

# Chimie des actinides pour la fabrication de couches minces

Claire Le Naour

IPN Orsay

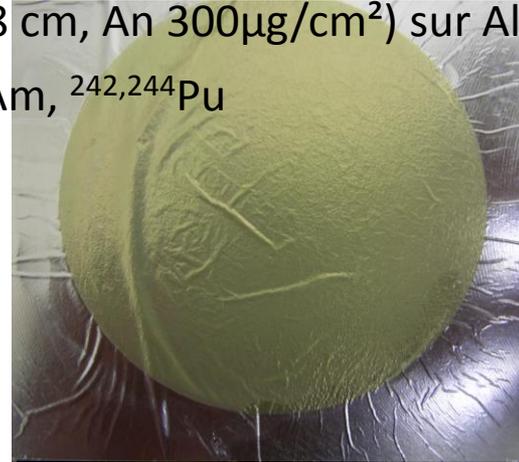
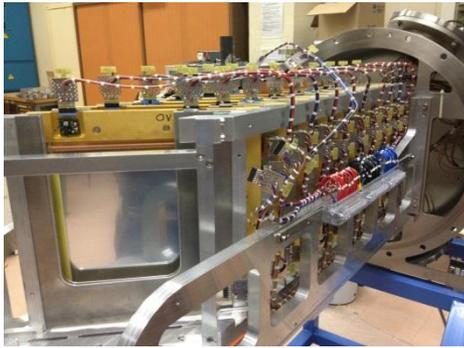
Groupe Physique de l'Aval du Cycle et de la Spallation

- Données nucléaires : Sections efficaces de réactions induites par neutrons  
IPNO, CENBG, GANIL Distribution angulaire des fragments de fission

nTOF (CERN)

Cibles minces de grande surface (diamètre 8 cm, An  $300\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) sur Al ( $\leq 2\mu\text{m}$ )

$^{232}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Pa}$ ,  $^{233,234,235,238}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241,243}\text{Am}$ ,  $^{242,244}\text{Pu}$



- Synthèse et étude d'éléments superlourds

GANIL

$^{238}\text{U}$  (Z=108-110-112) sur Ti ou Al ( $\leq 2\mu\text{m}$ ) ( $250$  à  $500\mu\text{g}/\text{cm}^2$  sur  $4$  à  $6\text{ mm}^2$ )

$^{248}\text{Cm}$ ,  $^{243}\text{Am}$  and  $^{242,244}\text{Pu}$  (Z>113)

- Autres radionucléides d'intérêt

astrophysique ( $^{79}\text{Se}$ ,  $^{147}\text{Pm}$ ,  $^{151}\text{Sm}$ ,  $^{171}\text{Tm}$ ,  $^{179}\text{Ta}$ ,  $^{204}\text{Tl}$ ....)

en structure du noyau ( $^{42}\text{Ar}$ ,  $^{82,90}\text{Sr}$ ,  $^{44}\text{Ti}$ )



Projet initié par C.O. Bacri en 2005

## Fourniture en isotope

Industriels  
Accélérateur  
Réacteur  
Séparation isotopique

## Fabrication de la cible

Evaporation  
Electrodépôt  
+ couche mince stable

## Caractérisation

Autoradiographie  
Spectrométrie  $\alpha$   
RBS, PIXE....

## Projets européens

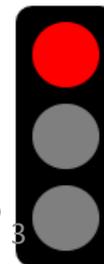
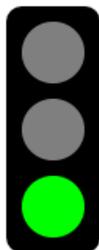
~~R&D  
Radiochimie en amont~~

## Réglementation

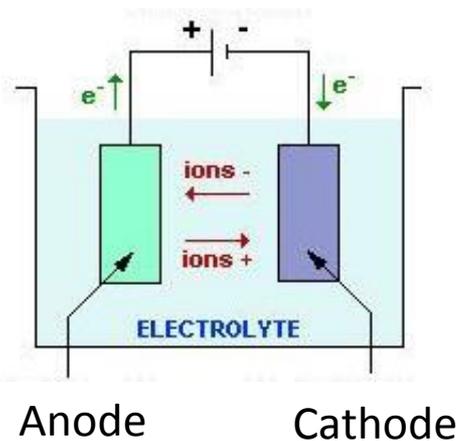
Installation inaugurée à Orsay en juillet 2013

Réalisation de cibles de  $^{235}\text{U}$ ,  $\text{U}_{\text{app}}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{237}\text{Np}$  sur Al ou Ti  
Collaboration CACAO/Radiochimie/PACS et Service Couches Minces (stables)  
Purifications de  $^{239}\text{Pu}$  et  $^{237}\text{Np}$  dans un laboratoire de radiochimie

Installation fermée en octobre 2016



# Electrodépôt d'actinides : principe



Actinide : Cation

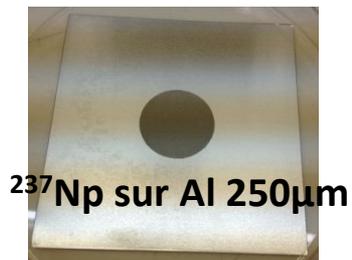
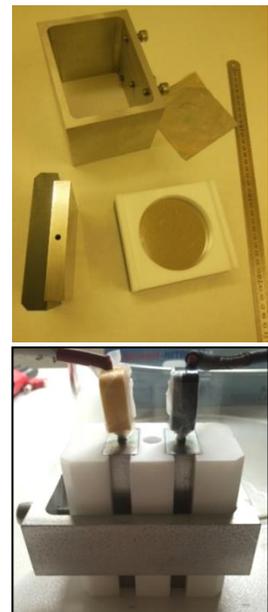
Cathode : substrat (feuille C, Al, Ti)

Electrolyte : solvant organique, solution aqueuse, liquide ionique

- Pas de réduction à l'état métallique :  
précipitation à la cathode sous forme d'hydroxyde
- Processus complexe



