

Conseil Scientifique IPNO Radiochimie

Comportement des radionucléides dans les milieux non aqueux

Trois solvants non aqueux = trois volets de recherche

Les sels fondus

Les liquides ioniques

Les solvants organiques

Trois solvants non aqueux = trois volets de recherche

Les sels fondus

Les liquides ioniques

Les solvants organiques

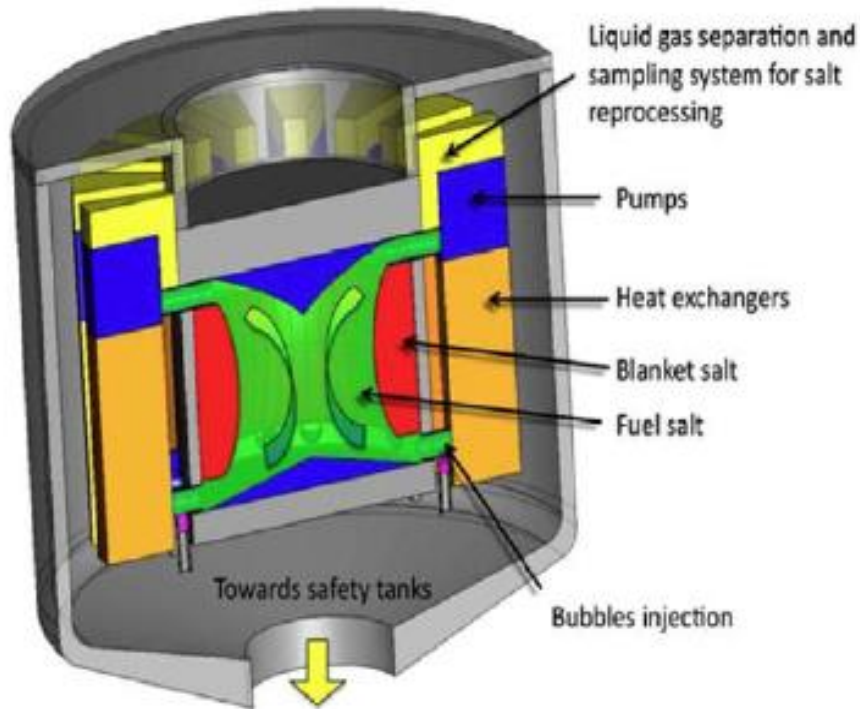
Genèse de l'activité « réacteurs à sels fondus »

Chercheur permanent: Sylvie Delpech

	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			Doctorant				2 Doctorants				Post-doc	
STAGES	1	1	1		2			2		2	1			1	

Besoin d'un laboratoire dédié permettant la mise en œuvre de grande quantité de thorium (1 expérience d'électrochimie = 100 g de ThF₄)

Concept du Molten Salt Fast Reactor (MSFR)

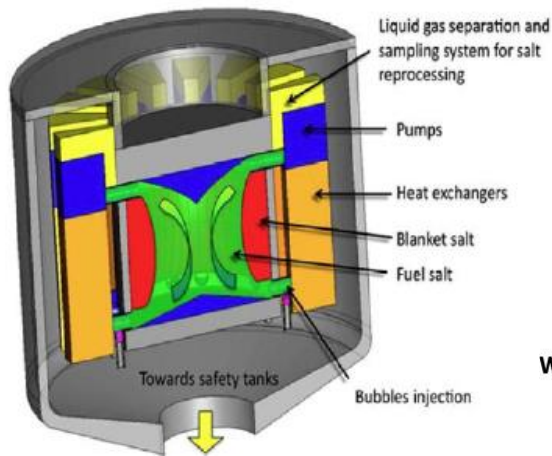


Combustible liquide (sel fondu $\text{LiF-ThF}_4\text{-UF}_4$)
Cycle $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$

Concept surgénérateur et brûleur d'actinides
Traitement du combustible intégré

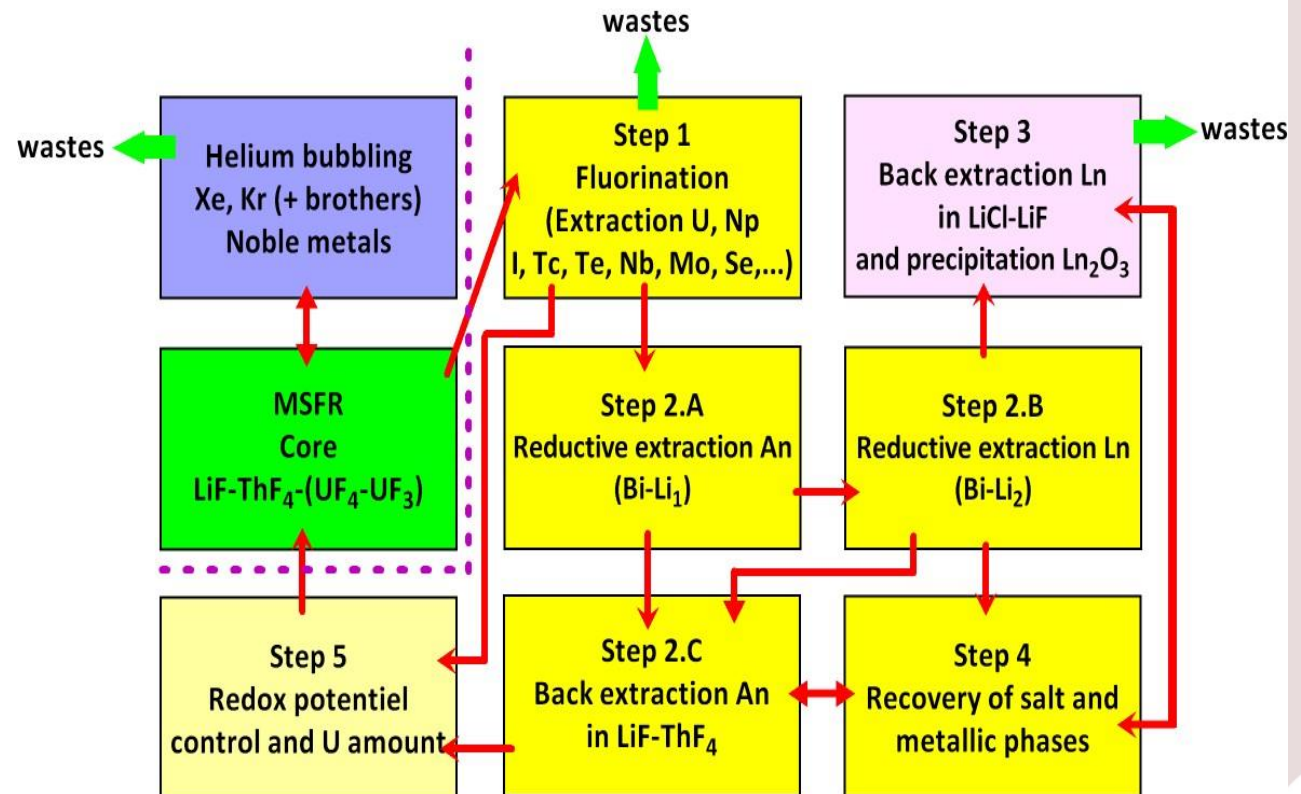
Contrairement aux autres concepts de réacteur où la connaissance détaillée de la chimie n'est pas requise, dans le concept du MSFR, elle ne peut pas être ignorée car elle va intervenir quotidiennement dans la réactivité matériaux/sel, solutés/sel et également dans les étapes de traitement du sel.

Retraitement du sel combustible MSFR

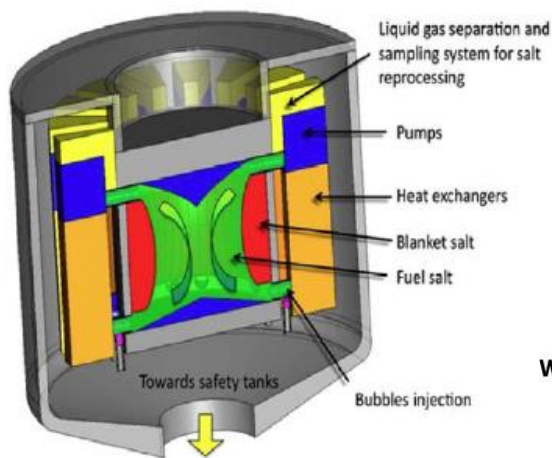


Combustible liquide (sel fondu $\text{LiF-ThF}_4\text{-UF}_4$)
Cycle $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$

Concept surgénérateur et brûleur d'actinides
Traitement du combustible intégré

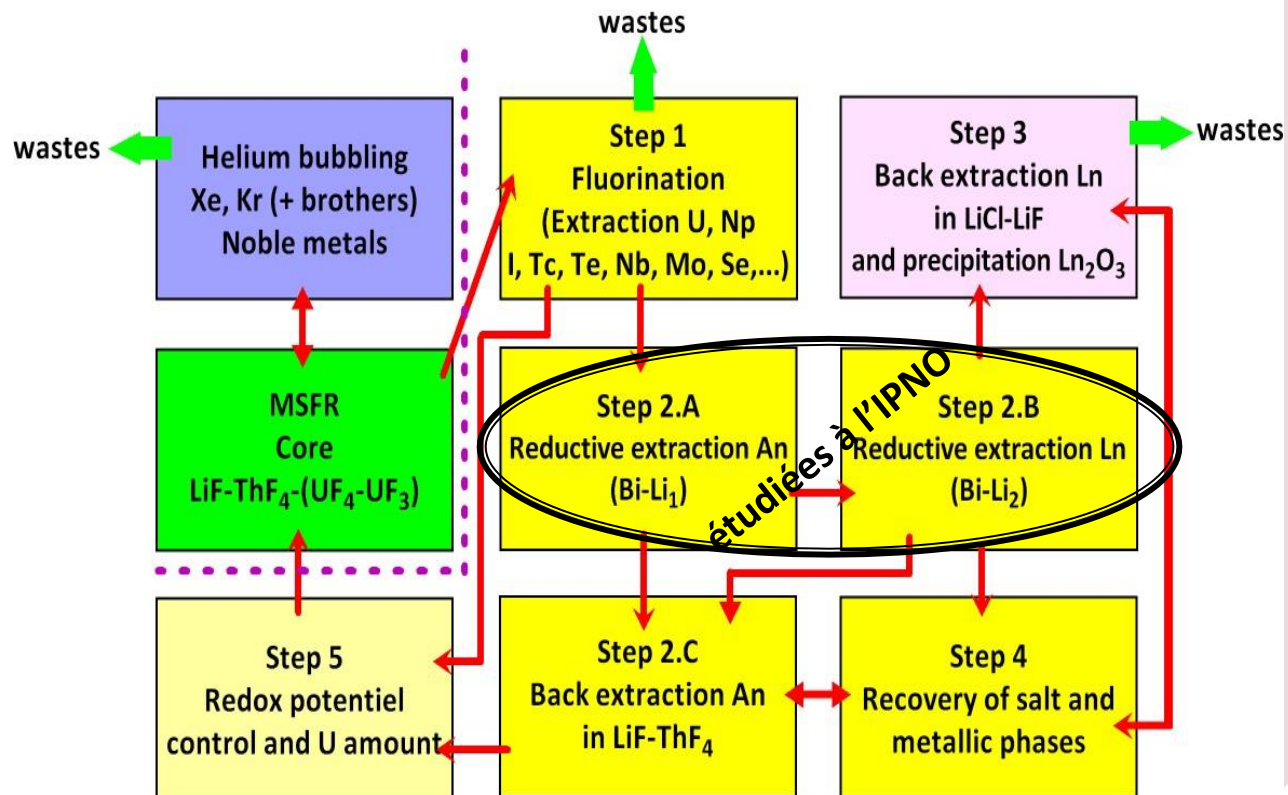


Concept du Molten Salt Fast Reactor (MSFR)

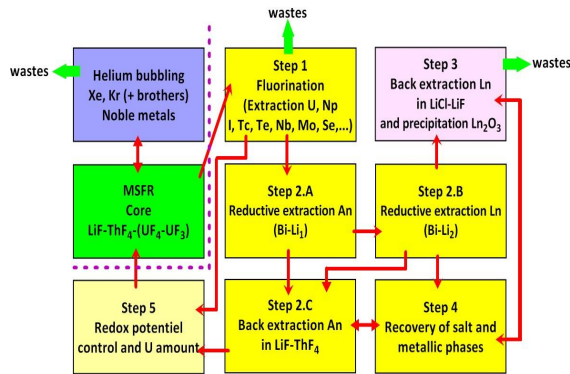


Combustible liquide (sel fondu $\text{LiF-ThF}_4\text{-UF}_4$)
Cycle $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$

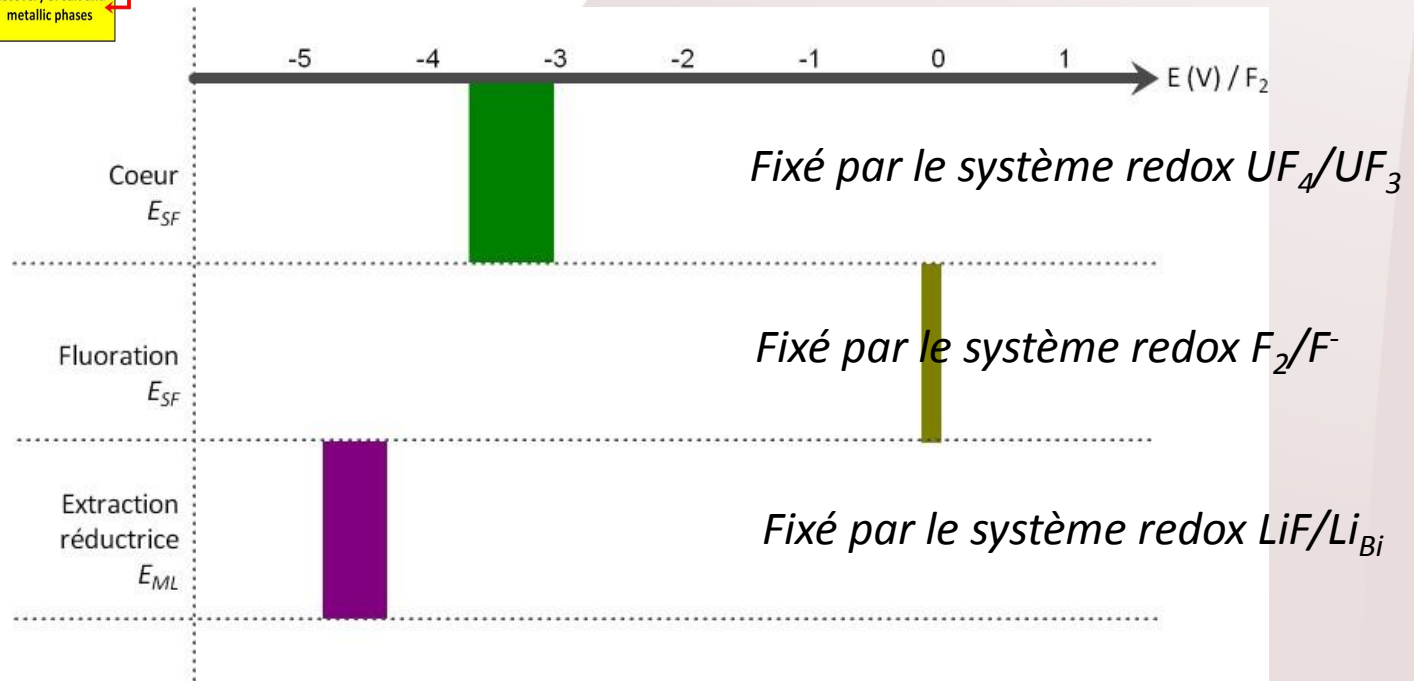
Concept surgénérateur et brûleur d'actinides
Traitement du combustible intégré



