

Mécanismes d'électrodépôt d'actinides pour l'optimisation de cibles utilisées pour la détermination de données nucléaires « MELAC »

IPNO : C. Le Naour, C. Cannes, S. Delpech, N. Barré, V. Zinovyeva

ICSM : N. Clavier, J. Lautru

Besoin de cibles d'actinides et autres radionucléides dans différents domaines de physique

- Données nucléaires (IPNO, CENBG, GANIL)**

Mesures de sections efficaces de réactions induites par neutrons et détermination de la distribution angulaire des fragments de fission.

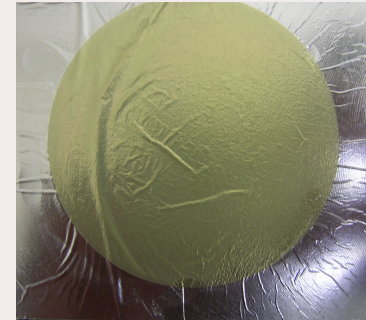
Besoin de cibles minces ($300 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'An), de grande surface (diamètre 8 cm) sur Al ($\leq 2 \mu\text{m}$)

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

- Synthèse et étude d'éléments superlourds (GANIL)**

Besoin de cibles de :

	^{238}U	→	pour Z = 108 ; 110 ; 112
^{248}Cm ; ^{243}Am ; $^{242,244}\text{Pu}$		→	pour Z = 113



- Astrophysique et structure du noyau**

Autres radionucléides d'intérêt :

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

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



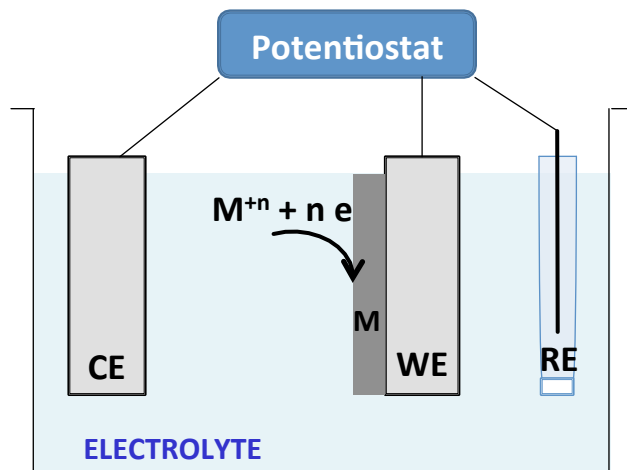
IPNO : Fabrication de cibles par électrodépôt

Montage à 3 électrodes :

WE : électrode de travail (substrat)

CE : contre-électrode

RE : électrode de référence



1) Electroréduction

Un courant à WE ou ΔE ($E_{WE} - E_{RE}$) est imposé pour **réduire M^{+n} en métal M**.

La réduction peut être suivie d'une ou plusieurs réactions chimiques.

→ Dépôt du métal ou d'oxyde ou d'hydroxyde à la surface du substrat.



Actinides : éléments très électropositifs.

E réduction de l'eau > E réduction An

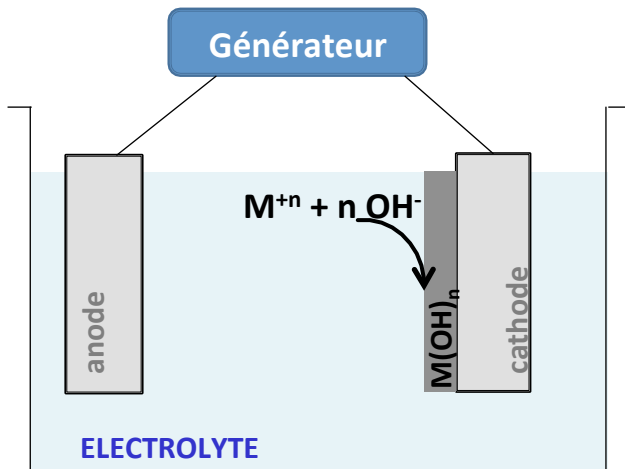
→ **Impossible de réduire An à l'état métallique en solution aqueuse**



Il faut envisager des solvants ayant un plus grand domaine d'électroactivité (notamment en réduction)

Ex : **les liquides ioniques**

Montage à 2 électrodes :
cathode (substrat) / anode



2) Electroprécipitation

Un courant à la cathode ou $\Delta E (E_c - E_a)$ est imposé pour **réduire l'eau en OH^{-}** .

