

De l'intérêt des **solides mésoporeux** pour le nucléaire

Au cours des vingt dernières années, les solides mésoporeux ont littéralement envahi le monde de la recherche académique dans les domaines les plus divers de la chimie et des sciences des matériaux. En revanche, ces matériaux n'ont pas encore réussi de percée décisive dans la recherche pour le nucléaire, alors même qu'ils présentent de fortes potentialités comme matériaux d'usage non seulement pour le cycle du combustible et le conditionnement des déchets, mais aussi pour l'étude des interactions rayonnement-matière.

Les avancées récentes dans la synthèse de matériaux mésoporeux ouvrent un vaste champ de recherche pour le cycle du combustible des réacteurs nucléaires de quatrième génération. Ici, examen d'échantillons précurseurs de matériaux mésoporeux.



P. Stroppa / CEA



Figure 1. Poilu de la Première Guerre mondiale posant dans une tranchée avec son masque à gaz : une des premières utilisations massive d'un solide mésoporeux. <http://www.axsane.fr>

Un grand nombre de matériaux de la vie quotidienne présente une **porosité** plus ou moins développée. Dans le domaine du bâtiment, par exemple, les bétons possèdent des **taux de porosité** variant de 5 à 10 %, tandis que la terre cuite servant à préparer les briques peut atteindre une porosité supérieure à 40 %. L'existence de ces vides est liée aux techniques de fabrication employées, en l'occurrence à l'élimination de l'eau contenue dans ces matériaux au cours de leur séchage. La porosité résultante est mal contrôlée. Certains matériaux plus technologiques tirent leur fonctionnalité de leur grande **surface spécifique**, que les chimistes cherchent à contrôler finement en guidant la formation de leur porosité. C'est le cas, par exemple, des **zéolites** – des **céramiques cristallines** dotées de pores d'une taille inférieure à 2 nm – qui sont utilisées comme **catalyseurs** dans l'industrie chimique. Une autre classe de matériaux, celle des solides mésoporeux (encadré), offre une porosité comprise entre 2 et 50 nm et a connu un développement exponentiel durant les deux dernières décennies. Ce type de matériau n'est

pourtant pas récent. En effet, les charbons actifs⁽¹⁾ employés dans les masques à gaz de la Première Guerre mondiale (figure 1) étaient déjà mésoporeux. En revanche, au début des années 90, de nouvelles méthodes de synthèse ont été découvertes, donnant les moyens d'obtenir des céramiques mésoporeuses en grande quantité et de manière parfaitement contrôlée. Ces avancées scientifiques ont donc permis de mettre en œuvre des systèmes mésoporeux dans de nombreux champs de recherche tels que la catalyse, la détection de gaz, la dépollution de l'eau... De façon assez surprenante, le monde du nucléaire est resté relativement insensible à cet engouement, alors même que les propriétés des mésoporeux se révèlent très attractives pour les différentes branches de la recherche dans ce domaine.

(1) Charbons actifs : substances présentant une grande capacité d'adsorption fabriquées par pyrolyse à partir de substances à teneur élevée en carbone (charbon, bois...). Les composés les plus volatils sont éliminés, laissant une structure carbonée mésoporeuse dont la surface spécifique peut varier de 300 à 1 500 m²/g.

Comment préparer un mésoporeux

Au début des années 70, l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), prenant la mesure de l'importance des matériaux poreux dans un grand nombre d'applications, a décidé de les classer en trois catégories, en fonction de la taille de leurs pores : les *macropores* de taille supérieure à 50 nm, les *mésopores* de taille comprise entre 2 et 50 nm et les *micropores* de taille inférieure à 2 nm.

Si les synthèses de matériaux macroporeux et microporeux ont été largement étudiées, la préparation contrôlée de mésoporeux ordonnés a posé plus de difficultés. Plusieurs méthodes de synthèse ont été mises au point au cours des dernières années, dont les principales sont l'utilisation de *molécules tensioactives* comme agents structurants (MTS ou Mésoporeux aux tensioactifs structurants) et l'emploi de moules poreux, aussi appelés *templates*, en vue d'obtenir un « négatif » de la structure initiale (*nanocasting*).

