





Une chimie innovante pour les défis futurs

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS

01 M. LEROY

INTRODUCTION

D2 J. AUPIAIS

INSTRUMENTATION

- O4 Science des surfaces pour le développement de matériaux pour capteurs chimiques C.-M. PRADIER, C. MÉTHIVIER, L. HAIRAULT
- Design de matériaux spécifiques pour le développement de détecteurs d'explosifs basés sur des capteurs chimiques

L. HAIRAULT, M. BOUHADID, T. CARON, F. VEIGNAL, E. PASQUINET, P. MONTMÉAT, A. RATSIMIHETY, F. GANACHAUD

- La LIBS dans I'UV sous vide pour l'analyse de matériaux nucléaires
 D. CARDONA, J. PICARD, J.-C. HUBINOIS, J.-B. SIRVEN, O. MUSSET
- **1** Structure moléculaire en chimie bioactinidique
- C. DEN AUWER, G. CREFF, C. DI GIORGIO, J. AUPIAIS, B. SIBERCHICOT, P. MOISY, C. VIDAUD, P.-L. SOLARI
- 12 Analyse de particules d'uranium par couplage ablation laser-ICPMS

F. POINTURIER, A. DONARD, O. MARIE, A.-C. POTTIN, C. PÉCHEYRAN

14 Méthode novatrice de mesure ultrasensible des isotopes du krypton B. LAVIELLE, E. GILABERT, B. THOMAS, R. REBEIX, G. CANCHEL, C. MOULIN, S. TOPIN, F. POINTURIER

MÉTHODES ET PROCÉDÉS

- 16 Apport du chauffage par micro-ondes en synthèse de matériaux D. PORTEHAULT, L. LORTAL, C. SANCHEZ, N. DUÉE, C. BOSCHER, C. AMBARD, K. VALLÉ, P. BELLEVILLE, P. BOY
- 18 Une nouvelle classe d'électrolytes pour le stockage de l'énergie électrique : les solvants eutectiques W. ZAIDI, A. BOISSET, L. TIMPERMAN, M. ANOUTI, D. LEMORDANT
- 20 Synthèse d'hétérocycles accolés fortement azotés Des molécules énergétiques aux molécules bioactives E. KOSCIUSKO-MORIZET, C. NYFFENEGGER, E. PASQUINET, F. SUZENET, G. GUILLAUMET

Y. LE PETITCORPS, L. MAILLE, E. JACQUES, C. LORRETTE, T. PIQUERO



Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

Focus N°4 Image de couverture: Simulation d'une molécule d'explosif, l'octogène (ou HMX), nitramine de formule chimique C₄H₈N₈O₈. Image de 4^{ème} de couverture: Supercalculateur pétaflopique Tera 100. Directeur de la publication: Thierry MASSARD. Coordinateur scientifique: Jean AUPIAIS. Comité scientifique: Jean AUPIAIS, Philippe BELLEVILLE, Daniel BOUCHE, Gilles BOURGÈS, Pierre BRUGUIÈRE, Francis HARDOUIN, Christophe MOULIN, Antoine OSMONT, Philippe SIMONETTI. Comité d'organisation des journées: Yves LE CHAPELAIN, Émilie DUMONTET, Isabelle JEANNIN, Karine PASQUIER, Gérard PICHON. Rédacteur en chef: Jean-Marc LABORIE. Création et réalisation: EFIL/www.efil.fr. Impression: Gibert & Clarey. Secrétariat et diffusion: Régis VIZET. CEA/DAM Institute and études du mulécies de défense (ISENDÉ)

Une chimie innovante pour les défis futurs CEA/DAM Institut supérieur des études du nucléaire de défense (ISENDé) Bruyères-le-Châtel, F-91297 Arpajon Cedex Tél.: 33 (0)1 69 26 76 98 - Fax: 33 (0)1 69 26 70 05 E-mail: chocs@cea.fr

- 24 La projection plasma appliquée à la réalisation de revêtements nanostructurés à microstructure et composition contrôlées L. BIANCHI
- 26 Agressions thermiques contrôlées sur barreau d'explosif V. LE GALLO, E. LAPEBIE, J.-L. LHOPITAULT, A. OSMONT
- 28 Cémentation du tantale sous pression réduite D. COTTON, S. FAURE, P. JACQUET, V. VIGNAL
- 30 Matériaux pour piles à combustible de type PEMFC P. BUVAT
- 32 Le radon 222 est-il un traceur pertinent pour l'étude des précurseurs sismiques ? P. RICHON, T. HÉRITIER, O. SÈBE, I. MAFFAT, T. HOLTZAPPFEL, E. LE HESRAN, O. GEBER, M. ULZIIBAT, S. DEMBEREL, M. OYUN-ERDENE, M. BILGUUN

SIMULATION NUMÉRIQUE

- 34 Modélisation moléculaire : apport à la synthèse d'explosifs, au développement de capteurs et d'électrolytes de batteries D. MATHIEU
- 36 Développement récent d'un modèle de chimie couplé à un modèle de transport atmosphérique dans CERES® NRBC-E L. PATRYL, C. DUCHENNE, P. ARMAND, L. DEGUILLAUME, N. CHAUMERLIAC, C. MOUCHEL-VALLON
- 38 Apport des calculs *ab initio* à la décorporation du plutonium B. SIBERCHICOT, J. AUPIAIS, C. DEN AUWER
- 40 Simulation par dynamique moléculaire classique de la transition graphite/diamant dans les météorites N. PINEAU, L. SOULARD, L. COLOMBET, J. CLÉROUIN, A. PELLÉ, T. CARRARD, P. GILLET
- **42 Mobilité des ions actinides en électrophorèse** O. BERNARD, P. TURQ, G.-M. ROGER, J. AUPIAIS
- 44 (N₂)₆Ne₇: un clathrate de van der Waals à haute pression T. PLISSON, G. WECK, P. LOUBEYRE
- **46 Cinétique hétérogène pour la combustion de l'aluminium** J. GLORIAN, N. CESCO, S. GALLIER, L. CATOIRE

POSTERS

ALBUM PHOTO

Brochure imprimée sur papier écogéré ISSN 2115-7057





MAURICE LEROY Professeur émérite de chimie à l'université de Strasbourg, Président de la Fédération des sciences pour la chimie, Président du Conseil scientifique du CEA – DAM

AVANT-PROPOS

es deuxièmes journées de la chimie à la DAM se sont déroulées du 25 au 27 novembre 2014 au CEA – DAM Île-de-France. Cette manifestation alternant sessions orales et posters s'est tenue pour les deux premières journées au Centre de calcul recherche et technologie (CCRT), en présence d'une centaine de participants issus du CEA, du milieu académique et des industries. La dernière journée s'est poursuivie entre chercheurs de la DAM. Cette édition était intitulée *Une chimie innovante pour les défis futurs*, avec un accent particulier mis sur l'apport du calcul intensif.

Très animées et très interactives, ces journées ont démontré l'excellent niveau et la grande diversité des thèmes relevant de la chimie, mis en œuvre au sein de la DAM pour ses programmes.

L'ouverture au monde académique et industriel a permis de montrer l'étendue des compétences des chimistes de la DAM, notamment dans le cadre des recherches duales. Cet aspect, très spécifique, est particulièrement bien illustré dans les exposés et, qu'il s'agisse de méthodes et procédés, d'instrumentation ou de simulation numérique, la recherche fondamentale au service d'applications bien définies est remarquable.

Ce numéro de *Focus* rassemble les articles issus de différentes présentations qui ont permis de montrer l'état de l'art et de réfléchir aux perspectives. L'engagement manifesté par les intervenants, souvent jeunes, est un gage de qualité pour les recherches à venir.

INTRODUCTION

Les journées de la chimie au CEA – DAM sont l'occasion de montrer à travers de nombreux sujets que la chimie est au cœur des grands programmes de la Direction des applications militaires (DAM). Cette activité, répartie sur différents centres, est pluridisciplinaire tant les objectifs à atteindre sont variés. Ils couvrent des domaines aussi variés que la chimie des matériaux, l'électrochimie, la chimie analytique, la radiochimie, la chimie théorique, la pyrochimie, la chimie organique, ainsi que des disciplines connexes comme l'hydrogéochimie ou le transport atmosphérique.

Les chimistes du CEA – DAM, très actifs, ont

«Une chimie

innovante

pour les défis

futurs»

construit au cours du temps des collaborations et des réseaux avec les mondes académique et industriel, conditions indispensables au succès des recherches demandées. Néanmoins, la construction et le maintien de ces réseaux restent limités aux seuls spécialistes des disciplines qui les ont initiés. Les journées de la chimie au

CEA – DAM sont l'occasion pour tout un chacun, y compris les collaborateurs externes, de connaître et d'élargir ses connaissances au profit des programmes de la DAM. Ils permettent de manière assez unique un échange entre disciplines de la chimie, échanges assez rares dans les autres organismes scientifiques. La pluridisciplinarité sera la clé des réussites des recherches futures. Des organismes comme le CNRS l'ont compris, en créant notamment des sections pluridisciplinaires au sein du Comité national (CoNRS).

Les premières journées furent organisées en 2011 à l'initiative du centre du Ripault pour célébrer l'Année internationale de la chimie. Nous avons décidé, pour cette deuxième édition, d'organiser les contributions par thème en couvrant les trois grands champs que sont l'instrumentation, les procédés et la simulation numérique.

Le développement instrumental est une activité omniprésente à la DAM car ses programmes, très spécifiques, nécessitent de développer des outils et instruments de mesure que les industriels ne peuvent réaliser. Par exemple, le CEA – DAM développe des capteurs sélectifs des composés explosifs, des microspectromètres de masse et des microchromatographes pour la détection *in situ* dans le cadre des activités NRBC. On citera égale-

> ment des partenariats avec le monde académique pour le développement de nouvelles classes de capteur, le développement d'un spectromètre de mesure des gaz rares à ultrahaute sensibilité capable de détecter quelques milliers d'atomes ou bien l'utilisation d'un laser femtoseconde pour tester la possibilité de détecter

des particules radioactives micrométriques.

Le thème suivant est consacré aux développements méthodologiques. C'est probablement l'activité la plus importante des chimistes du CEA – DAM, car les programmes associés sont si spécifiques qu'ils nécessitent de développer des méthodes qu'on ne trouve pas nécessairement ailleurs. Les champs couverts sont d'une diversité incroyable. L'application par exemple des microondes est envisagée pour la synthèse de matériaux dédiés aux optiques de laser, aux capteurs et aux céramiques pour des revêtements fonctionnels. L'utilisation d'une nouvelle classe de solvants verts, les liquides ioniques, pourrait avantageu-



Modélisation de l'adsorption sélective d'une molécule cible sur la surface d'un capteur chimique de gaz.

sement remplacer des électrolytes de batterie pour de meilleures performances. De nouveaux revêtements nanostructurés multi-échelle sont envisagés par projection plasma de solutions ou de suspensions. Ils ouvriraient la voie à de nouvelles performances jusqu'alors inaccessibles avec le procédé conventionnel de projection de poudres.