Méthodes de dépôt : empiriques



# Actinides : Généralités

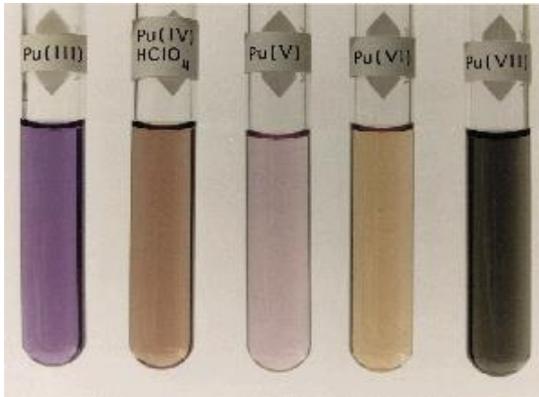
89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Américium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendélévium	102 No Nobélium	103 Lr Lawrencium
----------------------	---------------------	--------------------------	--------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	--------------------	-----------------------	-------------------------	-------------------------	----------------------	--------------------------	-----------------------	-------------------------

Radioéléments

Plusieurs degrés d'oxydation  $\Rightarrow$  grande variété de formes chimiques

Chimie complexe (5f)

Exemple du plutonium en solution aqueuse



Réactions redox

- avec quasiment tous les ions du tableau périodique
- avec une grande variété de réactifs organiques

5 degrés d'oxydation dont 4 peuvent coexister  $\text{Pu}^{3+} + \text{PuO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + \text{PuO}_2^+$

Spéciation initiale de l'élément  
(degré d'oxydation, forme chimique  
prépondérante, stabilité)



Qualité du dépôt  
Rendement

## ⚡ Solubilisation

- Oxyde, métal : Milieu acide concentré (nitrique, fluorhydrique, chlorhydrique) éventuellement à chaud et à reflux ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ )
- Sels : Acide dilué, liquide ionique
- Implantation dans Cu ( $^{238}\text{U}$ ) : acide nitrique
- Cible irradiée, forme chimique inconnue : cas par cas

## ⚡ Purification d'isotopes

- Chromatographie d'échange d'ions (résine)

$^7\text{Be}/^7\text{Li}$   $^{231}\text{Pa}/^{227}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{223}\text{Ra}$   $^{232}\text{Th}$ (irrad. protons)/ $^{233,230}\text{Pa}/^{95}\text{Zr}+^{95}\text{Nb}$   $^{232}\text{Th}$  (irrad. n)/ $^{233}\text{Pa}$   $^{241}\text{Am}/^{239}\text{Pu}$

- Chromatographie d'extraction (extractant déposé sur un support)  $^{238}\text{U}/\text{Cu}$   $^{248}\text{Cm}/\text{Pd}$   $^7\text{Be}/^7\text{Li}$

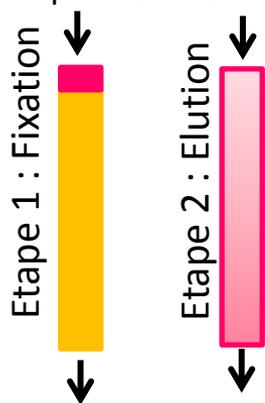
- Extraction liquide-liquide ( $^{237}\text{Np}/^{238,239}\text{Pu}$ )

Éléments à séparer  
Quantité de matière

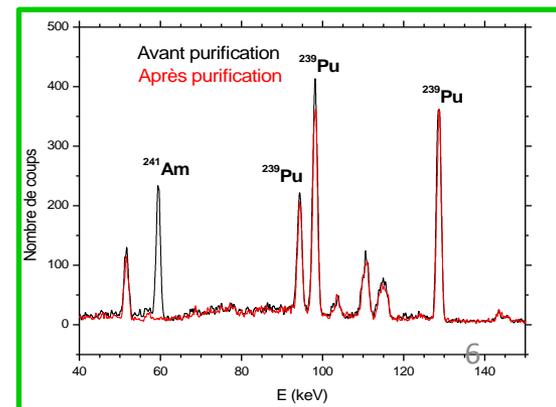
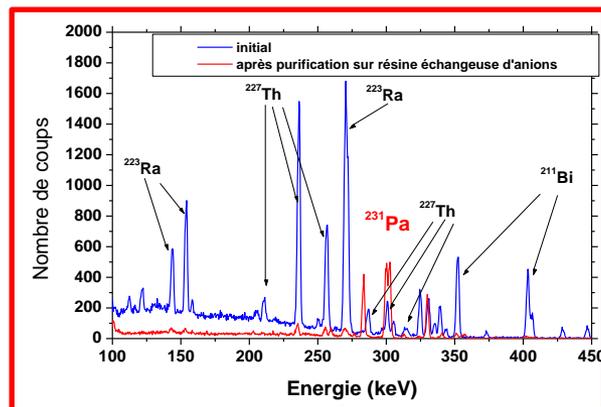
RADIOCHIMIE

Choix des solutions, du support,  
des dimensions de la colonne

Solution à purifier  
Solution d'éluion



Suivi des purifications par spectrométrie  $\gamma$  ou  $\alpha$



## ⚡ Solubilisation

- Oxyde, métal : Milieu acide concentré (nitrique, fluorhydrique, chlorhydrique) éventuellement à chaud et à reflux ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ )
- Sels : Acide dilué, liquide ionique
- Implantation dans Cu ( $^{238}\text{U}$ ) : acide nitrique
- Cible irradiée, forme chimique inconnue : cas par cas

## ⚡ Purification d'isotopes

- Chromatographie d'échange d'ions (résine)

$^7\text{Be}/^7\text{Li}$   $^{231}\text{Pa}/^{227}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{223}\text{Ra}$   $^{232}\text{Th}$ (irrad. protons)/ $^{233,230}\text{Pa}/^{95}\text{Zr}+^{95}\text{Nb}$   $^{232}\text{Th}$  (irrad. n)/ $^{233}\text{Pa}$   $^{241}\text{Am}/^{239}\text{Pu}$

