



HAL
open science

Étude du comportement de l'uranium et de l'iode dans le mélange de fluorures fondus LiF-ThF à 650 °C

Gabriela Durán-Klie

► **To cite this version:**

Gabriela Durán-Klie. Étude du comportement de l'uranium et de l'iode dans le mélange de fluorures fondus LiF-ThF à 650 °C. Radiochimie. Université Paris-Saclay, 2017. Français. NNT : 2017SACLS268 . tel-01620474

HAL Id: tel-01620474

<https://theses.hal.science/tel-01620474>

Submitted on 20 Oct 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Étude du comportement de l'Uranium et de l'Iode dans le mélange de fluorures fondus LiF-ThF₄ à 650 °C

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à l'Université
Paris Sud au sein de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay

École doctorale n°576. Particules, Hadrons, Énergie et Noyau :
Instrumentation, Image, Cosmos et Simulation (PHENIICS)
Spécialité de doctorat: Aval du cycle nucléaire,
radioprotection et radiochimie

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 25 septembre 2017, par

Gabriela DURÁN-KLIE

Composition du Jury :

Mr. Sylvain FRANGER Professeur, Université Paris-Sud (– ICMMO)	Président
Mme. Yolanda CASTRILLEJO Professeur, Université de Valladolid (– Dpto. Química Analítica)	Rapporteur
Mr. David LAMBERTIN Ingénieur de recherche, CEA Marcoule (–DEN/SEAD/LCBC)	Rapporteur
Mr. Daniel HEUER Directeur de Recherche, LPSC (– CNRS)	Examineur
Mme. Sylvie DELPECH Chargée de Recherche, IPN Orsay (– CNRS)	Directeur de thèse

*“Le problème aujourd'hui n'est pas l'énergie atomique,
mais le cœur des hommes.”*

Albert Einstein

Remerciements

Je remercie premièrement mes parents pour leur soutien et les encouragements qu'ils m'ont donné pendant ces trois années de thèse. Vous m'avez appris à ne jamais abandonner un projet ou un rêve qu'il soit petit ou grand... Et voilà, Maman, Papa, je réussis mon Doctorat !! Merci beaucoup à vous.

En deuxième, je voudrais remercier le professeur Carlos Borrás, Eduardo Greaves et Hayden Barros. Merci de votre confiance et de votre soutien pour entreprendre ce projet. Ce fut une magnifique opportunité et expérience, dont j'ai pu profiter pleinement grâce à vos conseils et enseignements.

Un profond remerciement à ma directrice de thèse, Sylvie Delpech. Merci de m'avoir permis de travailler avec toi pendant ces trois années. Le travail avec toi m'a permis d'augmenter mes connaissances dans l'électrochimie et spécialement dans le domaine des sels fondus, univers complètement inconnu pour moi et que maintenant j'aime beaucoup. Merci pour ta confiance et ta sympathie. Je suis vraiment très contente d'avoir pu travailler avec toi. Heureusement pour moi, l'aventure continue !!

Un spécial remerciement à David, Kim, Marie, Gerardo, Servando, Coralie, Florian et Nicole. Sans votre présence le travail n'aurait pas été aussi agréable pour moi. Merci de votre aide et de votre sympathie et de m'avoir fait sentir comme chez moi. Merci en général à tous les membres du groupe de radiochimie de l'IPN d'Orsay.

Je remercie aussi Mme. Yolanda Castrillejo et Mr. David Lambertin d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse et d'avoir dédié une partie de vos vacances à l'évaluation de mon manuscrit. Merci à vous et aux membres du jury, Mr. Daniel Heuer et Mr. Sylvain Franger, de votre participation et de vos commentaires et corrections pertinents pour l'amélioration du manuscrit.

Je voudrais aussi remercier mes amis Nairobi, Mildred, Mariela, Ronald, Sergio et Daniel. Bien que 7600 km de distance nous séparent (peut-être un peu plus pour quelques personnes) votre énergie a été toujours avec moi. Vous êtes très importants pour moi. À bientôt les amis !!

Finalement, mais pas le moins important, je voudrais remercier à Florian Brulfert. Ton soutien a été infiniment important pour moi. Tes bons conseils et ta patience pendant la rédaction de la thèse m'ont aidé à la réussite de mon doctorat. Tu vois ?! Tous les sacrifices n'ont pas été vains. Maintenant, on peut continuer avec nos prochains projets !!

N'est-ce pas Nep ? ^^ Un gros bisou à vous deux.

Sommaire

Remerciements	5
Table des illustrations.....	9
Liste des tableaux	15
Introduction générale	17
Chapitre 1 : Comportement électrochimique de l'uranium dans le mélange fondu LiF-ThF₄ à 650 °C	33
1. Introduction.....	37
2. Etude de l'Uranium dans le mélange LiF-ThF ₄ (77-23 mol %) à 650 °C.....	45
3. Détermination des paramètres fondamentaux de UF ₃ et UF ₄ dans LiF-ThF ₄ à 650°C.....	56
4. Conclusion.....	86
Chapitre 2 : Comportement électrochimique de l'iode dans le mélange fondu LiF-ThF₄ à 650 °C.....	95
1. Introduction.....	99
2. Etude thermodynamique de l'iode dans le mélange de fluorures fondus : LiF-ThF ₄ -(UF ₄ /UF ₃) (77,5-20-2,5 mol %), à 650 °C.....	114
3. Etude du comportement de l'iode dans le mélange de fluorures fondus : LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %), à 500 °C et 650 °C.....	116
4. Etude du comportement électrochimique de l'iode dans le mélange de fluorures fondus : LiF-ThF ₄ (77-23 mol %), à 650 °C.....	139
5. Conclusion.....	156
Conclusion générale.....	163
Annexe A. Méthodologie expérimentale.....	169
A.1. Le réacteur électrochimique.....	171
A.2. Produits chimiques	173

A.3. Préparation des électrodes	174
A.4. Caractéristiques des appareils utilisés	177
A.5. Description de la méthode d'analyse et de la préparation d'échantillons.....	179
Annexe B. Données supplémentaires.....	185

Table des illustrations

Introduction :

Figure 1. Représentation schématique du circuit de combustible du MSFR de référence.....	24
---	----

Chapitre 1 :

Figure 1.1. Comportement de l'Hastelloy N vis-à-vis de la corrosion sous contrainte dans le sel $\text{LiF}\cdot\text{BeF}_2\cdot\text{ThF}_4\cdot(\text{UF}_4\text{-}\text{UF}_3)$ contenant Cr_3Te_4 et Cr_5Te_6 . L'alliage de nickel a été en contact avec le sel de combustible pendant 260 h à 700 °C. (Rapport ORNL/TM-6002) [17–19, 21].....	41
---	----

Figure 1.2. Variation de la fraction molaire de CrF_2 dissous dans le sel combustible quand le rapport $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]$ $y = z$, par rapport à la fraction molaire de CrF_2 dissous quand le rapport $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]$ $y = 10$, en fonction de $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]$ présent dans le sel.....	42
--	----

Figure 1.3. Diagramme thermodynamique du mélange de fluorures fondus $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4\cdot(\text{UF}_4\text{-}\text{UF}_3)$ (77,5-20-2,5 mol %) en fonction du $p(\text{Li}_2\text{O})$ à 650 °C. Le potentiel d'équilibre du couple redox $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]$ correspond à un rapport de 100.....	46
---	----

Figure 1.4. Sel refroidi de $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23 mol %) contenant UF_3 (A) et UF_4 (B).....	48
--	----

Figure 1.5. Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23) mol% contenant UF_3 (0,12 mol% - 0,0132 mol.kg ⁻¹) à 650°C, sur une électrode de molybdène ($S = 0,49 \text{ cm}^2$). A : $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23) mol % (----) en présence de UF_3 (—) à une vitesse de balayage de 100 mV.s ⁻¹ . B : balayage anodique de UF_3 à plusieurs vitesses de balayage du potentiel (10 – 350 mV.s ⁻¹).....	49
--	----

Figure 1.6. Analyse DRX de l'électrode de tungstène après une électrolyse à courant imposé ($i = -0,3 \text{ A}$ pendant 50 min) faite dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23 mol %) à 650 °C. Dans le diffractogramme : thorium (—), tungstène (—) et oxyde de thorium (—).....	50
--	----

Figure 1.7. Voltammogramme cyclique enregistré dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23) mol% contenant UF_4 (0,24 mol% - 0,024 mol.kg ⁻¹) à 650°C. Surface de l'électrode de tungstène ($S = 0,28 \text{ cm}^2$). Vitesse de balayage du potentiel, 100 mV.s ⁻¹	52
---	----

Figure 1.8. Voltammogramme cyclique enregistré à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ à 650°C contenant $0,112\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de UF_4 et après ajout de $0,067\text{ g}$ d'uranium métal.....	54
Figure 1.9. Voltammogrammes enregistrés à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le sel $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ contenant $0,112\text{ mol}/\text{kg}$ de UF_4 à 650°C après l'ajout de quantités données de U métal. Surface de l'électrode de tungstène ($S = 0,39\text{ cm}^2$). Vitesse de balayage du potentiel, $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	55
Figure 1.10. Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23 mol %) contenant UF_3 ($0,12\text{ mol } \% - 0,0132\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) à 650°C à différents vitesses de balayages ($30 - 300\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), sur une électrode de molybdène ($S = 0,54\text{ cm}^2$).....	57
Figure 1.11. Analyse des voltammogrammes de la Figure 1.10 : variation i_p en fonction de $v^{1/2}$ et de $1/i_p$ en fonction de $1/\sqrt{v}$	59
Figure 1.12. Chronopotentiogrammes enregistrés sur une électrode de Mo dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23 mol %) contenant UF_3 ($0,199\text{ mol } \% - 0,22\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) à 650°C , pour des courants imposés compris entre 10 et 40 mA tous les 5 mA ; Représentation de la détermination du temps de transition, τ . En encart, représentation de l'inverse du courant en fonction de la racine carrée du temps de transition	60
Figure 1.13. Variation de i^{-1} en fonction de $t^{1/2}$ enregistré dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ à 650°C contenant UF_3 ($0,12\text{ mol } \% - 0,0132\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) à potentiel imposé $E = -1,52\text{V vs Pt}$. $S_w = 0,49\text{ cm}^2$	62
Figure 1.14. Variation du logarithme népérien du coefficient de diffusion de UF_3 ($0,24\text{ mol } \% - 0,026\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23) mol% en fonction de l'inverse de la température.....	64
Figure 1.15. Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23) mol% contenant UF_4 ($0,24\text{ mol } \% - 0,024\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) à 650°C à différentes vitesses de balayage du potentiel ($20 - 300\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) sur une électrode de tungstène ($S = 0,28\text{ cm}^2$).....	66
Figure 1.16. Variation du courant de pic (I_{lc}) du système redox UF_4/UF_3 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel. Surface de l'électrode de tungstène $0,28\text{ cm}^2$	67
Figure 1.17. Variation de i en fonction de $t^{1/2}$ enregistré dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ à 650°C contenant UF_4 ($0,85\text{ mol } \% - 0,0936\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) à potentiel imposé $E = -0,9\text{ V vs Pt}$. $S_w = 0,17\text{ cm}^2$	68

Figure 1.18. Variation du logarithme du coefficient d'activité de ThF_4 ($\log \gamma (\text{ThF}_4)$) en fonction de la fraction molaire de ThF_4 dans le mélange LiF-ThF_4 à plusieurs températures.....	76
Figure 1.19. Représentation schématique de la méthodologie de mesure dans le FLiNaK [36]. E_{Th/F_2} est calculé, $E_{\text{Th}/\text{Ref}}$ est mesuré et on en déduit $E_{\text{Ref}/\text{F}_2}$	79
Figure 1.20. Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps après avoir électrogénéré undépôt métallique d'uranium à potentiel imposé et de thorium à courant imposé à la surface de l'électrode de molybdène. Conditions de formation de l'électrodépôt dans le mélange LiF-ThF_4 : Courant imposé de -0,2 A pendant 5 s ($Q = 1 \text{ C}$) et 1,99 mol % de UF_3 (courbe bleue). Potentiel imposé de -1,49 V pendant 30 s ($Q = 0,15 \text{ C}$) et 1,99 mol% de UF_3 (courbe rouge). Courbe verte : Courant imposé de -0,2 A pendant 5 s ($Q = 1 \text{ C}$) et 0,85 mol% de UF_4	84
 Chapitre 2 :	
Figure 2.1. Schéma du retraitement du sel combustible $\text{LiF-ThF}_4\text{-(UF}_4\text{-UF}_3\text{)}$ pour le MSFR.....	101
Figure 2.2. Evolution de l'inventaire des radionucléides contenus dans le sel combustible $\text{LiF-ThF}_4\text{-(UF}_4\text{/UF}_3\text{)}$ (77,7-19,8-2,5) mol % du MSFR pendant une période de vie du réacteur de 180 ans. Famille : Métaux alcalino-terreux (A) Métaux alcalins (B) Métaux de transition (C) Non-métaux (D) Métalloïdes (E) Halogènes (F) Métal de post-transition (G) Lanthanides (H) Actinides (I). L'échelle de droite représente les fractions molaires des éléments indiqués en rouge et l'échelle de gauche les fractions molaires des éléments indiqués en noir.....	110
Figure 2.3. Evolution de la quantité de moles d'oxygène (rouge) et d'iode (bleu) dans le réacteur à sel fondu à spectre rapide.....	113
Figure 2.4. Diagramme thermodynamique $E - p_a(\text{Li}_2\text{O})$, de l'iode et de l'uranium dans le mélange de fluorures fondus LiF-ThF_4 (77,5-20 mol %) à 650 °C. La concentration à l'équilibre des espèces de l'iode est fixée à 0,13 mol % et 2,5 mol% pour l'uranium.....	115
Figure 2.5. Diagrammes thermodynamiques $E - p_a(\text{Li}_2\text{O})$ de l'iode dans le mélange de fluorures fondus LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) calculés à 500 °C (A) et 650 °C (B). La concentration à l'équilibre des espèces d'iode est fixée à 0,16 mol %.....	117

Figure 2.6. Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) à 500 °C sur une électrode de tungstène (côté cathodique) et d'or (côté anodique) ($S = 0,49 \text{ cm}^2$) (—). Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange LiF-NaF-KF contenant KI (0,098 mol % - 0,01 mol.kg ⁻¹) sur une électrode d'or ($S = 0,49 \text{ cm}^2$) (—). Vitesse de balayage du potentiel, 100 mV.s ⁻¹	118
Figure 2.7. Courbes stationnaires obtenues dans le mélange LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) en absence et en présence de KI (0,05, 0,075 et 0,1 mol %) à 500 °C sur une électrode d'or ($S = 0,49 \text{ cm}^2$).....	120
Figure 2.8. Photo du dispositif expérimental pendant les essais d'électrolyse.....	122
Figure 2.9. Diagramme thermodynamique expérimental de l'iode dans le mélange de fluorures fondus LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) en fonction du pa (Li ₂ O) à 500 °C. En dessous, superposition du diagramme thermodynamique calculé à partir des données des corps purs (lignes éclaircies).....	126
Figure 2.10. Voltammogrammes linéaires enregistrés dans le mélange LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) contenant KI (0,098 mol % - 0,01 mol.kg ⁻¹) et contenant 1,5, 3,0, 6,1, 7,6 et 9,8 équivalents Li ₂ O/KI à 500 °C, sur une électrode d'or ($S = 0,49 \text{ cm}^2$), à une vitesse de balayage du potentiel de 100 mV.s ⁻¹ (A). Courbes i-E stationnaires obtenues dans les mêmes conditions expérimentales (B).....	128
Figure 2.11. Efficacité d'extraction de l'iode en fonction de la quantité d'équivalents O ² /I dans le mélange fondu LiF-NaF-KF à 500 °C	131
Figure 2.12. Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) contenant de KI (0,16 mol % - 0,033 mol.kg ⁻¹), sur une électrode d'or, à 500 °C ($S = 0,49 \text{ cm}^2$) (—) et 650 °C ($S = 0,33 \text{ cm}^2$) (—). Voltammogramme cyclique enregistré dans FLiNaK en absence de KI sur une l'électrode d'or à 650 °C ($S = 0,33 \text{ cm}^2$) (-----). Vitesse de balayage du potentiel, 100 mV.s ⁻¹	133
Figure 2.13. Spectres UV-Visible de différentes solutions d'iode. (a) Solution aqueuse de KI, 0,17 mM (—). (b) Solution aqueuse de I ₃ ⁻ , 1,9 μM (—). (c) Solution de HCl, 0,1 M, en contact avec bullage de gaz de iode produit électrochimiquement à 1,83 V vs NiF ₂ /Ni à 650 °C. (d) Solution aqueuse de HCl, 0,1 M (-----).....	134

Figure 2.14. Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) contenant KIO ₃ (0,052 mol % - 0,013 mol.kg ⁻¹) sur une électrode d'or à 500 °C (S = 0,49 cm ²). Voltammogramme cyclique enregistré avant l'ajout de KIO ₃ dans FLiNaK (courbe noir) 2 h après l'ajout de KIO ₃ (—) (A) et 15 h après l'ajout (—) (B). Vitesse de balayage du potentiel, 100 mV.s ⁻¹	137
Figure 2.15. Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange LiF-ThF ₄ (77-23 mol %) contenant de KI (0,12 mol % - 0,01 mol.kg ⁻¹) à 650 °C, sur une électrode d'or (S = 0,33 cm ²) (—). Voltammogramme cyclique enregistré après 1 semaine (S = 0,33 cm ²) (—). Les voltammogrammes cycliques en absence de KI ont été enregistrés sur une électrode de molybdène vers les potentiels cathodiques, (S = 0,42 cm ²) (---), et sur une électrode d'or vers les potentiels anodiques (S = 0,42 cm ²) (.....). Vitesse de balayage, 100 mV.s ⁻¹	141
Figure 2.16. Echelle de potentiel indiquant les potentiels redox mesurés par voltammétrie cyclique des systèmes I ₂ (g)/I, O ₂ (g)/O ²⁻ , O ₂ (g)/ThOF ₂ et Au ²⁺ /Au dans les mélanges fondus LiF-NaF-KF à 500 °C et LiF-ThF ₄ à 650 °C.....	142
Figure 2.17. Sel fondu LiF-ThF ₄ (77-23 mol %) après plusieurs ajouts de KI et plusieurs électrolyses puis refroidissement.....	143
Figure 2.18. Diagramme thermodynamique E- pa (Li ₂ O) expérimental de l'iode dans le mélange de fluorures fondus LiF-ThF ₄ (77-23 mol %) à 650 °C. En dessous, superposition du diagramme thermodynamique calculé à partir des données des corps purs (lignes éclaircies).....	146
Figure 2.19. Evolution temporelle du nombre de moles d'ions iodure contenus dans le mélange LiF-ThF ₄ (77-23 mol %) à 650 °C sous une atmosphère d'argon (a) et sous une atmosphère Ar-H ₂ (95-5 %) (b).....	148
Figure 2.20. Méthodologie expérimentale pour l'analyse de l'extraction de l'iode par électrolyse dans LiF-ThF ₄ à 650 °C sous une atmosphère d'argon et d'argon hydrogéné.....	151
Figure 2.21. Efficacité d'extraction de l'iode gazeux en fonction du temps dans le mélange fondu LiF-ThF ₄ (77-23 mol %) à 650 °C. Potentiel imposé de 1,05 V vs W/Th et une charge passée de 40 C, sous une atmosphère de gaz d'argon (●) et d'argon plus d'argon hydrogéné, 60 min après l'électrolyse (◆) et sous une atmosphère d'Ar-H ₂ pendant l'électrolyse (▲).....	152

Figure 2.22. Représentation de la charge passée lors de l'électrolyse en fonction du nombre de moles d'ions iodure ayant réagi dans le mélange fondu LiF-ThF ₄ (77-23 mol %) à 650 °C. Electrolyses faites à 1,05 V vs W/Th (●) et 1,85 V vs W/Th (◆) sous une atmosphère de gaz d'argon. La droite en noire représente la droite théorique pour un échange de 1 électron (pente = 9,65.10 ⁴).....	153
Figure 2.23. Evaluation de la cinétique d'oxydation des ions iodure dans le mélange fondu LiF-ThF ₄ (77-23 mol %) à 650 °C par électrolyse à potentiel imposé (1,05 V (●) et 1,85 V (◆) vs W/Th) sous une atmosphère de gaz d'argon...	155
 Annexes :	
Figure A.1. Cellule Electrochimique [1].....	171
Figure A.2. Boîte à gants inerte utilisé pour la pesée et le mélange de sels (A). Boîte à gants nucléarisée utilisée pour le travail dans des milieux contenant de la matière radioactive (B).....	172
Figure A.3. Présentation de la méthodologie expérimentale et mise en œuvre pour la mesure du potentiel de membrane (A). Evolution de la différence de potentiel en fonction du temps pour les systèmes FLiNaK (○), LiF-ThF ₄ (◇) et NaF-ThF ₄ (△) (B), à 650 °C.....	175
Figure A.4. Evolution du potentiel redox du système ThF ₄ /Th mesuré par rapport à une électrode tungstène thorié (4%) en fonction du temps.....	176
Figure A.5 Analyse du courant en fonction de la concentration de [UF ₃] contenue dans LiF-ThF ₄ après des électrolyses faites sur une électrode d'uranium. Variation $i-[UF_3]$ obtenue en utilisant une électrode de molybdène..	180
Figure A.6. Spectre UV-visible caractéristique de la solution de NaI (1 – 17).10 ⁻⁵ M (A). Courbe de calibration obtenue à 226 nm (B).....	182
Figure A.7. Spectre UV-visible caractéristique de la solution de NaI (0,1 M) analysée après une électrolyse à potentiel anodique imposé (—). Le blanc correspond à une solution de HCl (0,1 M) (···)	183

Liste de Tableaux

Introduction :

Tableau 1. Caractéristiques du concept de référence MSFR à puissance nominale et propriétés physico-chimiques du sel de combustible.....	25
---	----

Chapitre 1 :

Tableau 1.1. Coefficients de diffusion de U(III) dans LiF-ThF ₄ à 650 °C obtenus par différents techniques	63
--	----

Tableau 1.2. Énergies d'activation de quelques cations métalliques en milieu fluorures et chlorures fondus.....	65
--	----

Tableau 1.3. Compilation des coefficients de diffusion reportés dans la littérature et dans le présent travail pour les espèces : UF ₄ et UF ₃	69
---	----

Tableau 1.4. Valeurs du coefficient d'activité et du coefficient de complexation de ThF ₄ dans LiF-ThF ₄ (77-23 mol %) à plusieurs températures.....	75
---	----

Tableau 1.5. Valeurs des coefficients de complexation et d'activité de ThF ₄ dans LiF-NaF-KF à 480 °C, 600 °C et 650 °C	78
---	----

Tableau 1.6. Valeurs du potentiel d'équilibre du système ThF ₄ /Th et l'électrode de référence de Ag/AgCl par rapport au potentiel du fluor dans un mélange de LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) avec une concentration de 0,26 mol.kg ⁻¹ de ThF ₄ , à 600 °C et 650 °C.....	79
--	----

Tableau 1.7. Valeurs du potentiel ThF ₄ /Th par rapport à l'électrode de référence de Ag/AgCl mesuré dans deux sels LiF-ThF ₄ , à 600 °C et 650 °C et par rapport au système du fluor. Détermination de l'activité des ions fluorure dans les deux cas.....	80
--	----

Tableau 1.8. Potentiels d'équilibre issus des calculs thermodynamiques et des mesures expérimentales des différents systèmes redox présents dans le sel LiF-ThF ₄ à 650 °C.....	85
---	----

Tableau 1.9. Potentiels d'équilibre issu des calculs thermodynamiques et des valeurs de potentiels du système UF ₄ /U et UF ₄ /UF ₃ extraits du travail de Afonichkin <i>et al.</i> dans le sel LiF-ThF ₄ à 600 °C. [UF ₄]=2,05 mol % et [UF ₃]=0,21 mol % [35].....	86
---	----

Chapitre 2 :

Tableau 2.1. Rendement d'extraction de l'iode par électrolyse à potentiel contrôlé dans le mélange LiF-NaF-KF à 500 °C.....	122
Tableau 2.1. Valeurs des potentiels expérimentaux et des potentiels standard des systèmes K^+/K , $O_2(g)/O^{2-}$, $I_2(g)/I^-$, IO_3^-/I^- , Au^{2+}/Au par rapport au potentiel du fluor dans un mélange de LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) à 500 °C.....	124
Tableau 2.3. Rendement d'extraction de l'iode par électrolyse à potentiel contrôlé dans le mélange LiF-NaF-KF à 500 °C et 650 °C dans un creuset de carbone vitreux.....	134
Tableau 2.4. Affinité chimique de quelques éléments présents dans le MSFR lors de l'étape de fluoration avec les ions oxydes à 650 °C, 750 °C et 800 °C.....	138
Tableau 2.5. Valeurs des potentiel expérimentaux et des potentiels standard des systèmes $O_2(g)/ThOF_2$, $I_2(g)/I^-$, Au^{2+}/Au par rapport au potentiel du fluor dans un mélange de LiF-ThF ₄ (77-23 mol%) à 650 °C.....	144

Annexes :

Tableau A.1. Potentiels de membrane mesurés pour les mélanges de fluorures fondus : LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %), LiF-ThF ₄ (80-20 mol%) et NaF-ThF ₄ (77,5-22,5 mol %) contenant 0,79 mol % de NiF ₂ , à 650 °C.....	175
Tableau B.1. Relations de Nernst et d'équilibre chimique des différents composés considérés pour la construction des diagrammes thermodynamiques de mélanges fondus LiF-NaF-KF et LiF-ThF ₄ à 500 et 650 °C.....	187

INTRODUCTION GENERALE

L'énergie nucléaire produit environ 16% de l'électricité mondiale avec 450 réacteurs. La France, elle, dispose de 58 réacteurs répartis sur 19 sites nucléaires. La filière nucléaire française fournit 78% de l'électricité consommée sur le territoire national français. L'expérience acquise durant 67 ans dans le domaine civil a permis de proposer peu à peu des concepts nucléaires plus innovants dans le but de satisfaire au mieux les demandes sociales et environnementales requises par la population. Chaque évolution technologique a permis le développement de nouvelles générations de réacteurs nucléaires plus puissants et plus sûrs. A l'heure actuelle, les réacteurs nucléaires de génération II et III sont en fonctionnement [1].

Les réacteurs nucléaires de première génération (Génération I) ont été construits entre les années 1950 et 1960. Aux États-Unis, le premier réacteur expérimental à neutrons rapides EBR-1 a été développé en 1951. Trois ans plus tard, cinq autres prototypes de réacteurs sont entrés en fonctionnement dans différentes filières. En France, le premier réacteur nucléaire a été construit en 1956, il s'agit du réacteur G1. C'est un réacteur faisant partie de la filière des réacteurs à l'uranium naturel graphite gaz (UNGG). Deux autres réacteurs, G2 et G3, ont suivi en 1959. Le Canada, la Grande Bretagne et la Russie sont les autres pays ayant travaillé à la construction des réacteurs nucléaires de Génération I.

Après le premier choc pétrolier de 1973, la production d'électricité d'origine nucléaire a connu un plus large développement. En France, le 6 mars 1974, le « Plan Messmer » déclenchait le programme de construction de 60 réacteurs électronucléaires en 10 ans. La production mondiale d'énergie nucléaire passe alors de 3% en 1973 à 17,5% en 1991. Entre 1970 et 1990 les Générations II et II+ entrent en service. Deux familles de réacteurs à eau légère (LWR, de l'acronyme *Light water reactor*) : réacteurs REP à eau pressurisée et REB à eau bouillante sont privilégiés. Ils utilisent l'uranium enrichi comme combustible ou un combustible MOX et sont refroidis et modérés à l'eau. Ces deux filières constituent aujourd'hui 85% du parc électronucléaire mondial.

A présent, les réacteurs dits de troisième génération sont en phase de construction. Ils sont plus puissants, consomment moins d'uranium et produisent moins de déchets à vie longue. L'amélioration de la sûreté des installations nucléaires de troisième génération vise à réduire la probabilité d'un accident grave ainsi que les possibles conséquences sur la population et l'environnement en cas d'accident.

Technologiquement, l'EPR (réacteur de troisième génération actuellement en construction) fonctionne selon les mêmes principes que les REP. À l'heure actuelle, 4 réacteurs EPR sont en construction dans le monde : Flamanville en France, Olkiluoto en Finlande et deux à Taishan en Chine. Les autres réacteurs en construction sont : l'ABWR, qui est basé sur la technologie REB, et l'AP1000, qui est basé sur la technologie REP.

Une révolution technologique plus qu'une évolution est attendue avec les réacteurs nucléaires de quatrième génération. La recherche et le développement des concepts nucléaires innovants tentent de satisfaire les besoins actuels de la société ainsi que les nouvelles réglementations (Loi Bataille et la loi du 2006, en France). Ils devront présenter un niveau de sûreté au moins équivalent à celui des réacteurs de Génération III, et satisfaire d'autres exigences fixées dans le cadre international du forum international de Génération IV.

Le Forum International de Génération IV (GIF) est une organisation de coopération internationale qui a été créée en 2000, pour la recherche et le développement d'une nouvelle génération de réacteurs nucléaires dans le but de satisfaire les besoins en énergie croissants dans le monde dans une perspective de développement durable [2]. Le consortium GIF regroupe 13 pays (Afrique du Sud, Argentine, Brésil, Canada, Chine, Corée du Sud, Euratom, États-Unis, France, Japon, Royaume-Uni, Russie, Suisse) ainsi que l'Australie comme 14^{ème} membre depuis le 22 juin 2016. Les aspects économiques, de sécurité, de gestion de déchets et de résistance à la prolifération sont les quatre domaines considérés dans le statut de la charte GIF pour la recherche et le développement des réacteurs nucléaires de quatrième génération. Sur la base de ces critères, six systèmes ont été identifiés et choisis : le réacteur à très haute température VHTR (*very high-temperature gas cooled reactor*), le réacteur refroidi à gaz à spectre rapide GFR (*gas-cooled fast reactor*), le réacteur refroidi au sodium à spectre rapide SFR (*sodium-cooled fast reactor*), le réacteur refroidi au plomb à spectre rapide LFR (*Lead-Cooled Fast Reactor*), le réacteur refroidi à l'eau supercritique SCWR (*super-critical water-cooled reactor*), et finalement, le réacteur à sel fondu MSR (*Molten salt reactor*). Ces six filières se différencient entre elles essentiellement par la nature du caloporteur et par la technologie associée à ce caloporteur. Toutes visent à avoir un spectre neutronique rapide et fermé (à l'exception du VHTR). La date de commercialisation des premiers systèmes nucléaires de génération IV dépend du niveau de développement et de la

maîtrise technologique de chaque filière. Aujourd'hui, la mise en place de la nouvelle génération est prévue autour des années 2030 - 2040.

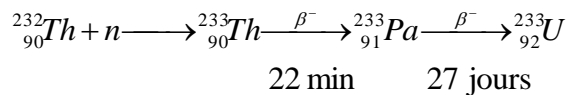
Le Réacteur à Sel Fondu (RSF)

Au début des années 1950, le réacteur à sel fondu, unique concept de réacteur nucléaire à combustible liquide, a été développé par l'Oak Ridge National Laboratory (ORNL) au Tennessee, USA.

Le premier réacteur à sel fondu expérimental a fait partie du programme nucléaire militaire américain pour la propulsion des avions, « *l'Aircraft Reactor Experiment* » (ARE). En 1954, ce réacteur à spectre thermique d'une puissance de 2,5 MWth a été mis en fonctionnement pendant 9 jours. L'ARE fonctionnait à une température de 860°C avec un combustible liquide composé d'un mélange de fluorures fondu $\text{NaF-ZrF}_4\text{-UF}_4$ (53-41-6 mol %) et d'un modérateur en oxyde de béryllium BeO . L'ARE a permis d'étudier la solubilité et la stabilité chimique de l'uranium dans un sel fluorure. Aucune contrainte mécanique ni chimique n'a été repérée pendant le temps de fonctionnement du réacteur [3, 4]. En 1956, l'intérêt pour les applications militaires décroît et les recherches aux USA s'orientent vers des applications civiles [5]. En effet, l'utilisation d'un combustible liquide apporte davantage de souplesses qu'un combustible solide : pas de réserve de réactivité, contrôle et ajustement continu de la composition du combustible, absence d'eau et par conséquent absence de radiolyse et de formation d'hydrogène, un système de sûreté passive avec la possibilité de vidanger rapidement le combustible liquide du réacteur par gravité, traitement pyrochimique par batch qui permet un cycle fermé du combustible et une gestion raisonnée des produits de fission. Cet ensemble d'arguments a poussé les Etats-Unis à poursuivre les travaux sur ce type de réacteurs nucléaires. Deux concepts ont été développés ensuite par l'ORNL: Le MSRE (*Molten salt reactor experiment*) pour lequel un démonstrateur a été construit et le MSBR (*Molten salt breeder reactor*) qui restera un concept « papier ». Le sel combustible du MSRE est un mélange de $\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4\text{-UF}_4$ (65-29-5-1 mol %) qui circule au travers d'un modérateur en graphite nécessaire pour assurer un spectre de neutrons thermiques. Ce réacteur expérimental d'une puissance de 8 MWth devient critique en 1965 et fonctionnera pendant 4,5 années à une température supérieure à 647 °C. La réaction

de fission était assurée par de l'uranium enrichi à 30% de 1965 à 1968, puis par de l'uranium 233 de 1968 à 1969, et finalement par du plutonium 239 en 1969 [6]. Le MSRE a fonctionné pendant ces années avec un traitement en ligne d'injection d'hélium permettant d'extraire les produits de fission gazeux et une partie des produits de fission (PF) formés à l'état métallique. Après l'arrêt du réacteur en 1968, l'uranium contenu dans le sel combustible a été récupéré par fluoration dans une petite unité de traitement du sel accolée au réacteur [3]. Des problèmes de corrosion intergranulaire de l'alliage de nickel utilisé comme matériau de structure (Hastelloy N) et sa fragilisation par le tellure (produit de fission, PF), ainsi que des dégâts d'irradiation causés par les réactions (n,α) avec le nickel et le bore ont été observés sur le prototype MSRE. Ces aspects ont été étudiés dans la suite du programme nucléaire, qui portait sur un concept surgénérateur à neutrons thermiques, le réacteur surgénérateur à sel fondu (MSBR).

Le MSBR (*Molten salt breeder reactor*) est le premier concept nucléaire basé sur l'utilisation du cycle thorium ^{232}Th - ^{233}U dont le cycle passe par deux isotopes intermédiaires ^{233}Th et ^{233}Pa selon les réactions neutroniques et de décroissance suivantes :



Deux types de configurations ont été étudiés : un fluide et deux fluides [3]. La différence entre ces configurations consiste dans le cas des « deux fluides » à introduire dans le réacteur une couverture fertile constituée d'un sel contenant uniquement de la matière fertile qui assure par capture neutronique la production de la matière fissile et donc la surgénération. Les premières analyses du concept MSBR ont été faites sur une configuration à deux fluides. Malgré sa capacité de surgénération (Breeding Ratio (BR) compris entre 1,07 et 1,08)¹ et le faible inventaire de radionucléides dans le sel de combustible, le haut flux neutronique causait des dégâts très importants dans le modérateur graphite. En 1967, le programme s'orientait vers une configuration à un seul fluide associé à un retraitement chimique du sel de combustible qui permet d'extraire la matière fissile, le protactinium et les produits de

¹ La surgénération correspond à un BR supérieur à 1

fission. Dans ce modèle à fluide unique, le sel combustible est un mélange de fluorures fondu qui contient les matières fissile et fertile de composition $\text{LiF}\cdot\text{BeF}_2\cdot\text{ThF}_4\cdot\text{UF}_4$ (72-16-12-0,3 mol %). La température du cœur avec ce mélange est de 567 °C, la puissance du réacteur de 1 GWe, et le BR compris entre 1,05 et 1,07. Afin d'assurer la surgénération du réacteur, le retraitement du sel de combustible est nécessaire pour extraire le protactinium du flux neutronique ainsi que les produits de fission (PF). Le protactinium a une période de 27 jours avant d'être transformé en uranium 233 (qui est la matière fissile) par décroissance β^- . Afin de diminuer le risque de capture du ^{233}Pa (ce qui réduit la production d'uranium 233), il est préconisé de le retirer du cœur rapidement. Par ailleurs, les produits de fission doivent être extraits car en spectre thermique ils capturent les neutrons. L'ORNL a proposé un procédé de traitement du sel combustible composé d'une succession d'étapes telles que la fluoration, la distillation sous vide et l'extraction liquide-liquide avec du bismuth métallique. Ce traitement permettait de séparer l'uranium 233 des produits de fissions et du protactinium. Cependant, à cause de son fort débit de traitement (4000 litres de sel à traiter par jour), ce procédé a été considéré comme trop complexe et cher. Un autre problème soulevé par le concept MSBR est la courte période de vie du graphite (limité à 4 ou 5 années) qui mène à la gestion d'une grande quantité de déchets radioactifs.

Concernant la problématique des matériaux de structure et en particulier de leur corrosion chimique observée précédemment dans le MSRE, les études réalisées par l'ORNL ont abouti à l'amélioration de la composition de l'alliage de nickel (matériel de structure du réacteur) et au contrôle du potentiel redox du sel combustible. Dans le MSBR, le potentiel du sel est fixé par le rapport de concentration des deux espèces solubles de l'uranium, UF_4 et UF_3 . Un rapport optimal (UF_4/UF_3) compris entre 10 et 100 permet de limiter la corrosion.

Malgré les travaux réalisés par l'ORNL sur les réacteurs à sels fondus, les études sur ce concept se sont définitivement arrêtées en 1976 aux USA. Au cours des années 80 puis 90, EDF et le CEA ont travaillé sur plusieurs designs de réacteurs à sels fondus à spectre thermique, rapide, en milieux fluorures et chlorures, critiques ou sous-critiques [7].

A la fin des années 90, le CNRS s'intéresse à ce type de réacteur, mais c'est à partir de 1999 que des études plus approfondies sont menées pour réévaluer le concept du MSBR [8]. Deux résultats importants sont apportés par ces études qui remettent en question le MSBR : un coefficient de température globalement positif (ce

qui représente une instabilité du système) et la non-faisabilité de l'unité de traitement [9]. Une évolution du concept est alors proposée par le CNRS en France, il s'agit d'un réacteur à sel fondu à spectre rapide ou MSFR (*Molten salt fast reactor*). Le MSFR est un réacteur d'une puissance de 3 GWth contenant un volume de combustible de 18 m³ et fonctionnant à une température de 700 °C. Les autres caractéristiques de ce concept sont résumées Tableau 1. Comme le MSBR à deux fluides, le MSFR fonctionne avec un combustible liquide composé d'un mélange de fluorures fondu LiF-ThF₄-(UF₄-UF₃) (77,5-20-2,5 mol %) et une couverture fertile composée de LiF-ThF₄ (77,5-25,5 mol %) (Figure 1). Le sel combustible circule de bas en haut dans le cœur du réacteur et traverse les échangeurs de chaleur. Contrairement à tous les précédents concepts utilisant un sel fluorure, le MSFR est le seul à fonctionner sans le sel BeF₂. Ce sel a été retiré de la composition du sel combustible pour des raisons neutroniques car il a une action de modérateur et ne favorise pas un spectre rapide. Cela contribue également à réduire la quantité de tritium produit et conduit à une amélioration des coefficients de contre-réaction² suite à une augmentation de noyaux lourds dans le sel [8, 9]. En l'absence de modérateur, le MSFR fonctionne en spectre rapide, ce qui entraîne une diminution des sections efficaces de capture du ²³³Pa et des PF. Dans ce concept, l'extraction rapide du protactinium n'est plus une priorité et le débit du traitement pyrochimique diminue d'un facteur 100. Un débit de 40 L/jour du sel de combustible est requis pour garantir le fonctionnement optimal du réacteur.

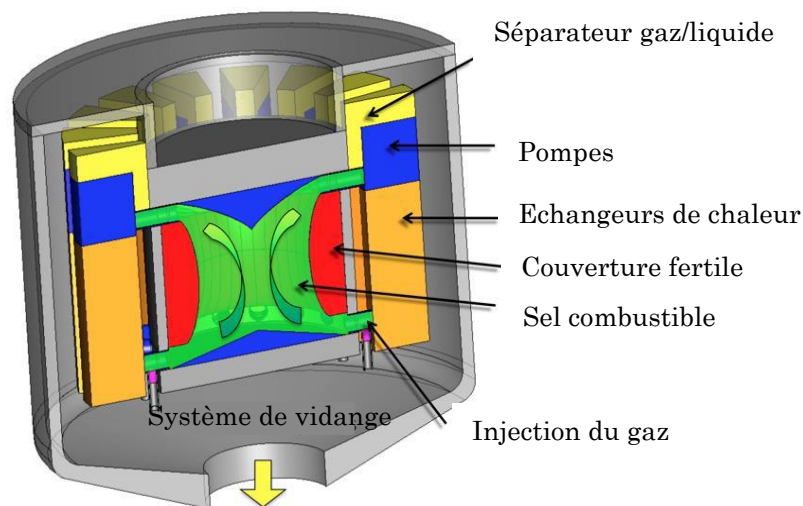


Figure 1. Représentation schématique du circuit de combustible du MSFR de référence.

² Coefficients caractérisant la stabilité du cœur avec la variation de température. Un coefficient de contre-réaction négatif caractérise un réacteur stable.

Tableau 1. Caractéristiques du concept de référence MSFR à puissance nominale et propriétés physico-chimiques du sel de combustible

Caractéristique ou propriété	Valeur
Puissance thermique/électrique	3000 MWth / 1300 MWe
Température moyenne du combustible	700 °C
Echauffement du combustible dans le cœur	100 °C
Sel combustible – Composition initiale dans le cœur	LiF·ThF ₄ - ²³³ U (77,5-20-2,5 mol %)
T _{fusion} du sel combustible	565 °C
Densité du sel combustible	4,12 g.cm ⁻³
Coefficient de dilatation du sel	8,82 x 10 ⁻⁴ g.cm ⁻³ .°C ⁻¹
Capacité calorifique, Cp	1594 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité thermique, λ	1,01 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Viscosité cinématique, ν	2,46 x 10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹
Viscosité dynamique, m	0,01 Pa.s
Sel combustible – Composition initiale de la couverture fertile	LiF·ThF ₄ (77,5-22,5 mol %)
Taux de régénération	1,1
Coefficient de contre-réaction thermique total	-8 pcm.°C ⁻¹
Dimensions du cœur	Rayon : 1,06 à 1,41 m Hauteur : 1,6 à 2,26 m
Volume du sel combustible	18 m ³ (½ dans le cœur et ½ dans les boucles de recirculation)
Volume du sel fertile	7,3 m ³
Cycle de circulation	3,9 s

Le MSFR est considéré comme un des concepts qui satisfait les demandes exigées par les réacteurs de Génération IV en termes de durabilité (réacteur surgénérateur, abondance du thorium), économie des ressources (cycle de combustible intégré, cycle de combustible Th/U fermé, surgénération), sûreté (coefficients de contre-réaction négatifs, éléments passifs de sûreté) et diminution de la radiotoxicité des déchets (multi recyclage des actinides, réinjection des actinides au cœur du réacteur, seuls les PF sont considérés comme des déchets). L'intérêt pour ce concept de réacteur nucléaire a permis d'obtenir des soutiens financiers européens pour la recherche et l'innovation de la physique et la chimie du réacteur sel fondu. Dans le

cadre du programme Euratom, le programme MOST (*MOLten Salt reactor Technology*) a débuté en 2001 pour une durée de 4 ans. L'objectif principal du programme était l'évaluation des nouveaux concepts RSF basée sur une analyse de la physique et des caractéristiques chimiques du réacteur. MOST a contribué à la mise en place d'une base de données européenne, à identifier les codes de simulation et les expériences disponibles ou manquantes dans différents domaines (la chimie et la physique des réacteurs, la thermohydraulique, les matériaux, le traitement du combustible, les aspects économiques et la sûreté du réacteur). MOST a permis d'identifier les travaux réalisés et a été une feuille de route pour les projets européens qui ont suivis.

Après le programme MOST, les études sur le réacteur à sel fondu ont continué en collaboration avec les chercheurs russes regroupés au sein du projet ISTC 1606 (*International Science and Technology Center*) intitulé « Molten Salt Loop for Waste and Plutonium Disposal ». Le projet ALISIA (Assessment of LIquid Salts for Innovative) a été mis en place en février 2007 pour une durée de 15 mois dans le but de maintenir et consolider les relations européennes dans le domaine de la recherche sur les RSF. Ce projet a permis de mettre en valeur l'intérêt du concept de réacteurs à sels fondus à spectre rapide [10, 11]. À partir de 2008, le concept MSFR est adopté par le consortium GIF comme le réacteur à sel fondu de référence. Le programme Européen EVOL (*Evaluation and Viability Of Liquid fuel fast reactor*), de 2011 à 2013, a été focalisé sur le développement du MSFR. Ce programme a permis de définir le concept MSFR en travaillant sur une configuration optimale du point de vue de la physique, de la chimie et des matériaux, pour le cœur du réacteur, l'unité de retraitement et la gestion des déchets. À la fin de ce projet, des avancées scientifiques importantes ont été obtenues. Aux niveaux de la physique, des caractéristiques de référence pour le MSFR ont été proposées ainsi que le dessin du cœur et des échangeurs de chaleur. Des codes adaptés pour la simulation de transitoires dans le réacteur ont été développés. La sûreté du réacteur a été étudiée à partir de scénarios d'accident. Le développement de l'unité FFFER (*Forced Fluoride Flow Experiment*) a permis l'étude du système de drainage par la méthode de bouchon froid passif. Au niveau chimie, il y a eu des avancées dans l'optimisation de la composition du sel combustible (LiF-ThF₄-UF₄). Un schéma complet de l'unité de retraitement a été proposé. Celui-là est basé sur l'extraction en continu des PF gazeux et métaux nobles par une injection de gaz en ligne dans le cœur du réacteur et sur l'extraction des

actinides et lanthanides par procédés pyrochimiques (par batch). L'unité de traitement par batch est composée globalement de cinq étapes, qui comprennent la fluoration, l'extraction réductrice des actinides et lanthanides, la dés extraction des actinides et des lanthanides qui sont ensuite précipités sous forme d'oxydes, la régénération de la composition des phases métalliques et salines, et finalement le contrôle du potentiel redox et de la composition du sel combustible avant introduction dans le cœur. Des études sur la corrosion des matériaux de structure et sur la solubilité du plutonium ont été menées parallèlement au projet EVOL dans le cadre d'une collaboration EURATOM/ROSATOM³ par le groupe de chercheurs russes attachés au projet MARS (*Minor Actinides Recycling in Molten Salt*).

Le programme SAMOFAR (*Safety Assessment of the Molten Salt Fast Reactor*) est le projet Européen actuel dédié au MSFR (2015 à 2019). Les deux objectifs principaux de ce projet sont (i) de faire la preuve des concepts de sûreté du MSFR par des techniques numériques et expérimentales afin de réaliser une percée dans le domaine de la sûreté nucléaire et la gestion de déchets, et (ii) la création d'un consortium d'intervenants pour démontrer la faisabilité du MSFR au-delà de SAMOFAR. Le programme de recherche est réparti sur 5 workpackages (WP) techniques. Le WP1 porte sur la conception globale du réacteur (cœur et unité chimique de traitement) ainsi que l'évaluation intégrale de la sûreté. La détermination expérimentale des propriétés chimiques et physiques nécessaires pour les analyses de sûreté est menée par le WP2 (coefficients d'activité des espèces contenues dans le sel dont les produits de fissions, évaluation des diagrammes de phases, détermination de propriétés thermiques). L'objectif du WP3 consiste à l'analyse numérique de la dynamique de circulation du sel combustible et dans le réservoir de vidange, ainsi que l'évaluation du comportement du bouchon froid pendant le transitoire de vidange. L'analyse des scénarios d'accidents a été attribuée au WP4. L'objectif du WP5 est d'évaluer la sûreté de l'unité de traitement chimique du sel, ainsi que celle de l'interaction entre cette unité et le cœur du réacteur. Le calcul de l'inventaire des radionucléides dans le cœur du réacteur, la détermination des efficacités d'extraction des actinides, lanthanides et autres produits de fission permettront de donner l'inventaire des radionucléides en tout point de l'installation de retraitement et ainsi d'évaluer la criticité, la puissance résiduelle et les débits de

³ ROSATOM est l'agence fédérale de l'énergie atomique russe (équivalent du CEA pour la France)

doses en chacun de ces points. Le dimensionnement de l'installation et des barrières de radioprotection pourront être définis. L'interaction et l'échange en continu entre les différents groupes de travail permettent de faire avancer la recherche et le développement du MSFR.

Le groupe Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, unité mixte de recherche du CNRS, est un membre actif du projet SAMOFAR. Il est en charge avec d'autres partenaires (ITU, CINESTAV, CEA) des actions de recherche du WP5 liée à l'unité de traitement du sel. La contribution de l'IPNO est d'apporter des connaissances sur la chimie du sel et des éléments solubilisés dans le sel. Notre objectif est d'acquérir des informations sur la solvataion des composés, leur stabilité, leurs propriétés acido-basiques ainsi que leurs propriétés redox. Le but est d'évaluer par le calcul ou par l'expérience les efficacités d'extraction des produits de fissions, des actinides et des lanthanides lors des différentes étapes de l'unité de traitement du sel combustible. Ces données sont nécessaires à l'optimisation de l'unité de traitement (temps de circulation, nombre d'étages d'extraction).

Des recherches sur le comportement électrochimique de plusieurs radionucléides ont été réalisées dans des mélanges de sels fluorures fondus de nature et compositions différentes à celle retenue dans le cadre du concept MSFR par le projet EVOL. En particulier des bases de données très complètes ont été établies par l'ORNL concernant la plupart des Ans et PF. Cependant, le sel combustible considéré contenait le sel BeF_2 . Or, nous avons montré [12] que la nature et la composition du sel combustible ont une influence importante sur les propriétés chimiques des éléments qui y sont solvatés. Cela est dû à la fluoroacidité du sel et des éléments solvatés. A titre d'exemple, il a été montré que le composé UF_3 n'est pas stable dans un sel basique⁴ tel que LiF-NaF-KF (ou FLiNaK) alors qu'il est stable dans les sels LiF-BeF_2 ou LiF-CaF_2 . Le comportement chimique des éléments solubilisés dans le sel du MSFR, LiF-ThF_4 , n'est pas connu car ce sel a fait l'objet d'un nombre limité d'études. Une étude approfondie est donc nécessaire pour la compréhension du comportement des composés et des autres éléments contenus dans le sel.

⁴ On appelle sel « basique » un sel totalement dissocié, ce qui est généralement le cas quand il est constitué de sels d'halogénures totalement dissociés en fluorures F^- et alcalins cationiques (Na^+ , Li^+ , K^+) par comparaison avec un sel « acide » qui formera avec les fluorures libres des complexes polyfluorés tels que BeF_4^{2-} .

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans le cadre du programme Européen SAMOFAR. Les objectifs principaux que nous nous sommes fixés sont (i) l'étude électrochimique de l'uranium, matériau fissile et l'un des composants essentiel du sel combustible et (ii) l'étude du comportement de l'iode dans le sel combustible, cet élément étant l'halogène majoritairement présent dans le cœur du réacteur. Le développement de ces deux sujets seront présentés dans deux chapitres. L'étude expérimentale de chaque chapitre est précédée d'une étude thermodynamique illustrée par la construction des diagrammes potentiel – acidité de chaque système étudié, $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4\text{-(UF}_4\text{/UF}_3)$ et $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4\text{-(UF}_4\text{-UF}_3) + \text{LiI}$.

Le premier chapitre de la thèse présente les résultats de l'étude électrochimique de l'uranium dans le mélange de fluorures fondu $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77– 23 mol %) à 650 °C. Dans un premier temps, nous avons caractérisé le sel $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ et son domaine d'électroactivité. Puis, l'introduction de UF_3 et UF_4 a permis la détermination des coefficients de diffusion et des coefficients d'activité de chaque composé uranifère.

Le deuxième chapitre est consacré à l'évaluation de l'efficacité d'extraction de l'iode dans le mélange fondu $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77– 23 mol %) à 650 °C. L'étude de l'iode a été réalisée en deux temps. Une première approche dans un sel inactif (FLiNaK) afin de mettre en place un protocole et une méthodologie adaptés pour l'étude du comportement de l'iode en milieu actif. Des essais d'extraction par fluoration ont été simulés par électrolyse et des rendements ont été calculés. Dans un second temps, l'étude a été réalisée dans le sel $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ et des rendements d'extraction ont été déterminés dans ce sel combustible.

Les annexes regroupées en fin de manuscrit présentent la description de la méthodologie expérimentale : la préparation de sels, les matériels utilisés, les protocoles d'analyse des échantillons et la description des techniques utilisées. Les relations de Nernst et les équilibres chimiques utilisés pour la construction des diagrammes thermodynamiques des différents systèmes sont également présentés en annexe.