Les MTS sont généralement des *silicates* ou des *aluminosilicates* produits par condensation d'une phase inorganique autour d'une phase organique de *micelles* de tensioactifs. Ils sont, par exemple, formés par *polymérisation* de silice SiO_2 autour de composés organiques tensioactifs. Ceux-ci seront ensuite éliminés par lavage pour laisser la place à des pores qui seront le siège de réactions chimiques ou physiques contrôlées. Les phases obtenues sont lamellaires, hexa-

gonales ou cubiques, et la taille des pores peut être contrôlée en utilisant des tensioactifs dont les chaînes *hydrophobes* sont de longueurs variables. Par exemple, une chaîne de 8 carbone donnera des pores de 1,8 nm, une chaîne de 16 carbone des pores de 3,5 nm dans le cas d'un tensioactif *cationique* à tête ammonium⁽¹⁾. De nombreux matériaux à base de silice mais aussi d'oxydes de *métaux de transition* – tels les oxydes de *titane* TiO_2 , de *zirconium* ZrO_2 ou encore de *niobium* Nb_2O_5 – peuvent ainsi être élaborés.

La deuxième voie reprend le principe de l'emploi d'un moule, tout en permettant d'accéder à une plus grande catégorie de matériaux tels que des *carbone*, *nitrures* et *carbures* de métaux de transition. Elle consiste à utiliser une matrice mésoporeuse formée d'un oxyde facilement éliminable (telles la silice ou l'alumine Al_2O_3) comme moule, et à l'infiltrer par exemple avec un précurseur de carbone qui y sera condensé. Le *template* est ensuite dissous par traitement chimique pour donner un parfait négatif, lui aussi poreux.

Il est également possible d'élaborer des solides présentant des fonctions de surface, sous forme de molécules organiques ou de *nanoparticules* métalliques, par exemple. Pour ce faire, ces éléments *fonctionnels* peuvent être *greffés* ou déposés, soit pendant la synthèse de

la matrice poreuse (voie dite « one pot »), soit après l'obtention du poreux (voie dite de « post-fonctionnalisation »); figure.

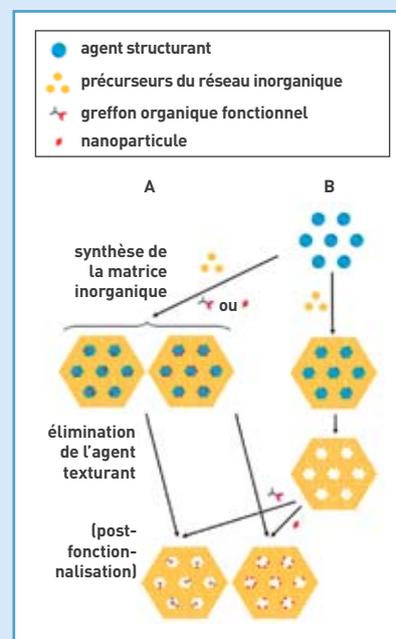


Figure. Deux voies possibles pour fabriquer un solide mésoporeux fonctionnel. En A, la voie « one pot » dans laquelle le précurseur de la matrice et les groupements fonctionnels sont mélangés dès le départ. En B, la voie de « post-fonctionnalisation » où la matrice poreuse est synthétisée dans un premier temps puis fonctionnalisée.

(1) Ion ammonium : cation de formule NH_4^+ .

Des applications en chimie séparative

Maîtriser la réalisation industrielle d'un *cycle du combustible* nucléaire suppose, à différentes étapes, d'être en mesure de trier des *ions* afin de pouvoir ensuite intégrer les ions *fissiles* et *fertiles* dans le *combustible* – qu'il s'agisse de l'*uranium* extrait des mines ou des *actinides* valorisables au sein du *combustible usé* –, d'assurer le *confinement* des *éléments* non valorisables – comme les *produits de fission* – et de dépolluer des *effluents* pour réduire leur toxicité. Pour relever les défis associés à un tri ionique extrêmement poussé, faisant partie de ce qu'il est convenu d'appeler la *chimie séparative*, les solides poreux se révèlent des matériaux de choix (figure 2).

L'extraction des actinides

En 2000, une équipe américaine a, pour la première fois, proposé d'utiliser des matrices de silice (SiO_2) mésoporeuse pour l'extraction sélective des actinides du combustible usé. Le matériau d'extraction hybride organique-inorganique retenu était une silice mésoporeuse organisée, *fonctionnalisée* en surface par des ammonium quaternaires⁽²⁾. Les résultats d'extraction des ions *thorium* étaient comparables à ceux obtenus sur des *résines échangeuses*

