans le cadre de la gestion des déchets nucléaires, les coques et embouts des gaines du combustible usé sont compactés et empilés dans les colis CSD-C (Figure 25). Actuellement entreposés à la Hague, ils seront stockés en milieu géologique profond dans des alvéoles en béton. Ces déchets MA-VL contiennent des RN d'intérêts dont le carbone-14 qui provient de l'activation neutronique de l'azote-14 et de l'oxygène-17 présents dans le Zircaloy-4 composant la gaine. L'objectif général de ce projet est de répondre à la question du **comportement** et du **devenir** du **carbone-14** dans le solide et en solution.

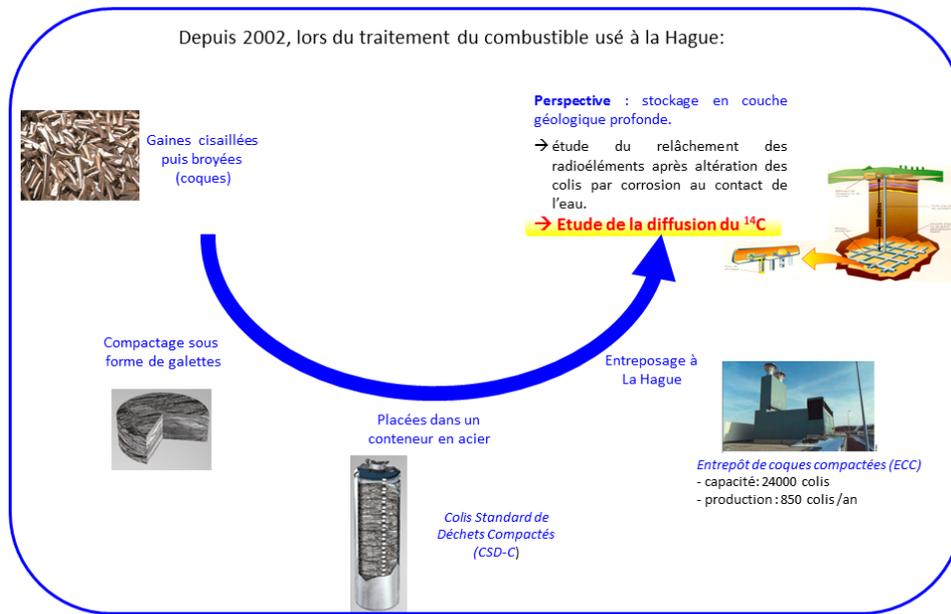


Figure 25 : Schéma général du conditionnement des coques et embouts des gaines du combustible usé.

Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur les gaines en Zircaloy-4 (Figure 26). Comme cet alliage est composé à 98,23 % de Zr, le modèle utilisé pour étudier la diffusion du carbone sera un cristal hexagonal de zirconium. Le zirconium s'oxydant en surface au contact de l'eau en  $\text{ZrO}_2$  (zircon), un second modèle d'étude composé d'un volume de zircon monoclinique (phase majoritaire) sera également considéré dans ce travail.

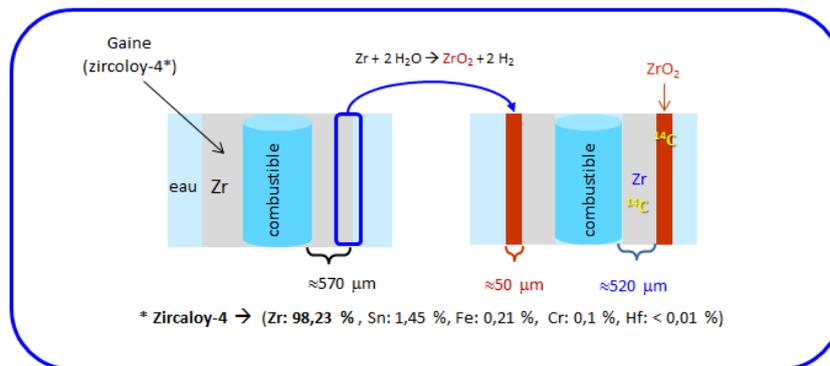


Figure 26: oxydation du zirconium en zircon.

Le zirconium ainsi que la zirconite monoclinique constituent l'essentiel de l'inventaire des déchets dits coques et embouts compactés et sont conditionnés dans les colis CSD-C à La Hague après le traitement des combustibles usés.

Ce projet a démarré à l'IPN fin 2012. Il est divisé en plusieurs objectifs (*réalisés, en cours ou en perspectives*) :

*Réalisé : Thèse de YU XU (EDF/AREVA) / M2 Li Rui / M2 Hassan OUHBI / projet Needs Dechets*

- 1) Mobilité du carbone dans le Zirconium puis dans la zirconite
- 2) Effet des lacunes ponctuelles sur la mobilité du carbone dans le cristal de Zr et  $ZrO_2$

*En cours d'étude : Thèse de Paul-Emile Planté (EDF) / M2 Xiaoping Zhao*

- 3) Comportement du carbone en subsurface de  $ZrO_2$
- 4) Mobilité du carbone dans les joints de grain de  $ZrO_2$
- 5) Spéciation du carbone à l'interface  $ZrO_2/H_2O$
- 6) Etude de la désorption des molécules carbonées formées à l'interface

*En perspectives :*

Développement d'un modèle multi-échelle pour modéliser la dissolution de  $ZrO_2$ . (ANR déposée)

## II- Etudes de 2013 à 2018

### II-1. Comportement du carbone dans les solides de Zr et $ZrO_2$

Afin de simuler le comportement du carbone dans le solide, une approche multi-échelle a été utilisée (Figure 27). Cette approche a été développée dans notre groupe dans le cadre d'un autre projet mené en parallèle sur la diffusion de gaz rares dans les minéraux (projet ANR HeDIFF : 2013-2016).