Références bibliographiques : Introduction

1. Olander, D. Nuclear fuels – Present and future. *Journal of Nuclear Materials*, 389 (2009) 1–22.
2. <https://www.gen-4.org>.
3. Rosenthal, M. W., Kasten, P. R., Briggs, R. B. Molten-Salt Reactors—History, Status, and Potential. *Nuclear Technology*, 8 (1970) 107–117.
4. Serp, J., Allibert, M., Beneš, O., Delpech, S., Feynberg, O., Ghetta, Heuer, D., Holcomb, D., Ignatiev, V., Kloosterman, J., Luzzi, L., Merle-Lucotte, E., Uhlíř, J., Yoshioka, R., Zhimin, D. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and perspectives. *Progress in Nuclear Energy*, 77 (2014) 308–319.
5. MacPherson, H. G. The Molten Salt Reactor Adventure. *Nuclear Science and Engineering*, 90 (1985) 374–380.
6. Heuer, D., Merle-Lucotte, E., Doligez, X., Allibert, M. (2009). Le Réacteur à Sels Fondus MSFR. Chapitre 11. In *Sels fondus à haute température*. pp. 241–254.
7. Delpech, S. (2013). 24 - Molten Salts for Nuclear Applications. In F. Lantelme & H. Groult (Eds.), *Molten Salts Chemistry*. pp. 497–520. Oxford: Elsevier.
8. Nuttin, A., Heuer, D., Billebaud, A., Brissot, R., Le Brun, C., Liatard, E., Loiseaux, J.-M., Mathieu, L., Méplan, O., Merle-Lucotte, E., Nifenecker, H., Perdu, S., David, S. Potential of thorium molten salt reactors detailed calculations and concept evolution with a view to large scale energy production. *Progress in Nuclear Energy*, 46 (2005) 77–99.
9. Mathieu, L., Heuer, D., Brissot, R., Garzenne, C., Le Brun, C., Lecarpentier, D., Liatard, E., Loiseaux, J.-M., Méplan, O., Merle-Lucotte, E., Nuttin, A., Walle, E., Wilson, J. The thorium molten salt reactor: Moving on from the MSBR. *Progress in Nuclear Energy*, 48 (2006) 664–679.
10. Beneš, O., Cabet, C., Delpech, S., Hosnedl, P., Ignatiev, V., Konings, R., Lecarpentier, D., Matal, O., Merle-Lucotte, E., Renault, C., Uhlíř, J. (2009). Review report on liquid salts for various applications. ALISIA. Deliverable (D-50) pp. 1–64.
11. Merle-Lucotte, Mathieu, L., Heuer, D., Billebaud, A., Brissot, R., Le Brun, C., Liatard, Z., Loiseaux, J.M., Méplan, O., Nuttin, A., Wilson, J. (2005). Influence of the reprocessing on molten salt reactor behaviour. 7th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology (MS7), Aug 2005, Toulouse, France.
12. Jaskierowicz, S., Delpech, S., Slim, C., Picard, G. (2010). Attempt to classify various molten fluoride mixtures according to their solvation powers regarding metal fluorides. Proceedings of the First ACSEPT International Workshop Lisbon, Portugal, 31 March - 2 April 2010.

CHAPITRE 1
Comportement électrochimique
de l'uranium dans le mélange
fondu LiF-ThF₄ à 650 °C

Chapitre 1

1. Introduction	37
2. Etude de l'Uranium dans le mélange LiF-ThF₄ (77-23 mol%) à 650 °C	45
2.a. Stabilité thermodynamique de l'uranium dans LiF-ThF ₄	45
2.b. Comportement électrochimique de U(III).....	47
2.c. Comportement électrochimique de U(IV).....	51
2.d. Contrôle du rapport [UF ₄]/[UF ₃].....	52
3. Détermination des paramètres fondamentaux de UF₃ et UF₄ dans LiF-ThF₄ à 650°C	56
3.1 Détermination du coefficient de diffusion de UF ₃ et UF ₄ dans le sel fondu LiF-ThF ₄	56
3.1.a. Détermination du coefficient de diffusion de UF ₃	57
3.1.b. Détermination du coefficient de diffusion de UF ₄	65
3.2 Détermination du coefficient d'activité de UF ₃ et UF ₄ dans LiF-ThF ₄	70
3.2.a. Détermination du coefficient d'activité d'une espèce électroactive dans un mélange de LiF-ThF ₄	71
3.2.b. Détermination du coefficient d'activité de UF ₃ et UF ₄ dans LiF-ThF ₄	82
4. Conclusion	86

1. Introduction

Le Réacteur Nucléaire à Sel Fondu à Spectre Rapide, MSFR, est un concept de réacteur nucléaire basé sur l'utilisation d'un combustible liquide, qui contient la matière fissile solubilisée dans un mélange de sels fondus qui circule du cœur du réacteur vers les échangeurs de chaleur. Le mélange de fluorures fondus qui a été retenu comme sel combustible pour le fonctionnement du MSFR est le système binaire LiF-ThF₄, contenant 77,5 mol% en LiF, dans lequel la matière fissile UF₄ est introduite à un teneur de 2,5 mol % [1–4].

À la fin des années 60, l'Oak Ridge National Laboratory (ORNL) démarre un projet dédié au développement et à la recherche du réacteur surgénérateur MSBR (*Molten Salt Breeder Reactor*) [5–7]. Le MSBR est le premier concept de réacteur nucléaire qui fonctionne avec le cycle du thorium, ²³²Th-²³³U. À cause de sa haute stabilité thermique, neutronique et sa basse pression de vapeur à haute température, le mélange quaternaire de fluorures fondus LiF-BeF₂-ThF₄-UF₄ (72-16-11,6-0,4 mol %) a été choisi comme sel combustible pour ce concept nucléaire. Dans le concept MSBR, le combustible nucléaire circule à une vitesse de 30 m/s. Cela nécessite l'utilisation de matériaux présentant des propriétés physiques et chimiques particulières en terme de tenue mécanique, résistance à l'irradiation et à la corrosion chimique. Beaucoup de travaux de recherche ont été réalisés par l'ORNL sur la mise au point d'un alliage répondant aux exigences du concept. Des études du comportement des matériaux métalliques qui sont en contact avec le sel combustible et le sel caloporteur et sous irradiation (cuve, circuits, pompes et échangeurs) ainsi que plusieurs expériences en boucles dans des conditions de convection thermique et forcée ont été réalisées [8–11]. De ces travaux, les chercheurs de l'ORNL ont observé que les alliages à base de nickel présentent une meilleure résistance à la corrosion que les alliages à base de fer dans les mélanges de fluorures fondus. Leur recherche a conduit à la mise au point d'un alliage Ni-Mo, commercialisé sous le nom d'Hastelloy N. L'Hastelloy N, composé principalement de 17 % Mo, 7 % Cr, 5 % Fe, a été choisi et utilisé comme matériau de structure pour le réacteur expérimental de sel fondu (MSRE) [12] et a été préconisé pour le MSBR. Le molybdène confère à l'alliage une bonne tenue à haute température, le chrome permet de former des oxydes qui protègent l'extérieur du métal de l'oxydation par l'oxygène (gaz de couverture), et le fer permet d'introduire le chrome sous forme de ferrochrome. D'autres éléments étaient également présents dans

l'alliage en plus faibles proportions, C (0,05 % à 0,1%) et Si (0,5% à 1 %). Le carbone permet la formation de carbures qui empêchent le grossissement des grains pendant le fonctionnement du réacteur et le silicium permet de contrôler le type de carbure, ce qui a une influence sur la taille et la solubilité du composé. Cependant, après l'arrêt du MSRE en 1969, des dégradations des propriétés mécaniques des matériaux de structure ont été observés, qui ont conduit l'ORNL à apporter des modifications à l'alliage afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques de l'Hastelloy N vis-à-vis des composés liés à l'irradiation et à la fission (e.g, le tellure, l'hélium). L'incorporation de 2% de Ti + Nb a montré la diminution de la corrosion par fragilisation de l'alliage de nickel (au contact de fluorures fondus à une température de 700 °C), grâce à la formation intergranulaire de carbures (type MC) qui captent l'hélium et préviennent leur diffusion dans les joints de grains [13–15].

La corrosion chimique des matériaux de structure au contact avec un sel de fluorures fondus peut être due à trois facteurs : (i) la présence d'impuretés oxydantes dans le sel (H₂O, HF), (ii) les produits de fissions générés après le démarrage du réacteur, (iii) le gradient thermique et le transfert de masse. Les actions proposées pour limiter la corrosion sont la purification du sel et le contrôle de son potentiel redox. La purification du sel peut être réalisée avant sa fusion mais pendant que le réacteur sera en opération les produits de fission vont s'accumuler malgré le traitement chimique du sel et certains de ces PF sont corrosifs vis-à-vis des matériaux de structure. Le potentiel redox du sel combustible est un paramètre important pour limiter les réactions de corrosion. En effet, plus un métal est soumis à un potentiel élevé, plus il est susceptible de s'oxyder chimiquement. Au contraire, si on arrive à maintenir une valeur basse de potentiel, on limitera les réactions de corrosion chimique. Dans le cas du MSFR, le potentiel est lié directement au contrôle de la composition chimique du mélange de fluorures fondus en ajustant le rapport de concentration de UF₄ et UF₃, les deux espèces solubles de l'uranium dans le sel fondu. En effet, l'existence de deux degrés d'oxydation stables et solubles du fluorure d'uranium permet de fixer le potentiel redox du sel en contrôlant le rapport UF₄/UF₃ selon la relation de Nernst, (1) :

$$E_{(UF_4/UF_3)} = E_{(UF_4/UF_3)}^0 + \frac{2.3RT}{F} \log \frac{x(UF_4)\gamma(UF_4)}{x(UF_3)\gamma(UF_3)}$$

$$E_{(UF_4/UF_3)} = E_{(UF_4/UF_3)}^{0'} + \frac{2.3RT}{F} \log \frac{x(UF_4)}{x(UF_3)} \quad (1)$$

dans laquelle, R est la constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹), T la température (K), F la constante de Faraday (C), x(UF₄) et x(UF₃) sont les fractions molaires de chaque espèce soluble d'uranium, γ(UF₄) et γ(UF₃) sont leurs coefficients d'activité respectifs. E_(UF₄/UF₃) est le potentiel redox du sel fondu, E^o_(UF₄/UF₃) est le potentiel standard et E^{o'}_(UF₄/UF₃) est le potentiel apparent du système UF₄/UF₃, qui combine le potentiel standard du système et les coefficients d'activité de UF₄ et UF₃.

Au cours du temps, dans le réacteur se produisent des fissions qui vont modifier ce rapport de concentration qui a tendance à augmenter [16–18]. Les relations (2), (3) et (4) décrivent l'influence de la fission sur la chimie du sel :



Pendant que le réacteur est en opération, la réaction de fission produit principalement des lanthanides (LnF₃, degré d'oxydation III) et des gaz de fission ou métaux nobles (M, degré d'oxydation 0). Une diminution progressive avec le temps de la concentration de UF₃ est donc observée selon les relations (2) et (4). Cette diminution de UF₃ entraîne une augmentation du potentiel redox du sel ce qui favorise les réactions de corrosion.

Différents travaux réalisés par l'ORNL ont également mis l'accent sur le rôle du tellure et du chrome dans la corrosion de l'Hastelloy N ainsi que sur le développement d'une méthodologie pour la détermination du rapport [UF₄]/[UF₃] [9]. Il a été observé que ce contrôle de potentiel était nécessaire pour maintenir la résistance mécanique de l'alliage. L'analyse microscopique de la surface d'échantillons d'Hastelloy N provenant du MSRE a montré l'attaque intergranulaire de l'alliage par les produits de fission. La présence d'une grande quantité de tellure a montré que cet élément était le responsable de la fragilisation de l'alliage de nickel [8]. L'hypothèse selon laquelle la complexation du tellure avec le chrome ou d'autres produits de fissions solubilisés dans le sel (e.g. zirconium ou lithium) inhibe la fragilisation et la

formation des alliages avec les matériaux des structures (e.g. Ni_zTe_y) a motivé les chercheurs de l'ORNL à la réalisation de plusieurs études du comportement chimique du tellure en modifiant le potentiel redox du sel combustible. La formation d'espèces stables de Te(-II) à des potentiels redox réducteurs a été observée par Manning et Mamantov, à partir d'études électrochimiques réalisées dans un mélange de fluorures composé de $LiF \cdot BeF_2 \cdot ThF_4 \cdot (UF_4 \cdot UF_3)$ à $650^\circ C$. Le potentiel qui garantit la formation des espèces Te(-II) a été fixé par un rapport $[UF_4]/[UF_3]$ d'environ 150 [11]. Pour l'étude du phénomène de la corrosion sous contrainte de l'Hastelloy N, des échantillons de l'alliage ont été plongés dans un sel combustible contenant Cr_3Te_4 et Cr_5Te_6 [19]. Les échantillons ont été exposés au même milieu fondu avec différents rapports $[UF_4]/[UF_3]$: 10, 30, 60, 85 et 300, pendant 260 h à $700^\circ C$. Le contrôle du potentiel redox du sel a été géré par l'ajout de NiF_2 (milieu plus oxydant) ou de béryllium métallique (milieu plus réducteur) au sel fondu. L'ajout de béryllium métallique au sel fondu permet de réduire les ions U(IV) en U(III) selon la réaction (5) :



Et l'ajout de NiF_2 permet l'oxydation de U(III) en U(IV) selon la réaction (6) :



Les résultats obtenus des mesures de la corrosion sous contrainte des échantillons sont présentés Figure 1.1. Quand le rapport $[UF_4]/[UF_3]$ est inférieur à 60, la corrosion de l'alliage de nickel est faible. Alors que des dégâts très importants sont observés à la surface de l'Hastelloy N quand le rapport $[UF_4]/[UF_3]$ est supérieur à 80. Des résultats similaires ont été obtenus plus récemment par Ignatiev *et al.* [20], après avoir étudié la réactivité de différents alliages de nickel dans le mélange de fluorures fondu $LiF \cdot BeF_2 \cdot ThF_4$ (75-5-20 mol %) à $740^\circ C$ pendant 250 h d'exposition.

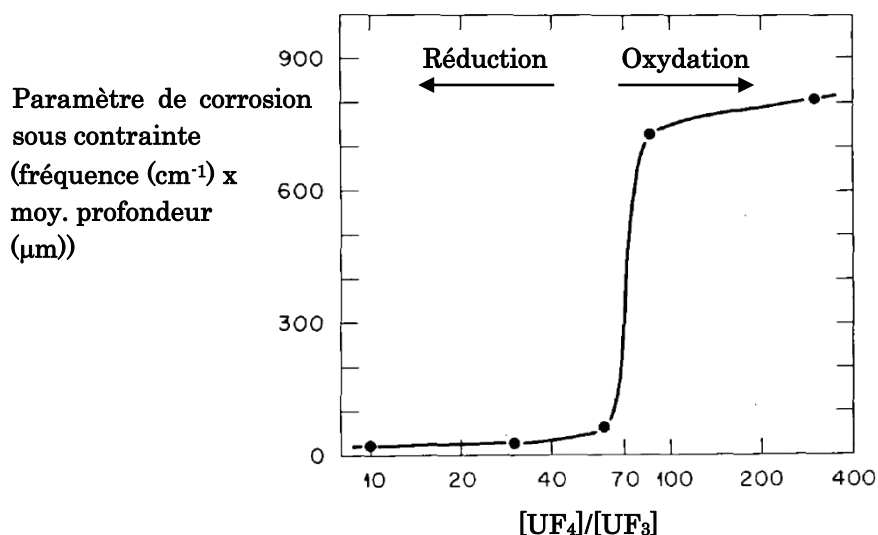
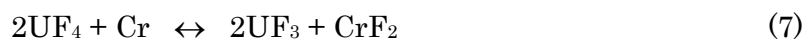


Figure 1.1. Comportement de l'Hastelloy N vis-à-vis de la corrosion sous contrainte dans le sel $LiF \cdot BeF_2 \cdot ThF_4 \cdot (UF_4 \cdot UF_3)$ contenant Cr_3Te_4 et Cr_3Te_6 . L'alliage de nickel a été en contact avec le sel de combustible pendant 260 h à 700 °C. (Rapport ORNL/TM-6002) [17–19, 21]

Un autre cas très sévère de corrosion implique l'oxydation du chrome, élément présent à une teneur de 7 % dans l'Hastelloy N. De tous les métaux entrant dans la composition de l'alliage de nickel, le chrome est le métal le plus réactif. Ceci est lié à son énergie libre de formation plus négative que celle de Fe, Mo et Ni. Un sel combustible ayant un potentiel redox très oxydant provoque l'oxydation du chrome métallique en ions Cr(II), soluble dans le milieu fondu [22]. L'équilibre CrF_2/Cr est lié aux teneurs en UF_4 et UF_3 selon l'équilibre suivant :



La Figure 1.2 présente la variation de la fraction de CrF_2 dissoute dans le sel fondu en fonction du rapport $[UF_4]/[UF_3]$. On peut observer que pour un rapport $[UF_4]/[UF_3]$ de 50, la quantité de chrome oxydé est 25 fois plus grande que la quantité oxydée du même métal quand le rapport $[UF_4]/[UF_3]$ est de 10. Pour un rapport $[UF_4]/[UF_3]$ de 200, la dissolution du chrome est 400 fois plus importante. Afin de limiter le taux de corrosion à des niveaux acceptables, un rapport $[UF_4]/[UF_3]$ dans le milieu fondu compris entre 10 et 100 a été choisi (pour le concept MSBR) [17, 18, 21]. La température joue un rôle aussi important sur la corrosion du chrome. La variation du transfert de masse avec le gradient de température provoque une corrosion importante dans la zone « chaude » et un dépôt métallique dans la zone « froide ». Ce phénomène peut être limité par un contrôle de la teneur en chrome dans l'alliage (7 % max).

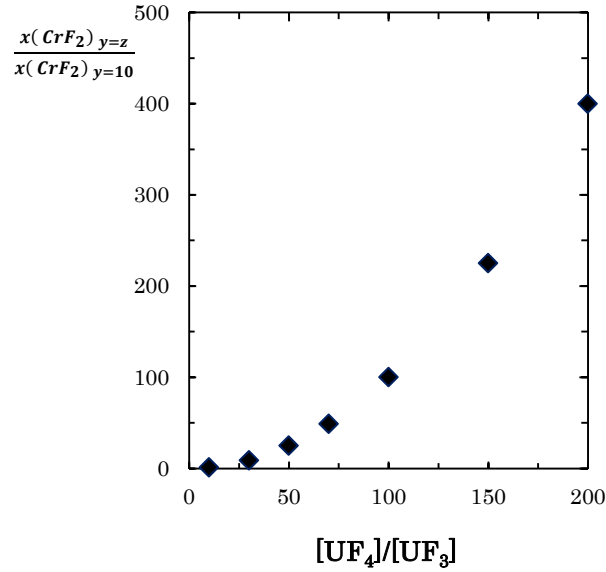
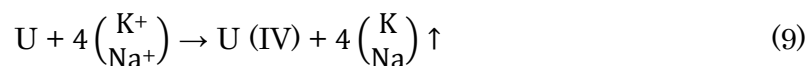


Figure 1.2. Variation de la fraction molaire de CrF_2 dissous dans le sel combustible quand le rapport $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]_{y=z}$, par rapport à la fraction molaire de CrF_2 dissous quand le rapport $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]_{y=10}$, en fonction de $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]$ présent dans le sel.

Les études de corrosion essentiellement réalisées par l'ORNL ont mis en évidence que le contrôle de la composition chimique et le contrôle du potentiel redox du sel combustible sont les points essentiels pour limiter la corrosion des matériaux de structure. Le contrôle du rapport $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]$ *in situ* permet de fixer le potentiel redox du sel, de réduire les impuretés oxydantes et ainsi de diminuer la corrosivité du milieu. Une étude approfondie du comportement de l'uranium dans le sel LiF-ThF_4 est nécessaire pour la compréhension de la chimie du MSFR et des produits de fissions et des actinides mineurs qui y sont produits.

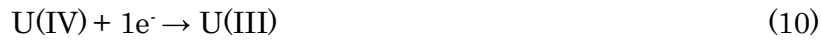
Dans la littérature, la première étude du comportement électrochimique de l'uranium dans les milieux de fluorures fondus a été publiée en 1963 [23]. Quelques années plus tard, Clayton *et al.*, présentent l'extension de ce premier travail dans le mélange ternaire LiF-NaF-KF , à 500 °C. L'instabilité des ions uranium(III) a été observée dans ce milieu fondu et a été expliquée par une réaction de dismutation des ions U(III) [24] :



Les relations (8) et (9) expliquent l'instabilité observée de l'uranium métal, ce qui inhibe la réponse électrochimique des ions uranium (III) dans le milieu fondu de LiF-NaF-KF. L'étude spectrophotométrique réalisée par Young dans le milieu de fluorures fondus LiF-NaF-KF a confirmé l'instabilité des ions U(III) [25]. Une diminution de la bande d'absorption de U(III) suivit d'une augmentation progressive de la bande d'absorption caractéristique des ions U(IV) ainsi que la superposition du spectre d'absorption de résonance des vapeurs de Na et de K ont été observés. Par contre, dans les milieux de fluorures composés de LiF-BeF₂ et LiF-BeF₂-ZrF₄, le spectre d'absorption des ions U(III) présente un comportement stable et le spectre d'absorption de résonance des vapeurs de lithium n'a pas été observé. Un comportement d'instabilité similaire des ions U(III) a été observé dans le mélange binaire LiF-NaF à 720 °C [26]. A partir de ces résultats, électrochimiques et spectrophotométriques, on constate que la fluoroacidité des mélanges de fluorures fondus (phénomène d'autodissociation du solvant, basé sur la quantité de fluorures libres dans le milieu fondu), joue un rôle essentiel dans la stabilité des espèces dissoutes dans le milieu fondu. Notamment, les ions U(III) peuvent être instables dans les mélanges de fluorures dits basiques (forte teneur en fluorures libres car dissociation des sels basiques), alors que dans les mélanges acides la stabilité de ce composé est observée notamment dans LiF-CaF₂ [26, 27], LiF-BaF₂ [28], LiF-BeF₂ [29], LiF-BeF₂-ZrF₄ [30–33] et LiF-BeF₂-ThF₄ [34], LiF-ThF₄ [35, 36], entre autres. Dans un milieu basique, où la quantité de fluorures libres est plus grande, les cations alcalins (K⁺ et Na⁺) sont donc moins stabilisés et vont ainsi avoir une tendance à l'oxydation et à la volatilisation. Le déplacement de l'équilibre des réactions (8) et (9) vers la droite augmente l'instabilité de UF₃. En revanche, quand le mélange fondu est acide, les cations sont plus fortement solvatés par les ions fluorures, ce qui permet la stabilisation de ces composés dans le milieu. Ce résultat est interprété par un déplacement de l'équilibre de la relation (9) vers la gauche, ce qui amène à la stabilisation de l'uranium (III) dans le milieu fondu. Une autre interprétation peut être liée à une solvatation par les fluorures différente de UF₄ et de UF₃. En effet, si UF₄ est très solvaté et UF₃ beaucoup moins, on peut avoir une inversion des potentiels redox et observer une dismutation de UF₃.

Dans différents mélanges de fluorures fondus, il a été montré que la réduction de UF₄ en uranium métallique suit un mécanisme à deux étapes, dans lequel les ions uranium (IV) sont réduits en ions uranium (III) puis en uranium métallique. Les

réactions suivantes décrivent la réduction successive des espèces solubles de l'uranium :



A partir des études précédentes menées par l'ORNL et les études complémentaires réalisées par le CNRS, une composition du sel combustible constitué d'un mélange de LiF-ThF₄-(UF₄/UF₃) (77,5-20-2,5 mol %) a été choisie pour le MSFR. Jusqu'à présent, ce mélange de fluorures fondus n'a fait l'objet que de rares études par la communauté scientifique, ce qui a motivé la recherche sur ce sujet. La caractérisation électrochimique du mélange de fluorures fondus LiF-ThF₄ ainsi que l'étude du comportement de la matière fissile dans le sel fondu va permettre de déterminer la stabilité des espèces de l'uranium ainsi que d'évaluer leur solvation dans le milieu fondu. On regardera également la possibilité de contrôler le potentiel redox du sel par addition d'un élément réducteur.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente les résultats de l'étude du comportement électrochimique des deux composés solubles de l'uranium (UF₄ et UF₃) dans le mélange LiF-ThF₄ (77-23 mol%) à 650 °C. La première partie du travail est basée sur l'étude de la stabilité thermodynamique de l'uranium et de son comportement électrochimique dans le mélange de fluorures fondus LiF-ThF₄. La deuxième partie présente l'analyse des données, en particulier la détermination des deux paramètres fondamentaux, les coefficients de diffusion et les coefficients d'activité des composés U(IV) et U(III) solubilisés dans le sel.

2. Etude de l'uranium dans le mélange LiF-ThF₄ (77-23 mol%) à 650 °C.

L'uranium est la matière fissile du MSFR et le contrôle du rapport [UF₄]/[UF₃] est d'après la littérature le moyen le plus sûr de protéger les matériaux de structure de la corrosion. Le sel fondu retenu en tant que combustible pour le MSFR est le sel LiF-ThF₄-(UF₄/UF₃) qui n'a fait l'objet que de rares études jusqu'à présent. Il semblait donc important d'étudier la chimie de l'uranium dans ce milieu, de vérifier la stabilité des deux composés solubles et de montrer la possibilité technique d'ajuster *in-situ* le potentiel redox du sel.

2.a. Stabilité thermodynamique de l'uranium dans LiF-ThF₄.

La construction du diagramme thermodynamique du sel combustible LiF-ThF₄-(UF₄/UF₃) permet d'identifier le domaine de stabilité du sel combustible en fonction du potentiel et de l'oxo-acidité ainsi que les zones de stabilité des composés de l'uranium dans ce domaine.

La construction du diagramme thermodynamique de LiF-ThF₄-(UF₄/UF₃) est basée sur le calcul des potentiels d'équilibre des différents équilibres redox en utilisant les données thermodynamiques des corps purs (issues de la base de donnée HSC Chemistry 5.1) [37], à une température de 650 °C. Le diagramme est calculé en prenant comme référence le système redox F₂/F⁻ sur l'échelle des potentiels, avec une activité pour les fluorures égale à l'unité et une pression de 1 atm pour F₂. L'activité des espèces solubles est considérée égale à leur fraction molaire, les effets de solvatation dans ce sel fondu n'étant pas connus. Pour les espèces sous forme métallique et gazeuse, l'activité et la pression partielle, respectivement, sont égales à l'unité.

Le diagramme thermodynamique E-pa(Li₂O) de l'uranium et du thorium dans le mélange LiF-ThF₄-(UF₄/UF₃) (77,5-20-2,5 mol %) à 650 °C est présenté Figure 1.3. L'axe des abscisses représente l'oxo-acidité du milieu généralement représentée par le cologarithme de l'activité des ions oxydes (dans notre cas on prend a(Li₂O)) [38]. Par conséquent pa(Li₂O) = - log a(Li₂O). Sur ce diagramme, on délimite les zones de stabilité des différentes espèces stables de l'uranium et du thorium. Pour le thorium, deux espèces solubles stables ont été identifiées, ThF₄ et ThOF₂, et deux formes solides, ThO₂ et Th. Le diagramme de stabilité du thorium et les différents équilibres

redox et chimiques sont représentés en vert. Pour l'uranium, trois espèces solubles, UF_4 , UF_3 et UO_2F_2 , deux espèces sous forme gazeuse, UF_5 et UF_6 , et deux sous forme solide, UO_2 et U , ont été identifiées. Le diagramme de stabilité de l'uranium et les équilibres chimiques et redox sont représentés par les lignes noires. Dans le cœur du réacteur, le domaine de stabilité du sel combustible $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ est limité par le cadre représenté en rouge : aux potentiels anodiques, par le système redox O_2/ThOF_2 (-1,99 V vs F_2/F^-) et le système redox O_2/O^{2-} quand la quantité d'oxydes dissous dans le sel est inférieur à une valeur de $\text{pa}(\text{Li}_2\text{O})$ équivalente à 10,56 ; vers les potentiels cathodiques, par la réduction de ThF_4 en thorium. Du côté des fortes oxo-acidité (forte concentrations en oxydes) la limite est fixée par la précipitation de ThO_2 .

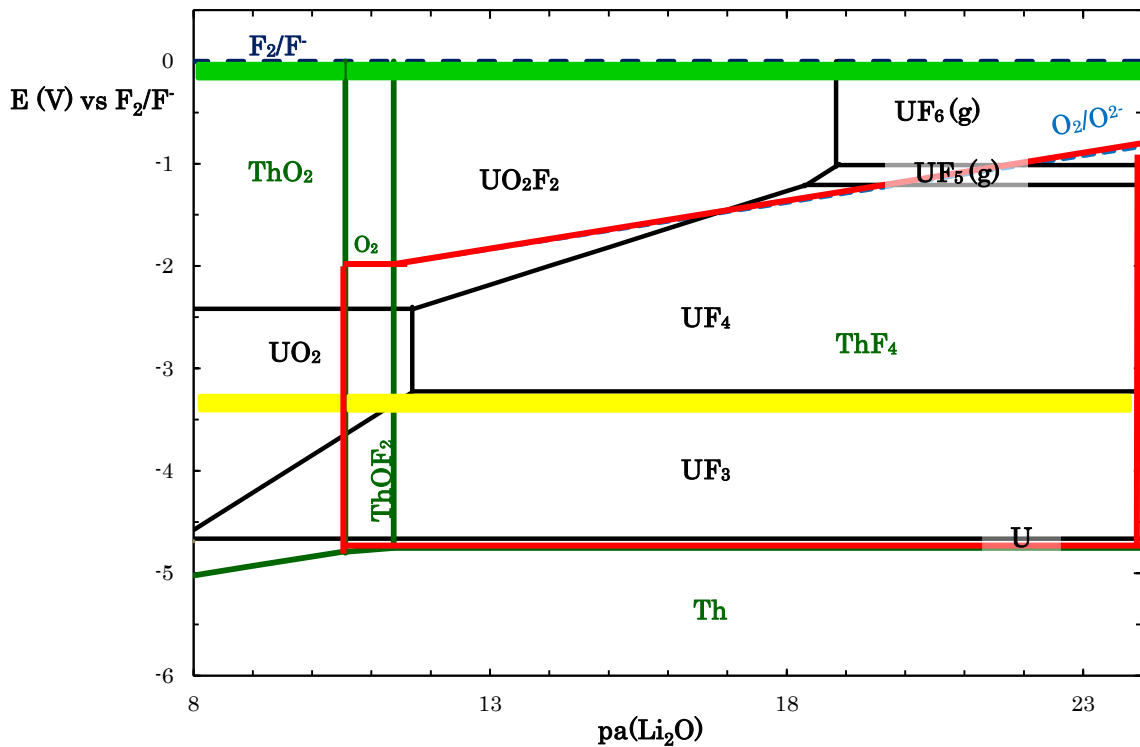


Figure 1.3. Diagramme thermodynamique du mélange de fluorures fondus $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4\text{-(UF}_4\text{-UF}_3)$ (77,5-20-2,5 mol %) en fonction du $\text{pa}(\text{Li}_2\text{O})$ à 650 °C. Le potentiel d'équilibre du couple redox $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]$ correspond à un rapport de 100.

Les zones de stabilité des composés uranifères ont été calculées et sont représentées sur le diagramme. On observe des domaines de stabilité pour les deux composés de l'uranium sous forme soluble, UF_4 et UF_3 . La ligne jaune correspond à un rapport $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]$ compris entre 10 et 100 et représente donc la zone de potentiel idéale du sel combustible pour limiter la corrosion des matériaux de structure. Le potentiel redox du sel combustible doit donc être compris entre -3,22 V et -3,41 V vs F_2/F^- . Un deuxième domaine du potentiel redox du sel de combustible est représenté

en vert, ce domaine correspond au potentiel imposé au sel lors de l'étape de fluoration. Le domaine de potentiel lors de l'étape de fluoration dépend de la pression partielle du fluor. La ligne verte correspond à un potentiel redox fixé entre -0,091 V et 0 V *vs* F₂/F⁻ ce qui correspond à une pression partielle de fluor de 0,1 atm et 1 atm, respectivement. On observe que sous bullage de fluor, tous les éléments chimiques sont oxydés à leurs degrés d'oxydation les plus hauts accessibles dans le sel. Ainsi, ceux sous forme chimique gazeuse pourront être extraits du sel, et parmi eux l'uranium sous la forme UF₆ gazeux.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons orienté nos recherches sur les deux composés solubles de l'uranium, U(III) et U(IV). L'étude électrochimique « côté anodique » sera réalisé ultérieurement.

2.b. Comportement électrochimique de U(III)

L'étude du comportement électrochimique de l'uranium (III) dans l'eutectique LiF-ThF₄ (77-23 mol%) a été réalisée en produisant UF₃ *in situ* par l'électrolyse à potentiel imposé (E = 0,45 V *vs* Pt) d'une électrode d'uranium métallique selon la réaction électrochimique suivante :



Un sel de couleur bleu foncé a été obtenu et observé après refroidissement (Figure 1.4A). L'analyse de ce sel par diffraction des rayons X, ne présente pas les plans cristallographiques caractéristiques de UF₃, ce qui peut être dû à la faible concentration de UF₃ dans le milieu fondu (< 1% mol, quantité inférieure à la limite de détection de notre appareil de DRX). L'analyse du diffractogramme a seulement permis de montrer la cristallisation du composé Li₃ThF₇, structure cristalline stable du mélange LiF-ThF₄ dans l'eutectique (77-23 mol%) [39]. La production de UF₃ a cependant été validée par électrochimie comme on le verra plus tard. A noter que Afonichkin *et al.* ont préparé un mélange de LiF-ThF₄-(UF₄-UF₃) par réduction électrochimique de UF₄ solubilisé dans le sel LiF-ThF₄ [35]. Le sel récupéré après refroidissement était noir et l'analyse DRX indiquait la présence de UF₃, LiF, d'une petite quantité du composé Li₄UF₈, structure d'un composé intermédiaire du système LiF-UF₄ [40] et des traces de UO₂.

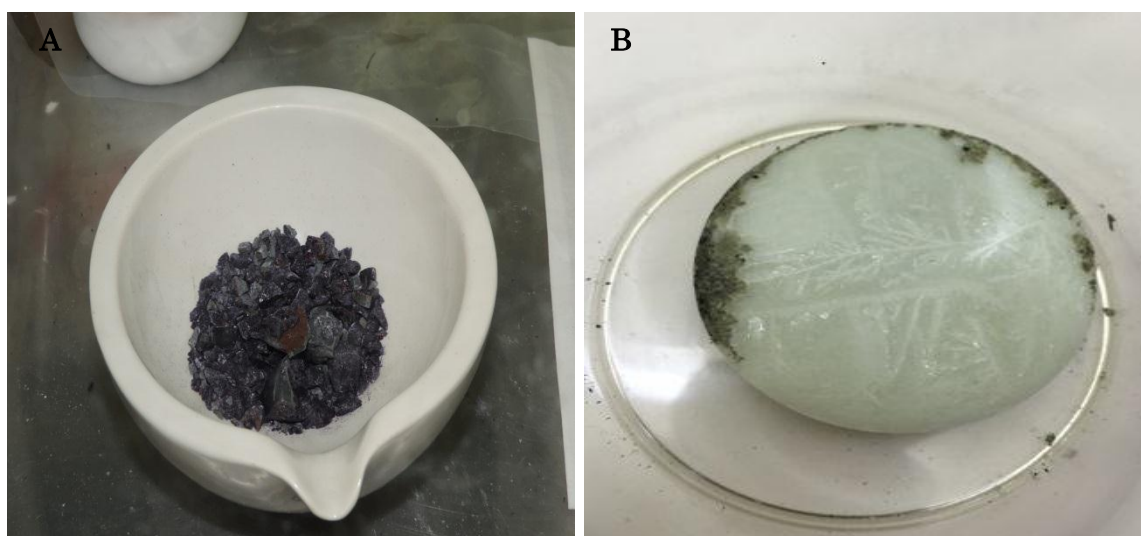


Figure 1.4. Sel refroidi de LiF-ThF_4 (77-23 mol %) contenant UF_3 (A) et UF_4 (B).

Les caractérisations électrochimiques enregistrées par voltammétrie cyclique sur une électrode de molybdène en présence et en absence de UF_3 dans le milieu fondu sont présentées Figure 1.5A. La réponse électrochimique de l'électrode de molybdène plongée dans LiF-ThF_4 avant introduction d'uranium est présentée par la ligne pointillée. Au cours du balayage aller, on observe la limite du domaine d'électroactivité vers les potentiels cathodiques à $-1,62 \text{ V/Pt}$. Cette limite correspond soit à la réduction des ions thorium (IV) en thorium métal (ce que prévoit la thermodynamique) soit à la réduction des ions lithium (I) en lithium métallique. Une coulométrie a été réalisée sur une plaque de tungstène (analogue au Mo) suivie d'une analyse du dépôt par DRX. Le diffractogramme montre la formation de thorium métallique et d'oxyde de thorium probablement formé en surface après sortie de la cellule (Figure 1.6). Nous pouvons donc conclure que le domaine d'électroactivité de LiF-ThF_4 est limité du côté cathodique par la réduction de Th(IV) en Th métal, ce résultat étant en accord avec les données thermodynamiques. L'allure du voltammogramme montre que les ions thorium sont réduits en thorium métallique, II_c , en une seule étape de transfert de charge et que le système est rapide. Le signal d'oxydation II_a , correspond à la ré-oxydation du thorium métal. Le couple redox limitant le domaine d'électroactivité dans LiF-ThF_4 est donc :



à un potentiel expérimental de à $-1,62\text{V/Pt}^5$.

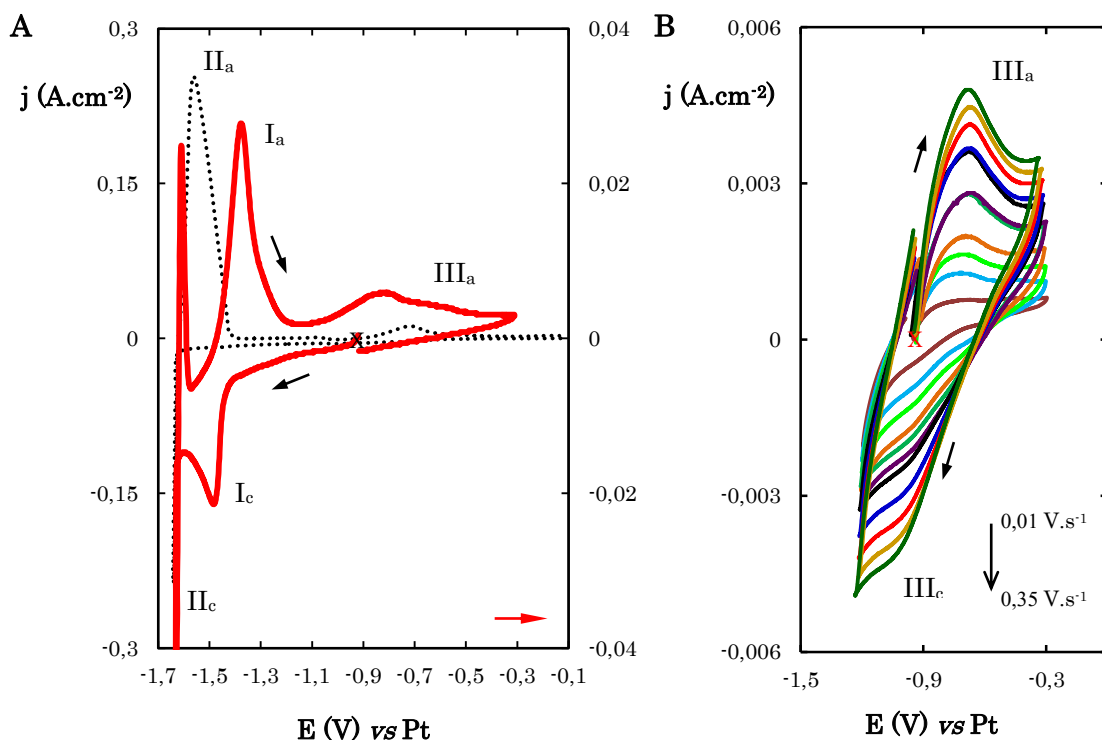


Figure 1.5. Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23 mol %) contenant UF_3 (0,12 mol% - $0,0132\text{ mol.kg}^{-1}$) à 650°C , sur une électrode de molybdène ($S = 0,49\text{ cm}^2$). A : $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23 mol %) (----) en présence de UF_3 (—) à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} . B : balayage anodique de UF_3 à plusieurs vitesses de balayage du potentiel ($10 - 350\text{ mV.s}^{-1}$).

⁵ Le potentiel de la limite cathodique mesuré est de $-1,62\text{ V/Pt}$. Ce potentiel dépend de la concentration en ThF_4 et aussi de la fluoroacidité du milieu. Le système ThF_4/Th a été étudié dans différents milieux fondus, tels que les chlorures et les fluorures. Dans l'eutectique $\text{LiF}\cdot\text{NaF}\cdot\text{KF}$, un potentiel, $E_{1/2}$, de $-1,993\text{ V vs NiF}_2/\text{Ni}$ à 500°C a été déterminé [24]. Dans le même milieu, Rodrigues a mesuré un potentiel $E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}$ de $-1,96\text{ V vs NiF}_2/\text{Ni}$ à 600°C [36]. Un potentiel, $E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}$ de $-1,54\text{ V vs Pt}$, a été mesuré dans $\text{LiF}\cdot\text{CaF}_2$ à 840°C [41]. Enfin, Delpech *et al.*, ont déterminé un potentiel d'équilibre du système ThF_4/Th de $-1,75\text{ V vs Ag/AgCl}$ à 480°C dans $\text{LiCl}\cdot\text{KCl}$ à 500°C [42].

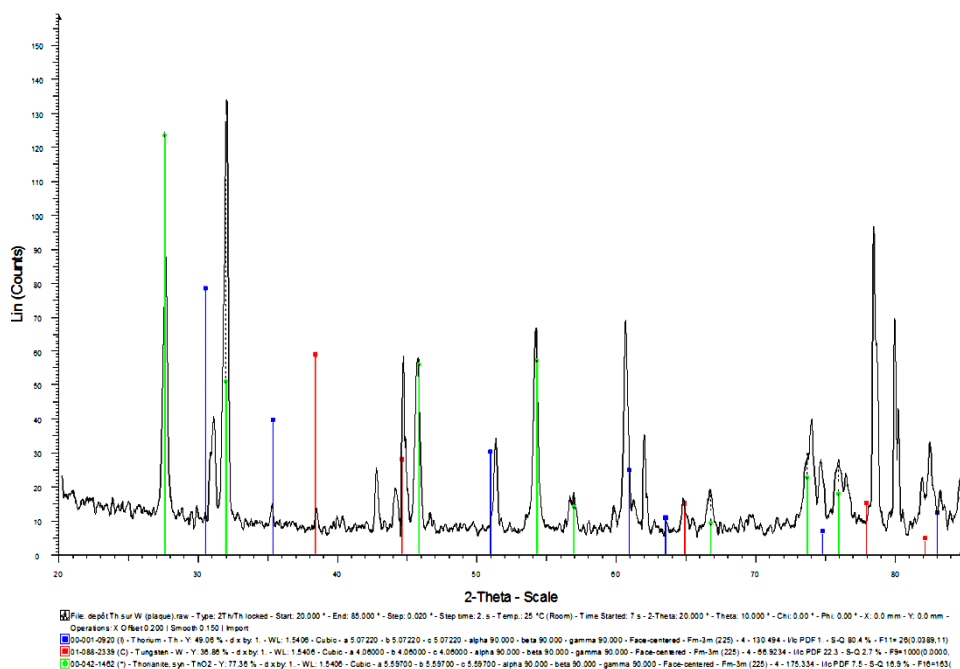


Figure 1.6. Analyse DRX de l'électrode de tungstène après une électrolyse à courant imposé ($i = -0,3$ A pendant 50 min) faite dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23 mol %) à 650 °C. Dans le diffractogramme : thorium (—), tungstène (—) et oxyde de thorium (ThO_2) (—).

Après formation de UF_3 dans le mélange de fluorures fondus $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$, l'apparition de trois nouveaux signaux d'oxydo-réduction ont été observés Figure 1.5A (courbe rouge). Au cours du balayage aller, en direction des potentiels cathodiques, un signal de réduction (I_c) est observé vers -1,43 V vs Pt. Au cours du balayage retour, deux nouveaux signaux associés à différentes étapes d'oxydation de l'uranium ont été observés, I_a et III_a . Les pics I_c et I_a ont une allure caractéristique d'un système soluble/solide. Par conséquent, ce signal a été attribué à la réduction des ions U(III) en uranium métal. La seconde étape d'oxydation, caractérisée par le pic III_a , à -0,81 V/Pt, correspond à l'oxydation des ions U(III) en U(IV) , ces deux espèces étant solubles dans le milieu $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$. On observe que dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4\text{-UF}_3$, comme précédemment dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ pur, la limite cathodique est fixée par la réduction de ThF_4 . Lorsqu'un balayage est réalisé du potentiel à circuit ouvert vers les potentiels anodiques, le pic d'oxydation correspondant au système redox UF_4/UF_3 , est observé Figure 1.5B. Les pics III_a et III_c , correspondent à l'oxydation de U(III) en U(IV) , et à la réduction de U(IV) en U(III) , respectivement.

2.c. Comportement électrochimique de U(IV)

L'étude du comportement électrochimique de l'uranium (IV) dans l'eutectique LiF-ThF₄ (77-23 mol %) a été réalisée par l'ajout de 0,24 mol % de UF₄ dans le sel fondu. Un sel de couleur vert a été récupéré après refroidissement (Figure 1.4B). Cette couleur est caractéristique de UF₄.

La caractérisation électrochimique enregistrée par voltammétrie cyclique du mélange de fluorures fondus LiF-ThF₄ contenant UF₄ est présentée Figure 1.7. Au cours du balayage aller vers les potentiels cathodiques deux signaux de réduction ont été observés (I_c et II_c), alors qu'un seul système avait été observé sur la même courbe dans le sel LiF-ThF₄-UF₃. Le premier signal (II_c) correspond à la réduction de U (IV) en U (III), à -0,81 *vs* Pt. Le deuxième pic de réduction (I_c) est associé à la réduction des ions U (III) en uranium métal, à -1,48 V *vs* Pt. Les pics d'oxydation identifiés I_a et II_a correspondent respectivement à l'oxydation de l'uranium métal en U(III) (-1,4 V *vs* Pt) puis à l'oxydation de U(III) en U(IV) (-0,69 V *vs* Pt). Un décalage de potentiel (vers les potentiels anodiques) a été observé pour le couple redox UF₄/UF₃ sur l'électrode de tungstène par rapport au potentiel observé sur l'électrode de molybdène dans LiF-ThF₄-UF₃. Ce décalage de potentiel a été associé à une plus faible interaction entre les espèces électroactives (UF₄ et UF₃) avec la surface de l'électrode de molybdène qu'avec l'électrode de tungstène.

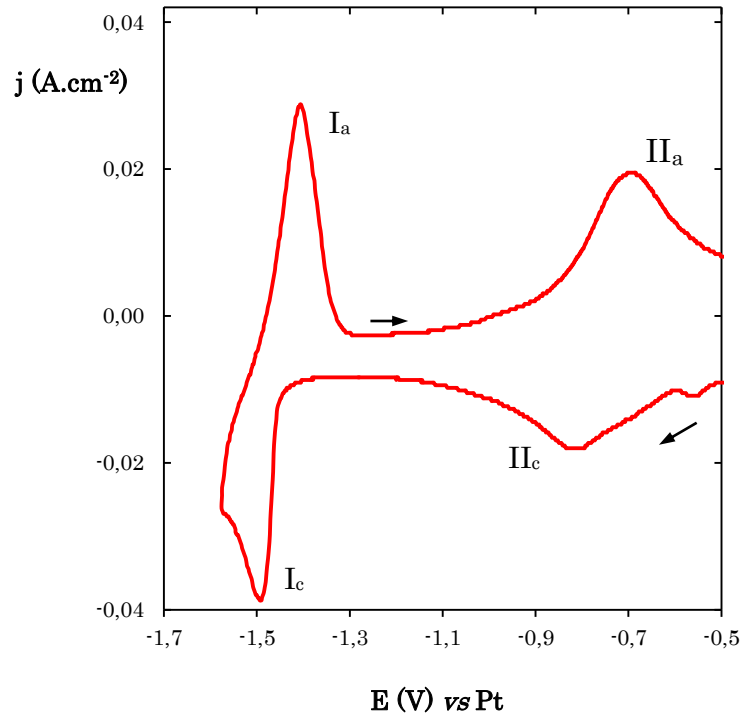


Figure 1.7. Voltammogramme cyclique enregistré dans le mélange LiF-ThF_4 (77-23) mol% contenant UF_4 (0,24 mol% - 0,024 mol.kg⁻¹) à 650°C. Surface de l'électrode de tungstène ($S = 0,28 \text{ cm}^2$). Vitesse de balayage du potentiel, 100 mV.s⁻¹.

L'étude électrochimique a permis de vérifier la stabilité des deux espèces d'uranium, UF_4 et UF_3 , dans le mélange LiF-ThF_4 à 650 °C. On peut conclure que le mélange de fluorures fondu choisi comme sel de combustible présente les propriétés acido-basiques permettant d'atteindre la stabilité de UF_3 et de UF_4 dans le sel combustible, et ainsi de garantir le contrôle *in situ* du potentiel redox par l'ajustement du rapport UF_4/UF_3 , par exemple à partir de l'ajout d'un élément réducteur, tel que l'uranium ou le thorium.

2.d. Contrôle du rapport $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]$

L'option retenue pour limiter les réactions de corrosion dans le concept MSFR est de contrôler le potentiel redox du sel par l'ajustement du rapport de concentrations $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]$. Nous avons mis en évidence dans le paragraphe précédent que les deux composés solubles étaient stables dans le sel LiF-ThF_4 . Nous avons choisi de regarder la faisabilité d'ajuster leur rapport de concentration en introduisant de l'uranium métallique dans le sel. En effet, dans ce cas, on doit observer entre U et UF_4 la réaction chimique suivante :



Les quantités (en moles) de UF_3 formé et de UF_4 restant après addition de U métal sont données par les relations (15) et (16) :

$$n(\text{UF}_3) = 4 n(\text{U})_{\text{aj}} \quad (15)$$

$$n(\text{UF}_4) = n(\text{UF}_4)_i - 3 n(\text{U})_{\text{aj}} \quad (16)$$

$$n(\text{U})_{\text{total}} = n(\text{UF}_3) + n(\text{UF}_4) = n(\text{UF}_4)_i + n(\text{U})_{\text{aj}} \quad (17)$$

Après introduction de l'uranium métallique dans le sel LiF-ThF_4 , un voltammogramme a été tracé vers les potentiels anodiques pour vérifier la formation de UF_3 dans le sel (Figure 1.8). La courbe obtenue met en évidence le pic d'oxydation caractéristique du système redox U(IV)/U(III) et donc la formation de U(III) avec l'ajout de U métal. Cependant, la réponse électrochimique du couple redox UF_4/UF_3 obtenue sur l'électrode de tungstène ne correspond pas uniquement à la réponse d'un système soluble-soluble. La contribution d'un courant capacitif important observé au cours des balayages aller et retour, ainsi que les valeurs des courants d'oxydation et de réduction semblent montrer que l'oxydo-réduction de UF_4 et UF_3 est accompagnée d'un phénomène d'adsorption de ces espèces électroactives à la surface de l'électrode. On constate néanmoins que ce phénomène n'apparaît que lors du balayage vers les potentiels anodiques.

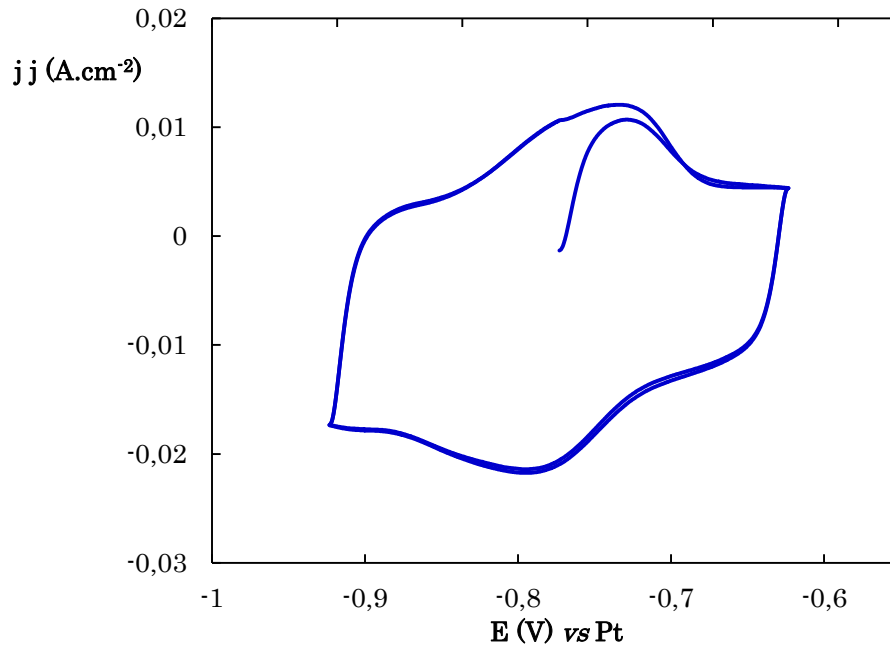


Figure 1.8. Voltammogramme cyclique enregistré à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ à 650°C contenant $0,112\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de UF_4 et après ajout de $0,067\text{ g}$ d'uranium métal.

Des quantités connues d'uranium métallique ont été introduites sous forme de copeaux par ajouts successifs au sel $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ contenant une concentration initiale de UF_4 de $0,112\text{ mol/kg}$. Après chaque ajout, on attend 30 minutes avant d'enregistrer une courbe de voltammétrie cyclique. Le temps de 30 minutes a été choisi sur la base de l'étude réalisée par Gibilaro *et al.*, [43] dans $\text{LiF}\cdot\text{CaF}_2$ à 850°C qui montre que la dissolution de l'uranium métallique dans les sels fluorures est rapide. Par ailleurs, nous n'avons jamais observé d'uranium métallique après démontage de la cellule, ce qui montre que la dissolution est totale. Les courbes obtenues sont présentées Figure 1.9.