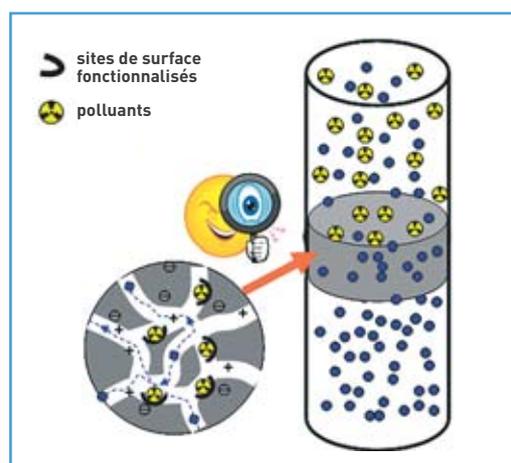


Figure 2. Principe de fonctionnement d'une membrane ou d'une colonne pour le tri ionique. Ici, la membrane schématisée en gris renferme dans sa porosité certains sites de surface fonctionnalisés qui servent à retenir les polluants à extraire de l'effluent à décontaminer.

(2) Ammonium quaternaires : vaste famille de composés chimiques de formule générale NR_4^+ où N est un atome d'*azote* et R un groupement alkyle (radical résultant de l'arrachement d'un atome d'*hydrogène* à une molécule linéaire ou ramifiée *hydrocarbonée saturée*).

d'ions organiques classiques. En revanche, la sélectivité d'extraction observée pour les ions thorium vis-à-vis des ions uranyles (UO_2^{2+}) était meilleure.

La rétention des radionucléides issus des déchets en condition de stockage

Quelle que soit la **matrice** envisagée pour le **stockage** des **déchets radioactifs**, celle-ci ne peut jamais offrir une efficacité optimale pour l'ensemble des ions à immobiliser. Il existe donc toujours une petite fraction d'éléments, dits mobiles, qui va rapidement – à l'échelle des temps géologiques – être relâchée par la matrice de **conditionnement**. Une solution à ce problème consisterait à placer en périphérie de la matrice de stockage des matériaux mésoporeux fonctionnels, capables de piéger les **radionucléides** mobiles et d'éviter leur diffusion dans l'environnement. Ainsi, des phosphates de **titane**⁽³⁾ mésoporeux, élaborés par les techniques décrites dans l'encadré, ont été choisis comme **adsorbants** des actinides, tels que le **plutonium IV** (Pu^{4+}) ou le **neptunium V** (Np^{5+}). Actuellement, des silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements organiques auto-organisés sont proposées pour l'**adsorption** sélective d'une grande variété de radionucléides (actinides, **lanthanides**, césium (Cs), iode (I)...) .

La décontamination des effluents radioactifs

Lorsqu'un fluide doit être **décontaminé** afin de réduire sa radiotoxicité, la solution la plus intuitive consiste à remplacer les ions concernés par d'autres moins gênants – c'est le concept d'échange ionique – ou d'éliminer les ions gênants par **précipitation** ou par adsorption spécifique. Les solides poreux ont déjà fait leurs preuves pour les approches par échange ionique et par adsorption. Parfois, la composition chimique du matériau mésoporeux lui confère des propriétés d'extraction intrinsèques ne nécessitant, par conséquent, aucune fonctionnalisation. En revanche, dans d'autres cas, il est essentiel d'ajouter à sa surface des échangeurs minéraux ou des **complexants** organiques, spécifiques des éléments à extraire. Cette approche suppose, certes, de trouver des échangeurs ou des complexants adéquats, mais aussi d'optimiser le choix du support afin d'assurer une séparation efficace en milieu hostile.

Ces supports sont, soit des poudres mésoporeuses de **granulométrie** telle qu'elles puissent être utilisées en colonnes, soit des membranes mésoporeuses.

Ainsi, différents **silicates** mésoporeux de **zirconium** (Zr), d'étain (Sn) ou encore de cérium (Ce) ont-ils été testés directement en tant que matériaux d'extraction de plusieurs radionucléides tels que le **molybdène** (Mo), le césium (Cs), le **strontium** (Sr), le thallium (Tl)... Par ailleurs, des verres poreux de type Vycor® – qui sont des silices mésoporeuses non organisées, obtenues par fusion, **démixion**⁽⁴⁾ contrôlée et dissolution – ont été post-fonctionnalisés par des hexacyanoferrates de **nickel** ($\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) et employés comme échangeurs pour l'extraction sélective du césium.