Enfin, l'essor des très grands calculateurs depuis ces dernières années a permis des avancées significatives dans le domaine de la chimie théorique et appliquée. La chimie dite in silico devient de plus en plus précise et permet, sans expérience – même si ces dernières sont in fine indispensables -, d'orienter les axes de recherche et d'accélérer l'obtention des résultats. La chimie computationnelle, pluridisciplinaire par essence, couvre des recherches très variées au sein de la DAM. La modélisation moléculaire permet par exemple d'orienter le choix de molécules dites «énergétiques» sans avoir recours à une expérimentation parfois lourde et coûteuse. Les liaisons chimiques et donc les réactions chimiques sont au cœur des processus de simulation. Elles deviennent de plus en plus un outil de compréhension de la réactivité chimique dans les milieux complexes comme les milieux biologiques (homme, espèces marines...). Les cinétiques des réactions chimiques représentent elles aussi un challenge numérique mais aussi un challenge sociétal. L'accès aux supercalculateurs rend maintenant possible la modélisation de ces réactions au cours du temps à des échelles mésoscopiques. Les modèles couplés chimie-transport trouvent donc tout naturellement des applications dans les études d'impact environnemental de sites industriels et permettent aux autorités une gestion plus précise du risque chimique.

Ces deuxièmes journées ont notamment été construites pour favoriser les échanges entre les différentes communautés de chimistes, qu'ils soient du CEA - DAM, du monde académique ou du monde industriel. La visite du Très Grand Centre de calcul (TGCC) a aussi été particulièrement appréciée par les participants. Comme j'ai pu le constater, ces journées furent couronnées de succès. Plusieurs initiatives de collaborations internes ont été lancées entre différents centres de la DAM. Plus important encore, plusieurs collaborations nouvelles ont été initiées avec des industriels comme Air Liquide, Herakles et d'autres industriels de la Défense. Enfin, de nouveaux liens avec les universités sont en cours de développement.

JEAN AUPIAIS

Directeur de recherches au CEA – DAM Professeur à l'Institut national des sciences et techniques nucléaires

Science des surfaces pour le développement de matériaux pour capteurs chimiques

C.- M. PRADIER - C. MÉTHIVIER / Laboratoire de réactivité des surfaces, UMR 7197 CNRS – Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, Laboratoire de recherche conventionné LRC CEA/UPMC/CNRS n° 1

L. HAIRAULT / CEA – Le Ripault, Laboratoire de recherche conventionné LRC CEA/UPMC/CNRS n° 1

Cet article présente les études menées en commun par le laboratoire de réactivité des surfaces (CNRS – Université Pierre-et-Marie-Curie) et le CEA – Le Ripault dans le cadre du LRC CEA/UPMC/CNRS n° 1. Ces études basées sur le développement et la caractérisation de nouvelles surfaces actives ont permis de progresser dans la conception et la compréhension du fonctionnement de capteurs chimiques pour la détection d'explosifs et de précurseurs de ces explosifs.

a détection de polluants ou de composés explosifs, souvent à l'état de traces dans des milieux complexes, requiert la mise au point de capteurs sensibles, très spécifiques et stables dans le temps. Déposées sur des transducteurs, les couches sensibles sont constituées de molécules capables de retenir une cible, mais aussi de subir des changements chimiques ou structuraux qui entraînent des modifications de propriétés optiques (fluorescence)



Figure 1. Schéma des particules de silice méthylées, déposées sur or et interaction avec des molécules nitroaromatiques.



Figure 2. Cycles de courbes de capture de nitroaromatiques (intensité des signaux infrarouges (vNO_2)) sur silice méthylée ou silice phénylée. La présence d'eau dégrade la sensibilité de la silice méthylée plus fortement que la silice phénylée.

ou de masse à la surface du capteur. L'optimisation de ces capteurs passe par une caractérisation des phases sensibles, à l'échelle moléculaire, après différentes durées et conditions de conservation, ainsi qu'après exposition à une cible.

Deux exemples seront décrits ci-après:

 des couches à base de silices, très sensibles aux composés nitroaromatiques, mais aussi très fortement sensibles à la présence d'eau ou de contaminants organiques;

▶ des composés de type anthracène-azaboronate dont les propriétés de fluorescence sont fortement modifiées au contact de molécules très oxydantes telles que H₂O₂.

Dans ces deux exemples, l'utilisation de techniques de caractérisation de surface, spectroscopie de photoélectrons (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) combinée avec la spectroscopie



Figure 3. À gauche : formule chimique de matériaux de type anthracène-azaboronate (ANT2) ; au milieu : spectres XPS du bore (B 1s) avant et après exposition du matériau ANT2 ; à droite : spectres XPS de l'azote (N 1s) avant et après exposition du matériau ANT2.

infrarouge (IR) *in situ*, a permis de proposer un mécanisme de fonctionnement et de vieillissement des couches sensibles.

Capteurs silices pour la détection de composés nitroaromatiques (NAC)

Des silices colloïdales sont utilisées sous la forme de couche mince présentant de la porosité pour la détection de composés nitroaromatiques représentatifs d'explosifs tels que le trinitrotoluène (TNT). Ces couches sont également sensibles à la vapeur d'eau, qui rend les conditions de stockage délicates et entraîne un vieillissement accéléré des capteurs, les couches de référence sont des silices méthylées (figure 1) [1].

Les silices ont été modifiées en surface par des groupements diphényles, pour augmenter les propriétés hydrophobes. On observe des performances plus faibles, en détection, du capteur «phényl», mais, et c'est très important, l'influence de l'eau est diminuée dans le cas d'un greffage de groupements diphényles (**figure 2**).

Matériaux polymères fluorescents pour la détection des peroxydes

Les matériaux étudiés sont de type anthracène-azaboronate (matériau ANT2), sensibles à un oxydant comme H_2O_2 et dont la détection entraîne une perte de fluorescence.

Ces capteurs subissent une transformation chimique irréversible, qu'il faut comprendre pour optimiser les propriétés de détection.

Des films minces déposés sur or par spin-coating ont été analysés par XPS du bore (B 1s) et de l'azote (N 1s), avant et après exposition à H_2O_2 . Avant exposition à H_2O_2 , l'analyse XPS confirme la composition chimique du composé déposé (voir **figure 3**), avec: ▶ un pic de bore, B 1s, à une énergie de liaison relativement faible, caractéristique d'un atome de bore riche en électrons (spectre vert), électrons provenant du doublet non liant de l'atome d'azote voisin;

▶ un pic d'azote, N 1s, à une énergie de liaison caractéristique d'un azote trivalent.

Après exposition à H_2O_2 , le spectre XPS du bore présente de forts changements avec l'apparition d'un pic à plus haute énergie que l'on attribue à un atome de bore oxydé ou dépeuplé en électrons indiquant probablement une rupture de la liaison acide-base de Lewis entre N et B.

Le signal d'azote (N 1s) voit des modifications qui montrent aussi un transfert d'électrons lié à l'exposition à H_2O_2 . L'analyse par XPS a confirmé l'existence d'une composante pour l'azote à basse énergie et permettrait d'expliquer le mécanisme de perte de fluorescence après exposition. Quand la liaison B-N est cassée en condition très oxydante, le doublet reste sur l'azote, entraînant la perte de fluorescence. L'exposition à H_2O_2 entraîne donc la rupture de la molécule d'ANT2.

En conclusion, la combinaison de mesures de détection par capteurs avec des caractérisations de surface des matériaux a permis d'expliquer les mécanismes d'activité et de vieillissement de plusieurs capteurs.

Références

[1] D. MERCIER, F. PEREIRA, C. MÉTHIVIER, P. MONTMÉAT, L. HAIRAULT, C.-M. PRADIER, "Elaboration, activity and stability of silica-based nitroaromatic sensors", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, p. 12911-12919 (2013).

Design de matériaux spécifiques pour le développement de détecteurs d'explosifs basés sur des capteurs chimiques

L. HAIRAULT - M. BOUHADID - T. CARON - F. VEIGNAL - E. PASQUINET - P. MONTMÉAT / CEA – Le Ripault A. RATSIMIHETY - F. GANACHAUD / École nationale supérieure de chimie de Montpellier

La détection d'explosifs pour la lutte antiterroriste est une problématique capitale à l'heure actuelle. De nouveaux systèmes de détection basés sur les capteurs chimiques exploitant des matériaux fluorescents sont en développement. Le CEA – Le Ripault a étudié des capteurs fluorescents spécifiques aux composés nitroaromatiques comme le trinitrotoluène. Nous avons cherché à trouver le meilleur compromis de performances entre sensibilité, stabilité, sélectivité et réversibilité de la réponse. Ainsi, trois matériaux fluorescents ont été sélectionnés et testés dans différentes conditions. Le matériau présentant le meilleur compromis de performances est une molécule organique conjuguée présentant des fonctions imines.

a lutte antiterroriste est une priorité et, dans ce domaine, disposer de moyens de détection d'explosifs est important. Pour ce faire, le CEA – Le Ripault développe depuis guelgues années des détecteurs d'explosifs basés sur les capteurs chimiques de gaz. Ces dispositifs possèdent l'avantage d'être facilement miniaturisables et industrialisables à bas coût. Leur principe est basé sur l'adsorption de molécules gazeuses présentes dans l'atmosphère par un matériau sensible dont les propriétés physicochimiques (masse, résistivité, fluorescence, etc.) se trouvent de ce fait modifiées et converties en un signal électrique mesurable [1,2]. Trois matériaux sensibles fluorescents ont été étudiés pour déterminer leurs performances et les mécanismes de détection associés afin de dégager le plus pertinent pour la détection de composés nitroaromatiques [3].

Présentation des capteurs chimiques fluorescents

Un capteur chimique fluorescent est un capteur constitué d'une lame de verre sur laquelle est déposé en couche mince un matériau fluorescent. La **figure 1** montre un exemple de ce type de capteur exposé sous lampe UV. La détection d'explosif est possible si les niveaux électroniques de l'explosif et du matériau fluorescent permettent un transfert électronique. Ainsi, les électrons mis en jeu lors du processus de fluorescence peuvent être transférés vers les niveaux électroniques vacants de l'explosif et ainsi inhiber le processus de fluorescence. On parle alors d'extinction de la fluorescence. C'est ce qui se produit lorsque les matériaux fluorescents sont en contact avec des vapeurs de composés nitroaromatiques. L'avantage de cette technologie repose sur la sélectivité du



Figure 1. Capteurs fluorescents exposés sous lampe UV.



Figure 2. Rendements relatifs de détection du 2,4-dinitrotoluène (DNT) par trois matériaux sensibles fluorescents sélectionnés.

capteur, l'inconvénient réside dans l'irréversibilité du processus et dans le vieillissement de ce type de matériau. Trois matériaux fluorescents ont ainsi pu être testés : un motif conjugué avec des fonctions imines, un polymère greffé avec des motifs fluorescents et un polymère de référence développé par Yang et al. [4], le polypentiptycène.

Comparaison des performances des trois capteurs

Pour comparer les performances de ces trois matériaux, des tests de sensibilité au 2,4-dinitrotoluène (DNT) ont été réalisés. Le DNT est une impureté que l'on retrouve dans le trinitrotoluène (TNT) et qui présente une pression de vapeur plus importante, ce qui facilite sa détection en mode vapeur. Ces tests ont été complétés par une étude de la réversibilité, de la sélectivité et de la reproductibilité des capteurs associés.

La **figure 2** montre les résultats obtenus lors des essais de reproductibilité avec les trois matériaux. Plusieurs expositions de 10 minutes à 25 ppbv de DNT ont été réalisées. Le meilleur compromis est obtenu avec le matériau conjugué présentant les motifs imines dans la mesure où sa réversibilité est très intéressante, ce qui permet d'envisager son utilisation sur des durées importantes. Les tests de sélectivité ont également montré un très bon comportement de ce matériau.

