**Contribution aux exercices de prospective 2020-2030**

***Contribution to the 2020-2030 prospective reflection***

**Energie nucléaire et environnement**

*Nuclear energy and environment*

**1) Aperçu / *Overview***

Thème de recherche proposé : Dihydrogène Radiolytique comme future source d’Energie

*Research topic of the proposition :*

Axe principal concerné (**voir la liste des thèmes en fin de document**) : Irradiation des matériaux nucléaires

*Main research topic (****see the list of research topics at the end of this document****) :*

Contributeur(s) (et affiliations) de la proposition : Johan Vandenborre, SUBATECH

*Proposition’s author(s) and affiliations :*

Email du contact de la proposition :johan.vandenborre@subatech.in2p3.fr

*E-mail of the corresponding author :*

Résumé (500 caractères max., incluant les espaces) :

*Summary (500 characters maximum, including spaces) :*

Le dihydrogène gazeux (H2) est considéré comme une source d’énergie pérenne pour les années à venir du fait de son rendement énergétique élevé et du faible impact sur l’environnement des produits de combustion. Le principal obstacle actuellement est son mode de production. En effet, entre le crackage des produits pétroliers très émetteurs de CO2 et l’électrolyse nécessitant de grandes quantités d’énergie, il est possible de produire le dihydrogène à partir de la radiolyse de l’eau lorsque celle-ci est soumise à un rayonnement ionisant. Par ailleurs, la production « en ligne » plutôt qu’une production massive assouplira les contraintes liées à son stockage Le projet propose donc une approche innovante d’utilisation des rayonnements afin de produire de façon quantitative une énergie pérenne, et en intégrant les contraintes de sécurité associées. Ainsi, cela permettra une valorisation de matières radioactives jusque-là surtout considérées comme étant des déchets non valorisables.

**2) Description de la question/problématique scientifique rattachée au thème (1 page) / *Description of the scientific issue connected to the topic (1 page)***

Le dihydrogène gazeux (H2) est considéré comme une source d’énergie pérenne pour les années à venir du fait de son rendement énergétique élevé et du faible impact sur l’environnement des produits de combustion (principalement H2O) et de son mode de production. L’organisation d’un colloque spécifiquement dédié à cette question et rassemblant les acteurs académiques, industriels et politiques a montré la pertinence du dihydrogène en tant que future source d’énergie [1]. En effet, il est possible de produire le dihydrogène à partir de la molécule d’eau par la radioactivité qu’elle soit naturelle ou artificielle. Toutefois, pour être réellement pertinent il faut que le mode de production soit thermodynamiquement et cinétiquement favorable. Par exemple, H2 est connu pour être l’un des principaux produits de la radiolyse de l’eau lorsque celle-ci est soumise à un rayonnement ionisant, et fait d’ailleurs l’objet de nombreuses études [2]. Les rendements radiolytiques de H2 (G(H2)), *i.e.* la production de H2 pour une dose donnée, ont été déterminés dans la littérature [2-6]. Les valeurs de ces rendements restent bien inférieures à celles obtenues par l’électrolyse de l’eau. Cependant des études récentes, réalisées au sein du laboratoire SUBATECH, ont montré une augmentation importante de ces rendements lorsque l’eau est sorbée à la surface d’un solide. Il a ainsi été démontré qu’une augmentation des rendements de production de dihydrogène gazeux par radiolyse de l’interface TiO2/eau et CaCO3/eau due au scavenging des radicaux hydroxyles [7, 8]. En parallèle, des expériences d’auto-irradiation d’eau sorbée sur le dioxyde de plutonium (PuO2), menées par le CEA à Marcoule, ont permis d’observer le rôle catalytique de l’oxyde sur G(H2) [9]. Ces travaux préliminaires permettent d’envisager une production de dihydrogène par radiolyse de l’eau sorbée sur un matériau de type oxyde. Le procédé sera d’autant plus performant énergétiquement que la source de rayonnement sera, d’une part, efficace, et d’autre part, disponible à bas coût. Les dioxydes d’actinide, semblent d’autant plus intéressant qu’ils sont stables thermodynamiquement dans ces conditions d’utilisation et surtout qu’ils sont des émetteurs alpha avec une énergie de l’ordre de 5 MeV. Par ailleurs, ces composés sont les produits finis des opérations industrielles de traitement des combustibles irradiés, et ont déjà fait l’objet de nombreuses études de sûreté/sécurité.

Ainsi, il est possible de pouvoir récupérer l’énergie issue des rayonnements sous la forme de dihydrogène gazeux. Ce projet propose donc une approche innovante d’utilisation des rayonnements des actinides afin de produire de façon quantitative une énergie pérenne et permettant une valorisation de matières radioactives jusque-là considérées comme étant des déchets encombrants et inexploitables.

Le projet propose donc l’étude systématique de la radiolyse de différents oxydes permettant la sorption de l’eau en fonction de différents paramètres comme la nature et la morphologie de l’oxyde (composition chimique, surface spécifique, cristallinité, …) afin d’optimiser la production de H2 par irradiation de l’eau.