- Chromatographie d'extraction (extractant déposé sur un support)  $^{238}\text{U}/\text{Cu}$   $^{248}\text{Cm}/\text{Pd}$   $^7\text{Be}/^7\text{Li}$

- Extraction liquide-liquide ( $^{237}\text{Np}/^{238,239}\text{Pu}$ )

Éléments à séparer  
Quantité de matière

RADIOCHIMIE

des solutions, du support,  
dimensions de la colonne

Solution à purifier  
Solution d'éluion

Etape 1 : Fixation

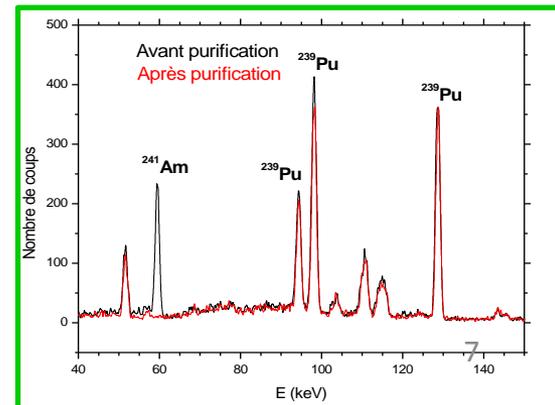
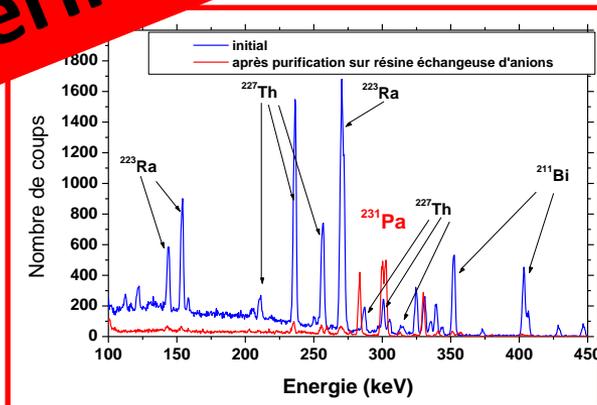


Etape 2 : Elution



**2 expérimentateurs**

Suivi des purifications par spectrométrie  $\gamma$  ou  $\alpha$



Connaissances théoriques

Connaissances pratiques

Opérations de chimie en amont de la fabrication de cible  
Optimisation des conditions d'électrodépôt

## Etude de l'interaction d'actinides à différents degrés d'oxydation avec des ligands organiques d'intérêt environnemental

Th(IV)

Pa(V)

U(VI), U(IV)

Np(IV), Np(V)

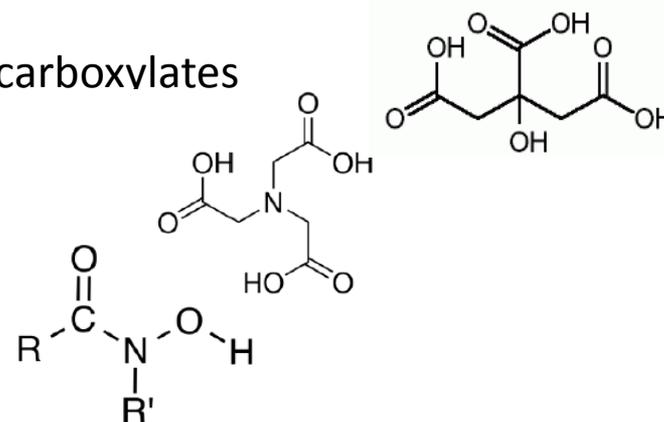
Pu(IV)

Am(III), Cm(III), Cf(III)

Carboxylates et hydroxycarboxylates

Polyaminocarboxylates

Hydroxamates



**IPNO en 2017 : 2 chercheurs (1 TRU, 1 U+Th), 2 doctorants**

Collaboration CEA DEN, CEA DAM, IRSN, Institut de Chimie Univ. Nice, Institut de Chimie Moléculaire Univ. Bourgogne, IRSN

Financement : NEEDS, Contrat de prestation EDF

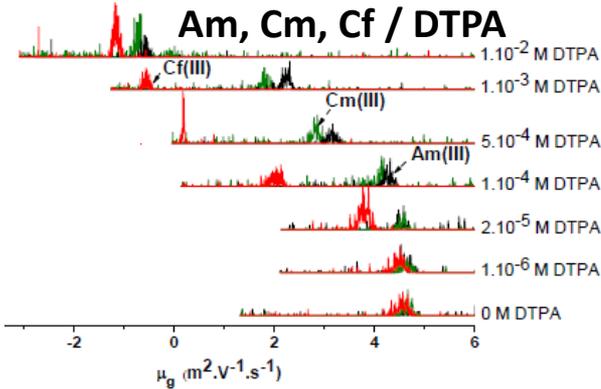
IN2P3 ? ANR ?

Actinide (An) + ligand organique (L)

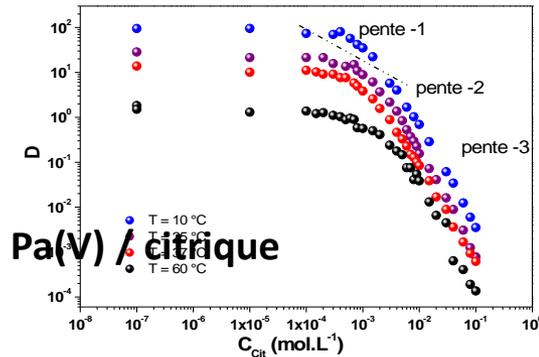
- ⊕ Détermination de constantes de formation ( $An+nL \leftrightarrow AnL_n$ )
- ⊕ Détermination des variations d'enthalpie et d'entropie

