

Chimie des actinides pour la fabrication de couches minces

Claire Le Naour, Xavier Doligez, IPNO Groupe PACS

Résumé

L'étude des propriétés chimiques des actinides à l'IPNO a pour objectif la détermination de données thermodynamiques, structurales et cinétiques relatives à la formation de complexes actinides-ligands organiques. Ces données sont indispensables aux modèles de prédiction du comportement migratoire de ces éléments dans l'environnement, à la définition de procédés de remédiation de sols contaminés, de procédés de décontamination de populations contaminées. La mise en œuvre de ce type d'étude nécessite de disposer de solutions mères d'actinides dans le « bon » milieu et au « bon » degré d'oxydation, solutions qui ne sont pas commercialisées. Le savoir-faire dans la préparation de ces solutions et la connaissance des propriétés physico-chimiques des actinides (hydrolyse, complexation, comportement redox) sont essentielles à la fabrication de cibles minces d'isotopes d'actinides utilisées en physique : détermination de données nucléaires (sections efficaces de fission, distribution angulaire des fragments de fission), synthèse et étude spectroscopique d'éléments superlourds. Par ailleurs, en amont de la réalisation de ces cibles, le développement d'un protocole impliquant des homologues stables, de l'uranium ou du thorium, fait appel à de nombreux domaines de chimie et physico-chimie : études de spéciation en solution, électrochimie analytique, électrolyses, caractérisation de surface. [La fabrication de cibles d'actinides par électrodépôt sur support mince ne peut être dissociée ni des programmes de recherche fondamentale sur la chimie des actinides ni des études de R&D impliquant des homologues stables.](#)

1. Enjeux scientifiques

L'IN2P3 a beaucoup investi dans les développements techniques des accélérateurs et de l'instrumentation associée (augmentation des intensités de faisceau, spectromètres, systèmes de détection), comme par exemple le spectromètre S3 ou l'installation NFS (SPIRAL2 à GANIL) afin de réaliser des expériences de physique fondamentale. Parmi les thématiques de recherches portées par l'IN2P3, certaines ont un réel besoin de cibles d'actinides ou d'autres radionucléides. C'est notamment le cas pour l'ensemble de la physique des noyaux super-lourds et peut être encore plus pour l'ensemble de la thématique « données nucléaires » qui cherche à mesurer très précisément les sections efficaces d'interactions entre les neutrons et les différents actinides d'intérêt pour la physique des réacteurs. La réduction des incertitudes de ces mesures, poussée par la précision des calculs de réacteurs, appelle des cibles sur substrat de plus en plus mince. Quelle que soit l'expérience de physique, les cibles doivent répondre à des critères draconiens : une caractérisation précise (composition chimique et isotopique, masse, homogénéité), une excellente adhérence, une

stabilité sous faisceau (tenue mécanique sur support rotatif, résistance à l'irradiation). [Stodel2001, Jurado2010, Stodel2010]

La fabrication de telles cibles repose sur un ensemble de savoir et de savoir-faire en chimie des actinides qui s'est acquis, notamment dans le groupe Radiochimie de l'IPNO, à travers différents programmes scientifiques : synthèse et propriétés chimiques des premiers transactinides (Rf, Db, Sg), hydrolyse et complexation du protactinium, uranium en milieu liquide ionique, complexation des actinides trivalents. [Trubert1998, LeNaour2009, Cannes2013, Leguay2012] La caractérisation des dépôts quant à elle, nécessite des compétences en spectrométrie alpha et gamma, en imagerie MEB, AFM, en spectroscopie RAMAN, en diffraction des rayons X... pour les dépôts faiblement radioactifs comme l'uranium ou le thorium. Ainsi cette activité de cible d'actinides pour des mesures de physique dépend étroitement d'études en chimie et radiochimie.

Aujourd'hui plusieurs facteurs placent cette activité dans une position délicate. Notons par exemple la manipulation des actinides en laboratoire qui est devenue aujourd'hui très contraignante du point de vue de la réglementation, ce qui a rendu les programmes scientifiques de chimie difficilement tenables. Notons aussi des moyens humains devenus sous-critiques en nombre autant pour la R&D, la chimie amont ou la fabrication des cibles que pour la caractérisation des dépôts. A l'heure actuelle, nous sommes revenus à une situation proche de celle observée 10 ans auparavant : nous produisons les cibles pour des besoins locaux et les chercheurs radiochimistes sont confrontés à une difficulté d'arbitrage entre les études de chimie à des finalités scientifiques de celles nécessaire à la production des cibles.