Chimie dans le MSFR

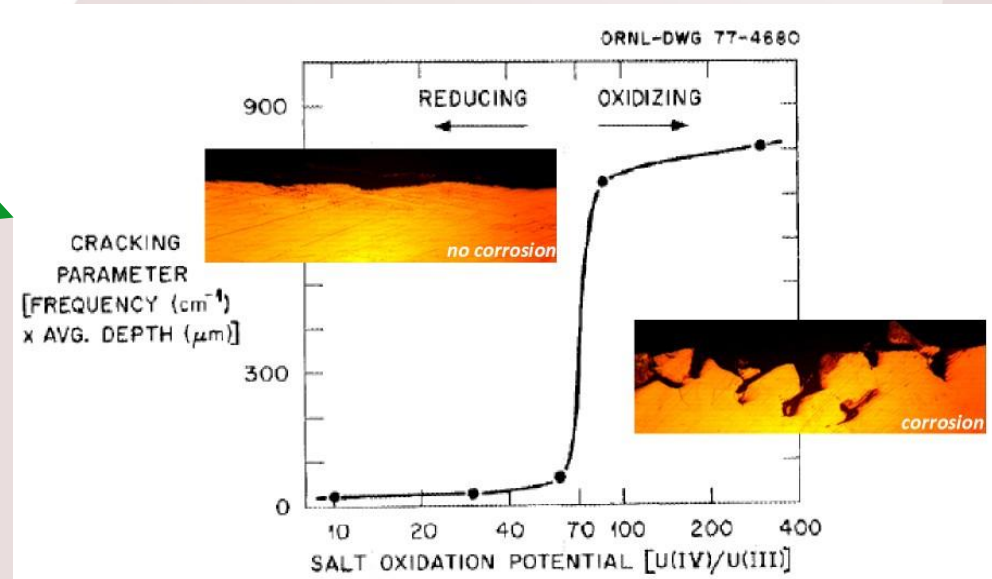
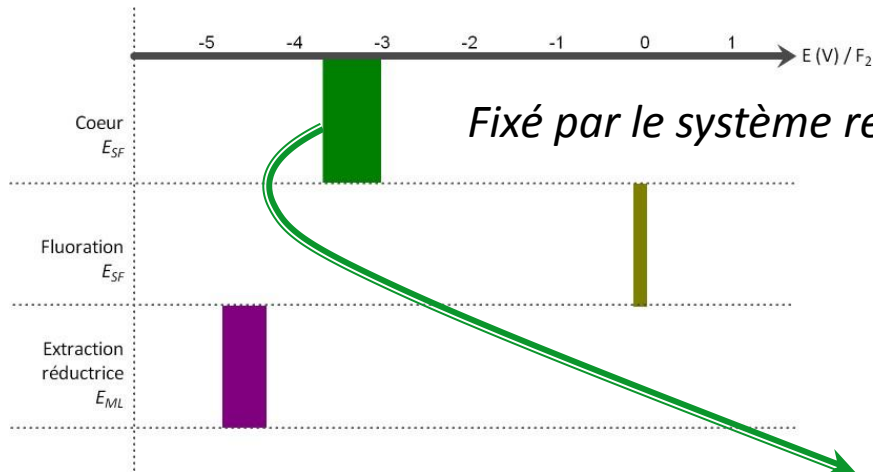


Propriétés redox et acido-basiques des solutés et du sel fondu



La connaissance de la chimie du sel $LiF-ThF_4$ et des solutés dans ce sel est essentielle

Résistance des matériaux dans le concept MSFR



Contrôle du potentiel redox in situ

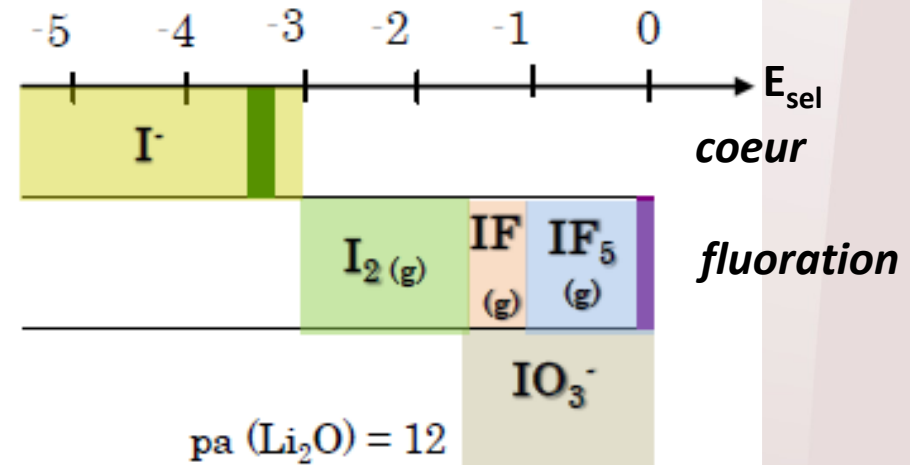
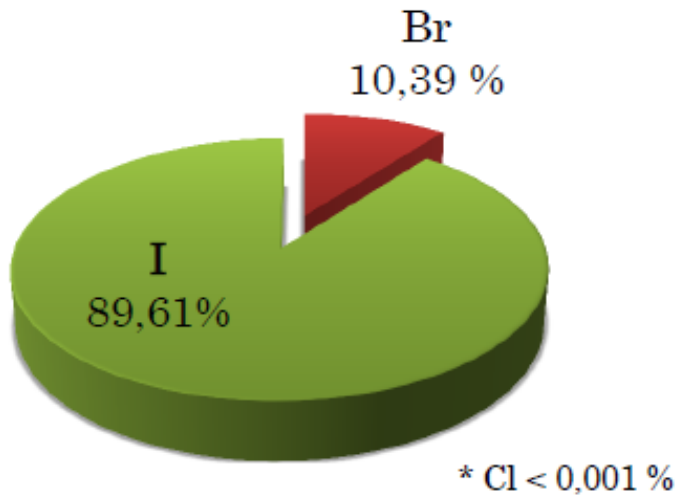
→ Développement d'une électrode de référence dynamique (thèse G. Duran)

Si E augmente dans le cœur, ajout d'un élément réducteur: U ou Th métal

Quelques résultats expérimentaux: comportement de l'iode dans LiF-ThF₄ à 650°C

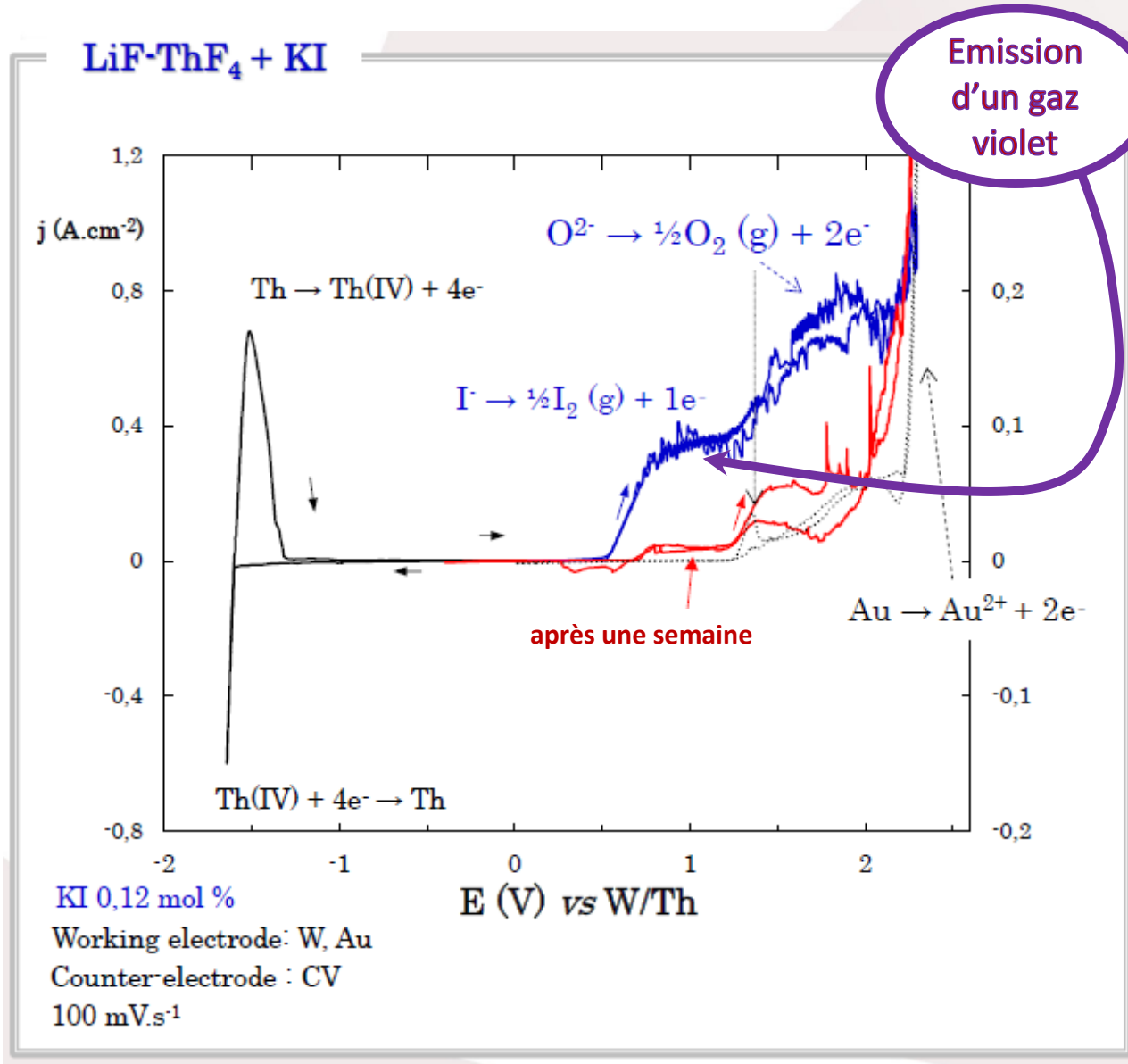
Thèse Gabriela Duran-Klie

I = halogène le plus abondant dans le coeur

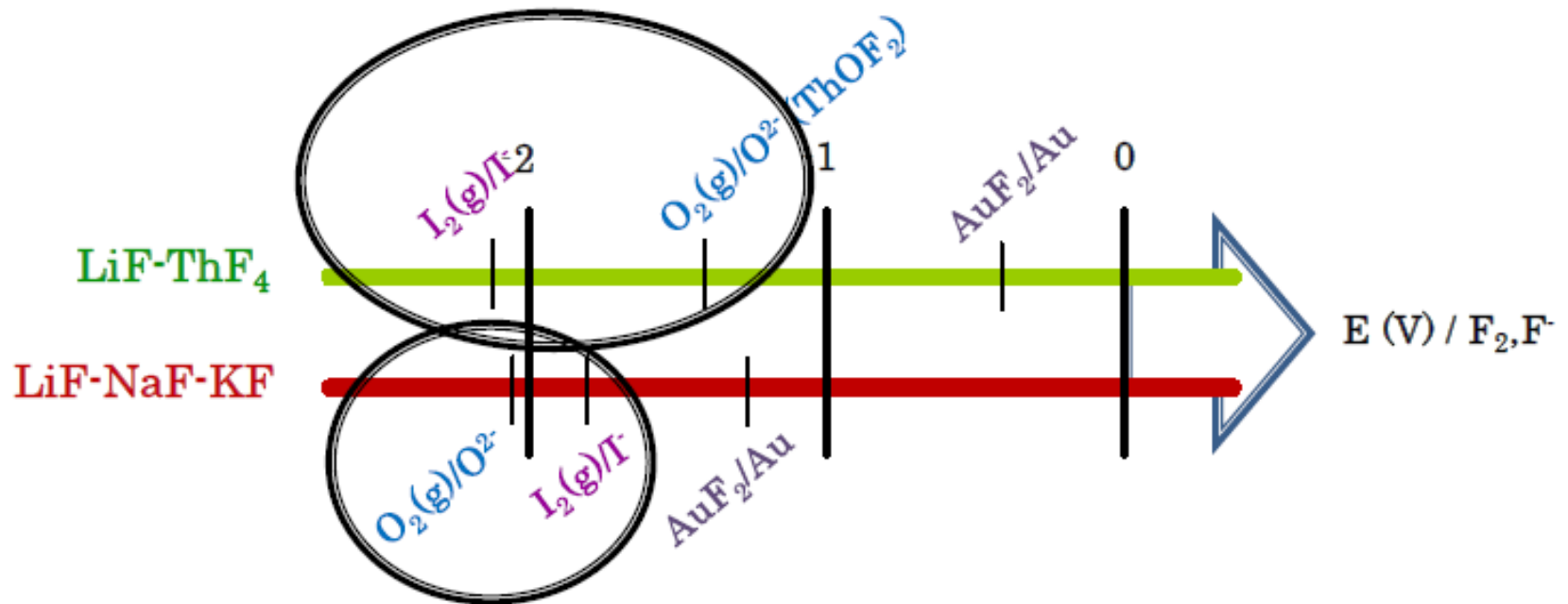


Extraction par fluoration

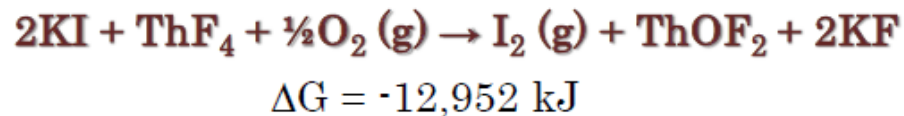
Quelques résultats expérimentaux: comportement de l'iode dans LiF-ThF₄ à 650°C



Quelques résultats expérimentaux: comportement de l'iode dans LiF-ThF₄ à 650°C



Mise en évidence de l'existence de l'oxyfluorure de thorium ThOF₂ dans LiF-ThF₄. Sa stabilité augmente le pouvoir oxydant de O₂. I⁻ est oxydé en I₂ gaz par action de l'oxygène contenu dans l'atmosphère d'argon (2 ppm).