Techniques expérimentales : **ultra-traces** / **pondérable**

**Electrophorèse capillaire  
couplée ICP-MS**

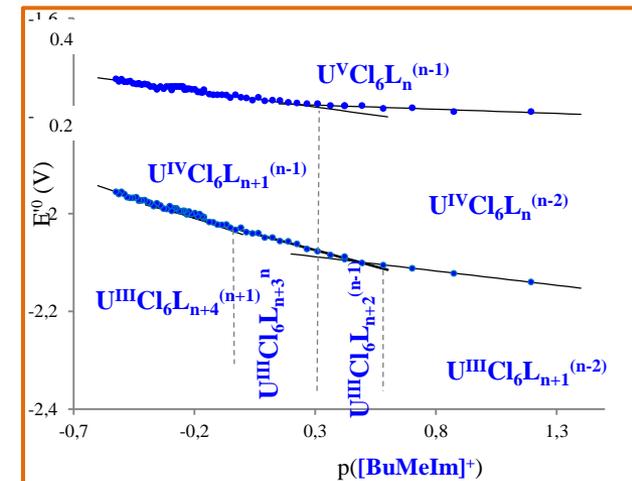
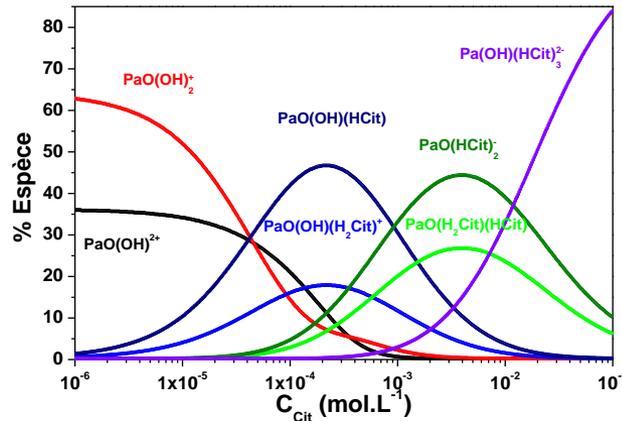
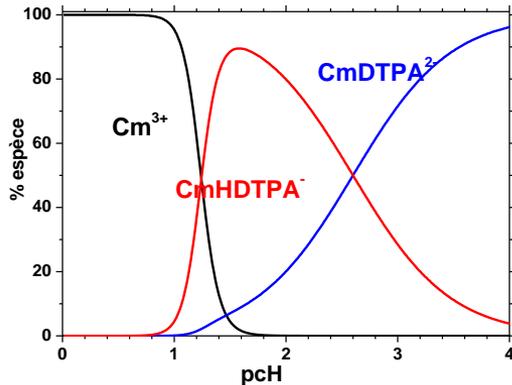
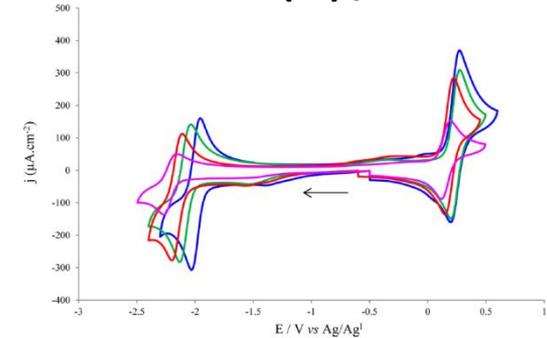


**Extraction liquide-liquide  
Détection spectrométrie  $\gamma$**

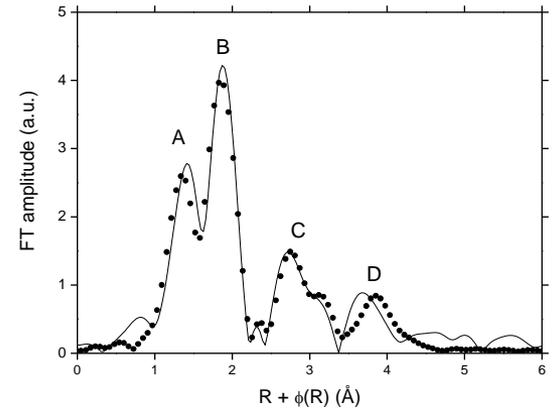
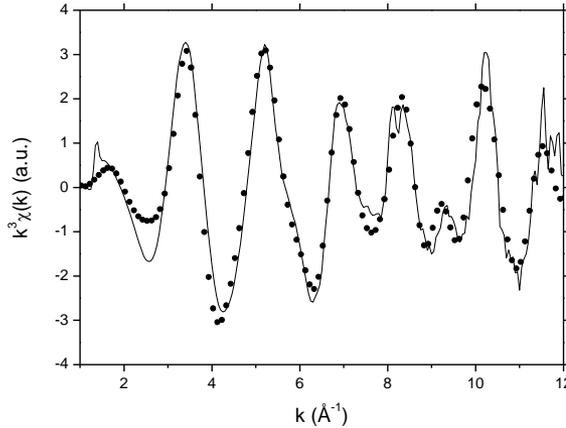
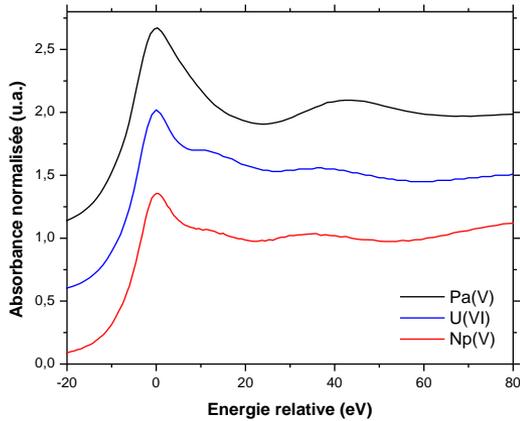