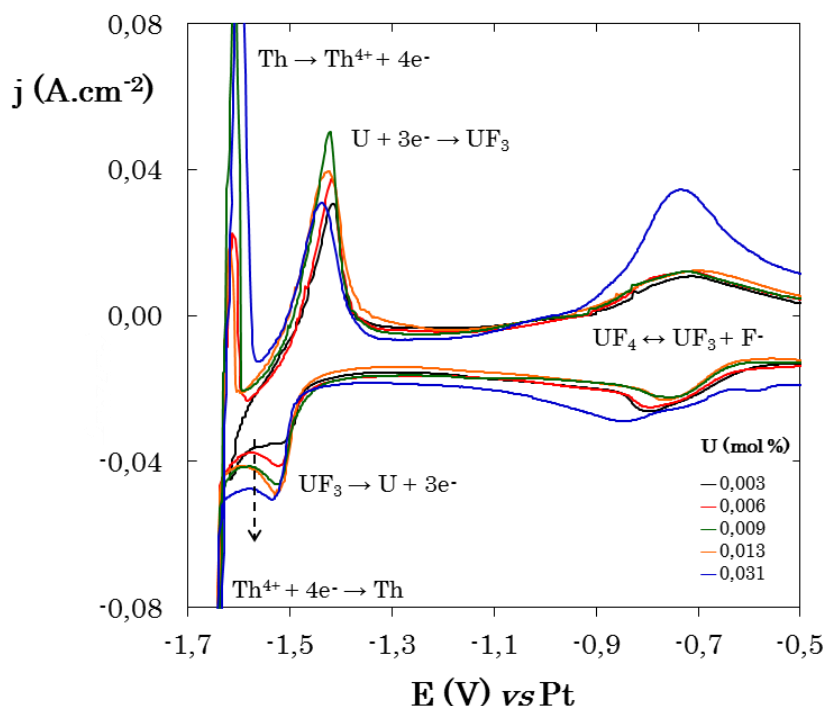


Figure 1.9. Voltammogrammes enregistrés à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le sel $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ contenant $0,112\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de UF_4 à 650°C après l'ajout de quantités données de U métal. Surface de l'électrode de tungstène ($S=0,39\text{ cm}^2$). Vitesse de balayage du potentiel, $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les voltammogrammes enregistrés (Figure 1.9) montrent une augmentation de la densité du courant du pic de réduction de UF_3 en U quand la quantité d'uranium métal introduite dans le sel augmente. Ce résultat permet de vérifier la réduction de UF_4 en UF_3 par la réaction d'oxydo-réduction (14) et ouvre ainsi la possibilité de contrôler *in situ* le rapport $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]$ par l'ajout d'uranium métallique dans le mélange de fluorures fondu. Néanmoins, aucune modification significative des potentiels des systèmes redox U(III)/U et U(IV)/U(III) n'a pas été observée avec l'ajout d'uranium métallique dans le sel $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4\text{-UF}_4$. La quantité d'uranium métallique ajouté dans le sel fondu étant très faible par rapport à la quantité initiale de UF_4 , le déplacement du potentiel n'est pas observable.

Cette étude montre que les deux degrés d'oxydation (IV) et (III) de l'uranium sont solubles et stables dans le sel fondu $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$. Nous avons montré que l'ajout d'uranium métal dans le sel fondu permet de produire *in situ* de UF_3 par réaction entre l'uranium métal et l'uranium (IV) solubilisé dans le sel. L'étude du contrôle du rapport $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]$ sera refaite en augmentant la quantité d'uranium métallique

ajouté dans le sel. Le développement d'une électrode de référence dynamique, sur la base des travaux que nous avons réalisés dans le sel FLiNaK et publiés récemment doit compléter ce travail [68]. L'objectif de cette électrode est d'avoir un moyen de contrôle *in-situ* du rapport $[UF_4]/[UF_3]$ en mesurant le potentiel redox directement dans le cœur du réacteur, afin d'anticiper une augmentation du pouvoir oxydant du sel combustible qui serait néfaste aux matériaux de structure.

3. Détermination des paramètres fondamentaux de UF_3 et UF_4 dans $LiF-ThF_4$ à $650^\circ C$

La détermination des paramètres caractéristiques des espèces solubles de l'uranium dans le milieu $LiF-ThF_4$, tels que leur coefficient de diffusion et leur coefficient d'activité, permet de compléter notre connaissance, de comprendre et d'anticiper le comportement physico-chimique de ces espèces, leur spéciation et leur réactivité dans le sel combustible. L'obtention des coefficients d'activité est un paramètre nécessaire pour les calculs d'efficacité d'extraction des éléments dans l'unité de retraitement.

3.1. Détermination du coefficient de diffusion de UF_3 et UF_4 dans le sel fondu $LiF-ThF_4$

Le coefficient de diffusion d'une espèce électroactive peut être déterminé par différentes méthodes électrochimiques, telles que la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie, ou la spectroscopie d'impédance. Dans ce travail nous avons utilisé la voltammétrie cyclique, la chronopotentiométrie et la chronoampérométrie. Selon la technique électrochimique considérée, des relations analytiques décrivant les mécanismes réactionnels limités par la diffusion ont été établies selon la cinétique de transfert de charge [44, 45]. La cinétique du transfert de charge d'un système redox peut être évaluée à partir de plusieurs critères. Dans le cas des mesures voltammétriques, un système rapide est caractérisé par un potentiel de pic, E_p , indépendant de la vitesse de balayage du potentiel v , et un courant de pic, I_p , proportionnel à $v^{1/2}$. Pour les mesures chronoampérométriques et chronopotentiométriques, le produit $it^{1/2}$ et $i\tau^{1/2}$, respectivement, est indépendant du courant cathodique.

3.1.a. Détermination du coefficient de diffusion de UF_3

Les voltammogrammes cycliques obtenus dans le sel $LiF-ThF_4$ contenant 0,12 mol% de UF_3 à différentes vitesses de balayage du potentiel sont montrés Figure 1.10. Cette figure montre le système redox $U(III)/U$ (pics I_c et I_a) dont l'allure est caractéristique d'un système soluble/solide.

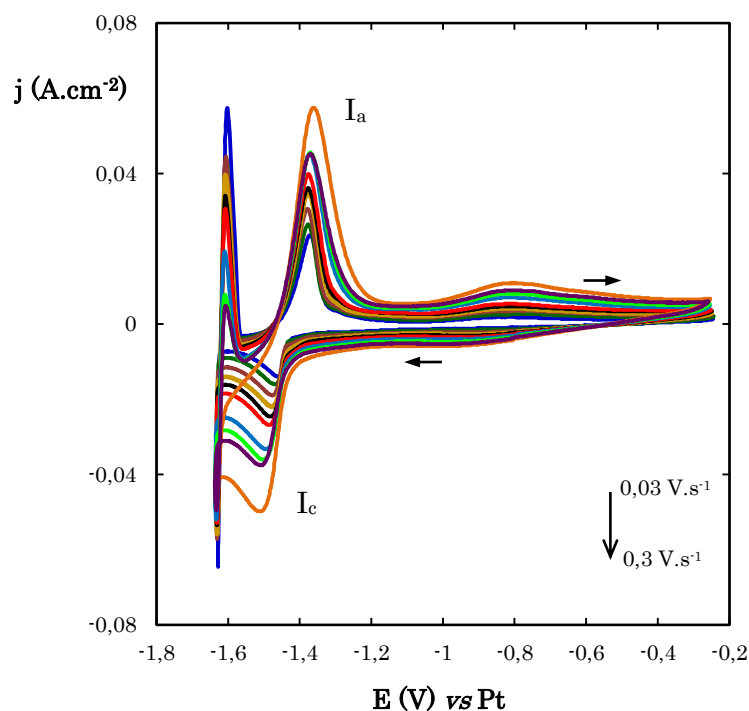


Figure 1.10. Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange $LiF-ThF_4$ (77-23 mol %) contenant UF_3 (0,12 mol% - 0,0132 mol.kg⁻¹) à 650°C à différentes vitesses de balayages (30 – 300 mV.s⁻¹), sur une électrode de molybdène ($S = 0,54 cm^2$).

Le potentiel du pic de réduction I_c ne varie pas avec la vitesse de balayage du potentiel entre 0,03 et 0,2 V.s⁻¹. Par contre, pour des vitesses de balayages supérieures à 0,2 V.s⁻¹, un déplacement du potentiel de pic vers les potentiels cathodiques a été observé, ce qui indique que la réduction de $U(III)$ en uranium métallique devient un processus quasi-réversible à grande vitesse de balayage du potentiel. Un comportement réversible du système redox UF_3/U a été rapporté dans les mélanges binaires et ternaires, $LiF-CaF_2$ [26, 27] et $LiF-BeF_2$ [29]. La relation de Berzins et Delahay [46] (18) permet d'étudier le processus de transfert de charge d'un système réversible soluble-insoluble. Le coefficient de diffusion d'une espèce peut être

déterminé par analyse des voltammogrammes à partir de la relation entre le courant de pic et la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel.

$$i_p = 0,61nFAC_o^* \left(\frac{nFD_o v}{RT} \right)^{1/2} \quad (18)$$

avec, i_p le courant de pic (A), n le nombre d'électrons échangés, A la surface de l'électrode (cm^2), F la constante de Faraday (C), R la constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température (K), D_o le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), C_o^* la concentration de U(III) dans le mélange fondu (mol.cm^{-3}) et v la vitesse de balayage (V.s^{-1}).

La Figure 1.11 (encart) présente la variation du courant de pic mesuré sur les voltammogrammes (Figure 1.10) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel. On observe que l'ordonnée à l'origine est différente de zéro ce qui indique que le processus de transfert de charge n'est pas limité uniquement par la diffusion. Une étape supplémentaire limitante, telle qu'une réaction chimique ou une réaction d'adsorption intervient dans le processus de réduction. Delpech *et al.* ont établi une relation analytique qui prend en compte la variation du courant avec le potentiel en considérant trois étapes dans la réaction électrochimique : la diffusion, le transfert de charge et l'adsorption/désorption [42]. Cette relation (19) comprend un premier terme qui décrit la diffusion et un second terme qui représente l'étape supplémentaire.

$$\frac{1}{i_p} = \frac{1}{-0,61nFSC_o^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_o^{1/2}} * \frac{1}{v^{1/2}} + \frac{1}{nFS K_D^{CV}} \quad (19)$$

avec, K_D la constante cinétique de la réaction additionnelle ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

La relation (19) montre que l'on peut s'affranchir de l'étape limitante supplémentaire en traçant $1/i_p$ en fonction de $1/\sqrt{v}$. Cette analyse a été réalisée et est présentée Figure 1.11.

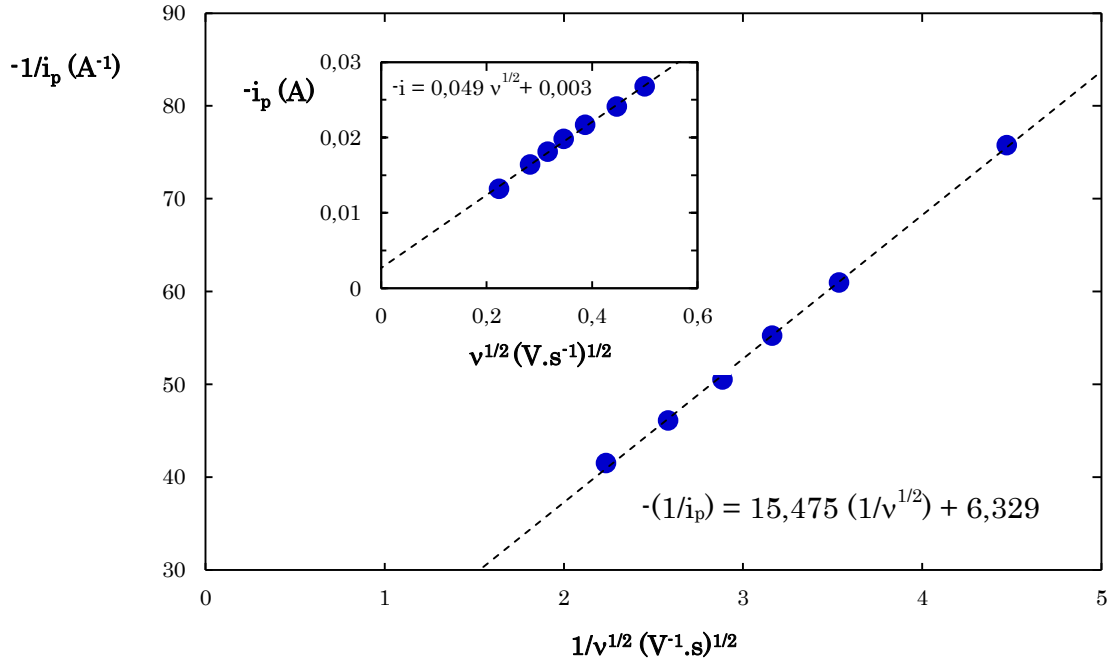


Figure 1.11. Analyse des voltammogrammes de la Figure 1.10 : variation i_p en fonction de $v^{1/2}$ et de $1/i_p$ en fonction de $1/v$.

La variation observée Figure 1.11 est linéaire. La mesure de la pente et de l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer le coefficient de diffusion de U(III) et la constante cinétique de la réaction additionnelle dans le mélange fondu LiF-ThF₄ à 650°C :

$$D_{U(III)} = (2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$K_D = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le coefficient de diffusion des ions U(III) a été aussi déterminé par chronopotentiométrie [47, 48]. Un courant d'intensité constant, inférieur au courant limite de diffusion est imposé à l'électrode et le potentiel est enregistré en fonction du temps. L'étude de l'évolution temporelle du potentiel permet de suivre les réactions électrochimiques. La variation de la concentration de l'espèce électroactive (UF₃) pendant le passage du courant est caractérisée par un temps de transition τ (plateau du chronopotentiogramme), qui représente le temps nécessaire pour l'appauvrissement de l'espèce électroactive dans la couche de diffusion. La relation de Sand [49] exprime la dépendance entre le temps de transition (τ) et l'intensité du courant imposée au système. Cette relation est la suivante :

$$i = \frac{nFAC_0^* \pi^{1/2} D_0^{1/2}}{2\tau^{1/2}} \quad (20)$$

L'évolution des chronopotentiogrammes enregistrés dans le mélange LiF-ThF₄ contenant UF₃ à 650°C est présentée Figure 1.12. La représentation graphique de i^{-1} en fonction de $\tau^{1/2}$ présente une ordonnée à l'origine différente de zéro, résultat comparable à celui obtenu par voltammétrie cyclique. En prenant en considération la contribution de l'étape supplémentaire, la relation (20) peut être réécrite selon :

$$\frac{1}{i} = \frac{2\tau^{1/2}}{nFAC_0^* \pi^{1/2} D_0^{1/2}} + \frac{1}{nFAK_D} \quad (21)$$

La représentation de $1/i$ en fonction de $\tau^{1/2}$ donnée en encart de la Figure 1.12 montre une variation linéaire. L'ajustement des données expérimentales (Figure 1.12 – droite rouge) a permis de déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce UF₃ et la constante cinétique de la réaction additionnelle par une seconde méthode.

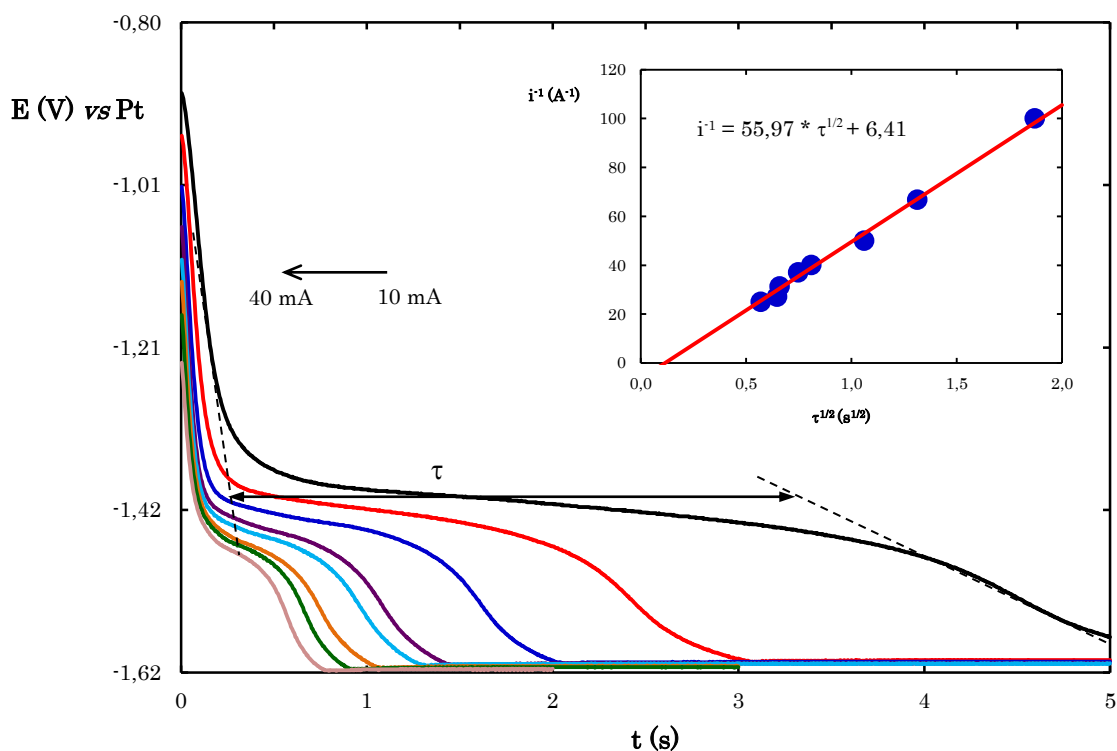


Figure 1.12. Chronopotentiogrammes enregistrés sur une électrode de Mo dans le mélange LiF-ThF₄ (77-23 mol %) contenant UF₃ (0,199 mol % - 0,22 mol.kg⁻¹) à 650°C, pour des courants imposés compris entre 10 et 40 mA tous les 5 mA ; Représentation de la détermination du temps de transition, τ . En encart, représentation de l'inverse du courant en fonction de la racine carrée du temps de transition.

Pour une concentration $[UF_3]$ de $9,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$ et une surface de l'électrode de molybdène de $0,49 \text{ cm}^2$, le coefficient de diffusion de UF_3 et la constante cinétique de la réaction additionnelle sont :

$$D_{U(III)} = (2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$K_D = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

La méthode chronoampérométrique permet également de déterminer le coefficient de diffusion lorsque le transfert de charge est limité par la diffusion. On impose un potentiel dans le domaine de potentiel correspondant au courant limite de diffusion (mécanisme limité par la diffusion) et on enregistre la variation du courant avec le temps. Ce comportement est décrit par la relation de Cottrell [44] :

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (22)$$

La représentation graphique du courant en fonction de la racine carrée du temps montre également une ordonnée à l'origine différente de zéro, ce qui est attendu si on considère la présence d'une réaction limitante supplémentaire. Une expression analytique analogue à celles écrites précédemment pour les mesures voltammétriques et chronopotentiométriques a été proposé. La relation de Cottrell (22) est réécrite selon :

$$\frac{1}{i(t)} = \frac{\pi^{1/2}t^{1/2}}{nFAD_0^{1/2}C_0^*} + \frac{1}{nFAK_D} \quad (23)$$

La variation linéaire de $1/i$ en fonction de $t^{1/2}$ a été tracée (Figure 1.13). L'ajustement des données expérimentales (Figure 1.13 – droite rouge) a permis de déterminer ces paramètres par l'analyse de la relation de Cottrell.

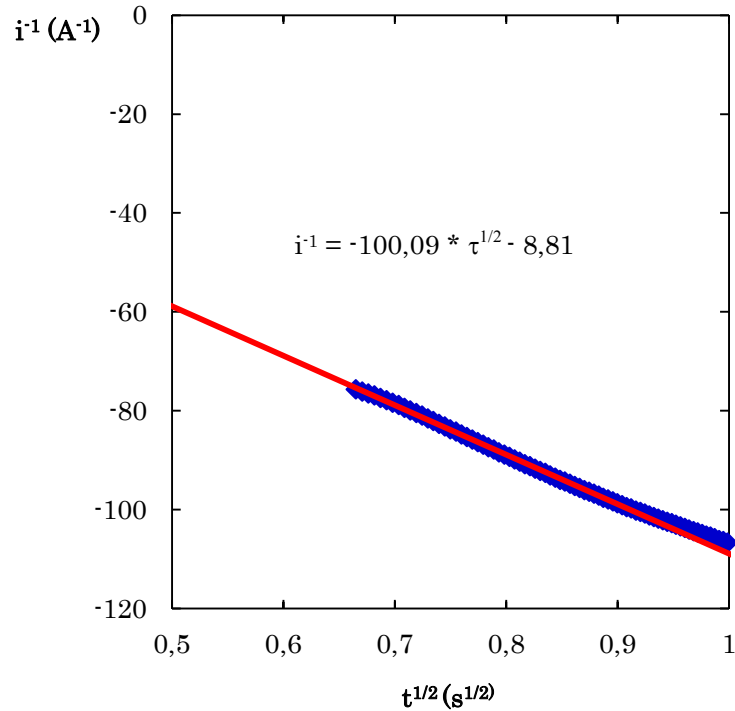


Figure 1.13. Variation de i^{-1} en fonction de $t^{1/2}$ enregistré dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ à 650°C contenant UF_3 ($0,12 \text{ mol}\%$ - $0,0132 \text{ mol.kg}^{-1}$) à potentiel imposé $E = -1,52\text{V}$ vs Pt. $S_W = 0,49 \text{ cm}^2$.

Pour une concentration $[\text{UF}_3]$ de $8,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$ et une surface de l'électrode de molybdène de $0,49 \text{ cm}^2$, $D_{\text{U(III)}}$ et K_D ont été calculés :

$$D_{\text{U(III)}} = (2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

$$K_D = (8,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Les valeurs des coefficients de diffusion de U(III) et de K_D dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ obtenues par plusieurs méthodes sont données Tableau 1.1. Des valeurs comparables ont été obtenues par les trois méthodes utilisées. Finalement, un coefficient de diffusion moyen, $D_{\text{U(III)}} = (2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et une constante cinétique moyenne, $K_D = (1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ont été retenus.

Tableau 1.1. Coefficients de diffusion de U(III) et constante cinétique K_D dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ à 650 °C obtenus par différents techniques

Technique	$D_{\text{U(III)}} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$K_D \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
Voltammétrie : Berzins - Delahay	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
Chronopotentiométrie : Sand	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
Chronoamperométrie : Cottrell	$(2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(8,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$
Valeur moyenne retenue	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$

L'étude de la variation du coefficient de diffusion avec la température permet de déterminer l'énergie d'activation. En effet, le coefficient de diffusion est généralement exprimé par la loi d'Arrhenius selon la relation :

$$D = D_0 * e^{(-E_a/RT)} \quad (24)$$

dans laquelle, D est le coefficient de diffusion, D_0 le facteur pré-exponentiel, R la constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T la température (K) et E_a l'énergie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La variation du logarithme népérien du coefficient de diffusion de U(III) en fonction de l'inverse de la température est présentée Figure 1.14. L'étude en fonction de la température a été réalisée par voltammétrie cyclique entre 658 et 743 °C et la détermination du coefficient de diffusion par analyse des voltammogrammes à l'aide de la relation (24).

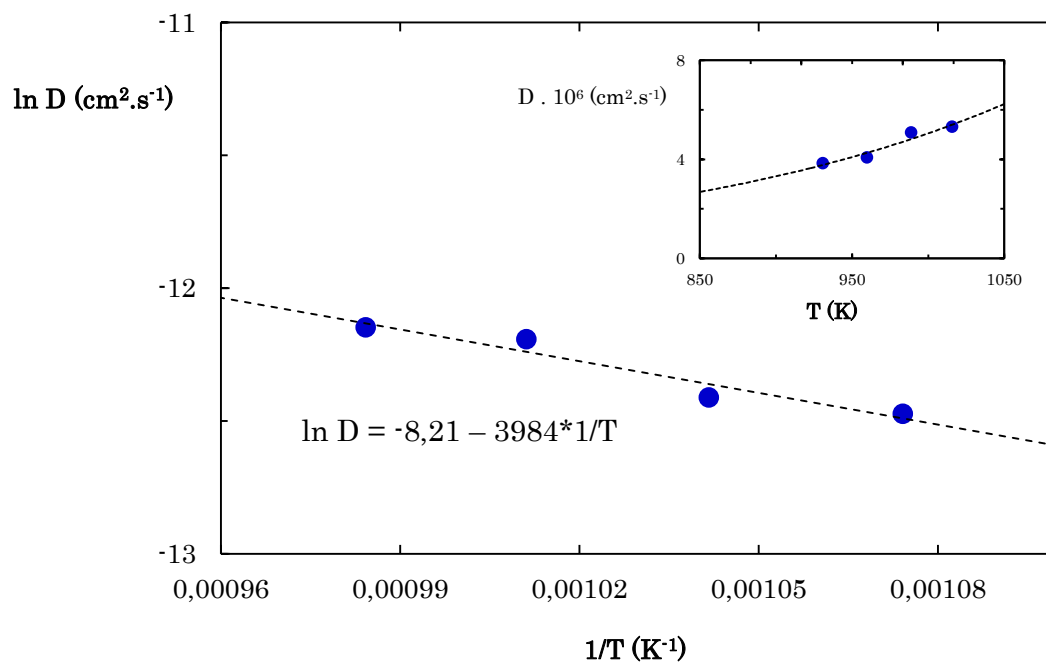


Figure 1.14 Variation du logarithme népérien du coefficient de diffusion de UF_3 (0,24 mol% - 0,026 mol.kg⁻¹) dans le mélange $LiF-ThF_4$ (77-23) mol% en fonction de l'inverse de la température.

La variation observée Figure 1.14 est linéaire. L'énergie d'activation caractéristique de la diffusion de U(III) a été obtenue à partir de la pente de la droite déterminée par régression linéaire. L'énergie d'activation de l'uranium (III) dans $LiF-ThF_4$ (77-23 mol %) est :

$$E_{a\ U(III)} = (33 \pm 6) \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Ce résultat est en bon accord avec les énergies d'activation caractéristiques de la diffusion qui sont données dans la littérature et qui varient de 24 à 75 kJ.mol⁻¹ selon les composés étudiés et les milieux de sels fondus (Tableau 1.2). L'énergie d'activation de différents cations métalliques a été déterminée dans des milieux fluorures et chlorures fondus. Une tendance montre que les valeurs d'énergie d'activation sont plus grandes en milieu fluorure qu'en milieu chlorure. L'énergie d'activation de diffusion est dépendante de la force d'interaction entre les cations et les anions présents dans le milieu fondu. Il semblerait donc que les fluorures aient un pouvoir de solvataion supérieur à celui des chlorures.

Tableau 1.2. Énergies d'activation de quelques cations métalliques en milieu fluorures et chlorures fondus.

Cation	Fluorures	
	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Références
U (III)	33,1	Ce travail
U (IV)	43,9	[31]
Fe (II)	50,2	[50]
Th (IV)	55,5	[41]
Ni(II)	75,3	[51]

Cation	Chlorures	
	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Références
Np(III)	23,6	[52]
Th (IV)	34,4	[52]
Pu (III)	32,1	[53]
U (III)	32,6	[54]
	38,9	[55]
	48,8	[56]

En comparant les valeurs d'énergie d'activation de l'uranium (III), obtenue dans ce travail et la valeur de celle de l'uranium (IV) déterminée par Mamantov et Manning dans le sel LiF·BeF₂·ZrF₄ [31], on peut supposer que la solvatation des ions U(IV) par les ions fluorures est plus forte que celle des ions U(III).

3.1.b Détermination du coefficient de diffusion de UF₄

Les voltammogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage du potentiel dans le mélange LiF·ThF₄ contenant 0,24 mol% de UF₄ sont présentés Figure 1.15.

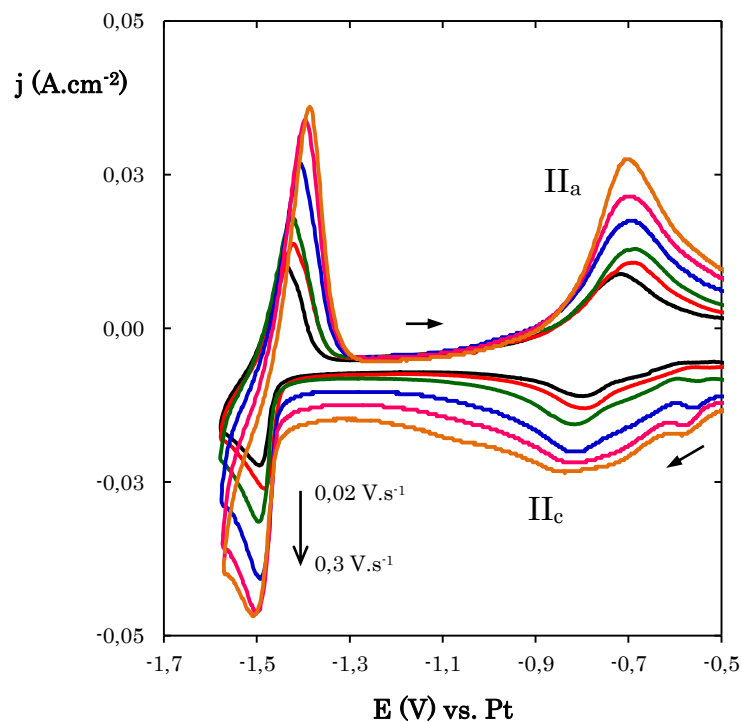


Figure 1.15. Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23) mol % contenant UF_4 (0,24 mol % - 0,024 mol.kg⁻¹) à 650°C à différentes vitesses de balayage du potentiel (20 – 300 mV.s⁻¹) sur une électrode de tungstène ($S = 0,28 \text{ cm}^2$)

L'évolution du potentiel de pic de réduction (II_c) avec la vitesse de balayage du potentiel montre un déplacement peu significatif vers les potentiels plus cathodiques. Des résultats similaires ont été obtenus pour le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ avec différentes compositions en UF_4 et $\text{UF}_4\cdot\text{UF}_3$. On peut conclure que dans les conditions expérimentales de mesure, le mécanisme de réduction de U(IV) en U(III) est un processus rapide. Un comportement similaire du système redox UF_4/UF_3 a été observé dans les mélanges $\text{LiF}\cdot\text{CaF}_2$ [26, 27], $\text{LiF}\cdot\text{BeF}_2$ [29], $\text{LiF}\cdot\text{BeF}_2\cdot\text{ZrF}_4$ [32, 57] et $\text{LiF}\cdot\text{BeF}_2\cdot\text{ThF}_4$ [34]. Seuls Afonichkin *et al.*, ont observé un comportement quasi-réversible du système redox UF_4/UF_3 dans les mélanges binaires $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ [35]. Nous avons montré que le déplacement du potentiel de pic de réduction avec la vitesse de balayage du potentiel diminue avec l'augmentation de la température et qu'il augmente avec la concentration de UF_4 (le courant étant dans ce cas plus important, il devient nécessaire de corriger de la chute ohmique).

La détermination du coefficient de diffusion des ions U(IV) a été réalisée à partir de l'analyse des voltammogrammes. Dans le cas d'un système redox soluble-

soluble ayant un comportement réversible, le modèle de Randles-Sevcik [58, 59] est utilisé et la relation courant de pic – vitesse de balayage du potentiel est donnée par :

$$i_p = 0,446 nFAC_o^* \left(\frac{nFD_o v}{RT} \right)^{1/2} \quad (25)$$

La Figure 1.16 présente la variation $i_p - v^{1/2}$ obtenue pour le système U(IV)/U(III) dans le mélange LiF-ThF₄ à 650 °C.

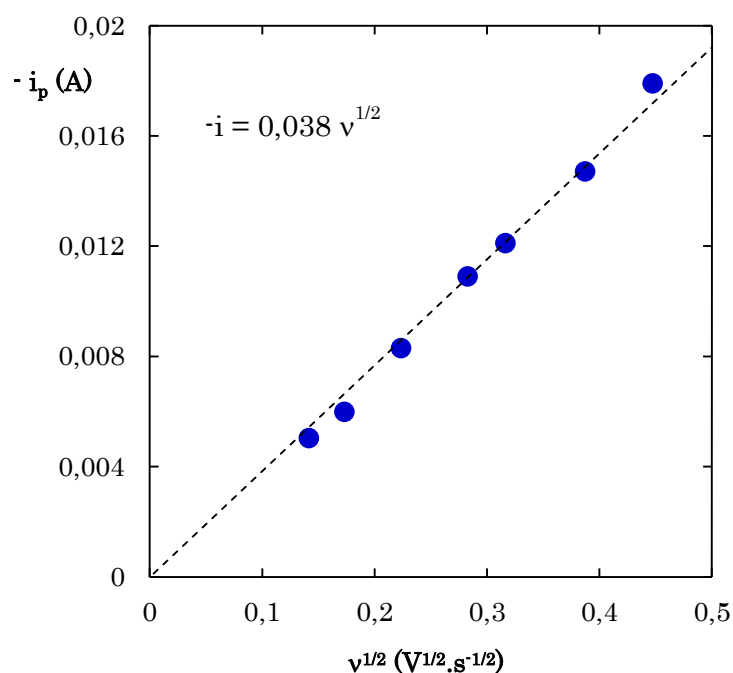


Figure 1.16. Variation du courant de pic (I_p) du système redox UF_4/UF_3 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel. Surface de l'électrode de tungstène $0,28 \text{ cm}^2$.

La variation est linéaire et passe par l'origine. La détermination de la pente permet de calculer le coefficient de diffusion de UF_4 dans le mélange fondu LiF-ThF₄ :

$$D_{U(IV)} = (1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Le coefficient de diffusion a également été déterminé par chronoampérométrie. La relation de Cottrell donne la dépendance du courant en fonction du temps quand le transfert de masse est limité par la diffusion :

$$i(t) = \frac{nFAD_o^{1/2} C_o^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (26)$$

Afin d'être dans un régime diffusionnel pur (sans convection) le temps de mesure est inférieur à 10 s. Le potentiel imposé (-0,9 V vs Pt) correspond au domaine de potentiel pour lequel la réaction électrochimique est limitée par la diffusion. La Figure 1.17 présente la variation de i en fonction de $t^{-1/2}$, relation de Cottrell (26)

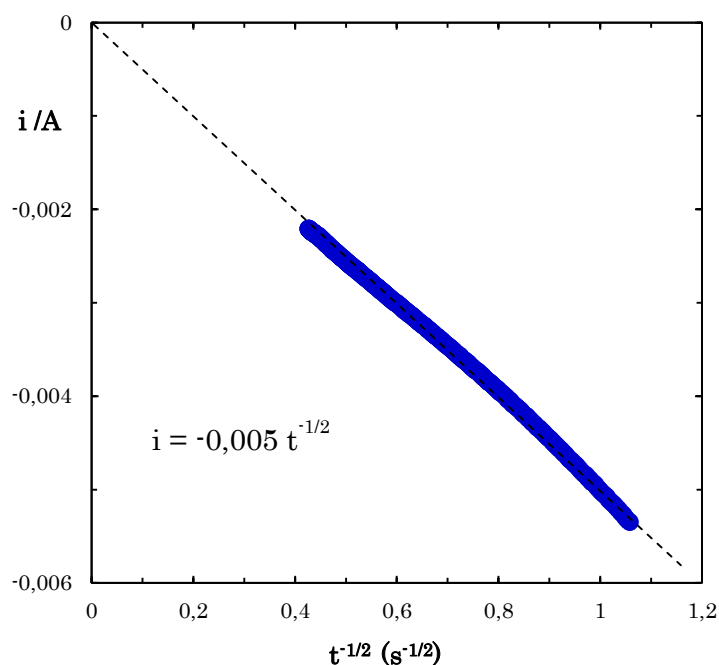


Figure 1.17. Variation de i en fonction de $t^{-1/2}$ enregistré dans le mélange LiF-ThF₄ à 650°C contenant UF₄ (0,85 mol % - 0,0936 mol.kg⁻¹) à potentiel imposé $E = -0,9$ V vs Pt. $S_w = 0,17$ cm².

L'analyse de la variation $i - t^{-1/2}$ permet de déterminer le coefficient de diffusion de U(IV) dans le mélange fondu LiF-ThF₄ :

$$D_{U(IV)} = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Les coefficients de diffusion obtenus pour UF₄ par les deux méthodes sont comparables.

La valeur du coefficient de diffusion de U(IV) est plus petite que celle de U(III) (d'un facteur 1,5 environ). Cela peut être dû à une taille de complexe plus grande pour U(IV) que pour U(III) qui diminue la mobilité de U(IV) par rapport à U(III) [60].

Une compilation des valeurs de coefficients de diffusion des composés U(III) et U(IV) données dans la littérature dans plusieurs mélanges binaires et ternaires de fluorures fondus est rassemblée Tableau 1.3.

Tableau 1.3. Compilation des coefficients de diffusion reportés dans la littérature et dans le présent travail pour les espèces : UF_4 et UF_3 .

Mélange de fluorures	D (cm ² .s ⁻¹) . 10 ⁶		T (°C)	Technique	Référence
	U(IV)	U(III)			
	1,6		480		[57]
LiF·BeF ₂ ·ZrF ₄ (65,0-29,2-5,0-0,83 mol %)	1,8		500	VC	
	2,8		550		
	4,0		600		
	1,5		500	CP	
LiF·BeF ₂ ·ThF ₄ (72-16-12 mol %)	5,36		615	CV	[34]
LiF·CaF ₂ (79-21 mol %)	17 ± 1	24 ± 1	810	CV	[27]
LiF·CaF ₂ (77-23 mol %)	12 ± 3		720	CV	[26]
LiF·NaF (60-40 mol %)		22 ± 7	810	CV	
LiF·BaF ₂ (38-62 mol %)	19 ± 2		840	CV	[28]
	18 ± 2			CP	
LiF·BeF ₂ (66-34 mol %)	1,26		540	CV	[29]
	1,28			CP	
LiF·NaF·KF (46,5-11,5-42,0 mol %)	16,4		530	CV	[61]
LiF·ThF ₄ (77-23 mol %)	1,7 ± 0,1	2,8 ± 0,1	650	CV	Ce travail
	2,0 ± 0,2	2,3 ± 0,4		CA	
		2,4 ± 0,2		CP	

Afin de comparer la valeur du coefficient de diffusion, $D_{U(IV)}$, que nous avons obtenu dans LiF·ThF₄ à 650 °C, avec une valeur obtenue dans un autre sel mais à la même température, nous avons utilisé les données de $D_{U(IV)}$ reportés par Mamantov et Manning dans LiF·BeF₂·ZrF₄, pour des températures comprises entre 480 °C et

600 °C [57]. En appliquant la relation d'Arrhénius à ces données, nous avons estimé la valeur du coefficient de diffusion de U(IV) dans LiF·BeF₂·ZrF₄ à 650°C à $4,03 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui représente une différence de 40 % avec le coefficient de diffusion obtenu dans LiF·ThF₄. Cette différence peut être expliquée, si on considère que les propriétés physico-chimiques des mélanges de sels fondus (LiF·BeF₂·ZrF₄ et LiF·ThF₄) sont différentes (densités et viscosités) [20, 62] ainsi que leur fluoroacidité.

3.2. Détermination du coefficient d'activité de UF₃ et UF₄ dans LiF·ThF₄.

Le coefficient d'activité permet de quantifier l'affinité d'un composé pour un solvant. Dans les milieux sels fondus, ces coefficients d'activité sont généralement déterminés en mesurant la différence entre le potentiel redox standard du corps pur (calculé à partir des données thermodynamiques) et le potentiel redox expérimental. Par exemple, pour un système soluble/solide, on utilise la relation de Nernst suivante :

$$\begin{aligned} E_{\text{exp}} &= E^{\circ}_{\text{thermo}} + m/n \log a(\text{MF}_x) \\ &= E^{\circ}_{\text{thermo}} + m/n \log x(\text{MF}_x) + m/n \log \gamma(\text{MF}_x) \end{aligned} \quad (27)$$

dans laquelle $x(\text{MF}_x)$ et $\gamma(\text{MF}_x)$ sont respectivement la fraction molaire et le coefficient d'activité de MF_x, n est le nombre d'électrons et $m = 2,3RT/F$.

Cette relation ne peut être appliquée que si E_{exp} et E_{thermo} sont déterminés par rapport à un même système de référence. Généralement, le potentiel E_{thermo} est calculé par rapport au système Cl₂(g) (1 atm)/Cl⁻ (a=1) en milieu chlorures ou F₂(g) (1 atm)/F⁻ (a=1) en milieu fluorures. Pour que E_{exp} puisse être exprimé par rapport au même système de référence, cela suppose que (i) le potentiel du système Cl₂/Cl⁻ ($E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$) ou F₂/F⁻ ($E_{\text{F}_2/\text{F}^-}$) soit mesurable expérimentalement et (ii) que l'activité des chlorures ou des fluorures soit égale à 1. Il faut à présent distinguer les sels fluorures des sels chlorures :

- En milieu chlorure, le mur d'oxydation des ions chlorure en chlore gazeux est généralement observable sur une électrode de tungstène qui (en absence d'oxydes) est oxydée à des potentiels plus anodiques que l'oxydation des ions Cl⁻. La limite du domaine d'électroactivité, en milieu chlorures est donc, sur électrode de tungstène,

fixée par le système Cl_2/Cl^- . Lorsque le milieu chlorure est constitué de chlorure alcalins, on suppose que les sels sont totalement dissociés et que l'activité des ions chlorure est égale à 1. Cependant, cela n'est plus vrai lorsque le sel est constitué d'un mélange de chlorures d'alcalin et d'alcalino-terreux voire de cations métalliques plus complexes. Dans un sel de chlorures alcalins, la mesure du potentiel d'un système redox MCl_x/M par rapport au mur d'oxydation $\text{E}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ est donc possible. Par conséquent, on peut obtenir le potentiel E_{exp} de la relation (27) expérimentalement dans la mesure où le système redox MCl_x/M est électroactif dans le domaine d'électroactivité du sel.

- En milieu fluorures, le matériau d'anode s'oxyde toujours à un potentiel plus petit que celui de l'oxydation des ions fluorures. Par conséquent, le potentiel $\text{E}_{\text{F}_2/\text{F}^-}$ n'est pas mesurable expérimentalement. Par ailleurs, dans le sel du MSFR, $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$, les sels LiF et ThF_4 ne sont pas totalement dissociés. Au contraire, nous avons pu montrer une affinité forte du thorium pour les fluorures et une tendance à former les complexes fluorés ThF_5^- , ThF_6^{2-} , ThF_7^{3-} et ThF_8^{4-} [42]. Le sel est donc constitué d'un mélange de Li^+ , F^- et de plusieurs complexes $\text{ThF}_{(4+x)}^{x-}$ dont la distribution dépend de la composition du sel et des constantes de complexation entre le thorium et les fluorures. L'activité des ions fluorure dans ce sel n'est donc pas égale à 1. Il n'est donc pas possible d'accéder directement par des mesures expérimentales au potentiel E_{exp} de la relation (27). En milieu fluorures, la détermination de E_{exp} (par rapport au système de référence $\text{E}_{\text{F}_2/\text{F}^-}$ (1atm/a=1)) et donc des coefficients d'activité ne sera possible que par une voie indirecte qui a été initiée par les travaux de D. Rodrigues dans sa thèse [36].

3.2.a. Détermination du coefficient d'activité d'une espèce électroactive dans le sel fondu $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$

Ce protocole qui a été proposé par D. Rodrigues pour la détermination du coefficient d'activité d'une espèce électroactive dans un mélange de fluorures fondus, passe par plusieurs étapes qui reposent sur l'étude de la spéciation du thorium et donc par la connaissance des constantes de complexation du thorium par les fluorures.

1. Détermination du coefficient de complexation de ThF₄.

Le coefficient de complexation ($\alpha_{Th/F}$) de ThF₄ est exprimé par le rapport entre la quantité totale de thorium en solution ($[Th(IV)]_{tot}$) et le thorium sous forme ThF₄ :

$$\alpha_{(Th/F)} = \frac{[Th(IV)]_{tot}}{[ThF_4]} \quad (28)$$

Les équilibres de complexation du thorium et les constantes d'équilibre β_i associées sont exprimés par les relations (29) et (30):



$$\beta_i = \frac{[ThF_{(4+i)}^{i-}]}{[ThF_4][F^-]^i} \quad (30)$$

On montre que le potentiel redox du système Th(IV)/Th est modifié par la complexation de Th(IV) par les fluorures selon la relation de Nernst [36, 38, 42, 64] :

$$\log \alpha_{(Th/F)} = \frac{4F}{2,3RT} * (E_i - E_{(ThF_4/Th)}) \quad (31)$$

dans laquelle, $\alpha_{Th/F}$ est le coefficient de complexation, E_i correspond à la mesure du potentiel avant addition de fluorures et $E_{(ThF_4/Th)}$ correspond au potentiel d'équilibre ThF₄/Th mesuré (sur une électrode de thorium métallique) après chaque addition des fluorures.

L'expérience consiste à introduire une quantité connue de ThF₄ dans un sel fondu ne contenant pas de fluorures (par exemple LiCl-KCl), à mesurer le potentiel d'équilibre du système ThF₄/Th (E_i) puis à ajouter des quantités connues d'ions fluorure (sous forme LiF) et après chaque ajout à mesurer le potentiel d'équilibre $E_{(Th(IV)/Th)}$ par électrochimie ou potentiométrie. L'écart de potentiel avant et après addition des fluorures dépend de l'affinité du thorium pour les fluorures et cette différence de potentiel est reliée analytiquement au coefficient de complexation via la relation (31). Ensuite, on peut accéder aux constants de complexation β_i . En effet, en combinant les relations (28) et (30), on établit que :

$$\alpha_{(Th/F)} = 1 + \sum_{i=1}^i \beta_i * [F^-]^i \quad (32)$$

dans laquelle $[F^-]$ représente la concentration en fluorures libres.

La concentration $[F^-]$ peut être exprimée à partir la relation analytique de la conservation de la masse pour les fluorures :

$$[F^-]_{total} = [F^-] + \frac{[Th(IV)]_{total}}{\alpha_{Th/F}} * \sum_{i=1}^i i\beta_i * [F^-]^i \quad (33)$$

dans cette relation, $[F^-]_{total}$ est la quantité de fluorures totale, $[F^-]$ est la quantité de fluorures libres, $[Th(IV)]_{total}$ est la concentration total de thorium (mol.kg^{-1}), $\alpha_{Th/F}$ est le coefficient de complexation de ThF_4 , β_i représente les constantes de complexation.

L'étude expérimentale consiste à mesurer les potentiels redox Th(IV)/Th avant et après addition des ions fluorure puis de simuler la variation de $E_{\text{Th(IV)/Th}}$ en fonction de $[F^-]_{total}$ en utilisant les relations (31), (32) et (33) dans lesquelles on introduit les constantes β_i . Le meilleur ajustement conduit à déterminer un jeu de constantes β_i . La connaissance de ces constantes permet ensuite de calculer par les relations (32) et (33) le coefficient de complexation $\alpha_{(Th/F)}$ pour des concentrations définies de $[F^-]_{total}$ et $[Th(IV)]_{total}$.

2. Détermination du coefficient d'activité de ThF_4 , $\gamma(\text{ThF}_4)$, dans LiF-ThF_4 .

Comme le coefficient de complexation, le coefficient d'activité est directement en relation avec l'affinité d'un élément pour un complexant et la différence entre le potentiel expérimental et le potentiel thermodynamique dépend de l'un ou l'autre de ces coefficients. Dans le cas du coefficient d'activité, le système de référence est le calcul thermodynamique dans lequel les activités sont exprimées en fraction molaire. Comme on vient de le voir précédemment, le coefficient de complexation est généralement calculé en utilisant des concentrations en molalité. Une relation peut être établie entre coefficient de complexation et coefficient d'activité qui n'est autre qu'un changement d'échelle :

$$\log \gamma(\text{ThF}_4)_{SF} = -\log \alpha_{Th/F} - \log(MM_{SF} * 10^{-3}) \quad (34)$$

Dans cette expression, $\gamma(ThF_4)_{SF}$ est le coefficient d'activité du thorium, $\alpha_{Th/F}$ est le coefficient de complexation de ThF_4 et MM_{SF} est la masse molaire du sel (90,82 g.mol⁻¹ pour LiF-ThF₄ (77-23 mol %)).

Application au cas de LiF-ThF₄.

Des expériences ont été réalisées sur la complexation du thorium par les fluorures en milieu chlorure à deux températures, 480 et 600°C. Ces mesures ont permis de calculer par ajustement un jeu de constantes β_i pour chaque température. Afin d'extrapoler à une température plus élevée de 650°C, des relations de type Arrhénius ont été établies entre $\log \beta_i$ et l'inverse de T. Ces relations étant déterminées à partir de seulement deux points expérimentaux, il serait erroné de les utiliser à de plus hautes températures. Elles sont données par :

$$\ln \beta_1 = -10765 \frac{1}{T} + 12,10 \quad (35)$$

$$\ln \beta_2 = -1584 \frac{1}{T} + 7,20 \quad (36)$$

$$\ln \beta_3 = -2228 \frac{1}{T} + 7,63 \quad (37)$$

$$\ln \beta_4 = -9434 \frac{1}{T} + 13,85 \quad (38)$$

Les constantes β_i ont été calculées pour une température de 650°C. Dans le sel fondu LiF-ThF₄ (77-23 mol%), les concentrations de $[F^-]_{total}$, $[F^-]_{libre}$ et $[Th(IV)]_{total}$ sont respectivement de 8,48 mol.kg⁻¹, 0,96 mol.kg⁻¹ et 2,53 mol.kg⁻¹. En utilisant les relations (32) et (33), nous avons déterminé le coefficient de complexation de ThF_4 à 650°C puis nous en avons déduit le coefficient d'activité de ThF_4 en utilisant la relation (34).

Les valeurs du coefficient de complexation et d'activité de ThF_4 dans LiF-ThF₄ (77-23 mol%) pour les températures comprises entre 480 °C et 650 °C ont été déterminées (Tableau 1.4).

Tableau 1.4. Valeurs du coefficient d'activité et du coefficient de complexation de ThF_4 dans LiF-ThF_4 (77-23 mol %) à plusieurs températures.

Température (°C)	$\log \alpha_{\text{Th/F}}$	$\log \gamma (\text{ThF}_4)$
480	3,100	-2,06
600	3,025	-1,98
650	2,998	-1,96

Les valeurs de coefficient d'activité de ThF_4 en fonction de la fraction molaire de ThF_4 et en fonction de la température sont montrées Figure 1.18. Ces deux graphiques rassemblent des valeurs de coefficient d'activité de ThF_4 extraites de la littérature et ceux calculés dans le cadre de la thèse de D. Rodrigues et de ce travail à partir du traitement mathématique des données expérimentales obtenues par l'approche électrochimique [36]. Les valeurs de $\log \gamma (\text{ThF}_4)$ obtenues par Beneš ont été déterminées par des calculs thermodynamiques (CALPHAD) basés sur le diagramme de phase du binaire LiF-ThF_4 pour une fraction molaire comprise entre 0,20 et 0,30 à 650 °C et 927 °C. Capelli *et al.*, ont déterminé les coefficients d'activité par des mesures de pression de vapeur des composés du système binaire LiF-ThF_4 (80-20 mol %) par spectrométrie de masse à haute température avec une cellule d'effusion de Knudsen, KEM (*Knudsen effusion mass spectrometry*) [65], à 927, 1027 et 1127 °C. Sidorov *et al.*, ont déterminé le coefficient d'activité de ThF_4 dans un sel fondu NaF-ThF_4 par spectrométrie de masse à 968 °C [66] pour une fraction molaire comprise entre 0,20 et 0,30.

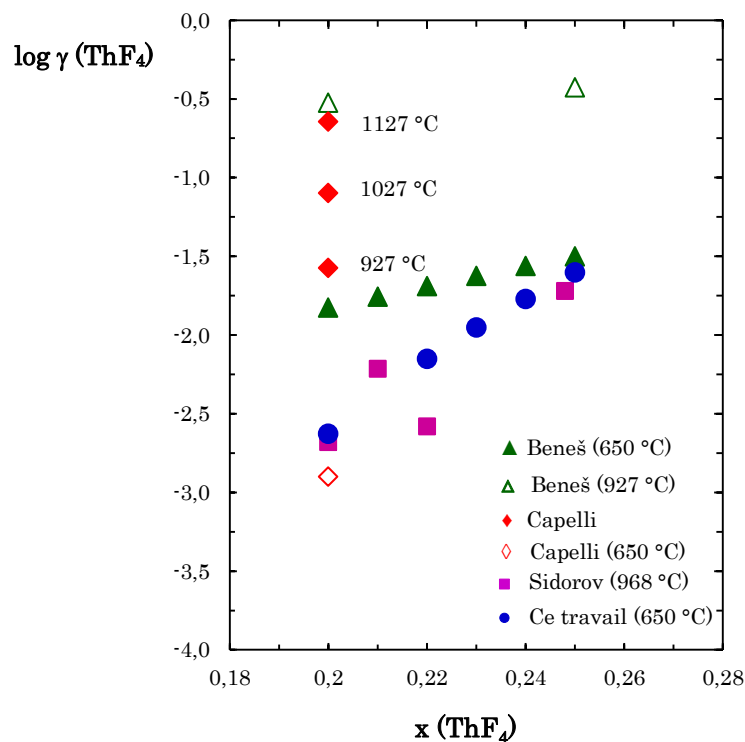


Figure 1.18. Variation du logarithme du coefficient d'activité de ThF_4 ($\log \gamma(\text{ThF}_4)$) en fonction de la fraction molaire de ThF_4 dans le mélange LiF-ThF_4 à plusieurs températures.

Bien que la température soit différente, nous avons observé dans nos travaux dans LiF-ThF_4 un comportement similaire de l'évolution du coefficient d'activité en fonction de la fraction molaire de ThF_4 à celui observé par Sidorov dans le sel NaF-ThF_4 . NaF et LiF étant tous les deux des fluorures alcalins, il n'est pas surprenant d'observer des comportements assez proches.

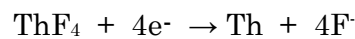
A partir des travaux de Capelli réalisés entre 927 et 1127°C, nous avons extrapolé (en utilisant la loi d'Arrhénius) une valeur pour le coefficient d'activité de ThF_4 à 650°C. On constate que ce point est en bon accord avec nos résultats. On observe également un bon accord avec la valeur de Beneš calculée à 650°C pour une fraction molaire en ThF_4 de 0,25. On peut conclure que pour une fraction molaire proche de l'eutectique il y a une bonne corrélation entre les coefficients d'activité déterminés par une approche potentiométrique et ceux obtenus par une approche thermodynamique. Nous pouvons alors valider la valeur de $\log \gamma(\text{ThF}_4)$ déterminée à 650 °C pour une fraction molaire de 0,23 en ThF_4 dans le sel fondu LiF-ThF_4 .

3. Détermination du potentiel de fluor, E_{F_2/F^-} , et du coefficient d'activité $\gamma(\text{ThF}_4)$ dans le sel fondu LiF-NaF-KF.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, dans un mélange constitué de fluorures fondus, le potentiel de formation du fluor ne peut pas être atteint électrochimiquement, à la différence du potentiel de formation du chlore observé dans les mélanges fondus constitués de chlorures, le potentiel d'oxydation des ions fluorures étant plus grand que le potentiel d'oxydation des électrodes indicatrices. Il est donc impossible de référencer directement les potentiels mesurés par rapport au potentiel du fluor, ce qui rend complexe la détermination des coefficients d'activité des éléments dissous dans le sel.