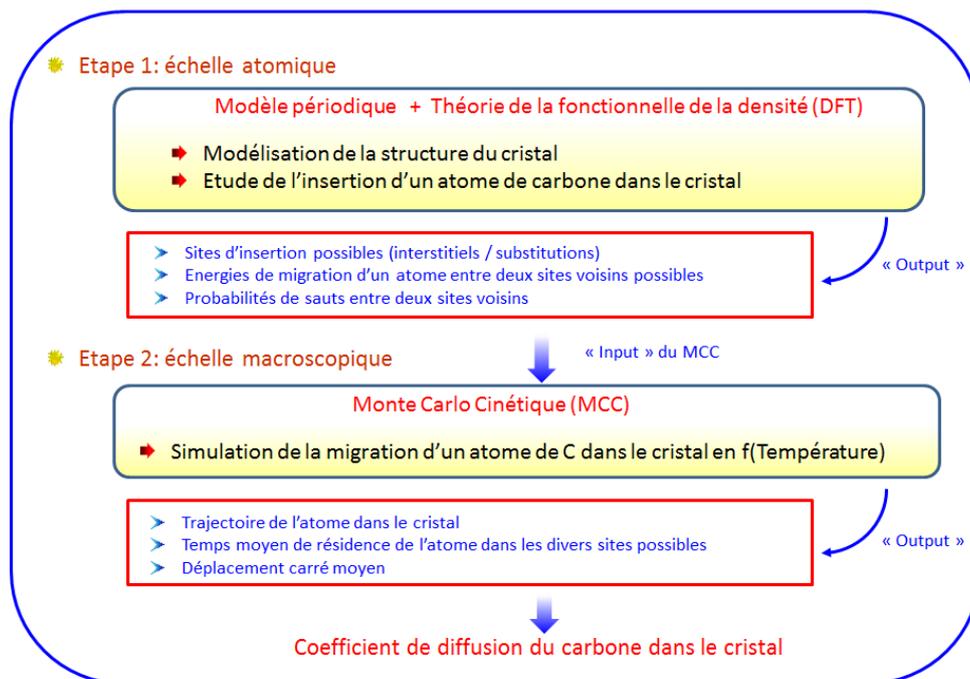


Figure 27: Approche multi-échelle développée pour cette étude.

### II-1.1 Étude de la diffusion du carbone dans une structure pure de zirconium sans lacune

Dans la première partie, associée à l'échelle atomique, un modèle de zirconium composé de 96 atomes a été optimisé (Figure 28). A partir de ce modèle, et en utilisant des simulations du type théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), une étude d'insertion du carbone, en sites interstitiels, a été menée. Il a été montré qu'il y a deux sites d'insertion possibles pour le carbone dans une structure de zirconium pure. Le plus stable correspond au site octaédrique (noté Octa) et le second, moins stable de 1.73 eV, correspond à un site composé de six atomes de Zr (noté BT).

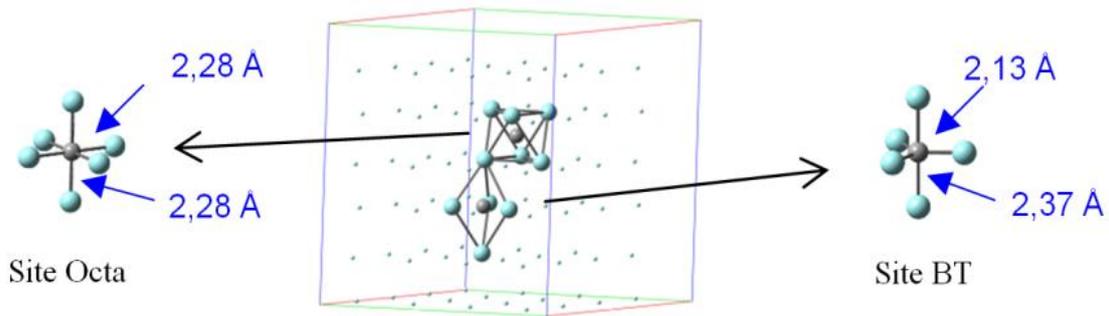


Figure 28: Site octaédrique (Octa) et basal tétra (BT) dans le zirconium (le carbone est en gris).

Une fois les sites d'insertion caractérisés, les sauts possibles entre sites voisins ont été identifiés en fonction de la structure cristallographique du zirconium (Octa → Octa, Octa → BT et BT → BT).

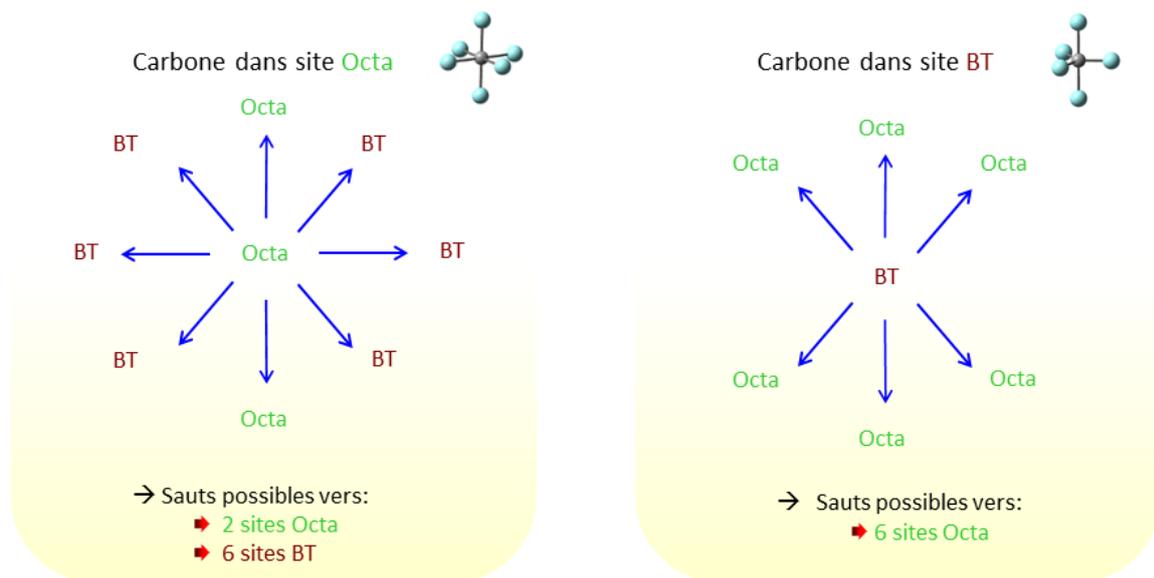


Figure 29: Sauts possibles à partir du site Octa puis du site BT dans le zirconium

Afin de connaître les barrières d'activation pour passer d'un site donné à son voisin, la méthode « Nudged Elastic Band » (NEB) a été utilisée. Cette approche permet de modéliser le chemin de diffusion de minimum d'énergie entre deux sites voisins et donc d'obtenir les énergies nécessaires pour passer d'un site à un autre (barrières d'activation) (Figures 29 et 30).