Les objectifs du projet ont été établis d’après les premiers résultats rapportés dans la littérature. Quelques travaux précédents, en particulier ceux de J. Laverne et al. [10-13] sur la détermination des rendements radiolytiques de H2 sous rayonnement gamma de l’eau sur des oxydes de zirconium, cerium, uranium et silicium ont permis de mettre en évidence le rôle : (1) du nombre de couches d’eau sorbée sur la surface, (2) de la nature du solide, (3) de sa surface spécifique. De plus, les travaux de C. Klett et al. [14] sur les oxydes ZrO2 et TiO2 ont permis de mettre en évidence le rôle prépondérant des radicaux hydroxyles OH● à l’interface oxyde/eau dans la production de H2. Enfin, N.Petrik et al. [15] ont démontré, sous rayonnement gamma, la forte dépendance de la production d’H2 en fonction de l’énergie du « bandgap » des principaux oxydes semi-conducteurs. Cette littérature repose principalement sur l’étude de phénomènes de radiolyse gamma et n’apporte que peu de données sur la radiolyse alpha. Il est pourtant connu que les rendements radiolytiques de production de H2 sont bien supérieurs sous rayonnement alpha [2].

Ce projet s’appuie sur le système expérimental déjà développé dans le laboratoire SUBATECH permettant une irradiation α de l’interface solide/solution avec une mesure de l’hydrogène par µGC [16]. Ce système a été validé par des travaux liés à la mesure de H2 produit par radiolyse α de l’eau soit en solution [4, 5] soit à l’interface solide/solution [16].

A l’aide de ces outils, on cherchera à déterminer si les paramètres influant la production de H2 par radiolyse γ, sont similaires dans le cas de la radiolyse α. De plus, l’utilisation d’un faisceau α délivré par un cyclotron permettra de localiser les effets de la radiolyse sur un volume très faible (µm3) afin de découpler les contributions de la solution et de l’interface solide/solution, permettant ainsi une meilleure compréhension des mécanismes, en particulier du rôle du radical hydroxyle déjà impliqué dans la production du H2 radiolytique lors de l’irradiation à l’interface calcite/eau [8].

[1]. *Colloque MITI, « HYDROGENE (H2) NATUREL : UNE RESSOURCE ENERGETIQUE POUR DEMAIN? »*. **10 Octobre 2019**: Siège CNRS.

[2]. Allen, A.O., "The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions". ed. D.V. Nostrand, 1961, Princeton, USA.

[3]. Spotheim-Maurizot, M., M. Mostafavi, T. Douki, and J. Belloni, "Radiation Chemistry : From Basics to Applications in Material and Life Sciences". 2008, Les Ulis, France: EDP Sciences.

[4]. Crumière, F., *Etudes de l’effet des rayonnements ionisants sur l’eau : Rendements radiolytiques de l’hydrogène moléculaire*, in *Ph.D.* **2012**, Université de Nantes: Nantes.

[5]. Crumière, F., J. Vandenborre, R. Essehli, G. Blain, J. Barbet, and M. Fattahi, *LET Effects on the Hydrogen Production induced by the Radiolysis of pure Water*, Radiation Physics and Chemistry, 82 (**2013**) 74-79.

[6]. Crumière, F., J. Vandenborre, G. Blain, F. Haddad, and M. Fattahi, *Evolution of heavy ions (He2+, H+) radiolytic yield of molecular hydrogen vs. “Track-Segment” LET values*, in *Radiochimica Acta*. **2017**. p. 487.

[7]. Essehli, R., F. Crumière, G. Blain, J. Vandenborre, F. Pottier, B. Grambow, M. Fattahi, and M. Mostafavi, *H2 production by g and He ions water radiolysis, effect of presence TiO2 nanoparticles*, International Journal of Hydrogen Energy, 36 (**2011**) 14342-14348.

[8]. Costagliola, A., J. Vandenborre, G. Blain, V. Baty, F. Haddad, and M. Fattahi, *Radiolytic Dissolution of Calcite under Gamma and Helium Ion Irradiation*, The Journal of Physical Chemistry C, 121 (**2017**) 24548-24556.

[9]. Venault, L., A. Deroche, J. Gaillard, O. Lemaire, N. Budanova, J. Vermeulen, J. Maurin, N. Vigier, and P. Moisy, *Dihydrogen H2 steady state in α-radiolysis of water adsorbed on PuO2 surface*, Radiation Physics and Chemistry, (**2018**).

[10]. LaVerne, J.A. and L. Tandon, *H2 Production in the Radiolysis of Water on CeO2 and ZrO2*, The Journal of Physical Chemistry B, 106 (**2002**) 380-386.

[11]. LaVerne, J.A. and L. Tandon, *H2 Production in the Radiolysis of Water on UO2 and Other Oxides*, The Journal of Physical Chemistry B, 107 (**2003**) 13623-13628.

[12]. LaVerne, J.A. and S.E. Tonnies, *H2 Production in the Radiolysis of Aqueous SiO2 Suspensions and Slurries*, The Journal of Physical Chemistry B, 107 (**2003**) 7277-7280.

[13]. LaVerne, J.A., *H2 Formation from the Radiolysis of Liquid Water with Zirconia*, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (**2005**) 5395-5397.