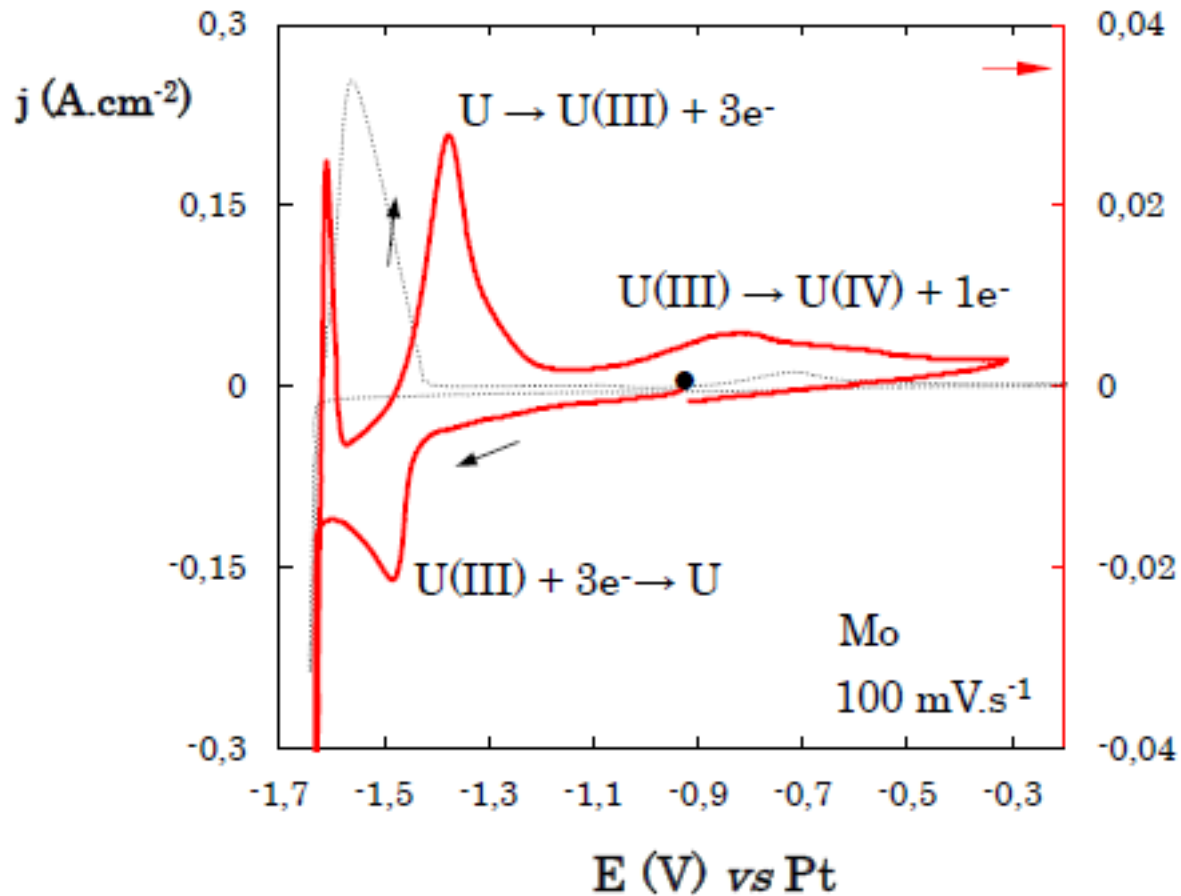


Comportement d'un élément dépend de la nature du sel: pas de simulat possible

Quelques résultats expérimentaux: comportement de l'uranium dans LiF-ThF_4 à 650°C

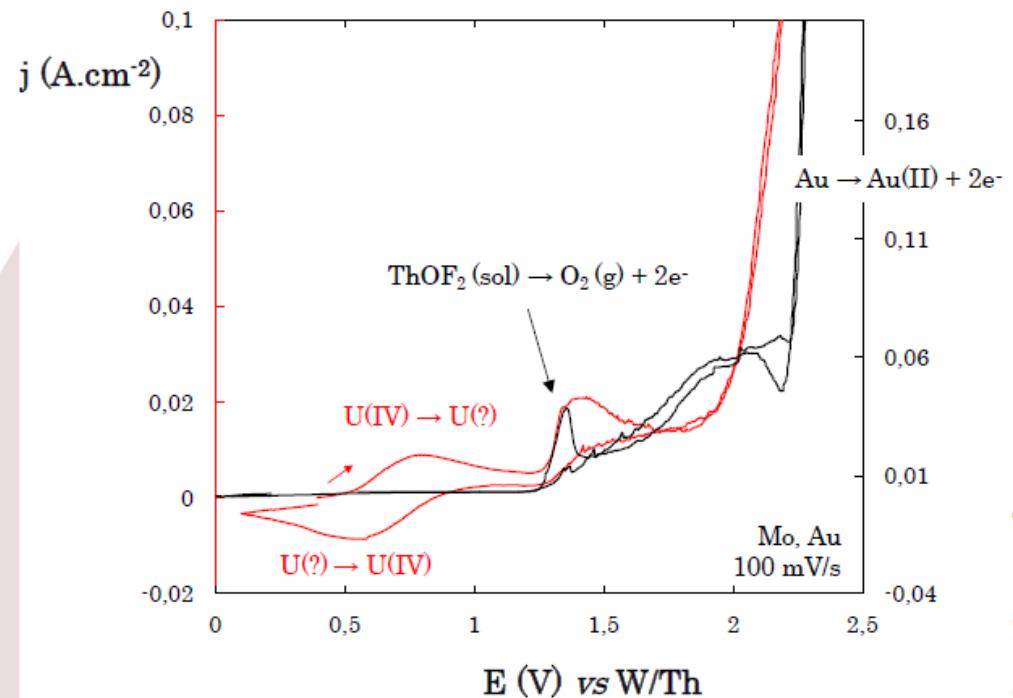
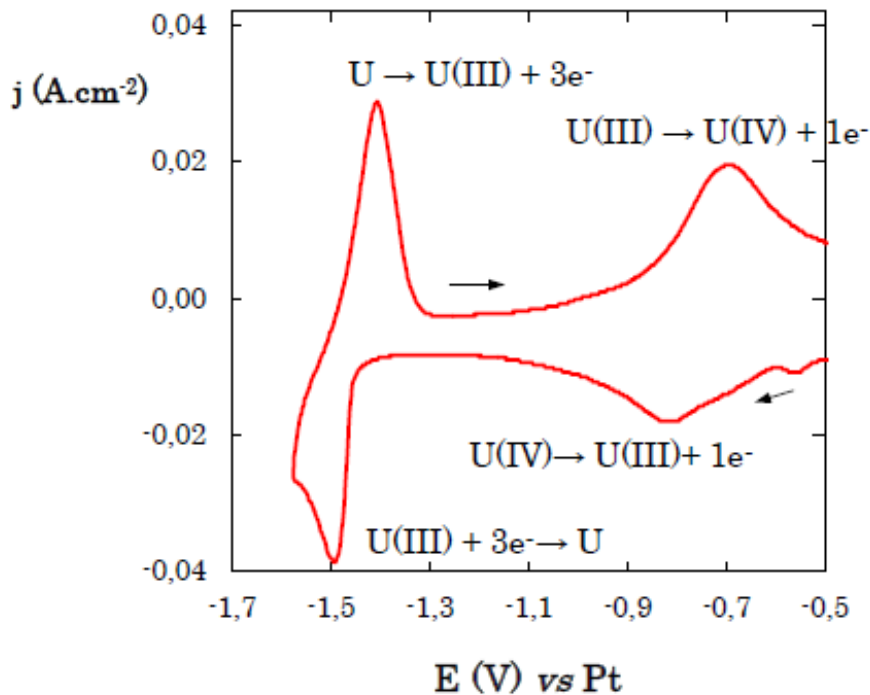
Thèse Gabriela Duran-Klie

$\text{LiF-ThF}_4\text{-UF}_3$



Quelques résultats expérimentaux: comportement de l'uranium dans LiF-ThF₄ à 650°C

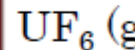
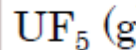
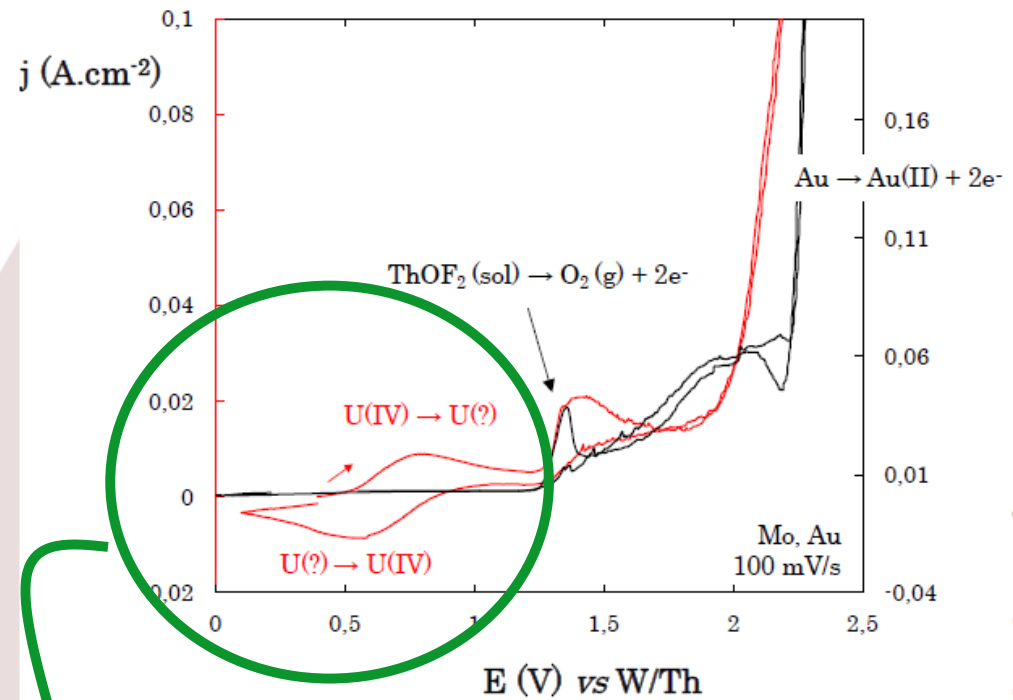
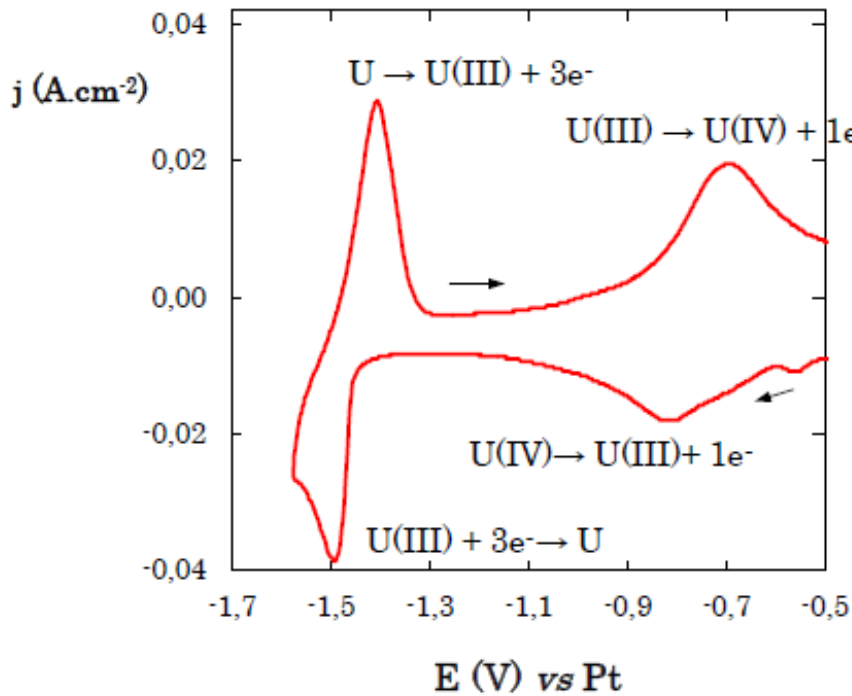
LiF-ThF₄-UF₄



**Les deux composés UF₃ et UF₄ sont stables dans le sel fondu LiF-ThF₄
 → ce système redox pourra être utilisé pour contrôler le potentiel redox du sel.**

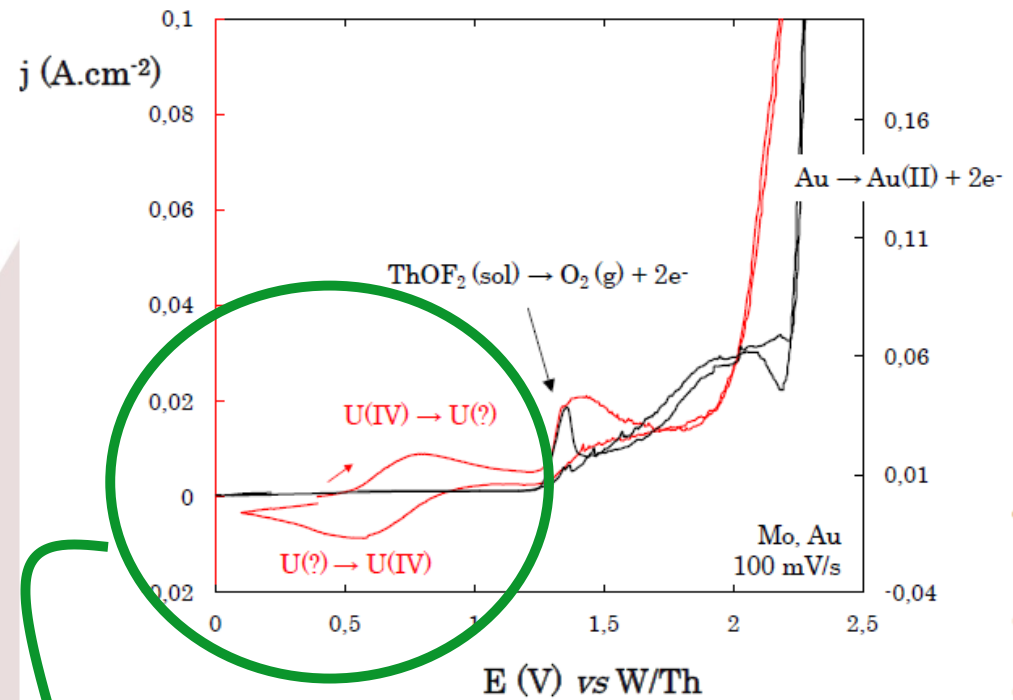
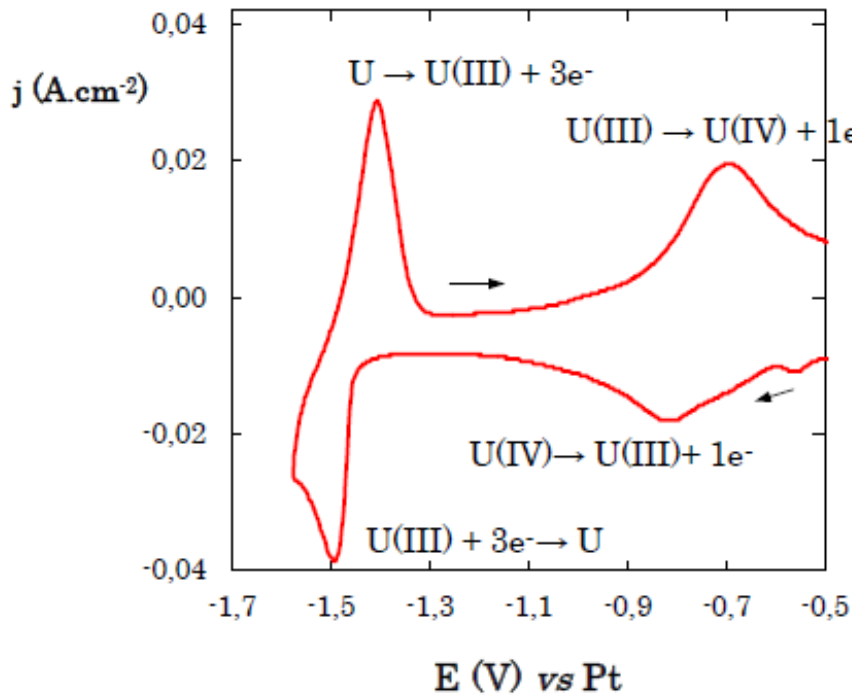
Quelques résultats expérimentaux: comportement de l'uranium dans LiF-ThF₄ à 650°C

LiF-ThF₄-UF₄

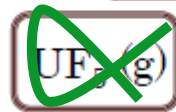


Quelques résultats expérimentaux: comportement de l'uranium dans LiF-ThF₄ à 650°C