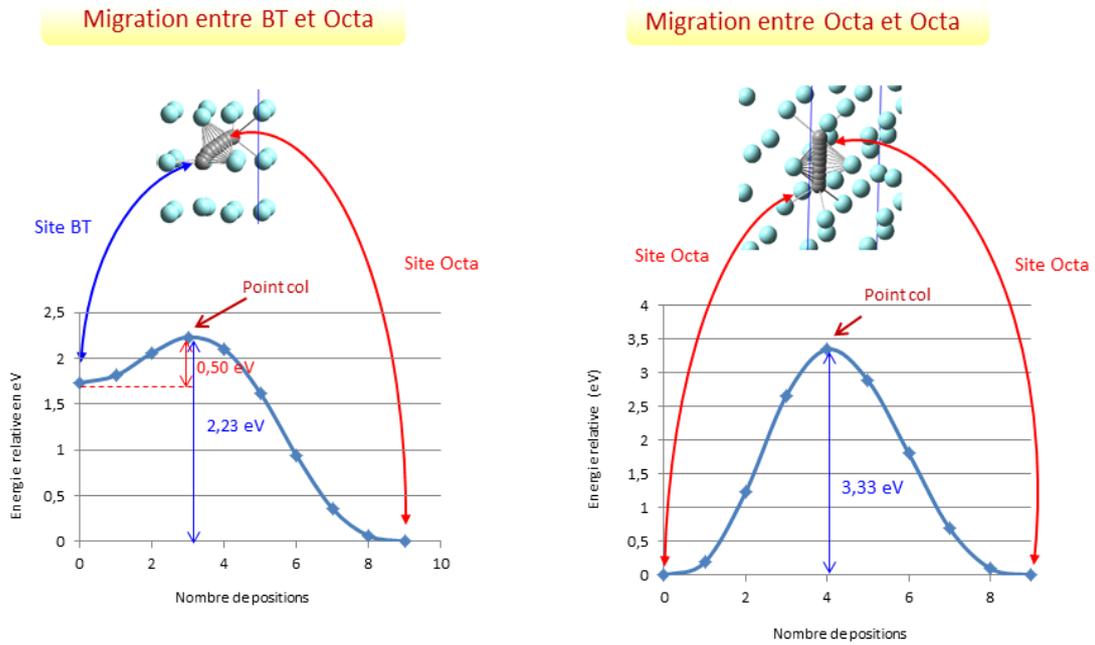


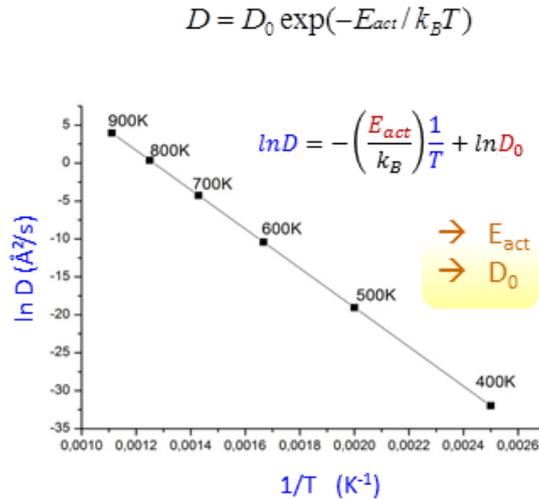
Figure 30: Energies de migration du carbone entre sites voisins

Ces simulations de migrations entre sites voisins ont également permis de calculer les fréquences d'attaques qui sont nécessaires au calcul des probabilités de saut.

Sauts possibles	$E_{\text{migration}}$ (eV)	Fréquences d'attaques ( $s^{-1}$ )	Probabilités de sauts
Octa $\rightarrow$ Octa	3,33	$1,14 \cdot 10^{13}$	$\Gamma_{\text{Octa} \rightarrow \text{Octa}} = 1,14 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{3,33}{k_b \cdot T}\right)$
Octa $\rightarrow$ BT	2,23	$8,47 \cdot 10^{12}$	$\Gamma_{\text{Octa} \rightarrow \text{BT}} = 8,47 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{2,23}{k_b \cdot T}\right)$
BT $\rightarrow$ Octa	0,50	$6,25 \cdot 10^{12}$	$\Gamma_{\text{BT} \rightarrow \text{Octa}} = 6,25 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{0,50}{k_b \cdot T}\right)$

Tableau 1: Données d'entrée pour les simulations Monté Carlo Cinétique

Dans la seconde étape, des simulations à l'échelle macroscopique ont été effectuées en utilisant comme données d'entrée, les paramètres provenant de la première partie de cette étude (Structures des sites, sauts possibles entre sites voisins, barrières d'activation, probabilités de saut, ...). Pour cela nous avons développé un code de calcul dans lequel est implémenté le formalisme du Monté Carlo Cinétique (MCC) afin de modéliser la diffusion du carbone, en fonction de la température, dans le zirconium (Figure 31).



$$\rightarrow D_{Zr} = 6.02 \times 10^{-7} \text{ (m}^2/\text{s)} \exp - \frac{2.23 \text{ (eV)}}{K_b T(k)}$$

Figure 31: Coefficient de diffusion en fonction de la température

Les résultats de ces simulations permettent de calculer une énergie d'activation effective du carbone dans le zirconium de **2.23 eV** avec un pré-facteur de diffusion de **6.02×10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>/s**. Au vu de ces résultats, on peut donc conclure que le carbone sera piégé dans une matrice de zirconium pour des températures de stockage qui ne dépasseront pas les 70 °C.

### II-1.2 Étude de la diffusion du carbone dans une structure de zirconium avec lacune

Dans cette seconde étape, afin d'analyser les effets des lacunes sur la diffusion du carbone, nous avons construit un modèle de zirconium avec une lacune atomique en Zr.

Un premier calcul a été réalisé en plaçant le carbone dans la lacune (à la place du Zr). Une étude énergétique montre que l'atome de carbone dans la lacune est moins stable de 1.47 eV et 3,2 eV par rapport à sa position dans le site BT et Octa, respectivement. Cette étude montre clairement que le carbone préfère rester dans les sites interstitiels que d'être dans une lacune en Zr.

Un second calcul a été réalisé en plaçant le carbone dans un site interstitiel (Octa puis BT) voisin d'une lacune afin d'identifier l'interaction entre une lacune en Zr et le carbone en site interstitiel. Dans les deux cas il y a une déstabilisation du carbone de 0.82 eV dans le site Octa et de 0.31 dans le site BT. Ceci montre que d'une façon générale la lacune a un effet déstabilisant sur le carbone quand il est dans une position interstitielle proche de celle-ci.

L'ensemble des résultats de cette deuxième partie montre clairement que le carbone préfère rester éloigné des lacunes ce qui montre que celles-ci ne seront pas des pièges à carbone et n'auront donc pas d'effet significatif sur sa diffusion.