Les cations **M^{+n} réagissent avec** les ions **OH^{-}** pour former des hydroxydes $M(OH)_n$.

→ Dépôt d'hydroxyde métallique par précipitation à la surface du substrat.

Electrolyte : solution aqueuse et solvants organiques en présence d'eau.

Actinide doit être sous **forme cationique**.

OBJECTIF

Etude des mécanismes d'électrodépôt pour optimiser la qualité des cibles (homogénéité, adhérence)

- **Solution d'électrolyse :**

Choix du milieu : solvant, électrolyte support

Spéciation de l'élément à déposer dans le milieu : degré d'oxydation et forme chimique

- **Conditions d'électrolyse :**

Montage à 2 ou 3 électrodes

Mode potentiostatique (choix du potentiel) ou galvanostatique (choix du courant)

Durée d'électrolyse

- **Substrat :**

Nature ; épaisseur ; prétraitement

- **Traitement thermique :**

Rampe de température, durée du traitement, atmosphère

Vérifier la stabilité du substrat au traitement thermique

I. Electrodpôt de cérium en milieu alcoolique

Cérium : lanthanide dont certaines propriétés redox sont similaires à celles du plutonium

Milieu : isobutanol (2-méthylpropan-1-ol) + HNO₃

Substrat : Al

Procédé de dépôt : électroprécipitation

II. Spéciation et propriétés redox du cérium en milieu liquide ionique

Solvant : 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

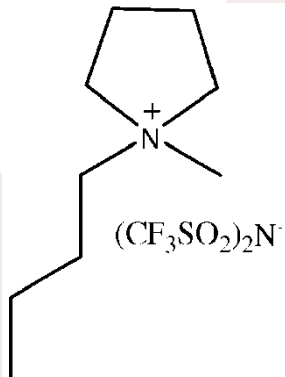
Substrat : C et Pt

Procédé de dépôt envisagé : électroréduction

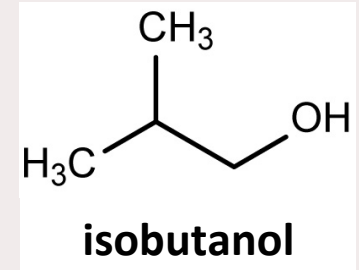
III. Effet d'un traitement

Chimique sur un substrat en Al

Thermique sur un dépôt d'uranium

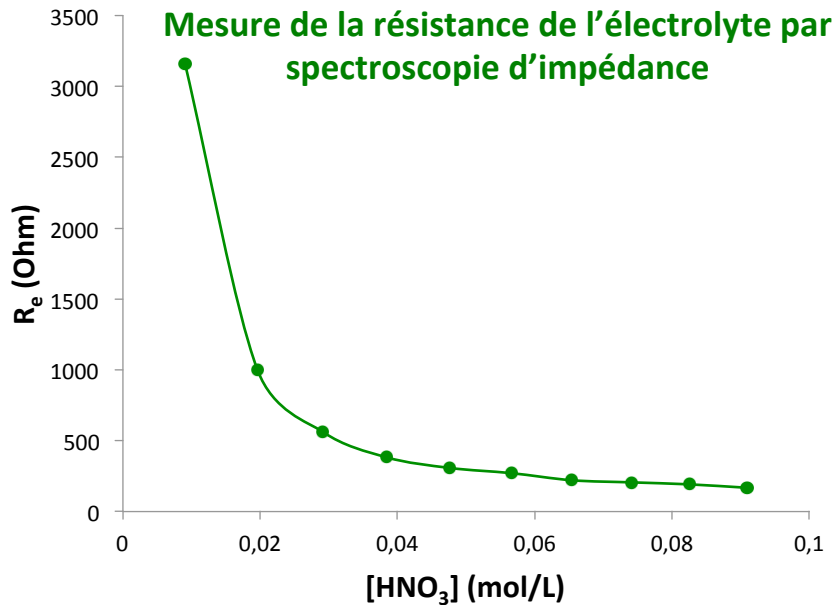


[BuMePyr][TFSI]
1-butyl-1-méthylpyrrolidinium
bis(trifluorométhylsulfonylimide)