2. Projet

Le projet scientifique de l'IPNO est axé sur la chimie des actinides, en particulier, sur l'interaction entre les actinides à différents degrés d'oxydation et des ligands organiques d'intérêt environnemental ou biologique. La connaissance du comportement chimique de ces éléments dans des milieux complexes pourra trouver une application dans des études R&D sur la fabrication et la caractérisation des cibles radioactives pour la physique.

Le comportement chimique des actinides dans l'environnement (sites miniers, sites de stockage des déchets, sites contaminés) ainsi que dans les procédés de décorporation dépend de l'interaction de ces éléments avec des ligands présents dans les différents systèmes, qu'ils soient d'origine naturelle ou anthropique. En particulier, des interactions fortes avec des ligands organiques polyfonctionnels peuvent piéger l'élément ou au contraire induire sa migration dans l'environnement (cf Rapport de Mirella Del Nero sur la Chimie des radionucléides et métaux lourds dans l'environnement, CS IN2P3 Radiochimie 2016).

La mise en œuvre expérimentale du projet fait appel à des techniques de chimie « classique » (spectrophotométrie d'absorption UV-Vis, spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle, électrophorèse capillaire, voltammétries cyclique et hydrodynamique...) ainsi qu'à des techniques purement radiochimiques (méthodes de partage avec l'élément à l'échelle des ultra-traces, analyse par spectrométrie gamma ou alpha). L'analyse des variations de la grandeur accessible (absorbance, intensité de fluorescence, mobilité électrophorétique, intensité et potentiel de pics, coefficient de distribution) en fonction des paramètres de la chimie en solution, permet de déterminer la spéciation

des actinides dans les milieux considérés (formes chimiques, constantes de stabilité associées). De la même façon, les études de spéciation et des propriétés redox conduites dans les milieux d'électrolyse utilisés pour la fabrication des cibles permettront de mieux comprendre les mécanismes de dépôt et d'optimiser les rendements voire la qualité des dépôts lors des macro-électrolyses.

C'est en renforçant l'expertise scientifique de l'IPNO en chimie des actinides que pourrait se développer une activité R&D conséquente dédiée à la fabrication de cibles, sous réserve de moyens humains suffisants. En effet, aujourd'hui, les moyens mis en œuvre permettent la réalisation de cibles minces de qualité parfois très moyenne (adhérence, homogénéité) essentiellement pour des projets dans lesquels l'IPNO est impliqué.

3. Genèse et calendrier

La réalisation des premières cibles d'actinides sur support fin (Al 2 µm) par deux radiochimistes de l'IPNO remonte à 2002 : suite à la défection de leurs collègues russes, les physiciens impliqués dans les mesures de sections efficaces de fission induite par neutrons sur l'installation n-TOF, notamment Laurent Tassan-Got, ont fait appel à Didier Trubert et Claire Le Naour, alors engagés dans une étude fondamentale sur la chimie du protactinium après l'abandon de la thématique sur la chimie des transactinides à l'IPNO. Après 2 mois de développement (2 chercheurs à plein temps), des dépôts « corrects » de thorium et d'uranium (300 µg/cm² sur un disque de 8 cm de diamètre) ont été obtenus. Par suite, des cibles de ²³²Th, ^{233,234,235,238}U et ²³⁷Np ont été réalisées, certains isotopes ayant nécessité la mise en œuvre de protocoles de dissolution et de séparations chimique et radiochimique en zone contrôlée. A ce jour, l'IPNO est le seul laboratoire à disposer d'une cible de ²³⁸U (obtenu par séparation isotopique) sur Al 2µm. [Ferrant2005, Tarrío2014, Leong2013]

Devant les difficultés de ses collègues physiciens à s'approvisionner en cibles d'actinides et autres radionucléides, Charles-Olivier Bacri s'est lancé en 2005 dans un projet très ambitieux : construire un laboratoire national de fabrication et de caractérisation de cibles radioactives (couches minces). [Bacri,2010, CS IPNO 2008, CS IN2P3-DNPP 2007] Après une enquête approfondie sur les besoins de la communauté, les fournisseurs éventuels d'isotopes, les collaborations possibles, le choix de la localisation, C.O. Bacri a présenté le projet CACAO (Chimie des Actinides et Cibles radioActives à Orsay), devant différents CS en le déclinant selon 3 composantes : fourniture de la matière, fabrication des couches minces, caractérisation. Aucun autre laboratoire français sachant réaliser des dépôts minces d'éléments radioactifs sur un support mince n'a pu être identifié (CS commun IN2P3/DNPP 2007). Mais **le rôle essentiel de la radiochimie dans le processus de fabrication des cibles n'a jamais été pris en compte** (les opérations de dissolution à reflux des oxydes réfractaires, les séparations chimiques et radiochimiques avec suivi analytique ne peuvent pas être réalisées dans CACAO).