### II-1-3 Étude de la diffusion du carbone dans une structure pure de ZrO<sub>2</sub> sans lacune

De la même façon que pour l'étude avec le zirconium, un modèle de surface a été optimisé pour représenter un cristal de zirconite monoclinique. Puis, une étude exploratrice de l'insertion du carbone dans la maille de ZrO<sub>2</sub> a permis d'identifier 8 différents sites d'insertion possibles (Figure 32). Pour chaque site possible il y a 4 sites équivalents dans une maille unitaire comme représenté (en bleu) dans la Figure 8. Les énergies d'insertion sont comprises entre 6.05 eV et 8.13 eV montrant ainsi que le carbone n'est pas stable dans la zirconite.

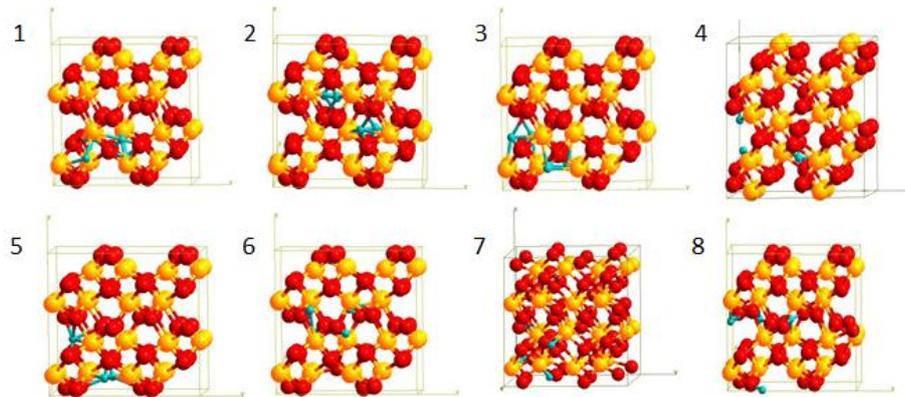
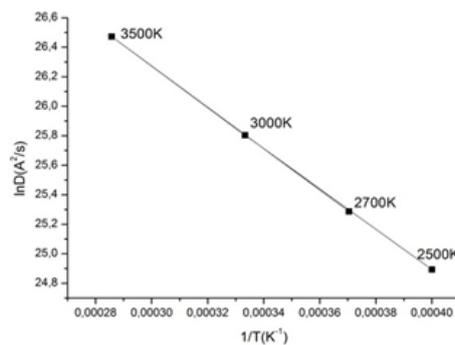


Figure 32: Sites d'insertion possibles pour le carbone dans ZrO<sub>2</sub>

L'ensemble des connectivités entre sites voisins a par la suite été identifié et une étude des chemins de migration a été effectuée. Ceci a conduit au calcul de plus d'une trentaine de chemins de migration. Cette partie a demandé une année de travail pour être réalisée. Une fois les énergies de migrations obtenues, les calculs de fréquences d'attaque ont été effectués pour estimer les probabilités de sauts nécessaires aux calculs Monte Carlo Cinétique afin d'obtenir les coefficients de diffusion du carbone dans la zirconite pure (Figure 33).



$$D_{ZrO_2} = 1.6 \times 10^{-7} (m^2/s) \exp\left(-\frac{1.19(eV)}{k_b T(K)}\right)$$

Figure 33 : Coefficient de diffusion du carbone dans ZrO<sub>2</sub>

Au vu de l'expression du coefficient de diffusion, on peut conclure, comme pour le zirconium, que le carbone ne diffusera pas dans la zirconite pure aux températures du stockage.

### II-1.4 Étude de la diffusion du carbone dans une structure de zirconium avec lacune

D'une façon similaire à l'étude du zirconium, des lacunes ponctuelles ont été effectuées pour étudier leurs influences sur le comportement du carbone.

#### Lacunes en oxygène :

Comme dans  $ZrO_2$  il y a deux types d'oxygène (avec trois ou quatre liaisons avec les atomes de Zr voisins), deux types de lacunes en oxygène ont été considérés. Les résultats montrent que bien que la stabilité du carbone soit toujours défavorable, il préfère être dans des lacunes en oxygène (3.06-3.33 eV) qu'en positions interstitielles (6.05-8.13 eV). L'énergie d'insertion du carbone étant plus faible dans les lacunes que dans les sites interstitiels, l'énergie de migration sera donc plus grande : cela favorisera le piégeage du carbone.

#### Lacunes en zirconium :

Si une lacune en zirconium est créée dans la zircone, l'insertion du carbone devient énergétiquement favorable (-7,02 eV). Cependant comme l'espace occupé par un atome de zirconium est conséquente dans  $ZrO_2$ , quatre atomes de carbone peuvent être insérés dans une seule lacune en Zr formant ainsi, un agrégat de carbone. Là encore, la lacune diminue la diffusion du carbone (Figure 34).

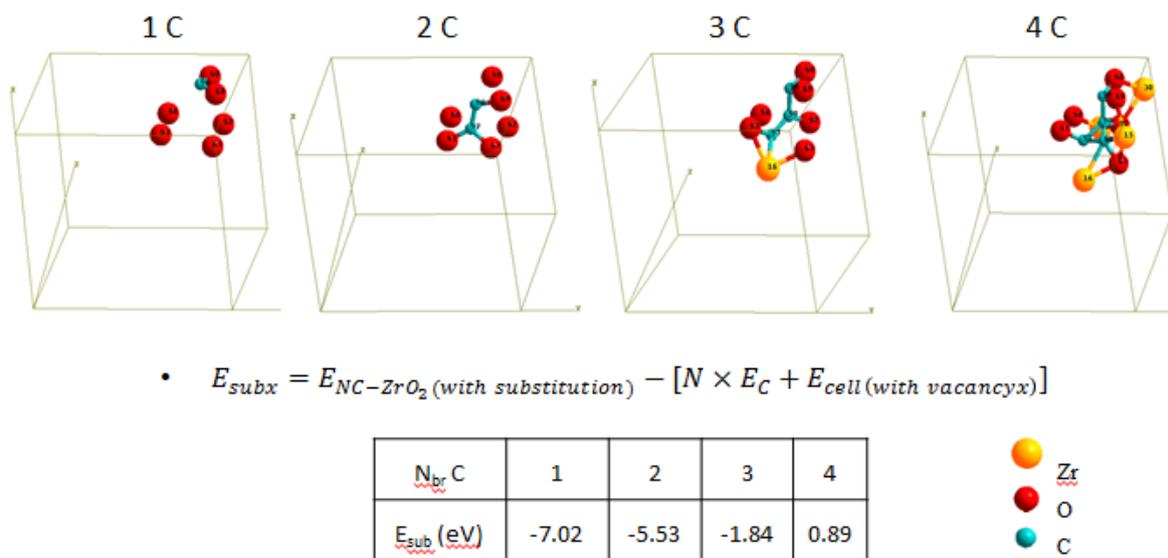


Figure 34: Insertion du carbone dans une lacune en Zr.