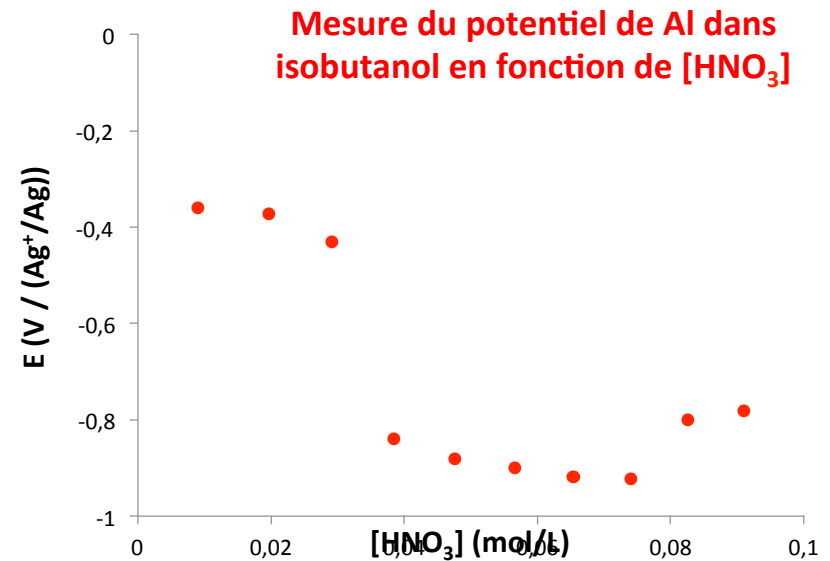


I. ELECTRODEPOT DE CERIUM DANS L'ISOBUTANOL

Pour fabriquer les cibles d'Ans, les solutions sont généralement préparées par dissolution d'un composé nitrate dans un très faible volume de HNO_3 auquel est ajouté le solvant. L'isobutanol étant très peu conducteur, l'addition de HNO_3 augmente la conductivité du milieu.



R_e (inversement proportionnel à la conductivité) diminue quand [HNO₃] augmente



Al corrodé quand [HNO₃] > 0.04 M

I. TESTS DE DÉPÔTS DE CERIUM DANS L'ISOBUTANOL

Milieu : isobutanol + HNO_3

D'après spectroscopie UV-visible, les solutions de Ce(IV) ne sont pas stables dans isobutanol + HNO_3 .

→ Complexe de cérium : $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3$

cathode : Al (0.3 mm d'épaisseur) / anode : Pt

N° test	I imposée	E imposée	durée	[Ce] en M	[HNO_3] en M
D1	1 mA		1 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$
D2	2 mA		1 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$
D3	5 mA		1 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$
D4	10 mA		1 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$
D5	5 mA		2 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$
D6	5 mA		3 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$
D7		100 V	1 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$
D8		250 V	1 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$
D9		400 V	1 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$
D10		600 V	1 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$
D11		1000 V	1 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$
D12		400 V	1 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$
D13		600 V	1 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$
D14	5 mA		1 h	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$
D15	5 mA		1 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$
D16	5 mA		1 h	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-2}$

I (1 ou 2 mA) ou E faible (100 V) :
dépôts fins ;
observation du laminage de Al

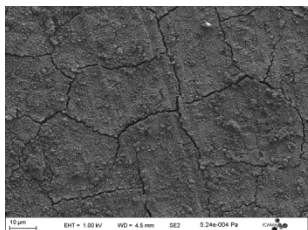
I (10 mA) ou E grand (1000 V) :
échauffement de la solution ;
risque de trop concentrer les réactifs