**Voltammétries**

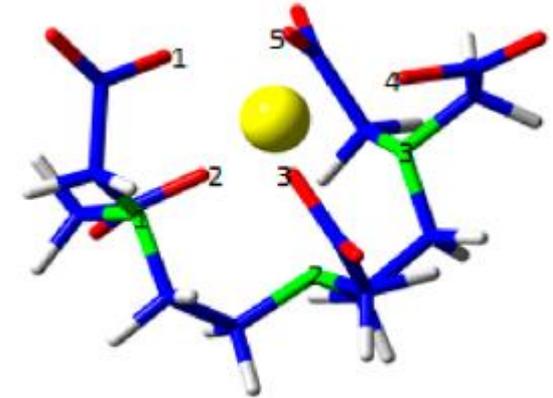
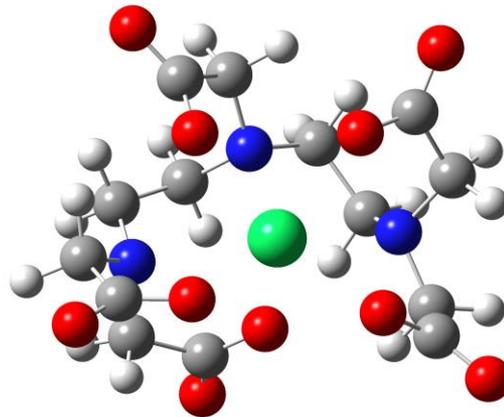
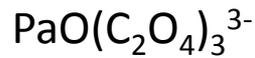
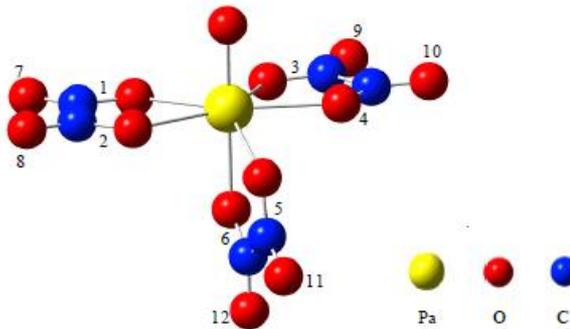
**U(IV) / Cl<sup>-</sup>**



 Spectroscopie d'absorption des rayons X (ESRF, SOLEIL)



 Calculs DFT



# Comment continuer à faire des cibles d'actinides à l'IPNO ?

Recherche fondamentale sur la chimie des actinides (transuraniens)

-intérêt scientifique pour le radiochimiste

-savoir-faire (manipulation, analyse)



Cibles d'actinides

## Besoins humains supplémentaires indispensables

R&D

Définition protocoles

(chimie, fabrication, caractérisation)

Demandes d'expérience

Fabrication

Caractérisation

1 CR Chimie des actinides (TRU), Radiochimie

1 IR Etude de faisabilité, planning de réalisation, intermédiaire avec les demandeurs et le SPR

1 AI Gestion laboratoires en zones surveillée et contrôlée (approvisionnement, maintenance appareils), analyses (ICP, spectrométries alpha, gamma, scintillation liquide PERALS)

## Besoins pour la mise en œuvre

Réhabilitation du bâtiment 107 (extraction, chauffage, étanchéité...)

Démantèlement des BAG en zone contrôlée

Délocalisation de CACAO



## Dépôts de $^{231}\text{Pa}$ sur Al 2 $\mu\text{m}$

Énergie nucléaire

### La radiochimie, une alliée incontournable de la physique nucléaire

#### L'exemple du protactinium

Claire Le Naour, Céline Cannes, Laurent Tassan-Got et Laurent Audouin

**Résumé** La mesure de la section efficace de fission de l'isotope  $^{231}\text{Pa}$  induite par neutrons, auprès de l'installation n-TOF du CERN, nécessite la fabrication de cibles de  $^{231}\text{Pa}$  en couche mince sur un substrat mince (feuille d'aluminium de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). Compte tenu de la rareté de l'isotope  $^{231}\text{Pa}$ , du comportement chimique complexe de cet élément et des difficultés inhérentes à la manipulation de matière radioactive, un protocole d'électrodépôt compatible avec les propriétés chimiques particulières du protactinium a été développé en utilisant des analogues stables (Nb, Ta), puis en présence de l'isotope  $^{231}\text{Pa}$  à l'échelle des ultra-traces.

**Mots-clés** Protactinium, radiochimie, électrodépôt, section efficace de fission.

**Abstract** **Radiochemistry, a vital ally in nuclear physics: the case of protactinium**  
The measurement of the neutron-induced fission cross section of the isotope  $^{231}\text{Pa}$  at n-TOF (neutron time-of-flight) facility of CERN requires the preparation of thin targets of  $^{231}\text{Pa}$  deposited on thin backings (2  $\mu\text{m}$  thick aluminium foil). Because of the scarcity of the isotope of interest, the complex behavior of this radioelement and the difficulties in handling radioactive matter, an experimental protocol has been developed with stable chemical analogs of protactinium (Nb and Ta). The feasibility of quantitative Pa electrodeposition has been tested with the isotope  $^{231}\text{Pa}$  at tracer scale.

**Keywords** Protactinium, radiochemistry, electrodeposition, fission cross section.

#### Nouveaux réacteurs nucléaires, nouveaux besoins

Parmi les réacteurs nucléaires du futur, la filière impliquant des combustibles à base thorium et non plus uranium pourrait constituer une option intéressante. Afin de prédire l'évolution de ce combustible sous irradiation neutronique et donc d'évaluer le dimensionnement des installations, il est indispensable de disposer de données précises sur les réactions nucléaires mises en jeu : sections efficaces de fission, de capture, désintégrations des radionucléides formés... (figure 1).