Extrait du rapport de C.O. Bacri sur l'état d'avancement du projet CACAO pour la fabrication de cibles radioactives (Conseil scientifique de l'IPNO, 20 novembre 2008) : *Trois étapes principales sont nécessaires pour obtenir une cible radioactive. Elles constituent les trois fonctions du futur laboratoire CACAO : la fourniture en isotope, la fabrication de la cible et sa caractérisation.*

L'installation CACAO a été inaugurée le 12 juillet 2013. Cette installation a permis la réalisation de quelques cibles listées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Cibles CACAO

Isotope	Pu-239	U-238	Pu-239*	Np-237*	U-235	U-235
Thickness	100 µg	450 µg/cm ²	4 µg/cm ²	100 µg/cm ²	150 µg/cm ²	70 µg/cm ²
Substrat	Coupelle Al	Ti (50 µm)	Ti (100 µm)	Al (0,7 µm)	Al (0,8 µm)	Al (0,7 µm)
Surface	0,5 cm ²	2 * 9,6 cm ²	2 cm ²	50 cm ²	30 cm ²	50 cm ²
Traitement thermique	200 °C plaque chauffante	5h/500 °C four	500 °C plaque chauffante	-	-	-
Nombre de cibles	1	40	15	2	2	2
Utilisateur	CEA-DAM	CEA-DAM	CEA-DAM	n-Tof (IPNO)	n-Tof (Manchester)	n-Tof (IPNO)

*purifications radiochimiques en amont dans les laboratoires de radiochimie de l'IPNO

En raison de problèmes d'infrastructure et de matériel ainsi que de problèmes humains ayant entraîné le départ de 3 membres de CACAO sur 4, l'installation a été s'arrêtée en 2016. Le transfert du matériel et le démantèlement de l'installation sont prévus pour 2017, après la réhabilitation des laboratoires en zone contrôlée et surveillée du bâtiment 107 (Radiochimie).

4. Ressources et moyens

Au plus fort, CACAO mobilisait un chercheur, deux ingénieurs d'étude et un assistant ingénieur à temps plein. Il fallait ajouter à ce personnel, le support d'un chercheur du groupe PACS de l'IPNO pour toutes les études de séparation/purification et formation pour la préparation des cibles ainsi que le groupe « couche mince stable » du laboratoire.

Aujourd'hui, seul l'assistant ingénieur est encore présent (à 75% de son temps) pour la réalisation de certaines cibles, mais va bientôt rejoindre de groupe Cibles et Sources d'ions sur l'installation ALTO. L'ensemble des tâches restantes est assuré par Sylvie Delpech, Céline Cannes, et Claire Le Naour pour la partie R&D et chimie amont, Sylvie Delpech pour la partie administrative et Laurent Tassan-Got (retraité depuis mai 2016) pour la caractérisation par spectrométrie alpha.

En ce qui concerne la chimie des actinides en solution (autres que U et Th), sur l'équipe composée de 3 chercheurs et 1 IE dans les années 90, il ne reste qu'un chercheur. Sans un renfort d'au moins un chercheur d'ici quelques années, cette thématique de recherche va disparaître à l'IPNO.

L'investissement pour l'installation et l'équipement de CACAO a été de l'ordre de 500 k€ (IN2P3, CEA, Université Paris-Sud). Le laboratoire devait ensuite s'auto-financer sur ressources propres grâce aux cibles réalisées. A titre indicatif, la prestation correspondant à la fourniture de 15 cibles de 4 µg de ^{239}Pu purifié vis-à-vis de ^{241}Am , pour le CEA-DAM, a été chiffrée à 6800 € (HT).