### II-1.5 Conclusion

D'après l'ensemble de ces résultats nous pouvons conclure que le carbone sera piégé dans le zirconium ou dans la zircone (avec ou sans lacune). Cependant, si le carbone se trouve en subsurface de la zircone (à quelques angströms de la surface) ou dans un joint de grain, il pourra peut-être atteindre la surface de  $ZrO_2$  et former des molécules carbonées à l'interface  $ZrO_2$ /solution.

## II-2 Etude du comportement du carbone dans la subsurface de $ZrO_2$

Un modèle de surface a été construit dans lequel le carbone a été progressivement déplacé des couches les plus internes vers la surface afin de calculer les variations des énergies de migration en fonction de sa position par rapport à la surface (Figure 35). A partir d'une épaisseur de 15 angströms sous la surface, l'énergie de migration du carbone diminue progressivement lorsqu'il diffuse vers la surface. Ceci s'explique principalement par une flexibilité des liaisons de plus en plus importante lorsque l'on se rapproche de la surface. Ce résultat montre que le carbone de subsurface peu migrer plus facilement vers la surface (énergie de migration d'environ 0.4 eV) que le carbone des couches les plus internes du cristal (énergie de migration effective de 1.19 eV). Le carbone de subsurface pourra donc migrer plus facilement, soit dans les joints de grain, soit vers l'interface solide/liquide et donc former des molécules carbonées.

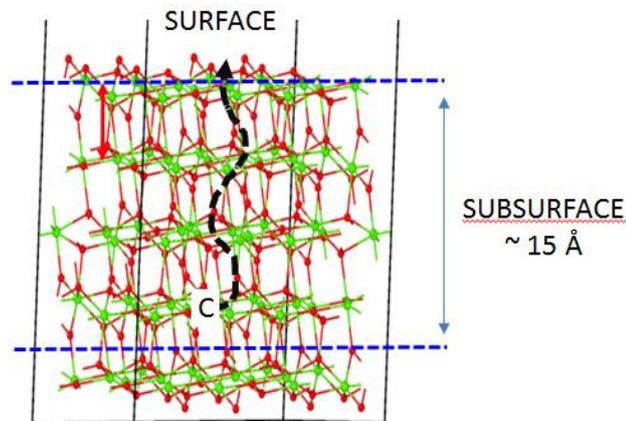
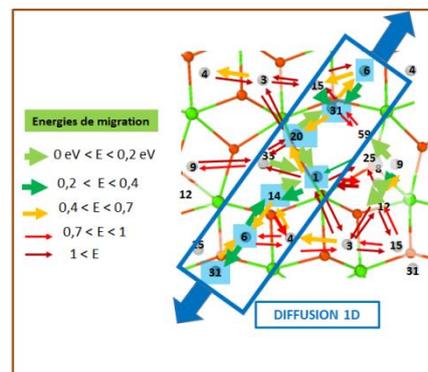


Figure 35: Migration du carbone en subsurface.

## II-3 Etude du comportement du carbone dans les joints de grain de $ZrO_2$

Une autre possibilité pour que le carbone atteigne la surface serait de diffuser dans les réseaux des joints de grain. Afin d'évaluer la diffusion dans ceux-ci nous avons, en première approximation, modélisé la diffusion du carbone sur une surface de  $ZrO_2$  (-111). Pour cela, dans un premier temps, les sites de surface du carbone ont été identifiés (sur 60 sites testés, 15 sites sont stables), ainsi que leurs connectivités. Pour l'ensemble des sites voisins les chemins de migration ont été calculés (Figures 36). D'après celles-ci la diffusion du carbone semble être favorable dans une direction privilégiée sur la surface (représentée en bleu sur la figure ci-dessous).



Un chemin de diffusion semble possible : 6-14-1-20-31-6

Figure 36: Migration du carbone en surface.

→ A ce stade de l'étude les fréquences de vibrations sont en train d'être calculées pour estimer les probabilités de saut afin d'effectuer dans un second temps les simulations Monte Carlo Cinétique pour obtenir le coefficient de diffusion du carbone en surface (approximation des joints de grain).

### III- Conclusion et Perspectives :

Les calculs menés jusqu'à présent montrent que le carbone est piégé dans le volume du zirconium et de la zircone. Par contre, le carbone localisé en subsurface de la zircone (et au vu des résultats préliminaires, dans les joints de grain) peut migrer plus facilement vers l'interface  $ZrO_2$ /eau.

Au vue de ces résultats, nos perspectives sont donc :

- 1) D'ici la fin de l'année, optimiser des modèles de l'interface  $ZrO_2$ /eau par dynamique moléculaire quantique pour étudier :
  - a) L'hydratation de la surface de  $ZrO_2$
  - b) Les mécanismes de formation de molécules carbonées sur la surface hydratée
  - c) Etude de la désorption des molécules formées en surface (énergies d'activation).
- 2) Une ANR avec le laboratoire Subatech a été déposée pour développer un modèle théorique multi-échelle afin d'étudier la dissolution de  $ZrO_2$ .

### IV- Autres sujets développés à l'IPN en modélisation moléculaire dans le groupe de radiochimie sur cette période

#### IV-1 Diffusion de gaz rares dans les minéraux

L'objectif de ce projet se base sur des études pluridisciplinaires et complémentaires (chimistes, physiciens et géologues) afin de développer des chronomètres (U-Th)/He et Ne pour apporter des outils théoriques afin de dater la formation des couches géologiques. Dans le cadre de ce projet débuté en 2012 nous avons développé une méthodologie utilisée pour faire les études de diffusion d'atomes (He, Ne, C, ...) dans les solides. Ces études ont été soutenues par l'ANR (HeDIFF) de 2012 à 2015, par le programme Oxymore de 2015-2016 et seront soutenues par l'ANR (RECA) qui a commencée en novembre 2017 pour une durée de trois ans.

#### IV-2 Complexation des actinides (Pa, U, Np, Pu)

Plusieurs projets sont en cours sur cette thématique où les simulations numériques sont menées en parallèle de mesures EXAFS afin de caractériser les structures moléculaires formées.