LiF-ThF₄-UF₄

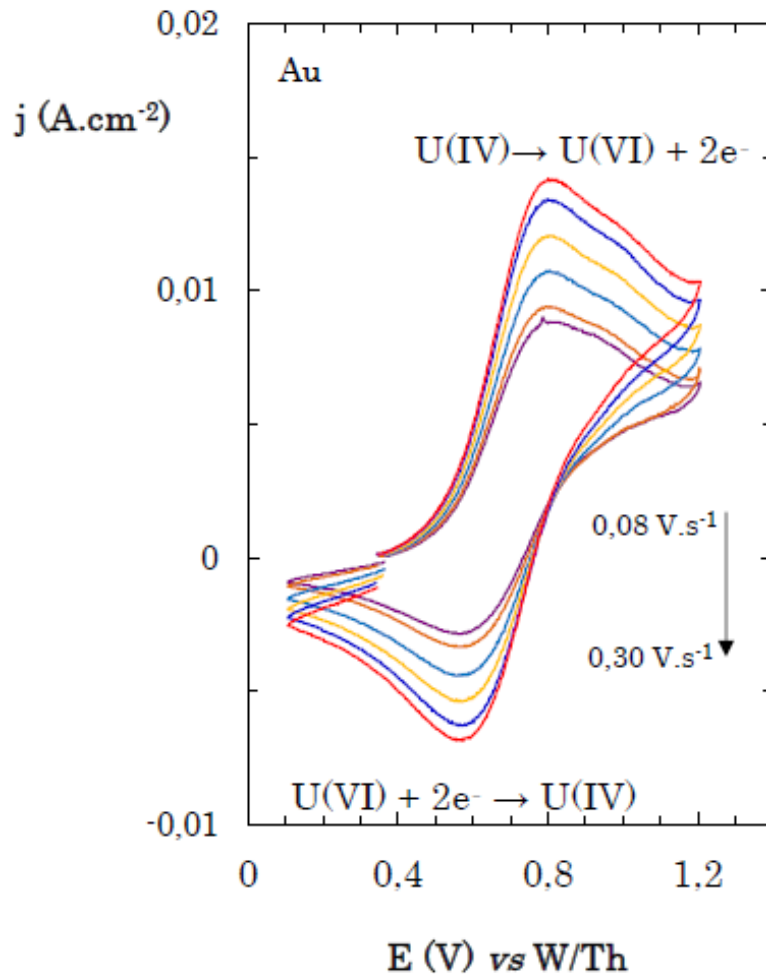


système soluble-soluble



Quelques résultats expérimentaux: comportement de l'uranium dans LiF-ThF₄ à 650°C

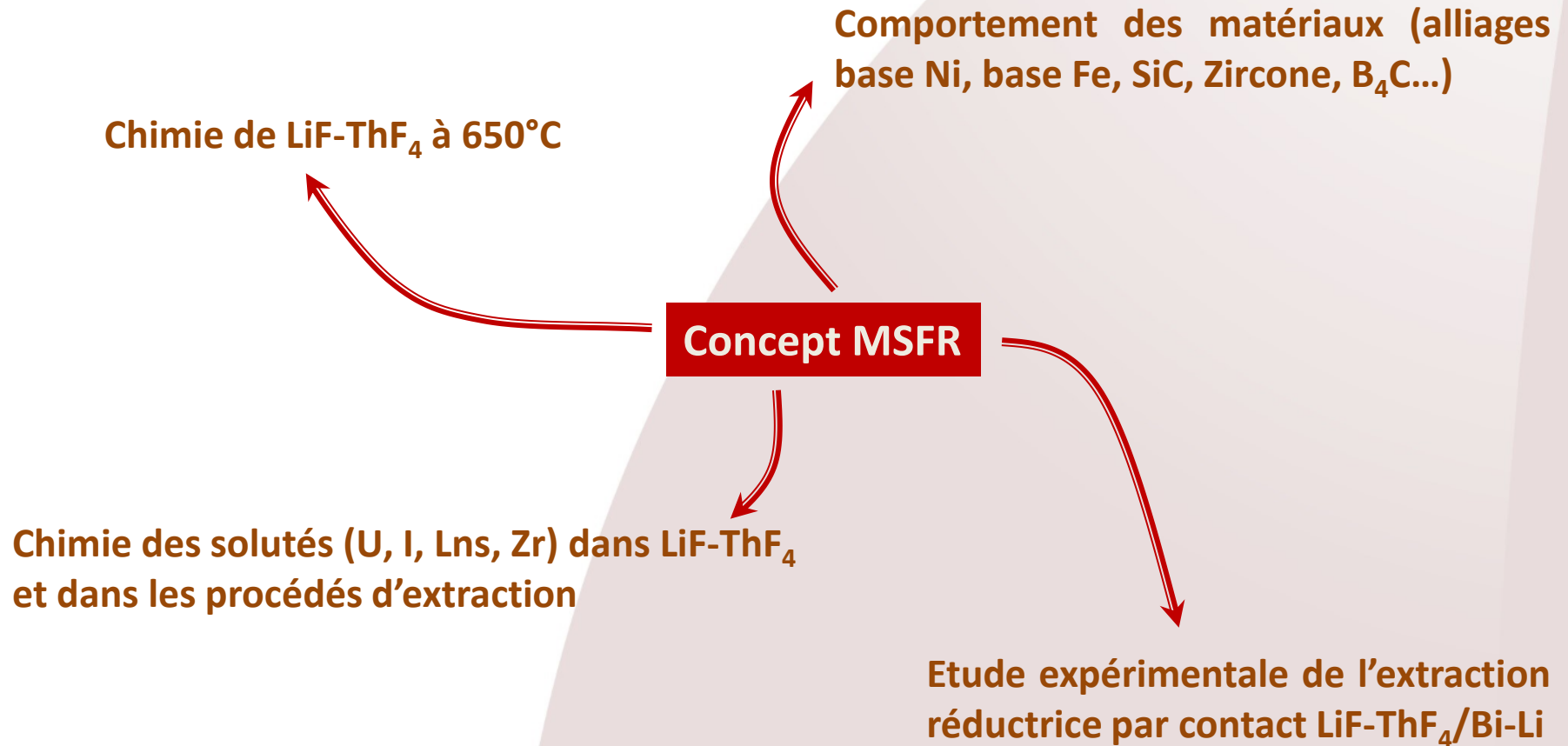
LiF-ThF₄-UF₄

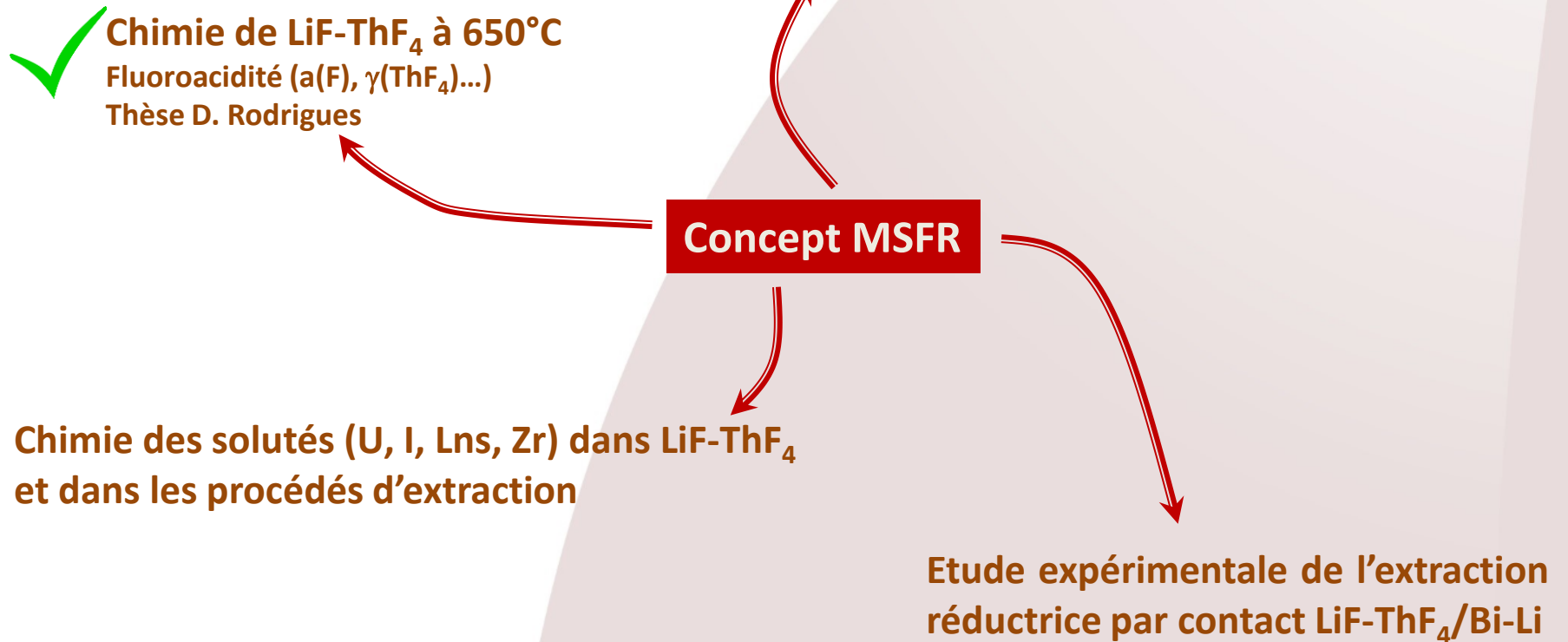


$$i_p = 0,45nFAC_o^* \left(\frac{nFD_o v}{RT} \right)^{1/2}$$

$$n = 1.7$$

Le potentiel O₂/ThOF₂ est supérieur au potentiel U(VI)/U(IV) → U(IV) instable en présence d'O₂. Diminution de la concentration de UF₄ avec le temps. Nécessité de contrôler l'atmosphère gazeuse.







Chimie de LiF-ThF₄ à 650°C
Fluoroacidité ($\alpha(\text{F})$, $\gamma(\text{ThF}_4)$...)
Thèse D. Rodrigues

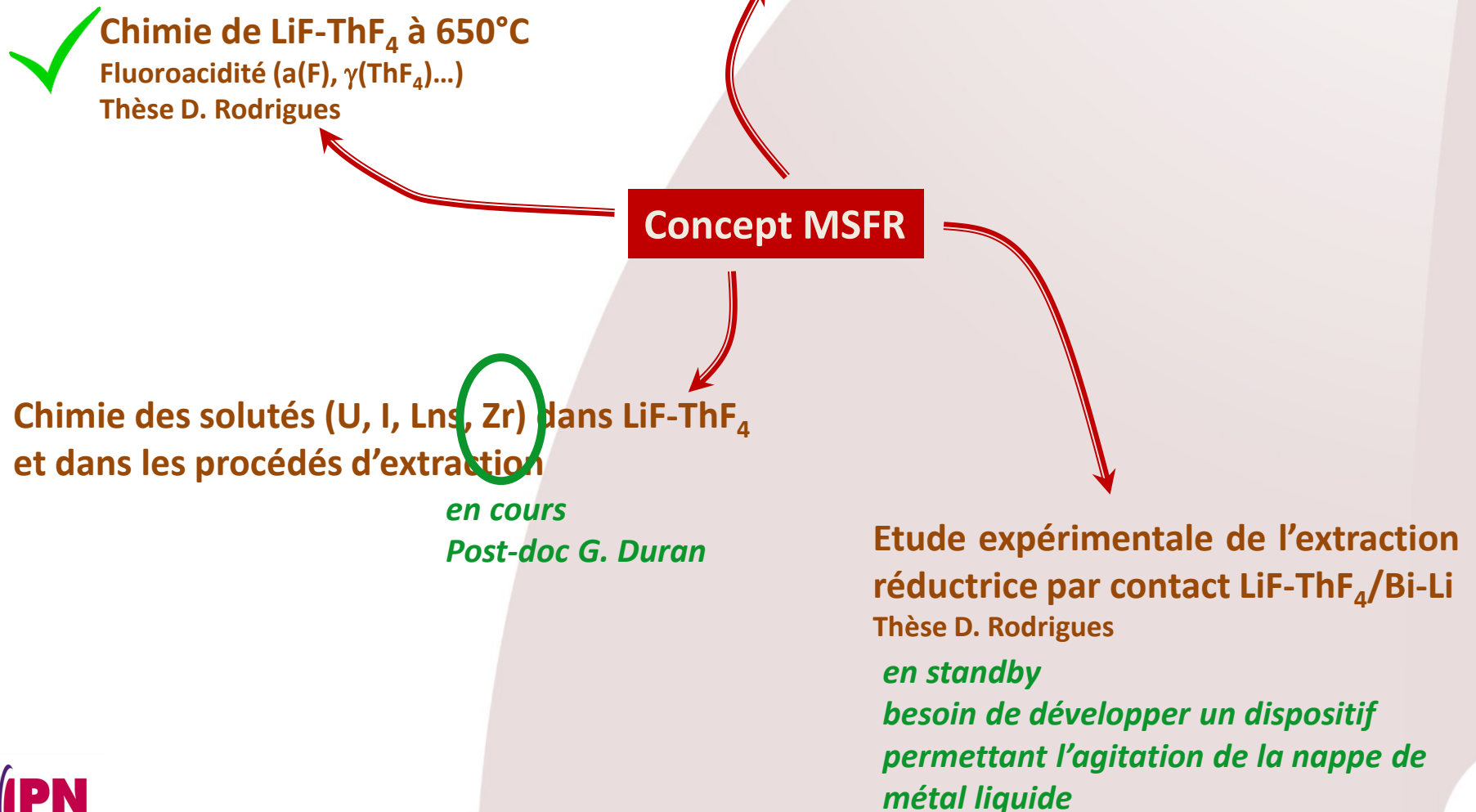
**Comportement des matériaux (alliages
base Ni, base Fe, SiC, Zircone, B₄C...)**