Les besoins financiers pour fabriquer une cible sont extrêmement variables et dépendent du cahier des charges (et donc de l'expérience de physique en question). En toute rigueur, une étude en inactif avec des éléments chimiques homologues inactifs, ou avec Th et U, doit systématiquement être conduite avant de réaliser la cible d'intérêt (choix de la méthode, conception de la cellule, conditions de pré-traitement du substrat, d'électrolyse et de traitement thermique post-dépôt, test sous faisceau, caractérisation physico-chimique du dépôt). L'application du protocole établi aux actinides fait ensuite appel à des connaissances en chimie de ces éléments pour constituer la solution d'électrolyse (solubilisation du composé initial, purifications chimiques et radiochimiques, avec suivi par spectrométrie gamma ou alpha). Cartographie alpha et autoradiographie sont ensuite les principales techniques utilisées à l'IPNO pour caractériser les cibles d'actinides. La recherche fondamentale en amont de la fabrication des cibles est financée principalement grâce à des réponses positives d'appels à projets (NEEDS Environnement, Ressources, Systèmes), à des contrats « alimentaires » avec des partenaires industriels (ex. EDF) et dans une moindre mesure, des AP IN2P3. Par exemple le projet NEEDS-MELAC (IPNO/ICSM ; 18 k€ en 2016) a pour objectifs la détermination du mécanisme d'électrodépôt de Ce(III,IV) et U(IV,VI) en milieu isobutanol et la caractérisation des dépôts issus de macroélectrolyses, avec une attention particulière sur l'impact de la température sur la morphologie et la composition du dépôt.

La poursuite des activités « cibles minces d'actinides » au sein des groupes de recherche de l'IPNO (Radiochimie et PACS) n'est envisageable que dans le cadre d'une intégration dans des programmes scientifiques de chimie des actinides et nécessite des équipements supplémentaires, en particulier, une boîte à gants avec verre au plomb, un nouveau détecteur Germanium HP avec recycleur d'azote et une nouvelle chaîne de spectrométrie alpha.

Pour assurer le programme scientifique sur la chimie des actinides ET la production des cibles, une équipe constituée au minimum de 3 chercheurs assistés d'un ingénieur de recherche et d'un technicien est indispensable.

Extrait du rapport de C.O Bacri « CACAO : Chimie des Actinides et Cibles radioActives à Orsay) pour le Conseil Scientifique commun IN2P3 – Département PNPP des 3-4 décembre 2007

Les techniques de radiochimie nécessaires sont maîtrisées par le groupe de radiochimie, y compris pour réaliser des dépôts sur de grandes surfaces (les cibles réalisées avaient des dimensions d'un disque de 8 cm de diamètre). Le service des cibles stables permet quant à lui de réaliser des couches minces stables, pouvant servir de support. Il faut cependant remarquer que le groupe de radiochimie possède ses activités propres de recherche et ne peut en aucune manière fabriquer des cibles radioactives de manière régulière. De plus, actuellement, ce savoir-faire repose entièrement sur une seule personne.

C'est toujours le cas aujourd'hui.

5. Réalisations techniques

Le bâtiment qui abrite les laboratoires en zones surveillée et contrôlée doit être réhabilité (extraction, chauffage, étanchéité). Deux boîtes à gants double doivent être démantelées pour permettre l'installation des boîtes à gants « CACAO » dédiées à la fabrication et à la caractérisation alpha des cibles.

L'acquisition d'une boîte à gants avec verre au plomb est impérative afin de permettre la réalisation des séparations radiochimiques nécessaires à la préparation des solutions mères d'actinides, que ce soit dans le cadre du programme sur la chimie ou dans celui de la fabrication des cibles.

Par ailleurs, le programme de recherche en chimie des actinides, et plus particulièrement l'étude de leur propriétés redox nécessite d'équiper une boîte à gants existante de différents types de traversées de paroi étanches (connexions électriques, passage de fluides, fibre optique).

Dans un avenir proche, la réalisation de différents types de cibles est envisagée : ^{237}Np sur Al, ^{240}Pu sur C et plusieurs cibles de ^{231}Pa sur Al.