Collaborations avec :

- Eric Simoni/Gaoyang Ye : Complexations entre U, Np, Eu et protéines
- Claire Le Naour : Complexation entre Pa et décorporant
- Vladimir Sladkov : Complexation entre U, Pu et matière organique.
- Christophe Den Auwer (ICN) : Complexation entre U, Np, Pu et molécules biologiques

- Sylvie Delpech et Céline Cannes : Comportement de l'uranium dans les matrices cimentaires (projet URAMAT)

## V- Communications

L'ensemble de ces travaux ont été publiés ou présentés dans :

### XIV-1. Publications

- P1. New insight into the ternary complexes of uranyl carbonate in seawater, Beccia MR, Matara-Aho M, Reeves B, Roques J, Solari PL, Monfort M, Moulin C, Den Auwer C, *Journal of Environmental Radioactivity*, (2017) doi: 10.1016/j.jenvrad.2017.08.008.
- P2. Cyclic Phosphopeptides to Rationalize the Role of Phosphoamino Acids in Uranyl Binding to Biological Targets, Matthieu Starck, Fanny A. Laporte, Stephane Oros, Nathalie Sisommay, Vicky Gathu, Pier Lorenzo Solari, Galle Creff, Jerome Roques, Christophe Den Auwer, Colette Lebrun, and Pascale Delangle, *Chemistry A European Journal* 23 (2017), 5281-5290.
- P3. Helium diffusion in pure hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for thermochronometric applications: a theoretical multi-scale study, Balout, H., Roques, J., Gautheron, C., Djimbi M.D., Tassan-Got, L. *Computational and Theoretical Chemistry*. 1099 (2017), 21-28.
- P4. Computational investigation of the interstitial neon diffusion in pure hematite,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Balout, H., Roques, J., Gautheron, C., Tassan-Got, L. *Computational Materials Science*. 128 (2017) 67-74.
- P5. Influence of vacancy damage on He diffusion in apatite, investigated at atomic to mineralogical scales, Chloé Gerin, Cécile Gautheron, Erwan Oliviero, Cyril Bachelet, Duval Mbongo Djimbi, Anne-Magali Seydoux-Guillaume, Laurent Tassan-Got, Philippe Sarda, Jérôme Roques, Frédérico Garrido, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 197 (2017) 87–103
- P6. Behavior of heptavalent technetium in concentrated triflic acid under alpha-irradiation: technetium-triflate complex characterized by X-ray absorption fine structure spectroscopy and DFT, I. Denden, J. Roques, F. Poineau, P. Lorenzo Solarid, M. Schlegele, G. Blaina and M. Fattahia, *RadioChimica acta* 105 (2016) 135-140
- P7. Structural Environment and Stability of the Complexes Formed Between Calmodulin and Actinides, F. Brulfert, C. Berthomieu, A. Jeanson, P. L. Solari, E. Martinez, J. Roques, S. Safi, S. Sauge-Merle, É. Simoni, *Inorganic Chemistry* 55(6) (2016) 2728-36
- P8. Deactivation of lowest excited state of uranyl in the presence of acetate: a DFT exploration, V. Sladkov, J. Roques, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 322–323 (2016) 10–15
- P9. Carbon diffusion in bulk hcp zirconium: a multi-scale approach, Y. Xu, J. Roques, C. Domain, E. Simoni, *Journal of Nuclear Materials* 473 (2016) 61-67
- P10. Actinide(IV) Deposits on Bone: Potential Role of the Osteopontin-Thorium Complex, G. Gaëlle, S. Safi, J. Roques, H. Michel, A. Jeanson, P. L. Solari, C. Basset, E. Simoni, C. Vidaud, C. Den Auwer, *Inorganic Chemistry* 55 Issue 1 (2016) 29-36
- P11. Thermodynamic and Structural Investigation of Synthetic Actinide–Peptide Scaffolds, S. Safi, A. Jeanson, J. Roques, P. L. Solari, F. Charnay-Pouget, C. Den Auwer, G. Creff, D. J. Aitken, E. Simoni, *Inorganic Chemistry* 55 (2) (2016) 877–886
- P12. Impact of apatite chemical composition on (U-Th)/He thermochronometry: An atomistic point of view, D. Mbongo, C. Gautheron, J. Roques, L. Tassan-Got, C. Gerin, E. Simoni, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 167 (2015) 162-176

## Conseil scientifique 2018 de l'IPNO

- P13. Behavior of Heptavalent Technetium in Sulfuric Acid under  $\alpha$ -Irradiation: Structural Determination of Technetium Sulfate Complexes by X-ray Absorption Spectroscopy and First Principles Calculations, I. Denden, F. Poineau, M. L. Schlegel, J. Roques, P. Lorenzo Solari, G. Blain, K. R. Czerwinski, R. Essehli, *The Journal of Physical Chemistry A* 118 (2014) 1568–1575
- P14. Speciation of Technetium in Sulfuric Acid/Hydrogen Sulfide Solutions, M. Ferrier, J. Roques, F. Poineau, A. P. Sattelberger, J. Unger, K. R. Czerwinski, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014, Issue 12 (2014) 2046–2052
- P15. Osteopontin: a uranium phosphorylated binding-site characterization, S. Safi, G. Creff, A. Jeanson, B. Qi L, C. Basset, J. Roques, P.L. Solari, E. Simoni, C. Vidaud, C. Den Auwer, *Chemistry - A European Journal* 19 (34) (2013) 11261-9.
- P16. Thermodynamic Study of the Complexation of Protactinium(V) with Diethylenetriaminepentaacetic Acid, M. Mendes, S. Leguay, C. Le Naour, S. Hamadi, J. Roques, P. Moisy, D. Guillaumont, S. Topin, J. Aupiais, C. Den Auwer, C. Hennig, *Inorganic Chemistry* 52 (13) (2013) 7497–7507
- P17. Uranyl ion interaction at the water/NiO(100) interface: a predictive investigation by first-principles molecular dynamic simulations, K. Sebbari, J. Roques, C. Domain, E. Simoni, *The Journal of Chemical* 137 (16) (2012) 164701
- P18. Car-Parrinello molecular dynamics study of the uranyl behaviour at the gibbsite/water interface, S. Lectez, J. Roques, M. Salanne, E. Simoni, *The Journal of Chemical Physics* 137 (15) (2012) 154705.
- P19. First-principles molecular dynamics simulations of uranyl ion interaction at the water/rutile TiO<sub>2</sub>(110) interface, K. Sebbari, J. Roques, E. Simoni, C. Domain, H. Perron, H. Catalette, *Surface Science*. 606 Issue 15/16 (2012) 1135-1141
- P20. Energy transfer from Tb<sup>3+</sup> to Eu<sup>3+</sup> ions sorbed on SrTiO<sub>3</sub> surface, G. García-Rosales, F. Mercier-Bion, R. Drot, G. Lagarde, J. Roques, E. Simoni, *Journal of Luminescence*. 132 Issue 5 (2012) 1299-1306