Les réactions nucléaires au sein d'un combustible thoré font apparaître notamment deux isotopes de protactinium : l'isotope de masse 233, intermédiaire dans la production du noyau fissile  $^{233}\text{U}$ , et l'isotope de masse 231, considéré comme un déchet radiotoxique [1]. Or la section efficace de fission de  $^{231}\text{Pa}$ , émetteur alpha de 32 760 ans de période, est mal connue à l'heure actuelle. Cette grandeur représente la probabilité d'interaction entre un neutron et un noyau ( $^{231}\text{Pa}$ ) conduisant à la fission de ce noyau. La détermination directe de ce paramètre est envisagée sur l'installation n-TOF du CERN qui produit un faisceau de neutrons intense dont le spectre en énergie s'étend du « thermique » (25 meV) au GeV. Le dispositif est constitué d'une enceinte étanche pouvant contenir dix détecteurs et neuf cibles en alternance (figure 2). Pour pouvoir détecter en coïncidence les deux

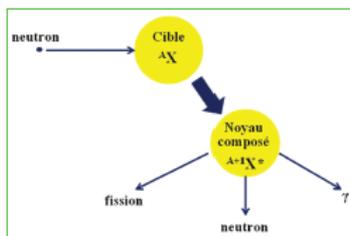


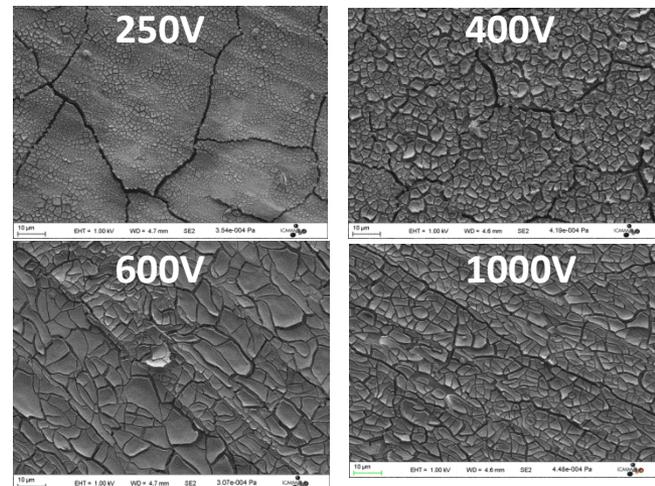
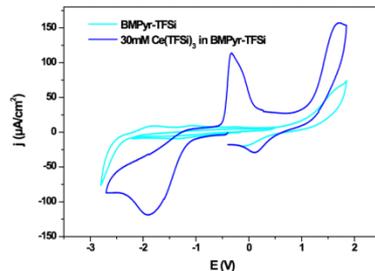
Figure 1 - Schéma des réactions induites par neutrons.

fragments de fission émis par un noyau, les cibles doivent obéir à des critères précis : quelques mg de  $^{231}\text{Pa}$  de très grande pureté chimique et radiochimique doivent être répartis de façon homogène et uniforme sur un disque de 8 cm de diamètre, le substrat étant constitué d'une feuille d'aluminium de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette géométrie permet d'une part d'optimiser l'interaction de la cible avec le faisceau de neutrons, et d'autre part le passage d'un fragment de fission à travers le dépôt et le substrat.

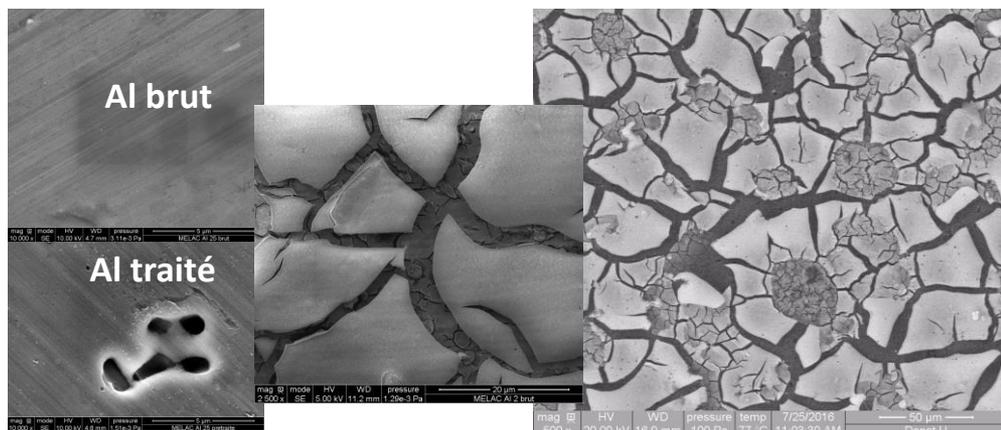
## Mécanisme d'électrodépôt de Ce et U en milieu isobutanol et liquide ionique

Projet NEEDS PF Systèmes nucléaires et scénarios

Collaboration IPNO-ICSM



## Traitement thermique post-dépôt U sur Al 25 $\mu\text{m}$



# Cibles : Exemples de contraintes

## Expérience <sup>237</sup>Np – Descriptif

n° op.	Description	Localisation	Durée	Durée au contact	Activité en <sup>237</sup> Np*
1a	Attaque chimique directe des électrodépôts –	BAG H013	15 min x(1 ou 3)	15 min x (1 ou 3)	390 kBq x (1 ou 3)
1b	Découpage si échec 1a	BAG H013	5 min (x3)	5 min (x3)	390 kBqx3
2	Dissolution en milieu HNO <sub>3</sub> 10M/ HF 0,02M sous reflux si échec 1a	BAG H013	48h	10min	1,17 MBq
3	Transfert dans un becher, rinçage du ballon, évaporation et reprise du résidu par HNO <sub>3</sub> 7M, N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> 0,2M	BAG H013	5h	15min	1,17 MBq
2'	Evaporation solution et reprise du résidu par HNO <sub>3</sub> 7M, N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> 0,2M	BAG H013	2h	10min	260kBq
4	Regroupement des solutions issues des opérations 3 et 2'	BAG H013	5 min	5 min	1,43 MBq
5	Mesure spectro $\gamma$	H011	10 min	2 min	1,4 kBq
6	Préparation source $\alpha$	H008	30 min	2 min	300Bq
7	Mesure source $\alpha$	102Cb	10h	2min	300Bq
8	Mesure spectro UV-Vis	BAGH009	15 min	5 min	1,4 kBq
9	Réintégration des aliquotes des mesures 3 et 6 dans la solution 2	BAGH013	5 min	2 min	1,43MBq
10	Addition de sulfamate de fer II avec prélèvement d'aliquotes pour mesures UVVis Addition nitrate de Fe(III) si présence de Np(III)	BAG H013 et H009	3h	10 min	1,43 MBq
11	Fixation Np(IV) sur colonne de résine ; Récupération Pu sous forme de Pu(III) pour reconditionnement	BAGH013	1h	5 min	1,43 MBq
12	Lavage colonne	BAGH013	1h	5min	1,43MBq
13	Elution par HNO <sub>3</sub> 0,1M	BAGH013	2h	10 min	1,43MBq
14	Regroupement des fractions éluées. Prélèvement d'aliquotes pour mesures $\alpha$ , $\gamma$ et UV Vis (cf opérations 3 à 6)	102Cb, H011 et BAG H009	10min	2min	1,43MBq
15	Evaporation et reprise par H <sub>2</sub> O	BAGH013	10h	20 min	1,43MBq
16	Préparation de la solution électrolytique	BAGH013	3j	15 min	1,43MBq