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré qu'il était possible de connaître le coefficient d'activité de ThF_4 dans un sel fluorure quelconque. Ce type d'approche est long et fastidieux et il serait plus astucieux, à présent que le coefficient d'activité de ThF_4 est connu, d'utiliser comme référence le potentiel du système ThF_4/Th aisément mesurable sur les voltammogrammes dans le sel LiF- ThF_4 . La première étape est donc de référencer ce potentiel par rapport à celui du fluor E_{F_2/F^-} (1atm, $a(\text{F}^-) = 1$).

Si l'on considère la réaction électrochimique :



La relation de Nernst associée est la suivante :

$$E_{\text{Th}/\text{F}_2} = E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}^0 + \frac{2.3RT}{4F} \log \frac{x(\text{ThF}_4)\gamma(\text{ThF}_4)}{a(\text{F}^-)^4} \quad (39)$$

Dans le sel fondu LiF-NaF-KF (connue comme FLiNaK) on peut considérer l'activité des fluorures égale à 1. Par ailleurs, on peut calculer le coefficient d'activité de ThF_4 dans le FLiNaK pour une fraction molaire donnée en utilisant la méthodologie détaillée dans le paragraphe précédent. Le potentiel $E_{\text{ThF}_4/\text{Th}}^0$ est déterminé à partir des données thermodynamiques. Nous avons alors tous les éléments pour calculer le potentiel du couple redox ThF_4/Th par rapport au fluor, E_{Th/F_2} en utilisant la relation (39). Le Tableau 1.5 présente un extrait des coefficients

de complexation et coefficients d'activité de ThF_4 calculés par D. Rodrigues [36] dans le cadre de sa thèse. La valeur des coefficients de complexation et d'activité à 650°C ont été obtenus par extrapolation des données déterminées à plus faibles températures.

Tableau 1.5. Valeurs des coefficients de complexation et d'activité de ThF_4 dans $\text{LiF}\cdot\text{NaF}\cdot\text{KF}$ à 480°C , 600°C et 650°C

Température ($^\circ\text{C}$)	$\log \gamma (\text{ThF}_4)$	$\log \alpha_{\text{ThF}}$
480	-6,14	7,525
600	-6,54	7,921
650	-6,69	8,086

On utilise ensuite la relation (39) pour calculer le potentiel du système ThF_4/Th , E_{Th/F_2} pour un sel fondu contenant $0,26 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ThF_4 . Par ailleurs, des courbes expérimentales ont été tracées afin de mesurer expérimentalement le potentiel du système redox ThF_4/Th ($E_{\text{Th}/\text{Ref}}$) par rapport à un couple redox de référence fixe et indépendant du milieu. La différence entre le potentiel E_{Th/F_2} , calculé par rapport au système du fluor et son potentiel expérimental mesuré par rapport à une électrode de référence ($E_{\text{Th}/\text{Ref}}$) permet de déterminer le potentiel de l'électrode de référence par rapport au système du fluor, $E_{\text{Ref}/\text{F}_2}$ (pour $\text{F}_2 = 1 \text{ atm}$ et $a(\text{F}^-) = 1$).

Deux types de références ont été utilisées. Toutes les deux sont basées sur le même principe. L'électrode de référence est constituée d'une gaine de Pyrex dans laquelle est introduit soit le mélange de sels chlorure $\text{LiCl}\cdot\text{KCl}$ contenant $0,75 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de AgCl soit le sel FLiNaK contenant $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de NiF_2 . Enfin un fil d'argent ou un fil de nickel assure le contact électrique et fixe le potentiel de l'électrode avec les couples redox AgCl/Ag ou NiF_2/Ni . Ces deux couples redox ont été choisis comme systèmes de référence car ce sont des systèmes rapides. L'électrode est gainée. Elle est donc indépendante du milieu. Des tests ont été réalisés qui montrent que le potentiel de membrane pouvant être associé à la gaine de Pyrex est de l'ordre de 2 mV (voir annexe A.3), donc négligeable. L'utilisation de Pyrex dans les sels fluorures fondus ne peut être de longue durée mais nous avons montré une stabilité et une reproductibilité des mesures sur une dizaine d'heures.

La Figure 1.19 présente un schéma de la mesure réalisée dans le sel FLiNaK par rapport à l'électrode de référence et le Tableau 1.6 présente les valeurs des potentiels calculées et expérimentales.

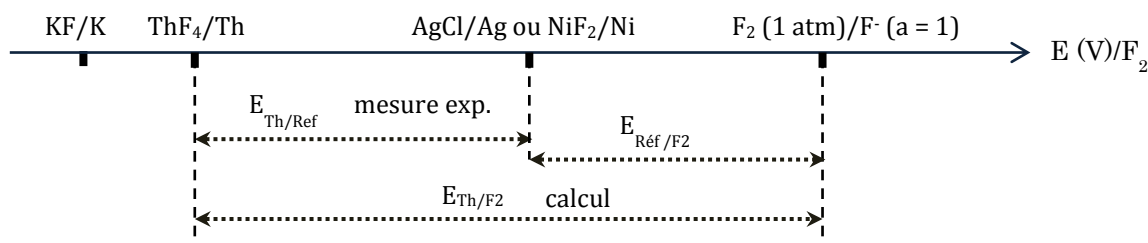


Figure 1.19. Représentation schématique de la méthodologie de mesure dans le FLiNaK [36]. E_{Th/F_2} est calculé, $E_{Th/Ref}$ est mesuré et on en déduit E_{Ref/F_2}

Tableau 1.6. Valeurs du potentiel d'équilibre du système ThF_4/Th et l'électrode de référence de $Ag/AgCl$ par rapport au potentiel du fluor dans un mélange de $LiF-NaF-KF$ (46,5-11,5-42 mol %) avec une concentration de $0,26 \text{ mol.kg}^{-1}$ de ThF_4 , à 600 et 650 °C.

	600 °C	650 °C
E_{Th/F_2} (dans le FLiNaK)	-5,124	-5,109
$E_{Th/Ref}$ (dans le FLiNaK)	-2,560	-2,549
E_{Ref/F_2} (valable dans tous les sels)	-2,564	-2,560

Les électrodes de référence $Ag/AgCl$ ou NiF_2/Ni peuvent être utilisées dans tous les milieux de fluorures fondus à une température inférieure ou égale à 650 °C. Quel que soit le milieu, elles constituent maintenant de vraies électrodes de référence car on peut donner leur potentiel par rapport au système redox du fluor.

4. Détermination de l'activité des ions fluorures, $a(F^-)$, dans $LiF-ThF_4$.

Le potentiel du système redox ThF_4/Th ($E_{Th/Ref}$) peut être déterminé expérimentalement dans le sel $LiF-ThF_4$ par électrochimie en mesurant sur un voltammogramme le potentiel correspondant à la limite cathodique du domaine d'électroactivité (cf Figure 1.5 courbe noire en pointillés) par rapport à une électrode de référence NiF_2/Ni ou $AgCl/Ag$ que l'on introduit dans le sel $LiF-ThF_4$. Dans le

paragraphe précédent, nous avons déterminé $E_{\text{Ref/F2}}$ (qui est valable dans tous les milieux), on peut donc en déduire le potentiel $E_{\text{Th/F2}}$ dans LiF-ThF_4 selon la relation :

$$E_{\text{Th/F2}} = E_{\text{Th/Ref}} + E_{\text{Ref/F2}} \quad (40)$$

Par ailleurs, la relation de Nernst donne l'expression du potentiel $E_{\text{Th/F2}}$:

$$E_{\text{Th/F2}} = E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}^0 + \frac{2.3RT}{4F} \log \frac{x(\text{ThF}_4)\gamma(\text{ThF}_4)}{a(\text{F}^-)^4} \quad (41)$$

Dans cette expression $\gamma(\text{ThF}_4)$ est le coefficient d'activité de ThF_4 dans LiF-ThF_4 à T (donné dans le Tableau 1.4), $x(\text{ThF}_4)$ est la fraction molaire de ThF_4 dans LiF-ThF_4 . Le potentiel $E_{\text{Th/F2}}$ est mesuré dans LiF-ThF_4 à T, $E_{\text{ThF}_4/\text{Th}}^0$ est déterminé à partir des données thermodynamiques. La seule inconnue de la relation (41) est donc l'activité des ions fluorure dans LiF-ThF_4 à T.

L'étude expérimentale a été réalisée à 600°C dans un sel contenant 24 mol % de ThF_4 (travail de D. Rodrigues [36]) et à 650°C (ce travail) pour un sel contenant 23 mol % de ThF_4 . Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.7.

Tableau 1.7. Valeurs du potentiel ThF_4/Th par rapport à l'électrode de référence de Ag/AgCl mesuré dans deux sels LiF-ThF_4 , à 600 °C et 650 °C et par rapport au système du fluor. Détermination de l'activité des ions fluorure dans les deux cas.

	LiF-ThF ₄ (76-24 mol%)	LiF-ThF ₄ (77-23 mol%)
	600°C	650°C
$E_{\text{Ref/F2}}$	-2,564 V	-2,560 V
$E_{\text{Th/Ref}}$ (mesuré expérimentalement dans LiF-ThF_4)	-1,740 V	-1,717 V
$E_{\text{Th/F2}}$ (relation (41))	-4,304 V	-4,277 V
$\log a(\text{F}^-)$ (calculé avec la relation (42))	-3,27	-3,07

Avec la détermination de l'activité des fluorures dans le sel LiF-ThF_4 et du potentiel du thorium par rapport au système du fluor $E_{\text{Th/F2}}$, on est capable

maintenant de déterminer le coefficient d'activité de tous les éléments électroactifs dans le sel LiF·ThF₄.

5. Détermination du coefficient d'activité, $\gamma(\text{MF}_x)$, d'un élément M dans LiF·ThF₄.

Soit le système redox MF_x/M , électroactif dans LiF·ThF₄. Par électrochimie, on observera un système redox caractéristique du transfert électronique suivante :



et caractérisé par la relation de Nernst :

$$E_{\text{M}/\text{F}_2} = E_{(\text{MF}_x/\text{M})}^0 + \frac{2.3RT}{xF} \log \frac{x(\text{MF}_x)\gamma(\text{MF}_x)}{a(\text{F}^-)^x} \quad (43)$$

dans laquelle, E_{M/F_2} et $E_{(\text{MF}_x/\text{M})}^0$ sont respectivement le potentiel expérimental du système MF_x/M dans LiF·ThF₄ et le potentiel standard calculé pour les corps purs, $x(\text{MF}_x)$ la fraction molaire de l'élément M dans le sel fondu, $\gamma(\text{MF}_x)$ son coefficient d'activité et $a(\text{F}^-)$ l'activité des fluorures dans le sel fondu.

Pour déterminer le coefficient d'activité de MF_x en utilisant la relation (43), la seule inconnue est la valeur expérimentale E_{M/F_2} . Par contre, ce qui est aisément mesurable, c'est le potentiel du système MF_x/M par rapport à la limite cathodique du domaine d'électroactivité qui correspond au système redox ThF_4/Th ($E_{\text{M}/\text{Th}}$). En mesurant $E_{\text{M}/\text{Th}}$ et connaissant E_{Th/F_2} (Tableau 1.7), un simple transfert d'origine permet de déterminer E_{M/F_2} par la relation :

$$E_{\text{M}/\text{F}_2} = E_{\text{M}/\text{Th}} + E_{\text{Th}/\text{F}_2} \quad (44)$$

En prenant le système ThF_4/Th comme référence, il n'est plus nécessaire d'utiliser les électrodes de référence constituées d'une gaine de Pyrex dont la tenue mécanique et chimique est de courte durée dans les sels fluorures. On utilisera donc pour les études électrochimiques une quasi-référence de Pt ou une référence constituée d'un barreau de tungstène thorié (cf annexe A).

3.2.b. Détermination du coefficient d'activité de UF_3 et UF_4 dans $LiF-ThF_4$

Nous avons montré au paragraphe précédent qu'il est possible de déterminer le coefficient d'activité d'un élément M solubilisé dans le sel fondu $LiF-ThF_4$ par la mesure de son potentiel redox d'équilibre par rapport au potentiel redox du système ThF_4/Th dans le sel $LiF-ThF_4$. La mesure du potentiel d'équilibre peut être réalisée en utilisant plusieurs techniques, la plus précise étant la mesure du couple redox MF_x/M à l'équilibre. Cela suppose d'avoir une électrode constituée du métal M immergée dans le sel fondu. On peut également électrogénérer par réduction électrochimique à potentiel ou courant imposé un dépôt de faible épaisseur du métal M. Le métal M recouvre alors la surface de l'électrode indicatrice (de nature quelconque) et après relaxation du système, on peut mesurer le potentiel redox de cette électrode, celui-ci étant fixé par le système redox MF_x/M .

La seconde option est d'utiliser les voltammogrammes cycliques et de mesurer graphiquement sur l'axe des potentiels le potentiel du système redox qui nous intéresse.

L'étude électrochimique de l'uranium dans $LiF-ThF_4$ a montré la présence des deux espèces solubles dans le milieu fondu sous les formes chimiques, UF_4 et UF_3 . Chaque système redox, UF_3/U et UF_4/UF_3 , est caractérisé par un potentiel d'équilibre fixé par l'activité des espèces présentes dans le sel fondu et la température du bain. Ces potentiels sont décrits par les relations de Nernst suivantes :

$$E_{UF_3/F_2} = E_{(UF_3/U)}^0 + \frac{2.3RT}{3F} \log \frac{x(UF_3)\gamma(UF_3)}{a(F^-)^3} \quad (45)$$

$$E_{UF_4,UF_3/F_2} = E_{(UF_4/UF_3)}^0 + \frac{2.3RT}{F} \log \frac{x(UF_4)\gamma(UF_4)}{x(UF_3)\gamma(UF_3)a(F^-)} \quad (46)$$

dans lesquelles, $E_{(UF_3/F_2)}$ et $E_{(UF_4,UF_3/F_2)}$ sont les potentiels redox expérimentaux des systèmes UF_3/U ou UF_4/UF_3 par rapport au potentiel du F_2/F^- , $E_{(UF_3/U)}^0$ et $E_{(UF_4/UF_3)}^0$ sont les potentiels standards des systèmes UF_3/U ou UF_4/UF_3 calculés thermodynamiquement à partir des corps purs et référencés par rapport au système F_2/F^- , $x(UF_x)$ et $\gamma(UF_x)$ sont respectivement la fraction molaire et le coefficient d'activité des espèces UF_x et $a(F^-)$ l'activité de fluorures dans le sel fondu déterminée à cette température.

Le protocole suivi pour la détermination du coefficient d'activité de UF_3 dans $LiF-ThF_4$ a consisté à utiliser un sel fondu contenant seulement UF_3 solubilisé. Un dépôt fin d'uranium métallique a été électrogénéré par électrolyse à potentiel ou courant imposé sur une électrode de molybdène. Ensuite, le système est laissé à l'équilibre et le potentiel à circuit ouvert est mesuré en fonction du temps. En général, le dépôt étant de faible épaisseur, après quelques minutes on observe que le potentiel de l'électrode indicatrice évolue jusqu'à reprendre sa valeur initiale (qui correspond au potentiel du sel fondu dans le cas d'une électrode inerte).

Des électrodépôts d'uranium et de thorium ont été réalisés par électrolyse à potentiel et courant imposé dans le sel $LiF-ThF_4$ contenant UF_3 ou UF_4 . La mesure du potentiel d'équilibre en fonction du temps de l'électrode de molybdène après la formation du dépôt métallique est présentée Figure 1.20. La courbe rouge est obtenue après un dépôt d'uranium réalisé à potentiel imposé afin de contrôler plus précisément la nature du dépôt. Ce dépôt a été réalisé dans un sel contenant seulement UF_3 . Après dépôt, on observe pendant quelques minutes un plateau de potentiel correspondant au potentiel d'équilibre $E_{UF_3/Ref}$. La courbe bleue a été obtenue après avoir réalisé un dépôt dans le même sel à courant imposé. Dans ce cas, on observe deux plateaux de potentiel : le premier correspond au système redox ThF_4/Th (la limite cathodique du sel) et le second au système redox UF_3/U identifié par comparaison avec la courbe rouge. Cette expérience montre qu'en une seule mesure on peut atteindre directement et avec une bonne précision la différence de potentiel $E_{U/Th}$ qui est nécessaire pour déterminer le coefficient d'activité d'un élément (relation (46)). Ces courbes permettent également d'écarter l'hypothèse d'une perturbation du potentiel d'équilibre du système redox à cause de la formation éventuelle d'un intermétallique U-Th. Ce résultat est en accord avec les études du système binaire U-Th qui ne mettent pas en évidence d'intermétalliques entre ces deux éléments [67].

La courbe verte a été obtenue dans les mêmes conditions d'électrolyse que la courbe bleue mais dans le sel $LiF-ThF_4$ contenant 0,85mol% de UF_4 . Dans ces conditions, on n'observe plus qu'un seul plateau qui correspond au système ThF_4/Th . Le second plateau s'est transformé en un épaulement. Cela montre que le dépôt d'uranium n'est pas stable en présence de UF_4 . Comme nous l'avons mis en évidence précédemment, l'uranium réagit avec UF_4 pour former UF_3 selon la réaction chimique suivante :



Cette expérience montre que la cinétique de cette réaction est rapide. Il n'est donc pas possible dans ces conditions de mesurer un potentiel d'équilibre pour le système UF_4/U et donc d'utiliser ce système redox pour atteindre le coefficient d'activité de UF_4 .

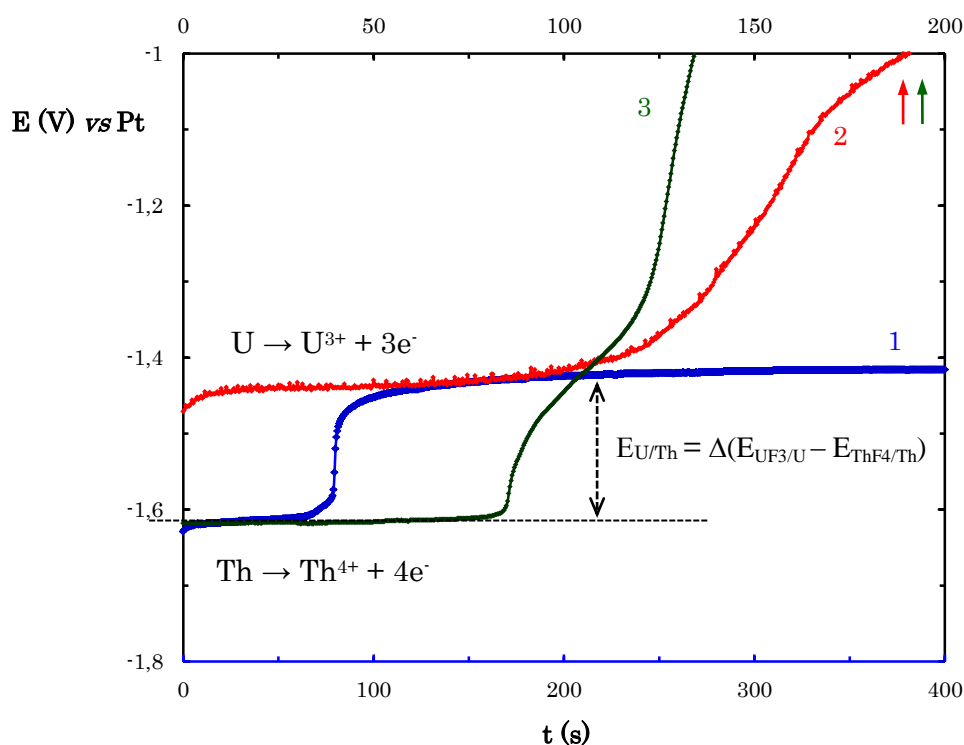


Figure 1.20. Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps après avoir électrogénéré un dépôt métallique d'uranium à potentiel imposé et de thorium à courant imposé à la surface de l'électrode de molybdène. Conditions de formation de l'électrodépôt dans le mélange $LiF-ThF_4$: Courant imposé de $-0,2 A$ pendant $5 s$ ($Q = 1 C$) et $1,99 mol \%$ de UF_3 (courbe bleue). Potentiel imposé de $-1,49 V$ pendant $30 s$ ($Q = 0,15 C$) et $1,99 mol \%$ de UF_3 (courbe rouge). Courbe verte : Courant imposé de $-0,2 A$ pendant $5 s$ ($Q = 1 C$) et $0,85 mol \%$ de UF_4

La Figure 1.20 montre qu'il est possible de déterminer directement la différence de potentiel expérimental entre les systèmes redox UF_3/U et ThF_4/Th . En utilisant la relation (45) et la valeur du potentiel E_{Th/F_2} (Tableau 1.7), on déduit la valeur de E_{U/F_2} . Cette valeur est reportée dans la relation (45) et en reportant également la valeur de l'activité des fluorures dans $LiF-ThF_4$ (Tableau 1.7), on détermine la valeur du coefficient d'activité de UF_3 dans le mélange de $LiF-ThF_4$ (77-23 mol %) à $650^\circ C$ contenant $1,99 mol \%$ de UF_3 .

$$\log \gamma (UF_3) = -0,52 \pm 0,12$$

La valeur du coefficient d'activité de UF_4 a été déterminée en mesurant le potentiel d'équilibre du système UF_4/UF_3 par voltammétrie cyclique (courbe typique présentée Figure 1.8) pour le sel fondu $LiF-ThF_4$ (77-23 mol %) contenant 0,88 mol % de UF_4 et 0,058 mol % de UF_3 . Le potentiel d'équilibre a été mesuré graphiquement puis la relation (44) a été utilisée pour déterminer $E_{UF_4,UF_3/F_2}$ ($= -3,46V /F_2$). Cette donnée, reportée dans la relation (46) permet le calcul du coefficient d'activité de UF_4 en utilisant les valeurs déterminées précédemment pour $\gamma(UF_3)$ et $a(F^-)$. Nous avons ainsi calculé le coefficient d'activité de UF_4 dans $LiF-ThF_4$ à $650^\circ C$:

$$\log \gamma (UF_4) = - 4,05 \pm 0,12$$

Le Tableau 1.8 rassemble les potentiels de différents systèmes redox par rapport au système du fluor dans le sel $LiF-ThF_4$ à $650^\circ C$ ainsi que les potentiels déterminés à partir des données thermodynamiques des corps purs.

Tableau 1.8. Potentiels d'équilibre issus des calculs thermodynamiques et des mesures expérimentales des différents systèmes redox présents dans le sel $LiF-ThF_4$ à $650^\circ C$.

Couple redox	$E^\circ_{(MF_2/MF)} \text{ vs } F_2/F^- \text{ (V)}$	$E_{(MF_2/M)} \text{ (V) vs } F_2/F^- \text{ (V)}$
UF_4/UF_3	-3,589	-3,457
UF_3/U	-4,503	-4,077
ThF_4/Th	-4,720	-4,277
LiF/Li	-5,458	----

Afin de comparer la valeur du coefficient d'activité de UF_4 que nous avons obtenue, les valeurs de potentiel d'équilibre des systèmes redox UF_3/U et UF_4/UF_3 ont été extraites d'un voltammogramme cyclique publié par Afonichkin *et al.* dans le milieu $LiF-ThF_4$ (77-23 mol %) à $600^\circ C$ [35]. Ces potentiels d'équilibre et les données nécessaires pour le calcul du coefficient d'activité de UF_4 sont rassemblés dans le Tableau 1.9. En utilisant la relation (46) nous avons calculé le coefficient d'activité de UF_4 dans $LiF-ThF_4$ à $600^\circ C$:

$$\log \gamma (UF_4) = - 4,34$$

Le coefficient d'activité de UF_4 calculé à 600 °C est comparable à celui obtenu expérimentalement à 650 °C.

Tableau 1.9. Potentiels d'équilibre issus des calculs thermodynamiques et des valeurs de potentiels du système UF_4/U et UF_4/UF_3 extraits du travail de Afonichkin *et al.* dans le sel $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ à 600 °C. $[\text{UF}_4] = 2,05 \text{ mol } \%$ et $[\text{UF}_3] = 0,21 \text{ mol } \%$ [35].

Couple redox	$E_{(\text{MF}_x/\text{MF}) \text{ vs Mo}}$ (V)	$E_{(\text{MF}_x/\text{M}) \text{ vs F}_2/\text{F}^-}$ (V)	$E^\circ_{(\text{MF}_x/\text{MF}) \text{ vs F}_2/\text{F}^-}$ (V)	$\log \gamma (\text{UF}_3)^*$
UF_3/U	- 0,76	-4,104	-4,540	
UF_4/UF_3	- 0,20	-3,544	- 3,624	-0,54
ThF_4/Th		-4,304	-4,757	

* Valeur issue du traitement des données expérimentales de Rodrigues [36]

4. Conclusion

Le comportement électrochimique de l'uranium dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23 mol %), étudié sur une électrode de molybdène et de tungstène, est caractérisé par un mécanisme de réduction en deux étapes. La première réduction, avec le transfert d'un électron, correspond à la réduction des ions uranium (IV) en ions uranium (III), et la deuxième, avec un transfert de trois électrons, correspond à la réduction des ions uranium (III) en uranium métallique. Les potentiels d'équilibre des systèmes UF_4/UF_3 et UF_3/U déterminés expérimentalement à 650°C sont -3,487 V et -4,077 V *vs* F_2/F^- , respectivement.

Nous avons montré que le système redox UF_3/U est caractérisé par une cinétique rapide à faible vitesse de balayage du potentiel ($v < 0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), et que le mécanisme réactionnel de transfert de charge n'est pas seulement contrôlé par la diffusion mais qu'une autre étape réactionnelle, probablement d'adsorption, intervient. Le couple UF_4/UF_3 (lorsque UF_4 est introduit seul en solution) est caractérisé par une cinétique également rapide avec un mécanisme réactionnel que l'on suppose limité par la diffusion. Les coefficients de diffusion déterminés pour les composés U(IV) et U(III) sont $1,9 \cdot 10^{-6}$ et $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, respectivement.

La méthode électrochimique est une voie indirecte que nous avons utilisée pour déterminer le coefficient d'activité d'espèces électroactives solubilisées dans un milieu de fluorures fondus, en particulier LiF-ThF₄. Cette approche a permis de déterminer des paramètres importants pour la chimie du sel LiF-ThF₄ (77-23 mol %), tels que l'activité des ions fluorure dans ce sel et le coefficient d'activité de ThF₄. Cette méthodologie a été appliquée à la détermination des coefficients d'activité de UF₄ et UF₃ : $\log \gamma (\text{UF}_3) = -0,52$ et $\log \gamma (\text{UF}_4) = -4,05$ dans LiF-ThF₄ à une température de 650 °C. On montre ainsi que la solvataion de U(IV) dans LiF-ThF₄ est beaucoup plus importante que celle de U(III). Ce résultat est en accord avec la valeur d'énergie d'activation de diffusion déterminé précédemment (cf 3.1.a)

Nous avons montré que les deux espèces solubles UF₄ et UF₃ étaient stables dans le sel LiF-ThF₄ ce qui est un enjeu important pour contrôler le potentiel redox du sel fondu. Des essais d'ajustement du potentiel ont été réalisés en introduisant de l'uranium métallique dans le sel fondu. Nous avons ainsi mis en évidence la formation de UF₃ par réaction chimique avec UF₄.

Les courbes électrochimiques enregistrées dans LiF-ThF₄ contenant UF₃ et/ou UF₄ n'ont pas été tracées côté anodique afin de concentrer cette étude sur l'aspect « contrôle du pouvoir oxydant » du sel combustible et sur la détermination de grandeurs fondamentales des deux composés solubles. Néanmoins, l'étude de la partie anodique sera l'objet des études à venir.

Références bibliographiques : Chapitre 1

1. Bouchter, J.-C., Dufour, P., Guidez, J., Simon, N., Renault, C. La filière des réacteurs à sels fondus. *Revue Générale Nucléaire*, 2 (2014) 37–49.
2. Delpech, S., Merle-Lucotte, E., Heuer, D., Allibert, M., Ghetta, V., Le-Brun, C., Doligez, X., Picard, G. Reactor physic and reprocessing scheme for innovative molten salt reactor system. *Journal of Fluorine Chemistry*, 130 (2009) 11–17.
3. Heuer, D., Merle-Lucotte, E., Allibert, M., Brovchenko, M., Ghetta, V., Rubiolo, P. Towards the thorium fuel cycle with molten salt fast reactors. *Annals of Nuclear Energy*, 64 (2014) 421–429.
4. Laureau, A., Heuer, D., Merle-Lucotte, E., Rubiolo, P. R., Allibert, M., Aufiero, M. Transient coupled calculations of the Molten Salt Fast Reactor using the Transient Fission Matrix approach. *Nuclear Engineering and Design*, 316 (2017) 112–124.
5. Grimes, W.R. (1967). Reactor chemistry division annual progress report (ORNL No. 4076).
6. MacPherson, H.G. (1960). Molten-Salt Breeder Reactors (ORNL).
7. Robertson, R. C. (1971). Conceptual Desing Study of a Single-Fluid Molten-Salt Breeder Reactor (ORNL No. 4541).
8. Engel, J.R., Bauman, H.F., Grimes, W.R., Dearing, J.F., McCoy, H.E. (1979). Developpement Status ans Potential program for developpement proliferation-resistants molten salt reactor. (ORNL-TM-6415).
9. Jenkins, H.W., Manning, D.L., Mamantov, G., Young, J. (1969). Molten-Salt Reactor Program Semiannual Progress Report. (ORNL-4396). pp. 201–202.
10. McCoy, H.E. (1978). Status of Material developpement for molten salt reactors. (ORNL-TM-5920).
11. McNeese, L.E. (1976). Molten-Salt Reactor Program Semiannual Progress Report. (ORNL-5132).
12. Grimes, W.R. Molten-Salt Reactor Chemistry. *Nucl. Appl. Technol.* 8 (1970) 137-155.
13. DiStefano, J.R., DeVan, J.H., Keiser, J.R., Klueh, R.L., Eatherly, W.P. (1995). Materials Considerations for Molten Salt Accelerator-Based Plutonium Conversion Systems (No. ORNL/TM-12925/R1).
14. Howe, J. P. (2013). Proceedings of the Wingspread Conference on Advanced Converters and Near Breeders: 14–16 May, 1975, Racine, Wisconsin, U.S.A. Elsevier.
15. Jarny, P. (1976). Filière “Sels Fondus”. Volume I. Dossier Technique, CEA/DCH/DGR/ADJT/76-51 ; EDF/HT-13/11/76. pp. G.2-G.19.

16. Delpech, S., Merle-Lucotte, E., Doligez, X., Heuer, D., Picard, G., Auger, T. (2009). MSFR: material issues and the effect of chemistry control. GIF Symposium - Paris (France) - 9 - 10 September, 2009.
17. Delpech, S., Cabet, C., Slim, C., Picard, G. S. Molten fluorides for nuclear applications. *Materials Today*, 13 (2010) 34–41.
18. Santarini, G. Sels fondus: Les problèmes de corrosion et d'électrometallurgie dans le domaine nucléaire. *Journal of Nuclear Materials*, 99 (1981) 269–283.
19. Keiser, J.R. (1977). Status of tellurium - Hastelloy N studies in Molten Fluoride salts. (ORNL-TM-6002).
20. Ignatiev, V., Feynberg, O., Gnidoi, I., Merzlyakov, A., Surenkov, A., Uglov, Zagnitko A., Subbotin, V., Sannikov, I., Toropov, A., Afonichkin, V., Bovet, A., Khokhlov, V., Shishkin, V., Kormilitsyn, M., Lizin, A., Osipenko, A. Molten salt actinide recycler and transforming system without and with Th-U support: Fuel cycle flexibility and key material properties. *Annals of Nuclear Energy*, 64 (2014) 408–420.
21. Baes, C.F. The chemistry and thermodynamics of molten salt reactor fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 51 (1974) 149–162.
22. Grimes, W.R. (1964). Molten-Salt Reactor Program Semiannual Progress Report. (ORNL-3708). pp. 214–251.
23. Manning, D.L., Mamantov, G. Current-voltage curves for zirconium and uranium in molten fluorides. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 6 (1963) 328–329.
24. Clayton, F.R., Mamantov, G., Manning, D.L. Electrochemical Studies of Uranium and Thorium in Molten LiF-NaF-KF at 500°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 121 (1974), 86–90.
25. Young, J.P. Spectra of uranium (IV) and uranium (III) in molten fluoride solvents. *Inorganic Chemistry*, 6 (1967) 1486–1488.
26. Hamel, C., Chamelot, P., Laplace, A., Walle, E., Dugne, O., Taxil, P. Reduction process of uranium (IV) and uranium (III) in molten fluorides. *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 3995–4003.
27. Nourry, C., Souček, P., Massot, L., Malmbeck, R., Chamelot, P., Glatz, J.-P. Electrochemistry of uranium in molten LiF-CaF₂. *Journal of Nuclear Materials*, 430 (2012) 58–63.
28. Cartier, R. (1969). Propriétés électrochimiques de l'uranium, du cerium et du zirconium dans l'éutectique fluorure de lithium - fluorure de baryum. Rapport CEA-R-3792.
29. Straka, M., Korenko, M., Lisý, F. Electrochemistry of uranium in LiF-BeF₂ melt. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 284 (2010) 245–252.

30. Jenkins, H. W., Mamantov, G., Manning, D. L., Young, J.P. EMF and Voltammetric Measurements on the U(IV)/U(III) Couple in Molten LiF-BeF₂-ZrF₄. *Journal of The Electrochemical Society*, 116 (1969) 1712–1714.
31. Mamantov, G., Manning, D. L. Voltammetry and Related Studies of Uranium in Molten Lithium Fluoride-Beryllium Fluoride-Zirconium Fluoride. *Analytical Chemistry*, 38 (1966) 1494–1498.
32. Mamantov, G., Manning, D.L. Electrochemical reduction of U(IV) in molten LiF-BeF₂-ZrF₄ (65.6-29.4-5.0 mole %). Evidence for adsorption of U(IV). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 18 (1968) 309–314.
33. Manning, D.L., Mamantov, G. Disproportionation of electrochemically-generated uranium(V) in molten LiF-BeF₂-ZrF₄ at 500 °C. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 18 (1968), 137–141.
34. Chardard, P. (1979). Etude de Quelques Propriétés Electrochimiques de l'Uranium en Milieu de Fluorures Fondus. Application à la détermination du rapport U(IV)/U(III) dans le combustible d'un réacteur surrégénérateur à sels fondus. Note CEA-N-2090.
35. Afonichkin, V., Bovet, A., Shishkin, V. Salts purification and voltammetric study of the electroreduction of U(IV) to U(III) in molten LiF-ThF₄. *Journal of Nuclear Materials*, 419 (2011) 347–352.
36. Rodrigues, D. (2015). Solvation du thorium par les fluorures en milieu sel fondu à haute température: application au procédé d'extraction réductrice pour le concept MSFR. Université Paris Sud - Université Paris Saclay.
37. Roine, A. (2001). HSC Chemistry, Outokumpu Research OY, Pori, Finland.
38. Trémillon, B. (1971). La chimie en solvants non-aqueux. Paris: Presses universitaires de France.
39. Thoma, R.E., Insley, H., Landau, B.S., Friedman, H.A., Grimes, W.R. Phase Equilibria in the Fused Salt Systems LiF-ThF₄ and NaF-ThF₄. *The Journal of Physical Chemistry*, 63 (1959) 1266–1274.
40. Weaver, C.F., Thoma, R.E., Insley, H., Friedman, H.A. Phase Equilibria in the Systems UF₄-ThF₄ and LiF-UF₄-ThF₄. *Journal of the American Ceramic Society*, 43 (1960) 213–218.
41. Chamelot, P., Massot, L., Cassayre, L., Taxil, P. Electrochemical behaviour of thorium (IV) in molten LiF-CaF₂ medium on inert and reactive electrodes. *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 4758–4764.
42. Delpech, S., Jaskierowicz, S., Rodrigues, D. Electrochemistry of thorium fluoride in LiCl-KCl eutectic melts and methodology for speciation studies with fluorides ions. *Electrochimica Acta*, 144 (2014) 383–390.

43. Gibilaro, M., Massot, L., Chamelot, P. A way to limit the corrosion in the Molten Salt Reactor concept: the salt redox potential control. *Electrochimica Acta*, 160 (2015) 209–213.
44. Bard, A.J., Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical methods. Fundamentals and Applications* (Second edition.). John Wiley & Sons, INC.
45. Gileadi, E. (1993). *Electrode kinetics*. VCH.
46. Berzins, T., Delahay, P. Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 75 (1953) 555–559.
47. Jain, R., Gaur, H., Welch, B. Chronopotentiometry: A review of theoretical principles. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 79 (1977) 211–236.
48. Laity, R., McIntyre, J. Chronopotentiometric Diffusion Coefficients in Fused Salts I. Theory1a. *Journal of the American Chemical Society*, 87 (1965) 3806–3812.
49. Henry, J., Sand, P. III. On the concentration at the electrodes in a solution, with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid. *Philosophical Magazine Series 6* (1901) 45–79.
50. Manning, D. Voltammetry of iron in molten lithium fluoride-potassium fluoride-sodium fluoride. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 6 (1963) 227–233.
51. Manning, D. Voltammetry of nickel in molten lithium fluoride-sodium fluoride-potassium fluoride. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 7 (1964) 302–306.
52. Zhang, J. Electrochemistry of actinides and fission products in molten salts—Data review. *Journal of Nuclear Materials*, 447 (2014) 271–284.
53. Yamada, D., Murai, T., Moritani, K., Sasaki, T., Takagi, I., Moriyama, Kinoshita, K., Yamana, H. Diffusion behavior of actinide and lanthanide elements in molten salt for reductive extraction. *Journal of Alloys and Compounds*, 444 (2007) 557–560.
54. Kuznetsov, S. A., Hayashi, H., Minato, K., Gaune-Escard, M. Electrochemical Behavior and Some Thermodynamic Properties of UCl_4 and UCl_3 dissolved in a LiCl-KCl Eutectic Melt. *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) C203–C212.
55. Martinot, L. Some thermodynamic properties of dilute solutions of actinide chlorides in $(\text{Li-K})\text{Cl}$ and in $(\text{Na-K})\text{Cl}$ eutectics. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 37 (1975) 2525–2528.
56. Serrano, K., Taxil, P. Electrochemical reduction of trivalent uranium ions in molten chlorides. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (1999) 497–503.
57. Mamantov, G., Manning, D. Voltammetry and Related Studies of Uranium in Molten Lithium Fluoride-Beryllium Fluoride-Zirconium Fluoride. *Analytical Chemistry*, 38 (1966) 1494–1498.

58. Randles, J. A cathode ray polarograph. Part II.—The current-voltage curves. *Transactions of the Faraday Society*, 44 (1948) 327–338.
59. Ševčík, A. Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 13 (1948) 349–377.
60. Laity, R. Electrochemistry of fused salts. *Journal of Chemical Education*, 39 (1962), 67.
61. Korenko, M., Straka, M., Szatmáry, L., Ambrová, M., Uhlíř, J. Electrochemical separation of uranium in the molten system LiF–NaF–KF–UF₄. *Journal of Nuclear Materials*, 440 (2013) 332–337.
62. Cantor, S. (1973). Density and Viscosity of Several Molten Fluoride Mixtures (No. ORNL-TM--4308).
63. Janz, G. J., Gardner, G. L., Krebs, U., Tomkins, R. Molten Salts: Volume 4, Part 1, Fluorides and Mixtures Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 3 (1974) 1–115.
64. Séon, F. (1981). Réactions d'échange de l'ion oxyde dans l'eutectique LiCl-KCl à 470 °C. Application à la chloruration sélective d'oxydes métalliques en milieu chlorures fondus. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI -.
65. Capelli, E., Beneš, O., Colle, J.-Y., Konings, R. Determination of the thermodynamic activities of LiF and ThF₄ in the Li_xTh_{1-x}F_{4-3x} liquid solution by Knudsen effusion mass spectrometry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 30110–30118.
66. Sidorov, L. N., Zhuravleva, L. V., Varkov, M. V., Skokan, E. V., Sorokin, I. D., Korenev, Y., Akishin, P. Mass-spectrometric determination of enthalpies of dissociation of gaseous complex fluorides into neutral and charged particles. VII. MF–ThF₄ systems (M = Li, Na, K, Rb, Cs). *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 51 (1983) 291–311.
67. Rough, F. A., Bauer, A., (1958). Constitution of uranium and thorium alloys. Columbus, Ohio: Battelle Memorial Institute.
68. Durán-Klie, G., Rodrigues, D., Delpech, S. Dynamic Reference Electrode development for redox potential measurements in fluoride molten salt at high temperature. *Electrochimica Acta*, 195 (2016) 19–26.

CHAPITRE 2
Comportement électrochimique
de l'iode dans des sels de
fluorures fondus à
500 °C et 650 °C

Chapitre 2

1. Introduction	99
2. Etude thermodynamique de l'iode dans le mélange de fluorures fondus : LiF-ThF₄-(UF₄/UF₃) (77,5-20-2,5 mol %), à 650 °C	114
3. Etude du comportement de l'iode dans le mélange de fluorures fondus : LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %), à 500 °C et 650 °C.....	116
3.a. Stabilité thermodynamique.....	116
3.b. Comportement électrochimique de l'iode à 500 °C.....	117
3.c. Détermination des coefficients d'activité des différents composés dans le sel LiF-NaF-KF à 500°C	123
3.d. Comportement électrochimique de l'iode en présence d'oxydes à 500 °C.....	127
3.e. Comportement électrochimique de l'iode à 650 °C.....	131
3.f. Comportement électrochimique de KIO ₃ à 500 °C.....	135
4. Etude du comportement électrochimique de l'iode dans le mélange de fluorures fondus : LiF-ThF₄ (77-23 mol %), à 650 °C.....	139
4.a. Comportement électrochimique de l'iode à 650 °C.....	139
4.b. Diagramme thermodynamique expérimental de l'iode dans LiF-ThF ₄ à 650°C.....	143

4.c. Influence de l'atmosphère inerte sur le comportement de l'iode.....	147
4.d. Évaluation de la production de l'iode gazeux par électrolyses. Le rôle du potentiel et de l'atmosphère gazeuse.....	150
4.e. Évaluation de la cinétique d'extraction de l'iode.....	155
5. Conclusion.....	156

1. Introduction

Le consortium GIF, dans le cadre du développement d'une nouvelle génération de réacteurs nucléaires, a établi plusieurs objectifs d'ordre économique, social et environnemental. Actuellement, un des problèmes soulevés par la production d'énergie nucléaire est la production et la gestion des déchets nucléaires. En France, la gestion des déchets nucléaires est réalisée en plusieurs étapes. La première consiste à traiter le combustible usé, ce qui permet de récupérer et recycler l'uranium et le plutonium (« matières valorisables »). La seconde étape consiste à gérer les matières non valorisables par vitrification. Les déchets produits (actuellement produits de fission et actinides mineurs non recyclés) sont entreposés en attente d'un stockage en couche géologique profonde. Ce sont les actinides mineurs qui dominent la radiotoxicité à long terme (10^3 - 10^6 années) [1]. Ils représentent 96 % de la radioactivité totale des déchets. La gestion des déchets nucléaires et notamment la réduction de la quantité des déchets radioactifs à vie longue (et notamment les actinides) est donc un prérequis des réacteurs de quatrième génération et notamment du MSFR.

L'utilisation d'un combustible nucléaire liquide, comme c'est le cas pour le réacteur nucléaire à sel fondu, permet d'envisager une méthodologie de retraitement du sel par des procédés pyrochimiques. L'utilisation de ces procédés est un réel atout pour la gestion de combustibles contenant des actinides mineurs. En effet, la forte radiotoxicité de ce type de combustible est problématique lors d'un traitement par voie aqueuse car les éléments très radioactifs provoquent la radiolyse de l'eau qui s'accompagne de production d'hydrogène. Cette problématique est sans fondement dans le cas d'un traitement pyrochimique. Dans le cas du MSFR, le sel combustible choisi est LiF-ThF_4 et les objectifs du retraitement du sel sont :

1. *La séparation et la récupération de la matière fissile, ^{233}U .* Le MSFR étant un concept surgénérateur, la récupération de ^{233}U va permettre le démarrage de nouveaux réacteurs nucléaires.
2. *L'extraction des produits de fission (PF).* Bien que le MSFR fonctionne avec un spectre neutronique rapide, il faut extraire les produits de fissions afin d'assurer la stabilité du réacteur sur le long terme. Les captures neutroniques ainsi que la faible solubilité des PF dans le milieu fondu sont des facteurs qui influencent le fonctionnement optimal du réacteur. Une simulation de l'impact du délai de

traitement du sel sur le concept MSBR a montré que le réacteur n'est plus surgénérateur après 9 mois si le retraitement est limité seulement au bullage d'hélium dans le cœur du réacteur et à la récupération de l'uranium de la couverture fertile [2].

3. *L'extraction et la séparation des actinides et des lanthanides.* Les actinides sont extraits et réinjectés dans le cœur du réacteur pour y être brûlés. Dans le concept MSFR, seuls les PF sont mis en entreposage/stockage afin de diminuer la radiotoxicité des déchets.

Avec le spectre neutronique rapide du nouveau concept de réacteur à sel fondu, la capture neutronique des produits de fissions et du protactinium n'est plus un problème immédiat pour le bon fonctionnement du réacteur, ce qui permet de réduire le débit du traitement du sel. La valeur optimale retenue est un débit de 40 litres de sel combustible à traiter par jour [3].

I. Procédés mis en œuvre pour le traitement pyrochimique.

Le procédé du traitement du sel combustible est présenté Figure 2.1. Il est divisé en deux parties : un procédé en ligne et un procédé par batch.

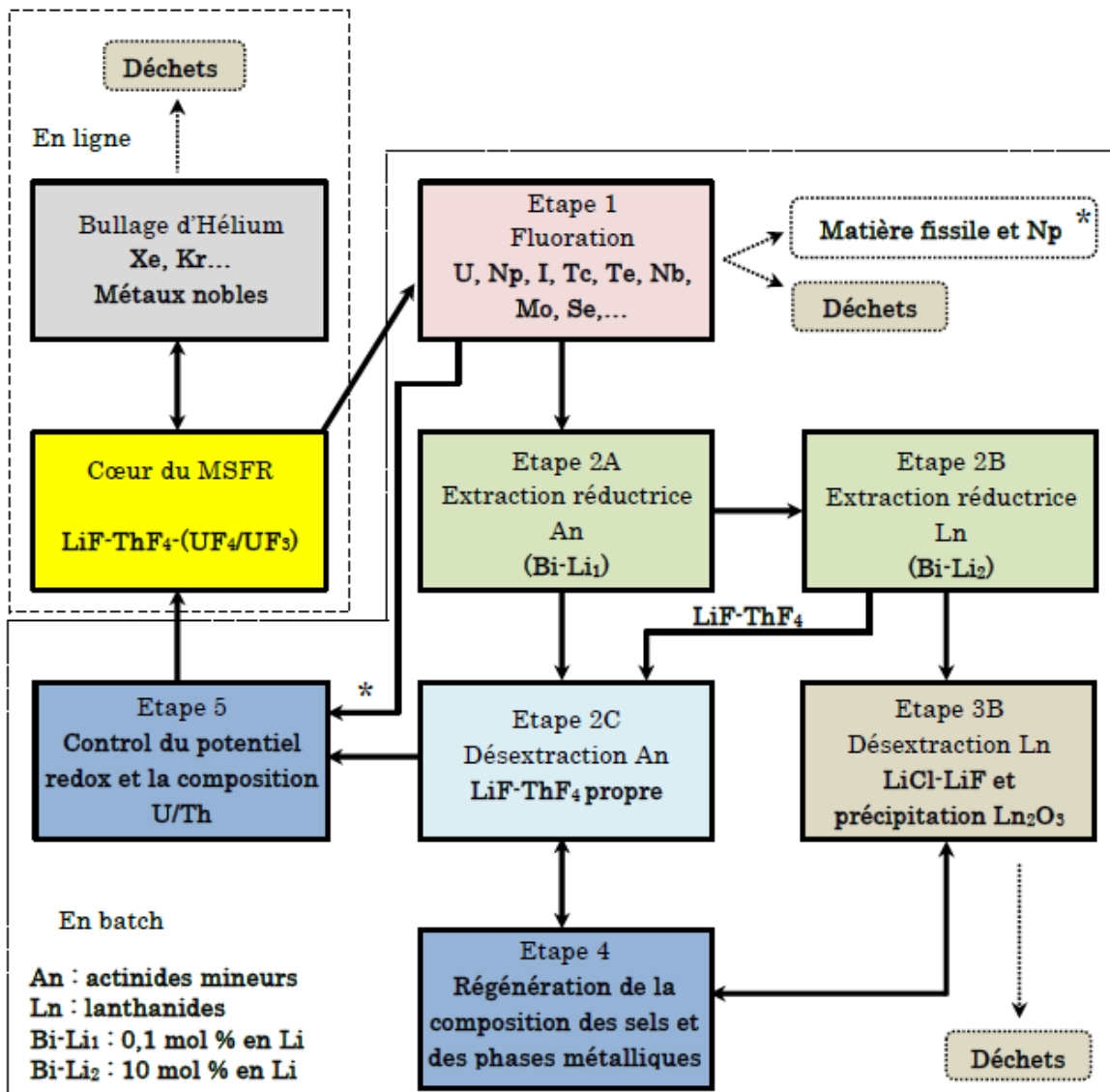


Figure 2.1. Schéma du retraitement du sel combustible $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4\cdot(\text{UF}_4\text{-}\text{UF}_3)$ pour le MSFR

I.1. Procédé de retraitement en ligne.

Le bullage gazeux dans le cœur du réacteur permet d'extraire les produits de fission non solubles dans le sel, tels que les gaz de fission (Xe et Kr) et une partie des métaux nobles produits sous forme solide (Nb, Mo, Tc, Ru, Ag, Sb) extraits par un mécanisme de flottation. Ce procédé d'extraction des PF gazeux a été largement étudié par l'ORNL [4–8]. Dans le concept MSFR, le bullage en continu du sel combustible permet de préserver les circuits, les échangeurs thermiques, les pompes et les canalisations des problèmes de corrosion et d'obturation progressive dû aux dépôts solides.

85% des gaz de fission sont extraits par le bullage gazeux, les 15 % restant décroissent dans le sel. Après extraction du cœur, il est nécessaire de laisser décroître les isotopes gazeux pendant une heure à l'extérieur du cœur. Les isotopes à très courte période vont décroître et leurs descendants solides ainsi que les métaux nobles vont être piégés. Les isotopes gazeux avec une période de vie plus longue sont stockés dans des pièges à charbon actif avant d'être conditionnés (krypton et tritium) ou rejetés (xénons) [9]. Récemment, dans le programme Européen SAMOFAR, la composition du gaz de bullage a été modifiée. À présent, l'utilisation du gaz hélium est prévue pour le bullage initial, puis il est ensuite remplacé par un mélange de gaz de fission à période de vie longue qui est incorporé dans le circuit fermé de l'unité de retraitement en ligne. La capture neutronique étant un problème secondaire dans le MSFR, il est possible de remplacer l'hélium par les gaz de fission sans qu'il y ait une perte de réactivité. De plus, le recyclage des gaz de fission permet une diminution de la quantité des déchets à vie longue au stockage.

Le projet FFFER, de l'acronyme *Forced Fluoride Flow Experimental Research* a été développé au sein du groupe LSPC de Grenoble. Il s'agit d'une boucle à sel fondu conçue pour étudier le procédé de bullage pour l'extraction des produits de fission gazeux et métalliques dans le MSFR. Cette installation a démarré en 2014⁶ avec un mélange de fluorures fondus LiF-NaK-KF circulant à une vitesse de 2L/s à 600 °C. L'injection du gaz et l'efficacité de séparation sel fondu – gaz du bullage n'ont pas été testés. Cependant, l'installation a permis de valider un système de sûreté passive constitué d'un bouchon froid [10, 11].

1.2. Procédé de traitement par batch.

40 litres de sel combustible, soit l'équivalent de 100 kg de radionucléides, sont prélevés chaque jour afin d'être traités dans une installation chimique séparée du réacteur [12]. Les différentes étapes du procédé hors ligne sont basées sur les propriétés physicochimiques et les propriétés redox des éléments contenus dans le sel combustible.

⁶ Financement par l'Institut Carnot Energie (Grenoble), programme PACEN du CNRS et projet européen EVOL.

1.2.a. Etape 1 : Fluoration.

L'étape de fluoration consiste à injecter du fluor gazeux dans le sel combustible. La production de fluor est réalisée par électrolyse du mélange de sels fondus 2HF-KF à 95°C. Le fluor gazeux a un pouvoir oxydant puissant et oxyde tous les éléments contenus dans le sel à leur degré d'oxydation maximum stable dans le sel. Certains éléments deviennent alors gazeux et sont naturellement séparés de la phase liquide.

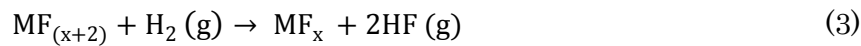
Les réactions chimiques associées à l'étape de fluoration sont décrites comme suit :



Ce traitement par fluoration qui a été développé par l'ORNL peut être adapté pour le traitement du sel combustible du MSFR [13, 14] . Dans cette étape, quelques actinides (U, Np, Pu) et produits de fission sont extraits (Nb, Ru, Te, I, Mo, Cr, Tc). L'utilisation d'un gaz extrêmement oxydant tel que le fluor ainsi que la production d'éléments fluorés volatils, posent le problème de la corrosion des matériaux de structure. Une solution à ce problème consiste à refroidir les parois du réacteur de fluoration par un métal liquide (par exemple Na/K) ou un autre fluide caloporteur afin de former sur la paroi interne du réacteur une couche de sel cristallisé. Cette couche solide protège la structure métallique en empêchant le contact métal/sel liquide. Pour séparer et récupérer les éléments volatils, le mélange gazeux après fluoration traverse plusieurs pièges contenant des sels fluorures solides, en particulier NaF, qui ont pour caractéristique d'adsorber les gaz à des températures connues. Les études de l'ORNL ont montré qu'à 450°C le piège NaF adsorbe les PF gazeux mais pas les fluorures d'actinides [15]. Ainsi, le mélange gazeux peut être traité à travers ces pièges afin de réaliser une séparation sélective des éléments. Le taux de récupération de UF₆ est de 99,9 % et 99,7% pour NpF₆. Les facteurs de décontamination pour Ru, Nb et Te sont supérieurs à 10⁵, cependant pour l'iode il reste assez faible, de l'ordre de 35 [15]. Le plutonium n'est pas extrait très efficacement par cette méthode mais l'augmentation du débit du fluor permet d'augmenter la quantité de PuF₆ volatilisé [16]. La méthode « falling-drop » permet une extraction du plutonium rapide et efficace. Cette technique consiste à injecter des gouttelettes de sel fondu, d'une taille de 100 μm, dans un réacteur de

fluoration d'une longueur de 3 mètres dans une atmosphère composée à 50 % de F₂ gazeux à 640 °C. Dans ces conditions, un taux d'extraction de 99 % de Pu pour un temps de fluoration de 11 secondes a été mesuré [17].