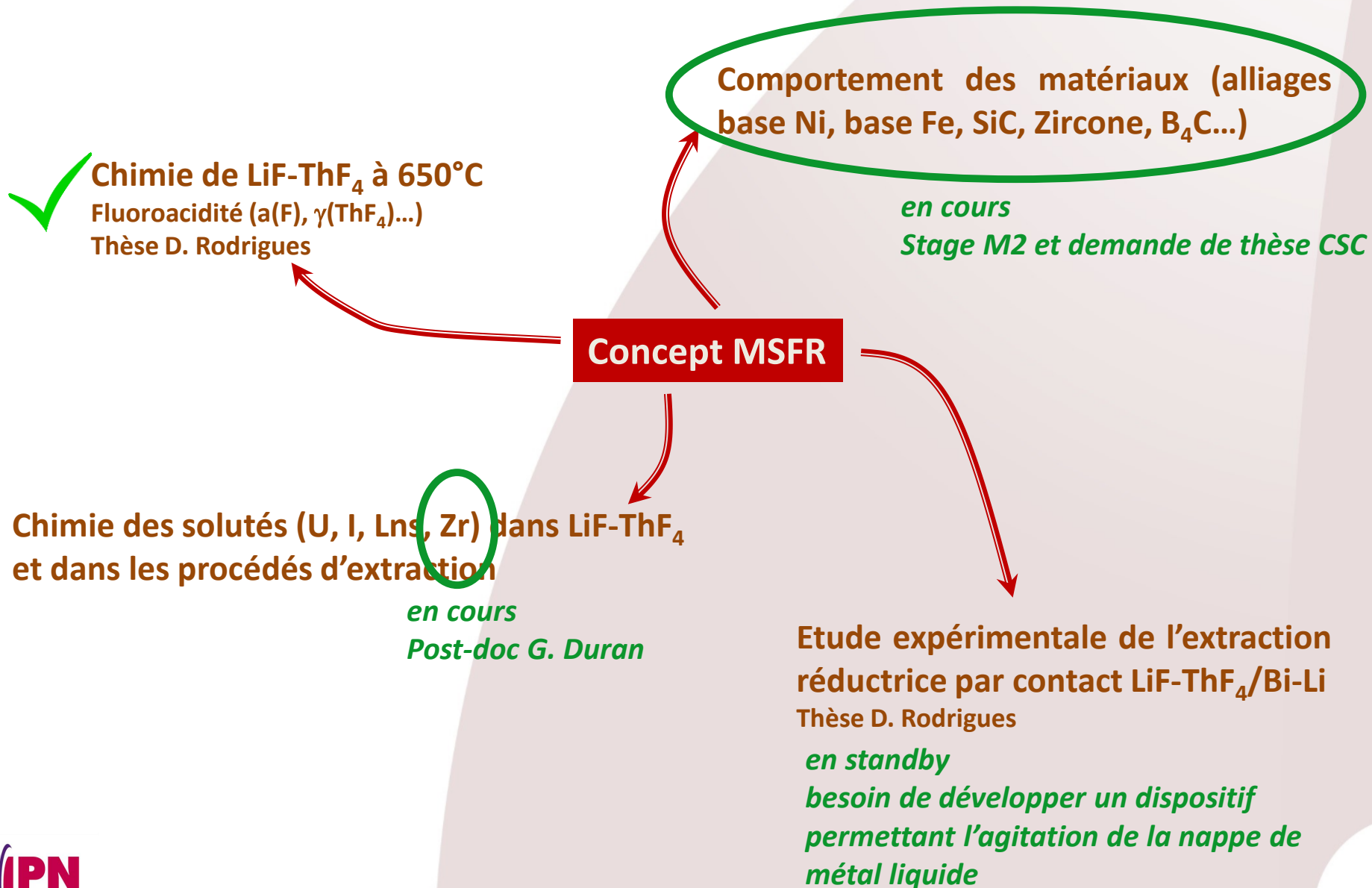
Concept MSFR

**Chimie des solutés (U, I, Lns, Zr) dans LiF-ThF₄
et dans les procédés d'extraction**

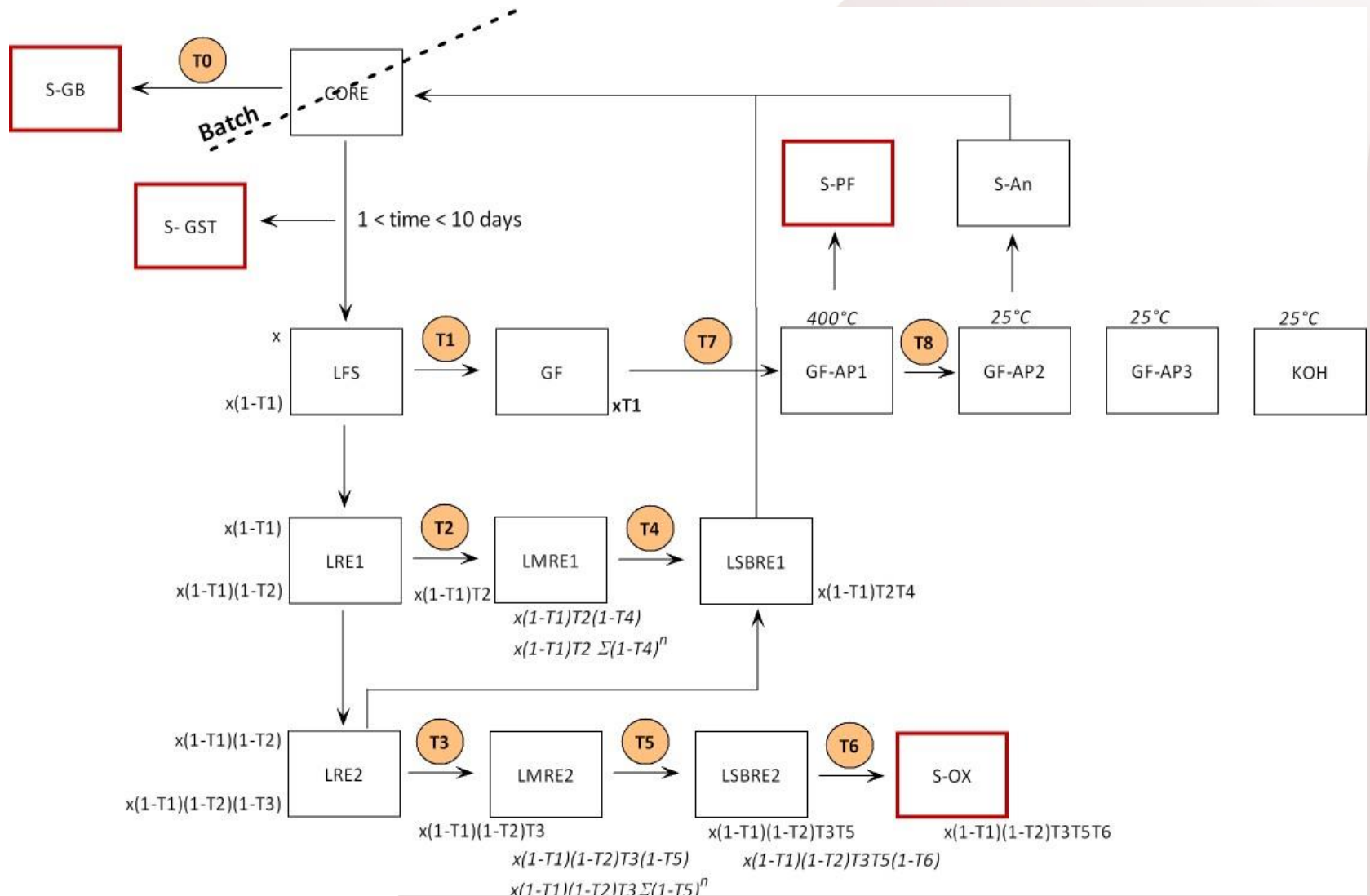
**Etude expérimentale de l'extraction
réductrice par contact LiF-ThF₄/Bi-Li**
Thèse D. Rodrigues

en standby
*besoin de développer un dispositif
permettant l'agitation de la nappe de
métal liquide*

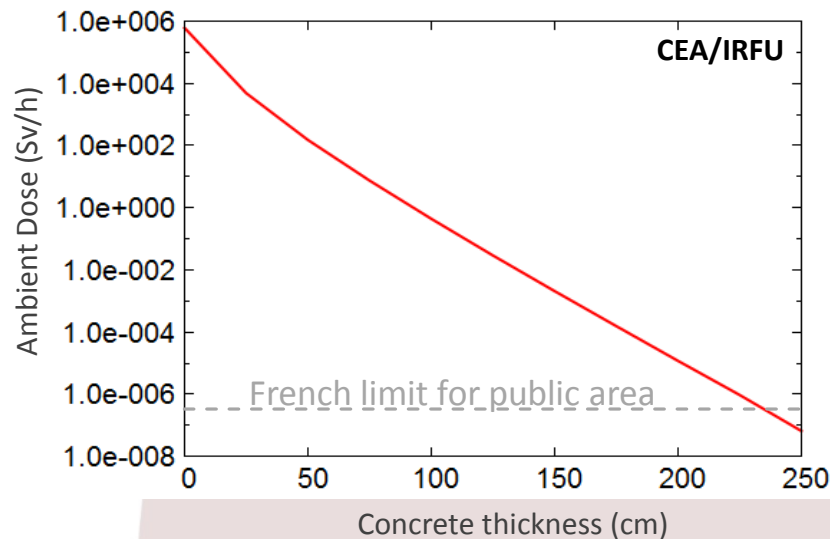
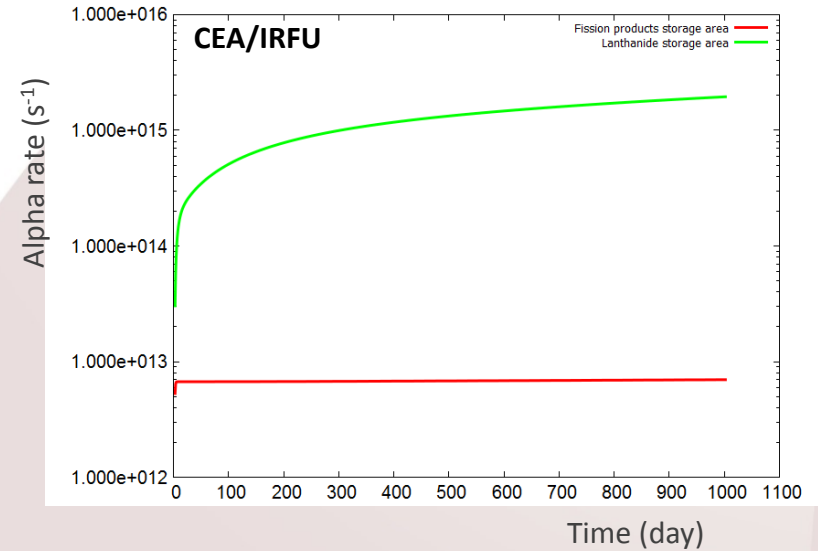
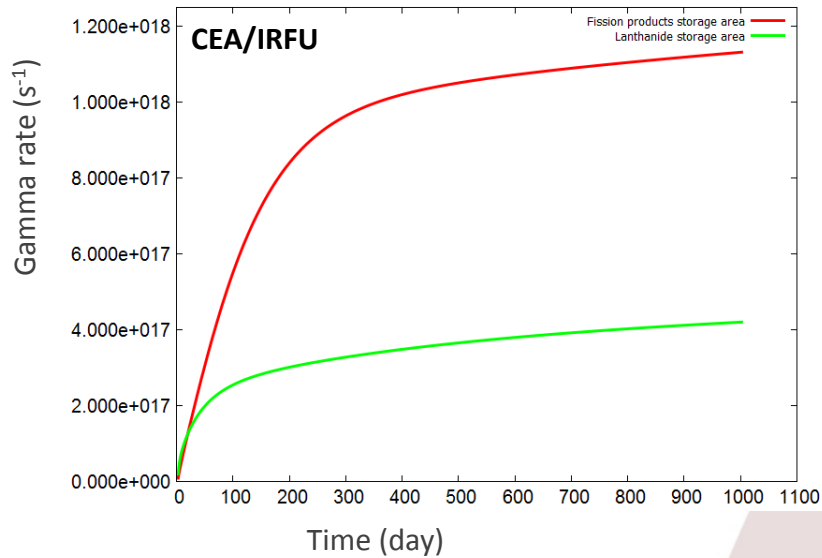




Projet SAMOFAR: sûreté installation chimique



Projet SAMOFAR: sûreté installation chimique Zones de stockage



Ouverture de la recherche vers d'autres applications des sels fondus

- Retraitement pyrochimique du combustible usé (projet ACSEPT)
- Traitement pyrochimique de cibles de transmutation de type CERMET (Mo) (projet SACSESS)
- Fabrication directe de UF_6 par électrolyse de UO_3 dans un sel fondu (AREVA)
- Corrosion des aciers dans UF_6 liquide (AREVA)
- Corrosion d'aciers dans un sel caloporteur nitrate (AREVA)
- Corrosion d'aciers dans des atmosphères gazeuses H_2S/H_2O (AREVA)
- Traitement des « fines » de Mg-Zr dans des hydroxydes fondus avant conditionnement dans des matrices GP (CEA)

Genèse de la thématique « liquides ioniques »

Chercheurs permanents: Céline Cannes, Veronika Zinovyeva, Nicole Barré, Claire Le Naour (PACS)

	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	
Contrat ICPE (Moscou) - CEA - IPNO	■																
ACTINET		■															
ECOS CONACYT/Mexique										■							
PACEN	■																
NEEDS									■		■						
Cellule Energie CNRS													■				
AP IN2P3										■			■				
P2IO											■						
DOCTORANTS/POST-DOC		Post-doc			Doctorant						Doctorant Mex		Doctorant Mex				
STAGES			1	1		2					1	1	1	1	1		

LIS: alternative aux solvants aqueux dans le traitement du combustible usé

Faible point de fusion

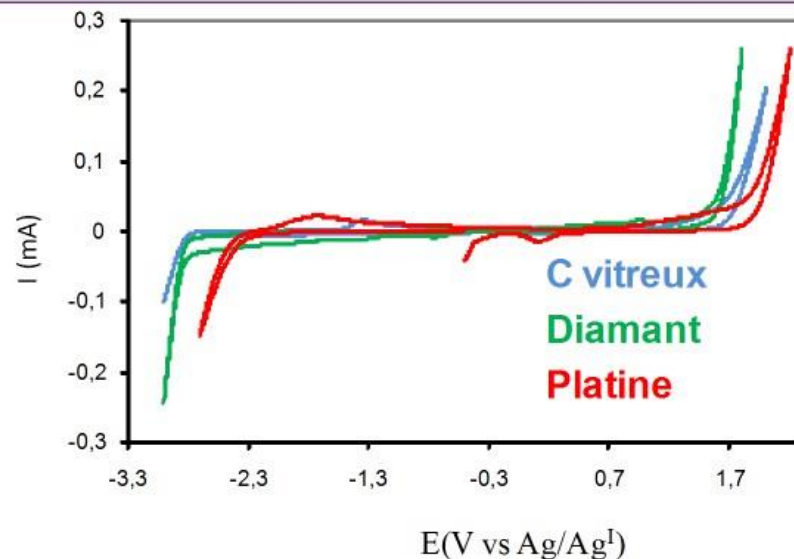
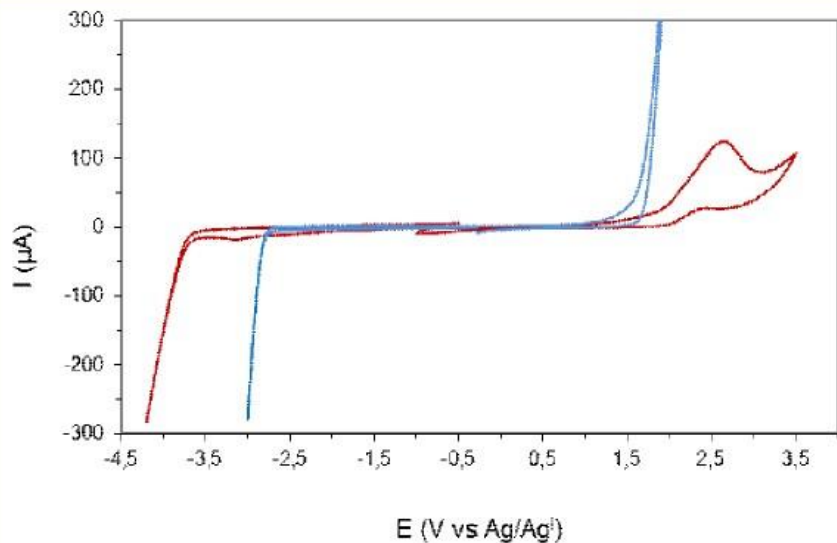
Larges domaines d'électroactivité (réduction potentielle des éléments à l'état métallique)

Grande résistance aux radiations

Propriétés redox des liquides ioniques

Limite cathodique : réduction du cation du LI

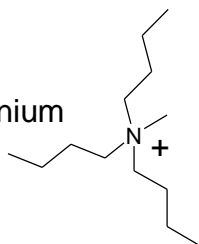
Limite anodique : oxydation de l'anion du LI