## ÉVALUATION PRÉVISIONNELLE DE DOSES COLLECTIVES ET INDIVIDUELLES POUR LA PURIFICATION DE <sup>237</sup>Np ET FABRICATION DE CIBLES (EXP 1502)

### HISTORIQUE D'ÉVOLUTION

N°	Rédigé		Vérfié		Approuvé	
	par	le	par	le	par	le
1	S. WURTH	30/03/2015	C. LE NAOUR	31/03/2015	S. WURTH	04/05/2015



## DOSSIER D'EXPERIENCE (utilisant des substances dangereuses)

*Cette page doit être affichée sur la porte d'accès aux salles d'expériences jusqu'à la clôture de celle-ci*

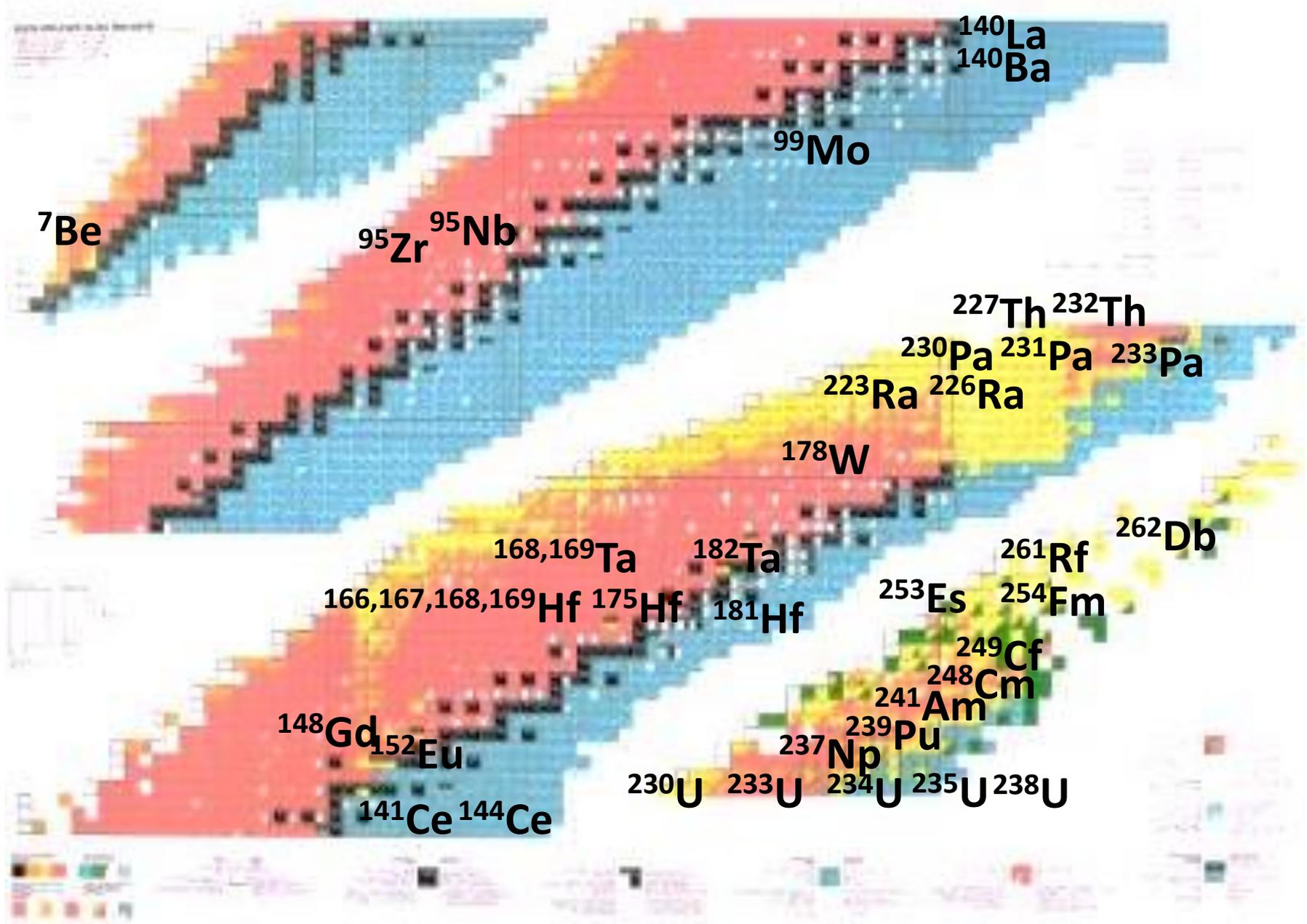
1/ PRESENTATION ET JUSTIFICATION SCIENTIFIQUE DE L'EXPERIENCE	
TITRE	REFERENCE EXPERIENCE
Purification de <sup>237</sup> Np et fabrication de cibles	<b>1502</b>
PROJET(S) ASSOCIE(S) – JUSTIFICATION SCIENTIFIQUE	
Collaboration n-TOF	