I = 5 mA ou E = 250 à 600 V
[HNO_3] < 0.04 M

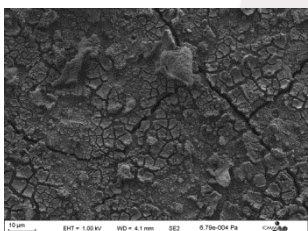
Pas de dépôt

I. TESTS DE DÉPÔTS DE CERIUM DANS L'ISOBUTANOL

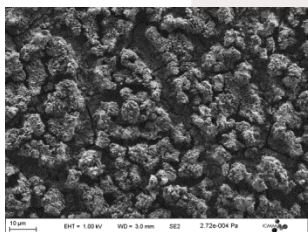
Mode galvanostatique



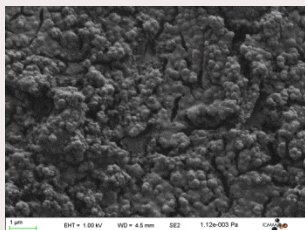
Ce $8.2 \cdot 10^{-5}$ M + HNO₃ $8.2 \cdot 10^{-3}$ M ; 5 mA ; 18 C



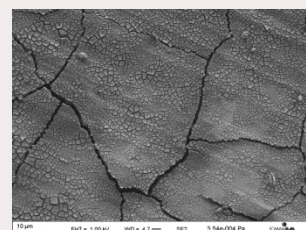
Ce $8.2 \cdot 10^{-5}$ M + HNO₃ $8.2 \cdot 10^{-3}$ M ; 5 mA ; 36 C



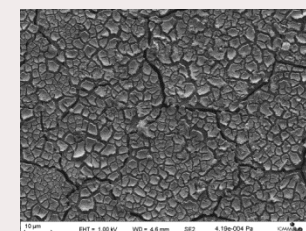
Ce $3.3 \cdot 10^{-4}$ M + HNO₃ $8.2 \cdot 10^{-3}$ M ; 5 mA ; 18 C



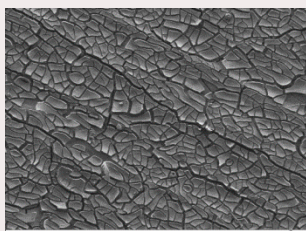
Mode potentiostatique



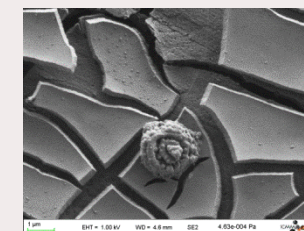
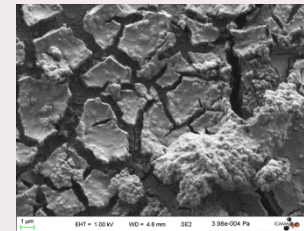
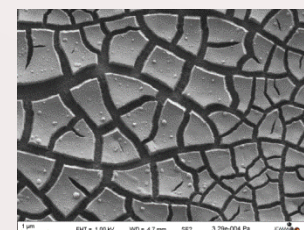
Ce $8.2 \cdot 10^{-5}$ M + HNO₃ $8.2 \cdot 10^{-3}$ M ; 250 V ; 18 C



Ce $8.2 \cdot 10^{-5}$ M + HNO₃ $8.2 \cdot 10^{-3}$ M ; 400 V ; 18 C



Ce $8.2 \cdot 10^{-5}$ M + HNO₃ $8.2 \cdot 10^{-3}$ M ; 1000 V ; 18 C



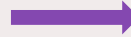
Formation d'agrégats favorisée
si t d'électrolyse plus long
ou si [Ce] plus grande

Observation de plaques (plus craquelées à E élevé).
Dépôt plus homogène à E imposé. Mécanisme de nucléation
différent en mode galvano- ou potentiostatique.