SWOT

Force

- Expertise en chimie des actinides à l'IPNO, bâtiment avec laboratoires en zones surveillée et contrôlée, autorisation ASN pour la détention et manipulation d'une grande variété d'isotopes radioactifs
- Savoir-faire de manipulation actinides transposables aux autres radionucléides (techniques de purification et d'analyse similaires)
- Cibles pour la physique nucléaire indissociables de la radiochimie

Faiblesse

- Moyens humains : largement sous-critiques
- Infrastructure à rénover
- Absence de filière d'évacuation de certains déchets qui bloquent des projets (Ex : impossible d'importer du ^{231}Pa car les déchets générés ne sont pas repris par l'ANDRA)

Opportunité

- Fabrication de de cibles pour la physique comme support à un programme scientifique de chimie des actinides

Menace

- Perte de savoir-faire en radiochimie à l'IPNO qui conduirait à l'arrêt complet de la fabrication des cibles (autres que $^{235,238}\text{U}$ et ^{232}Th) d'ici une dizaine d'années

Références

- Bacri2010 : *CACAO: A project for a laboratory for the production and characterization of thin radioactive layers*. C.O. Bacri et al., NIM A (2010) **613** 357-359
- Cannes2013 : *Specific interaction between uranium anionic complexes and the cations of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide based ionic liquids*. C. Cannes et al., Inorg. Chem. (2013) **52** 11218-11227
- Ferrant2005 : *Mesure de sections efficaces de fission induite par neutrons sur des actinides du cycle du thorium à n-TOF*. L. Ferrant, Thèse Université Paris XI, 2005
- Jurado2010 : *Radioactive target needs for nuclear physics and nuclear astrophysics*. B. Jurado et al., NIM A (2010) **613** 343-346
- Leguay2012: *New insights into formation of trivalent actinides complexes with DTPA*. S. Leguay et al., Inorg. Chem. (2012) **51** 12638-12679
- LeNaour2009 : *Speciation of protactinium (V) at tracer scale*. C. Le Naour et al., Radiochim. Acta (2009) **97** 361-366
- Tarrio2014: *Measurement of the angular distribution of fission fragments using a PPAC assembly at CERN n-TOF*. D. Tarrio et al., NIM A (2014) **743** 79-85
- Stodel2001 : *Production of superheavy elements at GANIL*. C. Stodel et al., Proceedings of TOURS 2000, 4 sept 2000, Tours, France, AIP Conference Proceedings 2001, 344-353
- Stodel2010 : *Targets for S3 at SPIRAL2*. C. Stodel et al. NIM A (2010) **613** 480-485
- Trubert1998 : *Comportement chimique de quelques atomes de rutherfordium (Rf, Z=104) et dubnium (Db, Z=105) produits à Orsay*. C. R. Acad. Sci. Paris (1998) t1, Série IIc, 643-649

ANNEXE

Etat de l'art sur la fabrication des cibles (ANR TACTIC, 2016)

Various methods of actinides target fabrication involving chemical, physicochemical physical or mechanical processes have been developed for different applications: metrology, analysis of environmental samples, synthesis of SHN, determination of nuclear data... But on one hand, none of these methods is applicable for all purposes, and on the other hand, the best deposition conditions with a given method may be different according to the couple element/substrate, and even for a given element, according to its oxidation state.

Some of methods will be briefly described, before presenting the state of the art of the method chosen for the TACTIC project.

Targets fabrication by painting is a simple experimental method allowing an actinide to be deposited on a large area up to a few mg/cm^2 [1]. However, this technique suffers from two main defects: the solubility of the actinide in the painting solution (mixture of organic solvent and lacquer) is limited and the homogeneity of the deposit, even with multi-layer deposition, does not fulfill the requirements for SHN synthesis (~20%). Inversely, high quality targets can be produced by vacuum evaporation or ion beam sputtering on various substrates [2-4]. One could notice that R. Grossmann et al. have prepared ^{231}Pa targets of small diameter (0.5-0.8 mm) on very thin substrates by electron beam evaporation [5]. The preparation of a few tenth of targets corresponding to a total amount of around 620 μg of ^{231}Pa , has led to the consumption of 153 mg protactinium oxide. The physical techniques are unfortunately not suitable for the preparation of rare isotope target because of their too low yield. A promising technique, still under development, is polymer-assisted deposition: a mixture of a water soluble polymer and the metallic ion is spin coated on silicon wafer and annealed, leading to highly uniform and homogenous deposit of metal oxide [6,7]. At the present time, the methods suffer from low yields.

Electrodeposition (ED) methods, due to the high deposition yield on large area and the possible improvement of targets quality, even if through trials and errors methods, should allow one to fulfill the requirements for SHN synthesis.

ED of actinides can be performed from aqueous solution, organic solvent, ionic liquid or molten salt. Whatever the electrolyte, the element is deposited on the negative polarized electrode (cathode), as a result of reduction or/and precipitation reactions. One must keep in mind that the actinide elements are too electropositive for deposition as metals from organic and aqueous media.