### XIV-2. Proceedings

- Proc1. Multi-scale Calculation of Carbon Diffusion Behavior in Zirconium and Zirconia, Y. Xu, J. Roques, C. Domain, E. Simoni, *Proceedings of ICAPP 2015 May 03-06, 2015 - Nice (France) Paper 15174*
- Proc2. Actinide Complexation with Biomimetic Phosphorylated Molecules, S. Safi, M. C. Charbonnel, G. Creff, A. Jeanson, S. Mostapha, J. Roques, E. Simoni, P. Solari, C. Vidaud, C. Den Auwer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1444 © 2012 Materials Research Society*

### XIV-3. Rapports

- R1. Rapports Needs-déchets 2013, 2014 et 2015 du projet Zircalloy (comportement du carbone dans le Zircalloy et aux interfaces solution/solide).
- R2. Notes internes EDF/AREVA 2013, 2014, 2015
- R3. Notes internes EDF 2017, 2018

### XIV-4. Congrès

Liste des congrès Internationaux :

- CI1. Does carbon-14 release from irradiated zircaloy claddings ? T. Suzuki-Muresan, M. A. Bahri , R. Bouakkaz , Y. Xu, J. Roques, C. Domain, S. Perrin, M. B. Mokili, C. Landesman, A. Abdelouas, E. Simoni, Migration, Barcelona-2017 (Oral)
- CI2. (U-Th)/He method: insight from atomic to mineralogical scale, Cécile Gautheron, Laurent Tassan-Got, Jérôme Roques, Duval Mbongo-Djimbi, Chloé Gerin, Frédéric Garrido, Cyril Bachelet, Alice Recanati, Rosella Pinna-Jamme, Kerry Gallagher, Anne-Magali Seydoux-Guillaume, 15th International Conference on Thermochronology, Brazil-2016 (Oral)
- CI3. How does Pu(IV) interact with hyperphosphorylated protein osteopontin ? G. Creff, H. Michel, J. Roques, C. Vidaud, C. Den Auwer, Plutonium future, Baden-baden-2016 (Oral)
- CI4. Uranium(VI) speciation in seawater : precision on the role of earth alkali cations, M. R. Beccia, M. Matara-Aho, M. Maloubier, P.L. Solari, J. Roques, M. Monfort, C. Moulin, C. Den Auwer, NRC9, Helsinki-2016 (Poster)
- CI5. Interaction and effect of the complexation of actinides by a protein: the Calmodulin, F. Brulfert, S. Safi, A. Jeanson, C. Berthomieu, J. Roques, S. Sauge-Merle, E. Simoni, NRC9, Helsinki-2016 (Poster)
- CI6. Hematite and Goethite (U-Th)/He/Ne ages interpretation using crystallographic data and diffusion parameters, C. Gautheron, H. Balout, J. Roques, T. Allard, G. Morin, L. Tassan-Got, EGU2016, Vienne-2016 (Oral)
- CI7. Helium and neon diffusion in pure hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) crystal lattice, H. Balout, J. Roques, C. Gautheron, L. Tassan-Got, EGU2016, Vienne-2016 (Oral)
- CI8. (U-Th)/He method: insight from atomic to mineralogical scale, C. Gautheron, L. Tassan-Got, J. Roques, D. Mbongo-Djimbi, C. Gerin, F. Garrido, C. Bachelet, A. Recanati, R. Pinna-Jamme, K. Gallagher, A.-M. Seydoux-Guillaume, Thermo-2016, São Paulo-2016 (Oral)
- CI9. Multi-scale calculations of carbon diffusion behavior in HCP zirconium and monoclinic zirconia, Y. Xu, J. Roques, C. Domain, E. Simoni, International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, Nice-2015 (Oral)
- CI10. Carbon behavior in the used fuel claddings, T. Suzuki-Muresan, A. Abdelouas, N. Millard-Pinard, N. Béreard, J. Roques, E. Simoni, Y. Xu, C. Domain and M. V. Di Giandomenico, Materials Research Society, San Francisco-2015 (Poster)
- CI11. Apatite (U-Th)/He thermochronology dataset interpretation: New insights from physical point of view, C. Gautheron, D. Mbongo, C. Gerin, J. Roques, C. Bachelet, E. Oliviero, L. Tassan-Got, European Geosciences Union General Assembly, Vienne-2015 (Oral)
- CI12. Behaviour of Carbon in Zircaloy, Zirconium and in Solution, T. Suzuki-Muresan, A. Abdelouas, N. Millard-Pinard, N. Béreard, J. Roques, E. Simoni, Y. Xu, C. Domain and M. V. Di Giandomenico, Materials Research Society, San Francisco-2015 (poster)
- CI13. Apatite (U-Th)/He thermochronology dataset interpretation: New insights from physical point of view , C. Gautheron, D. Mbongo, C. Gerin, J. Roques, C. Bachelet, E. Oliviero, L. Tassan-Got, European Geosciences Union General Assembly, Vienne-2015 (oral)
- CI14. New insights into actinides interactions with calmodulin, F. Brulfert, C. Berthomieu, A. Jeanson, J. Roques, S. Sauge-Merle, S. Safi, E. Simoni, Advanced Techniques in Actinide Spectroscopy, Dresden-2014 (oral)
- CI15. Structural studies of the Eu(III) and U(VI) interactions with pentapeptides, A. Jeanson, J. Roques, S. Safi, E. Simoni, D. Aitken, Actinide XAS 2014, Zurich-2014 (poster)
- CI16. Physical aspects of noble gas diffusion in crystals and their implication for thermochronology, L. Tassan-Got, C. Gautheron, D. Mbongo, J. Roques, E. Simoni, C. Gerin, Thermo-2014, Chamonix-2014 (oral)

- CI17. Apatite composition effect on (U-Th)/He thermochronometer: a quantum point of view, D. Mbongo, C. Gautheron, J. Roques, L. Tassan-Got, C. Gerin, E. Simoni, Thermo-2014, Chamonix-2014 (poster)
- CI18. Diffusion of <sup>14</sup>C in the zirconium of the used fuel claddings, Y. Xu, J. Roques, C. Domain, E. Simoni, 14<sup>ème</sup> RCTF, Paris-2014 (oral)
- CI19. Thermodynamic and structural aspects of the complexation of Protactinium(V) with organic acids, C. Le Naour, S. Leguay, M. Mendes, S. Hamadi, J. Roques, S. Topin, J. Aupiais, P. Moisy, D. Guillaumont, C. Den Auwer, C. Hennig, Plutonium Futures, Keystone-2012 (oral)
- CI20. Structural studies of actinide-peptide complexes, S. Safi, D. Aitken, G. Creff, C. Den Auwer, A. Jeanson, J. Roques, E. Simoni, C. Vidaud, NRC-8 International Conference on Nuclear and Chemistry, Como-2012 (oral)

Liste des congrès Nationaux :