II. CERIUM EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE

Les liquides ioniques :

- ❖ Sels fondus à température ambiante constitués de cations organiques et d'anions organiques ou inorganiques
- ❖ Bonne stabilité chimique, électrochimique, thermique, radiolytique, faible pression de vapeur, grande conductivité électrique et non-inflammable.



- ❖ Etude de systèmes inaccessibles dans d'autres milieux
- ❖ Réduction d'éléments électropositifs

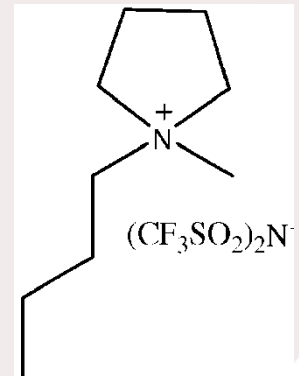
Les liquides ioniques (LIs) : anhydres mais hygroscopiques. Ils peuvent donc absorber de grandes quantités d'eau.

Pour fabriquer les cibles d'Ans, les solutions sont généralement préparées par dissolution d'un composé nitrate dans un très faible volume de HNO₃ auquel est ajouté le solvant.

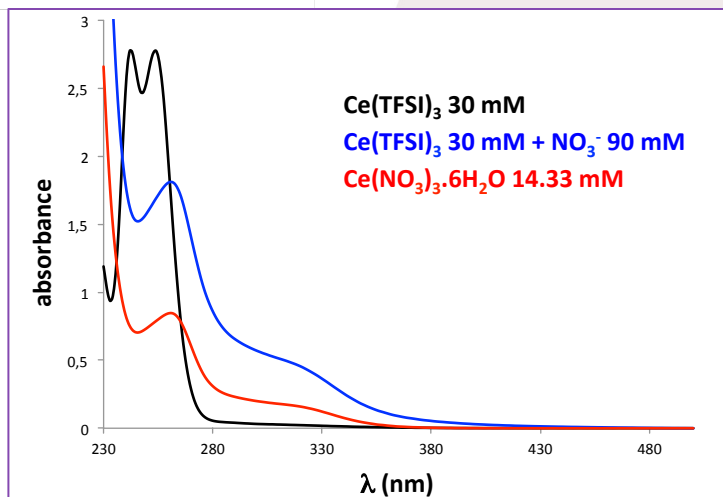


Spéciation et propriétés redox du cérium dans les LIs pour définir des conditions opératoires de dépôt.
Influence de l'eau et des ions nitrate

[BuMePyr][TFSI]
1-butyl-1-méthylpyrrolidinium
bis(trifluorométhylsulfonylimide)



II. SPECIATION ET PROPRIETES REDOX DE Ce DANS LES LIS



En présence d'eau et de NO₃⁻, formation de complexes Ce(NO₃)_x(H₂O)_y^(3-x)

Ce(TFSI)₃ :

Sur C : pas de réduction observée

Sur Pt: pic cathodique large vers -1.95 V

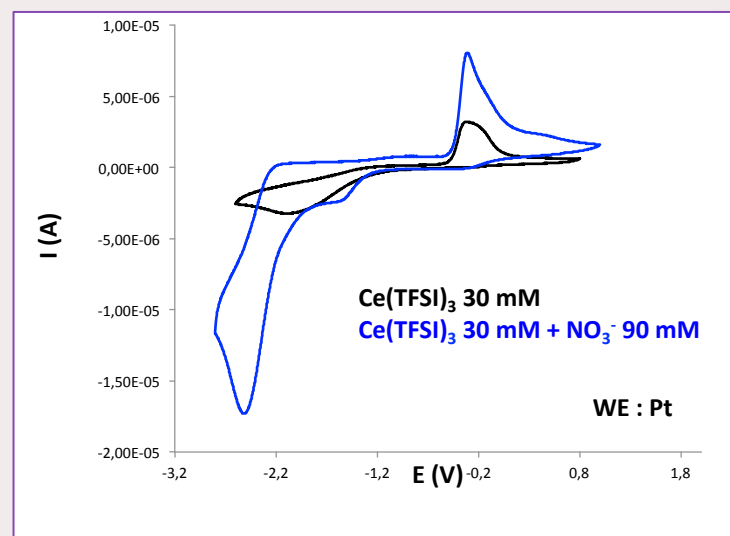
(certainement réduction de complexes Ce(TFSI)_x(H₂O)_y^(3-x))