ED from aqueous solution is essentially used with trace amount of radionuclides: the rapid evolution of hydrogen at the cathode does not favor the production of adherent films. Although deposits of U, Np, Pu have already been obtained on various substrates (W, Mo, Graphite, liquid Cd) in molten salt, such experiments remain difficult to carry out [8]. Within the context of SHN synthesis, the chosen technique is therefore ED from organic medium, being either molecular solvent (molecular plating (MP)) or ionic liquid.

Molecular plating

MP is one of the most widely applied methods for production of thin layers: it allows the fabrication of deposit up to several hundred $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ on thin backings in one step with high efficiency. The term molecular plating was coined in 1962 by W. Parker and R. Falk who were searching for a single method for the preparation of thin films of actinides [9]. In the procedure for MP, a small volume of an aqueous solution of the element in diluted acid is mixed with an organic solvent. A potential (several hundred V) is applied between the anode and the backing (cathode).

ED can also be conducted at constant current [10]. The dissolved element accumulates onto the cathode under the form of hydroxide or hydrated oxide. The precipitation occurs because of the proton and water reduction at the cathode that leads to an increase in hydroxide ions in the vicinity of the cathode surface [11,12]. Under these conditions the solubility products of hydroxides is achieved and cations precipitate without change of oxidation state [13]. The absence of nitrate in the deposit was first established by N. Getoff et al. using IR spectroscopy [14], and recently confirmed by D. Liebe

^[15] and S. Sadi ^[16]. Moreover, the identification of Nd^{3+} and UO_2^{2+} by means of XPS and Raman spectroscopy, respectively, indicates that the metallic cation is not reduced at the cathode. Numerous experimental studies, devoted to the optimization of deposition yields or/and deposit quality according to the requirements for physics experiments, are described in the literature. A great variety of factors has been considered: composition of electrolyte, geometry and nature of electrodes, distance between electrodes, substrate pre-treatment, cell design, current density, voltage, electrolysis duration... Even if most of these parametric studies result in the definition of optimal conditions for a specific system that are not suitable for another one, each of them contains useful information for experimentalists ^[14,17,18].

Recently, a new approach has been proposed: the optimization should not be deduced from trials and errors method but rather from systematic studies with the aim at a better understanding of electrodeposition process, including substrate characterization and deposit drying. In that way, Vascon et al. have conducted a systematic study of electrodeposition of Nd on Ti, with different thickness (5-50 μm) and roughness. Electrolyses were performed at constant current in a two-electrodes cell with different electrolytes. The potential variations were related to Nd concentration, electrolyte resistance and substrate roughness. Deposits were characterized with surface analysis techniques such as AFM and SEM. Surface cracking were proved to occur on substrate with high roughness and with volatile electrolyte ^[1,19].

For the production of SHN, very thin substrates are going to be used (Al or Ti with thickness lower than 2 μm , C lower than 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). The extreme fragility of the substrate which in addition must be pinhole free, make difficult the preparation of high quality targets. Through the design of suitable cell (cell in material with very smooth surface, foil already mounted on the frame, gentle mixing) deposits of lanthanides and actinides have been obtained over an area of a few square centimeters ^[16,20-25]. At IPNO, targets of higher surfaces (Al disks of 8 cm in diameter and 2 μm in thickness) of ^{233}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{237}Np and ^{232}Th ($\sim 300 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) have been made and used on n-TOF facility at CERN ^[26].

Instead of thin metallic foils, molecular plating can also be performed by using carbon coated polyimide foils without deposit annealing ^[17]. But the stability of polyimide foil under ion irradiation is limited [27].

Electrodeposition from room temperature ionic liquids

Room temperature ionic liquids (RTILs) are salts with a melting point below 100°C. They are composed of bulky cations (N,N-dialkylimidazolium, N,N-dialkylpyrrolidinium, N-alkylpyridinium, tetraalkylammonium, tetraalkylphosphonium...) and organic or inorganic anions (halides, hexafluorophosphate, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([TFSI])...). RTILs are currently receiving a great deal of attention as novel media in various area of chemistry because of their specific properties that can be tuned by an appropriate choice of the cation and the anion. RTILs exhibit high chemical, thermal, electrochemical and radiolytic stability, low or negligible vapor pressure, non-flammability, ability to dissolve a wide range of organic and inorganic compounds and high conductivity.