Conclusion

Cette étude montre qu'il est possible d'optimiser les performances de capteurs sensibles aux vapeurs d'explosifs en travaillant sur le design des matériaux sensibles utilisés. Un matériau a été retenu car il présente un bon compromis de performances entre sensibilité, réversibilité et sélectivité. La conception de nouveaux matériaux sensibles doit se poursuivre pour développer des matériaux spécifiques à d'autres cibles telles que les explosifs de type peroxyde.

Références

[1] P. MONTMÉAT, S. MADONIA, E. PASQUINET, L. HAIRAULT, C. P. GROS, J.-M. BARBE, R. GUILARD, "Metalloporphyrins as sensing material for quartz-crystal microbalance nitroaromatics sensors", *Sensors Journal IEEE*, 5, p. 610-615 (2005).

[2] E. PASQUINET, C. BOUVIER, F. THERY-MERLAND, L. HAIRAULT, B. LEBRET, C. MÉTHIVIER, C.-M. PRADIER, "Synthesis and adsorption on gold surfaces of a functionalized thiol: elaboration and test of a new nitroaromatic gas sensor", *Journal of Colloid and Interface Science*, 272, p. 21-27 (2004).

 M. BOUHADID, T. CARON, F. VEIGNAL, E. PASQUINET,
 A. RATSIMIHETY, F. GANACHAUD, P. MONTMÉAT, "Ability of various materials to detect explosive vapors by fluorescent technologies: A comparative study", *Talanta*, 100, p. 254-261 (2012).

[4] J.-S. YANG, T. M. SWAGER, "Fluorescent porous polymer films as TNT chemosensors: Electronic and structural effects", *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, p. 11864-11873 (1998).

La LIBS dans l'UV sous vide pour l'analyse de matériaux nucléaires

D. CARDONA - J. PICARD - J.-C. HUBINOIS / CEA – Valduc

J.-B. SIRVEN / CEA – Saclay

0. MUSSET / Laboratoire interdisciplinaire Carnot, UMR 5209 CNRS – Université de Bourgogne, Dijon

Un montage LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) dans l'UV sous vide a été développé pour l'analyse quantitative de matériaux nucléaires métalliques solides en adoptant la démarche suivante. En premier lieu, les matériaux simulant les matériaux nucléaires du point de vue de l'ablation laser et les analyses d'intérêt sont identifiés. En second lieu, les raies d'émission pertinentes des éléments sont sélectionnées. Puis les conditions expérimentales sont optimisées pour l'analyse. Les performances analytiques de la LIBS sont alors déterminées *via* l'analyse d'éléments d'intérêt dans plusieurs matériaux de référence certifiés. Une étude sur le transfert d'étalonnage d'une matrice à une autre est ensuite proposée. Ce développement analytique pourra être appliqué aux matrices nucléaires.

Pour le contrôle qualité d'échantillons d'actinides solides, des analyses chimiques sont pratiquées dans un autre laboratoire. Pour optimiser la productivité, un précontrôle rapide au plus près des lignes de production par LIBS est envisagé. Cette technique multi-élémentaire est directe, rapide et nécessite peu de préparation d'échantillon. Un plasma est créé par ablation laser à la surface du matériau, la lumière émise est analysée par spectroscopie optique, permettant de déterminer qualitativement et/ou quantitativement la composition de l'échantillon (**figure 1**).

Le spectre obtenu dans le domaine allant de l'UV au visible pour les matériaux nucléaires est très riche en raies d'émission, ce qui engendre des interférences spectrales et un fond intense. Pour éviter ces perturbations analytiques, les mesures peuvent être réalisées dans le domaine des rayonnements UV sous vide (VUV, $\lambda < 200$ nm), où la densité de raies des matériaux nucléaires est *a priori* moins importante.

L'objectif de l'étude est donc de développer la LIBS dans le domaine VUV afin de quantifier pour la première fois des éléments majeurs et mineurs à des concentrations comprises entre 500 et 5 000 ppm dans l'uranium et le plutonium avec une incertitude inférieure à 3 % **[1]**.

L'étude a débuté avec des matériaux de substitution non radioactifs pour des raisons de protection du personnel et de facilité de mise en œuvre. La LIBS reposant sur l'interaction laser-matière, et en faisant l'hypothèse que l'influence de la température du plasma sur les variations du signal analytique est négligeable comparée à celle de la masse ablatée, il a été décidé de sélectionner des matériaux de substitution ayant un comportement physique similaire à celui des matériaux nucléaires du point de vue de l'ablation laser. Cela a donc été étudié au travers d'une caractérisation complète de l'ablation laser d'un échantillon de cuivre dans l'air à pression atmosphérique puis dans le vide.

Le régime d'éclairement compris entre 5 et 40 GW. cm⁻² est le plus favorable pour un contrôle de l'interaction laser-matière par l'utilisateur. Dans cette gamme, l'ablation est totalement pilotée par les caractéristiques du faisceau laser à la surface du matériau. L'efficacité d'ablation a été déterminée dans ce régime pour huit alliages métalliques. Un modèle opérationnel empirique de prédiction de l'efficacité d'ablation des métaux a pu être construit sur la base de propriétés physiques et optiques des matériaux étudiés. Avec



Figure 1. Schéma du montage expérimental LIBS dans l'UV sous vide (pour plus de détails sur le montage, voir la référence [1]).



Figure 2. Spectres superposés d'un étalon certifié titane (spectre noir) et de sept matériaux purs (spectres de couleur) dans une zone de longueurs d'onde appartenant au domaine UV sous vide (VUV).

ce modèle, les efficacités d'ablation de l'uranium et du plutonium ont été estimées ainsi que celles de leurs matériaux de substitution (titane et acier inoxydable respectivement).

Le titane et l'acier, auxquels sont ajoutés le cuivre et l'aluminium, ont ensuite été utilisés pour le développement analytique. Quatre éléments d'intérêt analytique ont été sélectionnés pour cette étude: le fer, le vanadium, le nickel et le manganèse. Des étalons certifiés de chaque matrice contenant ces éléments ont été analysés.

Tout d'abord, les raies d'émission d'intérêt pour l'analyse quantitative ont été définies (**figure 2**). L'étude des interférences spectrales entre les différents éléments et celle des sources de bruit possibles ont permis d'affiner la sélection de ces raies. Ainsi, une raie pour chaque élément d'intérêt a été identifiée. Après optimisation des conditions expérimentales, deux méthodes d'étalonnage, soit direct, soit utilisant un étalon interne sous la forme d'une raie de la matrice, ont permis de déterminer les performances analytiques du montage expérimental. Ce travail a montré une nette amélioration de la qualité des droites d'étalonnage et des limites de détection (LD) par étalonnage interne, confirmant ainsi que la masse ablatée est le principal facteur de correction des variations de signal analytique pour une matrice donnée. Les LD du fer, du nickel et du vanadium dans les matrices cuivre et titane sont de quelques centaines de ppm, l'incertitude est inférieure à 3 % pour l'élément nickel dans les matrices titane et cuivre, et pour l'élément manganèse dans la matrice titane. Elle varie de 4 % à 8 % pour le fer dans trois matrices (Ti, Cu, Al) et pour le vanadium dans la matrice titane.

L'étape suivante consistera à poursuivre le développement analytique et à identifier les raies d'émission d'intérêt pour les matériaux nucléaires afin de déterminer les performances de cette technique pour l'analyse de ces derniers. Les données ainsi obtenues pourront servir à l'étude du transfert d'étalonnage ou de solutions alternatives.

Références

[1] J. PICARD, "Développement de la LIBS pour l'analyse en ligne de produits uranifères et plutonifères solides", Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne (2015).

Structure moléculaire en chimie bioactinidique

C. DEN AUWER - G. CREFF - C. DI GIORGIO / Institut de chimie de Nice, UMR 7272 CNRS – Université Nice-Sophia Antipolis J. AUPIAIS - B. SIBERCHICOT / CEA – DAM Île-de-France

P.-L. SOLARI / Synchrotron SOLEIL, CEA – CNRS, Gif-sur-Yvette

En cas de contamination nucléaire humaine (accidentelle ou d'origine terroriste), notamment par les éléments lourds radioactifs, la pharmacopée disponible pour la décorporation est limitée et peu spécifique. Ainsi, le seul décorporant recommandé explicitement dans le cas d'une contamination par le plutonium est un ligand hydrosoluble, le diéthylènetriamino-pentaacétate (DTPA). Mais sa vectorisation (transport vers une cible) et sa biodisponibilité au niveau des organes cibles de ces éléments (os, foie, reins) sont peu maîtrisées, nécessitant une approche à l'échelle moléculaire.

impact des radionucléides et en particulier des actinides sur l'environnement, le biotope et l'homme doit être non seulement contrôlé mais également mieux compris, qu'ils soient d'origine anthropique (accidents du nucléaire, terrorisme, etc.) ou d'origine naturelle (exploitation minière). Dans l'éventualité d'un scénario de contamination étendue, il s'agira in fine d'élaborer des mécanismes de blocage, voire de décorporation, notamment chez l'homme [1].

Bien que les effets de contamination à l'échelle physiologique soient relativement bien décrits, la biochimie des actinides est documentée de façon totalement lacunaire. La démarche repose alors sur une approche transverse impliquant les sciences biologiques, chimiques, radiochimiques et la spectroscopie. Le seul décorporant recommandé explicitement dans le cas d'une contamination par le plutonium tétravalent Pu(IV) est un ligand polyaminocarboxylate hydrosoluble, le diéthylènetriamino-pentaacétate (DTPA) [2]. Mais le DTPA est un complexant peu spécifique du plutonium (notamment vis-à-vis du fer et du calcium) et peu assimilable. Sur l'ensemble des éléments actinides potentiellement impliqués dans une contamination humaine accidentelle, la pharmacopée disponible reste donc restreinte et extrêmement dépendante de la forme chimique de l'élément, c'est-à-dire de sa spéciation in vivo. De plus, la vectorisation de ces ligands et leur biodisponi-



Figure 1. Distances An-O et An-N (An = Th(IV), Np(IV) et Pu(IV)) déterminées par EXAFS pour les complexes limites en solution en milieu perchlorique.

bilité au niveau d'un organe cible donné sont un enjeu majeur encore peu maîtrisé.

Ainsi définis, les questionnements de la chimie bioactinidique nous imposent de combiner les méthodes de la biochimie structurale, de la chimie bio-inorganique et de la physicochimie. Parmi les spectroscopies utilisées, la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est une technique

P. MOISY - C. VIDAUD / CEA – Marcoule

au centre de la stratégie adoptée, car elle permet de préciser l'arrangement local atomique autour d'un cation donné, ici l'actinide. Elle nécessite le recours aux grands instruments (synchrotron), et en particulier à des lignes dédiées à l'étude des composés radioactifs, comme la ligne MARS de SOLEIL.

L'exemple du DTPA

Les stratégies actuelles utilisées dans ce cadre ont une efficacité relative puisqu'elles emploient des approches moléculaires ou, au mieux, des formulations sommaires. Le DTPA fait partie de la famille des polyaminocarboxylates dont les 8 fonctions chélatantes sont les 5 oxygènes des carboxylates et les 3 azotes des amines tertiaires. La particularité de ce ligand est de lier le cation aux oxygènes des carboxylates (donc à pH supérieur à 3 ou 4), les amines tertiaires venant compléter la sphère de coordination du cation. Les mesures réalisées en solution par la technique EXAFS sur le système Th, Np et Pu/DTPA suggèrent la même formation d'un complexe liant un actinide (An) et le ligand. La **figure 1** indique que

les distances An-O diminuent lorsque le numéro atomique du cation augmente. En revanche, les distances An-N tendent à augmenter, bien que cette constatation soit à prendre avec prudence si l'on considère les incertitudes associées relativement élevées.