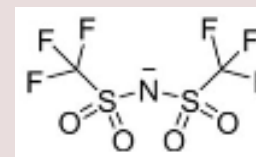
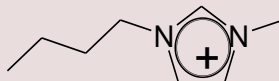
Fenêtres électrochimiques de **[BMIM][TFSI]** et **[MeBu₃N][TFSI]** mesurées par voltammétrie cyclique à une électrode de C vitreux ; $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Fenêtres électrochimiques de **[BMIM][TFSI]** mesurées par voltammétrie cyclique à une électrode de C vitreux, diamant et Pt ; $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

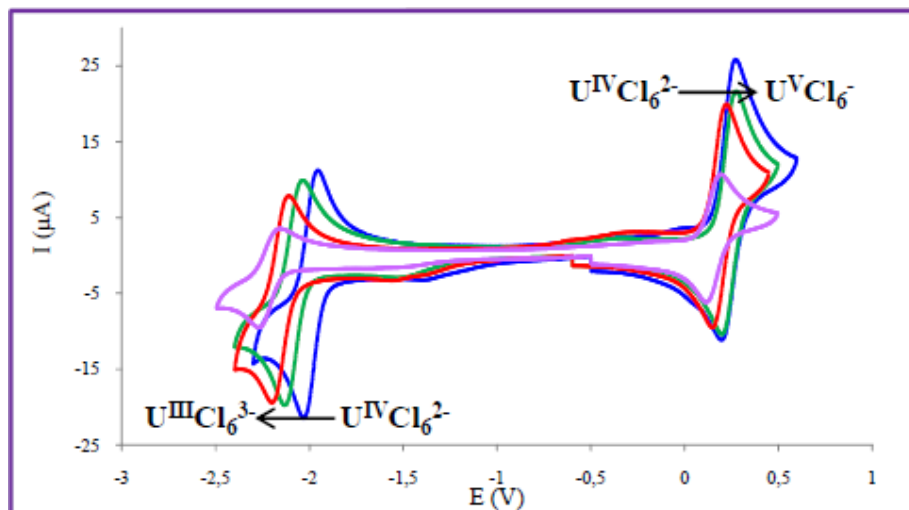
[MeBu₃N]⁺
tributylméthylammonium



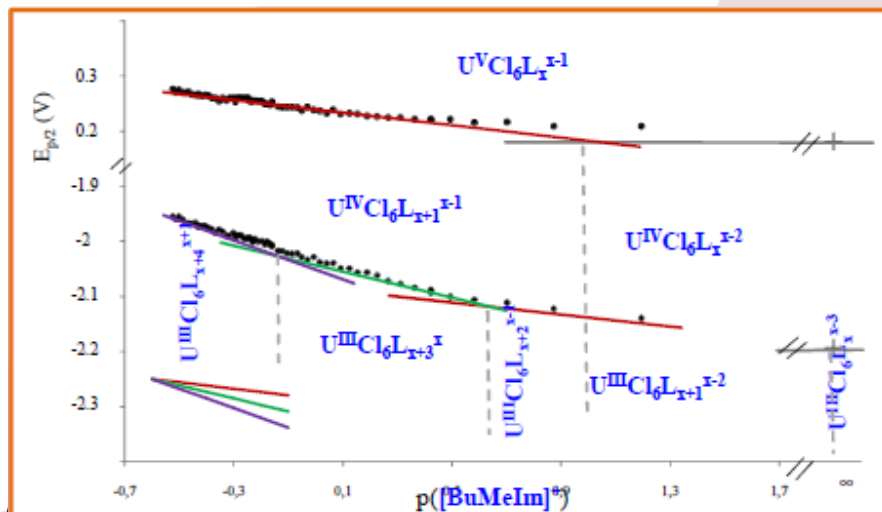
[BMIM]⁺
1-butyl-3-méthylimidazolium



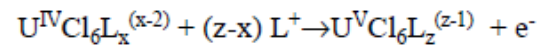
Solvatation de complexes anioniques de l'uranium



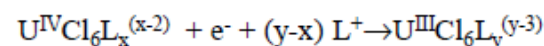
Voltammogrammes cycliques de $[U^{IV}Cl_6]^{2-}$ (0,01 M) dans $[BMIM][TFSI]$, $[BM_2IM][TFSI]$, $[BMPyr][TFSI]$ et $[MeBu_3N][TFSI]$ à 60°C avec une électrode de C vitreux à 50 mV.s⁻¹



avec L^+ : cations des LI et $pL = -\log[L^+]$



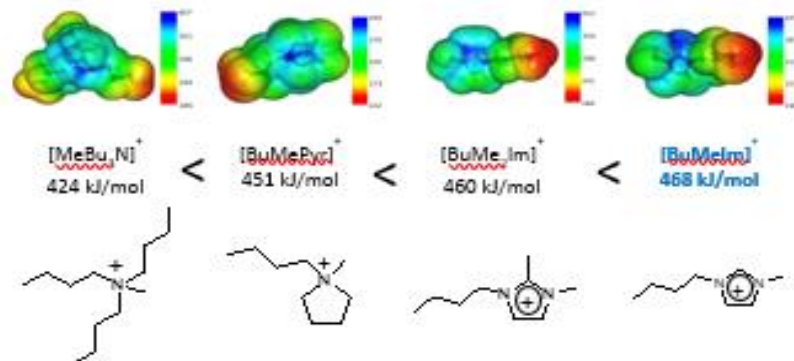
$$E^{z,0}_{(V/IV)} = E^0_{(V/IV)} + 2.3 (RT/nF) (z-x) pL$$



$$E^{z,0}_{(IV/III)} = E^0_{(IV/III)} + 2.3 (RT/nF) (x-y) pL$$

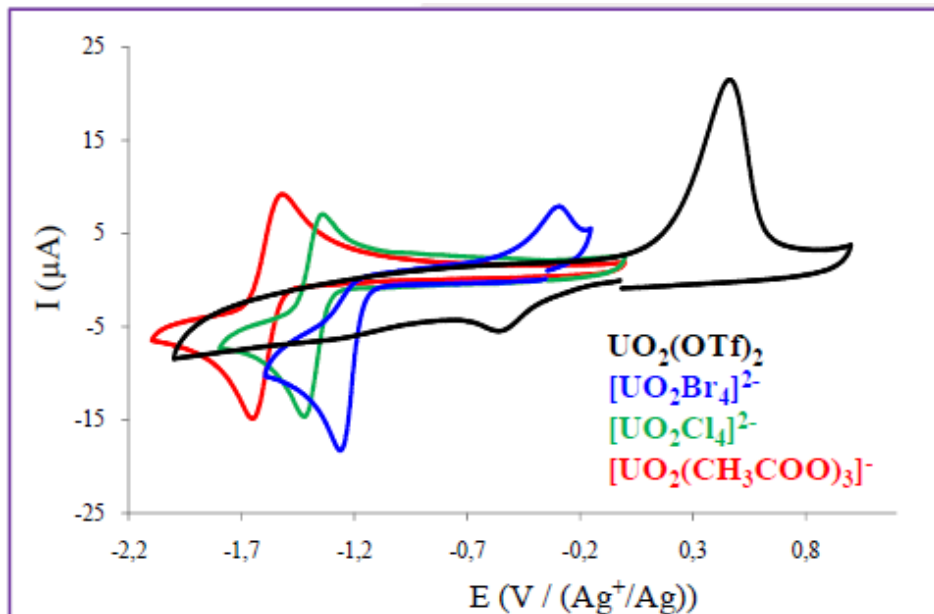


Diagramme potentiel-pL des complexes hexachlorés d'U



Calculs *ab initio* des potentiels électrostatiques pour localiser l'interaction cations des LI - UCl_6^{2-} .

Complexation de l'uranium



Influence de la complexation sur les propriétés redox :

- Potentiels redox différents ;
- Mécanismes redox différents.

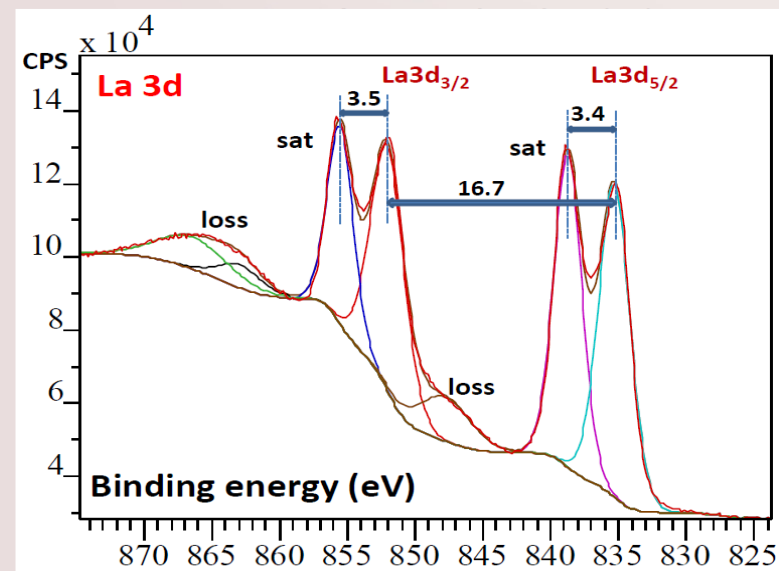
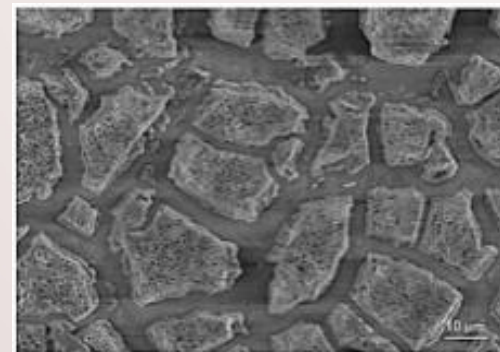
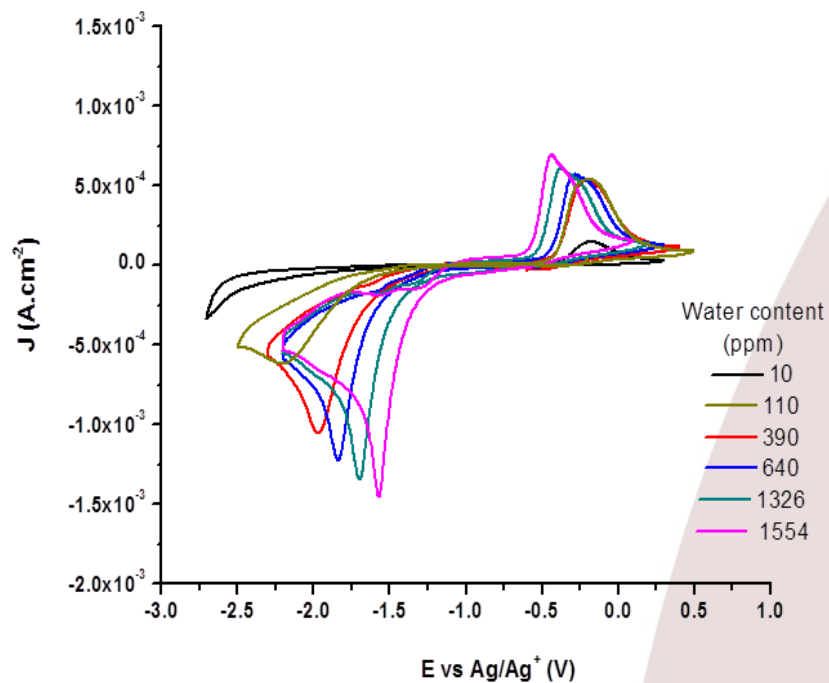
Dosage du nombre de ligand dans la sphère de coordination du métal :

Préparation des complexes par ajout de quantités croissantes de ligand L au sel de triflate d'uranyle (OTf : ligand faiblement coordinant)

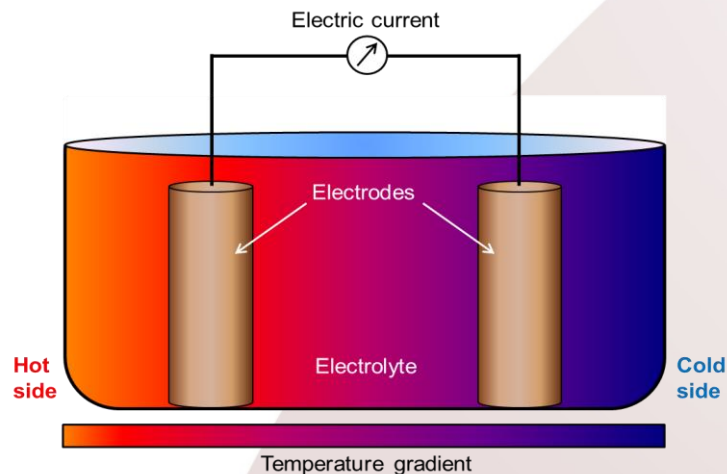


Ligands étudiés : électroactifs. Dosage par voltammétrie cyclique du nombre de ligand en excès en solution et détermination ensuite du nombre de ligand dans la sphère de coordination (y).

Electrodépôt d'oxyde de lanthane



Les cellules thermogalvaniques



Principe: La valeur d'un potentiel redox est fonction de la température

Dans une solution contenant un couple redox, si on génère un gradient de température, on génère une différence de potentiel qui peut être transformée en courant électrique.

Pour quantifier ce processus, on utilise le coefficient de Seebeck

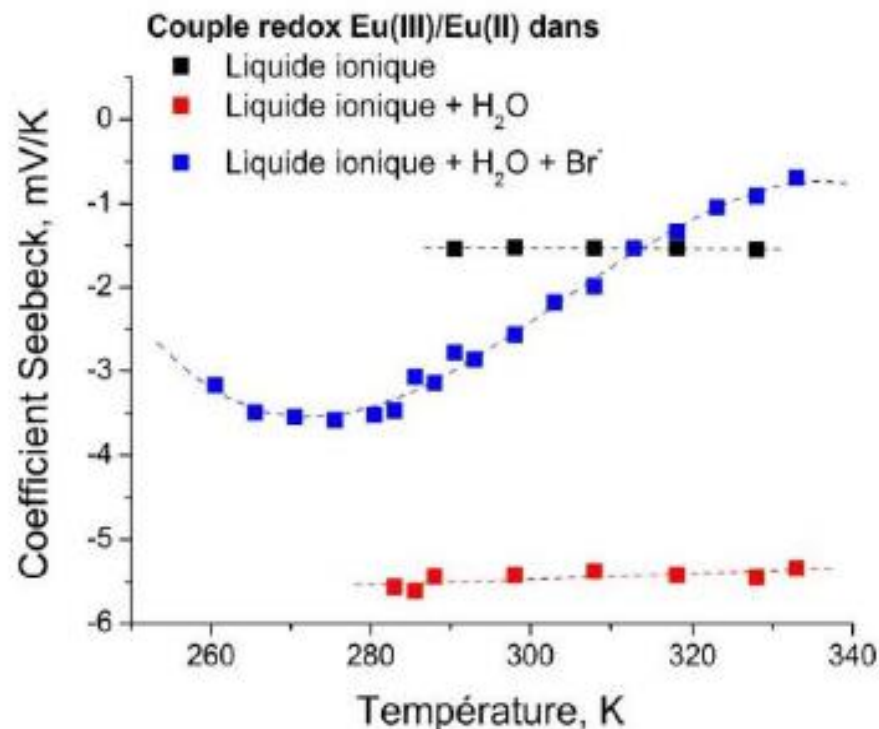
$$S_e (mV / K) = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{\Delta S}{nF}$$

Objectif: augmenter ΔS

Les cellules thermogalvaniques

Les liquides ioniques présentent des propriétés intéressantes pour cette application, notamment leur faible conductivité thermique.

