



Ecole Doctorale 534 MIPEGE

*Modélisation et Instrumentation en Physique, Energies,
Géosciences et Environnement*

Université Paris-Sud 11

Bâtiment 100 / 504, 91405 ORSAY Cedex (France)

Sujet de thèse 2012 proposé

Laboratoire : Institut de Physique Nucléaire d'Orsay

Equipe d'accueil : groupe de Radiochimie

Directeur(s) de thèse titulaire(s) de l'HDR : Charles-Olivier BACRI

Encadrant de thèse (si non HDR) : Céline CANNES ; Claire LE NAOUR

Téléphone : 01 69 15 71 52 / 01 69 15 51 74 / 01 69 15 44 72

E-mail : cannes@ipno.in2p3.fr / lenaour@ipno.in2p3.fr

Titre : « Electrodépôt d'actinides et lanthanides dans les liquides ioniques »

Description du sujet :

L'électrodépôt d'actinides, sous forme d'oxyde ou de métal, présente un intérêt considérable en chimie séparative pour le retraitement du combustible usé, ainsi qu'en physique nucléaire, pour la détermination des données neutroniques nécessaires à la simulation du fonctionnement des réacteurs et des incinérateurs. Des liquides ioniques, nouveaux solvants reconnus notamment pour leur grande stabilité cathodique, ont été sélectionnés pour réaliser ces électrodépôts. Ainsi, la réduction sous forme métallique d'éléments très électropositifs comme les actinides peut être envisagée dans ces milieux. Cependant, la chimie des actinides et des lanthanides dans ce type de solvants commence seulement à se développer, il est donc nécessaire d'acquérir des données fondamentales sur leur spéciation et leurs propriétés redox. Le travail sera plus particulièrement focalisé sur l'uranium et les lanthanides (éléments

Contacts:

talbot@ipno.in2p3.fr , thi-kim-ngan.ho@u-psud.fr

www.ed-mipege.u-psud.fr

permettant de simuler certains actinides) dans des liquides ioniques basés sur l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide $((CF_3SO_2)_2N^-$; noté Tf_2N^-), car cet anion confère des propriétés hydrophobes au liquide ionique.

Dans un premier temps, l'étude de **la spéciation des actinides en présence d'agents complexants dans les LI** est nécessaire pour permettre leur solubilisation et leur stabilisation. Les actinides à certains degrés d'oxydation, notamment (IV), étant instables vis-à-vis de l'eau, il est aussi indispensable d'étudier leur hydrolyse. Parallèlement à ces études de spéciation, un travail sera consacré au **comportement électrochimique des complexes d'actinides**. Différents paramètres seront analysés : la nature du LI, sa teneur en eau, la forme chimique et le degré d'oxydation de l'actinide, le matériau de l'électrode sur lequel est réalisé le dépôt. Des études menées par voltammétrie et spectroscopie d'impédance devraient permettre d'élucider les mécanismes de réduction de ces composés et d'optimiser les conditions de l'électrodépôt.

Dans un deuxième temps, les données issues des études électroanalytiques seront exploitées pour réaliser ensuite des **macro-électrolyses**. L'adhérence et la caractérisation des dépôts (composition, épaisseur, homogénéité) sont des paramètres essentiels dans la définition d'un procédé d'électrodépôt. Un prétraitement du support est envisagé afin d'activer les sites de surface et favoriser la formation du dépôt. Plusieurs méthodes, adaptées à la nature de l'isotope radioactif seront mises en œuvre afin d'établir une cartographie précise de la surface, donnée indispensable pour l'exploitation des mesures nucléaires telles les sections efficaces de fission.

Equipements : boîtes à gants (dont une sous atmosphère inerte), stands d'électrochimie nucléarisables, techniques de caractérisation de surface (SECM, AFM, cartographie α , autoradiographie), techniques de spectroscopie (absorption UV-visible, IR, SLRT) et spectrométrie α , β , γ .

Eventuelles collaborations nationales ou internationales :

CEA Saclay ; LISE (UPR 15 de l'Université P. et M. Curie) ; l'IRMM de Geel et l'Université de Mayence.

Contacts:

talbot@ipno.in2p3.fr , thi-kim-ngan.ho@u-psud.fr
www.ed-mipege.u-psud.fr