Tous les éléments gazeux extraits à la fin du procédé, sont réduits sous hydrogène, (3) selon la réaction :



La couverture fertile du MSFR sera également traitée par fluoration, afin d'extraire l'uranium 233 produit par capture neutronique du thorium 232 puis décroissance du protactinium 233. La quantité nécessaire de ²³³U au bon fonctionnement du réacteur est réintroduite en cœur et le reste est stocké pour le démarrage de futurs réacteurs. Les actinides (Np, Pu) extrait du sel de combustible sont aussi réintroduits dans le cœur afin d'être brûlés et les produits de fission sont mis aux déchets.

Une étape de stockage du sel pourra être prévue afin d'attendre la décroissance du protactinium avant d'extraire l'uranium.

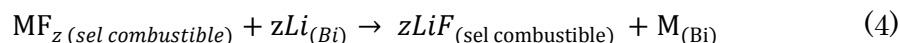
1.2.b. Etape 2: Extraction réductrice (2A et 2B).

Les étapes d'extraction, 2A et 2B (Figure 2.1) sont respectivement dédiées à la séparation des actinides restants (Pu⁷, Pa, Am, Cm) et des lanthanides. Lors de ces deux étapes, le sel combustible est mis en contact avec une phase métallique liquide. La phase métallique est composée d'un mélange de bismuth et d'un élément réducteur, tel que le lithium ou le thorium. Le principe de l'extraction réductrice est de réaliser une réaction redox (chimique) entre l'élément réducteur et les cations métalliques solubilisés dans le sel fondu. Lors de cette réaction, l'élément réducteur contenu dans la nappe métallique est oxydé dans le sel fondu. Le sel fondu étant constitué de LiF et ThF₄, le choix du lithium ou du thorium comme élément réducteur dans la phase métallique permet de s'affranchir de l'introduction d'un nouvel élément dans le sel fondu après réaction chimique. L'élément réducteur diminue le potentiel d'équilibre redox du bismuth. Par ailleurs, les cations métalliques solvatés dans le sel fondu voient leur potentiel redox augmenter du fait de leur solubilisation dans la phase métallique (assimilable à la formation d'un alliage) ce qui favorise leur transfert de la phase saline vers la phase

⁷ On rappelle que l'extraction du Pu par fluoration requiert une installation particulière. Si cette option n'était pas retenue, le plutonium serait extrait par extraction réductrice, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés également à son extraction par cette voie.

métal. Il est ainsi possible d'extraire des cations métalliques solubilisés dans le sel fondu dans un métal liquide alors que ce ne serait pas possible sur une électrode solide inerte (sans formation d'alliage).

La réaction chimique associée à l'étape d'extraction réductrice est la suivante :



dans laquelle MF_z est l'actinide ou le lanthanide dissous dans le sel combustible.

Le potentiel redox de la nappe de Bi dépend de la concentration de l'élément réducteur ce qui permet de réaliser une extraction sélective des éléments contenus dans le sel fondu. Le lithium a été choisi comme élément réducteur à cause de la faible solubilité du thorium dans le bismuth qui empêche l'extraction efficace des lanthanides [18]. L'extraction réductrice dans du bismuth liquide a déjà été étudiée par l'ORNL. Des extractions efficaces des éléments de fissions de la famille des terres rares ont été obtenues mais le processus n'a jamais été appliqué à grande échelle [19, 20]. Par ailleurs, les études ont été réalisées dans le sel fondu $LiF \cdot BeF_2$ dont les propriétés de solvation sont différentes de celles de $LiF \cdot ThF_4$.

Le développement d'un modèle d'extraction réductrice qui combine données thermodynamiques et données expérimentales a permis d'établir la composition optimale de la nappe métallique pour chaque étape d'extraction réductrice [18]. Les effets de solvation dans la phase métallique et le sel fondu, ainsi que les propriétés redox sont des paramètres pris en considération. L'extraction sélective d'actinides est obtenue avec une composition de Bi-Li de 0,1 mol % en Li, celle des lanthanides avec une composition de Bi-Li contenant 10 mol % de Li. L'extraction réductrice a été étudiée dans le sel fondu $LiF \cdot ThF_4$ (77-23 mol %) en contact avec une phase métallique de Bi-Li composée de 10 % de lithium, à 600 °C [21]. L'extraction des actinides et des lanthanides a été simulée en utilisant respectivement l'uranium (UF_4) et le néodyme (NdF_3) solubilisés dans $LiF \cdot ThF_4$. Une stabilisation de l'efficacité d'extraction a été obtenue après 90 minutes de contact entre les deux phases, avec un taux d'extraction de 14 % et 0,6 % respectivement pour l'uranium et le néodyme. Une amélioration globale de l'efficacité d'extraction est obtenue après plusieurs étages d'extraction. A chaque étage, le sel est mis en contact avec une nouvelle phase métallique. Après 4 étages, les efficacités d'extraction globale sont de 43 % et 2,5 % respectivement pour l'uranium et le néodyme. Les faibles valeurs mesurées ont été expliquées par une limitation d'ordre cinétique. En accord avec la

littérature [22], l'hypothèse de la formation d'un alliage Bi-Th à la surface de la nappe de bismuth pourrait expliquer le faible rendement d'extraction. L'extraction par électrolyse (application d'un potentiel réducteur à la nappe de Bi afin de maintenir et forcer le transfert de masse) pourrait être une option à considérer pour améliorer le procédé. Par ailleurs, des études sont actuellement menées pour améliorer le dispositif d'extraction par agitation de l'interface métal liquide/sel fondu afin de « casser » la couche solide d'intermétallique Bi-Th formée et d'augmenter le rendement d'extraction.

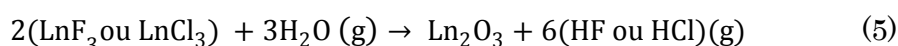
1.2.c. Etape 2C : Dés extraction des actinides.

La récupération des actinides contenus dans la phase métallique est réalisée par la réoxydation des éléments qui ont été extraits et sont solubilisés dans la nappe de bismuth (Bi-Li)_{An}, par la mise en contact de la nappe métallique avec le sel combustible propre. La grande différence de potentiel entre les systèmes redox des cations métalliques et le potentiel redox du sel permet l'oxydation chimique des actinides dans le sel LiF-ThF₄.

1.2.d. Etape 3 : Dés extraction des lanthanides et précipitation.

Un protocole similaire au précédent est utilisé pour la dés extraction des lanthanides contenus dans la seconde phase métallique (Bi-Li 10 mol%). La mise en contact de la nappe de bismuth (Bi-Li)_{Ln} avec un mélange de sel fondu constitué de LiF-LiCl (30-70 mol %) permet d'oxyder chimiquement les lanthanides.

À la différence des actinides qui sont récupérés pour être réinjectés dans le cœur du réacteur, les lanthanides sont récupérés pour être stockés en tant que déchets. Après dés extraction, les lanthanides sont précipités sous forme d'oxydes et ensuite séparés du sel fondu. Le bullage du sel fondu avec un mélange de gaz Ar-H₂O permet la précipitation des lanthanides avec formation d'un mélange gazeux Ar-HCl/HF qui ne modifie pas la composition du sel fondu [23]. La réaction de précipitation est décrite par la réaction chimique suivante :



1.2.e. Etape 4 : Régénération de la composition des sels et des phases métalliques.

Après l'extraction réductrice des actinides et des lanthanides, le sel combustible contient un excès de lithium. Le lithium peut être réduit par électrolyse dans la nappe de bismuth utilisée pour l'extraction des actinides, $(\text{Bi-Li})_{\text{An}}$ et dans la phase métallique $(\text{Bi-Li})_{\text{Ln}}$ utilisée pour l'extraction des lanthanides. La quantité de lithium échangée entre les phases est contrôlée par coulométrie.

Au cours des deux étapes d'extraction réductrice, le thorium est extrait simultanément en formant les intermétalliques Bi-Th et jusqu'à atteindre sa solubilité dans le bismuth. La concentration maximale de thorium dans la nappe Bi-Li est limitée par sa solubilité [24] qui est donnée par la relation suivante :

$$\log (\text{ppm massique Th}) = 7,677 - \frac{3850}{T(K)} \quad (6)$$

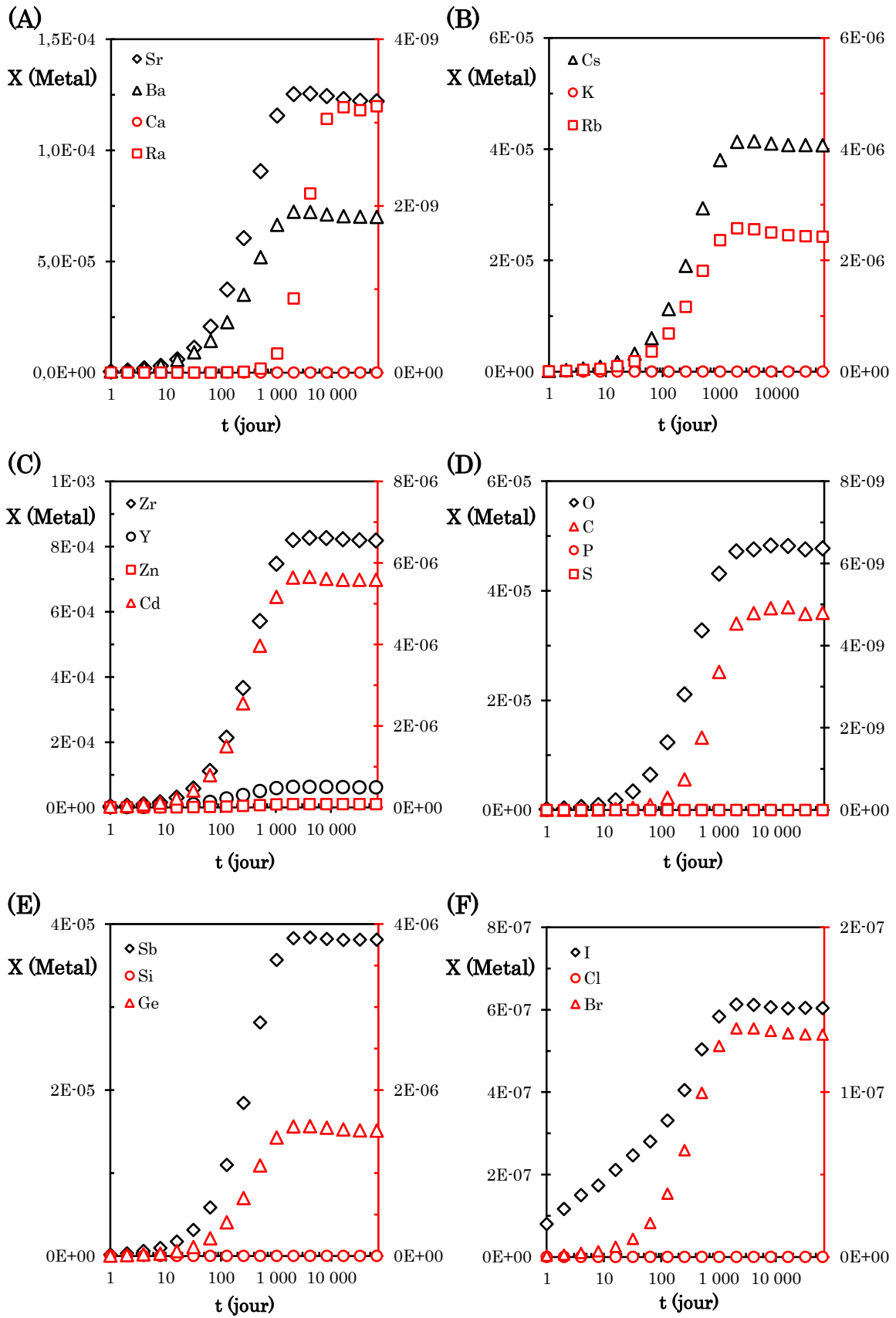
Il est probable que lors de la dés extraction des lanthanides, le thorium métallique extrait dans la nappe de Bi-Li soit réoxydé dans le sel LiCl-LiF. Dans ce cas, avant de précipiter les lanthanides sous forme d'oxyde, il sera nécessaire de faire un prétraitement du sel en réalisant une électrolyse réductrice sur cathode solide afin de séparer le thorium des lanthanides. La sélectivité Th/Ln de la réduction cathodique fera l'objet d'une étude ultérieure.

1.2.f. Etape 5 : Contrôle du potentiel redox et de la composition U/Th

Dans cette dernière étape, le sel fondu est constitué du mélange LiF-ThF₄ contenant les actinides recyclés et probablement une faible quantité résiduelle de lanthanides ou autres PF qui n'auront pas été extraits lors des étapes 1 et 2B. Les actinides extraits lors de l'étape de fluoration (étape 1) sont également réintroduits dans le sel. La quantité de ²³³U introduit dans cette étape dépend de la quantité de matière fissile nécessaire au bon fonctionnement du réacteur. L'introduction d'uranium et l'ajustement du rapport de concentration $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]$ permet de fixer le potentiel redox du sel combustible avant son introduction dans le cœur du réacteur. Le contrôle du potentiel redox permet de limiter le phénomène de corrosion des matériaux de structure [25] comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre 1.

II. Inventaire des radionucléides dans le cœur du réacteur.

L'inventaire des radionucléides générés dans le cœur du réacteur du MSFR en fonction du temps permet (i) d'évaluer, en connaissant les flux de matière à chaque étape du traitement (déterminés en utilisant les rendements d'extraction de chaque élément à chaque étape et les cinétiques d'extraction), l'inventaire en tout point de l'installation chimique, (ii) de calculer la chaleur résiduelle, les rayonnements ionisants associés à chaque radionucléide, le risque de criticité et (iii) d'en déduire les barrières de radioprotection nécessaires à la sûreté de l'installation. Les radionucléides non remis en cœur s'accumulent en trois points de l'installation et les calculs de flux de matière permettent de dimensionner le stockage et les mesures de sûreté associées. Cette étude permet également d'évaluer le nombre d'étages nécessaires à chaque étape afin que les quantités de produits de fission réintroduits dans le cœur du réacteur (étape 5) ne nuisent pas au bon fonctionnement du réacteur. Une première ébauche d'inventaire des radionucléides dans le cœur du réacteur a été établie au LSPC de Grenoble dans le cadre du projet SAMOFAR sur la base des rendements d'extraction issus des études de l'ORNL. La Figure 2.2 présente l'inventaire en fraction molaire des radionucléides classés par famille chimique.



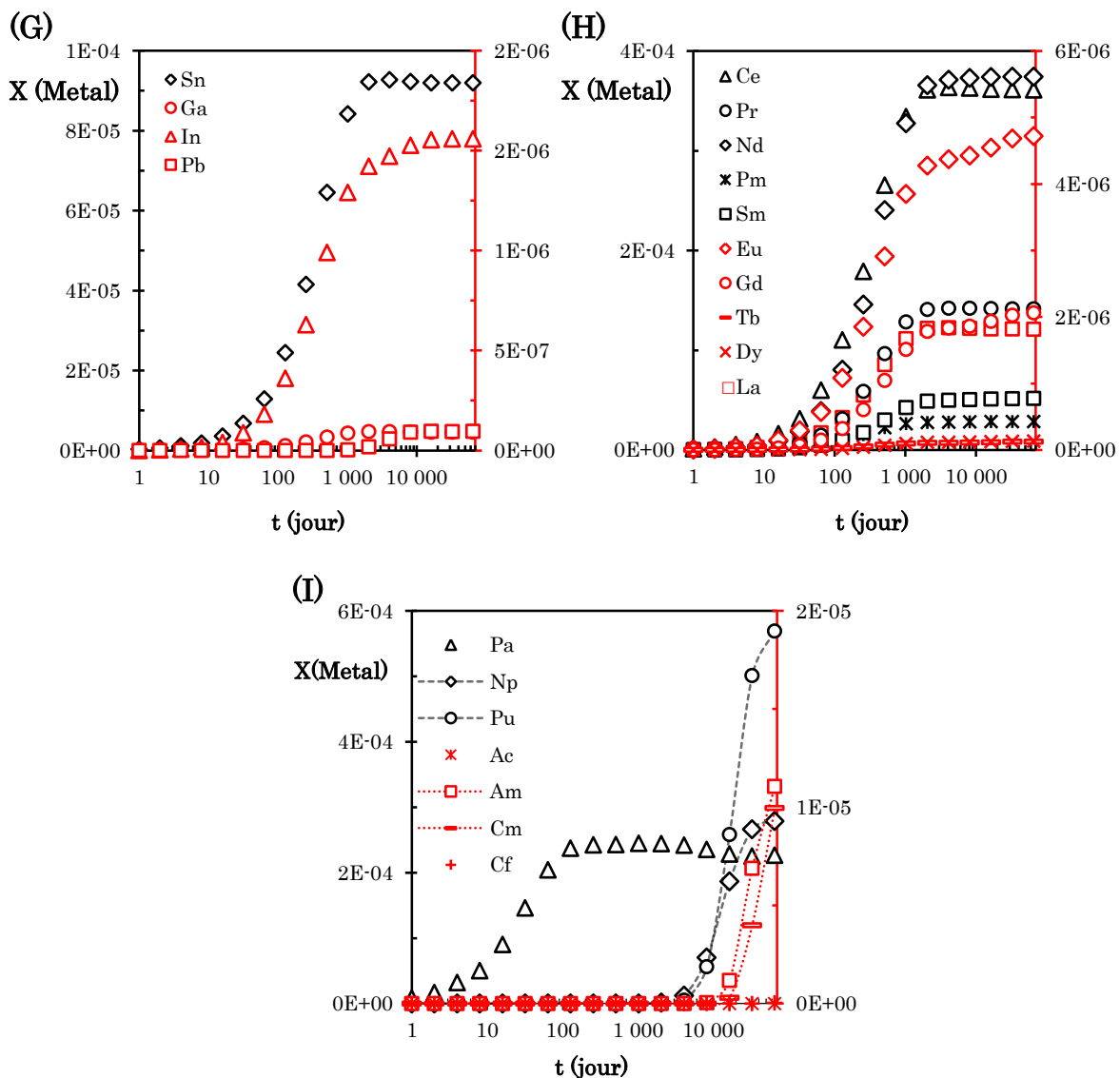


Figure 2.2. Evolution de l'inventaire des radionucléides contenus dans le sel combustible LiF-ThF_4 (UF_4/UF_3) (77,7-19,8-2,5) mol % du MSFR pendant une période de vie du réacteur de 180 ans. Famille : Métaux alcalino-terreux (A) Métaux alcalins (B) Métaux de transition (C) Non-métaux (D) Métalloïdes (E) Halogènes (F) Métal de post-transition (G) Lanthanides (H) Actinides (I). L'échelle de droite représente les fractions molaires des éléments indiqués en rouge et l'échelle de gauche les fractions molaires des éléments indiqués en noir.

Cet inventaire a permis d'identifier plusieurs éléments d'intérêt pour une étude expérimentale dans le sel fondu LiF-ThF_4 . Nous avons considéré l'inventaire à 1 jour depuis le démarrage du réacteur, temps estimé pour commencer le traitement du sel. Le césium, qui représente 95 % de la famille des alcalins, le strontium et le baryum, qui représentent, respectivement, 46 % et 54 % de la famille des alcalino-terreux, l'iode, qui représente 99 % de la famille des halogènes, le néodyme et le cérium, qui représentent, respectivement, 24 % et 54 % de la famille des lanthanides. Deux autres métaux doivent également être étudiés : le zirconium car il représente le produit de fission les plus

abondant (environ 78 %) et qui est pénalisant pour de raisons neutroniques, et le nickel car il est l'élément constitutif principal des matériaux de structure.

Les études expérimentales ont pour objectif de déterminer les domaines de stabilité des différents composés fluorés possibles, les propriétés acido-basiques et redox des éléments dans le sel combustible LiF-ThF₄ afin d'estimer leur comportement dans le cœur du réacteur et au cours des différentes étapes du traitement. La connaissance de leur comportement chimique et électrochimique sera une première approche pour prévoir le comportement des radionucléides appartenant à la même famille.

III. L'iode.

L'impact radiologique de l'iode fait qu'il est considéré comme un des produits de fission les plus importants au niveau de la gestion des déchets nucléaires. Du fait de sa grande réactivité chimique, l'iode est présent dans les effluents radioactifs sous différentes formes. Par exemple, dans un réacteur à eau légère, LWR (*light-water reactor*), l'iode est stable sous forme d'iode moléculaire, I₂ gazeux ; associé à des molécules organiques, CH₃I gazeux et également sous forme d'aérosol. En raison de sa grande mobilité et de sa capacité d'accumulation (chez l'homme dans la thyroïde), tous les mécanismes de transfert des différents isotopes de l'iode doivent être considérés lors de l'évaluation de son impact sur l'homme et l'environnement. Le ¹²⁹I est l'isotope présentant la période la plus longue ($t_{1/2} = 1,57 \cdot 10^7$ années), mais d'autres isotopes ayant des temps de demi-vie plus courts peuvent également être produits, tels que ¹³¹I ($t_{1/2} = 8,04$ jours), ¹³³I ($t_{1/2} = 21$ heures), ¹³²I ($t_{1/2} = 2,3$ heures), ¹³⁴I ($t_{1/2} = 54$ minutes), et ¹³⁵I ($t_{1/2} = 6,6$ heures). L'isotope ¹²⁹I et l'isotope stable ¹²⁷I représentent 87% de l'iode total. Le danger potentiel de l'iode 129 réside dans l'émission de rayonnements β et γ de faible énergie, ce qui rend sa détection difficile, alors que les isotopes ayant des périodes plus courtes possèdent, eux, des activités très grandes.

L'extraction de l'iode, ¹³⁵I, du MSBR a été étudiée par l'ORNL dans le sel combustible LiF-BeF₂ [26, 27]. L'extraction rapide de cet isotope devrait permettre de diminuer la quantité de ¹³⁵Xe produit dans le cœur du réacteur. La méthodologie d'extraction est basée sur le bullage, dans le milieu fondu, d'un mélange de gaz HF-H₂. Un taux d'extraction maximal de 95 % a été obtenu par cette technique. Dans le MSFR, l'extraction de l'iode est prévue par la méthode de fluoration. La sélection d'une méthode

efficace pour capturer l'iode extrait reste nécessaire vu le facteur de décontamination très bas obtenu avec les pièges de NaF [15]. Différentes méthodologies ont été étudiées pour extraire et retenir l'iode généré dans l'unité de traitement. La plupart de ces méthodes ont un taux d'extraction supérieur à 95% et sont basées sur le mode d'adsorption de l'iode généré. Des pièges composés de charbon actif, zéolites d'argent, silicates d'alumine, mordenites d'argent, résines macroréticulaires, entre autres, ont été étudiés [28].

Le comportement de l'iode a été étudié largement en milieux aqueux [29–32] mais peu d'études sont publiées dans les milieux sels fondus dans lesquels les travaux de recherche se sont limités au nitrates fondus [33–35] et aux chloroaluminates fondus [36, 37]. Les différentes études réalisées dans les mélanges fondus montrent la formation de I_2 gazeux par oxydation anodique avec un processus à une ou deux étapes. Dans certains cas, il semble que la formation de I_3^- soit observée selon la teneur en KI du milieu. Jusqu'à présent, il semble que le comportement électrochimique de l'iode n'ait pas été étudié dans les milieux fluorures fondus.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit présente dans une première partie l'étude thermodynamique de l'iode dans le sel combustible LiF-ThF₄. La seconde partie est dédiée aux résultats expérimentaux obtenus dans le mélange LiF-NaF-KF à 500 °C et 650°C (afin d'établir une méthodologie de mesure dans un sel inactif) puis dans le sel combustible LiF-ThF₄ (77-23 mol%) à 650 °C. L'interaction de l'iode avec des ions oxyde a été également considérée avec la formation potentielle d'iodate (IO_3^-) ou de periodate (IO_4^-). En effet, dans cette première ébauche d'inventaire, le rapport oxygène/iode devient supérieur à 1 pour des temps supérieurs à 40 jours⁸ (Figure 2.3). Il semble donc important de regarder le comportement de l'iode dans les sels fondus avec et sans oxydes, d'étudier l'extraction de l'iode par fluoration (que nous avons simulée en réalisant des électrolyses à potentiel contrôlé) et de calculer les rendements d'extraction.

⁸ On rappelle que ce rapport oxygène/iode en fonction du temps dépend des efficacités d'extraction prises en compte dans la simulation. Dans le calcul utilisé ici, la simulation suppose que le tellure est extrait au bullage dans le cœur. Il n'y a donc pas de production d'iode par décroissance. La production de l'iode provient seulement de la fission.

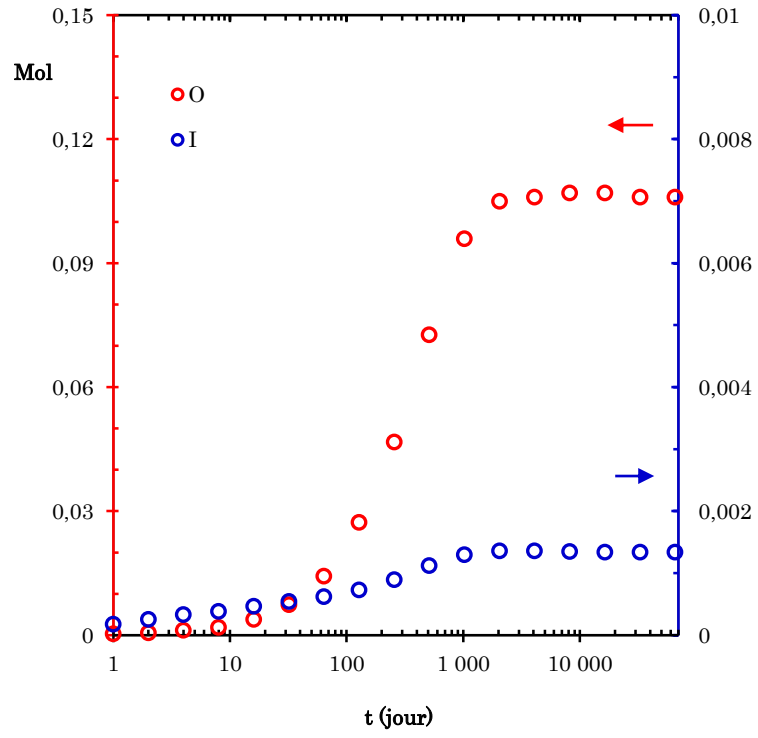


Figure 2.3. Evolution de la quantité de moles d'oxygène (rouge) et d'iode (bleu) dans le réacteur à sel fondu à spectre rapide.

2. Etude thermodynamique de l'iode dans le mélange de fluorures fondus : LiF-ThF₄-(UF₄/UF₃) (77,5-20-2,5 mol %), à 650 °C.

Le diagramme thermodynamique de l'iode dans le mélange du sel combustible LiF-ThF₄-(UF₄-UF₃) permet de représenter graphiquement les différents domaines de stabilité des espèces de l'iode en fonction du potentiel redox du sel et de la concentration des ions oxydes présents dans le milieu. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, la teneur en ions oxyde est représentée en abscisse par le cologarithme de l'activité de Li₂O ($p_a(\text{Li}_2\text{O}) = -\log a(\text{Li}_2\text{O})$). L'axe des ordonnées représente le potentiel redox et le référentiel choisi est le potentiel du couple F₂/F⁻, pour une activité des ions fluorures et une pression de F₂ égales à 1. Pour les calculs thermodynamiques, nous avons utilisé la base de données des corps purs HSC Chemistry 7.1 [38]. Le calcul du potentiel des systèmes redox mettant en jeu des composés du thorium et de l'uranium, il prend en compte les coefficients d'activité de ThF₄, UF₄ et UF₃ ainsi que l'activité des ions fluorures, ces valeurs ayant été déterminées expérimentalement (Chapitre 1, section 3). Les effets de solvatation sur les composés du thorium et de l'uranium par les ions fluorures entraînent un déplacement des potentiels redox et des équilibres chimiques. Pour les composés de l'iode, nous avons considéré une activité égale à la fraction molaire pour les espèces solubles, et pour les espèces sous forme gazeuse, une pression partielle égale à un.

Les différentes espèces stables d'uranium et d'iode dans le milieu fondu LiF-ThF₄ à 650 °C sont représentées sur le diagramme thermodynamique, Figure 2.4. L'iode dans le sel combustible peut être présent sous deux formes chimiques différentes : solubles, telles que LiI ou LiIO₃, et gazeuses, comme I₂, IF⁻ ou IF₅. Les données thermodynamiques de LiIO₄ n'étant pas disponibles, le domaine de stabilité du periodate dans le sel combustible n'a pas pu être calculé. Le domaine de stabilité du sel combustible LiF-ThF₄ est limité par les lignes rouges. Côté cathodique, la limitation correspond à la réduction de ThF₄ en thorium métal. Vers les potentiels anodiques, la limite dépend de la teneur en ions oxyde : pour $p_a(\text{Li}_2\text{O})$ supérieur à 11,3, la limitation correspond à l'oxydation des oxydes libres en oxygène gazeux, alors que pour des valeurs de $p_a(\text{Li}_2\text{O})$ inférieures à 11,3, c'est l'oxyde de l'oxyfluorure de thorium ThOF₂ qui est oxydé en oxygène. Néanmoins, ces limites ne sont pas des limites électrochimiques car les teneurs en ions oxyde sont faibles. La limite anodique théorique dans un sel fluorures sans oxydes est l'oxydation des fluorures en fluor et la limite anodique expérimentale correspond généralement à l'oxydation du matériau d'électrode. La limite verticale vers les fortes

oxo-basicités correspond à la formation de l'oxyde de thorium. En effet, on considère que l'oxyfluorure peut-être soluble.

Le potentiel redox du sel combustible dans le cœur du réacteur est fixé par le rapport UF_4/UF_3 (en jaune). Afin de limiter les problèmes liés à la corrosion des matériaux de la structure, il est compris entre 10 et 100. Dans ce domaine de potentiels, l'iode est sous forme d'ions iodure (I^-). Lors de l'étape de fluoration, le domaine du potentiel redox du sel est fixé par le système redox F_2/F^- (en vert). Dans ce cas, l'espèce la plus stable de l'iode peut être soit sous forme soluble ($LiIO_3$ ou $LiIO_4$ mais nous n'avons pas les données thermodynamiques) soit sous forme gazeuse (IF_5).

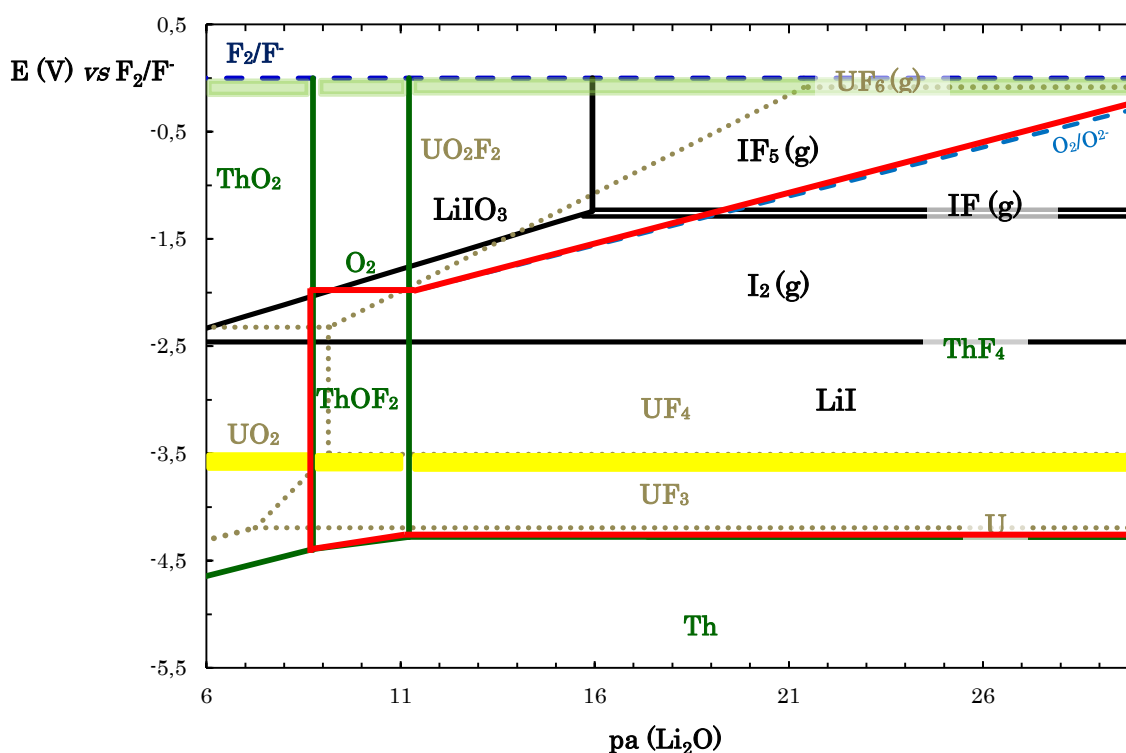


Figure 2.4. Diagramme thermodynamique $E - p_a (Li_2O)$, de l'iode et de l'uranium dans le mélange de fluorures fondus $LiF-ThF_4$ (77,5-20 mol %) à 650 °C.

La concentration à l'équilibre des espèces de l'iode est fixée à 0,13 mol % et 2,5 mol% pour l'uranium.

Afin de valider ou invalider la formation d'iode gazeux par fluoration, une étude électrochimique a été réalisée pour identifier les différents systèmes redox de l'iode. Des essais d'électrolyse ont également été menés pour simuler l'étape de fluoration et déterminer les rendements d'extraction en fonction des conditions d'électrolyse. Une méthodologie (notamment pour l'analyse chimique de l'iode) a été développée pour réaliser ces essais. C'est pour cette raison que nous avons d'abord étudié le

comportement de l'iode en milieu inactif (FLiNaK) à 500 et 650°C avant de poursuivre nos travaux dans le sel fondu LiF-ThF₄ à 650°C.

3. Étude du comportement de l'iode dans le mélange de fluorures fondus : LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) à 500 et 650 °C.

L'étude du comportement électrochimique de l'iode dans le mélange LiF-ThF₄ a été précédée d'une étude du même élément dans un milieu inactif. La limitation de la quantité de matière active disponible ainsi que la complexité du travail en boîte à gants, sont les principales raisons qui nous ont conduit à faire une mise au point de la méthode dans le mélange de fluorures fondus LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) ou FLiNaK. Afin de visualiser les phénomènes ayant lieu à l'électrode, on utilise un creuset en Pyrex pour les études dans FLiNaK à 500 °C.

3.a. Stabilité thermodynamique.

Les diagrammes thermodynamiques de l'iode dans le FLiNaK ont été calculés en utilisant la base de données des corps purs HSC Chemistry 7.1 [38]. Les Figures 2.5A et 2.5B, présentent les domaines de stabilité des composés stables de l'iode dans le FLiNaK à deux températures, 500 °C et 650 °C. Après avoir évalué la stabilité thermodynamique des sels iodés de lithium, sodium et potassium, il a été montré que les composés du potassium sont les plus stables à la composition eutectique et à la température étudiée. À la différence du diagramme thermodynamique construit pour le mélange LiF-ThF₄ (Figure 2.4), on observe dans ce diagramme le domaine de stabilité des ions periodate.

Le domaine de stabilité du sel est représenté par le cadre rouge. La limite cathodique correspond à la réduction des ions potassium en potassium métallique. La limite anodique théorique correspond à l'oxydation des ions fluorure en fluor gazeux. Néanmoins, cette limite est théorique car tous les matériaux d'électrode sont oxydés avant cette limite. Expérimentalement, la limite anodique correspond à la formation de l'oxygène mais dans ce domaine de $\text{pa}(\text{Li}_2\text{O})$ la teneur en oxydes est faible. Par conséquent, il ne peut s'agir d'une limite électrochimique. La limite électrochimique est fixée par l'oxydation du matériau d'électrode de travail choisi, à savoir l'or dans notre cas. L'axe des abscisses correspond à la teneur en ion oxyde dans le sel fondu. Vers la gauche du diagramme, la limite est due à la formation de K₂O. Un domaine de stabilité de IF gazeux est une caractéristique importante observée à 650 °C.

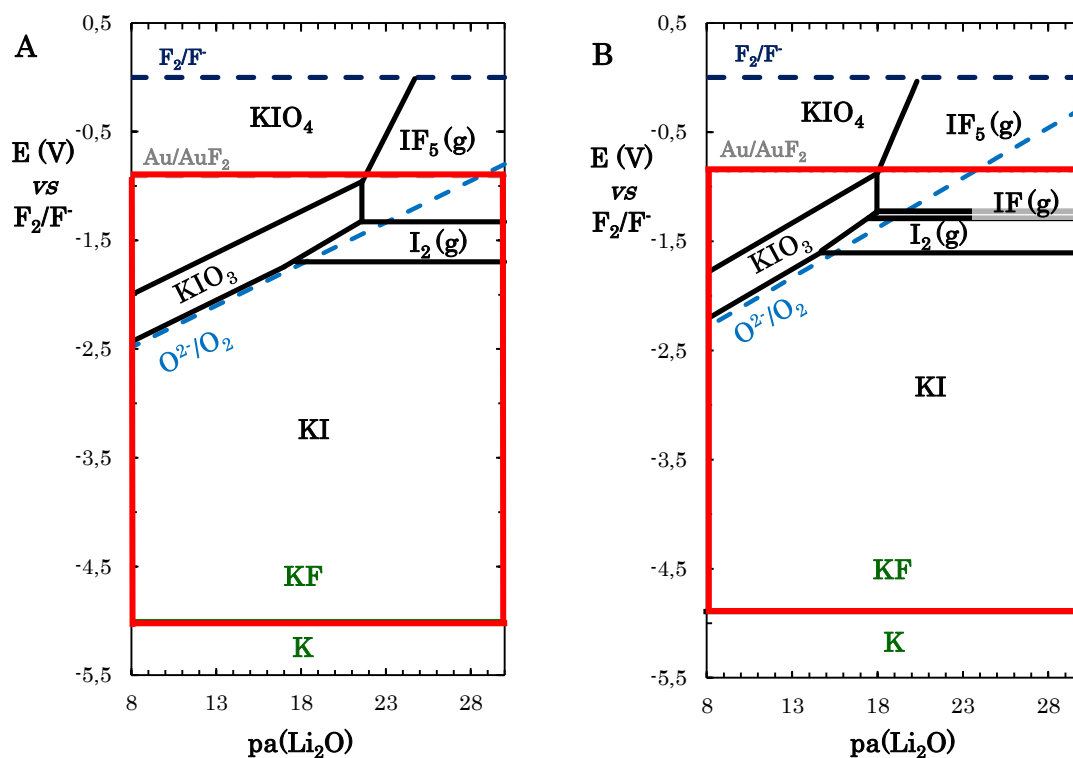


Figure 2.5. Diagrammes thermodynamiques E - $pa(\text{Li}_2\text{O})$ de l'iode dans le mélange de fluorures fondus $\text{LiF}\cdot\text{NaF}\cdot\text{KF}$ (46,5-11,5-42 mol %) calculés à 500 °C (A) et 650 °C (B). La concentration à l'équilibre des espèces d'iode est fixée à 0,16 mol %.

De la même manière qu'avec $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$, ces diagrammes thermodynamiques nous amènent à envisager deux comportements électrochimiques différents de l'iode dans le FLiNaK qui dépendent de la quantité d'oxydes présents dans le milieu. A faible teneur en oxydes, on devrait observer, dans une première étape, l'oxydation des ions iodures en $\text{I}_2(\text{g})$ puis son oxydation en $\text{IF}_5(\text{g})$ ou $\text{IF}(\text{g})$ selon la température de travail. A forte teneur en oxydes, les ions iodures sont thermodynamiquement oxydés en iodates puis en periodates.

3.b. Comportement électrochimique de l'iode à 500 °C.

La caractérisation électrochimique du mélange de fluorures fondus $\text{LiF}\cdot\text{NaF}\cdot\text{KF}$ à 500 °C en absence et en présence de KI est donnée Figure 2.6. Les voltammétries cycliques dans le milieu fondu ont été enregistrées sur deux électrodes indicatrices de nature différente : une électrode de tungstène pour étudier la fenêtre de potentiel cathodique, et une électrode d'or pour étudier les potentiels anodiques. Une électrode d'or a été choisie pour étudier le côté anodique car c'est le matériau qui permet

d'atteindre le plus large domaine d'activité. Tous les potentiels sont mesurés par rapport au potentiel du couple redox NiF_2/Ni , qui a été choisi comme électrode de référence à cause de son transfert de charge rapide et de sa bonne stabilité dans le milieu [39].

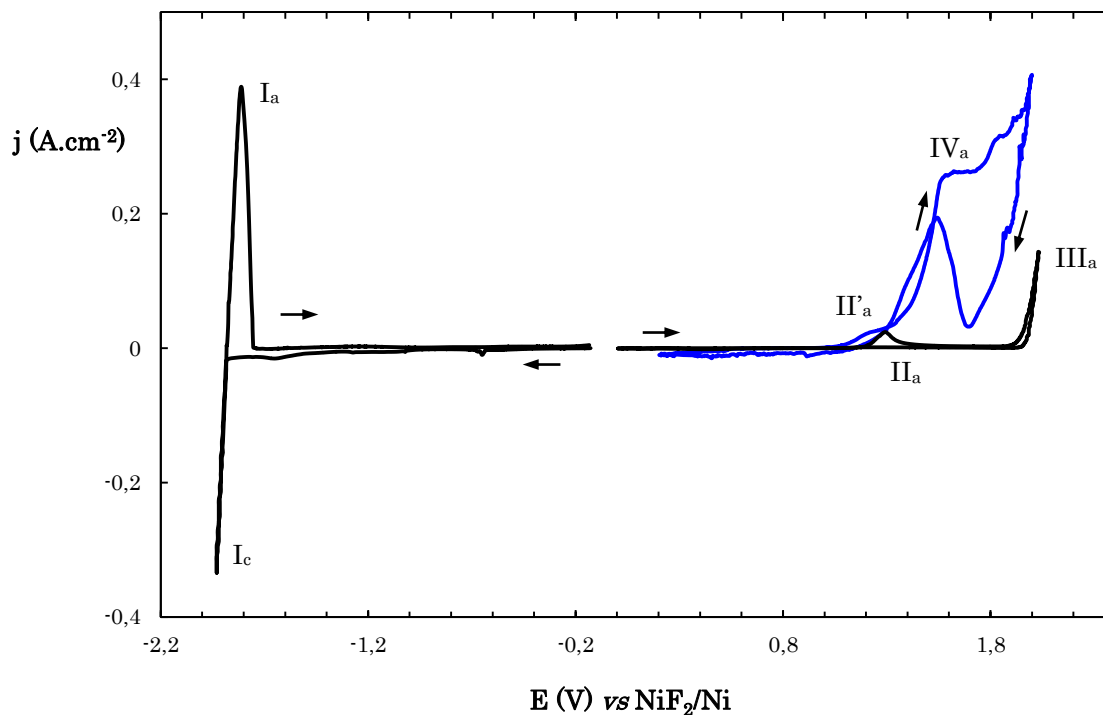


Figure 2.6. Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{NaF}\cdot\text{KF}$ (46,5-11,5-42 mol %) à 500 °C sur une électrode de tungstène (côté cathodique) et d'or (côté anodique) ($S = 0,49 \text{ cm}^2$) (—). Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{NaF}\cdot\text{KF}$ contenant KI (0,098 mol % - 0,01 mol.kg⁻¹), sur une électrode d'or ($S = 0,49 \text{ cm}^2$) (—). Vitesse de balayage du potentiel, 100 mV.s⁻¹.

Les voltammogrammes (Figure 2.6, ligne noire) correspondent à la réponse électrochimique du milieu fondu en absence de KI. Au cours du balayage aller vers les potentiels cathodiques, les ions potassiums sont réduits en potassium métallique (I_c) dans un mécanisme en une étape, avec un transfert de charge rapide [40]. Le signal d'oxydation I_a correspond à la réoxydation du potassium, déposé au cours du balayage aller sur la surface de l'électrode de tungstène, en ions potassium (réaction 7). Le balayage aller vers les potentiels anodiques montre deux signaux électrochimiques. Le premier pic (II_a) correspond à l'oxydation des ions oxydes (O^{2-}) en oxygène, à 1,2 V vs NiF_2/Ni . On observe une diminution du courant après le pic II_a qui est attribuée à la formation d'oxygène gazeux dont l'adsorption à la surface de l'électrode provoque un phénomène de passivation. Le deuxième signal d'oxydation (III_a) correspond à l'oxydation de l'électrode d'or en ions Au^{2+} , à 1,98 V vs NiF_2/Ni (réaction 9). La limite

anodique du domaine d'électroactivité est donc fixée par le système redox AuF_2/Au . L'ensemble des réactions sont rappelées ci-dessous :

I_c $E < 1,2\text{V}$:



II_a $E > 1,2\text{ V}$:

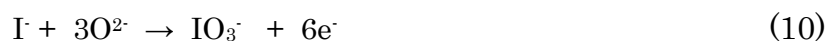


III_a $E > 1,9\text{ V}$:



Le comportement électrochimique de KI dans le mélange fondu $\text{LiF}\cdot\text{NaF}\cdot\text{KF}$ a été étudié sur l'électrode indicatrice d'or. Au potentiel d'équilibre redox du sel, l'iode est sous forme d'ions iodures. Le voltammogramme enregistré après introduction de 0,098 mol % de KI dans le FLiNaK est indiqué en bleu sur la Figure 2.6. Au cours du balayage aller, trois réponses électrochimiques sont observées : (II'_a), (IV_a) et (III_a). Le pic (II'_a) apparaît à un potentiel inférieur à celui de l'oxydation des oxydes en oxygène (pic II_a de la courbe avant introduction de KI). En accord avec le diagramme thermodynamique, ce pic est attribué à la formation d'iodates IO_3^- . En effet, la différence de potentiel calculée est très faible et la formation d'iodates (espèce complexe) est probablement favorisée par rapport à la formation d'oxygène gazeux. La teneur en ions oxyde étant faible, la formation d'iodates est minoritaire par rapport à la quantité d'iodures libres dans le sel fondu et donc à l'électrode. C'est pourquoi le pic IV_a est observé vers 1,42 V *vs* NiF_2/Ni . Ce signal a été attribué à l'oxydation des ions iodure en I_2 gazeux, processus électrochimique irréversible. Sur les voltammogrammes, deux systèmes semblent identifiables au niveau du pic IV_a. Néanmoins, les courbes stationnaires tracées dans les mêmes conditions (Figure 2.7) ne présentent qu'un seul système redox. On pense que les deux systèmes observés par voltammétrie cyclique sont un artefact lié à la formation du gaz à l'électrode d'or. Au cours du balayage retour, on observe à nouveau un pic d'oxydation qui peut être attribué à un processus complexe de transfert de charge mettant en jeu au moins une étape d'adsorption [41]. Les systèmes électrochimiques identifiés en présence de KI dans le FLiNaK sont les suivants :

II'_a $E > 1,1\text{ V}$



IV_a E > 1,4 V



Les courbes stationnaires ont été tracées par échantillonnage des chronoampérogrammes¹ pour plusieurs concentrations en KI (Figure 2.7). On observe que le courant de formation de IO₃⁻ est indépendant de la concentration en KI. Ce résultat est attendu car l'espèce limitante est l'oxyde du fait de sa faible teneur. Les réactions d'oxydation des oxydes en oxygène (II_a) et en ions iodate (II'_a) mettent en jeu deux électrons par mole d'oxyde, par conséquent les courants limites doivent être équivalents, ce qui est observé sur les courbes voltammétriques et stationnaires enregistrées avec et sans iodures.

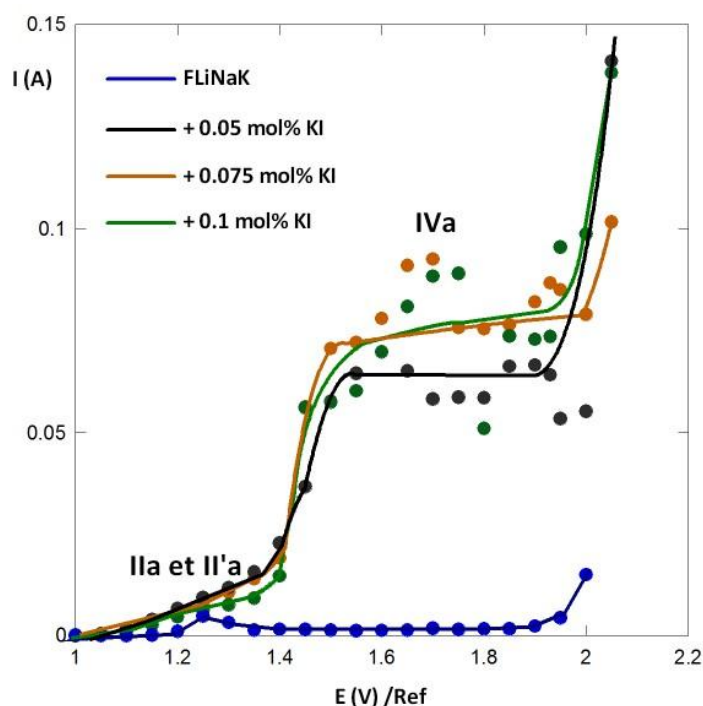


Figure 2.7. Courbes stationnaires obtenues dans le mélange LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) en absence et en présence de KI (0,05, 0,075 et 0,1 mol %) à 500 °C sur une électrode d'or ($S = 0,49 \text{ cm}^2$).

Pour vérifier la formation de I₂ gazeux, plusieurs coulométries ont été réalisées en imposant un potentiel compris entre 1,50 V et 1,92 V vs NiF₂/Ni. Pendant le temps

¹ Les chronoampérogrammes sont tracés à chaque potentiel sur toute l'étendue du domaine d'électroactivité avec un pas de 50 mV. La mesure du courant est réalisée après 20s.

d'électrolyse, un dégagement gazeux avec formation de I_2 (impliquant la formation de bulles, leur croissance et finalement la libération d'un gaz) a pu être observé à la surface de l'électrode d'or. Les bulles formées à la surface de l'électrode d'or présentent une couleur violette comme le gaz libéré de la cellule. Cette couleur est caractéristique du composé I_2 [42]. Pour une analyse qualitative et quantitative, le gaz produit électrochimiquement a été récupéré et analysé par plusieurs techniques telles que la spectroscopie UV-Visible et le titrage avec le thiosulfate de sodium. Nous avons ainsi confirmé l'oxydation des iodures en iode gazeux par électrolyse dans le FLiNaK fondu à 500°C .

L'observation de la formation de I_2 (g) par oxydation des ions iodure confirme la possibilité d'extraire l'iode du sel combustible lors de l'étape de fluoration dans l'unité de traitement. Afin de déterminer le rendement d'extraction de l'iode dans le FLiNaK fondu, nous avons simulé la fluoration en réalisant des électrolyses à potentiels contrôlés compris entre 1,55 V et 1,95 V. La Figure 2.8 présente le dispositif expérimental. La formation d'un gaz violet est observée pendant l'électrolyse. Le gaz généré électrochimiquement traverse le premier flacon de garde puis est collecté dans le deuxième et troisième flacon contenant une solution aqueuse de KI. Cette solution initialement transparente devient jaune suite à la réaction chimique entre I_2 (g) et les ions iodure pour produire des ions triiodure. L'utilisation d'une solution aqueuse de KI permet d'augmenter la solubilité de I_2 , qui est très faible dans l'eau ($0,00132 \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C [43]). L'équilibre chimique entre I_2 (g), I^- et I_3^- est décrit par :



Les quantités d'iode extrait ont été déterminées en analysant par spectroscopie UV-visible de prélèvements de sel chaud. La méthodologie d'analyse est décrite en annexe A.5.b.

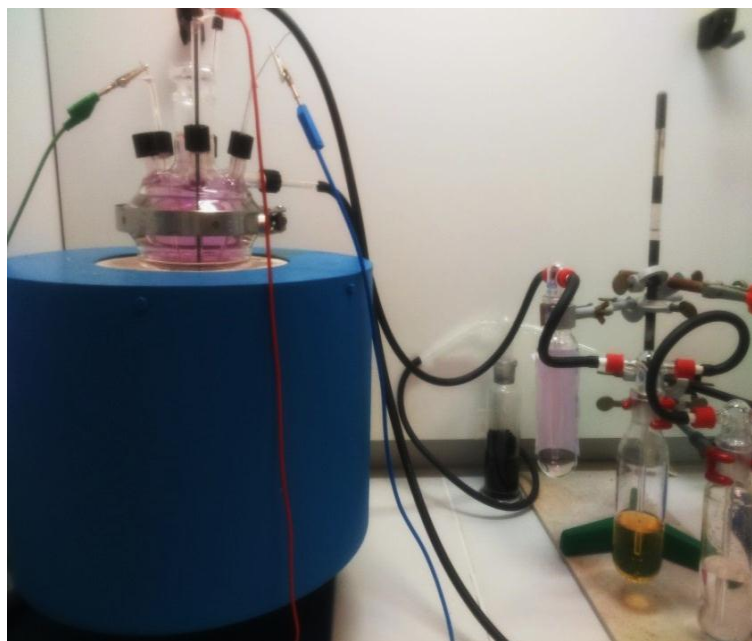


Figure 2.8. Photo du dispositif expérimental pendant les essais d'électrolyse.