[14]. Klett, C., Y. Cui, S. Devineau, E. Foy, R. Dagnelie, and J.P. Renault, *H2 production through oxide irradiation: Comparison of gamma rays and vacuum ultraviolet excitation*, International Journal of Hydrogen Energy, 38 (**2013**) 3889-3897.

[15]. Petrik, N.G., A.B. Alexandrov, and A.I. Vall, *Interfacial Energy Transfer during Gamma Radiolysis of Water on the Surface of ZrO2 and Some Other Oxides*, The Journal of Physical Chemistry B, 105 (**2001**) 5935-5944.

[16]. Traboulsi, A., J. Vandenborre, G. Blain, B. Humbert, J. Barbet, and M. Fattahi, *Radiolytic Corrosion of Uranium Dioxide: Role of Molecular Species*, The Journal of Physical Chemistry C, 118 (**2014**) 1071-1080.

Collaborateurs (personnes ou organismes) identifiés ou potentiels (dans et hors IN2P3) :

*Identified of potential collaborators (people or organizations, in- and outside IN2P3) :*

Philippe Moisy, Laurent Venault (CEA Marcoule)

Laurent Truche (CNRS/INSU, ISTERRE Grenoble)

Instruments/Outils impliqués : Cyclotron ARRONAX

*Facilities/tools involved :*

**3) Suggestion de projet(s) pouvant répondre à la question/problématique proposée (1 page max.) / *Suggestion of project(s) addressing the issue proposed (1 page max)***

Le budget de ce projet d’une durée de 48 mois correspond à environ 350 k€. Il correspond : (1) aux dépenses de fonctionnement des différents appareillages (DRX, AFM, ATD-ATG, BET, chromatographie, …), (2) aux dépenses liées aux irradiations (Faisceaux ARRONAX) et aux transport des échantillons (pour les isotopes radioactifs), (3) aux dépenses de personnel (1 PostDoc 24 mois + 1 Thèse de Doctorat), (4) aux dépenses de fonctionnement liés à ces deux recrutements (missions, microinformatique, …). La répartition prévue est donc 250 k€ pour les dépenses de personnel et 100 k€ pour le fonctionnement comprenant l’utilisation d’équipement d’analyse, de faisceaux d’irradiation sur cyclotron et de fonctionnement liés aux recrutements.

**Merci de renvoyer ce document à** [**prosp2020-GT11-copil-l@in2p3.fr**](mailto:prosp2020-GT11-copil-l@in2p3.fr) **avant le   
1er Novembre 2019**

***Please send this document to*** [***prosp2020-GT11-copil-l@in2p3.fr***](mailto:prosp2020-GT11-copil-l@in2p3.fr) ***before   
November 1rst, 2019***

**Liste des thèmes**

* Physique des réacteurs : modélisation et expérimentation, neutronique, thermohydraulique, couplage multi-physique, acquisition de données de base (sections efficaces, évaluation des données nucléaires, données de thermohydraulique), physique de la sous-criticité, études de scénarios, ouverture interdisciplinaire : approche technico-socio-économique (prix, coût, ressources, ...). Application aux réacteurs actuels et innovants, études de scénarios...
* Radiochimie des matières nucléaires : données de base (spéciation, interaction avec ligands), compréhension des processus de dissolution, de séparation, processus de diffusion, modélisation. Application au traitement des combustibles usés, processus de dissolution et d'extraction, conditionnement des radionucléides, diffusion des radionucléides dans un site de stockage (matériaux, barrière, argile)...
* Irradiation des matériaux nucléaires : compréhension des processus d'endommagement par les ions et neutrons, acquisition de données de base, modélisation. Application aux matériaux de structures et combustible, tenue des déchets nucléaires à l'irradiation, impact de l'irradiation dans les gisements...
* Radioactivité et environnement : acquisition de données de base (spéciation, ligands), modélisation, processus de transferts, mesures de très basses radioactivités. Application au comportement des radionucléides dans le biotope, microorganismes, exploration de procédés de remédiation.

***Research topics :***

* Reactor physics : modelling and experimentation, neutronics, thermohydraulics, multi-physics coupling, basic data acquisition (cross sections, evaluation of nuclear data, thermohydraulics data), subcriticality physics, scenario studies, interdisciplinary activities : technical-socio-economic approach (price, cost, resources, etc.). Application to current and innovative reactors, scenario studies....
* Radiochemistry of nuclear materials : basic data (speciation, interaction with ligands), understanding of dissolution, separation, diffusion processes, modelling. Application to the treatment of spent fuels, dissolution and extraction processes, conditioning of radionuclides, diffusion of radionuclides in a storage site (materials, barrier, clay)...
* Irradiation of nuclear materials : understanding of ion and neutron damage processes, basic data acquisition, modelling. Application to structural and fuel materials, resistance of nuclear waste to irradiation, impact of irradiation in deposits...
* Radioactivity and environment : acquisition of basic data (speciation, ligands), modelling, transfer processes, measurements of very low radioactivity. Application to the behaviour of radionuclides in the biotope, microorganisms, exploration of remediation processes.