Ces distances sont à comparer aux valeurs calculées par dynamique moléculaire quantique (code ABINIT avec T = 298 K et P = 1 atm). L'effet observé sur les distances est restitué par le calcul où l'on observe une diminution de la longueur de liaison An-O avec le numéro atomique croissant jusqu'au Pu, puis une augmentation au-delà. Il est plus difficile d'observer une modification des distances An-N qui, aux incertitudes près, semblent constantes. Dans tous les cas, il est nécessaire de prendre en compte la corrélation des électrons 5*f* pour obtenir des résultats pertinents. Par ailleurs, dans le cas du complexe formé avec le plutonium, il a été montré que la prise en compte d'une sphère de solvatation modifie légèrement les distances, qui sont alors en bon accord avec les mesures: $d_{Pu-O} = 2,301 \text{ Å, } d_{Pu-N} = 2,724 \text{ Å, } d_{Pu-C} = 5 \text{ carbones à}$ 3,25 Å et 9 à 3,52 Å.

Conclusion

Les stratégies actuelles utilisées dans le cadre de la décorporation humaine ont une efficacité relative puisqu'elles emploient des approches moléculaires ou, au mieux, des formulations sommaires même si elles sont constituées par les meilleurs ligands d'actinides développés à ce jour.

L'approche de chimie bioactinidique développée ici nous impose alors de combiner les méthodes de la biochimie structurale, de la chimie bio-inorganique et de la physicochimie afin de mieux décrire la spéciation moléculaire des espèces mises en jeu. La complémentarité entre les mesures spectroscopiques et les calculs *ab initio* devient alors primordiale.

Références

[1] A. V. GORDEN, J. XU, K. N. RAYMOND, P. D. DURBIN, "Rational design of sequestering agents for plutonium and other actinides", *Chem. Rev.*, **103**, p. 4207 (2003).

[2] P. FRITSCH, A. L. SÉRANDOUR, O. GRÉMY, G. PHAN, N. TSAPIS, E. FATTAL, H. BENECH, J. R. DEVERRE, J. L. PONCY, "Structure of a single model to describe plutonium and americium decorporation by DTPA treatments", *Health Phys.*, **99**, p. 553 (2010).

INSTRUMENTATION

Analyse de particules d'uranium par couplage ablation laser-ICPMS

F. POINTURIER - A. DONARD - O. MARIE - A.-C. POTTIN / CEA – DAM Île-de-France

C. PÉCHEYRAN / Laboratoire de chimie analytique, bio-inorganique et environnement, UMR 5254 CNRS – Université de Pau et des pays de l'Adour

Cet article présente deux méthodes d'analyse de traces novatrices basées sur le couplage ablation laser-ICPMS: détermination de la distribution relative des teneurs en lanthanides présents à l'état de traces dans un grain de concentré minier d'uranium et mesure de la composition isotopique de l'uranium dans des particules submicrométriques analysées individuellement. Grâce à la sensibilité de l'ensemble analytique mis au point, des limites de détection de quelques dizaines d'attogrammes (10⁻¹⁸ g), jusqu'à présent jamais atteintes avec cette technique, ont été obtenues pour les lanthanides et les isotopes mineurs de l'uranium.

a mise en œuvre des programmes de lutte contre la prolifération nucléaire et de criminalistique nucléaire (nuclear forensics) impose le développement de méthodes d'analyse performantes permettant de déterminer l'usage potentiel et l'origine (aire géographique, procédé, etc.) des matériaux analysés. La technique ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) présente un intérêt considérable pour ces programmes, puisqu'elle permet de mesurer des compositions élémentaires et/ou isotopiques, en particulier à l'échelle des ultra-traces. Toutefois, dans sa configuration classique, cette technique ne permet d'analyser que des solutions contenant très peu de solides dissous. La plupart des échantillons analysés (sols, végétaux, etc.) sont donc mis en solution et purifiés à l'aide de différentes techniques, comme la chromatographie sur colonnes. Cependant, la mesure directe d'échantillons solides est possible en couplant l'ICPMS à un dispositif d'ablation laser (LA). L'interaction du faisceau laser avec le solide éjecte de très faibles quantités de matière, sous la forme de fragments de dimensions nanométriques, qui sont entraînés par un flux gazeux vers le plasma de l'ICPMS, à l'intérieur duquel ils sont atomisés et ionisés. Le couplage ablation laser-ICPMS présente de nombreux avantages: rapidité d'analyse, peu ou pas de préparation des échantillons, pas d'effluents, résolution spatiale de quelques micromètres et sensibilité analytique élevée.

Le développement et la validation de deux méthodes d'analyse novatrices sont présentés ci-après, mettant à profit les avantages de l'association de deux instruments à l'état de l'art: un système d'ablation comprenant un laser femtoseconde émettant dans l'UV et un ICPMS à double focalisation de très haute sensibilité.

Mesure des lanthanides dans de très faibles quantités de concentré minier d'uranium (CMU)

Plusieurs cas de trafics illicites de CMU ont été recensés ces dernières années. L'un des indicateurs pertinents pour identifier l'origine géographique du



Figure 1. Comparaison des résultats obtenus par le couplage LA-ICPMS et avec les méthodes d'analyse globales classiques réalisées par différents organismes pour le CMU «Olympic Dam» (Australie).



Figure 2. Exemple de résultats de mesures de composition isotopique de particules d'uranium réalisées par LA-ICPMS (losanges rouges) à partir d'un échantillon de l'AIEA. Les résultats sont en bon accord avec la méthode de référence (TIMS, losanges bleus).

matériau saisi est la distribution relative des teneurs en lanthanides, qui dépend du type géologique de gisement. Les méthodes d'analyse globales habituellement utilisées nécessitent une quantité pondérable du matériau, de l'ordre du gramme, car les teneurs en lanthanides sont extrêmement faibles (quelques ng à quelques µg de lanthanide par gramme de CMU). Ces méthodes sont inopérantes si la masse saisie est très faible ou bien si le composé résulte d'un mélange de plusieurs CMU. La méthode d'analyse développée, qui utilise le couplage ablation laser-ICPMS ne nécessite que quelques centaines de ng de CMU, soit l'équivalent d'un grain de 100 µm de diamètre. L'obtention de la sensibilité requise pour détecter les lanthanides a nécessité plusieurs modifications instrumentales et une optimisation poussée de tous les paramètres analytiques. L'utilisation d'un laser femtoseconde émettant dans l'UV limite fortement le phénomène de fractionnement élémentaire à l'origine de biais importants sur les mesures de concentration. Des limites de détection de quelques dizaines d'attogrammes (1 ag = 10⁻¹⁸ g) pour chaque lanthanide ont été atteintes. Des résultats cohérents avec ceux des méthodes globales pour la mesure d'un CMU ont également été obtenus, en utilisant près d'un million de fois moins d'uranium (figure 1).

Mesure de la composition isotopique de particules d'uranium

Le couplage ultraperformant utilisé lors de ce travail a été appliqué à la mesure de la composition isotopique de particules d'uranium prélevées dans des installations nucléaires par des inspecteurs de l'AIEA [1]. Les signaux obtenus étant peu intenses et extrêmement irréguliers en raison de l'arrivée aléatoire des fragments d'ablation dans le plasma, une méthode spécifique de traitement des résultats bruts a été développée. Les abondances en isotopes mineurs (²³⁴U et ²³⁶U) dans des particules submicrométriques ont été, pour la première fois, déterminées par couplage LA-ICPMS (**figure 2**), avec des limites de détection également de quelques dizaines d'ag.

Conclusion

Grâce à la combinaison d'un nouveau système d'ablation laser et d'un ICPMS de très haute sensibilité, des limites de détection de l'ordre de quelques dizaines d'ag ont été atteintes, aussi bien pour les lanthanides que pour les isotopes mineurs de l'uranium. Cela a permis de déterminer les teneurs relatives en lanthanides dans un grain d'uranium et les abondances de tous les isotopes de l'uranium dans des particules submicrométriques. Cela confirme le potentiel considérable du couplage pour les mesures directes appliquées à la non-prolifération et la criminalistique nucléaire.

Références

[1] A. HUBERT, F. CLAVERIE, C. PÉCHEYRAN, F. POINTURIER, "Measurement of the isotopic composition of uranium micrometer-size particles by femtosecond laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, **93**, p. 52-60 (2014).

Méthode novatrice de mesure ultrasensible des isotopes du krypton

B. LAVIELLE - E. GILABERT - B. THOMAS - R. REBEIX - G. CANCHEL / Centre d'études nucléaires de Bordeaux-Gradignan (CENBG), UMR 5797 CNRS – Université de Bordeaux

C. MOULIN - S. TOPIN - F. POINTURIER / CEA – DAM Île-de-France

Les isotopes radioactifs de longue période ⁸¹Kr (2,29 10⁵ ans) produits dans l'atmosphère par le rayonnement cosmique et le ⁸⁵Kr (10,77 ans), principalement issu de la fission du combustible nucléaire, sont considérés comme des chronomètres pertinents pour la datation des eaux souterraines, des glaces polaires ou pour le traçage de l'activité nucléaire civile ou militaire. Leur utilisation représente un véritable challenge technologique extrêmement difficile à relever qui nécessite le développement de lignes d'extraction et d'instruments d'une sensibilité extrême capables d'analyser seulement quelques milliers d'atomes de krypton. C'est l'objet de ce projet co-porté par le CENBG et le CEA – DAM.

e⁸¹Kr est considéré comme le meilleur chronomètre pour la datation des eaux souterraines et des glaces polaires anciennes dans la gamme d'âge allant de 50000 ans à 1 million d'années [1,2]. Le ⁸⁵Kr peut également être utilisé pour la datation des eaux souterraines récentes (< 50 ans), mais aussi comme traceur de l'activité nucléaire militaire et civile. La détection de ces deux isotopes dans les échantillons environnementaux est très complexe: d'une part en raison de leur très faible abondance dans l'atmosphère, quelques dizaines de milliers d'atomes par litre d'air et environ dix fois moins par litre d'eau; d'autre part en raison des rapports d'abondance Kr/⁸¹Kr et Kr/⁸⁵Kr qui sont respectivement de l'ordre de 10¹³ et 10¹¹. L'approche développée au CENBG vise à permettre l'analyse du ⁸¹Kr et du ⁸⁵Kr avec seulement 1 litre d'air ou 20 litres d'eau. Elle comprend trois étapes nécessitant le développement d'instruments innovants.

La première étape consiste à séparer et purifier le krypton. L'extraction des gaz de l'eau est réalisée par bullage à l'hélium. Les gaz chimiquement actifs comme N₂, CO₂, CH₄ et O₂ sont ensuite éliminés à l'aide de zéolithes et d'alumines, ainsi que par une exposition à des pièges constitués d'éponges de titane chaudes (350 °C à 750 °C). L'argon est ensuite éliminé à 99,99 % par séparation cryogénique.