These properties make RTILs attractive media for the reprocessing of spent nuclear fuels and radioactive waste treatment. During the last decade, some works have then been devoted to actinides and lanthanides

chemistry in these new media ^[28,29]. Moreover, at the present time, one of the attractive industrial uses of RTILs is the rare earth metals (RE: Sc, Y and lanthanides) recovery from technological waste by ED ^[30-32]. In particular, hydrophobic RTILs display interesting properties for studying electropositive elements such as lanthanides and actinides since their water content is low and their cathodic stability is very high. Therefore, the ED of metallic dysprosium ^[33-35], europium ^[36], lanthanum ^[37] and neodymium ^[38] could be achieved in hydrophobic phosphonium, ammonium or pyrrolidinium TFSI ionic liquids.

Some works have been focalized on the improvement of the lanthanides deposits. In room temperature ionic liquids, most of ED have been carried by applying a constant potential at the cathode. The nucleation and growth mechanism study by voltammetry and chronoamperometry and the morphology analysis by SEM/EDX have shown that the quality and the morphology of Dy in a

phosphonium IL could be improved by selecting the appropriate overpotential^[33]. Similarly, different morphologies for the Sm deposits in a deep eutectic IL have been reported depending on the applied potential of the cathode^[35]. However, the authors have demonstrated that an increase of the applied current resulted in poorly adhesive black deposit and a degradation of the electrolyte^[39]. Some works have also reported deposits obtained by constant current electrolysis in RTILs. The application of a current of -0.5 mA/cm² allowed the formation of a Dy deposit

Temperature is another key parameter to examine for improving the deposition processes in RTILs. Indeed, the hydrophobic ionic liquids are known to be viscous. By increasing the electrolyte temperature, the viscosity can be decreased and the mass transfer stimulated. For example, the ED have been carried out at 150°C for Nd^[38], 120°C for Dy^[33] and 70°C for Sm^[39]. In the case of La, it has been shown that for temperatures higher than 40°C, cracking and peeling have been observed. The best La ED has been carried out at ambient temperature^[37].

Speciation of the starting metallic compound is also a factor to take into account to optimize the ED. Indeed, the redox properties depend on both the solvation and the chemical form of the metallic species. By complexation with nitrate ions, the reduction of neodymium is shown to be favored and the ED of Nd could thus be achieved in an ammonium ionic liquid^[40]. Likewise, the deposition of cerium is reported to be more favorable in an ammonium ionic liquid than in aqueous solution because of different metallic environments^[41].

Concerning the ED of actinides in ionic liquids, the works have principally been devoted to uranium^[42-45]. The electrolysis have been carried out at constant potential, elevated temperatures, on gold, platinum, glassy carbon or stainless steel electrode and in imidazolium, pyrrolidinium and ammonium TFSI ionic liquids. Whatever the experimental conditions, the SEM/EDX analysis have shown that the deposit is composed of uranium(IV) with an overlayer of uranium(VI) oxide.

Recently, quantitative ED of Am has been achieved on stainless steel from a mixture of hydrophobic RTIL/isopropanol and in water miscible RTILs, but the physic-chemical characteristics of deposits have not been determined^[46].

Conclusion

Although and in spite of some parametric and systematic studies, the ED process involving molecular solvent as well as ionic liquid is still poorly understood. The process may occur through precipitation or/and reduction of the metallic ion and the obtained deposit is sometimes non uniform, not adherent and some cracks or even flaking can be observed. Moreover, each team has developed its own method rather empirically. In order to produce targets of actinides suitable for SHN synthesis, the knowledge of the mechanism of electro-precipitation and electro-reduction as well as the chemical and morphological changes due to annealing is necessary for optimizing the experimental procedures. The characterization of the substrate, of the electrolyte and of the initial chemical form of the species to be deposited is also a great importance, as already pointed out by some authors^[17,23,47,48]

In the case of uranium, (²³⁵U and ²³⁸U), the availability of the material allows the preparation of targets on Al or thin carbon foils by vacuum or thermal evaporation of UF₄ and magnetron sputtering of metallic U^[49-50]. Chemical and morphological changes in UF₄ targets, as well as material loss were observed upon heavy ion irradiation, whereas the duration of targets prepared from metallic uranium seems promising. Unfortunately, the use of this technique for actinides isotopes available in very small amount is not possible.