Le choix des systèmes redox est également important. Parmi eux, les lanthanides ont été sélectionnés comme systèmes d'intérêt, en particulier le couple Eu(III)/Eu(II).



Demande d'ANR (STEP)

Préparation de cibles minces d'actinides

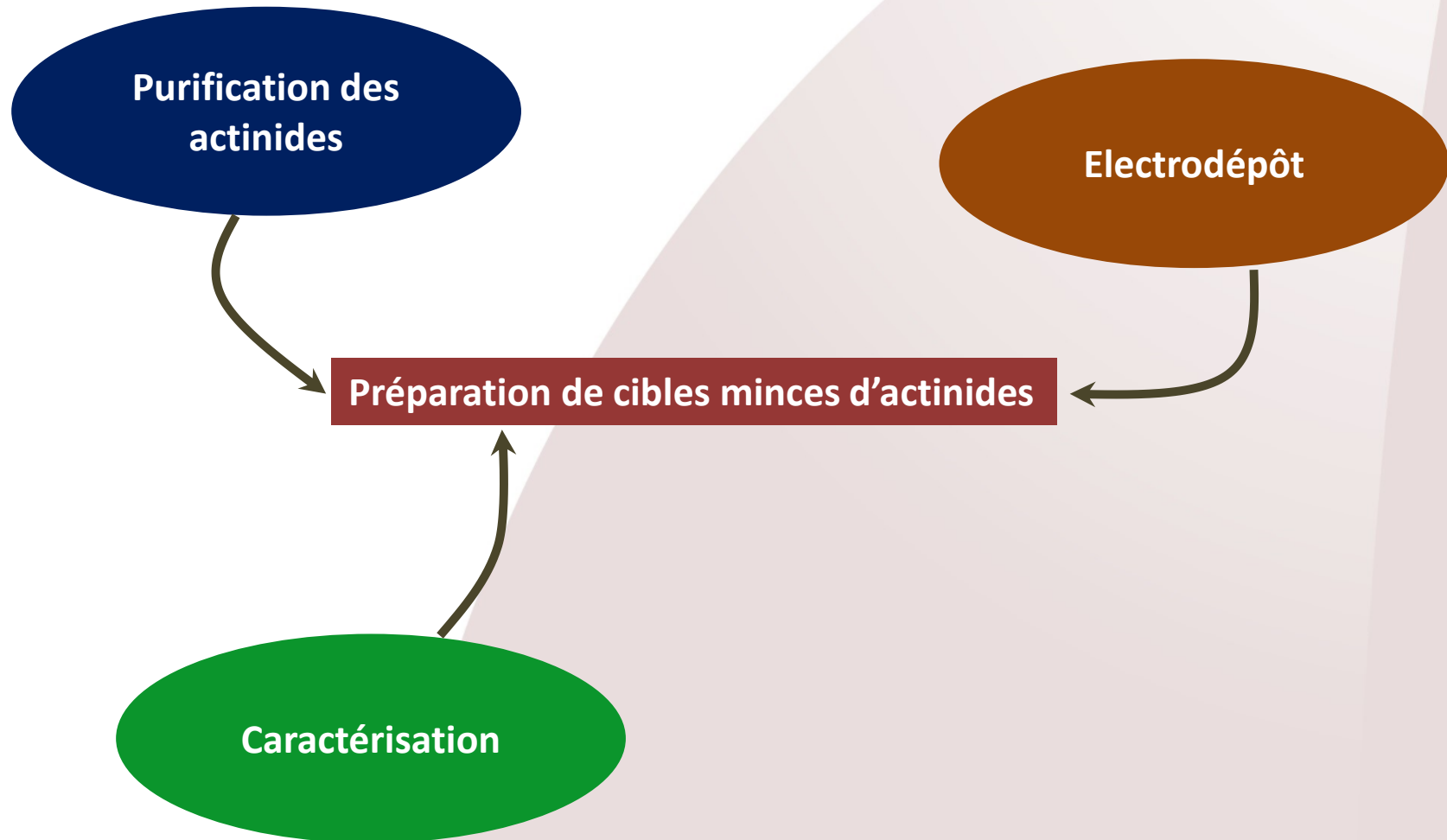
Purification des
actinides

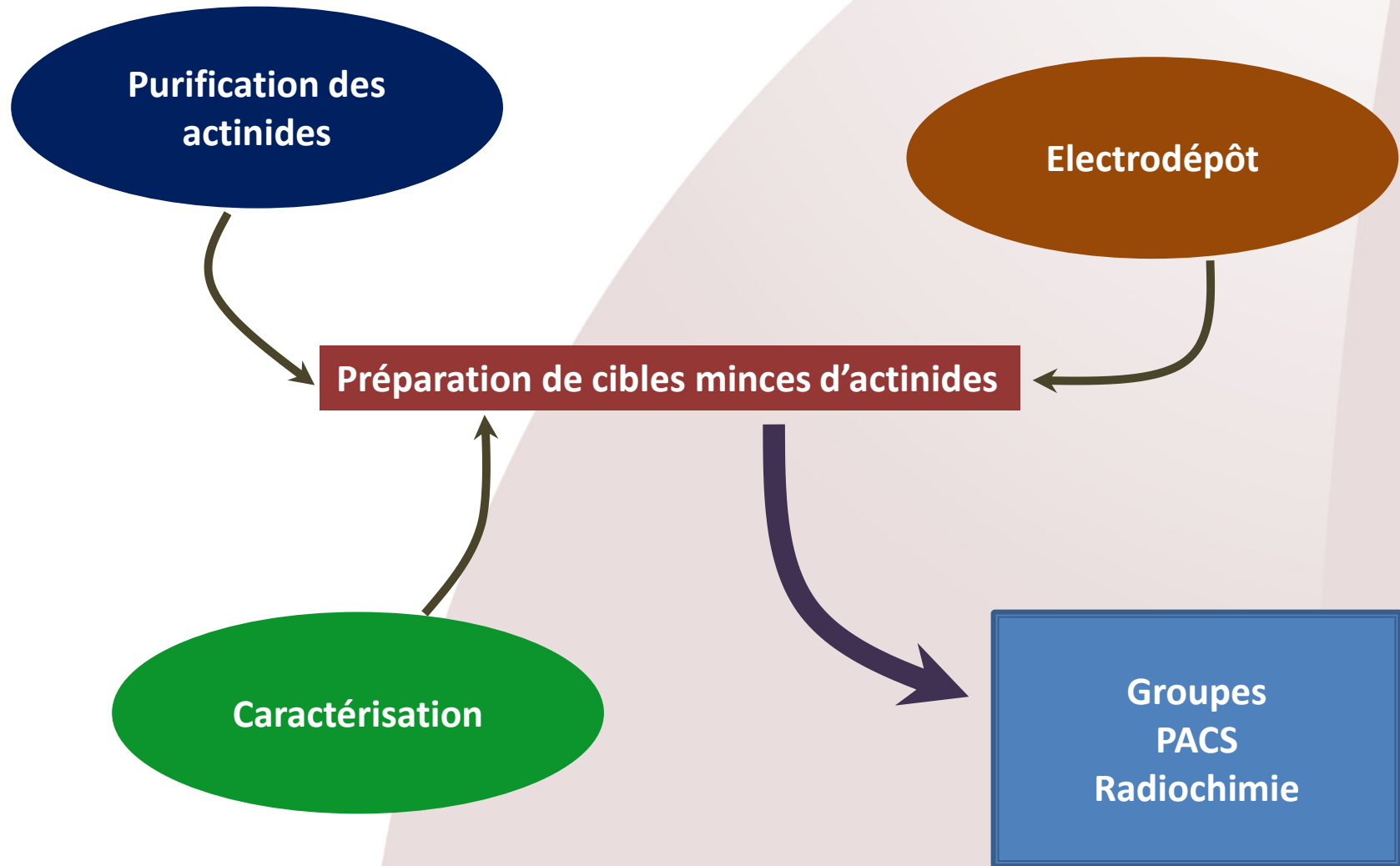


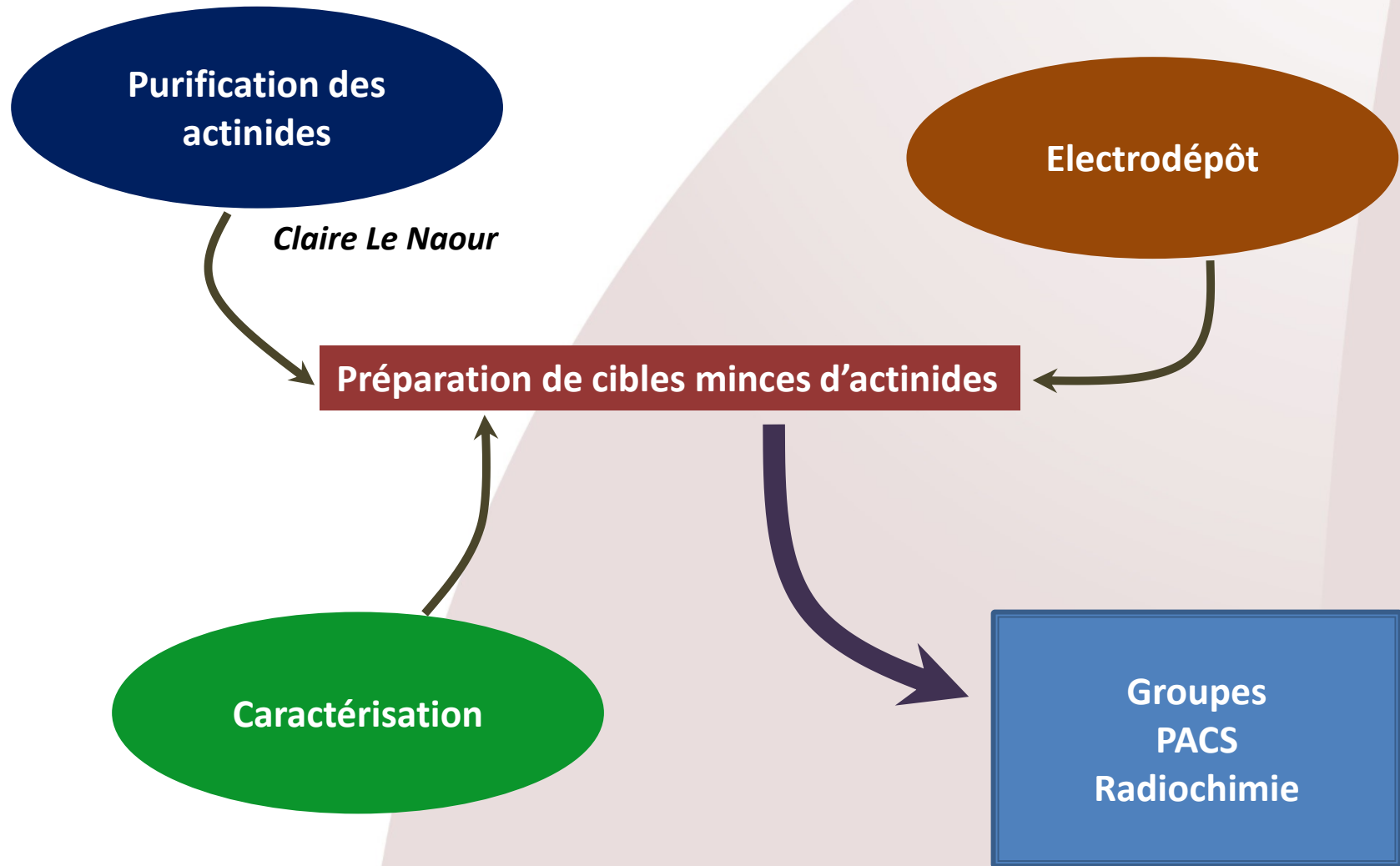
```
graph TD; A([Purification des actinides]) --> B[Préparation de cibles minces d'actinides];
```

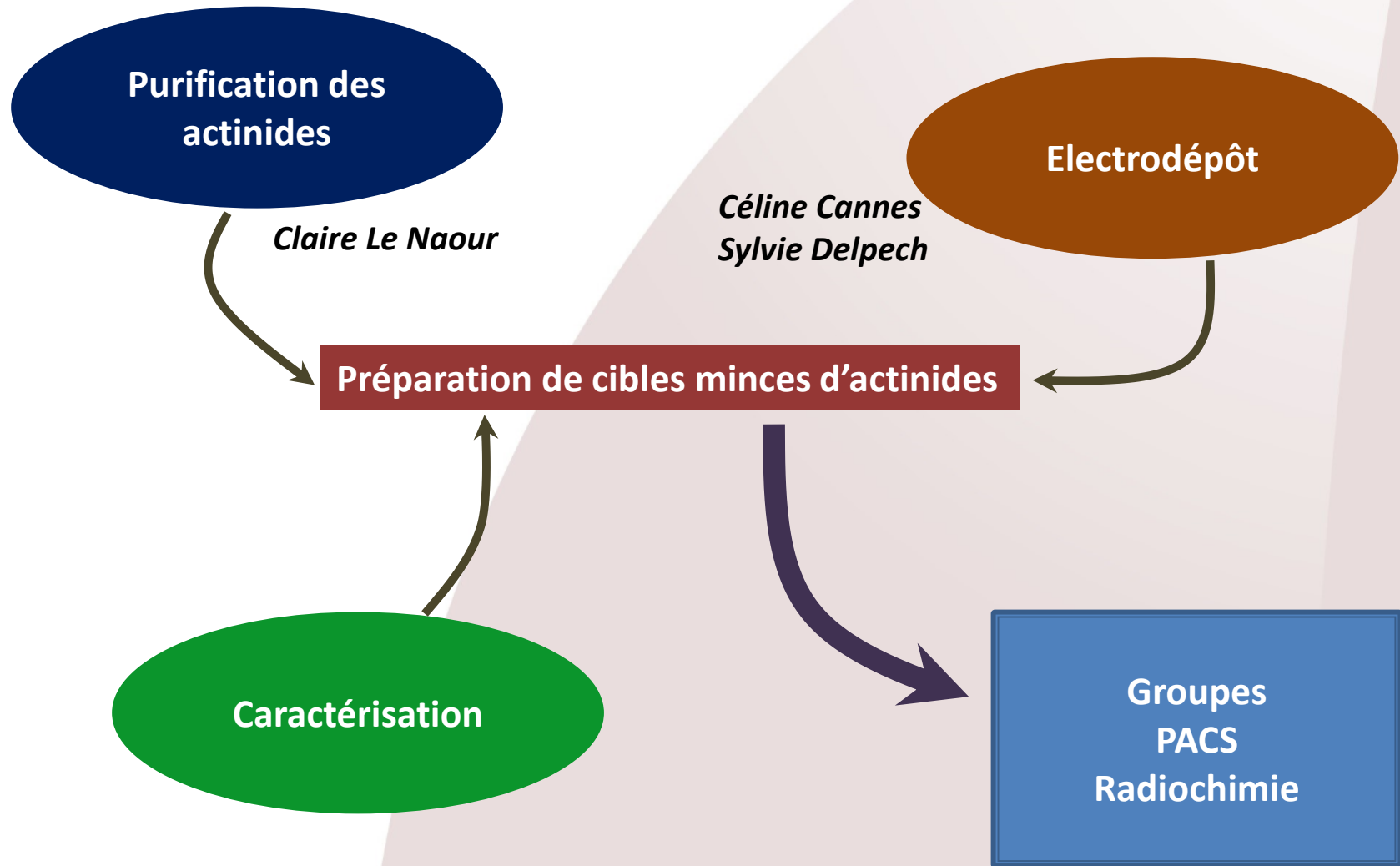
Préparation de cibles minces d'actinides