Ce(NO₃)_x(H₂O)_y^(3-x) :

Sur C : pas de réduction observée

Sur Pt: pic cathodique large vers -2.5 V

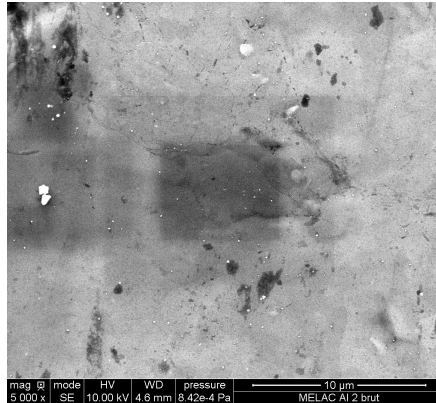
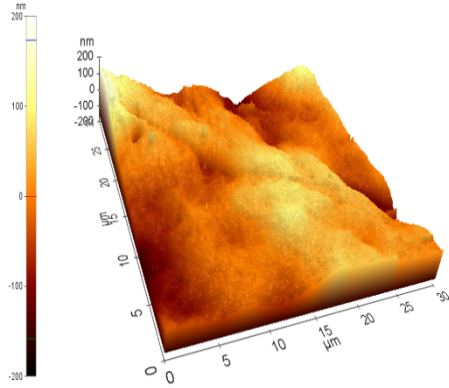
Importance du substrat



Pic anodique large observé sur Pt pour les complexes de cérium. Ce pic englobe au moins un pic de redissolution d'un dépôt.

III. TRAITEMENT CHIMIQUE DES SUBSTRATS ALUMINIUM

Feuille d'épaisseur 2 μm

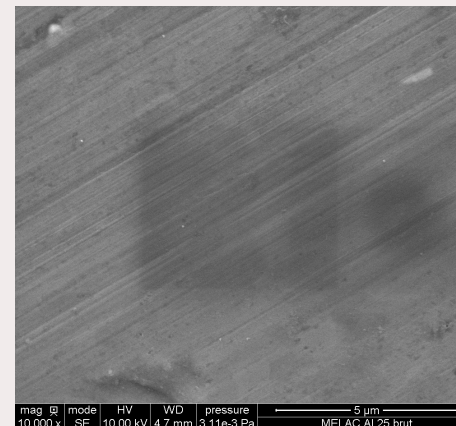
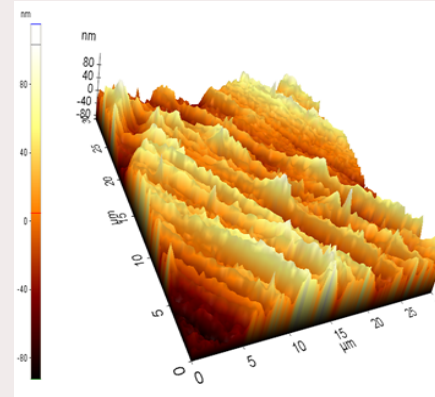


Pas de porosité apparente

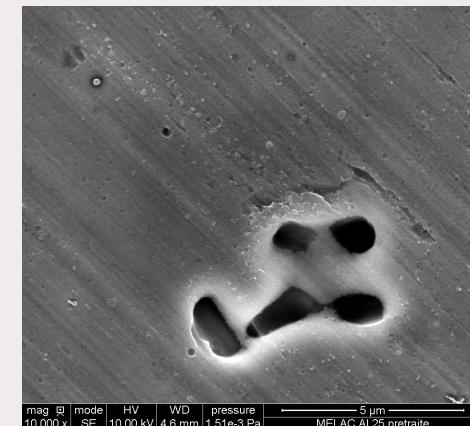
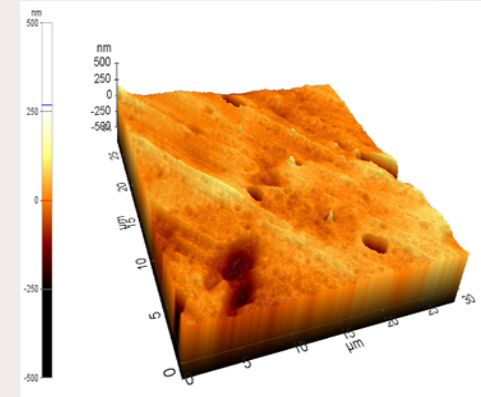
Forte contamination en carbone