- [1] J.W. Behrens, Nucl. Instr. Meth. 200 (1982) 67-70
- [2] K.M. Glover, Nucl. Instr. Meth. A 236 (1985) 435-446
- [3] D. Kaji et al., Nucl. Instr. Meth. A 590 (2008) 198-203
- [4] J. Kiwnta, Nucl. Instr. Meth. 167 (1979) 65-70
- [5] R.Grossmann et al., Nucl. Instr. Meth. A 590 (2008) 122-125
- [6] Q.X. Jia et al., Nat. Mater., 3 (2004) 529-532
- [7] M.A. Garcia et al., Nucl. Instr. Meth. A 613 (2010) 396-400
- [8] W. Simka et al., Electrochim. Acta, 54 (2009) 5307-5319

- [9] W. Parker et al., Nucl. Instr. Meth. 16 (1962) 355-357
- [10] A. Vascon et al. Nucl. Instr. Meth. A 696 (2012) 180-191
- [11] P.G. Hansen, J. Inorg. Nucl. Chem., 12 (1959) 30-37
- [12] M.T. Crespo, Appl. Radiat. Isotopes, 70 (2012) 210-215
- [13] S.M. Kim et al., ORINS Report 48 (1965)
- [14] N. Getoff et al., Nucl. Instr. Meth. 46 (1967) 305-308
- [15] D. Liebe et al., Nucl. Instr. Meth. A 590 (2008) 145-150
- [16] S. Sadi et al., Nucl. Instr. Meth. A 655 (2011) 80-84
- [17] C. Ingelbrecht et al., Nucl. Instr. Meth. A 197 (1997) 34-38
- [18] Yu.V. Lobanov et al., Nucl. Instr. Meth. A 197 (1997) 26-29
- [19] A. Vascon et al., Nucl. Instr. Meth. A 714 (2013) 163-175
- [20] J. Runke et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 299 (2014) 1081-1084
- [21] J.P. Greene et al., Nucl. Instr. Meth. A 438 (1999) 119-123
- [22] J.P. Greene et al., Nucl. Instr. Meth. A 590 (2008) 131-133
- [23] K. Eberhardt et al., Nucl. Instr. Meth. A 521 (2004) 208-213
- [24] B. Lommel et al., Nucl. Instr. Meth. A 590 (2008) 141-144
- [25] R.A. Henderson, Nucl. Instr. Meth. A 655 (2011) 66-71
- [26] C. Paradela et al, Phys. Rev ; C 82 034601 (2010) & Phys. Rev. C 91 024602 (2015)
- [27] R. Neumann, Nucl. Instr. Meth. B 151 1999) 42-55
- [28] K. Takao et al, Inorg. Chem. 52 (2013) 3459
- [29] K. Binnemans et al., Chem Rev. 107 (2007) 2592-2614
- [30] F. Liu et al., J. Alloys and Compd. 654 (2016) 163-170
- [31] M. Matsumiya et al, Sep. Purif. Technol. 130 (2014) 91-101
- [32] M. Matsumiya et al, Int. J. Miner. Process. 126 (2014) 62-69
- [33] R. Kazama et al., Electrochim. Acta 113 (2013) 269-279
- [34] A. Kurachi et al., J. Appl. Electrochem. 42 (2012) 961-968
- [35] G. Suppan et al., J. Electrochem. Soc. 162 (2015) D382-D388
- [36] A.I. Bhatt et al., Inorg. Chem. 44 (2005) 4934-4940
- [37] S. Legeai et al., Electrochem. Commun. 10 (2008) 1661-1664
- [38] H. Kondo et al., Electrochim. Acta 66 (2012) 313-319
- [39] E. Gomez et al., J. Electroanal.Chem. 658 (2011) 18-24
- [40] N. Sasaya et al., Polyhedron 85 (2015) 888-893
- [41] D.W. Hatchett et al., Electrochim. Acta 89 (2013) 144-151
- [42] J.W. Freiderich et al., Electrochim. Acta 115 (2014) 630-638
- [43] W.J. Pemberton et al., Electrochim. Acta 93 (2013) 264-271
- [44] Ch. Jagadeeswara Rao et al., J. Nucl. Mater. 408 (2011) 25-29
- [45] Y. Ohashi et al., J. Nucl. Mater. 464 (2015) 119-127
- [46] R.H. Sankhe et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 303 (2015) 647-653
- [47] W. Parket et al., Nucl. Instr. Meth. 26 (1964) 55-60
- [48] N. Getoff et al., Nucl. Instr. Meth. 70 (1969) 352-354
- [49] P.R. Watson et al., Nucl. Instr. Meth. B 226 (2004) 543-548
- [50] B. Kindler et al., Nucl. Instr. Meth. A 590 (2008) 126-130