L'efficacité d'extraction de l'iode a été calculée à partir de la relation entre la quantité des ions iodures ayant réagi (déterminée par le dosage des iodures restant en solution après électrolyse) et la charge électrique mesurée au cours de l'électrolyse.

$$\% I \text{ extrait} = \frac{Q_{I^- \text{ réagi}}}{Q_{\text{électrolyse}}} * 100 \% \quad (13)$$

Le Tableau 2.1 présente les rendements d'extraction d'iode gazeux pour plusieurs électrolyses réalisées à différents potentiels imposés, 1,55, 1,70 et 1,92 V *vs* NiF₂/Ni. L'efficacité d'extraction moyenne d'iode sous forme de I₂ (g) dans le mélange fondu LiF-NaF-KF à 500°C est de :

$$\% I \text{ extrait}_{(FLiNaK)} = (89 \pm 4) \%$$

Tableau 2.1. Rendement d'extraction de l'iode par électrolyse à potentiel contrôlé dans le mélange LiF-NaF-KF à 500 °C.

E (V) <i>vs</i> NiF ₂ /Ni	% I extrait par électrolyse
1,50	93 ± 7
1,70	87 ± 3
1,92	85 ± 4

3.c. Détermination des coefficients d'activité des différents composés dans le sel $LiF-NaF-KF$ à $500^{\circ}C$

Le coefficient d'activité des systèmes redox K^+/K et I_2/I^- ont été déterminés expérimentalement à partir de la mesure des potentiels redox obtenus par voltammétrie cyclique (Figure 2.6). La détermination du coefficient d'activité est basé sur la connaissance du potentiel du système redox considéré par rapport au système du fluor (F_2 (1 atm)/ $F^-(a = 1)$). La méthodologie que nous avons adoptée dans le Chapitre 1 pour déterminer le potentiel redox du système ThF_4/Th par rapport au système du fluor a été utilisée dans le FLiNaK. Nous avons déterminé le potentiel redox du couple K^+/K (qui représente la limite cathodique du domaine d'électroactivité) par rapport au fluor en utilisant le système redox ThF_4/Th . Nous avons déterminé le coefficient d'activité de ThF_4 et la mesure du potentiel du système ThF_4/Th a été réalisée par rapport à une électrode de référence gainée (NiF_2/Ni ou $AgCl/Ag$). Nous avons ainsi pu en déduire la valeur du potentiel du système K^+/K , E_{K/F_2} , par rapport au système du fluor en mesurant son potentiel expérimentalement par rapport à une référence gainée. Les potentiels redox des systèmes électrochimiques M^{n+}/M ont été mesurés par voltammétrie cyclique par rapport au potentiel $E_{K/Ref}$.

Les potentiels expérimentaux des différents systèmes redox dans le FLiNaK référencés par rapport au potentiel de F_2/F^- ainsi que leurs potentiels standards corrigés de la fraction molaire sont rassemblés dans le Tableau 2.2. La détermination du coefficient d'activité des différents composés contenus dans le milieu fondu ($\gamma(K^+)$ et $\gamma(I^-)$) ainsi que celle de l'activité de AuF_2 a été réalisée en utilisant la relation de Nernst. Les relations utilisées sont données ci-dessous.

$$E_{KF/K} = E_{KF/K}^{\circ} + m \log \gamma(KF) \log x(KF) \quad (14)$$

$$E_{I_2/I^-} = E_{I_2/I^-}^{\circ} + m \log \frac{P(I_2)^{1/2}}{a(I^-)} \quad (15)$$

$$E_{AuF_2/Au} = E_{AuF_2/Au}^{\circ} + \frac{m}{2} \log a(AuF_2) \quad (16)$$

avec $m = \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{F}$

Tableau 2.2. Valeurs des potentiels expérimentaux et des potentiels standard des systèmes K^+/K , $O_2(g)/O^{2-}$, $I_2(g)/I^-$, IO_3^-/I^- , Au^{2+}/Au par rapport au potentiel du fluor dans un mélange de $LiF-NaF-KF$ (46,5-11,5-42 mol%) à 500 °C.

	E_{exp} (V)/ (F ₂ /F ⁻)	E° (V)/ (F ₂ /F ⁻)
$E_{K^+,K^-/F_2}$	-5,135	-5,07
$E_{O_2,O_2^{2-}/F_2}$	-2,05	-3,04
$E_{IO_3^-,I^-/F_2}$	-2,15	-2,99
$E_{I_2,I^-/F_2}$	-1,83	-2,07
$E_{Au^{2+},Au/F_2}$	-1,27	-0,68

Le coefficient d'activité de KF, déterminé pour une fraction molaire de 0,42 dans le mélange fondu LiF-NaF-KF à 500 °C, est de :

$$\log \gamma (\text{KF}) = -0,02$$

Ce résultat montre que les ions potassiums sont peu solvatés par le milieu fondu et que leur interaction avec les ions fluorures est faible. Ce résultat est en accord avec les résultats de fluoroacidité obtenus par Jaskierowicz S., lors de son travail de thèse, qui montrent la basicité élevée du mélange LiF-NaF-KF par rapport aux autres sels fondus [45].

Par une approche similaire, le coefficient d'activité de KI est déterminé pour une fraction molaire de 0,00098 et une pression partielle de 1 pour I₂ (g) dans le mélange fondu LiF-NaF-KF à 500 °C. On obtient :

$$\log \gamma (\text{KI}) = 1,45$$

On observe ici un coefficient d'activité supérieur à l'unité ce qui n'a pas vraiment de sens physique. Le calcul a été réalisé en utilisant la base de données FactSage (pour le calcul du potentiel thermodynamique I₂/KI) et un résultat très différent est obtenu avec $\log \gamma (\text{KI}) = -4,56$. Des études ultérieures seront menées afin de valider les données thermodynamiques des corps purs des deux bases (des incohérences ont été observées sur les données de I₂ entre les deux bases de données).

L'activité de AuF_2 a été déterminée dans le mélange fondu LiF-NaF-KF à $500\text{ }^\circ\text{C}$, en considérant une activité égale à 1 pour l'or métal :

$$\log a(\text{AuF}_2) = -7,70$$

Finalement, la relation de Nernst (17) a été utilisée pour déterminer l'activité des ions oxyde dans le mélange de fluorures fondus et en déduire la valeur de $p_{\text{a}}(\text{Li}_2\text{O})$.

$$E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}} = E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^\circ + \frac{m}{4} \log \frac{P(\text{O}_2)}{a(\text{O}^{2-})^2} \quad (17)$$

La teneur en ions oxydes a été déterminée dans le mélange fondu LiF-NaF-KF à $500\text{ }^\circ\text{C}$, en considérant une pression partielle de 1 pour l'oxygène $\text{O}_2(\text{g})$:

$$\log a(\text{O}^{2-}) = -12,93$$

Cette valeur est indiquée sur le diagramme thermodynamique par la ligne en pointillés rouge (Figure 2.9). On montre ainsi que pour cette valeur de $\log a(\text{O}^{2-})$ il y a d'abord oxydation des iodures en iodates puis l'excès d'ions iodure s'oxyde en iode gazeux.

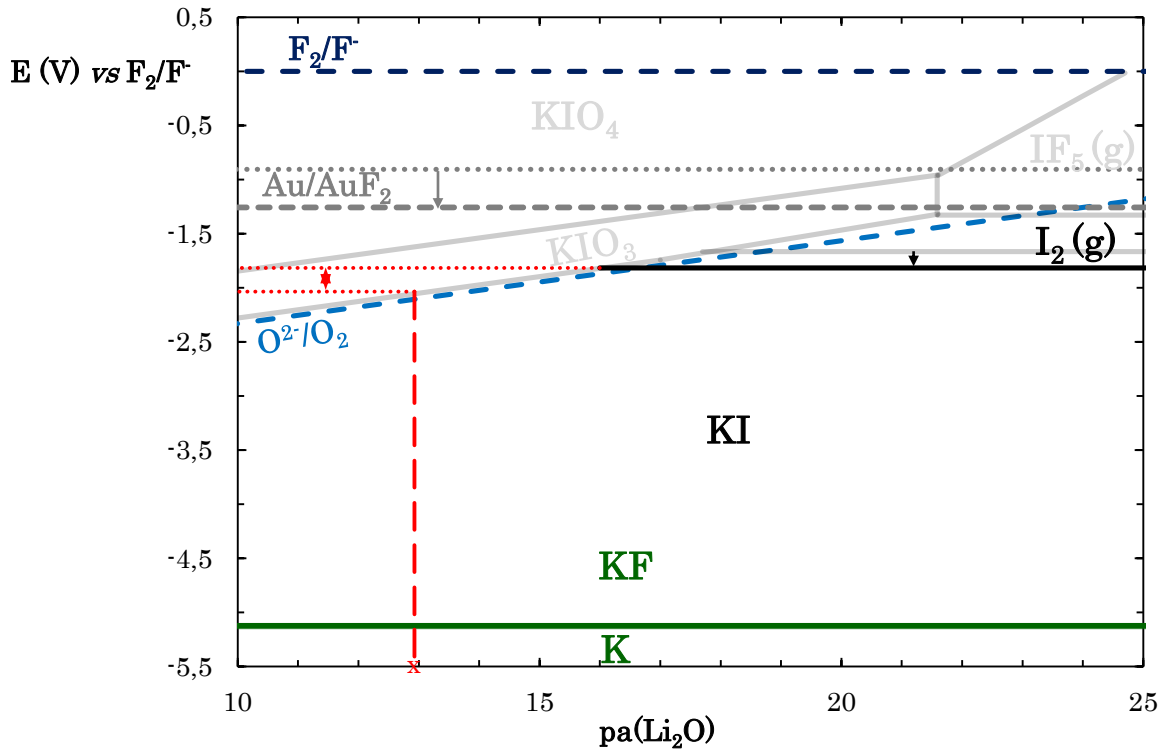
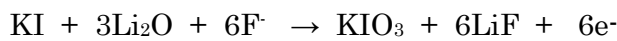


Figure 2.9. Diagramme thermodynamique expérimental de l'iode dans le mélange de fluorures fondus LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) en fonction de $p_a(\text{Li}_2\text{O})$ à 500 °C. En dessous, superposition du diagramme thermodynamique calculé à partir des données des corps purs (lignes éclaircies).

Avec les valeurs déduites précédemment pour $\log \gamma(\text{I}^-)$ et $p_a(\text{Li}_2\text{O})$, le coefficient d'activité de KIO_3 est calculé en utilisant la relation de Nernst pour le système redox KIO_3/KI , relation (18). On rappelle la réaction électrochimique :



$$\log a(\text{KIO}_3) = \left[\left[(E_{\text{KIO}_3, \text{KI}/\text{F}_2} - E_{\text{KIO}_3/\text{KI}}^\circ) \right] * \frac{6}{m} + \log a(\text{KI}) + 3 \log a(\text{Li}_2\text{O}) - 6 \log a(\text{LiF}) \right] \quad (18)$$

L'activité des ions iodates dans le sel fondu LiF-NaF-KF à 500 °C est égale à :

$$\log a(\text{KIO}_3) = -2,46$$

3.d. Comportement électrochimique de l'iode en présence d'oxydes à 500 °C.

L'étude électrochimique de KI dans le sel FLiNaK a montré la possibilité d'extraire par électrolyse l'iode contenu dans le mélange fondu avec une bonne efficacité. Néanmoins, comme on peut l'observer sur le diagramme thermodynamique (Figure 2.5A), la présence d'ions oxyde peut modifier le produit d'oxydation avec la formation d'ions iodates puis periodates (IO_3^- et IO_4^-), espèces probablement solubilisées dans le sel fondu. Cela signifie que lors de l'étape de fluoration, l'iode ne serait pas extrait sous forme gazeuse mais pourrait rester solvaté dans le sel fondu. C'est pourquoi nous avons regardé le comportement électrochimique de l'iode dans le mélange FLiNaK contenant une quantité d'ions oxyde comprise entre 1,5 et 9,8 équivalents O^{2-}/I , les oxydes étant introduits sous forme de Li_2O . Les voltammogrammes et la courbe i - E stationnaire enregistrés dans ces conditions sont présentés Figure 2.10A et 2.10B.

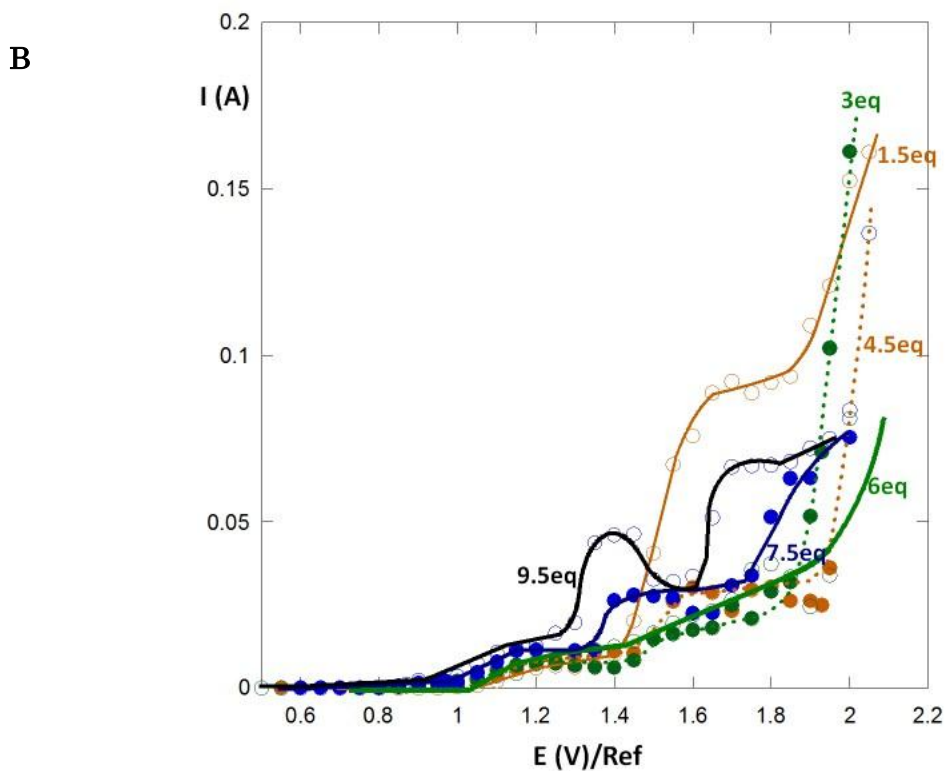
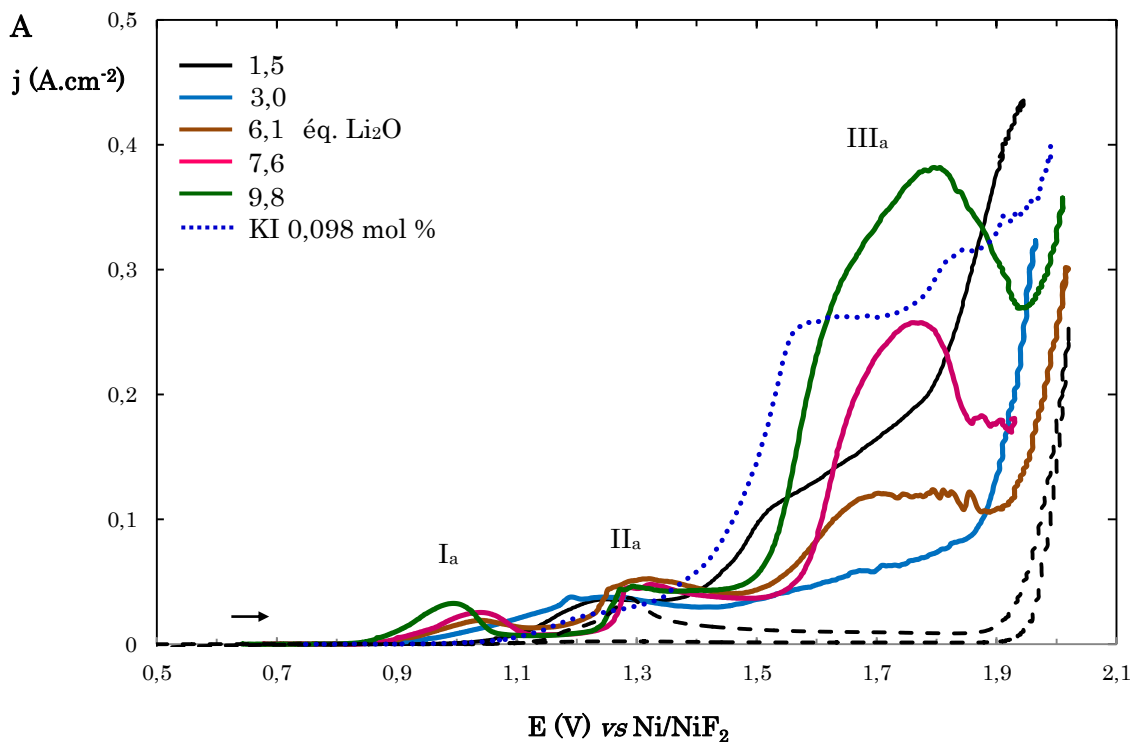


Figure 2.10. Voltammogrammes linéaires enregistrés dans le mélange $LiF \cdot NaF \cdot KF$ (46,5-11,5-42 mol %) contenant KI (0,098 mol % - 0,01 mol.kg⁻¹) et contenant 1,5, 3,0, 6,1, 7,6 et 9,8 équivalents Li_2O/KI à 500 °C, sur une électrode d'or ($S = 0,49$ cm²), à une vitesse de balayage du potentiel de 100 mV.s⁻¹ (A).
Courbes i - E stationnaires obtenues dans les mêmes conditions expérimentales (B)

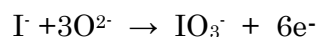
Le comportement de l'iode dans LiF-NaF-KF contenant KI et Li₂O est analysé en fonction de la teneur en ions oxyde du milieu. Sachant qu'il faut au moins 3 moles d'ions oxyde pour former l'iodate, on appelle « point équivalent » le rapport O²⁻/I⁻ égal à 3.

Avant le point équivalent, on observe un signal II_a dont l'intensité ne varie pas puis le signal III_a qui diminue quand la teneur en oxydes augmente. Comme précédemment, le signal II_a est attribué à l'oxydation des iodures en iodates et le pic III_a à la formation de I₂ gaz liée à l'oxydation des iodures qui n'ont pas été oxydés en iodate.

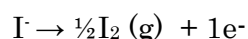
Après le point équivalent, on observe l'apparition d'un pic I_a qui est attribué à l'oxydation des oxydes en oxygène. Comme on peut le voir sur le diagramme thermodynamique de la Figure 2.4A, l'augmentation de la concentration d'oxydes dans le sel fondu entraîne la diminution du potentiel d'équilibre du système redox O²⁻/O₂. Comme précédemment, on observe une diminution du courant qui est probablement liée à un phénomène de passivation par le gaz O₂ adsorbé à la surface de l'électrode. Le pic II_a est toujours lié à la formation des ions iodate. On observe que le courant lié à ce signal varie peu avec le rapport O²⁻/I⁻. Cela signifie qu'il y a probablement une réaction surfacique qui limite le processus électrochimique. Au contraire, le pic III_a augmente avec la teneur en oxydes, ce qui montre une contribution des oxydes dans le processus. On en déduit que le pic III_a après le point équivalent correspond à la formation de periodates. Sur les courbes stationnaires, on voit nettement des phénomènes de passivation dans le domaine de potentiel correspondant à la formation des composés gazeux. Les signaux d'oxydation II_a et III_a sont décrits par les réactions chimiques suivantes :

Quand, O²⁻/I⁻ < 3

II_a E > 1,2 V

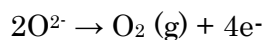


III_a E > 1,5 V

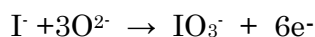


Quand, $O^{2-}/I^- > 3$

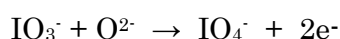
I_a $E > 0,8$



II_a $E > 1,2 V$



III_a $E > 1,5 V$



Nous avons montré que les produits d'oxydation de l'iode dans le FLiNaK fondu sont différents en absence et en présence d'ions oxyde. Cela peut avoir une influence sur l'extraction de l'iode gazeux par fluoration. Des essais d'électrolyse ont par conséquent été réalisés à 1,8 V *vs* NiF₂/Ni dans le mélange fondu contenant une concentration en ions oxyde comprise entre 1,5 et 6 équivalents. Le rendement d'extraction de l'iode mesuré par spectroscopie d'absorption UV-visible à partir de prélèvements dans le sel est donné Figure 2.11. On observe que la production d'iode diminue avec l'augmentation de la concentration de Li₂O dans le sel fondu. Cette expérience confirme la formation des iodates et periodates supposée d'après l'analyse des voltammogrammes et montre que la présence d'oxydes dans le milieu fondu peut empêcher l'extraction de l'iode lors de l'étape de fluoration, tout en oxydant les iodures en composés solubles dans le sel fondu. Ces composés peuvent être gênants pour les étapes ultérieures du traitement du combustible, notamment l'étape d'extraction réductrice.

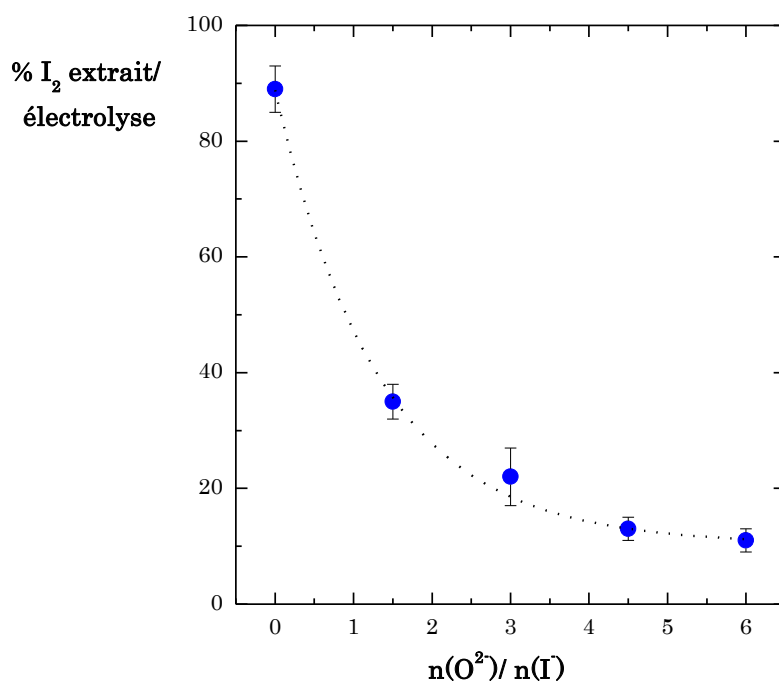


Figure 2.11. Efficacité d'extraction de l'iode en fonction de la quantité d'équivalents O^{2-}/I dans le mélange fondu $LiF-NaF-KF$ à 500 °C.

3.e. Comportement électrochimique de l'iode à 650 °C.

Les études précédentes ont été réalisées à 500 °C. Cependant, pour une étude plus proche des conditions expérimentales du sel $LiF-ThF_4$, la température de travail a été augmentée à 650 °C. Dans ces conditions, le sel est introduit dans un creuset de carbone vitreux à la place du creuset de Pyrex. Par conséquent, afin que le dispositif expérimental soit semblable, les études ont été refaites à 500°C dans un creuset de carbone vitreux. Les voltammogrammes cycliques enregistrés dans le $FLiNaK$ contenant KI à 500 °C et 650 °C dans le creuset de carbone vitreux sont montrés Figure 2.12. A une température de 500 °C (ligne rouge) la réponse électrochimique de KI est similaire à celle obtenue à la même température dans un creuset en pyrex (Figure 2.6) et correspond à un mécanisme d'oxydation en une étape, des ions iodure en iode gazeux. Cette même réaction d'oxydation est identifiée à 1,1 V *vs* NiF_2/Ni sur les voltammogrammes enregistrés à 650 °C (ligne bleue). Sur ces courbes, un second signal II_a est observé, qui est associé à l'oxydation de I_2 (g) en IF (g) en accord avec les calculs thermodynamiques qui montrent une inversion de la stabilité des composés IF (g) et IF_5 (g) avec l'augmentation de la température.

Les réactions électrochimiques observées à 500 et 650°C sont respectivement :

A 500°C: $E > 1,3 \text{ V}$



A 650°C $E > 1,1 \text{ V}$



$E > 1,4 \text{ V}$

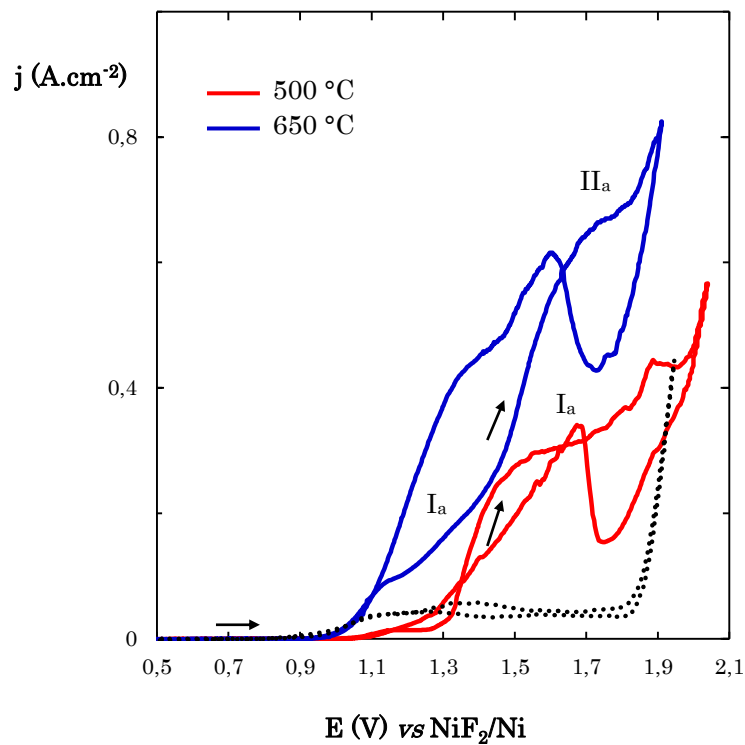


Figure 2.12. Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{NaF}\cdot\text{KF}$ (46,5-11,5-42 mol %) contenant KI (0,16 mol % - 0,033 mol.kg⁻¹), sur une électrode d'or, à 500 °C ($S = 0,49 \text{ cm}^2$) (—) et 650 °C ($S = 0,33 \text{ cm}^2$) (—). Voltammogramme cyclique enregistré dans FLiNaK en absence de KI sur une l'électrode d'or à 650 °C ($S = 0,33 \text{ cm}^2$) (----). Vitesse de balayage du potentiel, 100 mV.s⁻¹.

Pour valider les réactions électrochimiques observées sur les voltammogrammes, des électrolyses à différentes valeurs de potentiel associées à des analyses spectrophotométriques des solutions aqueuses contenues dans le deuxième flacon de garde ont été réalisées. A 500°C, des électrolyses ont été réalisées à 1,6 et 1,95V vs

NiF₂/Ni. Qualitativement, nous avons identifié la production de I₂ gazeux par observation directe de la couleur du deuxième flacon de garde, la solution initialement transparente devenant jaune avec la formation de I₃⁻. A 650°C, les électrolyses ont été réalisées à 1,33 et 1,83V *vs* NiF₂/Ni. Dans ces conditions, deux comportements différents ont été observés. A un potentiel de 1,33 V *vs* NiF₂/Ni, la solution contenue dans le flacon de garde devient jaune, mais au potentiel de 1,83 V, la solution reste incolore. Deux interprétations sont possibles : (i) l'iode gazeux est oxydé en ions iodates, qui restent solubilisés dans le sel ou (ii) l'iode gazeux est oxydé en IF (g) et lorsqu'il est solubilisé dans le flacon de garde il ne forme pas les ions triiodure. Cette deuxième interprétation serait en accord avec les observations électrochimiques. Pour connaître la nature de l'espèce formée, nous avons supposé que si un gaz à base d'iode est produit lors de l'électrolyse, en remplaçant la solution aqueuse de KI par une solution de HCl 0,1 M, le gaz solubilisé dans la solution aqueuse apportera une modification du spectre UV de la solution qui pourra alors être détectée. En effet, de nombreux composés à base d'iode sont thermodynamiquement stables en milieux aqueux à pH acide, telles que I⁻, I₃⁻, IO₃⁻, HIO [46]. Les spectres UV-visible des solutions aqueuses contenant HCl avec des ions I⁻, des ions I₃⁻, ainsi que celui correspondant à la solution aqueuse de HCl placée dans le premier flacon de garde pendant l'électrolyse sont présentés Figure 2.13. On remarque qu'après une électrolyse du milieu fondu à 1,83 V *vs* NiF₂/Ni, à 650 °C, un changement du spectre de la solution de HCl a eu lieu (spectre c). L'apparition d'une bande d'absorption UV à $\lambda = 226$ nm, est associée à la formation des ions iodures en milieu aqueux, comme le montre le spectre de la solution aqueuse témoin de KI (spectre a). Les bandes d'absorption observés à 248 nm et 345 nm, respectivement, ont été associées à la formation des composés I₂Cl⁻ et ICl⁻² [47]. L'absence des bandes d'absorption à 288 nm et 352 nm, associées aux ions I₃⁻ (spectre b), peut être due à la faible concentration de ce composé dans la solution de HCl ou par le fait que ce composé ne soit pas formé. Ces résultats montrent que l'oxydation à 650°C des ions iodures produisent un composé gazeux à base d'iode différent de celui produit à plus basse température. En accord avec l'étude thermodynamique, ce composé est identifié comme étant IF(g).

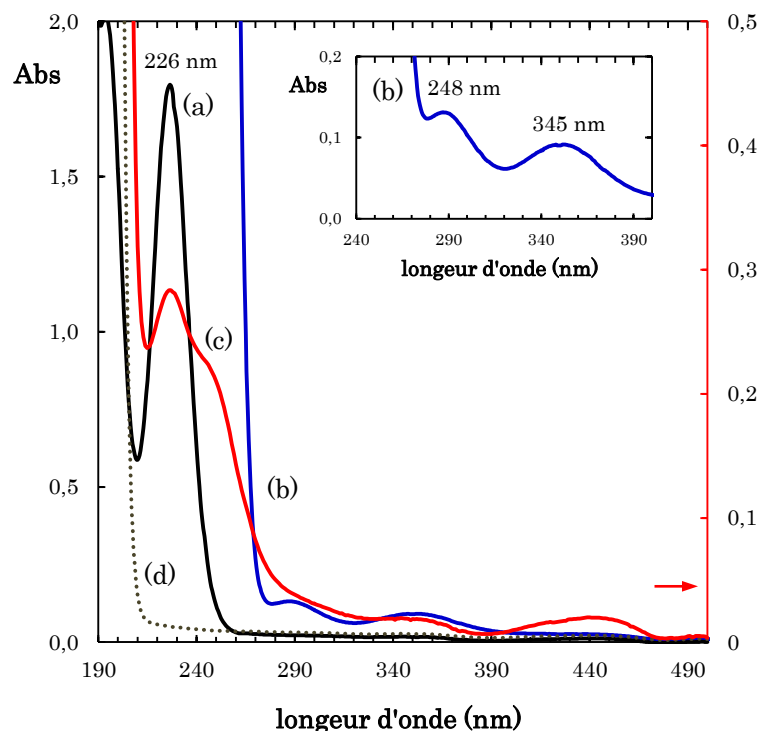


Figure 2.13 Spectres UV-Visible de différentes solutions d'iode. (a) Solution aqueuse de KI, 0,17 mM (—). (b) Solution aqueuse de I_3^- , 1,9 μ M (—). (c) Solution de HCl, 0,1 M, en contact avec bullage de gaz de iode produit électrochimiquement à 1,83 V vs NiF₂/Ni à 650 °C. (d) Solution aqueuse de HCl, 0,1 M (···)

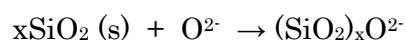
A partir des électrolyses réalisées à potentiel imposé, à 500 °C et 650 °C, les rendements d'extraction de l'iode ont été calculés et sont donnés Tableau 2.3.

Tableau 2.3 Rendement d'extraction de l'iode par électrolyse à potentiel contrôlé dans le mélange LiF-NaF-KF à 500 et 650 °C dans un creuset de carbone vitreux.

	E (V) vs NiF ₂ /Ni	% I extrait par électrolyse
500 °C	1,6 à 1,95	32 ± 5 (avec formation de I ₂ (g))
650 °C	1,33	40 ± 5 (avec formation de I ₂ (g))
	1,73 à 1,83	64 ± 5 (avec formation de IF(g))

Une forte diminution de l'efficacité d'extraction de I₂ (g) est observée sur les essais à 500°C. Cette diminution est attribuée à l'unique modification du dispositif expérimental à savoir l'utilisation d'un creuset de carbone vitreux. On pense que ce comportement est lié à la présence d'une plus forte teneur en ions oxyde libres dans le sel quand celui-ci est contenu dans un creuset de carbone vitreux. Il est probable que le Pyrex adsorbe en partie les ions oxyde, ce phénomène ayant été mis en évidence en milieu nitrate par Kim LE [48]. Le Pyrex est un verre borosilicaté contenant 80,6% en

pois de SiO₂, les ions oxyde présents dans le milieu peuvent s'adsorber à sa surface selon une réaction du type [49–51] :



Une comparaison du courant d'oxydation des oxydes contenus dans le FLiNaK sera réalisée dans les creusets de carbone vitreux et de Pyrex.

La présence des ions oxyde favorise la formation des iodates et diminue la fraction de iodures pouvant être oxydés en iode gazeux. Ces résultats mettent donc en avant l'influence des ions oxyde sur l'efficacité d'extraction d'iode gazeux dans le sel fondu qui diminue en leur présence.

3.f. Comportement électrochimique de KIO₃ à 500 °C.

Afin de valider les interprétations faites sur la réactivité de l'iode dans les fluorures fondus, nous avons étudié le comportement des ions iodate introduits dans le sel fondu. Les voltammogrammes enregistrés dans un mélange FLiNaK contenant KIO₃ (0,052 mol %), à 500 °C sont présentés Figure 2.14A et 2.14B. Après introduction de l'iodate de potassium, on observe deux systèmes électrochimiques vers les potentiels cathodiques (I_c et II_c) et un système vers les potentiels anodiques (III_a). Le système observé en oxydation est attribué à la formation de périodate. On observe une chute du courant sur les courbes stationnaires probablement due à la formation d'une espèce solide ou adsorbée à l'électrode. En effet, nous avons observé en sortant l'électrode d'or du sel fondu qu'elle était recouverte d'un solide blanc.

Les courbes tracées vers les potentiels cathodiques présentent deux systèmes électrochimiques. En accord avec la thermodynamique, ces systèmes sont attribués à la réduction des iodates en iode gazeux puis en iodures (I_c et II_c, respectivement). Ces expériences ont été réalisées en partant du potentiel à circuit ouvert. On constate que celui-ci a une valeur d'environ 1 V/Ref ce qui est très grand comparé au potentiel habituellement mesuré dans le FLiNaK et qui est proche de 0 V/Ref. Par ailleurs, un dégagement gazeux rose se produit naturellement après l'introduction de KIO₃ dans le sel fondu. La formation de I₂ gazeux a été mise en évidence qualitativement par la coloration jaune de la solution du flacon de garde 15 h après le premier ajout de KIO₃. Cela montre que KIO₃ n'est pas stable dans le FLiNaK et que chimiquement il est réduit

en I_2 gazeux. Après 15 heures d'attente, le potentiel à circuit ouvert diminue jusqu'à 0,24 V. Des courbes voltammétriques ont été tracées Figure 2.14B. On observe toujours vers les potentiels anodiques deux systèmes d'oxydation mais de plus forte intensité que celui de la courbe 2.14A. Vers les potentiels cathodiques, un seul système est visible (II_c). Il a été attribué à la réduction directe de IO_3^- en I^- . Cette réaction est favorisée thermodynamiquement quand la teneur en ions oxyde augmente, ce qui est le cas puisqu'il y a décomposition chimique de IO_3^- avec formation de I_2 puis de I^- et simultanément de O^{2-} . Cela signifie qu'avec le temps, les ions IO_3^- se décomposent d'abord en I_2 gazeux, cette réaction s'accompagnant de la formation d'oxydes. Dans un second temps, la valeur de $p_a(Li_2O)$ est telle que les ions IO_3^- se décomposent directement en iodures I^- . Les pics en oxydation après 15 heures peuvent donc être attribués à l'oxydation des iodures en iode gazeux puis des iodates en periodates, le sel fondu contenant alors un mélange d'iodures et d'iodates. Des électrolyses réalisées dans le domaine des potentiels anodiques montrent la formation de I_2 gaz ce qui est en accord avec la formation chimique de I^- par décomposition des iodates.

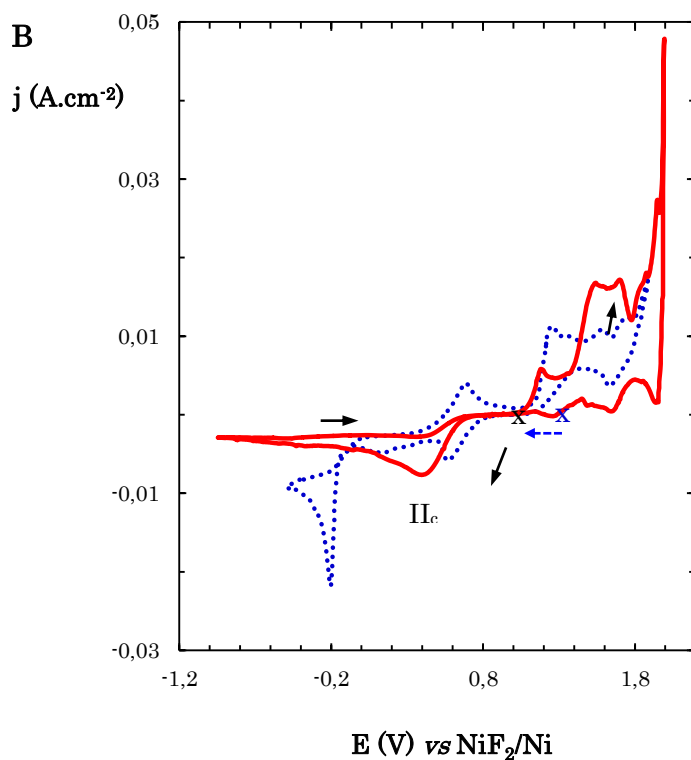
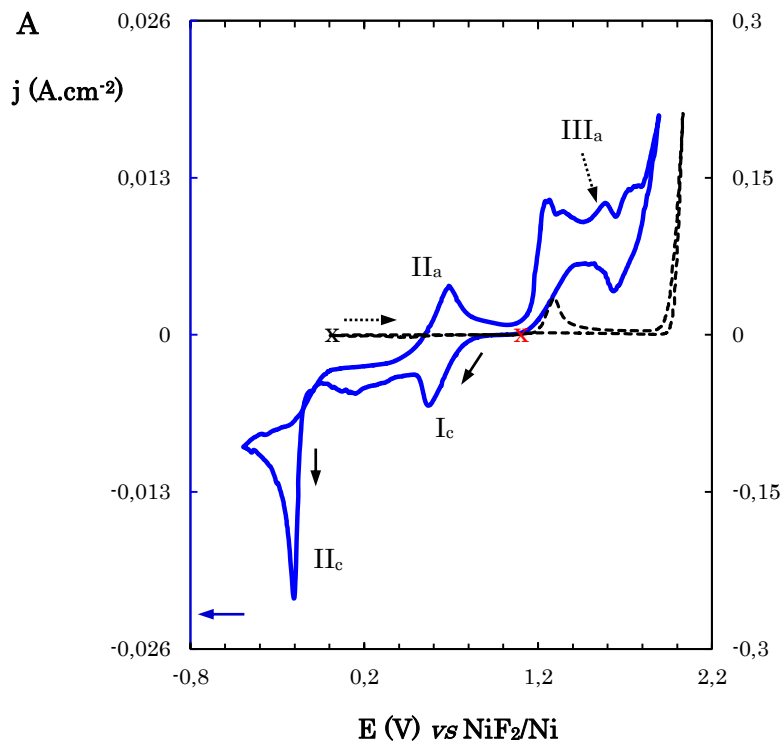


Figure 2.14 Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) contenant KIO₃ (0,052 mol % - 0,013 mol.kg⁻¹) sur une électrode d'or à 500 °C ($S = 0,49$ cm²). Voltammogramme cyclique enregistré avant l'ajout de KIO₃ dans FLiNaK (courbe noir) 2 h après l'ajout de KIO₃ (→) (A) et 15 h après l'ajout (→) (B). Vitesse de balayage du potentiel, 100 mV.s⁻¹.

Les résultats obtenus à partir de l'étude électrochimique du comportement de l'iode sous forme iodure et iodate permettent d'envisager des méthodologies complémentaires à mettre en place dans l'ensemble de l'unité de traitement chimique du sel de combustible pour tenir compte d'une éventuelle présence d'ions d'oxyde libres dans le cœur du réacteur. Le calcul de l'inventaire des radionucléides dans le cœur du MSFR (Figure 2.2) montre que la fraction molaire d'oxygène présente dans le cœur du réacteur est de $x(O^{2-}) = 6,45 \cdot 10^{-6}$. La présence d'autres composés dans le sel combustible, à une concentration plus grande que l'iode et qui possèdent une affinité plus grande pour les oxydes, tels que le zirconium, l'uranium et le thorium (Tableau 2.4) entraîne une diminution de la quantité d'oxydes libres dans le milieu ce qui peut contribuer à améliorer l'efficacité d'extraction de l'iode en réduisant la formation d'iodates et de periodates dans le sel combustible. Toutefois, s'ils se forment, ces composés pourront intervenir dans les étapes ultérieures du traitement du sel combustible, et de l'iode gazeux risquerait d'être produit dans l'installation chimique. Il sera donc nécessaire de s'assurer que l'iode gazeux soit totalement réduit à l'état d'iodure avant de passer à l'étape d'extraction réductrice. En effet, en présence de bismuth liquide, on a une réaction chimique qui produit soit de l'iode gazeux, soit des iodures selon :



Tableau 2.4. Affinité chimique de quelques éléments présents dans le MSFR lors de l'étape de fluoration avec les ions oxydes à 650 °C, 750 °C et 800 °C.

Réaction	K		
	650 °C	750 °C	800 °C
$\text{IF}_5(\text{g}) + 3\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{LiIO}_3 + 5\text{LiF}$	$2,48 \times 10^{44}$	$5,27 \times 10^{38}$	$1,83 \times 10^{36}$
$\text{UF}_4 + 2\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2 + 4\text{LiF}$	$3,46 \times 10^{24}$	$1,47 \times 10^{22}$	$1,41 \times 10^{21}$
$\text{ThF}_4 + 2\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{ThO}_2 + 4\text{LiF}$	$1,29 \times 10^{22}$	$8,35 \times 10^{19}$	$9,91 \times 10^{18}$
$\text{ZrF}_4 + 2\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 4\text{LiF}$	$9,95 \times 10^{26}$	$4,67 \times 10^{25}$	$2,4 \times 10^{23}$

Le dégagement de $\text{I}_2(\text{g})$ ainsi que l'oxydation de la nappe de bismuth et la pollution du sel peuvent être des problèmes très gênants lors de l'extraction réductrice. En effet, cela provoque une augmentation de la radiotoxicité dans l'unité de traitement

ainsi qu'une diminution de l'efficacité d'extraction des actinides due à la passivation de la nappe de bismuth, éléments qui seront à prendre en considération.

4. Etude du comportement électrochimique de l'iode dans le mélange de fluorures fondus : LiF-ThF₄ (77-23 mol %), à 650 °C.

4.a. Comportement électrochimique de l'iode dans LiF-ThF₄ à 650 °C.

Le travail préliminaire réalisé dans le mélange LiF-NaF-KF a permis d'établir une méthodologie d'analyse pour l'étude du comportement électrochimique de l'iode dans les sels fondus. Par conséquent, cette méthodologie a été reproduite dans le mélange de fluorures fondus LiF-ThF₄ à 650 °C. La voltammétrie cyclique et la chronopotentiométrie ont été choisies comme techniques d'analyse électrochimique.

La caractérisation électrochimique du mélange LiF-ThF₄ en absence et en présence de KI (0,12 mol %) à 650 °C est présentée Figure 2.15. En absence d'espèce électroactive, l'étendue du domaine d'électroactivité du sel fondu enregistré sur une électrode d'or en oxydation et une électrode de molybdène en réduction est de 3,84 V. Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser une électrode de référence constituée d'un barreau de tungstène thorié (W/Th 4%). Sa stabilité a été étudiée dans LiF-ThF₄ (76-24 mol %) à 650 °C et les résultats sont donnés en annexe A. Comme nous l'avons montré précédemment dans le chapitre 1, le domaine d'électroactivité est limité vers les potentiels cathodiques par la réduction des ions thorium en thorium métal (I_c), à -1,59 V *vs* W/Th. Le signal I_a, identifié lors du balayage retour, correspond à la réoxydation du thorium métallique, déposé à la surface de l'électrode de molybdène. Vers les potentiels anodiques, deux signaux d'oxydation ont été observés II_a et III_a, que l'on attribue respectivement à l'oxydation des oxydes (1,25 V *vs* W/Th) et à l'oxydation de l'électrode d'or (2,25 V *vs* W/Th), cette oxydation correspondant à la limite du domaine d'électroactivité accessible dans ces conditions expérimentales. Une comparaison entre les potentiels d'oxydation des ions oxyde dans le FLiNaK et dans LiF-ThF₄ montre un déplacement de 0,35 V vers les potentiels anodiques dans le sel combustible. Ce déplacement du potentiel est lié à une forte solvatation des ions oxydes dans LiF-ThF₄. Les calculs thermodynamiques montrent qu'en présence d'oxydes on peut observer la formation de l'oxyfluorure de thorium dans le sel. On suppose que c'est l'oxyfluorure de thorium qui est oxydé en oxygène et non pas les ions oxyde libres. Les calculs

thermodynamiques indiquent que, pour une teneur en ions oxyde inférieure à p_a (Li_2O) de 11,37 (Figure 2.4), la formation d'oxygène provient de l'oxydation de ThOF_2 et non de O^{2-} .

Après ajout de 0,12 mol % de KI dans le mélange fondu $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ un nouveau signal d'oxydation, IV_a , à 0,55 V *vs* W/Th (Figure 2.15, ligne bleue) est observé. Ce signal correspond à l'oxydation des ions iodure en iode gazeux (mécanisme en une étape). Le système redox I_2/I^- est considéré comme un système électrochimiquement irréversible car aucun signal en réduction n'est observé au cours du balayage retour. La formation d'iode gazeux a été vérifiée par des électrolyses réalisées à potentiel imposé (sur la première vague d'oxydation) et au cours desquelles un dégagement gazeux rose a été observé. La vague d'oxydation des iodures est suivie d'une seconde vague (II_a) qui correspond à l'oxydation de l'oxyfluorure de thorium en oxygène. La réponse électrochimique de l'iode observée dans le milieu $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ est en accord avec le diagramme thermodynamique de l'iode calculé dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ à 650°C (Figure 2.4). Un voltammogramme cyclique enregistré dans la même solution une semaine après le premier ajout, montre la diminution de la densité du courant des deux vagues d'oxydation (ligne rouge). Un changement de coloration de la solution aqueuse de KI contenue dans les flacons de garde a également été observé (de transparent à jaune) ce qui indique une oxydation spontanée des ions iodures en iode gazeux.

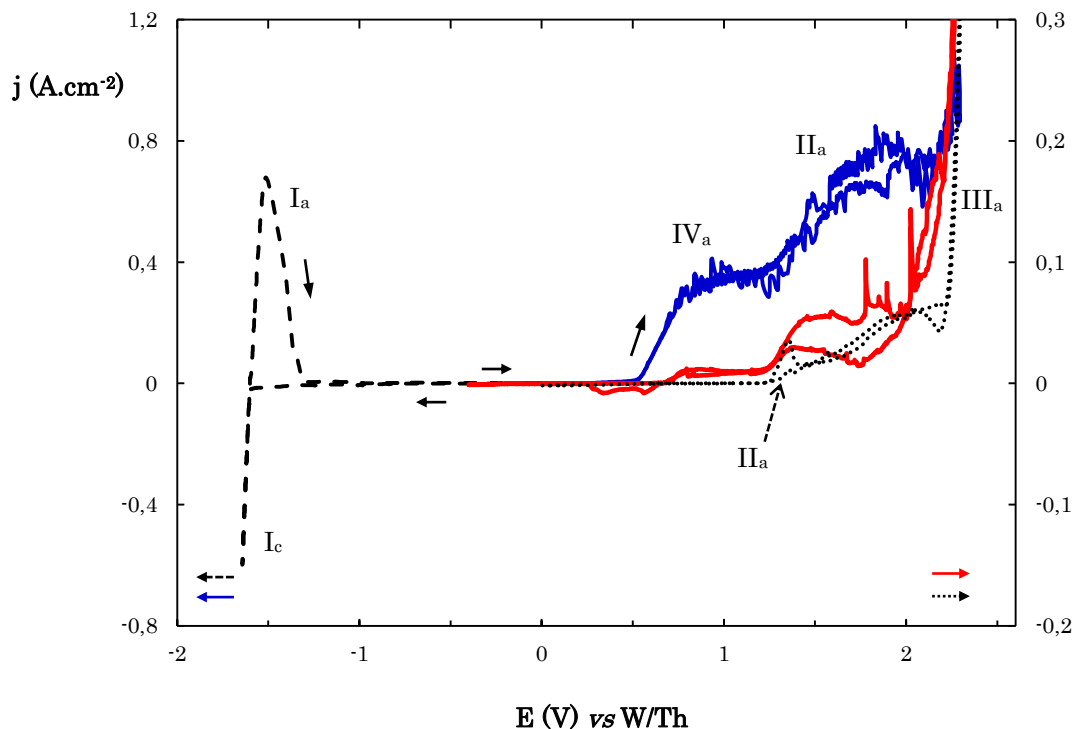


Figure 2.15. Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23 mol %) contenant KI (0,12 mol % - 0,01 mol.kg⁻¹) à 650 °C, sur une électrode d'or ($S = 0,33 \text{ cm}^2$) (—). Voltammogramme cyclique enregistré après 1 semaine ($S = 0,33 \text{ cm}^2$) (—). Les voltammogrammes cycliques en absence de KI ont été enregistrés sur une électrode de molybdène vers les potentiels cathodiques, ($S = 0,42 \text{ cm}^2$) (---), et sur une électrode d'or vers les potentiels anodiques ($S = 0,42 \text{ cm}^2$) (.....). Vitesse de balayage du potentiel, 100 mV.s⁻¹.

L'oxydation spontanée des ions iodures dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ est observée dès l'introduction de KI dans le sel fondu. En effet, il y a apparition d'un gaz violet à l'intérieur de la cellule immédiatement après l'ajout de KI. Ce phénomène ne peut être expliqué que par la présence d'un couple redox plus fort que le système redox I_2/I^- dans le sel fondu. On avait observé dans le FLiNaK que le système de l'oxygène avait lieu à des potentiels inférieurs au potentiel du système redox de l'iode. Dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$, les voltammogrammes montrent que l'iode est oxydé avant le système redox de l'oxygène. Cela signifie qu'en présence d'oxygène les iodures sont chimiquement oxydés en iode gazeux. La Figure 2.16 présente sur une échelle les potentiels des différents systèmes redox mesurés expérimentalement dans les deux sels de fluorures fondus étudiés.

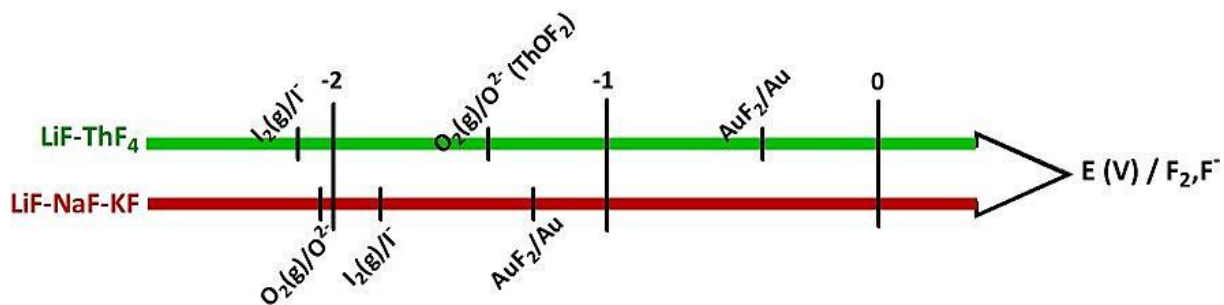


Figure 2.16. Echelle de potentiel indiquant les potentiels redox mesurés par voltammétrie cyclique des systèmes $I_2(g)/I^-$, $O_2(g)/O_2^-$, $O_2(g)/ThOF_2$ et Au^{2+}/Au dans les mélanges fondus $LiF-NaF-KF$ à $500\text{ }^\circ C$ et $LiF-ThF_4$ à $650\text{ }^\circ C$.

Dans le cas du FLiNaK, on observe que $E_{I_2/I} > E_{O_2/O_2^-}$ alors que dans $LiF-ThF_4$ $E_{I_2/I} < E_{O_2/ThOF_2}$. Cette inversion des potentiels redox s'explique par une stabilité forte de l'oxyde dans le sel combustible avec la formation d'un oxyfluorure de thorium $ThOF_2$ soluble.

L'oxyfluorure de thorium est probablement en équilibre avec l'oxyde de thorium ThO_2 . La Figure 2.17 montre la photo du sel $LiF-ThF_4$ refroidi qui a été récupéré après plusieurs ajouts de KI au milieu fondu et plusieurs électrolyses anodiques. Après refroidissement du sel $LiF-ThF_4$, on observe l'apparition d'un dépôt gris hétérogène à l'intérieur et à la surface du sel que l'on suppose être caractéristique de la formation de ThO_2 . Du sel très blanc est observé sur les parois en haut de la cellule de carbone vitreux. On suppose que le dégagement gazeux d'iode a entraîné le sel vers le haut de la cellule. L'analyse par DRX du solide blanc est caractéristique du sel cristallisé Li_3ThF_7 . On suppose donc que l'oxydation spontanée des iodures et due à la présence d'oxygène dans la phase gazeuse.