Un large éventail d'applications futures

L'émergence depuis deux décennies de matériaux mésoporeux et/ou **nanostрукurés** a donc déjà eu quelques retombées positives en chimie séparative. Elle ouvre cependant un champ d'investigation beaucoup plus vaste pour l'ensemble des matériaux utilisés dans le domaine nucléaire. Au-delà de la chimie séparative, le conditionnement des déchets mais aussi le développement de nouveaux combustibles et l'étude des matériaux soumis à un rayonnement intense pourraient bénéficier des avancées des solides mésoporeux.

Des matériaux mésoporeux pour séparer les éléments radioactifs

L'ensemble des exemples existants de séparation d'éléments **radioactifs** par des matériaux mésoporeux fonctionnels repose sur des matrices oxydes. Toutefois, ces oxydes présentent une stabilité thermique, chimique et mécanique restreinte dans les conditions d'emploi du nucléaire (acidité forte, grande force ionique⁽⁵⁾, **irradiation**...). Pour pallier ces limitations, il faudrait être en mesure de mettre en œuvre d'autres matrices, à base de **carbone**, de **carbures** ou de **nitrides**, par exemple. Depuis peu, en effet, il est possible d'obtenir du carbone mésoporeux par une réplique de silice mésoporeuse, et des carbures et nitrides de **métaux de transition** par carburation ou nitruration d'oxydes mésoporeux. De nouvelles voies de fonctionnalisation de ces matrices innovantes sont à l'étude, et laissent envisager leur utilisation pour l'extraction des radionucléides dans une gamme très large de **pH**, de température et/ou de **solvants**.

Par ailleurs, quel que soit le choix du couple matrice/extractant, l'efficacité et la cinétique de la séparation ionique effectuée avec ces matériaux vont dépendre des propriétés de transport des ions au sein de la porosité du système. Une bonne connaissance et une **modélisation** de la physique de ce transport en fonction des propriétés physicochimiques du support – c'est-à-dire la densité et la répartition de ses charges de surface, son caractère **hydrophile-hydrophobe**, la concentration en sites actifs, la taille et la tortuosité



Chromatographe gazeux couplé à un **spectromètre de masse** (GC-MS) pour le suivi des synthèses des greffons organiques fonctionnels.

P. Stroppal/CEA

(3) Phosphates de titane : composés de formules chimiques ATiP_2O_7 [A = sodium (Na), potassium (K), rubidium (Rb)], $\text{A}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ [A = K, Rb], $\text{BaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Mg}_3\text{Ti}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$.

(4) Démixion : séparation spontanée d'un mélange homogène de liquides en plusieurs phases liquides non miscibles.

(5) Force ionique : somme des concentrations de toutes les espèces ioniques présentes dans une solution.



P. Stroppa/CEA

Fours de synthèse utilisés lors de l'étape d'élimination de l'agent structurant (voir figure de l'encadré).

des pores... – sont primordiales pour le développement de ce type de procédé d'extraction des radionucléides.

Des matrices mésoporeuses pour le conditionnement des déchets

Il est également envisageable d'utiliser les matrices mésoporeuses employées pour l'extraction des ions comme matrices de conditionnement des déchets. En effet, une fois l'opération d'adsorption des ions à éliminer effectuée, on peut imaginer fermer sélectivement la porosité des matériaux d'extraction pour confiner les radionucléides en question. Dans cette perspective, plusieurs classes de matériaux sont examinées :

- les verres Vycor®, qui sont des matériaux fabriqués industriellement à un coût raisonnable ;
- les silicates ou des **aluminosilicates** mésoporeux, synthétisés en conditions hydrothermales (en milieu aqueux à une température et une pression élevées), qui autoriseraient l'incorporation éventuelle des radionucléides volatils tels que l'iode ou le césium dès l'étape de synthèse ;
- les matériaux présentant une organisation à l'échelle **nanométrique** (nanotubes), qui pourraient incorporer une grande variété de radionucléides dans leur structure par effets de confinement⁽⁶⁾. Les **nanotubes de carbone** sont les plus connus, mais il existe aussi d'autres composés qui s'organisent selon cette géométrie (composés d'uranium, nitrure de bore...).

Cette voie est prometteuse car elle n'occasionne pas les désagréments apportés par les procédés traditionnels comme le **frittage** et la fusion, qui sont réalisés à température élevée, réhibitoire pour le conditionnement des produits volatils tels que l'iode ou le césium.