Feuille d'épaisseur 25 μm

Sans prétraitement



Avec prétraitement

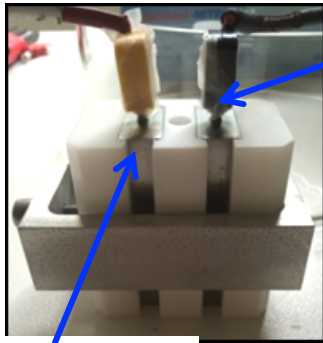


Prétraitement chimique :

diminution de la rugosité, formation de pores ou agrandissement de pores initialement présents

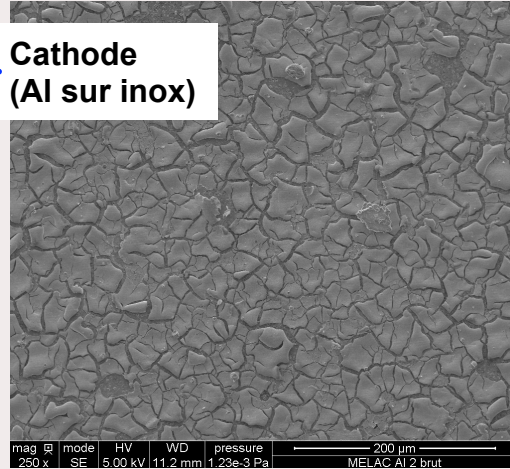
III. TRAITEMENT THERMIQUE DES DEPOTS D'URANIUM