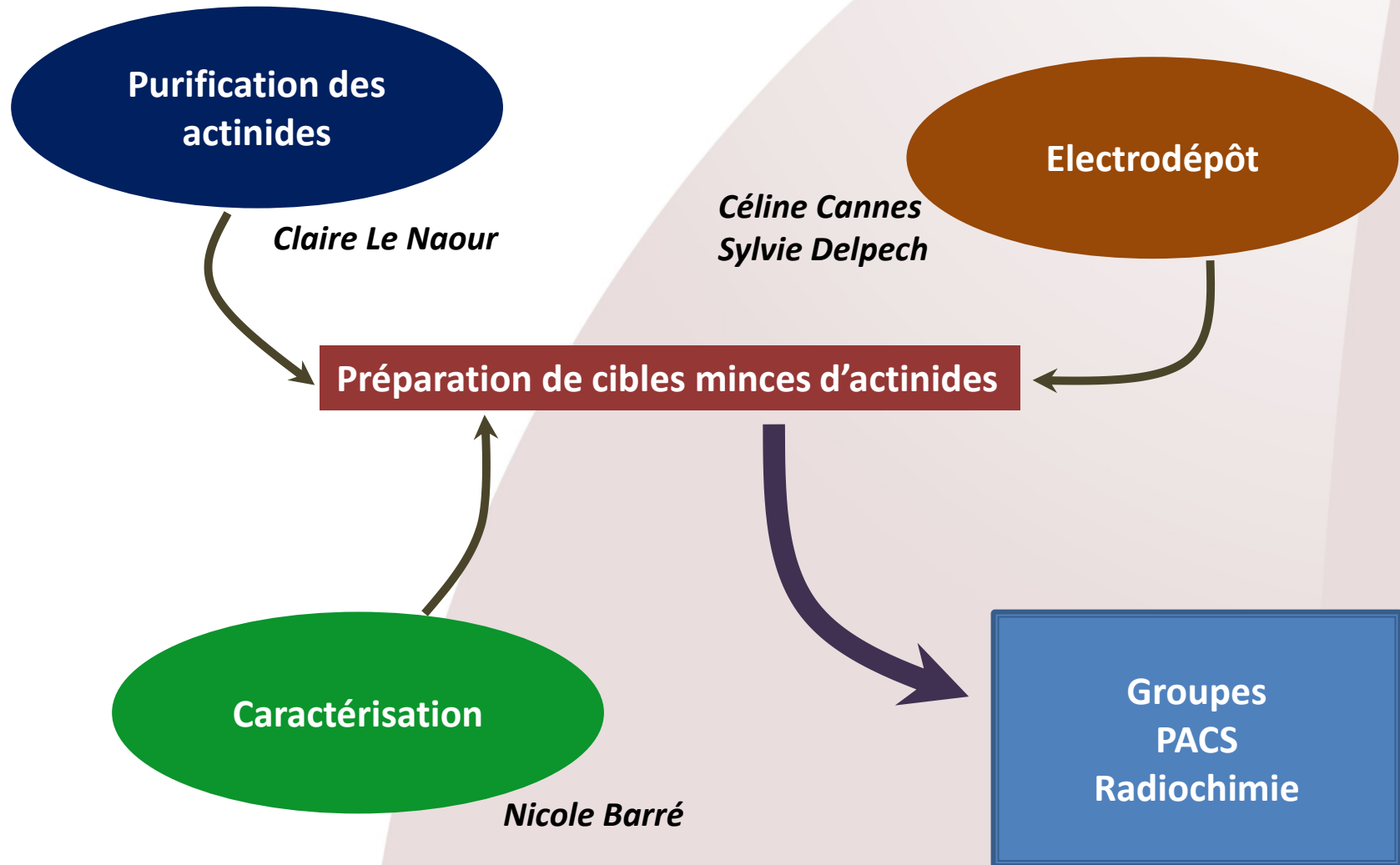












Toutes les compétences réunies dans les groupes PACS et Radiochimie mais....

Nouvelle thématique de recherche sans forces nouvelles...

Faire des cibles = ni hasard, ni magie mais de la recherche

1- Comprendre le processus de dépôt

Electroprécipitation d'oxyde ou d'hydroxyde métalliques dans un solvant organique

Tenue du solvant sous électrolyse ? Tenue du substrat sous électrolyse ?

Adhérence du dépôt ? Mécanismes à l'interface ?

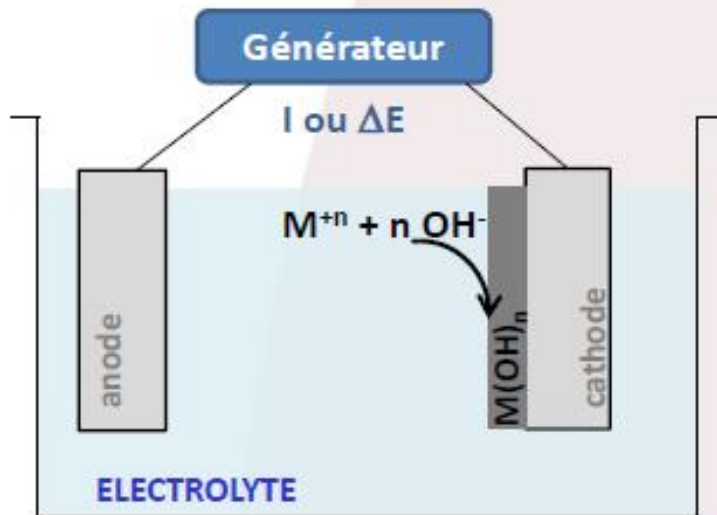
2- Développer des protocoles selon les besoins:

La nature et l'épaisseur de la cible

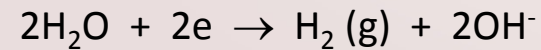
La nature, la taille et l'épaisseur du substrat...

Principe du dépôt par électroprécipitation Electrolyte: isobutanol + HNO₃

Montage à 2 électrodes :

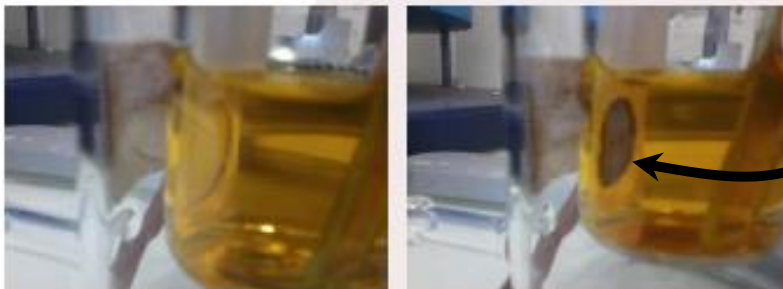


Réaction de réduction à la cathode:



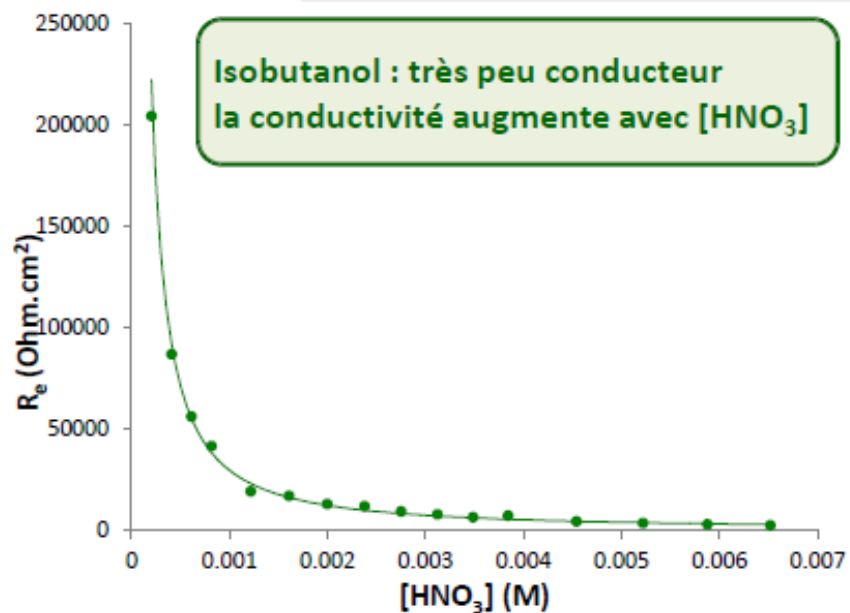
Modification du pH à l'interface

→ **Précipitation des hydroxydes ou oxydes métalliques**



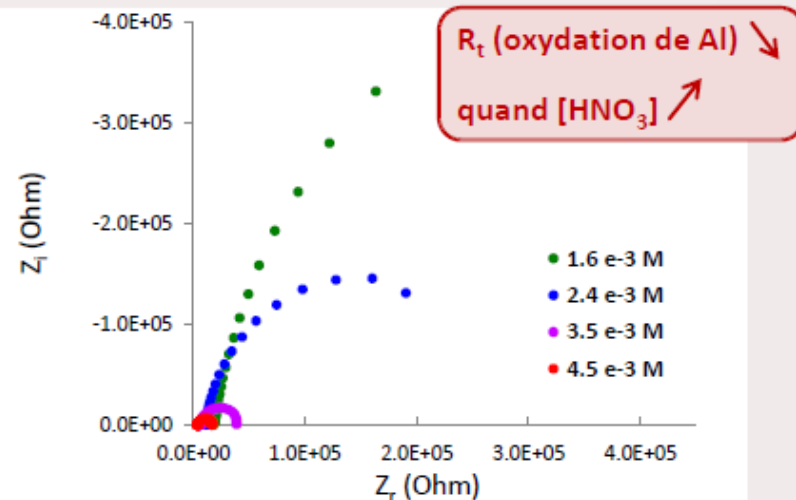
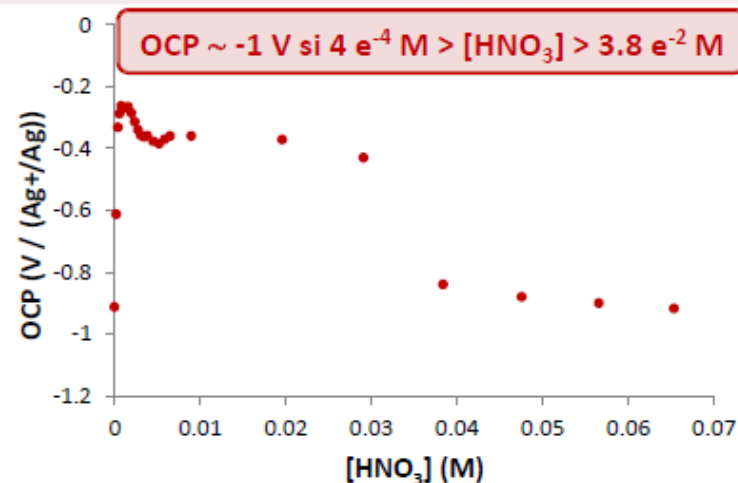
Quelques résultats expérimentaux

Influence de la composition de l'électrolyte sur sa conductivité et la réactivité du substrat Al



HNO_3 augmente la conductivité de l'électrolyte
mais augmente aussi la corrosion de Al

→ Compromis nécessaire



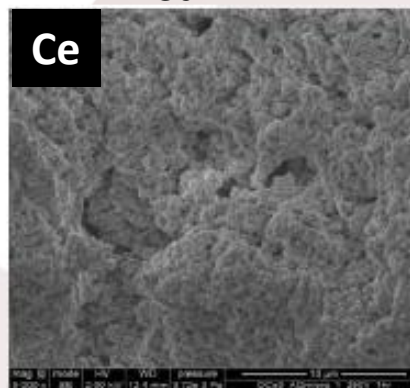
Quelques résultats expérimentaux
Dépôt de Ce et d'U sur substrat d'aluminium dans l'isobutanol + HNO₃

Projet MELAC (NEEDS)

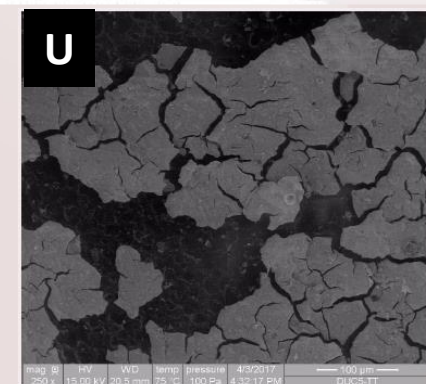
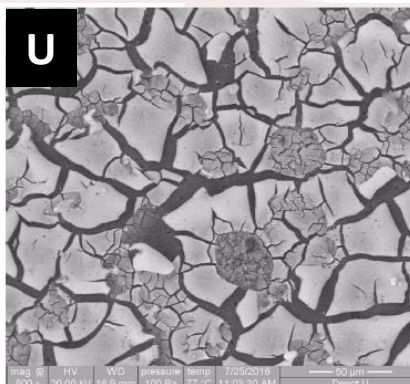
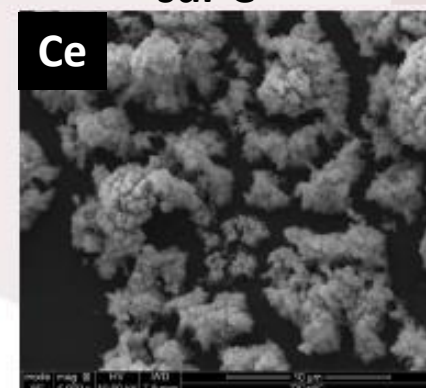
Les cellules d'électrolyse



sur Al



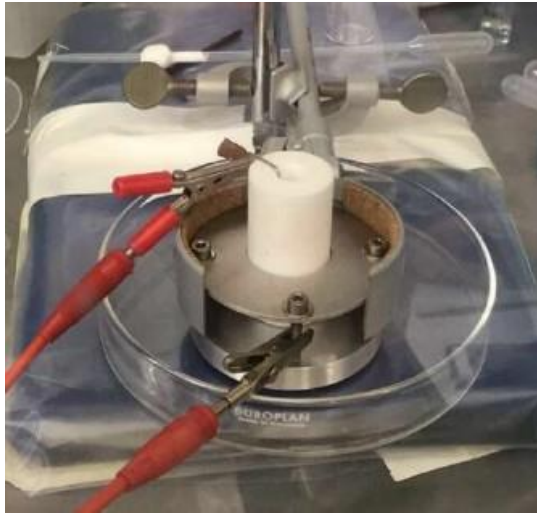
sur C



N. Clavier, ICSM

Développer des cellules d'électrolyse (lignes de courant, agitation, homogénéité)...
Travailler sur l'adhérence des dépôts, les traitements thermiques....

Réalisation d'une cible Pu 240 en avril 2017 pour le CENBG



Depuis 2016, 3 permanents du groupe RC impliqués (< 0,3 ETP): C. Cannes, S. Delpech, N. Barré

Encadrement de stages: Shuo QI (M1 en 2016), Magalie SONG (M1 en 2017)

Démarrage d'une thèse en 2018: Lu JIN (Directeur de thèse C. Le Naour, co-financement PACS-RC-IPNO-ED)

Recrutement d'un IR nécessaire pour poursuivre la thématique de recherche et la fabrication de cibles ponctuelles pour l'extérieur

Merci pour votre attention