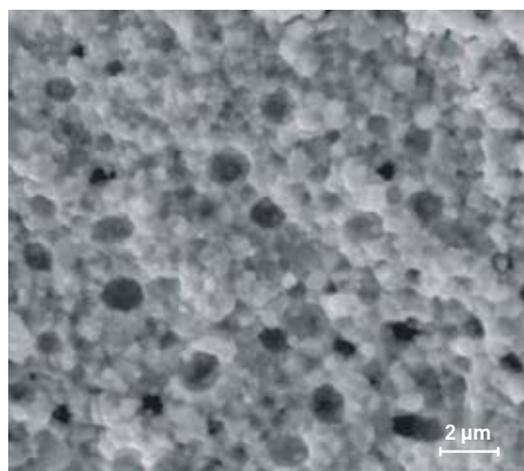
(6) Effets de confinement : effets spécifiques liés au fait que lorsque au moins une des tailles typiques d'un matériau est très petite, ses propriétés physiques sont modifiées. Par exemple, l'or massif est jaune alors que les nanoparticules d'or peuvent présenter toutes les couleurs en fonction de leur taille, entre autres.

Contrôler la porosité des combustibles

La porosité s'avère également un élément essentiel pour le comportement du combustible céramique sous irradiation, et en particulier pour le relâchement des **gaz de fission**. Les situations sont assez différentes selon le combustible et le type de réacteur considérés.

Le **combustible UO_2** (dioxyde d'uranium) des **REP** est relativement froid. Par conséquent, seule une faible fraction des gaz de fission produits est relâchée (< 1%) jusqu'à un **taux de combustion** de 30 **GW·j/tU**. Au-delà de cette valeur, une fraction plus importante des gaz (< 10%) diffuse le long des **joints de grains** de la céramique thermiquement activée et est relarguée. En périphérie des **pastilles**, dans les zones les moins chaudes et les plus irradiées, les **grains** d'oxyde initiaux se fracturent et les gaz de fission se condensent sous la forme de bulles de 0,6 **µm** de diamètre (figure 3).

Le **combustible oxyde des RNR** se distingue de celui des REP, du fait de conditions d'emploi plus sévères (température et **dose d'irradiation** plus élevées). Ces conditions



CEA

Figure 3. **Microstructure** de la zone restructurée sous l'effet de l'irradiation et du gradient thermique en périphérie de la pastille combustible UO_2 d'un REP (effet rim).

entraînent une restructuration des céramiques, conduisant à la formation d'une cavité centrale et à un relâchement de la quasi-totalité des gaz de fission (> 90 %) dans le **plenum** de l'aiguille combustible.

Le **combustible à particules** est un autre concept de combustible. Il est envisagé pour les **réacteurs à gaz à haute (RHT) et très haute température (RHTT)** fonctionnant dans un **spectre de neutrons thermiques**. Ce combustible est constitué d'une particule millimétrique de matériau fissile entourée par plusieurs couches de carbone et de composés **réfractaires** de type carbure de **silicium (SiC)** ou carbure de zirconium (ZrC); figure 4. La première couche enrobante peut être considérée comme un plenum qui assure la rétention des gaz de fission dans la porosité. Les couches suivantes ont pour fonction de fermer cette porosité. Ces exemples illustrent l'importance d'obtenir un combustible présentant une porosité contrôlée. De plus, pour les **réacteurs de quatrième génération**, les carbures d'actinides sont envisagés en tant que combustible. Dans cette perspective, il pourrait être pertinent d'étudier dès à présent comment texturer ces carbures pour les rendre mésoporeux.

Piéger les défauts des matériaux soumis à de fortes irradiations

Lorsqu'un matériau est soumis à de fortes irradiations, la taille des **défauts étendus** (amas de **défauts ponctuels**, **boucles de dislocation**) liés aux **déplacements par atome induits (dpa)** est de l'ordre du nanomètre, grandeur comparable à celle des **cristallites** dans un matériau nano-organisé. L'utilisation de matériaux nano-organisés apparaît alors comme une voie prometteuse pour canaliser ces défauts. Les interfaces agiraient tels des pièges pour les défauts, diminuant les contraintes dues aux irradiations. Une illustration de cet argument est donnée à la figure 5, où des zones de grains nanométriques irradiées ne subissent aucune **amorphisation**, contrairement aux cristallites **micrométriques**.