**U(VI) en milieu isobutanol
600 V pendant 20 min
Al 25 µm prétraité ; Séchage sous lampe IR**

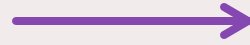


**Anode
(Pt sur inox)**

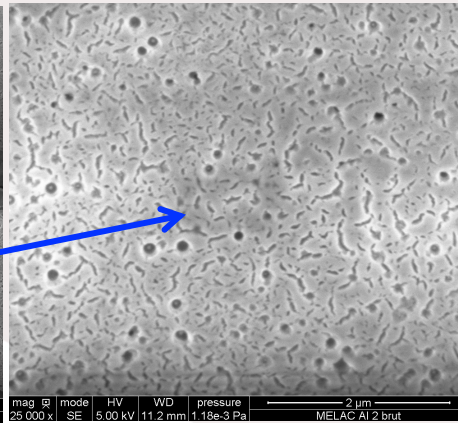
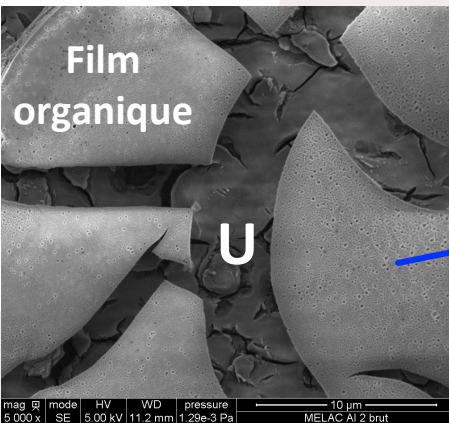
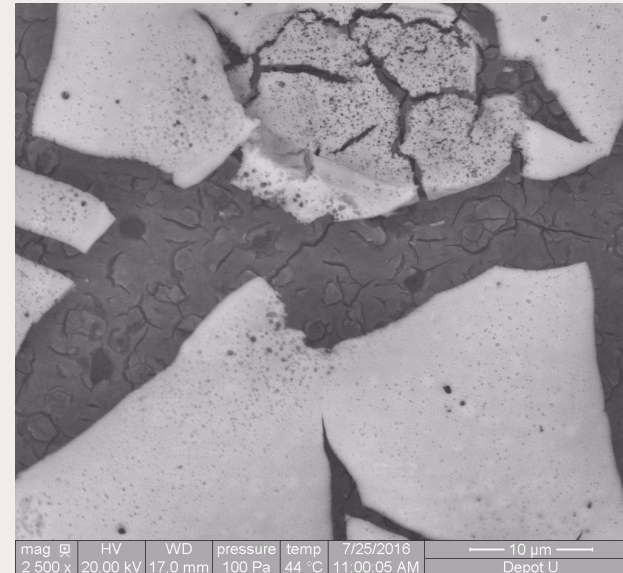
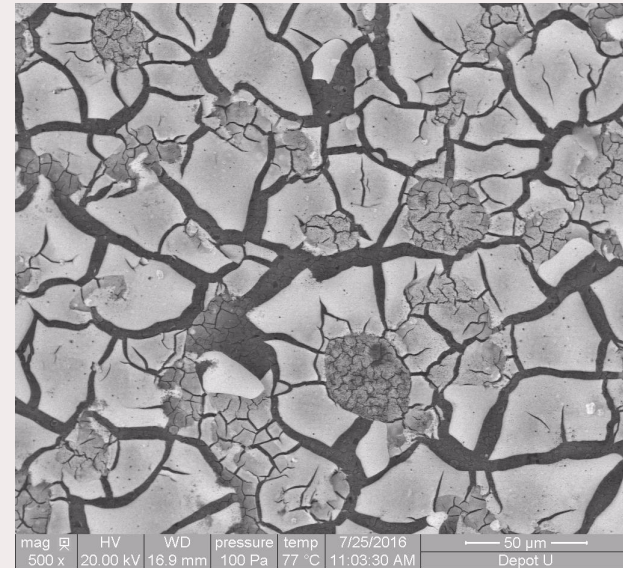
**Cathode
(Al sur inox)**



**Traitement
thermique**



**10°C/min de
50 à 600°C**



CONCLUSIONS

❖ Dépôts de cérium dans isobutanol sur Al

Ajout de HNO_3 : nécessaire pour augmenter la conductivité du milieu.

Mais si $[\text{HNO}_3] > 0.04 \text{ M}$: néfaste pour le dépôt.

Morphologie différente des dépôts en mode galvano- et potentiostatique.

❖ Dépôts de cérium dans les liquides ioniques

Ce : complexé par NO_3^- dans le LI [BuMePyr][TFSI].

Ce(III) : réduit sur électrode de Pt.

Observation d'un pic de redissolution anodique → Formation d'un dépôt

❖ Dépôts d'uranium dans isobutanol sur Al

Dépôt par électroprécipitation sur Al (25 μm d'épaisseur) à 600 V pendant 20 min..

Problème d'homogénéité des dépôts.

Traitement thermique : écaillage des zones claires et fissuration des zones sombres.

❖ **Dépôts de cérium dans isobutanol sur Al**

Définir les mécanismes de nucléation.

Influence d'un traitement thermique sur la qualité des dépôts.

Autre matériau de substrat : C

❖ **Dépôts de cérium dans les liquides ioniques**

Déterminer les mécanismes de réduction de complexes de Ce.

Réaliser des dépôts par électroréduction et électroprécipitation.

Autre matériau de substrat : Al

❖ **Dépôts d'uranium dans isobutanol sur Al**

Déterminer les mécanismes de réduction de complexes de nitrate d'uranium.

Réaliser des dépôts par électroprécipitation et électroréduction dans isobutanol et dans le LI à partir de complexes d'U(IV) et U(VI).

Influence d'un traitement thermique sur la qualité des dépôts.



Travail nécessitant un doctorant ou post-doctorant