La deuxième étape met en œuvre un spectromètre de masse à double focalisation conçu pour réaliser un important enrichissement isotopique en ⁸¹Kr et ⁸⁵Kr, étape préalable nécessaire avant l'analyse en ultrahaute sensibilité. Le principe consiste à implanter les ions Kr dans une cible d'aluminium placée au point de focalisation image du spectromètre. L'instrument comprend:

► une source d'ions par impact d'électrons spécialement développée pour cette application et capable



Figure 1. L'instrument FAKIR pour l'analyse isotopique du krypton en ultra-haute sensibilité (limite de détection 800 atomes de krypton).



Figure 2. Mesure de Kr dans la météorite de fer Old Woman (échantillon de 30 mg): a) Spectre Kr analysé par temps de vol; b) Zoom sur l'isotope ⁸¹Kr, avec détection de 2 500 atomes produits par l'irradiation par le rayonnement cosmique de la météorite dans l'espace.

de fonctionner à 7 kV dans des conditions de pression élevée (quelques 10^{-6} mb) du fait des volumes de Kr à traiter (10^{16} à 10^{17} atomes). Afin d'augmenter le rendement d'ionisation, une pompe turbo-moléculaire permet le recyclage du gaz non utilisé en l'injectant en permanence au cœur même de la source;

▶ deux doublets de quadripôles pour focaliser et optimiser le faisceau;

▶ un secteur électrostatique couplé à un secteur magnétique pour la séparation en masse;

• une chambre pour l'implantation des ions Kr dans les cibles d'aluminium.

Les temps d'implantation durent 7 à 8 heures jusqu'à consommation de plus de 90 % du gaz introduit initialement dans l'instrument. Il est ensuite possible de récupérer sélectivement les atomes implantés, séparés dans la cible de 4 mm environ par ablation à l'aide d'un faisceau laser infrarouge (IR) en se limitant à la zone d'implantation des isotopes d'intérêt (⁸¹Kr et ⁸⁵Kr). Afin d'augmenter l'efficacité de l'enrichissement, une deuxième séquence d'implantation est réalisée dans une nouvelle cible d'aluminium.

La dernière étape, qui est la mesure des isotopes ⁸¹Kr et ⁸⁵Kr avec une ultra-haute sensibilité, est réalisée à l'aide d'un nouvel instrument baptisé FAKIR pour Facility for Analyzing Krypton Isotopic Ratios (**figure 1**).

Le krypton est ionisé par un faisceau laser UV pulsé énergétique. Un concentrateur cryogénique à 20 K permet d'accroître l'efficacité. Outre une grande sensibilité, cette méthode d'ionisation évite les interférences en masse (⁸¹Br) qui constituent une limitation majeure des sources d'ions classiques à impacts d'électrons. L'obtention d'un spectre de Kr se fait en quatre étapes:

▶ après introduction dans le spectromètre, une fraction du Kr (quelques %) est condensée dans la source sur un point froid à 20 K;

▶ le Kr piégé est ensuite relâché par chauffage à l'aide d'un laser IR;

 environ une milliseconde plus tard, un faisceau laser UV ionise une fraction du nuage d'atomes libérés par le laser IR; ▶ les ions sont ensuite accélérés et détectés à l'extrémité du tube de vol long de 90 cm, et discriminés en masse par leur temps de vol.

La fréquence des lasers étant de 10 Hz, dix spectres sont obtenus chaque seconde. Une acquisition complète se fait en 10 à 15 minutes.

Un facteur 50 à 100 en sensibilité a pu être gagné par rapport aux meilleurs spectromètres de masse conventionnels. La limite de détection de l'instrument est actuellement de l'ordre de 800 atomes, ce qui est compatible avec les concentrations totales attendues dans les échantillons d'eaux souterraines ou de glaces polaires (3000 à 5000 atomes de ⁸¹Kr). L'instrument est aujourd'hui totalement opérationnel et son fonctionnement a pu être validé par l'analyse de petits échantillons de météorites de fer [3] (figure 2).

Si les performances attendues sont aujourd'hui globalement atteintes, des améliorations sont encore nécessaires pour mener à bien l'étape d'enrichissement, la séparation des ions conduisant encore à un recouvrement un peu trop important des ions d'une masse par ceux des masses voisines (effet de traîne). Une modélisation de la source ainsi que de l'ensemble de l'instrument est en cours, afin d'optimiser l'extraction et la transmission des ions, ainsi que la séparation en masse des ions implantés.

Références

 N. THONNARD, R. D. WILLIS, M. C. WRIGHT, W. A. DAVIS,
 B. E. LEHMANN, "Resonance ionization spectroscopy and the detection of ⁸¹Kr", *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 29, p. 398-406 (1987).

B. E. LEHMANN, H. H. LOOSLI, D. RAUBER, N. THONNARD,
 R. D. WILLIS, "⁸¹Kr and ⁸⁵Kr in groundwater, Milk River aquifer, Alberta, Canada", *Appl. Geochem.*, 6, p. 419-423 (1991).

[3] B. LAVIELLE, E. GILABERT, B. THOMAS, "A new facility for the determination of cosmic-ray exposure age in small extraterrestrial samples by using ⁸¹Kr-Kr dating method", *Meteoritics & Planetary Science*, **42**, A92 (2007).

Apport du chauffage par micro-ondes en synthèse de matériaux

D. PORTEHAULT - L. LORTAL - C. SANCHEZ / Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris, UMR 7574 Collège de France – CNRS – Université Pierre-et-Marie-Curie Paris VI N. DUÉE - C. BOSCHER - C. AMBARD - K. VALLÉ - P. BELLEVILLE - P. BOY / CEA – Le Ripault

Le couplage du chauffage par micro-ondes avec le procédé sol-gel influe fortement sur les processus de formation du solide, permettant le contrôle du diamètre des particules, leur distribution de taille et leur structure cristalline. Ces effets impactent la mise en forme, les propriétés et les performances des matériaux. Les récents travaux menés sur le développement de ce procédé permettent d'envisager un gain de performance et de coût pour de nombreuses applications telles que les optiques de laser, les capteurs et les céramiques pour des revêtements fonctionnels.

e chauffage par micro-ondes s'est généralisé dans la recherche académique et l'industrie, essentiellement en synthèse organique, notamment à visée thérapeutique, et pour le frittage. Son essor récent en chimie inorganique prend incontestablement racine dans la synthèse de nanomatériaux. En effet, l'efficacité de ce mode de chauffage en volume [1], contrairement aux modes conventionnels diffusifs où la chaleur doit traverser la paroi des récipients, conduit à des temps de synthèse de l'ordre de quelques minutes et à des montées en température très rapides, de l'ordre de 100 °C/min. Ces conditions impactent les spécificités de taille et de dispersion de particules formées par précipitation [1]. Ces effets motivent ces travaux sur l'élaboration de nouveaux matériaux et nanomatériaux à l'aide de fours à micro-ondes dédiés à la synthèse. Des avancées significatives ont été obtenues dans le cadre de la synthèse de nanoparticules fonctionnelles [2,3].



Figure 1. Clichés de microscopie électronique en transmission de nanoparticules de ZrO_2 obtenues par traitement hydrothermal à 220 °C pendant 1 h d'une solution d'oxychlorure de zirconium et d'urée par chauffage (a, b) conventionnel et (c, d) micro-ondes.

Les miroirs laser diélectriques développés au CEA – DAM sont constitués de couches de haut et bas indice de réfraction à base respectivement de nanoparticules de zircone et de silice. L'homogénéité des couches est primordiale pour la mise en œuvre et les performances optiques, mécaniques et chimiques. Les nanoparticules de ZrO₂, obtenues conventionnellement dans l'eau par précipitation à 220 °C en autoclave, ont un diamètre de 5 à 20 nm (**figure 1a, b**). Les micro-ondes raccourcissent drastiquement les temps de synthèse (10 min contre 10 h en voie conventionnelle), mais fournissent aussi des conditions propices à l'amélioration de la polydispersité en provoquant une nucléation « explosive » de germes : des nucléi de particules solides, qui lors d'un chauffage rapide se forment en grande quantité de façon simultanée. Cette spécificité engendre des particules plus petites et bien calibrées à 5 nm de diamètre (figure 1c, d). L'empilement des couches optiques en est favorisé, conduisant à une augmentation sensible de l'indice optique de la couche de ZrO_{2} , passant de 1,60 à 1,69 pour les chauffages conventionnels et micro-ondes, respectivement [4].

L'intérêt des micro-ondes en synthèse de matériaux s'étend à des domaines comme la détection d'explosifs et de leurs dérivés, notamment le peroxyde d'hydrogène. Pour proposer un matériau intégrable dans un dispositif portable alliant robustesse, sensibilité, sélectivité et réponse rapide, des capteurs chimiques de gaz fluorescents totalement inorganiques sont étudiés. Des nanoparticules de EuVO₄ [2,3] synthétisées par coprécipitation dans l'eau et déposées en films voient leur fluorescence éteinte en présence de H_2O_2 , détectant quelques dixièmes de ppm de H₂O₂ en phase gaz [5]. Le chauffage micro-ondes à 150 °C pendant 15 min conduit à des particules avec moins de défauts cristallins et de surface. Cette qualité cristalline conduit à un rendement quantique doublé, une photostabilité améliorée et une sensibilité accrue avec un seuil de détection inférieur à 0,1 ppm. Le matériau présente la robustesse typique des systèmes inorganiques, conservant ses propriétés après une année de stockage [2,3] et permettant son implémentation actuelle dans des dispositifs mobiles de détection.

En conclusion, si la rapidité et l'efficacité du chauffage micro-ondes engendrent un gain énergétique et de coût de synthèse, ce procédé a aussi un impact complexe sur la structure cristalline, la nanostructure et la stabilité colloïdale des suspensions de nanoparticules inorganiques. Dans tous les systèmes étudiés, un ajustement fin du traitement micro-ondes conduit à une amélioration des performances des matériaux. Ces résultats permettent d'envisager le développement de nouveaux matériaux fonctionnels pour l'optique, la détection, les piles à combustible, les matériaux ferroélectriques et les céramiques.

Références

[1] M. BAGHBANZADEH, L. CARBONE, P. D. COZZOLI, C. O. KAPPE, "Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, p. 11312-11359 (2011).

[2] C. AMBARD, N. DUÉE, K. VALLÉ, D. PORTEHAULT, C. SANCHEZ, « Procédé de préparation d'une suspension colloïdale de nanoparticules d'un oxyde mixte de vanadium et europium, et utilisations de cette suspension», demande de dépôt de brevet 14/61067, Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (2014).

[3] N. DUÉE, C. AMBARD, F. PEREIRA, D. PORTEHAULT, B. VIANA, K. VALLÉ, D. AUTISSIER, C. SANCHEZ, "New synthesis strategies of luminescent YVO₄:Eu nanoparticles with H₂O₂ selective sensing properties", *Chem. Mater.*, **27**, p. 5198-5205 (2015).

[4] N. OUDOT, F. PEREIRA, "Use of transition-metal oxide nanoparticles as sensitive sensors for detecting or assaying vapors of target molecules", PCT Patent WO/2013/045646.

[5] A. AYOUCH, X. DIEUDONNÉ, G. VAUDEL, H. PIOMBINI, K. VALLÉ, V. GUZEV, P. BELLEVILLE, P. RUELLO, "Elasticity of an assembly of disordered nanoparticles interacting via either van der Waals-bonded or covalent-bonded coating layers", *ACS Nano*, **6**, p. 10614-10621 (2012).