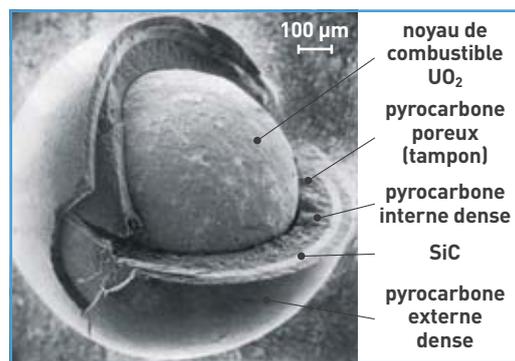
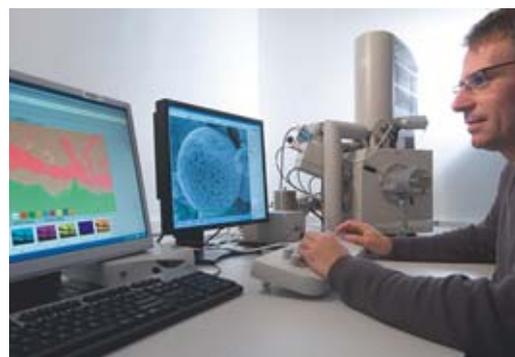


Figure 4. Fractographie d'une particule de combustible TRISO constituée d'un noyau de matière fissile UO_2 enrobé de quatre couches successives : **pyrocarbone** poreux, pyrocarbone dense, SiC et pyrocarbone dense.



Observation microstructurale et vérification de la composition par **microscopie électronique à balayage (MEB)** couplée à l'analyse chimique (**fluorescence X**).

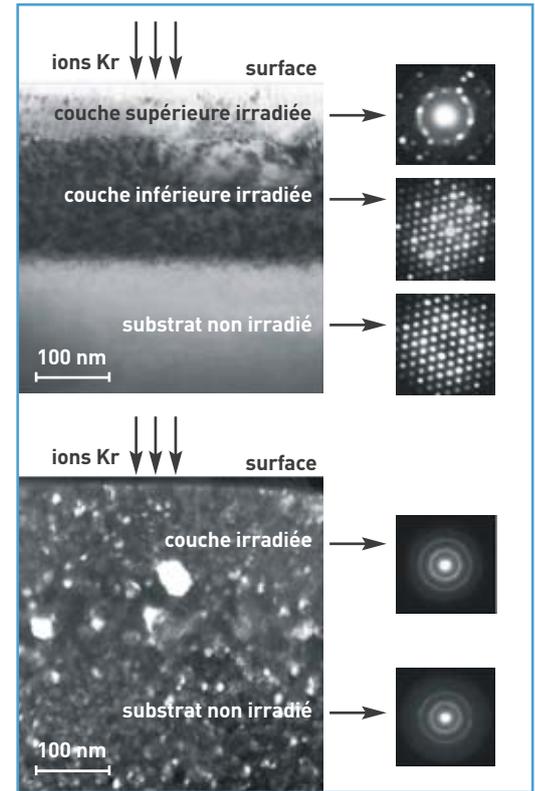


Figure 5. Images de **microscopie électronique à transmission** couplées à des clichés de **diffraction** de matériaux $MgGa_2O_4$ à grains nanométriques (en haut) et à grains micrométriques (en bas) irradiés aux ions krypton (Kr^{2+}) à 300 keV. (reproduit avec la permission de TONG D. SHEN, SHIHAI FENG, MING TANG, JAMES A. VALDEZ, YONGQIANG WANG, and KURT E. SICKAFUS « Enhanced radiation tolerance in nanocrystalline $MgGa_2O_4$ », *Applied Physics Letters* 90, 263115 (2007). © 2007 American Institute of Physics)

Étudier les interactions rayonnement-matière

En parallèle, la compréhension des interactions rayonnement-matière peut être mise à profit pour envisager des réactions radio-induites à la surface des matériaux mésoporeux ou aux interfaces développées par les matériaux méso-organisés (hybrides oxydes/**graphite** par exemple). Ils constituent alors des matériaux de choix pour l'étude des interactions aux interfaces, telle la migration d'**atomes**, et l'établissement de critères de seuil de sensibilité pour effectuer des réactions chimiques radio-induites, comme la synthèse de SiC à l'interface silice-graphite.

Les réalisations et les perspectives présentées ici n'ont pas pour ambition d'être exhaustives mais simplement de montrer que les matériaux mésoporeux ont leur place parmi la gamme des matériaux d'intérêt pour le nucléaire.

> **Xavier Deschanel, Frédéric Goettmann, Guillaume Toquer, Philippe Makowski et Agnès Grandjean**

Institut de chimie séparative de Marcoule (ICSM)
Unité mixte de recherche
CEA-CNRS-UM2-ENSCM
Laboratoire nanomatériaux et énergie
Site de Valrhône-Marcoule