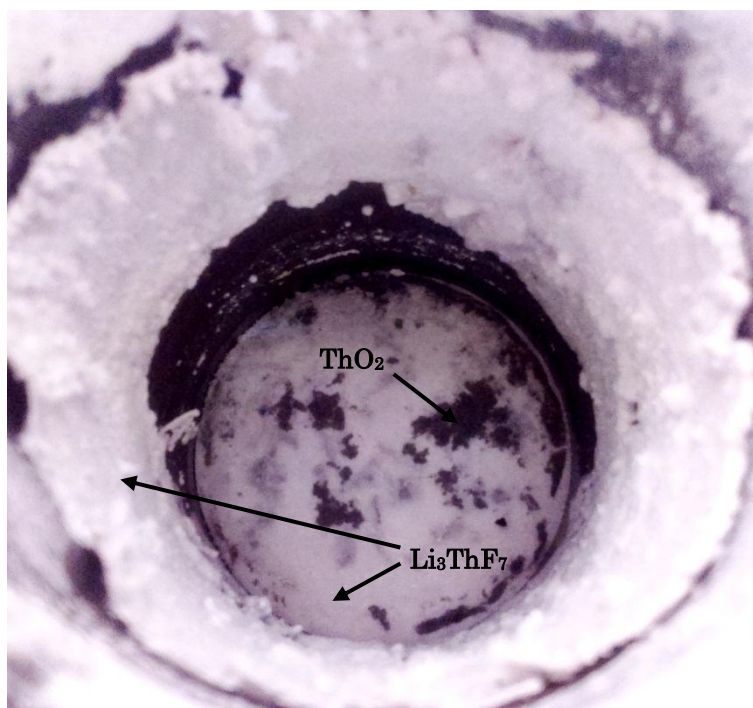


Figure 2.17. Sel fondu LiF-ThF_4 (77-23 mol %) après plusieurs ajouts de KI et plusieurs électrolyses puis refroidissement

4.b Diagramme thermodynamique expérimental de l'iode dans LiF-ThF_4 à 650°C .

Le diagramme thermodynamique expérimental a été reconstruit en utilisant les valeurs de potentiels mesurés sur les voltammogrammes des différents systèmes redox, ThF_4/Th , O_2/ThOF_2 , I_2/I^- et AuF_2/Au , dans le mélange LiF-ThF_4 à 650°C (Figure 2.18).

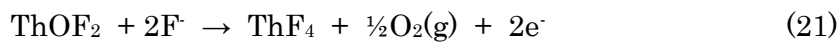
La connaissance préalable de l'activité des ions fluorures ainsi que du coefficient d'activité de ThF_4 (voir chapitre 1, section 3.2.a) a permis de déterminer le potentiel d'équilibre redox du système ThF_4/Th par rapport au potentiel du fluor. La différence de potentiel mesuré entre les différents processus d'oxydation et le système ThF_4/Th permet d'exprimer tous les potentiels par rapport au potentiel du système du fluor (F_2 1atm et $a(\text{F}^-) = 1$). Les potentiels expérimentaux des systèmes redox dans LiF-ThF_4 par rapport au potentiel de F_2/F^- ainsi que leurs potentiels standard sont donnés Tableau 2.5.

Tableau 2.5. Valeurs des potentiels expérimentaux et des potentiels standard des systèmes $O_2(g)/ThOF_2$, $I_2(g)/I^-$, Au^{2+}/Au par rapport au potentiel du fluor dans un mélange de $LiF-ThF_4$ (77-23 mol %) à 650 °C.

	$E_{exp} (V) / (F_2/F^-)$	$E^\circ (V) / (F_2/F^-)$
$E_{I_2(g), I^- / F_2}$	-2,13	-2,97
$E_{O_2(g), ThOF_2 / F_2}$	-1,43	-1,98
$E_{Au^{2+}, Au / F_2}$	-0,43	-0,58

Cas de $ThOF_2$

La réaction électrochimique $O_2/ThOF_2$ est donnée par :



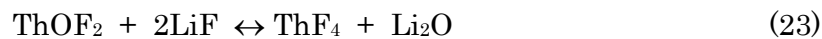
La relation de Nernst correspondante est donnée par l'expression :

$$E_{O_2/ThOF_2} = E_{O_2/ThOF_2}^\circ + \frac{m}{2} \log \frac{P(O_2)^{1/2} a(ThF_4)}{a(ThOF_2) * a(F^-)^2} \quad (22)$$

Les valeurs de $\log a(F^-)$ et de $\log a(ThF_4)$ dans le sel $LiF-ThF_4$ (données dans le chapitre 1) sont respectivement -3,07 et -2,60. Par conséquent, on en déduit la valeur de $\log a(ThOF_2)$:

$$\log a(ThOF_2) = -2,45$$

Si l'on considère l'équilibre $ThF_4/ThOF_2$ suivant :



caractérisé par la constante K_{Th} donnée par la relation :

$$K_{Th} = \frac{a(ThF_4) * a(Li_2O)}{a(ThOF_2) * a(LiF)^2} \quad (24)$$

On en déduit l'expression analytique de $p_a(\text{Li}_2\text{O})$:

$$p_a(\text{Li}_2\text{O}) = \log a(\text{ThF}_4) - 2\log a(\text{LiF}) - \log a(\text{ThOF}_2) - \log K_{\text{Th}} \quad (25)$$

La constante K_{Th} est calculée à partir des données thermodynamiques des corps purs. On calcule $\log K_{\text{Th}} = -11,142$ et on en déduit la valeur de $p_a(\text{Li}_2\text{O})$ du sel $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$.

$$p_a(\text{Li}_2\text{O}) = 11,22$$

Cette valeur représente une teneur en oxyde très faible. Néanmoins, nous avons montré que les oxydes présents dans le sel sont sous forme d'oxyfluorure de thorium et non d'oxydes libres.

Les coefficients d'activité de I^- et AuF_2 sont déterminés à l'aide des relations de Nernst (15) et (16).

Par rapport au système redox I_2/I^- , le coefficient d'activité de I^- déterminé pour une fraction molaire de 0,0012 et en considérant une pression partielle de 1 pour I_2 (g) dans le mélange fondu $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ à 650 °C est :

$$\log \gamma (\text{I}^-) = -1,63$$

On observe qu'à la différence du coefficient d'activité de I^- obtenu dans le FLiNaK , le coefficient d'activité est plus petit dans le sel combustible. On devrait en conclure que les ions iodures sont plus fortement solvatés par les différents cations qui composent le milieu fondu $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$, plus acide que le FLiNaK . Or, cette observation n'est pas en accord avec les valeurs relatives des potentiels expérimentaux de l'oxydation des iodures mesurés dans les deux sels et reportés Figure 2.16. En effet, le domaine de stabilité des iodures est plus petit dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ que dans le FLiNaK . Cette observation montre l'importance de valider les bases de données thermodynamiques utilisées.

L'activité de AuF_2 ($a(\text{AuF}_2)$) a été déterminée dans le mélange fondu $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ à 650 °C, en considérant une activité de 1 pour l'or métal :

$$\log a (\text{AuF}_2) = -4,59$$

Les ions Au^{2+} présentent une forte solvation dans le sel $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$. Néanmoins, la valeur est plus grande que celle mesurée dans le FLiNaK . La quantité d'ions fluorure libres étant plus importante dans le FLiNaK que dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ cela permet aux cations métalliques d'être solvatés plus fortement par les ions fluorures dans le sel fluorobasique que dans le sel fluoroacide, ce qui est en accord avec les études de fluoroacidité réalisées dans le passé [45].

Le diagramme potentiel-acidité expérimental de stabilité du sel $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ a été tracé à partir de l'ensemble de ces calculs (Figure 2.18).

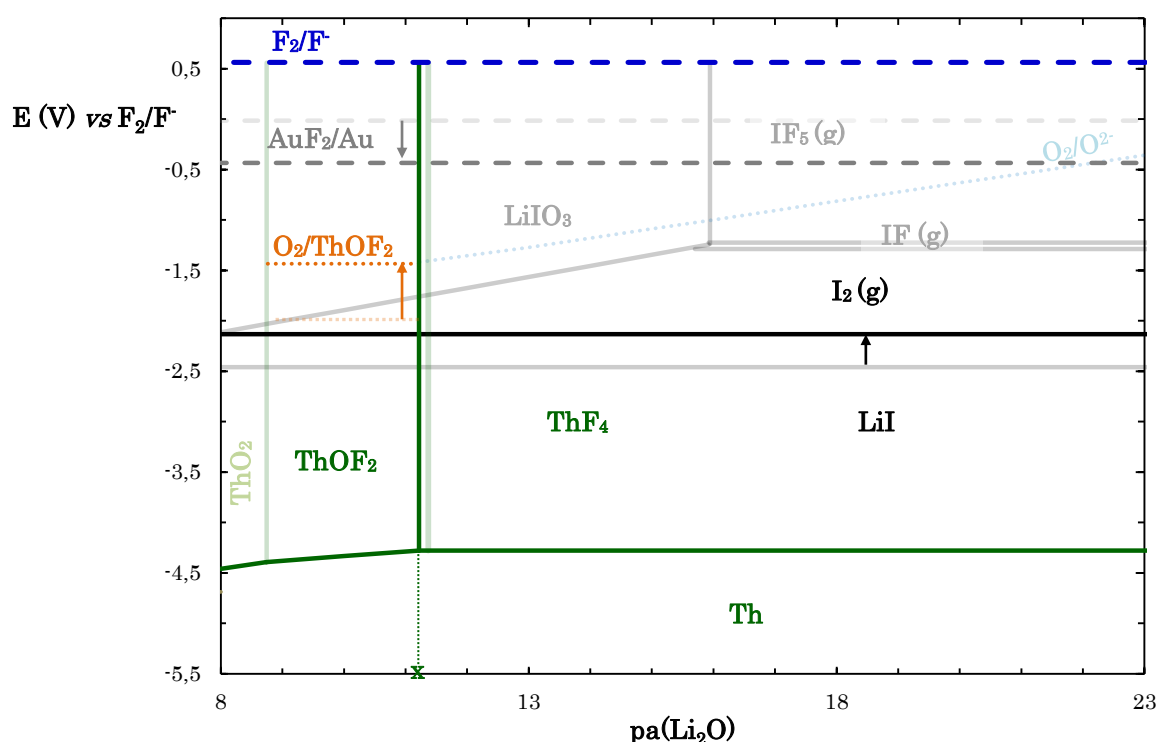
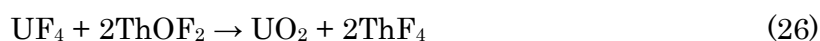


Figure 2.18. Diagramme thermodynamique E - $pa(\text{Li}_2\text{O})$ expérimental de l'iode dans le mélange de fluorures fondus $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23 mol %) à 650 °C. En dessous, superposition du diagramme thermodynamique calculé à partir des données des corps purs (lignes éclaircies).

On observe la formation de l'oxyfluorure de thorium pour des teneurs en oxyde proches de celles prévues par la thermodynamique. Il est intéressant de savoir si la matière fissile solubilisée dans le sel sous forme UF_4 va interagir avec l'oxyfluorure de thorium pour produire UO_2 . Selon la réaction :



qui est caractérisé par la constant K :

$$K = \frac{a(\text{ThF}_4)^2 * a(\text{UO}_2)}{a(\text{UF}_4) * a(\text{ThOF}_2)^2} \quad (27)$$

La valeur de K est déterminée pour les corps purs ($\log K = 2,26$ à 650°C). Pour une activité de UF_4 de $-5,65$ (déterminée Chapitre 1, Section 3.2.b), on détermine ainsi une activité de l'oxyde d'uranium dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ à 650°C de :

$$\log a(\text{UO}_2) = -3,19$$

Ce résultat montre que l'oxyfluorure de thorium est plus stable dans le sel $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ que l'oxyde d'uranium. Dans l'avenir il serait intéressant de mesurer expérimentalement sa solubilité.

4.c. L'influence de l'atmosphère inerte sur le comportement de l'iode.

L'oxydation spontanée des ions iodure dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ a été attribuée à la présence d'oxygène gazeux dans le ciel gazeux du sel fondu. La présence d'oxygène à l'intérieur de la cellule peut avoir deux origines. La première source d'oxygène provient du gaz d'argon utilisé pour maintenir le système sous atmosphère inerte. L'argon contient 2 ppm d'oxygène. L'oxygène est donc introduit en continu dans la cellule électrochimique via l'atmosphère « inerte ». La deuxième source est également expérimentale. L'oxygène est introduit lors de l'ouverture de la cellule pendant l'ajout des réactifs.

L'oxygène qui est présent dans le gaz d'argon joue un rôle important sur l'oxydation spontanée des ions iodures dans le mélange de fluorures fondus $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$. L'évolution de cette réaction chimique dans le temps a été étudiée avec deux gaz différents: gaz argon (Alphagaz 1) et gaz argon hydrogéné contenant 5% de H_2 (Alphagaz Mix 5% H_2/Ar) afin d'analyser l'influence de la nature du gaz sur la cinétique d'oxydation chimique des ions iodures dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ à 650°C .

Cette étude a été réalisée en faisant des prélèvements de sel dans un mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ contenant KI fondu sous différentes atmosphères (Ar et Ar- H_2) en fonction du temps pendant 100 h. L'analyse des prélèvements du sel par spectrophotométrie UV a

permis de mesurer la concentration des ions iodures dans le mélange fondu en fonction du temps. Les résultats obtenus sont donnés Figure 2.19.

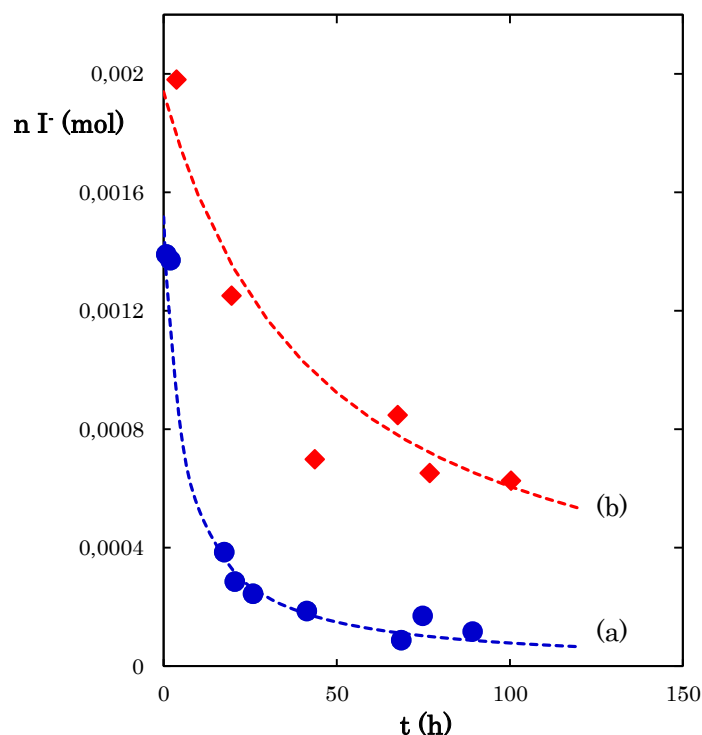
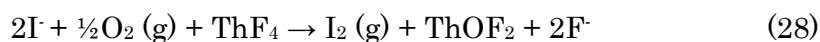


Figure 2.19. Evolution temporelle du nombre de moles d'ions iodure contenus dans le mélange $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23 mol %) à 650 °C sous une atmosphère d'argon (a) et sous une atmosphère $\text{Ar}\cdot\text{H}_2$ (95-5 %) (b).

Cette évolution temporelle du nombre de moles d'ions iodure dans le sel fondu est représentée par les ronds bleus lorsque le mélange est en contact avec le gaz d'argon, et par les losanges rouges quand le gaz utilisé est constitué d'argon hydrogéné. On observe que la cinétique d'oxydation des ions iodures dépend de la nature du gaz utilisé.

La réaction chimique est la suivante :



et la vitesse s'exprime par :

$$v = k * [\text{I}^-]^2 * P(\text{O}_2)^{1/2} * [\text{ThF}_4] \quad (29)$$

Dans laquelle, $P(\text{O}_2)$ et $[\text{ThF}_4]$ sont des constantes.

La simulation de la cinétique de réaction de chaque expérience est représentée par les lignes pointillées. Une cinétique de deuxième ordre a été utilisée pour simuler la vitesse de disparition des ions iodures dans le sel fondu en fonction du temps quelle que soit la nature du mélange gazeux. La relation cinétique obtenue, sous sa forme linéaire, est décrite par :

$$\frac{1}{[I^-]} = \frac{1}{[I^-]_0} + kt \quad (30)$$

Dans laquelle, $[I^-]_0$ est la concentration initiale en ions iodure dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (mol/cm^3), $[I^-]$ est la concentration des ions iodure à l'instant t dans le temps (mol/cm^3), t est le temps (s) et k est la constante cinétique ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

Sous atmosphère d'argon et sous une atmosphère de gaz argon hydrogéné, les constantes cinétiques déterminées sont :

$$k_{(\text{Ar})} = (91,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$k_{(\text{Ar}/\text{H}_2)} = (6,90 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

Ces valeurs montrent une diminution d'un facteur 13 de la constante cinétique de la réaction d'oxydation des ions iodures dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ sous une atmosphère de gaz Ar/H_2 (95-5 %). Le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$, a été calculé pour les deux cinétiques chimiques. Il correspond au temps nécessaire pour que la concentration des ions iodures diminue de moitié. L'expression du temps de demi-réaction est donnée par :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[I^-]_0} \quad (31)$$

Les temps de demi-réaction ont été calculés pour les deux atmosphères, Ar et $\text{Ar}\text{-H}_2$:

$$t_{1/2(\text{Ar})} = (5,56 \pm 0,07) \text{ h}$$

$$t_{1/2(\text{Ar}/\text{H}_2)} = (47,2 \pm 0,2) \text{ h}$$

Sous gaz Ar/H₂, la réaction chimique est diminuée d'un facteur 13. Soit le gaz Ar/H₂ contient moins d'oxygène (d'un facteur 13) que Ar pur, soit l'hydrogène dans l'atmosphère en équilibre avec le sel réagit avec l'iode gazeux formé pour reformer les iodures. La première hypothèse est peu probable car les spécifications des gaz fournis par Air Liquide ne mentionnent pas de différence notable entre les deux gaz, mais une teneur en O₂(g) inférieure à 2 ppm. Par conséquent, une réduction de l'iode I₂ par H₂ dans la phase gazeuse semble plus probable. Cependant, afin de vérifier cette hypothèse des électrolyses ont été réalisées à potentiel contrôlé.

4.d. Évaluation de la production d'iode gazeux par électrolyse. Le rôle du potentiel et de l'atmosphère gazeuse.

L'étude du comportement électrochimique de l'iode par voltammétrie cyclique a montré la présence de deux vagues d'oxydation aux potentiels anodiques sur électrode d'or (Figure 2.15). La première vague a été attribué à l'oxydation électrochimique des ions iodures en iode gazeux et la deuxième est associée à l'oxydation de l'oxyfluorure de thorium en oxygène. Les résultats précédents ont aussi montré que dans le mélange de LiF-ThF₄, à 650 °C, l'oxygène qui est introduit par le gaz réagit avec les ions iodures en les oxydant en iode gazeux. Des essais d'électrolyse à potentiel imposé ont été réalisés afin de simuler l'étape de fluoration.

Tout d'abord, des électrolyses ont été réalisées à un potentiel de 1,05 V *vs* W/Th correspondant à la première vague d'oxydation observée par voltammétrie cyclique, Figure 2.15. Afin de calculer les rendements d'extraction, le gaz utilisé est de l'argon non hydrogéné pour empêcher toute éventuelle réaction chimique entre H₂ et I₂ produit par électrolyse. Après l'électrolyse, le sel est laissé au repos et des prélèvements sont réalisés à des temps donnés afin d'évaluer la perte d'ions iodure par électrolyse puis par la réaction chimique. Le schéma Figure 2.20 présente le plan de l'expérience. La quantité d'ions iodure est déterminée par analyse des prélèvements de sel par spectroscopie UV-visible (selon la méthodologie utilisée dans le LiF-NaF-KF et présentée en annexe A.5.b).

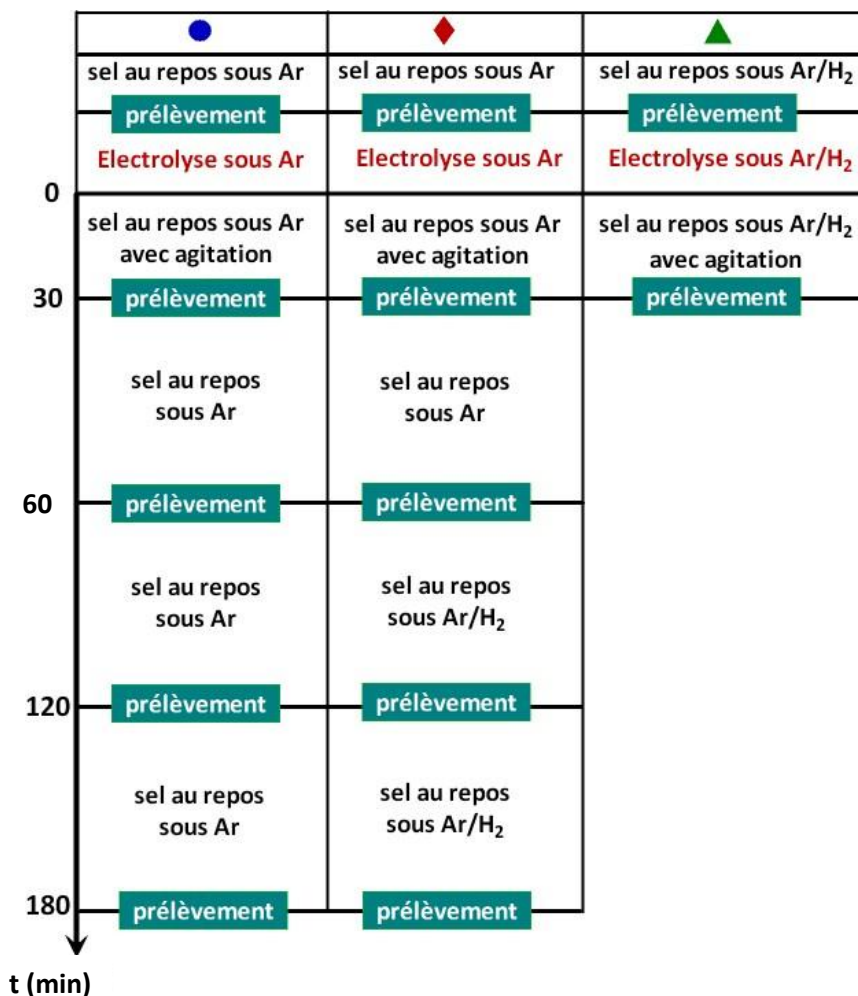


Figure 2.20. Méthodologie expérimentale pour l'analyse de l'extraction de l'iode par électrolyse dans $LiF-ThF_4$ à 650 °C sous une atmosphère d'argon et d'argon hydrogéné.

La Figure 2.21 présente les résultats obtenus à partir des analyses du sel. Les points bleus ont été obtenus quand le mélange est en contact avec l'atmosphère d'argon et les losanges rouges quand l'argon est remplacé par l'argon hydrogéné après 60 min. De manière générale, des efficacités d'extraction de l'iode supérieures à 90 % ont été mesurées dans une période de temps comprise entre 30 min et 120 min. Les analyses des prélèvements après 180 min donnent des rendements supérieurs à 100 %. Ceci est lié à la réaction chimique d'oxydation. On constate que sous argon hydrogéné les iodures sont plus stables chimiquement dans le sel que sous argon.

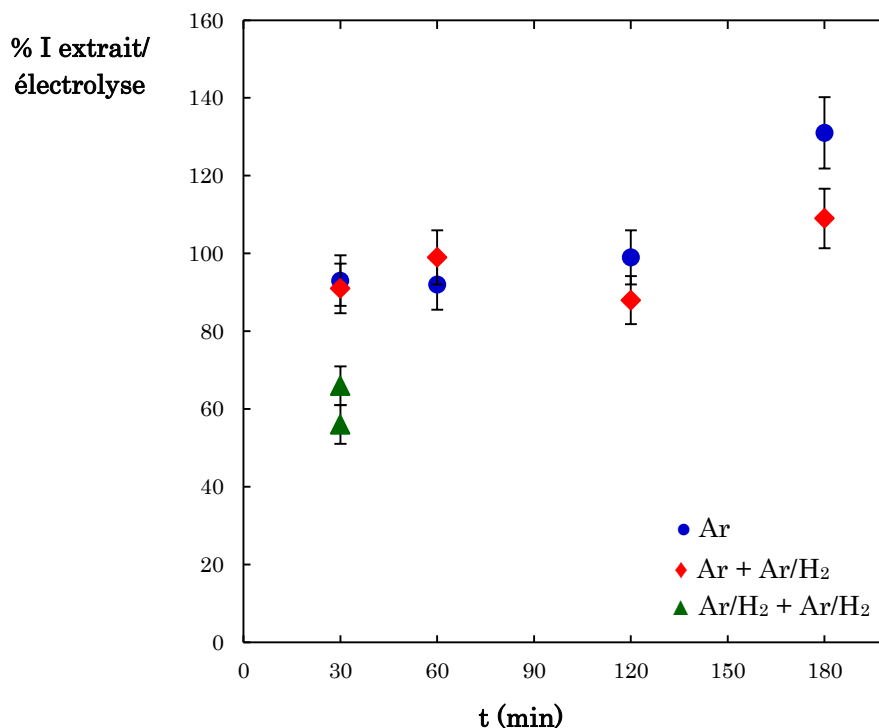


Figure 2.21. Efficacité d'extraction de l'iode gazeux en fonction du temps dans le mélange fondu $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (77-23 mol %) à 650 °C. Potentiel imposé de 1,05 V vs W/Th et une charge passée de 40 C, sous une atmosphère de gaz d'argon (●) et d'argon plus d'argon hydrogéné, 60 min après l'électrolyse (◈) et sous une atmosphère d'Ar-H₂ pendant l'électrolyse (▲).

Les électrolyses réalisées sous atmosphère d'argon montrent un rendement d'extraction de l'iode d'environ 94% alors que celles réalisées sous atmosphère Ar-H₂ sont nettement inférieures, d'environ 60% (points verts, Figure 2.21). L'influence de l'oxygène n'étant observable qu'aux temps longs, le fait que le rendement d'électrolyse soit nettement plus petit sous atmosphère Ar-H₂ montre que ce n'est pas la teneur en oxygène du gaz qui est responsable de la diminution de la cinétique d'oxydation chimique des iodures (Figure 2.19) mais la réduction partielle de l'iode I₂ dans l'atmosphère gazeuse de la cellule.

Des électrolyses à potentiel imposé sur la deuxième vague d'oxydation ont également été réalisées, chaque électrolyse étant suivie d'un prélèvement de sel et de son analyse. Afin d'identifier les réactions ayant lieu à ce potentiel, nous avons représenté la charge Q en fonction du nombre de moles d'iode oxydé (Figure 2.22) pour les électrolyses réalisées sur la première (ronds bleus) et sur la seconde vague d'oxydation (losanges rouges).

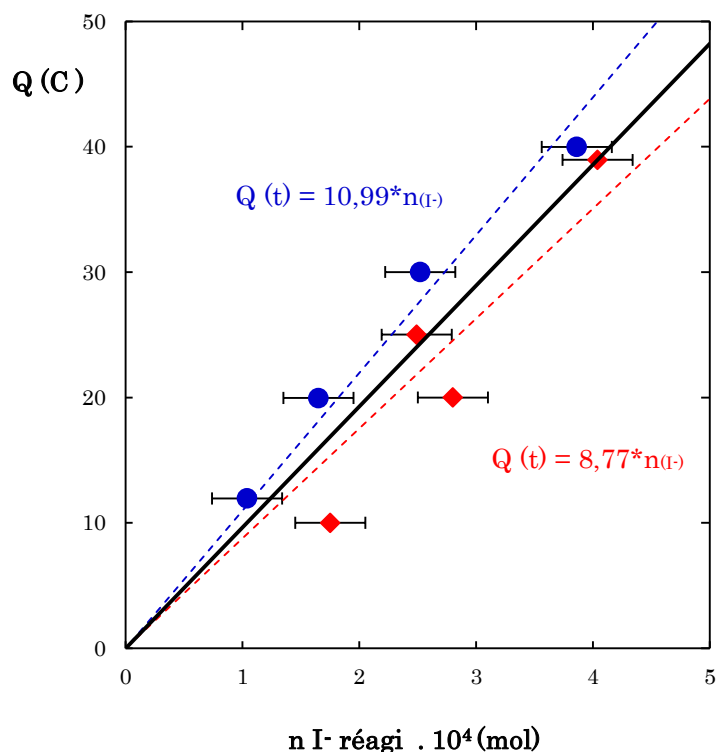


Figure 2.22. Représentation de la charge passée lors de l'électrolyse en fonction du nombre de moles d'ions iodure ayant réagi dans le mélange fondu LiF-ThF_4 (77-23 mol %) à 650 °C. Electrolyses faites à 1,05 V vs W/Th (●) et 1,85 V vs W/Th (◆) sous une atmosphère de gaz d'argon. La droite en noire représente la droite théorique pour un échange de 1 électron (pente = $9,65 \cdot 10^4$)

La droite noire de la Figure 2.22 représente la droite théorique pour un échange à 1 électron sachant que la réaction électrochimique d'oxydation de l'iode est :



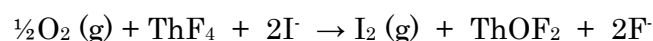
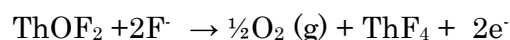
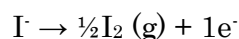
Et que dans ce cas, l'expression de la charge est donnée par :

$$Q = n_{(\text{I}^-)} z F \quad (33)$$

dans laquelle Q est la charge (C), n est le nombre de moles d'ions iodure ayant réagi (mole), z est le nombre d'électrons échangés pendant l'électrolyse ($z = 1$) et F est la constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

On observe que quel que soit le potentiel imposé, l'électrolyse conduit uniquement à la formation d'iode gazeux selon la réaction (32) puisque dans tous les cas, la charge correspond à un électron par mole d'iodure oxydée. En effet, dans les conditions

d'électrolyse à 1,85 V *vs* W/Th, deux réactions électrochimiques se produisent : l'oxydation des ions iodure en iode gazeux et l'oxydation des ions oxyde (du ThOF₂) en oxygène. L'oxygène qui est produit *in situ* peut alors réagir avec les ions iodure contenus dans le sel fondu et ainsi augmenter la quantité d'iode gazeux formé et la cinétique d'extraction de l'iode. Les réactions se produisant sur la seconde vague d'oxydation sont :



D'où la réaction bilan suivante:



Ce qui correspond bien à l'échange d'un électron par mole d'iode oxydée. Un taux d'extraction global d'iode a été calculé pour les électrolyses dans les deux conditions de potentiel étudiées. La dispersion entre les valeurs d'efficacité de I₂ (g) extrait (déterminées en fonction de la charge passée pendant l'électrolyse) ne sont pas considérées comme significatives. Les efficacités d'extractions de l'iode par électrolyse dans le mélange de LiF-ThF₄ à 650 °C et à un potentiel de 1,05 V et 1,85 V *vs* W/Th sont respectivement :

$$\% \text{ I extrait }_{(\text{LiF-ThF}_4, 1,05\text{V})} = (95 \pm 4) \%$$

$$\% \text{ I extrait }_{(\text{LiF-ThF}_4, 1,85 \text{ V})} = (99 \pm 5) \%$$

Cette expérience a permis de vérifier le mécanisme réactionnel ayant lieu sur la seconde vague d'oxydation. Les première et seconde vagues d'oxydation conduisent donc à la formation d'un composé unique, I₂ gazeux dans LiF-ThF₄. Contrairement à l'étude de l'iode dans le sel FLiNaK, aucun autre gaz n'a été mis en évidence (tel que IF(g)) dans le sel LiF-ThF₄. La formation d'iodate n'a pas non plus été observée.

4.e. Évaluation de cinétique d'extraction de l'iode.

La cinétique d'oxydation des iodures a été étudiée dans le mélange LiF-ThF₄ à 650 °C (Figure 2.23). Cette cinétique d'oxydation a permis de connaître le temps nécessaire pour extraire totalement par électrolyse l'iode solubilisé dans le sel fondu. La cinétique a été évaluée sous deux conditions d'électrolyses : 1,05 V et 1,85 V *vs* W/Th. Une cinétique d'extraction des iodures plus rapide est observée à un potentiel de 1,85 V *vs* W/Th. Ce résultat est en accord avec les courbes intensité-potentiel qui montre un courant plus important sur la seconde vague d'oxydation et nous avons également montré que la totalité du courant était utilisée pour produire de l'iode gazeux. Dans les deux zones de potentiel, la charge conduit à transférer un électron par mole de I⁻. Comme le courant est environ deux fois plus grand dans la zone de potentiel correspondant à l'oxydation de ThOF₂ (coefficient de diffusion plus élevé, concentration plus forte ?), le temps nécessaire à l'oxydation du même nombre de mole de I⁻ sera environ deux fois plus petit. La réaction chimique contribue effectivement à une augmentation de la vitesse d'oxydation des ions iodures par rapport à un potentiel de 1,05 V *vs* W/Th pour lequel, seule l'oxydation électrochimique a lieu. On peut conclure que pour extraire environ 100 % des iodures contenus dans le sel fondu, 42 min d'électrolyse à un potentiel imposé de 1,05 V *vs* W/Th (équivalent à 0,06 ± 0,01 A) sont nécessaires et seulement 17 min à un potentiel imposé de 1,85 V *vs* W/Th (équivalent à 0,18 ± 0,02 A).

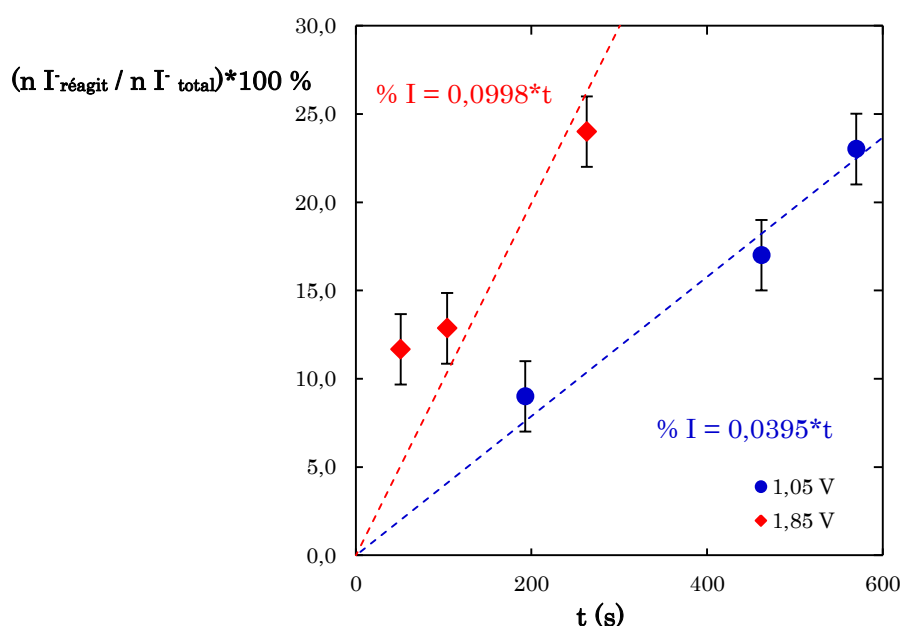


Figure 2.23. Evaluation de la cinétique d'oxydation des ions iodure dans le mélange fondu LiF-ThF₄ (77-23 mol %) à 650 °C par électrolyse à potentiel imposé (1,05 V (●) et 1,85 V (◆) *vs* W/Th) sous une atmosphère de gaz d'argon.

5. Conclusion

Le comportement électrochimique de l'iode a été étudié dans deux milieux de fluorures fondus, LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) à 500 °C et 650 °C, et LiF-ThF₄ (76-23 mol %) à 650 °C. Dans les deux mélanges de fluorures fondus, l'iode est stabilisé au potentiel redox du sel fondu sous la forme d'ions iodure. Les études faites dans le mélange LiF-NaF-KF contenant KI, ont montré l'existence de deux mécanismes différents lors de l'oxydation d'ions fluorures en fonction de la teneur en ions oxyde. Quand la teneur en oxydes est faible, le processus d'oxydation mène directement à l'oxydation des ions iodure en iode gazeux alors que pour des teneurs en oxydes plus grandes, l'oxydation des ions iodure produit des ions iodate puis des ions periodate. Les différentes espèces générées dans le sel ont une influence sur l'efficacité d'extraction de l'iode gazeux qui est supposé être extrait du sel combustible lors de l'étape de fluoration. Les électrolyses réalisées dans le sel LiF-NaF-KF ont permis de mettre au point une méthodologie de suivi de l'efficacité d'électrolyse par analyse de prélèvements de sels à chaud. Une efficacité d'extraction de l'iode de 89 % a été obtenue pour les faibles teneurs en oxydes alors que lorsque la teneur en oxyde est multipliée par 6, l'efficacité n'est plus que de 11%. La présence d'oxydes inhibe la formation de I₂ (g) et produit des iodates et periodates, composés solubles dans le milieu fondu. Le comportement des ions iodate a été étudié dans le sel FLiNaK. Ce composé est instable et se réduit chimiquement en produisant de l'iode gazeux dans un premier temps puis des iodures. Cette étude a conduit à envisager l'effet de la présence d'ions iodates dans le sel de combustible lors de l'étape de fluoration.

Le comportement des iodures a ensuite été étudié dans le sel LiF-ThF₄. La différence remarquable du comportement de l'iode dans ce sel par rapport au FLiNaK est la contribution d'une réaction chimique à l'oxydation des ions iodures en iode gazeux par l'oxygène. L'oxygène dans le milieu fondu est introduit via le gaz « inerte » et par génération électrochimique (oxydation des oxydes). Quand la source d'oxygène provient de l'atmosphère « inerte » (gaz d'argon ou gaz d'argon hydrogéné), nous avons observé que l'oxydation des ions iodure suit une cinétique du deuxième ordre. Une réduction de la concentration initiale en ions iodure de 50 % a été observée en 5,56 h sous argon et 47,2 h sous argon hydrogéné. Plusieurs électrolyses ont été réalisées à différents potentiels afin de mieux comprendre les mécanismes et de simuler l'étape de fluoration.

Dans ces conditions, nous avons déterminé une efficacité d'extraction de l'iode de 95 % à 1,05 V *vs* W/Th, potentiel auquel seule l'oxydation des ions iodure en iode a lieu et une efficacité de 99 % quand l'électrolyse est réalisée à 1,85 V *vs* W/Th potentiel auquel la réaction simultanée d'oxydation des ions iodures et de l'oxyfluorure de thorium a lieu.

Enfin, on montre que la cinétique d'extraction est très rapide, et on peut s'attendre au potentiel de fluoration imposé par le fluor lors de la première étape du traitement à extraire l'iode en moins d'une heure.

La chimie de l'iode dans le sel LiF-ThF₄ apparaît beaucoup plus simple que dans le FLiNaK. Cela montre l'importance de réaliser les études directement dans le sel combustible. La forte acidité du milieu diminue la solvatation des iodures et favorise leur extraction. Par ailleurs, la forte affinité des oxydes pour le thorium inhibe la formation des iodates et periodate. La formation du gaz IF observé par électrolyse dans le FLiNaK n'a pas non plus été mise en évidence dans LiF-ThF₄ probablement car le domaine d'oxo-acidité du sel dans nos conditions expérimentales ne permet pas d'atteindre sa stabilité.

Cette étude a permis de mettre en évidence un oxyfluorure soluble de thorium dans le sel fondu LiF-ThF₄. Ce composé est soluble puisqu'on observe une vague d'oxydation dans le sel LiF-ThF₄ avant l'introduction des iodures. D'après les calculs thermodynamiques en tenant compte de l'activité des composés, il semble que l'oxyfluorure soit beaucoup plus stable que UO₂ ce qui empêche la précipitation de la matière fissile dans le cœur du réacteur en présence d'oxydes. Il sera intéressant lors d'études ultérieures de regarder la chimie du sel LiF-ThF₄ en présence de concentrations définies d'oxydes afin de mesurer la solubilité de l'oxyfluorure de thorium et de regarder expérimentalement sa stabilité vis-à-vis du fluorure d'uranium.

Références bibliographiques : Chapitre 2

1. Turlay, R. (1997). Les Déchets Nucléaires. Un dossier scientifique. (Les éditions de physique).
2. Mathieu, L., Heuer, D., Brissot, R., Garzenne, C., Le Brun, C., Lecarpentier, D., Liatard, E., Loiseaux, J.-M., Méplan, O., Merle-Lucotte, E., Nuttin, A., Walle, E., Wilson, J. The thorium molten salt reactor: Moving on from the MSBR. *Progress in Nuclear Energy*, 48 (2006) 664–679.
3. Delpech, S., Merle-Lucotte, E., Heuer, D., Allibert, M., Ghetta, V., Le-Brun, C., Doligez, X., Picard, G. Reactor physic and reprocessing scheme for innovative molten salt reactor system. *Journal of Fluorine Chemistry*, 130 (2009) 11–17.
4. Baudoin, J.C. Filière “Sels Fondus”. Volume I. Dossier technique CEA/DHC/DGR/ADJT/76-51. (p. F.1-F.14).
5. Briggs, R.B. (1964). Molten-Salt Reactor Program. Semiannual progress report. (ORNL-3708).
6. Gabbard, C.H. (1972). Molten-Salt Reactor Programm. Semiannual progress report. (ORNL-4832). pp. 26–29.
7. Kedl, R. J. (1969). Molten-Salt Reactor Programm. Semiannual progress report. (ORNL-4334). pp. 72–75.
8. Kedl, R. J. (1969). Molten-Salt Reactor Programm. Semiannual progress report. (ORNL-4396). pp. 92–98.
9. Heuer, D., Merle-Lucotte, E., Doligez, X., Allibert, M. (2009). Le Réacteur à Sels Fondus MSFR. Chapitre 11. Sels fondus à haute température. pp. 241–254.
10. Allibert, M., Aufiero, M., Brovchenko, M., Delpech, S., Ghetta, V., Heuer, D., Laureau, A., Merle-Lucotte, E. (2016). Molten salt fast reactor. Chapitre 7. In *Handbook of Generation IV Nuclear Reactors*. pp. 157–188. Woodhead Publishing.
11. Serp, J., Allibert, M., Beneš, O., Delpech, S., Feynberg, O., Ghetta, V., Heuer, D., Holcomb, D., Ignatiev, V., Kloosterman, J., Luzzi, L., Merle-Lucotte, E., Uhlíř, J., Yoshioka, R., Zhimin, D. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and perspectives. *Progress in Nuclear Energy*, 77 (2014) 308–319.
12. Renault, C., Hron, M., Konings, R., Holcomb, D.E. (2009). The Molten Salt Reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives. GIF Symposium - Paris (France) - 9 - 10 September 2009.
13. Lindauer, R.B. (1964). Molten-Salt Reactor Program Semiannual Progress Report. (ORNL-3708). pp. 201–205.
14. Rosenthal, M.W., Kasten, P.R., & Briggs, R.B. Molten-Salt Reactors—History, Status, and Potential. *Nuclear Technology*, 8 (1970) 107–117.

15. Jacquin, M., Lecocq, A., Romet, J.L. (1976). Filière "Sels Fondus". Volume I. Dossier Technique, CEA/DCH/DGR/ADJT/76-51 ; EDF/HT-13/11/76. pp. E.1-E.34.
16. Cathers, G.I., Jolley, R.L. (1962). Recovery of PuF_6 by fluorination of fused fluoride salts. (ORNL-3298). pp. 1–15.
17. Mailen, J., Cathers, G.I. (1968). Fluorination of falling droplets of molten fluoride salt as a means of recovering uranium and plutonium. (ORNL-4224). pp. 1–21.
18. Delpech, S. Possible routes for pyrochemical separation: Focus on the reductive extraction in fluoride media. *Pure and Applied Chemistry*, 85 (2012) 71–87.
19. McNeese, L.E. (1971). Engineering development studies for molten-salt breeder reactor processing No. 2. (ORNL-TM-3137). pp. 1–102.
20. Savage, H.C., Hightower, Jr. (1977). Engineering tests of the metal transfer process for extraction of rare-earth fission products from a Molten-Salt Breeder Reactor fuel salt. (ORNL-5176). pp. 1–65.
21. Rodrigues, D., Durán-Klie, G., Delpech, S. Pyrochemical reprocessing of molten salt fast reactor fuel: focus on the reductive extraction step. *Nukleonika*, 60 (2015) 907–914.
22. Moriyama, H., Miyazaki, M., Asaoka, Y., Moritani, K., Oishi, J. Kinetics of reductive extraction of actinide and lanthanide elements from molten fluoride into liquid bismuth. *Journal of Nuclear Materials*, 182 (1991) 113–117.
23. Laplace, A., Vigier, J. F., Plet, T., Renard, C., Abraham, F., Slim, C., Delpech, S., Picard, G. Elaboration de solutions solides d'oxydes d'actinides et de lanthanides en milieu sels fondus : application à un nouveau procédé de refabrication du combustible par voie pyrochimique. Patent No. FR 11/58572.
24. Schilling, C.E., Ferris, L.M. (1968). Molten-Salt Reactor Program Semiannual Progress Report. (ORNL-4344). pp. 297.
25. Delpech, S., Cabet, C., Slim, C., Picard, G.S. Molten fluorides for nuclear applications. *Materials Today*, 13 (2010) 34–41.
26. Briggs, R.B. (1965). Molten-Salt Reactor Program Semiannual Progress Report. (ORNL-3872).
27. Grimes, W. R. (1966). Molten-Salt Reactor Program Semiannual Progress Report. (ORNL-4076).
28. Jubin, R.T. (1979). A literature survey of methods to remove iodine from off-gas streams using solid sorbents. (ORNL-TM-6607). pp. 1–85.
29. Dané, L.M., Janssen, L., Hoogland, J.G. The iodine/iodide redox couple at a platinum electrode. *Electrochimica Acta*, 13 (1968) 507–518.
30. Grgur, B.N., Gvozdenović, M.M., Stevanović, J.S., Jugović, B.Z., Trišović, L.T. Electrochemical oxidation of iodide in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 124 (2006) 47–54.

31. Janssen, L. J., Blijlevens, M.H. Electrochemical oxidation of iodate to periodate. *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 3959–3964.
32. Shu, Z.X., Bruckenstein, S. Iodine adsorption studies at platinum. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 317 (1991) 263–277.
33. Sacchetto, G.A., Bombi, G.G., Fiorani, M. Standard electrode potentials of the iodine-iodide system in molten (Li,K)NO₃. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 20 (1969) 89–98.
34. Swofford, J., Propp, J.H. A voltammetric study of the oxidation of iodide and bromide in potassium nitrate-sodium nitrate eutectic melts. *Analytical Chemistry*, 37 (1965) 974–977.
35. Triaca, W.E., Videla, H.A., Arvía, A.J. Electrochemical oxidation of iodide dissolved in sodium-nitrate-potassium-nitrate eutectic melt on a platinum rotating disk electrode. *Electrochimica Acta*, 16 (1971), 1671–1682.
36. Marassi, R., Mamantov, G., Chambers, J.Q. Electrochemical behavior of iodine, sulfur and selenium in AlCl₃-NaCl melts. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 11 (1975) 245–252.
37. Marassi, R., Chambers, J.Q., Mamantov, G. Electrochemistry of iodine and iodide in chloroaluminate melts. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 69 (1976) 345–359.
38. Roine, A. (2001). *HSC Chemistry*, Outokumpu Research OY, Pori, Finland.
39. Jenkins, H.W., Mamantov, G., Manning, D.L. E.M.F. measurements on the nickel-nickel(II) couple in molten fluorides. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 19 (1968) 385–389.
40. Durán-Klie, G., Rodrigues, D., Delpech, S. Dynamic Reference Electrode development for redox potential measurements in fluoride molten salt at high temperature. *Electrochimica Acta*, 195 (2016) 19–26.
41. Rouquette-Sanchez, S., Picard, G. Electrochemical oxidation of a metal involving two successive charge transfer steps with adsorbed intermediate species—I. Theoretical expressions for the steady state current—potential curves. *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 487–493.
42. Rolsten, R. F. (1961). *Iodide Metals and Metal Iodides*. New York - London: John Wiley & Sons, INC.
43. Carter, J. S. CCCXCVI.—The salting-out effect. The influence of electrolytes on the solubility of iodine in water. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 127 (1925) 2861–2866.
44. Rodrigues, D. (2015). Solvation du thorium par les fluorures en milieu sel fondu à haute température: application au procédé d'extraction réductrice pour le concept MSFR. Université Paris Sud - Université Paris Saclay.

45. Jaskierowicz, S. (2012). Extraction des actinides et des lanthanides du combustible du réacteur rapide à sels fondus. Université Paris Sud - Paris XI.
46. Pourbaix, M. (1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.
47. Cason, D. L., Neumann, H.M. Stability of the Chloro-complexes of Iodine in Aqueous Solution. *Journal of the American Chemical Society*, 83 (1961) 1822–1828.
48. Le, T.-K.-K. (2016). Study of corrosion of steel in molten sodium nitrate at 340°C. Université Paris Sud - Université Paris Saclay.
49. Burke, J.D., Kerridge, D.H. Concerning oxygen anions in a nitrate melt. *Electrochimica Acta*, 19 (1974), 251–256.
50. Zambonin, P.G. Oxides/oxygen systems in molten alkali nitrates: Remarks and hypotheses concerning recent literature findings. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 45 (1973) 451–458.
51. Zhuravlev, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173 (2000) 1–38.

Conclusion Générale

Ce travail de thèse avait pour objectif une meilleure compréhension de la chimie du sel LiF-ThF_4 à 650°C . Ce mélange de sels a été choisi comme candidat pour être la base du combustible liquide dans le concept de réacteur à sels fondus à spectre rapide (MSFR) développé par le CNRS depuis 2004. Actuellement, ces études sont réalisées au niveau européen dans le cadre du projet SAMOFAR dédié à ce concept, au niveau national dans le cadre du programme de recherche NEEDS et au niveau international dans le cadre de Génération IV.

La particularité de ce concept est d'utiliser un combustible liquide sous forme d'un sel fondu qui circule du cœur du réacteur vers les échangeurs de chaleur à une température comprise entre 650 et 850°C . Les interactions chimiques entre le combustible et les matériaux de structure sont très différentes dans ce concept comparé aux réacteurs nucléaires à combustible solide. En effet, un sel fondu à haute température a une chimie qui est riche et complexe. Un sel fluorure fondu est un milieu réactionnel qui peut être le siège de nombreuses réactions chimiques entre les constituants du sel, les solutés (présence de produits de fission sous différentes formes) et les matériaux de structure. Contrairement aux autres concepts de réacteur où la connaissance de la chimie n'est pas essentielle, dans le concept du MSFR, elle ne peut pas être ignorée car elle va intervenir quotidiennement dans la réactivité matériaux/sel, solutés/sel et également dans les étapes de traitement du sel.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés dans la première partie à la chimie de l'élément fondamental du réacteur, la matière fissile, l'uranium et son comportement dans le sel LiF-ThF_4 . Nous avons mis en évidence la stabilité de deux composés solubles de l'uranium UF_4 et UF_3 . Ces deux composés ont la particularité de pouvoir fixer le potentiel redox du sel combustible par l'ajustement du rapport de leur concentration. Cette caractéristique est particulièrement intéressante dans le concept car le contrôle du potentiel redox permet de limiter fortement les réactions de corrosion ayant lieu sur les matériaux de structure en abaissant le pouvoir oxydant du sel. De manière analogue aux réacteurs actuels tels que les REP¹⁰, le combustible du MSFR voit son potentiel augmenter avec les réactions de fission qui s'y produisent. Cela signifie que le pouvoir oxydant du sel augmente régulièrement avec le temps de fonctionnement du réacteur. Dans le concept MSFR, il est possible de modifier en continu la composition du sel et une solution consisterait à introduire dans le cœur du réacteur un élément réducteur, tel que l'uranium ou le thorium métallique, pour réagir avec UF_4 et produire

¹⁰ Réacteurs à eau pressurisée

UF₃. Nous avons montré expérimentalement que cette réaction se produit effectivement dans le sel LiF-ThF₄, que la dissolution de l'uranium métal est rapide et que le potentiel du sel diminue en produisant UF₃ au détriment de UF₄. La poursuite de cette étude sera tournée vers le développement d'une électrode de référence dynamique permettant de mesurer *in-situ* le potentiel du sel combustible. Une telle électrode a été développée dans le cadre de cette thèse dans le sel FLiNaK¹¹ mais cette électrode doit être adaptée au sel LiF-ThF₄ et il faudra en particulier définir le matériau d'électrode le plus fiable pour faire une mesure de potentiel dans ce milieu.

Par ailleurs, les systèmes de l'uranium devront également être étudiés côté anodique afin de regarder si le système O₂/ThOF₂ pourrait également influencer le potentiel redox U(VI)/U(IV).

En tant que produit de fission relativement abondant dans le MSFR, l'iode a été choisi pour étudier le comportement d'un halogène en fluorure fondu et les possibilités de l'extraire du sel. Le comportement électrochimique de l'iode a donc été étudié dans deux milieux de fluorures fondus, LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %) à 500 °C et 650 °C, et LiF-ThF₄ (76-23 mol %) à 650 °C. Nous avons montré que le comportement de l'iode dans les deux milieux était très différent. Cette observation n'avait pas été anticipée car généralement les effets de solvatation sont observables essentiellement sur les cations métalliques. La chimie dans le sel FLiNaK, sel très basique, s'est révélée nettement plus complexe que la chimie dans le sel acide LiF-ThF₄. En effet, plusieurs composés solubles ont été identifiés dans le FLiNaK, tels que I⁻, IO₃⁻, IO₄⁻ et également deux formes gazeuses I₂ et IF. Dans le sel LiF-ThF₄, seuls les iodures et I₂ gaz ont été observés. Cette étude nous a amené de manière très indirecte à mettre en évidence dans le sel LiF-ThF₄ que les ions oxyde sont particulièrement solvatés par le thorium probablement sous forme d'un oxyfluorure de thorium soluble car une vague d'oxydation a été observée sur les voltammogrammes. Cet effet de solvatation confère à l'oxygène un pouvoir oxydant beaucoup plus important que dans les autres sels fluorures. Des études supplémentaires devront être réalisées en présence d'oxydes pour mesurer la solubilité de cet oxyfluorure et sa possible interaction avec UF₄ et UF₃. Par ailleurs, la réaction d'oxydation des iodures sera étudiée sous atmosphère d'air afin de regarder la cinétique de la réaction d'oxydation chimique en présence d'une teneur plus forte en oxygène.