- CN1. Mécanisme d'interaction entre les actinides et une protéine : la calmoduline, F. Brulfert, S. Safi, A. Jeanson, C. Berthomieu, J. Roques, S. Sauge-Merle, E. Simoni, JNR, Nice-2016 (Oral)
- CN2. Uranium(VI) speciation in seawater : role of earth alkali cations and bioaccumulation in sea urchins, M. Matara-Aho, M. R. Beccia, M. Maloubier, P.L. Solari, J. Roques, M. Monfort, C. Moulin, H. Michel, C. Den Auwe, JNR, Nice-2016 (Poster)
- CN3. Diffusion du Carbone 14 dans les gaines du combustible utilisé : une approche théorique multi-échelle, L. Rui, Y. Xu, J. Roques, E. Simoni, NEEDS, Nantes-2015 (Oral)
- CN4. Comportement du Carbone 14 dans les gaines du combustible utilisé: une approche théorique multi-échelle, L. Rui, Y. Xu, J. Roques, E. Simoni, NEEDS, Nantes-2015 (oral)
- CN5. Mécanisme d'interaction entre des actinides et une protéine: la calmoduline, F. Brulfert, C. Berthomieu, A. Jeanson, J. Roques, S. Safi, S. Sauge-Merle, E. Simoni, XIV JNR, Orsay-2014 (oral)
- CN6. Diffusion du Carbone 14 dans les gaines du combustible utilisé : une approche théorique multi-échelle, Y. Xu, J. Roques, C. Domain, E. Simoni, XIV JNR, Orsay-2014 (oral)
- CN7. Apatite composition effect on (U-Th)/He thermochronometer: a quantum point of view, J. Roques, D. Mbongo, C. Gautheron, L. Tassan-Got, XIV JNR, Orsay – 2014 (Poster)
- CN8. Modélisation à l'échelle atomique de la diffusion de l'Hélium dans les apatites: Application à la thermochronologie, D. Mbongo, J. Roques, C. Gautheron, L. Tassan-Got, C. Gérin, Journées Uranium, Orsay-2014 (oral)
- CN9. F. Brulfer, C. Berthomieu, A. Jeanson, J. Roques, S. Safi, E. Simoni, Journées Uranium, Orsay-2014 (oral)
- CN10. Modélisation à l'échelle atomique de la diffusion de l'Hélium dans les Apatites: Application à la thermochronologie, D. Mbongo, J. Roques, C. Gautheron, L. Tassan-Got, Journée Simulation Numérique, Orsay-2013 (oral)
- CN11. Speciation du technétium en milieu acide, D. Ibtihel, F. Poineau, R. Essehli, M. Schlegel, J. Roques, G. Blain, P. L. Solari, J. Vanderborre, G. Karakurt, M. Fattahi, XIII JNR, Nantes-2012 (oral)
- CN12. Modélisation de l'adsorption de l'ion uranyle aux interfaces eau/TiO<sub>2</sub> et eau/NiO par dynamique moléculaire ab initio, J. Roques, K. Sebbari, C. Domain, H. Perron, E. Simoni, XIII JNR, Nantes-2012 (oral)
- CN13. Complexation du protactinium(V) par les ions nitrilotriacétate et citrate, S. Leguay, T. Vercoüter, S. Topin, J. Aupiais, D. Guillaumont, P. Moisy, M. Miguiditchian, M. Mendes, S. Hamadi, J. Roques, C. Le Naour, XIII JNR, Nantes-2012 (oral)

## Conseil scientifique 2018 de l'IPNO

- CN14. Uranyl interactions with acetate in aqueous acid solutions studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) and DFT calculations V. Sladkov, J. Roques, XIII JNR, Nantes-2012 (poster)
- CN15. Etude des mécanismes de complexation de l'Uranyle et du Thorium par des biomolécules phosphorylées, G. Creff, S. Safi, A. Jeanson, J. Roques, P. L. Solari, E. Simoni, C. Vidaud, C. DenAuwer, XIII JNR, Nantes-2012 (oral)
- CN16. Modélisation moléculaire de l'interaction ion / surface : approches DFT statique et dynamique, J. Roques, K. Sebbari, C. Domain, Journée Simulation numérique, Orsay-2012 (oral)

## VI- Ressources humaines et moyens

### VI-1. Ressources humaines en modélisation moléculaire sur la période 2012-2017

		Début	Fin	situation actuelle
stages M2	XU Yu	01/03/2012	31/07/2012	Thèse après le M2 avec nous (IPNO)
	Li Rui	01/03/2013	31/07/2013	Thèse après le M2 à Pau
	OUHBI Hassan	01/03/2015	31/07/2015	Thèse après le M2 en Allemagne
	MARTINEZ Ernesto	01/04/2015	31/07/2015	Thèse après le M2 aux USA
	<i>Xiaoping Zhao</i>	<i>01/04/2018</i>	<i>31/09/2018</i>	/
Thèses	XU Yu	01/10/2012	10/12/2015	Stage Postdoctoral en Chine début Avril 2016
	Paul Emile Plantet	01/04/2016	2019	Thèse IPNO
stages postdoctoraux	MBONGO Duval	1/1/2012	30/09/2014	Stage postdoctoral IRSN
	BALOUT Hilal	01/04/2015	30/09/2016	Stage postdoctoral à toulouse
	<i>A la recherche d'un Postdoc</i>	<i>2018</i>	<i>2020</i>	<i>IPNO</i>

### VI-2. Contrats et financements des recherches présentées sur la période 2012-2017:

- 2012-2015: **ANR-BLANC- HeDiff** (*Thermochronologie (U-Th)/He sur apatite: compréhension de la cinétique de diffusion par approches multidisciplinaires*).  
Coordinateur de la partie *modélisation moléculaire*.  
(40 k€ + salaire pour 18 mois de stage Postdoctoral (D. Mbongo)).
- 2012-2013: Contrat EDF (12 k€ avec financement d'un stage M2 (Y. Xu)).
- 2012-2015: Contrat avec EDF et AREVA (20 k€ + financement d'une Thèse (Y. Xu)).
- 2012-2015: Programme national NEEDS-déchets (25 k€ + financement d'un stage M2 (L. Rui)).
- 2015-2016: Contrat région « DIM OxyMORE » (10 k€ + stage postdoctoral de 18 mois (H. Balout)).

## Conseil scientifique 2018 de l'IPNO

- 2016-2019: Contrat avec EDF 2016-2019 (35 k€ + financement d'une Thèse (P. E. Plantet))
- 2017-2020 : **ANR-BLANC- RECA** Continuité de l'ANR HeDIFF sur les processus de diffusion dans les oxydes de fer.  
Coordinateur de la partie *modélisation moléculaire*.  
(20 k€ + salaire pour 18 mois de stage Postdoctoral).