Une nouvelle classe d'électrolytes pour le stockage de l'énergie électrique : les solvants eutectiques

W. ZAIDI - A. BOISSET - L. TIMPERMAN - M. ANOUTI - D. LEMORDANT / Physicochimie des matériaux et des électrolytes pour l'énergie (PCM2E, EA 6296), Université François-Rabelais de Tours, Laboratoire de recherche conventionné LRC CEA/PCM2E n° 1

De nombreux systèmes électrochimiques doivent fonctionner à des températures bien supérieures à la température ambiante et donc dans un environnement peu adapté aux électrolytes classiques aqueux ou organiques. De nouveaux électrolytes sont décrits dans cet article, pouvant être utilisés à des températures allant de 60 °C à 120 °C. Ceux-ci sont élaborés par mélange d'un composé ionique et d'un composé moléculaire conduisant, pour une composition donnée, à la formation d'un eutectique profond (DES: deep eutectic solvent). Deux applications sont décrites, l'une relative à l'utilisation des DES dans le domaine des accumulateurs et l'autre des supercondensateurs.

Synthèse des solvants à eutectique profond (DES)

Les DES sont des mélanges binaires qui ont, pour une composition précise, un point de fusion bien inférieur à celui des composés de départ, comme le système N-méthylacétamide (MAc)-nitrate de lithium (LiNO₃) dont le diagramme de phase est représenté sur la **figure 1a**. À température ordinaire, l'amide et le nitrate de sodium sont solides mais pour une fraction molaire en sel égale à 0,15, le point de fusion du mélange s'abaisse à -25 °C. Pour obtenir un mélange eutectique liquide à basse température, il est nécessaire que les composés aient de fortes interactions par liaison hydrogène ou ion-dipôles (**figure 1b**). Le DES MAc-LiNO₃ peut être utilisé comme électrolyte dans des accumulateurs ou des supercondensateurs **[1-3]**.

Figure 1. (a) : Diagramme de phase du système N-méthylacétamide (MAc)-nitrate de lithium (LiNO₃) ; la courbe en rouge correspond aux températures de transition vitreuse des mélanges T_g . (b) : Interactions intermoléculaires MAc-LiNO₃. Reproduit et adapté de la référence [1].

Utilisation potentielle des DES dans le domaine du stockage de l'énergie

La conductivité ionique des DES MAc-LiNO $_3$ et MAc-LiTFSA (bis[(trifluorométhyl)-sulfonyl]amidure de lithium) est reportée dans le **tableau 1**. Les performances augmentent nettement avec la température mais, à température ambiante, la conductivité reste suffisante pour les applications décrites.

Température	25 °C	60 °C	80 °C
MAc-LiTFSA	1,35	5,59	9,22
MAc-LiNO ₃	0,76	3,25	6,32

 Tableau 1. Conductivité (mS.cm⁻¹) des solvants eutectiques à base de N-méthylacétamide (MAc) et de sel de lithium pour x(Li) = 0,25.



Application aux batteries Li-ion

Le système MAc-LiTFSA a été choisi comme électrolyte pour construire l'accumulateur: LTO (lithium titanate, $Li_4Ti_5O_{12}$)/MAc + LiTFSA/LFP (lithium fer phosphate, LiFePO₄).

Les résultats de cyclage, reportés sur la **figure 2**, montrent que cet accumulateur présente une tension nominale de 2 V et une capacité supérieure à 100 mAh/g de matériau d'électrode. L'efficacité coulombique, qui est le rapport de la quantité d'électricité obtenue en décharge par rapport à celle introduite à la charge, est satisfaisante car elle dépasse 99 %. Si l'on prend en compte la grande stabilité thermique et chimique des DES et la robustesse des électrodes LTO et LFP, il est possible de construire des accumulateurs très sûrs à charge et décharge rapide.



Figure 2. (a) Profils de tension de charge et de décharge de l'accumulateur LTO/MAc-LiTFSA, x(Li) = 0,20/LFP et (b) Évolution en fonction du nombre de cycles des capacités de charge, de décharge et de l'efficacité coulombique à température ambiante et au régime C. Reproduit avec permission d'après [2], copyright (2013) Elsevier.

Application aux supercondensateurs

Les supercondensateurs sont des condensateurs électrolytiques utilisant la capacité de double couche qui se forme à l'interface entre une électrode et un électrolyte. Pour avoir une capacité très importante (> 1 000 F), on utilise des carbones poreux de type charbon actif (CA) dont l'aire spécifique est de plusieurs milliers de m²/g. Le système le plus utilisé est symé-





trique et comporte deux électrodes CA: CA/électrolyte aqueux ou organique/CA.

Le DES MAc-LiTFSA a été testé dans un tel dispositif. L'intensité du courant de charge du condensateur en fonction du potentiel appliqué est représentée sur le graphe de la **figure 3** pour T = 80 °C. La capacité spécifique (en F/g) d'une électrode CA peut être déduite du graphe et sa valeur est voisine de 370 F/g pour la tension maximale de 2,6 V. Elle peut être maintenue à sa valeur initiale un très grand nombre de cycles.

Conclusion

Dans cet article, il a été démontré que les eutectiques profonds (DES) sont des électrolytes très versatiles en raison des combinaisons pratiquement infinies de cations, d'anions et de composés moléculaires. Ils présentent l'avantage d'être chimiquement et thermiquement stables et peu volatils (zéro composé organique volatil), ce qui permet de stocker l'énergie électrique à plus haute température dans des accumulateurs ou des supercondensateurs.

Références

[1] A. BOISSET, S. MENNE, J. JACQUEMIN, A. BALDUCCI, M. ANOUTI, "Deep eutectic solvents based on N-methylacetamide and a lithium salt as suitable electrolytes for lithium-ion batteries", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, p. 20054-20063 (2013).

[2] S. MENNE, J. PIRES, M. ANOUTI, A. BALDUCCI, "Protic ionic liquids as electrolytes for lithium-ion batteries", *Electrochem. Com.*, **31**, p. 39-41 (2013).

[3] W. ZAIDI, A. BOISSET, J. JACQUEMIN, L. TIMPERMAN, M. ANOUTI, "Deep eutectic solvents based on N-methylacetamide and a lithium salt as electrolytes at elevated temperature for activated carbon-based supercapacitors", *J. Phys. Chem. C*, **118**, p. 4033-4042 (2014).

Synthèse d'hétérocycles accolés fortement azotés – Des molécules énergétiques aux molécules bioactives

E. KOSCIUSKO-MORIZET - C. NYFFENEGGER - E. PASQUINET / CEA – Le Ripault, Laboratoire de recherche conventionné CEA M09 F. SUZENET - G. GUILLAUMET / Institut de chimie organique et analytique (ICOA), UMR 7311 CNRS – Université d'Orléans, Laboratoire de recherche conventionné CEA M09

Dans le cadre de la recherche de nouvelles molécules énergétiques peu sensibles, des hétérocycles inédits ont été développés puis valorisés comme source de molécules biologiquement actives. Cette démarche originale a consisté à introduire spécifiquement et sélectivement, à partir d'un même squelette polyaromatique azoté, des fonctionnalités choisies afin d'obtenir des molécules soit bioactives, soit énergétiques. Les architectures tricycliques fortement azotées et condensées ainsi développées, porteuses de groupes explosophores, présentent des vitesses de détonation calculées allant jusqu'à 7500 m/s. En parallèle, des groupes fonctionnels (pharmacophores) permettant de cibler les récepteurs à la sérotonine 5-HT₇ ont été intégrés et ont permis d'obtenir des ligands de ces récepteurs présentant une affinité moyenne.

Introduction et stratégie

Depuis de nombreuses années et quelle que soit l'application, les chimistes cherchent à découvrir de nouvelles structures afin d'améliorer les produits existants. Que ce soit en matière de découverte de nouveaux matériaux avec des propriétés de plus en plus performantes ou bien dans le domaine de la santé avec des médicaments toujours plus efficaces et, de surcroît, dénués d'effets secondaires, la démarche est la même: être le plus original et le plus rapide possible pour pouvoir évaluer le potentiel d'un maximum de produits et ainsi accroître les chances d'atteindre l'objectif.

C'est dans ce contexte que des recherches ont été menées pour développer de nouvelles structures hétéroaromatiques rares et pour les fonctionnaliser avec (figure 1):

 des pharmacophores pour obtenir de nouvelles molécules bioactives plus affines, plus sélectives possédant, de surcroît, une excellente biodisponibilité;

 des groupes explosophores pour obtenir des molécules présentant des propriétés énergétiques (applications visées: propulsion, airbags, explosifs insensibles).

Grâce aux savoir-faire et expertises du Laboratoire de recherche conventionné (LRC) M09 entre le CEA

Le Ripault et l'Institut de chimie organique et



Figure 1. Obtention de nouvelles plateformes aromatiques azotées à partir de précurseurs simples et exploitation de ces plateformes pour la synthèse de composés bioactifs ou énergétiques.

analytique de l'université d'Orléans, il est apparu très rapidement que des systèmes tricycliques accolés de tailles 6-5-6 ou 6-5-5 satisferaient parfaitement les prérequis de l'une et l'autre des applications. À savoir, i) de fortes densités et enthalpies de formation ainsi qu'une bonne stabilité, ce qui leur conférerait des propriétés énergétiques intéressantes, et ii) une structure aromatique azotée communément utilisée pour le développement de principes actifs.

Ainsi, l'étude a été orientée vers deux systèmes dont la rareté, en particulier ceux présentant un



Figure 2. Méthodologies d'accès à des molécules tricycliques fortement azotées, via une séquence de formation de liaison C-N ou C-C puis de cyclisation.

système bétaïnique (ylure de triazolium), ne peut laisser indifférent quant à leur potentiel.

La stratégie adoptée réside dans la création d'un troisième cycle à partir d'une entité en contenant déjà deux. Le premier objectif de ce projet a donc été de mettre au point diverses méthodologies d'accès à des molécules bicycliques constituées de deux hétérocycles fortement azotés. Des couplages catalysés au palladium ainsi que des réactions de substitution en milieu basique ont permis la synthèse de tels composés difficilement accessibles par d'autres moyens [1] (figure 2). Dans un deuxième temps, l'utilisation de précurseurs présentant les fonctionnalités adéquates a permis d'obtenir les premières molécules tricycliques, présentant deux atomes d'azote dans le cycle central [2].

Synthèse de molécules énergétiques

La faisabilité de la cyclisation a ainsi été démontrée pour la synthèse de tricycles contenant comme motif central un cycle à 5 chaînons et 2 ou 3 atomes d'azote [3,4] (figure 3). La stratégie a été appliquée sur structures nitrées, les tricycles ainsi formés possèdent des propriétés énergétiques intéressantes, avec des vitesses de détonation calculées allant jusqu'à 7 500 m/s.

Synthèse de molécules bioactives

La présence d'une fonction méthoxy (OMe, figure 4) sur le tricycle a permis de greffer sur ces nouvelles architectures moléculaires des motifs



Figure 3. Application de la méthodologie à des molécules nitrées et fortement azotées : synthèse de tricycles énergétiques.

arylpipérazines et benzoylpipéridines. Ces pharmacophores sont bien connus pour agir sur les récepteurs à la sérotonine 5-HT₇.

Parmi les différentes structures synthétisées, une molécule en série benzoylpipéridine est active dès la concentration de $120 \ge 10^{-9} \mod/l$ (ou 120 nM) sur le récepteur 5-HT₇.