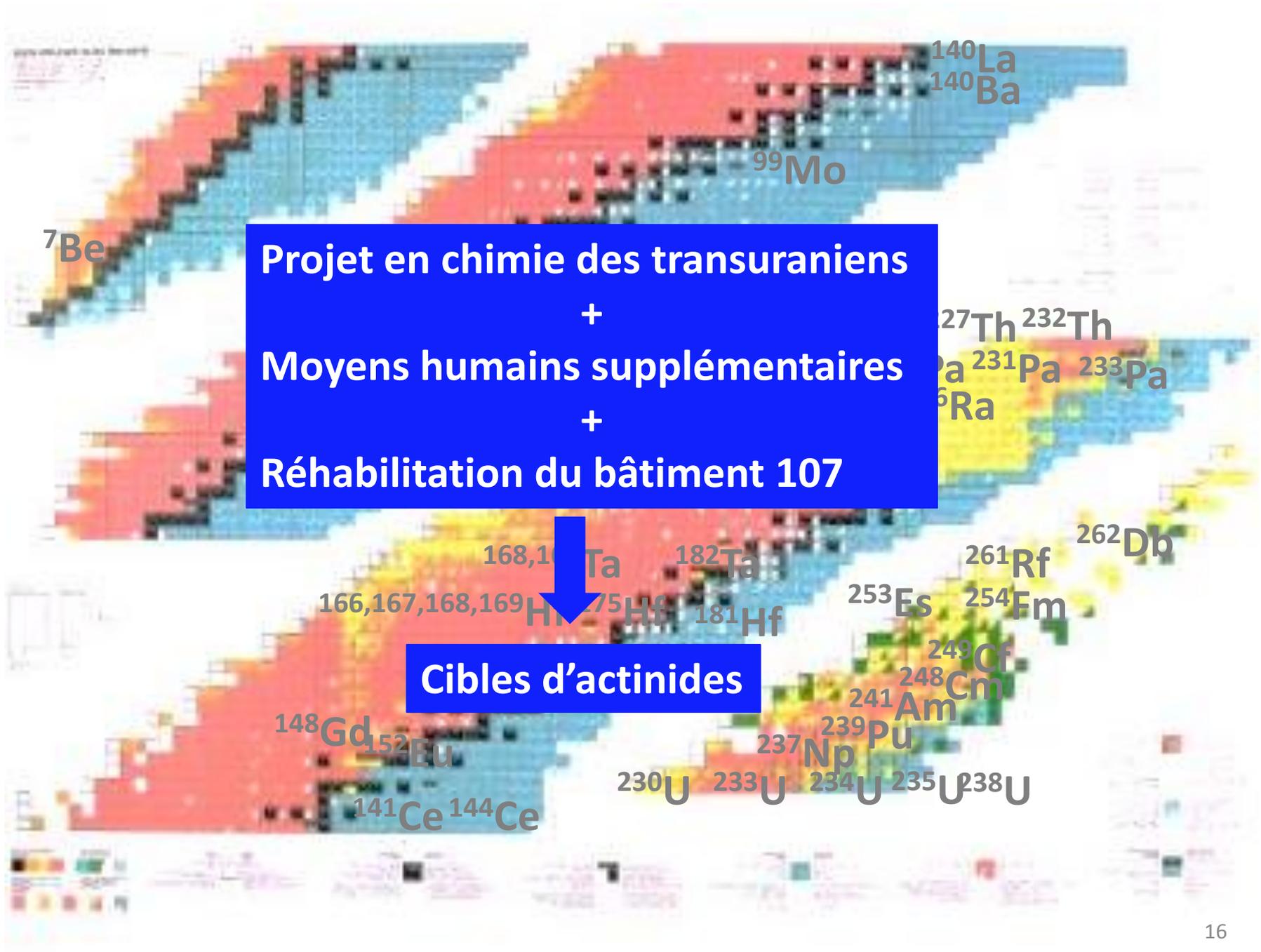
- ✚ Autorisation de détenir et d'utiliser des sources radioactives non scellées
  - Limitée dans le temps (mai 2020, renouvelable)
  - Limitée en radionucléides
  - Limitée en quantité de radionucléides



Isotope	Activité Totale autorisée (MBq)	Masse totale pouvant être détenue (mg)	Quantité maximale en BAG (mg)
$^{231}\text{Pa}$	4500	2500	1
$^{234}\text{U}$	300	1300	1420
$^{237}\text{Np}$	20	380	190
$^{239}\text{Pu}$	2000	870	1,9
$^{240}\text{Pu}$	8	0,95	0,52
$^{242}\text{Pu}$	2,5	17	31
$^{241}\text{Am}$	3000	24	0,04
$^{243}\text{Am}$	100	7	0,36
$^{248}\text{Cm}$	100	654	0,9

- ✚ L'IPNO n'a pas le statut de fournisseur





<sup>7</sup>Be

<sup>140</sup>La  
<sup>140</sup>Ba

<sup>99</sup>Mo

**Projet en chimie des transuraniens  
+  
Moyens humains supplémentaires  
+  
Réhabilitation du bâtiment 107**

<sup>27</sup>Th <sup>232</sup>Th  
<sup>231</sup>Pa <sup>233</sup>Pa  
<sup>226</sup>Ra

<sup>168,170</sup>Ta <sup>182</sup>Ta  
<sup>166,167,168,169</sup>Hf <sup>175</sup>Hf <sup>181</sup>Hf  
<sup>253</sup>Es <sup>254</sup>Fm

**Cibles d'actinides**

<sup>148</sup>Gd <sup>152</sup>Eu  
<sup>141</sup>Ce <sup>144</sup>Ce  
<sup>237</sup>Np <sup>239</sup>Pu  
<sup>230</sup>U <sup>233</sup>U <sup>234</sup>U <sup>235</sup>U <sup>238</sup>U