En ce qui concerne l'extraction de l'iode, une méthodologie a été développée afin de simuler l'étape de fluoration par des électrolyses et en faisant des prélèvements (et

¹¹ Ce travail ne figure pas dans ce manuscrit (cf chapitre 2 [40])

analyses) à chaud pour mesurer le rendement d'extraction et sa cinétique. Nous avons montré que l'extraction de l'iode sous forme de I_2 est possible en milieu FLiNaK sans oxyde et en milieu LiF-ThF₄. Par ailleurs, la cinétique est rapide puisque la totalité de l'iode est extraite en moins d'une heure lors de l'étape de fluoration. Dans ce sel, nous avons dû limiter le nombre d'expériences à cause de la quantité faible de ThF₄ disponible. Par conséquent, les expériences prévues initialement en présence d'oxydes n'ont pas pu être réalisées. Ces expériences seraient cependant essentielles pour mieux connaître la chimie des oxydes dans LiF-ThF₄ en présence et en absence d'iodures.

Du point de vue de la recherche fondamentale sur les sels fluorures fondus, nous avons étudié les systèmes redox de l'uranium, déterminer les coefficients de diffusion des deux composés solubles et déterminer leurs coefficients d'activité. La méthodologie qui avait été initiée dans la thèse de D. Rodrigues pour la détermination des coefficients d'activité dans les sels fluorures a pu être largement appliquée dans cette étude. Nous avons montré que, en accord avec la littérature, le degré d'oxydation (III) de l'uranium est peu solvaté par le sel fondu comparé à son degré d'oxydation (IV). L'étude doit se poursuivre avec la détermination de la solubilité de UF₃ dans LiF-ThF₄, ce paramètre étant important pour ajuster sa teneur de manière optimale : concentration suffisante pour diminuer le pouvoir oxydant du sel et concentration suffisamment faible pour ne pas précipiter le composé. Enfin, les études de fluoroacidité devraient se poursuivre avec la détermination de l'activité des ions fluorures dans d'autres sels afin d'établir une hiérarchie qui a été ébauchée par différents chercheurs mais reste encore à l'état qualitatif.

Annexe A :

Méthodologie expérimentale

A.1. Le réacteur électrochimique

La cellule (ou réacteur) électrochimique utilisée à haute température est constituée de deux parties, un bas de cellule et un haut de cellule. Le creuset de travail (en pyrex ou en carbone vitreux selon les sels utilisés et les températures de travail) qui contient le mélange de sels est introduit dans le bas de cellule. Le haut de cellule possède sept ouvertures qui permettent le passage des électrodes, du thermocouple et la circulation des gaz. L'étanchéité entre le haut et le bas de cellule est assurée par un rodage plan enduit de graisse à vide et serré à l'aide d'un collier articulé. L'étanchéité des ouvertures est assurée par des bouchons SVL (Figure A.1). Deux matériaux de cellule peuvent être utilisés en fonction de la température du travail. Les études électrochimiques à $T < 600\text{ °C}$ sont réalisées dans une cellule en Pyrex (SAV) et à $T > 600\text{ °C}$ sont réalisés dans une cellule en quartz (ALC Quartz). Le couvercle de la cellule dans tous les cas est en Pyrex.

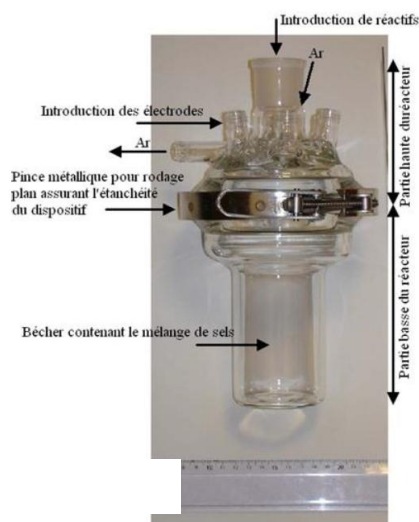


Figure A.1. Cellule Electrochimique [1]

Les sels de fluorures sont pesés (environ 100g) et mélangés dans un bêcher en Pyrex (VWR) pour les études à une température inférieure à 600 °C . Un creuset de carbone vitreux est utilisé pour contenir les sels quand la température utilisée est supérieure à 600 °C (HTW Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH). Le creuset contenant les sels mélangés est ensuite introduit dans le réacteur électrochimique.

La pesée et le mélange des sels fluorures sont réalisés en boîte à gants inerte (JACOMEX, Figure A.2A) afin de limiter l'introduction d'oxygène et d'eau dans les sels

avant fusion, eau qui est responsable de la présence d'ions oxyde dans le sel fondu après fusion.

Après pesée et mélange des sels, la cellule est fermée et mise sous vide pendant 24 heures à 300°C. La température du four est ensuite réglée de manière à fondre le sel et à le stabiliser à la température de travail. La fusion est réalisée sous vide puis le sel est placé sous balayage d'argon (ALPHAGAZ 1). Un thermocouple introduit dans la cellule est mis en contact avec le sel fondu afin de contrôler la température de travail du sel.

Pour piéger les gaz en sortie de cellule, plusieurs flacons laveurs sont branchés en série à la sortie de réacteur. Les flacons laveurs contiennent de l'eau, des solutions de soude et du charbon actif. Ce système de piège permet de retenir les différents composés gazeux générés lors des études électrochimiques et d'éviter leur rejet dans l'atmosphère. Un flacon vide juste à la sortie de gaz de la cellule permet d'assurer un volume mort afin de compenser les variations de pression.

Les expériences utilisant les sels fondus sont réalisées sous sorbonne ventilée (manipulation de la matière non radioactive, e.g $\text{LiF}\cdot\text{NaF}\cdot\text{KF}$) et en boîte à gants nucléarisée (JACOMEX - boîte en dépression) pour les sels contenant des masses de thorium supérieures à 10 g comme c'est le cas des expériences dans le sel $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ (Figure A.2B). Les dispositifs mis en œuvre sous sorbonne ventilée et en boîte à gants nucléarisée sont strictement identiques.

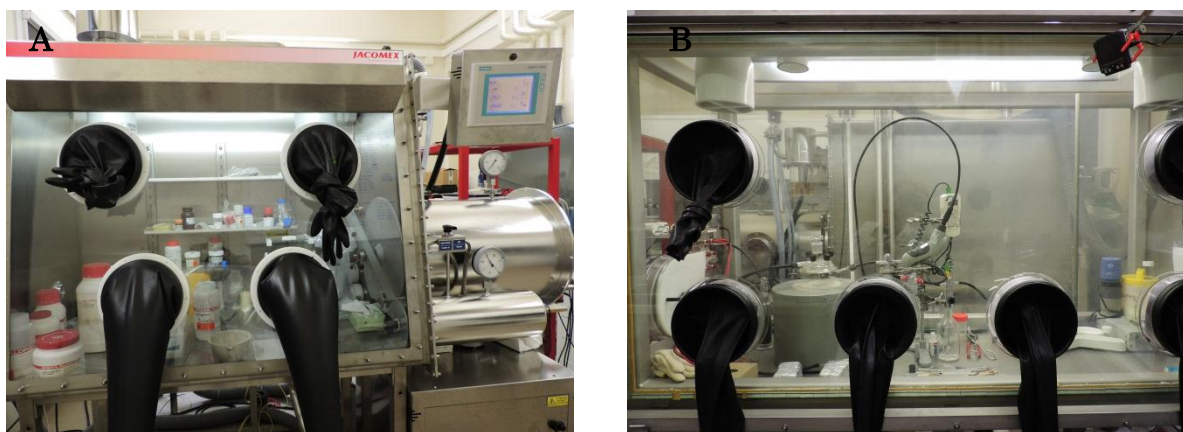


Figure A.2. Boîte à gants inerte utilisée pour la pesée et le mélange des sels (A). Boîte à gants nucléarisée utilisée pour le travail dans des milieux contenant de la matière radioactive (B).

A.2. Produits chimiques

Gaz :

Argon comprimé de type Alphagaz 1 Air Liquide

Argon hydrogéné (95-5 %) de type Alphagaz 1 MIX 5%H₂/Ar

Produits utilisés pour l'analyse ICP-AES :

Solution d'acide chlorhydrique à 35%, VWR Chemicals

Solution d'acide nitrique à 69%, Fluka Analytical

Solution étalon (U) de 1 g.L⁻¹, Inorganic Ventures

Produits utilisés pour l'analyse de spectrophotométrie UV-Visible :

Solution d'acide chlorhydrique à 35%, VWR Chemicals

Solution de NaI 0,1 M, Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,5%)

Sels chlorures :

Chlorure d'argent, Sigma-Aldrich (pureté > 99,99%)

Chlorure de lithium, Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,9%)

Chlorure de potassium, Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,9%)

Sels fluorures :

Fluorure de lithium (LiF), Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,5%)

Fluorure de sodium (NaF), Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,5%)

Fluorure de potassium (KF), Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,5%)

Fluorure de nickel, Sigma-Aldrich (pureté > 99,99%)

Fluorure de thorium (ThF₄), Solvay-Chemicals

Fluorure d'uranium (IV) (UF₄), AREVA

Les sels fluorures sont stockés dans une boîte à gants sèche et inerte dédiée au stockage et à la pesée.

Sels iodures :

Iodure de potassium (KI), Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,5%)

Iodate de potassium (KIO₃), Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,5%)

Oxyde :

Oxyde de lithium (Li₂O), Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,5%)

Métaux et électrodes :

Fil d'argent, GoodFellow (∅ = 1 mm et pureté > 99,9%)

Fil de tungstène, GoodFellow (∅ = 1 mm et pureté > 99,9%)

Fil de nickel, GoodFellow (∅ = 1 mm et pureté > 99,9%)

Fil de molybdène, GoodFellow (∅ = 1 mm et pureté > 99,9%)

Fil de platine, GoodFellow (∅ = 1 mm et pureté > 99,9%)

Fil d'or, Johnson, Matthey (∅ = 1 mm et pureté > 99,9%)

Barreau de carbone vitreux, Le Carbone-Lorraine (∅ = 3 mm et pureté > 99,9%)

Barreau de tungstène thorié 4% (W/Th 4%), CEA

Plaquette de tungstène, GoodFellow (d = 0,2 mm et pureté > 99,9%)

Copeaux d'uranium (IPN)

A.3. Préparation des électrodes

Electrode de référence AgCl/Ag :

Elle est constituée d'une gaine de pyrex contenant l'eutectique LiCl-KCl, AgCl à 0,75 mol/kg et un fil d'argent qui assure le contact électrique et fixe le potentiel du couple redox AgCl/Ag. La gaine de pyrex, à la température de travail, est un conducteur ionique qui permet la mesure du potentiel.

Le potentiel standard de cette électrode est égal à -1,03 V à 450 °C selon Plambeck [2] par rapport à la référence Cl₂/Cl⁻.

Electrode de référence NiF₂/Ni:

Elle est constituée d'un fil de nickel plongeant le sel eutectique LiF-NaF-KF contenant le fluorure de nickel à 0,01 mol.kg⁻¹. L'ensemble étant contenu dans une gaine de Pyrex.

L'utilisation d'une gaine de Pyrex peut créer un potentiel de membrane. Une étude a été réalisée afin d'estimer sa valeur.

La détermination du potentiel de membrane a été faite dans trois différents mélanges de fluorures fondus : LiF-NaF-KF-NiF₂ (46,5-11,5-42 mol %), LiF-ThF₄-NiF₂ (80-20 mol%) et NaF-ThF₄-NiF₂ (77,5-22,5 mol %). La méthodologie expérimentale consistait à mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes au contact d'un même sel fondu. Une électrode constituée d'un fil de nickel et une électrode de nickel introduit dans une gaine de Pyrex remplie du même sel fondu (Figure A.3A). Plusieurs mélanges fondus ont été testés. La mesure de la différence de potentiel est réalisée pendant 15 min. Le potentiel redox mesuré sur le fil de Ni étant fixé par le couple NiF₂/Ni est strictement le même à l'intérieur et à l'extérieur de la gaine. Par conséquent, la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes correspond au potentiel de membrane. L'évolution de la différence du potentiel redox en fonction du temps est présentée Figure A.3B.

Les potentiels de membrane mesurés dans FLiNaK, LiF-ThF₄ et NaF-ThF₄ à 650 °C sont donnés Tableau A.1.

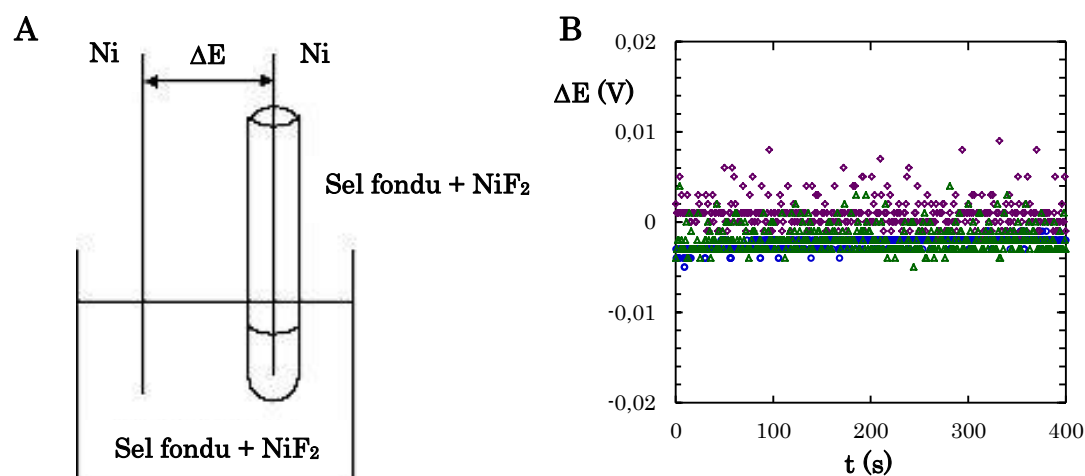


Figure A.3. Présentation de la méthodologie expérimental et mise en œuvre pour la mesure du potentiel de membrane (A). Evolution de la différence de potentiel en fonction du temps pour les systèmes FLiNaK (○), LiF-ThF₄ (◊) et NaF-ThF₄ (Δ) (B), à 650 °C.

Tableau A.1. Potentiels de membrane mesurés pour les mélanges de fluorures fondus : LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol %), LiF-ThF₄ (80-20 mol%) et NaF-ThF₄ (77,5-22,5 mol %) contenant 0,79 mol % de NiF₂, à 650 °C.

Système creuset – électrode	ΔE (V)
FLiNaK – FLiNaK	0,002 ± 0,001
(LiF-ThF ₄) – (LiF-ThF ₄)	0,003 ± 0,002
(NaF-ThF ₄) – (NaF-ThF ₄)	0,001 ± 0,002

Electrode de référence W/Th et Pt:

Elle est constituée d'un fil de platine ou d'un barreau de tungstène thorié à 4%.

Pour l'étude du comportement électrochimique de l'iode dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ à $650\text{ }^\circ\text{C}$ une électrode constituée de tungstène thorié (4%) a été utilisée. Une évaluation de la stabilité de l'électrode de W/Th a été faite pendant 8 jours (Figure A.4). La stabilité a été évaluée en mesurant sur une électrode indicatrice de tungstène le potentiel ThF_4/Th . Un dépôt de thorium métal est réalisé par coulométrie sur une électrode de tungstène puis le potentiel à circuit ouvert est mesuré par rapport au barreau W/Th (4%) en fonction du temps. La Figure A.4 présente les valeurs de potentiel mesurées en fonction du temps. Une très faible fluctuation est observée qui ne nous semble pas significative. Ce résultat montre que l'électrode de W/Th est stable au moins une semaine dans le milieu fondu $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$ et qu'elle peut être utilisée comme électrode de référence dans $\text{LiF}\cdot\text{ThF}_4$. Le potentiel du système redox ThF_4/Th mesuré par rapport à cette électrode est de $(-1,567 \pm 0,003)\text{ V}$.

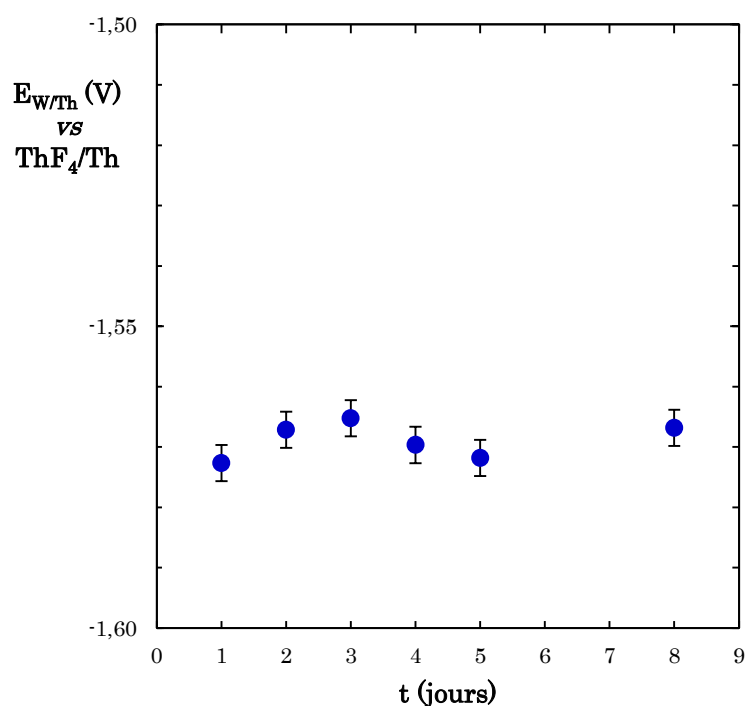


Figure A.4. Evolution du potentiel redox du système ThF_4/Th mesuré par rapport à une électrode tungstène thorié (4%) en fonction du temps.

Electrode de travail :

Elle est constituée d'un fil métallique (tungstène, or ou molybdène) introduit dans un tube de Pyrex. Le tube de Pyrex sert de guide et n'est pas en contact avec le sel fondu.

Contre électrode :

Elle est constituée d'un barreau de carbone vitreux qui est introduit dans un tube de Pyrex de 8 mm de diamètre qui sert de guide et n'est pas en contact avec le sel.

En haut de chaque tube ou gaine utilisées dans la réalisation des électrodes, l'étanchéité est assurée par un joint silicone (CAF4).

A.4. Caractéristiques des appareils utilisés

Le four

Un four résistif tubulaire vertical réalisé sur mesure par "TANER" ou « THERMOLAB » de diamètre intérieur 80 mm, de hauteur 250 mm et d'une puissance de 1000 W avec des résistances en kanthal est utilisé pour la fusion des sels. La régulation de la température est assurée par un coffret électronique (West 6100) muni d'une rampe de variation de consigne selon le procédé PID. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple, THERMOCOAX de type K en Chromel-Alumel dont la gamme de température varie de 0 à 1200°C. Celui-ci est protégé de l'action corrosive du milieu par une gaine en Pyrex.

Dispositif électrochimique et logiciels d'exploitation

Les mesures électrochimiques ont été réalisées en utilisant un potentiostat – galvanostat EG&G-PAR modèle 263 relié à un micro-ordinateur PC. Le logiciel CorrWare est utilisé pour le pilotage des expériences. L'exploitation des courbes a été réalisée sur micro-ordinateur PC Windows à l'aide des logiciels CorrView, Excel et Kaleidagraph.

Calculs thermodynamiques

Les calculs thermodynamiques ont été effectués à l'aide du logiciel HSC Chemistry versions 5.1 et 7.1 [3].

ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*).

L'appareil utilisé est un Agilent 720-ES mis en fonctionnement au laboratoire au début de l'année 2014.

La spectrométrie par torche à plasma est une technique analytique utilisée pour la détection de traces en solution. Le principe de l'ICP-AES repose sur l'ionisation des espèces présentes en solution couplée à un analyseur optique. Le cheminement des molécules est le suivant : la solution contenant les atomes à analyser est pompée et envoyée dans un nébuliseur. Celui-ci permet la transformation de la solution en un fin aérosol. Un plasmagène d'argon entraîne l'aérosol au centre du plasma d'argon. Les atomes présents dans l'aérosol s'ionisent. Un détecteur sous forme d'une caméra CCD permet de différencier les atomes selon leur longueur d'onde d'émission lors du retour à l'état fondamental. L'intensité de la lumière reçue de l'échantillon est comparée à l'intensité de la lumière émise lors d'un étalonnage de l'atome. Avant d'analyser l'échantillon, il est nécessaire au préalable de calibrer l'appareil à l'aide d'une courbe de calibration pour chaque atome analysé. La calibration est réalisée dans un milieu identique à celui de l'échantillon.

Pour diminuer l'incertitude sur le résultat en concentration de l'échantillon, la mesure s'effectue sur trois longueurs d'onde différentes pour chaque atome

Diffraction des rayons X

L'appareil utilisé est un D8-Advance BRUKER configuré en Bragg-Brentano. L'appareil permet de faire une analyse structurale non destructive. L'utilisation de la DRX a permis dans notre étude d'identifier les phases cristallisées du sel fondu refroidi à l'aide des fichiers JCPDS. La technique utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. L'angle d'incidence du cristal permet d'obtenir la densité électronique en fonction des atomes rencontrés. Le détecteur qui collecte les angles incidents est de type NaI avec une fenêtre de Be.

Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres UV-visible des échantillons aqueux de sels fondus contenant KI ont été acquis sur un spectromètre Cary 60 UV-visible (LiF-NaF-KF) et Shimadzu UV-3150 (LiF-ThF₄). Des cuvettes en quartz avec un chemin optique de 1 cm ont été utilisées. La gamme de longueur d'onde d'intérêt était de 500 – 190 nm avec un pas de 0,5 nm et une largeur de fente de 1 nm.

La spectrophotométrie UV-visible permet d'obtenir le spectre d'absorption de l'espèce étudiée en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. La relation entre l'intensité du rayon de lumière (I_0) par rapport à l'intensité (I) du faisceau de lumière transmise par l'échantillon d'épaisseur (l) permet de calculer le spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Cette relation est exprimée par la formule suivante:

$$Abs(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I(\lambda)}\right)$$

La concentration de l'échantillon mesurée peut être déterminée par la loi de Beer-Lambert:

$$Abs_{(\lambda)} = \varepsilon_{\lambda} * l * C$$

Avec, $Abs(\lambda)$ l'absorbance pour une longueur d'onde, ε_{λ} le coefficient d'absorption molaire, l le chemin optique et C la concentration de l'échantillon.

A.5. Description de la méthode d'analyse et de la préparation d'échantillons.

A.5.a. Spectrométrie à plasma à couplage inductif couplé à la spectrométrie d'émission atomique, ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry)

La technique de ICP-AES est utilisé pour vérifier la concentration de l'uranium dans le milieu de fluorures fondu $LiF-ThF_4$. Pour l'uranium les analyses sont faites à 264,547 ; 385,957 ; 409,013 nm.

La Figure A.5 montre la variation du courant de pic de réduction des ions uranium (III) en uranium métal enregistré à 3 vitesse de balayage du potentiel sur une électrode de Mo dans $LiF-ThF_4$ à 650 °C. Les valeurs de concentration ont été corrigées par l'analyse ICP-AES du sel dissous. Cela a permis de valider l'introduction de trifluorure d'uranium dans $LiF-ThF_4$ par électrolyse anodique d'un copeau d'uranium.

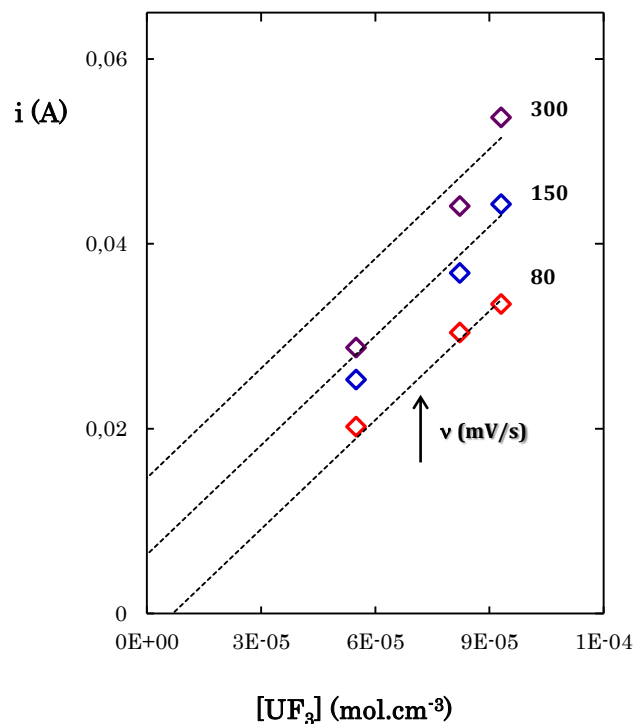


Figure A.5. Analyse du courant en fonction de la concentration de $[UF_3]$ contenue dans $LiF \cdot ThF_4$ après des électrolyses faites sur une électrode d'uranium.
Variation i - $[UF_3]$ obtenue en utilisant une électrode de molybdène.

Préparation des échantillons

La dissolution des échantillons refroidis après prélèvement du sel chaud est réalisée par la mise en contact d'environ 15 mg de sel (homogénéisé précédemment) avec 5 mL d'eau régale $HCl:HNO_3$ (2:1) et 15 mL d'eau. Les échantillons sont chauffés à 80 °C et maintenus en agitation pour assurer la dissolution du sel. Après dissolution, les solutions sont refroidies à température ambiante (20 °C). Elles sont récupérées et transférées dans une fiole de 25 mL. Les solutions sont ensuite analysées par ICP-AES.

A.5.b. Spectrophotométrie UV-Visible

La technique de spectrophotométrie UV-Visible a été utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative du comportement de l'iode en $LiF \cdot NaF \cdot KF$ et $LiF \cdot ThF_4$. Une ligne de base de HCl (0,1 M) a été réalisée avant chaque mesure afin d'annuler toute contribution de la solution de HCl sur le spectre d'absorption des échantillons.

Préparation des échantillons

La détermination de l'efficacité d'extraction de l'iode par électrolyse a été réalisée par analyse du sel de fluorures fondu prélevé à chaud. Le sel chaud est prélevé en utilisant une seringue liée à un tuyau en verre qui est introduit par une des ouvertures du couvercle de la cellule. Après refroidissement, le verre est cassé, le sel est récupéré et stocké sous vide jusqu'à la mise en solution et l'analyse.

LiF-NaF-KF :

La dissolution des échantillons refroidis du prélèvement du sel chaud est réalisée par la mise en contact d'environ 15 mg de sel (homogénéisé précédemment) avec 1 mL de HCl concentré et 15 mL d'eau. La préparation des échantillons se fait à température ambiante (20 °C). La solution après dissolution est récupérée et transférée dans une fiole de 25 mL. Les solutions obtenues sont introduites dans le spectromètre UV-Visible pour la mesure.

LiF-ThF₄ :

La dissolution des échantillons refroidis après prélèvement du sel chaud est réalisée par la mise en contact d'environ 15 mg de sel (homogénéisé précédemment) avec 6 mL de HCl concentré et 15 mL d'eau. Les échantillons sont chauffés à 80 °C et maintenus sous agitation jusqu'à dissolution totale du sel. Après dissolution, les solutions sont refroidies à température ambiante (20 °C). Elles sont récupérées et transférées dans une fiole de 25 mL. Les solutions obtenues sont analysées par UV-Visible.

Courbe de Calibration

La courbe de calibration est réalisée en utilisant une solution de NaI à différentes concentrations. La linéarité a été vérifiée dans un domaine de concentration de $(1 - 17) \cdot 10^{-5}$ M. Les ions iodures émettent un spectre d'absorption dans l'UV, avec un maximum d'absorbance à une longueur d'onde de 226 nm [4]. Le spectre UV-visible caractéristique et la courbe de calibration sont montrés respectivement Figure A.6A et A.6B. La courbe de calibration est refaite avant chaque analyse.

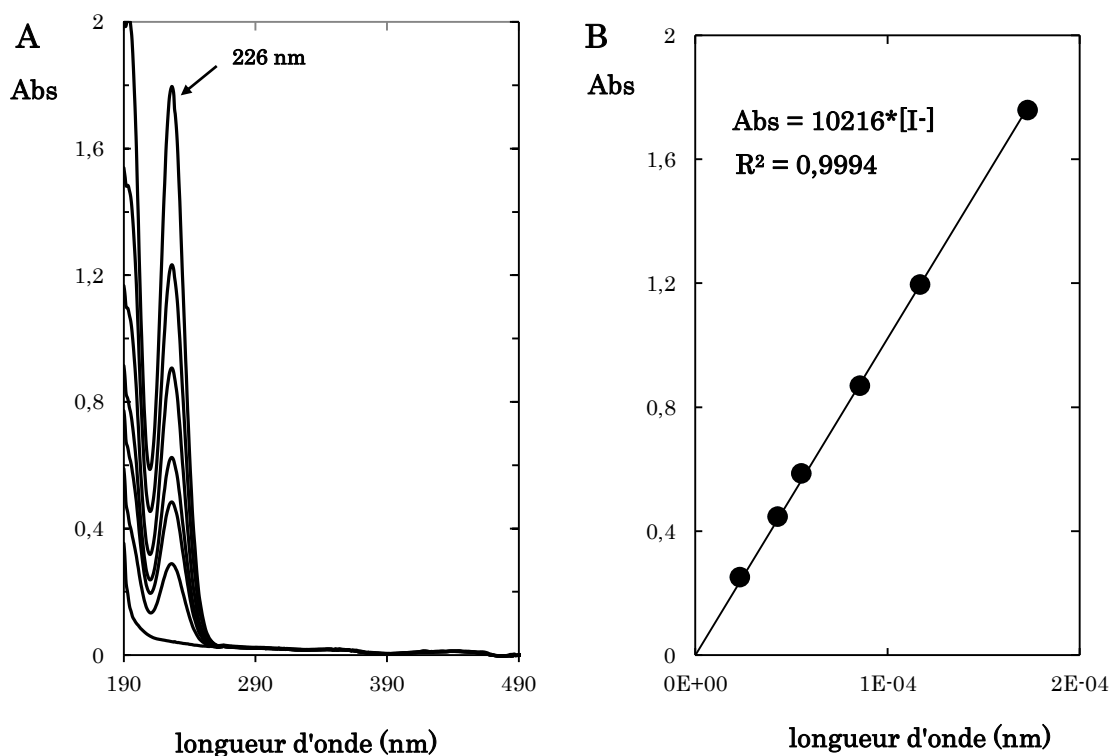
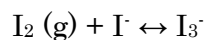


Figure A.6. Spectre UV-visible caractéristique de la solution de NaI ($1 - 17$) $\cdot 10^{-5}$ M (A).
Courbe de calibration obtenue à 226 nm (B).

Analyse de la solution contenue dans les flacons de garde.

Le contenu des flacons de garde installés à la sortie de la cellule électrochimique ont été modifiés pour l'étude électrochimique de l'iode. Le premier piège reste invariable (vide) pendant que les deux pièges suivants sont remplis de 100 mL d'une solution aqueuse de NaI (0,1 M). L'utilisation d'une solution de NaI permet d'augmenter la solubilité de l'iode (I_2) dans la solution par la formation des ions triiodure dans la solution selon l'équilibre [5, 6]:



Les solutions aqueuses présentent des bande spectrales dans l'UV-visible à 288 et 352 nm [4]. Le spectre caractéristique d'une solution de NaI analysée après une électrolyse à potentiel anodique imposé est montré Figure A.7.

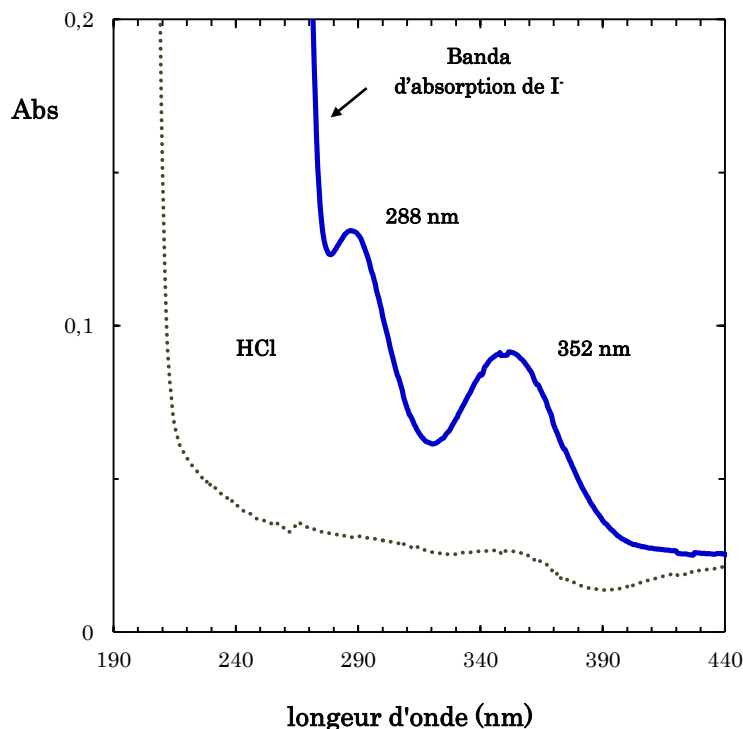
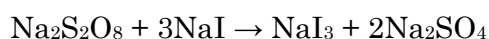


Figure A.7. Spectre UV-visible caractéristique de la solution de NaI (0,1 M) analysée après une électrolyse à potentiel anodique imposé (—). Le blanc correspond à une solution de HCl (0,1 M) (···).

La solution d'étalonnage est obtenue par la réaction chimique entre le peroxydisulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) et la solution de NaI. La réaction est la suivante :



Des analyses quantitatives n'ont pas pu être faites en suivant cette méthodologie car l'iode (I_2) n'a pas été extraite d'une manière efficace (~ 15 % de l'iode généré par électrolyse). Ce résultat a été observé aussi par l'ORNL [7]. Une faible récupération de l'iode est associée à la forte volatilité et la forte capacité d'adsorption d'un des différents types de matériaux avec lequel l'iode entre en contact. Par conséquent, les mesures de rendement d'extraction de l'iode par électrolyse ont été réalisées par l'analyse du sel de fluorures fondu prélevé à chaud.

Annexe B :
Données Supplémentaires

Tableau B.1. Relations de Nernst et d'équilibre chimique des différents composés considérés pour la construction des diagrammes thermodynamiques de mélanges fondus LiF-NaF-KF et LiF-ThF₄ à 500 et 650 °C.

Systèmes électrochimiques et réactions chimiques	Relations de Nernst et d'équilibre chimique	ΔG (kJ) ou log K 650 °C
ThF ₄ + 4e ⁻ → Th + 4F ⁻ ThF ₄ → Th + 2F ₂ (g)	$E_1 = E_{(ThF_4/Th)}^{\circ} + \frac{m}{4} \log \frac{a(ThF_4)}{a(Th) * a(F^-)}$	1821,591
ThOF ₂ + 2LiF + 4e ⁻ → Th + Li ₂ O + 4F ⁻ ThOF ₂ + 2LiF → Th + Li ₂ O + 2F ₂ (g)	$E_2 = E_{(ThOF_2/Th)}^{\circ} + \frac{m}{4} \log \frac{a(ThOF_2) * a(LiF)^2}{a(Th) * a(Li_2O) * a(F^-)^4}$	2018,483
ThO ₂ + 4LiF + 4e ⁻ → Th + 2Li ₂ O + 4F ⁻ ThO ₂ + 4LiF → Th + 2Li ₂ O + 2F ₂ (g)	$E_3 = E_{(ThO_2/Th)}^{\circ} + \frac{m}{4} \log \frac{a(ThO_2) * a(LiF)^4}{a(Th) * a(Li_2O)^2 * a(F^-)^4}$	2212,329
ThOF ₂ + 2LiF → ThF ₄ + Li ₂ O	$K_4 = \frac{a(ThF_4) * a(Li_2O)}{a(ThOF_2) * a(LiF)^2}$	-11,142
ThOF ₂ + Li ₂ O → ThO ₂ + 2LiF	$K_5 = \frac{a(ThO_2) * a(LiF)^2}{a(ThOF_2) * a(Li_2O)}$	-10,969
½O ₂ (g) + ThF ₄ + 2e ⁻ → ThOF ₂ + 2F ⁻ ½O ₂ (g) + ThF ₄ → ThOF ₂ + F ₂ (g)	$E_6 = E_{(O_2/ThOF_2)}^{\circ} + \frac{m}{2} \log \frac{P(O_2)^{1/2} * a(ThF_4)}{a(ThOF_2) * a(F^-)^2}$	382,409
O ₂ (g) + ThF ₄ + 4e ⁻ → ThO ₂ + 4F ⁻ O ₂ (g) + ThF ₄ → ThO ₂ + 2F ₂ (g)	$E_7 = E_{(O_2/ThO_2)}^{\circ} + \frac{m}{4} \log \frac{P(O_2) * a(ThF_4)}{a(ThO_2) * a(F^-)^4}$	767,864
UF ₃ + 3e ⁻ → U + 3F ⁻ UF ₃ → U + 3/2F ₂ (g)	$E_8 = E_{(UF_3/U)}^{\circ} + \frac{m}{3} \log \frac{a(UF_3)}{a(U) * a(F^-)^3}$	1303,399

Systèmes électrochimiques et réactions chimiques	Relations de Nernst et d'équilibre chimique	ΔG (kJ) ou log K 650 °C
$UO_2 + 4LiF + 4e^- \rightarrow U + 2Li_2O + 4F^-$ $UO_2 + 4LiF \rightarrow U + 2Li_2O + 2F_2$ (g)	$E_9 = E_{(UO_2/U)}^\circ + \frac{m}{4} \log \frac{a(UO_2) \cdot a(LiF)^4}{a(U) \cdot a(Li_2O)^2 \cdot a(F^-)^4}$	2083,318
$UO_2 + 4LiF + 1e^- \rightarrow UF_3 + 2Li_2O + F^-$ $UO_2 + 4LiF \rightarrow UF_3 + 2Li_2O + \frac{1}{2}F_2$ (g)	$E_{10} = E_{(UO_2/UF_3)}^\circ + m \log \frac{a(UO_2) \cdot a(LiF)^4}{a(UF_3) \cdot a(Li_2O)^2 \cdot a(F^-)}$	779,919
$UF_4 + 1e^- \rightarrow UF_3 + F^-$ $UF_4 \rightarrow UF_3 + \frac{1}{2}F_2$ (g)	$E_{11} = E_{(UF_4/UF_3)}^\circ + m \log \frac{a(UF_4)}{a(UF_3) \cdot a(F^-)}$	346,276
$UO_2 + 4LiF \rightarrow UF_4 + 2Li_2O$	$K_{12} = \frac{a(UF_4) \cdot a(Li_2O)^2}{a(UO_2) \cdot a(LiF)^4}$	-24,539
$UO_2F_2 + 4LiF + 2e^- \rightarrow UF_4 + 2Li_2O + 2F^-$ $UO_2F_2 + 4LiF \rightarrow UF_4 + 2Li_2O + F_2$ (g)	$E_{13} = E_{(UO_2F_2/UF_4)}^\circ + \frac{m}{2} \log \frac{a(UO_2F_2) \cdot a(LiF)^4}{a(UF_4) \cdot a(Li_2O)^2 \cdot a(F^-)^2}$	872,075
$UO_2F_2 + 2e^- \rightarrow UO_2 + 2F^-$ $UO_2F_2 \rightarrow UO_2 + F_2$ (g)	$E_{14} = E_{(UO_2F_2/UO_2)}^\circ + \frac{m}{2} \log \frac{a(UO_2F_2)}{a(UO_2) \cdot a(F^-)^2}$	438,432
UF_6 (g) + $2e^- \rightarrow UF_4 + 2F^-$ UF_6 (g) $\rightarrow UF_4 + F_2$ (g)	$E_{15} = E_{(UF_6/UF_4)}^\circ + \frac{m}{2} \log \frac{P(UF_6)}{a(UF_4) \cdot a(F^-)^2}$	242,640
$UO_2F_2 + 4LiF \rightarrow UF_6$ (g) + $2Li_2O$	$K_{16} = \frac{P(UF_6) \cdot a(Li_2O)^2}{a(UO_2F_2) \cdot a(LiF)^4}$	-33,618

Systèmes électrochimiques et réactions chimiques	Relations de Nernst et d'équilibre chimique	ΔG (kJ) ou log K	
		500 °C	650 °C
$\frac{1}{2}I_2$ (g) + $1e^- \rightarrow I^-$ $\frac{1}{2}I_2$ (g) + (Li)F ¹ \rightarrow (Li)I + $\frac{1}{2}F_2$ (g)	$E_{17} = E_{(I_2/I^-)}^\circ + m \log \frac{P(I_2)^{1/2}}{a(I^-)}$	199,559	197,681 286,246 ²
$IO_3^- + 6LiF + 6e^- \rightarrow I^- + 3Li_2O + 6F^-$ (Li)IO ₃ + 6LiF \rightarrow (Li)I + 3Li ₂ O + 3F ₂ (g)	$E_{18} = E_{(IO_3^-/I^-)}^\circ + \frac{m}{6} \log \frac{a(IO_3^-) * a(LiF)^6}{a(I^-) * a(Li_2O)^3 * a(F^-)^6}$	1733,487	1669,977 1671,144 ²
$IO_3^- + 6LiF + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}I_2$ (g) + 3Li ₂ O + 6F ⁻ (Li)IO ₃ + 5LiF \rightarrow $\frac{1}{2}I_2$ (g) + 3Li ₂ O + 5/2F ₂ (g)	$E_{19} = E_{(IO_3^-/I_2)}^\circ + \frac{m}{5} \log \frac{a(IO_3^-) * a(LiF)^6}{P(I_2)^{1/2} * a(Li_2O)^3 * a(F^-)^6}$	1533,928	1472,296 1382,110 ²
$IO_4^- + 2LiF + 2e^- \rightarrow IO_3^- + Li_2O + 2F^-$ KIO ₄ + 2LiF \rightarrow KIO ₃ + Li ₂ O + F ₂ (g)	$E_{20} = E_{(IO_4^-/IO_3^-)}^\circ + \frac{m}{2} \log \frac{a(IO_4^-) * a(LiF)^2}{a(IO_3^-) * a(Li_2O) * a(F^-)^2}$	494,184	474,903 500,458 ²
$IO_4^- + 8LiF + 2e^- \rightarrow IF_5$ (g) + 4Li ₂ O + 3F ⁻ KIO ₄ + 8LiF \rightarrow IF ₅ (g) + 4Li ₂ O + KF + F ₂ (g)	$E_{21} = E_{(IO_4^-/IF_5)}^\circ + \frac{m}{2} \log \frac{a(IO_4^-) * a(LiF)^8}{P(IF_5) * a(Li_2O)^4 * a(F^-)^3}$	1387,369	1349,624
IF (g) + $1e^- \rightarrow \frac{1}{2}I_2$ (g) + F ⁻ IF (g) \rightarrow $\frac{1}{2}I_2$ (g) + $\frac{1}{2}F_2$ (g)	$E_{22} = E_{(IF/I_2)}^\circ + m \log \frac{P(IF)}{P(I_2)^{1/2} * a(F^-)}$	123,695	124,364

¹ Le cation du composé dépend de la composition du sel fondu et du composé thermodynamiquement le plus stable du sel fondu. Dans le cas du FLiNaK, le cation plus stable est le potassium et dans le cas du mélange LiF·ThF₄, le cation est le lithium.

² Energie libre de Gibbs calculée pour le mélange LiF·ThF₄.

Systèmes électrochimiques et réactions chimiques	Relations de Nernst et d'équilibre chimique	ΔG (kJ) ou log K	
		500 °C	650 °C
$\text{IO}_3^- + 6\text{LiF} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{IF}(\text{g}) + 3\text{Li}_2\text{O} + 5\text{F}^-$ $(\text{Li})\text{IO}_3 + 5\text{LiF} \rightarrow \text{IF}(\text{g}) + 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{F}_2(\text{g})$	$E_{23} = E_{(\text{LiIO}_3/\text{IF})}^\circ + \frac{m}{4} \log \frac{a(\text{IO}_3^-) * a(\text{LiF})^6}{P(\text{IF}) * a(\text{Li}_2\text{O})^3 * a(\text{F}^-)^5}$	1410,233	1347,933 1257,747 ²
$(\text{Li})\text{IO}_3 + 5\text{LiF} \rightarrow \text{IF}_5(\text{g}) + 3\text{Li}_2\text{O}$	$K_{24} = \frac{P(\text{IF}_5) * a(\text{Li}_2\text{O})^3}{a(\text{LiIO}_3) * a(\text{LiF})^5}$	-60,349	-49,499 -44,395 ²
$\text{IF}_5(\text{g}) + 4\text{e}^- \rightarrow \text{IF}(\text{g}) + 4\text{F}^-$ $\text{IF}_5(\text{g}) \rightarrow \text{IF}(\text{g}) + 2\text{F}_2(\text{g})$	$E_{25} = E_{(\text{IF}_5/\text{IF})}^\circ + \frac{m}{4} \log \frac{P(\text{IF}_5)}{P(\text{IF}) * a(\text{F}^-)^4}$	517,048	473,212
$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{LiF} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + 2\text{F}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{LiF} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{F}_2(\text{g})$	$E_{26} = E_{(\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O})}^\circ + \frac{m}{2} \log \frac{a(\text{LiF})^2 * P(\text{O}_2)^{1/2}}{a(\text{Li}_2\text{O}) * a(\text{F}^-)^2}$	587,517	579,301
$\text{KF} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{K} + \text{F}^-$ $\text{KF} \rightarrow \text{K} + \frac{1}{2}\text{F}_2(\text{g})$	$E_{27} = E_{(\text{KF}/\text{K})}^\circ + m \log \frac{a(\text{KF})}{a(\text{K}) * a(\text{F}^-)}$	489,565	474,405
$\text{AuF}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 2\text{F}^-$ $\text{AuF}_2 \rightarrow \text{Au} + \text{F}_2(\text{g})$	$E_{28} = E_{(\text{AuF}_2/\text{Au})}^\circ + \frac{m}{2} \log \frac{a(\text{AuF}_2)}{a(\text{Au}) * a(\text{F}^-)^2}$	130,282	111,165

Références bibliographiques : Annexes

1. Rodrigues, D. (2015). Solvatation du thorium par les fluorures en milieu sel fondu à haute température : application au procédé d'extraction réductrice pour le concept MSFR. Université Paris Sud - Université Paris Saclay.
2. Plambert, J. (1976). Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, vol. X: Fused Salt System. Marcel Dekker, New York.
3. Roine, A. (2001). HSC Chemistry, Outokumpu Research OY, Pori, Finland.
4. Kireev, S.V., Shnyrev, S.L. Study of molecular iodine, iodate ions, iodide ions, and triiodide ions solutions absorption in the UV and visible light spectral bands. Laser Physics, 25 (2015) 075602.
5. Gottardi, W. Redox-potentiometric/titrimetric analysis of aqueous iodine solutions. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 362 (1998) 263–269.
6. Ramette, R.W., Sandford, R.W. Thermodynamics of Iodine Solubility and Triiodide Ion Formation in Water and in Deuterium Oxide. Journal of the American Chemical Society, 87 (1965) 5001–5005.
7. Baraka, A., Baraka, R.M. Effect of halides on the corrosion behaviour of nickel in molten (Na, K)NO₃. Journal of Applied Electrochemistry, 14 (1984) 417–423.

Titre : Étude du comportement de l'uranium et de l'iode dans le mélange de fluorures fondus LiF-ThF₄ à 650 °C.

Mot clés : Réacteur à sel fondu, électrochimie, fluoro-acidité, solvation

Résumé : Le Réacteur Nucléaire à sel fondu à spectre rapide (*Molten Salt Fast Reactor, MSFR*) est un concept innovant de quatrième génération développé par le CNRS depuis 2004 et actuellement étudié dans le cadre du projet européen SAMOFAR de H2020. Le MSFR fonctionne avec un combustible nucléaire liquide constitué d'un mélange de sels fluorures LiF-ThF₄-(UF₄/UF₃) (77,5-20-2,5) mol % fondus à haute température (700-900°C). Ce réacteur est particulièrement intéressant pour le cycle de combustible du thorium (²³²Th-²³³U). Ce concept propose un retraitement intégré du combustible nucléaire basé sur des méthodes pyrochimiques afin d'extraire la matière fissile et de séparer les actinides des produits de fission.

Un schéma de traitement du sel combustible, proposé lors d'un précédent projet européen (EVOL, FP7), est basé sur les propriétés redox et acido-basiques des éléments produits par les réactions de fission et de capture ayant lieu dans le cœur du réacteur. La base d'évaluation de ce schéma a été dans un premier temps thermodynamique. Une validation expérimentale est actuellement en cours qui consiste à étudier le comportement chimique et électrochimique du sel fondu et des éléments qui y sont solubilisés. Les études précédentes sur les réacteurs sels fondus ne peuvent être utilisées que partiellement pour ce concept car la composition du sel du MSFR définie par le projet européen EVOL est différente en nature et composition des sels proposés jusqu'à présent pour ce type de réacteurs. Or, les coefficients de diffusion et d'activité dépendent des propriétés physico-chimiques du sel fondu (en particulier de la solvation) et nous avons, lors d'études précédentes, montré que les propriétés de solvation des sels fondus dépendent fortement de leur nature et de leur composition.

Les objectifs de ce travail de thèse sont l'étude du mélange fondu LiF-ThF₄ et du comportement électrochimique de l'uranium et

de l'iode dans ce mélange.

L'étude électrochimique du comportement de l'uranium a montré la stabilité de deux espèces solubles (UF₄ et UF₃) de cet élément dans le milieu fondu et la possibilité de le réduire à l'état métallique. Ce point est d'importance car la co-existence de ces deux composés permettra de contrôler le potentiel du sel combustible dans le cœur du réacteur et de limiter les réactions de corrosion avec les matériaux de structure. Les coefficients d'activité de U(IV) et de U(III) ont été déterminés. Les valeurs obtenues montrent que la solvation de l'uranium au degré d'oxydation (IV) par les ions fluorure est beaucoup plus importante que celle de l'uranium au degré (III), ce qui est en accord avec des observations ultérieures dans d'autres sels fluorures.

Notre choix pour l'étude des produits de fission dans le sel combustible s'est porté sur l'iode. Dans le cœur du réacteur, la forme stable de l'iode est la forme halogénure soluble I⁻ et dans le schéma général de traitement du sel combustible, il est prévu d'extraire l'iode par une étape de fluoration qui permet de produire le gaz I₂. Cette étude a montré la contribution d'une réaction chimique à l'oxydation des ions iodures en iode gazeux. Cette réaction chimique d'oxydo-réduction correspond à l'oxydation des ions iodures par l'oxygène. Cette réaction n'est expliquée que par l'existence d'un oxyfluorure de thorium soluble ThOF₂. Une efficacité d'extraction de I₂ (g) supérieure à 95 % a été obtenue par électrolyse à potentiel contrôlé. Ces électrolyses, qui simulent la fluoration, permettent de valider l'étape d'extraction de l'iode dans le schéma de traitement.

Ce travail de recherche a permis d'acquérir une meilleure connaissance de la stabilité du sel et du comportement chimique et électrochimique de différents composés (U et I) dans le sel.



Title: Study of uranium and iodine behavior in the molten fluorides LiF-ThF₄ at 650 ° C.

Keywords: Molten salt reactor, electrochemistry, fluoro-acidity, solvation

Abstract: The Molten Salt Fast Reactor (MSFR) is an innovative concept of GEN IV developed by the CNRS since 2004. It is currently studied in the framework of the European project SAMOFAR of H2020. The MSFR operates with a liquid nuclear fuel consisting of a mixture of fluoride salts LiF-ThF₄- (UF₄ / UF₃) (77.5-20-2.5) mol % melted at high temperature (700-900° C). This reactor is particularly advantageous for the thorium fuel cycle (²³²Th-²³³U). This concept proposes an integrated reprocessing of the nuclear fuel based on pyrochemical methods in order to extract the fissile material and to separate the actinides from the fission products.

A scheme for the treatment of the fuel salt, proposed in a previous European project (EVOL, FP7), is based on the redox and acidobasic properties of the elements produced by the fission and capture reactions occurring in the reactor core. The baseline for this scheme was initially thermodynamic. Experimental validation is currently under way to study the chemical and electrochemical behavior of the molten salt and the elements solubilized therein. Previous studies on molten salt reactors can only be partially used for this concept because the composition of the MSFR salt defined by the European EVOL project is different from the composition of the salts proposed up to now for this type of reactor. However, the diffusion and activity coefficients depend on the physicochemical properties of the molten salt (in particular solvation) and in previous studies we have shown that the solvation properties of molten salts are strongly dependent on their nature and their composition.

The objectives of this thesis are the electrochemical characterization of the molten mixture LiF-ThF₄ and the study of the electrochemical behavior of uranium and iodine.

The electrochemical study of the behavior of uranium shows the stability of two soluble species (UF₄ and UF₃) of this element in the molten medium and the possibility of its reduction to the metallic state. This point is important because the co-existence of these two compounds will make possible to control the potential of the fuel salt in the core of the reactor in order to limit the corrosion reactions with the structural materials. The activity coefficients of U (IV) and U (III) were determined. The values obtained show that the solvation of uranium to the degree of oxidation (IV) by fluoride ions is much greater than that of uranium to degree (III), which is in agreement with subsequent observations in other fluoride salts.

Our choice for the study of fission products in the fuel salt has focused on iodine. In the core of the reactor, the stable form of the iodine is the soluble halide form I⁻ and in the general scheme of treatment of the fuel salt, it is planned to extract iodine by a fluorination step in order to produce the gaseous compound I₂. The electrochemical study shows the contribution of a chemical reaction to the electrochemical oxidation of iodide ions in gaseous iodine. This redox chemical reaction corresponds to the oxidation of the iodide ions by oxygen. This reaction is explained for the existence of a soluble thorium oxifluoride ThOF₂. Extraction efficiencies of I₂ (g) greater than 95% were obtained by electrolysis at controlled potential. These electrolysis, which simulate fluorination process, make it possible to validate the method for the extraction of the iodine in the reprocessing scheme.

This research has led to a better understanding of salt stability and of the chemical and electrochemical behavior of several compounds (U and I) in the molten salt.