Figure 4. Greffage de motifs arylpipérazine et benzoylpipéridine sur un tricycle fortement azoté. Activité des molécules obtenues sur le récepteur de la sérotonine 5-HT₇ (1 nM = 10^{-9} mol/l).

Références

[1] E. GARNIER, J. AUDOUX, E. PASQUINET, F. SUZENET, D. POULLAIN, B. LEBRET, G. GUILLAUMET, "Easy access to 3- or 5-heteroarylamino-1,2,4-triazines by S_NAr, S_N^H and palladium-catalyzed N-heteroarylations", *J. Org. Chem.*, **69**, p. 7809 (2004).

[2] E. GARNIER, F. SUZENET, D. POULLAIN, B. LEBRET,
G. GUILLAUMET, "New polynitrogen materials based on fused 1,2,4-triazines", *Synlett.*, p. 472 (2006).

[3] C. NYFFENEGGER, E. PASQUINET, F. SUZENET, D. POULLAIN, C. JARRY, J.-M. LÉGER, G. GUILLAUMET, "An efficient route to polynitrogen-fused tricycles via a nitrene-mediated N–N bond formation under microwave irradiation", *Tetrahedron.*, 64, 9567 (2008).

[4] C. NYFFENEGGER, E. PASQUINET, F. SUZENET, D. POULLAIN, G. GUILLAUMET, "Synthesis of nitrofunctionalized polynitrogen tricycles bearing a central 1,2,3-triazolium ylide", *Synlett.*, p. 1318 (2009).

Matériau de brasage pour l'assemblage de plaques en SiC_f/SiC_m

Y. LE PETITCORPS - L. MAILLE - E. JACQUES / Laboratoire des composites thermostructuraux, UMR 5801 CNRS – Université de Bordeaux – CEA – Safran Herakles
 C. LORRETTE / CEA – Saclay
 T. PIQUERO / CEA – Le Ripault

Dans le cadre du développement des réacteurs de génération IV, une étude a été menée sur les gaines contenant le combustible. Les conditions de fonctionnement normal et accidentel ainsi que les critères d'étanchéité visés imposent la réalisation de gaines élaborées d'un seul tenant à partir de matériaux composites constitués d'une matrice de carbure de silicium renforcée par des fibres de même nature. Pour répondre à ce défi technologique, des solutions alternatives doivent être trouvées, notamment en effectuant des assemblages. La solution proposée est le brasage avec une composition du joint qui est elle-même un composite.

es gaines contenant le combustible des réacteurs de génération IV doivent répondre à des critères drastiques d'étanchéité et de fonctionnement normal et accidentel. La gaine est un matériau composite SiC_f/SiC_m, constitué d'une matrice de carbure de silicium (SiC_m) renforcée par des fibres de carbure de silicium (SiC_f). Cette gaine doit être fermée par un bouchon étanche, lui-même en un matériau composite de même nature. Le matériau de gainage du combustible envisagé doit être capable de supporter des températures d'utilisation de 1000 °C tout au long de la durée de fonctionnement de la gaine et de supporter des températures accidentelles élevées pouvant atteindre facilement 1500 °C [1]. Ces critères imposent l'élaboration de structures complexes d'un seul tenant, en choisissant de nouvelles techniques d'assemblage. Le rivetage ou le boulonnage sont exclus, car ils contribueraient à créer des défauts fragilisant le composite sans pour autant garantir l'étanchéité de l'assemblage. Le brasage semble judicieux à condition de choisir un matériau d'assemblage compatible avec les matériaux SiC_f/SiC_m et un procédé de chauffage adapté.

Sélection du matériau d'assemblage et du procédé de chauffage

Bien que le carbure de silicium soit un carbure réfractaire à liaison covalente, il réagit avec de nombreux métaux ou composés réfractaires. Pour la pérennité du système, il est nécessaire de trouver un matériau stable sur le plan thermochimique mais également thermomécanique, ce qui est très difficile à satisfaire. Les matériaux possédant un module d'Young *E* élevé, c'est-à-dire étant rigides, par rapport au carbure de silicium sont aussi ceux qui présentent un coefficient de dilatation thermique α plus faible: il s'agit des carbures (métal)-C. A contrario, les siliciures (métal)-Si présentent un coefficient de dilatation thermique α plus élevé alors que leur





Figure 1. Étude à 1 680 °C de la mouillabilité du TiSi₂ ou TiSi₂+ SiC_p sur substrat de SiC. La mouillabilité est quantifiée par l'évolution de l'angle de mouillage : un angle de mouillage faible traduit un bon étalement de la goutte.



Figure 2. Cliché d'une section d'un assemblage TiSi₂ sur composite SiC₄/SiC_m: la répartition de la brasure entre les plaques est excellente et le remplissage du joint, optimal.

rigidité *E* est plus faible. On peut résumer les caractéristiques des différents composés possibles dans le système ternaire (métal)-Si-C:

 (métal)-C sur SiC: stabilité chimique, faible adhésion attendue, α faible, E élevé, température de fusion T_f très élevée;

(métal)-Si₂ sur SiC: stabilité chimique, faible adhésion attendue, α élevé, *E* faible, T_f modérée.

La priorité étant de garantir la stabilité chimique, d'avoir une adhésion acceptable, une stabilité thermomécanique ainsi qu'une température de fusion pas trop élevée, la solution qui est proposée est de choisir un matériau d'assemblage qui soit lui-même un composite. La température de fusion modérée a conduit à choisir le disiliciure de titane TiSi₂ comme élément de matrice du joint (T_f de TiSi₂ = 1540 °C). Pour réduire le coefficient de dilatation thermique du joint et augmenter sa rigidité, il a été proposé d'associer ce disiliciure avec des particules de carbure de silicium (SiC_p). La solution retenue consiste alors à travailler avec un joint composite non réactif, composé de TiSi₂ chargé avec 10 à 30 % en volume de particules de SiC.

Lors de l'étape de brasage, le disiliciure de titane passe en phase liquide qui n'est plus en équilibre thermodynamique avec le substrat en composite SiC_f/SiC_m. Cela peut constituer un avantage, car la réaction chimique va permettre de renforcer l'adhérence; ce peut cependant être un inconvénient, car la réaction chimique risque également de dégrader le matériau composite. Le matériau d'assemblage est placé entre les deux bords à assembler par un procédé d'enduction, il est ensuite fondu dans un four à induction. Le joint, dont l'épaisseur est de l'ordre de la centaine de microns, est placé entre deux plaques de composite en carbure de silicium avant d'être fondu. Quelle que soit la teneur en particules de SiC dans le joint, l'angle de contact est inférieur à 30 degrés, ce qui démontre une très bonne mouillabilité. Le temps d'étalement de la goutte est de moins de 5 secondes, ce qui permet de limiter la durée d'interaction (figure 1). La présence de particules de SiC dans le joint présente un autre avantage lors de la fusion. En effet, le liquide constitué de Ti et Si réagit préférentiellement avec ces particules de taille micrométrique, se charge en carbone et limite ainsi la réaction chimique avec les plaques de composite.

Contrôle de la qualité de l'assemblage

L'homogénéité (épaisseur et répartition spatiale) de la brasure est contrôlée par microtomographie X pour avoir une cartographie 3D. Elle est ensuite confirmée sur des sections polies de composites. Ces observations mettent en évidence l'excellente répartition de la brasure entre les plaques et, compte tenu de sa faible viscosité, des remontées capillaires le long des parois du composite (**figure 2**).

Sur le plan mécanique, l'assemblage a été caractérisé par un essai de flexion en quatre points. Les résultats obtenus ont conduit à l'établissement de courbes distinctes (force-flèche), directement corrélées à l'homogénéité et à l'épaisseur du joint. Les joints denses n'ont pas conduit à une rupture d'éprouvette dans la brasure mais dans les plaques composites. Les joints peu denses ont conduit à une décohésion entre les deux plaques assemblées. Enfin, des calculs par éléments finis ont permis d'estimer les propriétés de rupture de la liaison joint/substrat.

Conclusion

La solution proposée pour l'assemblage de plaques de composites à matrice de carbure de silicium renforcée par des fibres de même nature, constitutives des gaines contenant le combustible, consiste à utiliser un matériau non réactif brasé par un chauffage à induction, de manière à réaliser l'assemblage sans l'application d'une pression [1]. Le choix d'un matériau composite constitué de disiliciure de titane et de 10 à 30 % en volume de particules de carbure de silicium a permis de répondre avec succès aux critères: (1) de compatibilité chimique pour garantir la stabilité physicochimique de la structure assemblée, (2) de mouillabilité pour permettre le remplissage du joint et (3) de résistance mécanique pour garantir la solidité de l'assemblage.

Références

[1] E. JACQUES, «Assemblage de composites SiC/SiC de fine épaisseur : Recherche d'une composition de joint et d'un procédé associé», Thèse de l'université Bordeaux 1 (2012).

La projection plasma appliquée à la réalisation de revêtements nanostructurés à microstructure et composition contrôlées

L. BIANCHI / CEA – Le Ripault

Le procédé de revêtement par projection plasma est très largement utilisé industriellement dans des secteurs aussi variés que l'industrie automobile ou aéronautique pour des fonctions de protection thermomécanique ou de résistance au frottement, que le domaine du médical avec des revêtements biocompatibles sur prothèses et implants, ou pour le grand public avec des revêtements durs anti-adhérents par exemple.

La possibilité nouvelle qui est donnée, par le procédé de projection plasma de solutions ou de suspensions, de réaliser des revêtements nanostructurés ouvre la voie à de nouvelles performances jusqu'alors inaccessibles avec le procédé conventionnel de projection de poudres.

Il devient en particulier possible de réaliser non seulement des revêtements nanostructurés à propriétés originales, mais également des revêtements multi-échelle pour lesquels la microstructure peut être architecturée depuis l'échelle nanométrique jusqu'à l'échelle micrométrique classiquement obtenue en projection thermique.

l est maintenant communément admis que la nanostructuration des matériaux sous forme monolithique, composite ou de revêtements pouvait conduire à des propriétés exacerbées par rapport à des microstructures plus grossières, imputables à la taille des grains, à la densité et la nature des joints de grains et/ou à l'arrangement microstructural.

Le développement récent du procédé de projection plasma de suspensions et de solutions permet la projection d'objets de taille nanométrique, voire moléculaire. Il donne accès à des revêtements à microstructure fine et complexe jusqu'alors inaccessible par la voie classique de projection de poudres micrométriques. Quelques exemples choisis sont présentés ici afin d'illustrer les potentialités du procédé, du fait de la grande variété de microstructures accessibles, à produire des revêtements à propriétés originales ou renforcées.

La projection plasma est un procédé de dépôt largement utilisé dans les domaines de l'aéronautique, de l'automobile, du médical, principalement du fait des propriétés induites par la microstructure lamellaire spécifique, de la grande variété de matériaux projetables et d'une forte productivité et robustesse industrielles [1]. L'accès à des revêtements nanostructurés est très limité pour la projection de poudres en voie sèche. Le recours à la projection de poudres nanométriques en suspension (suspension plasma spraying SPS), dont le principe est décrit par ailleurs [2], permet pour sa part de maîtriser dans une large gamme les microstructures des revêtements. Sa combinaison en co-projection avec des poudres micrométriques, telle qu'illustrée sur la **figure 1**, accroît le potentiel de contrôle microstructural des revêtements. Elle permet la réalisation de revêtements à microstructure



Figure 1. Co-projection de poudre micrométrique et de nanoparticules en suspension. (a) : schéma du procédé de projection ; (b) (cliché) : revêtement à microstructure double échelle micrométrique et nanométrique.



Figure 2. Barrière thermique colonnaire sur une aube mobile de turbine, obtenue par projection plasma de zircone yttriée en suspension. (a) : aube mobile ; (b) : barrières thermiques en coupe transverse ; (c) : barrières thermiques en vue de dessus.

multi-échelle constituée d'un arrangement d'objets micrométriques et nanométriques.

Barrières thermiques nanostructurées

Les besoins constants d'accroissement des performances des barrières thermiques s'expriment en termes de conductivité thermique et de résistance au cyclage thermique. Cela a conduit à l'avènement du procédé de mise en forme par EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) pour la production de barrières thermiques à microstructure colonnaire particulièrement performantes. Ce procédé se heurte toutefois à un coût d'exploitation élevé et reste perfectible du point de vue de la conductivité thermique. Une alternative est accessible avec le procédé de projection SPS, qui consiste à générer des microstructures colonnaires, comparables à celles obtenues par EB-PVD mais incluant en plus une nanoporosité qui leur confère des performances thermiques accrues (figure 2). La démonstration a ainsi été faite avec de la zircone yttriée de la capacité de réaliser ces revêtements sur des pièces opérationnelles avec des durées de vie au moins équivalentes à celles des barrières thermiques réalisées par EB-PVD [3].

Barrière environnementale anti-oxydation

Les composites thermostructuraux de type matrices et fibres en carbone voient leur température d'usage limitée, en particulier du fait de leur oxydation ou corrosion à haute température. Des revêtements protecteurs à base de céramiques ultra-réfractaires de type carbure ou borure dopées avec du carbure de silicium (SiC) peuvent avantageusement être utilisés pour repousser les températures de fonctionnement par la formation d'une couche protectrice en surface.

Le procédé SPS a été évalué pour la projection de SiC et hybridé avec de la projection plasma conventionnelle de poudre de diborure de zirconium ZrB_2 afin de réaliser un revêtement composite ZrB_2 -SiC. La projection du SiC en suspension permet en particulier de limiter la décomposition de ce dernier dans le jet de plasma et de réaliser des revêtements composites contenant jusqu'à 80 % en volume de particules dispersées de façon homogène dans la matrice de ZrB₂.

La maîtrise des microstructures accessibles par ce procédé conduit à des revêtements extrêmement adhérents présentant un caractère protecteur remarquable (**figure 3**).

Conclusion

La capacité donnée par le procédé SPS de réaliser des revêtements nanostructurés par projection de nanoparticules en suspension couplée à la projection plasma conventionnelle de poudre en voie sèche permet de générer des microstructures multi-échelle jusqu'alors inaccessibles. Cette maîtrise microstructurale laisse entrevoir des gains substantiels de performances des couches réalisées. Des barrières thermiques colonnaires à faible conductivité thermique et grande durée de vie sont ainsi obtenues. Des revêtements ultra-réfractaires fonctionnant jusqu'à des températures supérieures à 2400 degrés ont été réalisés.



Figure 3. Test en environnement extrême d'un revêtement ultra-réfractaire ZrB₂-SiC sur composite. En haut : vue de l'échantillon avant et après le test ; en bas : microstructure en coupe transverse de l'échantillon avant et après le test.

Références

[1] P. FAUCHAIS et al., "Thermal spray fundamentals. From powder to part", Springer, New York, (2014).

[2] L. BIANCHI, D. GUÉNADOU, S. METHOUT, «La projection plasma appliquée à la réalisation de microstructures innovantes», *Chocs*, **34**, p. 24-31 (2007).

[3] B. BERNARD, L. BIANCHI, A. MALIÉ, V. SCHICK, B. REMY, "Thermal barrier coatings performed by suspension plasma spraying: development and characterization", *Proceedings of the International Thermal Spray Conference ITSC 2015*, 11-14 mai 2015, Long Beach, États-Unis, A. McDonald, A. Agarwal, G. Bolelli, A. Concustell, Y.-C. Lau, F.-L. Toma, E. Turunen, C. Widener (eds), ASM International, p. 179-183 (2015).

Agressions thermiques contrôlées sur barreau d'explosif

V. LE GALLO - E. LAPEBIE - J.-L. LHOPITAULT - A. OSMONT / CEA – Gramat

La problématique de la réactivité des matériaux énergétiques des munitions soumises à une agression thermique lente est une question difficile à étudier en raison de la complexité des expérimentations d'agression thermique sur explosif à échelle représentative. Différents essais à échelle réduite ont été développés par les laboratoires travaillant dans le domaine aux États-Unis (SITI, STEX, etc.), mais ces maquettes fortement confinées disposent d'une instrumentation limitée. L'approche retenue au CEA – Gramat pour les explosifs de la défense conventionnelle est d'utiliser des essais de calorimétrie différentielle à balayage sur des échantillons de quelques milligrammes pour déterminer des cinétiques de réaction que l'on applique ensuite à des blocs de l'ordre du kilogramme à la dizaine de kilogrammes. Cet article présente la démarche retenue sur un explosif et les résultats obtenus qui montrent la qualité de l'accord entre la simulation et l'expérience.

objectif général des travaux est d'utiliser des cinétiques de dégradation thermique dites « model-free » obtenues sur des expérimentations de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour prévoir le délai de réaction d'un barreau d'explosif soumis à une agression lente de plusieurs heures. Les cinétiques sont déterminées par le logiciel Advanved Kinetics and Technology Software-Thermokinetics (AKTS-Thermokinetics) à partir de résultats de DSC à l'échelle de quelques milligrammes [1]. Elles sont ensuite utilisées par le code AKTS-Thermal Safety, pour évaluer le délai de réaction d'un barreau cylindrique quasi 1D d'explosif soumis à une agression thermique.

L'agression retenue pour ce montage expérimental est un chauffage lent. En effet, les agressions thermiques rapides provoquent au bout d'un laps de temps court une réaction en surface de l'explosif, qui conduit à un déconfinement rapide de celui-ci et à une violence de réaction faible (du moins pour des formulations récentes). Ces agressions rapides ne seraient pas suffisamment discriminantes pour évaluer la qualité des cinétiques de réaction obtenues à petite échelle. A contrario, les agressions lentes conduisent à des réactions bien plus violentes avec une initiation à cœur. Ce sont donc ces dernières qui sont les plus importantes à traiter dans une optique de sécurisation des munitions.

En DSC, l'échantillon est soumis à plusieurs rampes lentes de chauffage, inférieures à 2 °C/min. Le flux thermique mesuré permet de quantifier l'énergie dégagée par le matériau étudié. Utiliser une rampe lente et une faible masse évite l'auto-échauffement de l'échantillon, de nature à fausser le flux thermique mesuré.

Les thermogrammes obtenus sont analysés à l'aide du code AKTS afin d'en tirer une cinétique globale de réaction. Selon une méthode isoconversionnelle, avec l'hypothèse que pour un avancement donné de la réaction, le taux de réaction varie en fonction de la température, il est possible de déterminer la cinétique de la réaction. Le logiciel AKTS peut alors simuler l'ensemble des réactions de décomposition.





Réaction de décomposition à différentes vitesses de chauffe



Figure 2. Évolution du taux de réaction à différentes vitesses de chauffe de l'échantillon ; en noir : courbe simulée, en couleur : courbe mesurée.

Les **figures 1** et **2** comparent l'avancement et le taux de réaction simulés, en noir, aux courbes expérimentales, en couleur. L'accord est globalement très satisfaisant, mais doit être validé à plus grande échelle.

Le logiciel AKTS-Thermal Safety permet de simuler des configurations 1D multicouches en plan, sphérique ou cylindrique. Il a été utilisé pour modéliser certains tests normatifs de caractérisation des matériaux énergétiques. Les résultats obtenus ont permis une première validation des cinétiques de décomposition.

La suite de ces travaux consiste à réaliser des expérimentations d'agression thermique contrôlée (ATC) pour appliquer ces cinétiques réactionnelles sur matériaux énergétiques. Le principe de l'essai est de chauffer un barreau cylindrique d'explosif par sa périphérie à l'aide d'un élément chauffant souple en silicone placé au contact, jusqu'à la réaction. Au cours de l'essai, la température est contrôlée en différents points du barreau par des thermocouples positionnés à différentes profondeurs.

Les conditions expérimentales sont déterminées avec le code AKTS, l'objectif étant d'obtenir une température homogène sur la surface du barreau d'explosif, et de la maintenir jusqu'à apparition d'une initiation thermique au cœur du barreau. Un exemple de suivi des températures est donné dans la **figure 3**. On constate la diffusion de la chaleur vers le centre et la stabilisation à 155 °C, puis un échauffement au centre, qui conduit à une initiation dans un délai approximatif de 6 h qui gagne tout le bloc.

Le délai de réaction prévu par simulation est de 3 h 51 min, tandis que la valeur expérimentale est de 3 h 45 min. Le même type d'accord a été obtenu entre l'expérience et le calcul pour différents explosifs et plusieurs conditions d'échauffement.

Conclusion

La démarche de détermination d'une cinétique de dégradation thermique à très petite échelle (milligrammes) pour l'appliquer à des simulations de délai de réaction à plus grande échelle (kilogrammes) est donc validée. Pour le confirmer, des essais complémentaires sur d'autres matériaux énergétiques, avec différents délais de réaction, seront réalisés. De plus, des essais confinés devant aboutir à des réactions violentes du type déflagration ou détonation sont programmés.



Figure 3. Évolution de la température en différents points du barreau d'explosif lors d'un essai d'agression thermique contrôlé.

Références

[1] B. RODUIT, M. HARTMANN, P. FOLLY, A. SARBACH, P. BRODARD, R. BALTENSPERGER, "Determination of thermal hazard from DSC measurements. Investigation of self-accelerating decomposition temperature (SADT) of AIBN", *J. Therm. Anal. Calorim.*, **117**, p. 1017-1026 (2014).

Cémentation du tantale sous pression réduite

D. COTTON - S. FAURE / CEA – Valduc

P. JACQUET / École catholique des arts et métiers, pôle Matériaux et Structures, Lyon

V. VIGNAL / Institut Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS – Université de Bourgogne, Dijon

Le tantale est un métal très dense (d = 16,6), fondant à très haute température (2 996 °C); il est particulièrement adapté pour la fabrication des creusets utilisés en pyrochimie [1]. Néanmoins, les métaux liquides mis en œuvre dans ces creusets ne sont pas totalement inertes vis-à-vis du tantale. L'utilisation de tantale carburé peut permettre de limiter ces interactions, en particulier la diffusion inter- ou intra-granulaire du métal fondu. L'apport de carbone modifie en effet la structure du matériau par la formation de composés Ta-C. Pour y parvenir, la technique développée repose sur l'utilisation d'un traitement de cémentation sous pression réduite. La compréhension des mécanismes ainsi que le contrôle des phases de carburation (apport de carbone sur le creuset) puis de diffusion (migration du carbone dans l'épaisseur de la pièce) permettent d'obtenir, au choix, plusieurs microstructures. Ainsi, trois creusets avec des propriétés différentes ont été réalisés.

a cémentation consiste à enrichir la surface d'un métal en carbone. Dans le cadre de l'application visée (fabrication de creusets pour la pyrochimie), le procédé évalué est une cémentation sous pression réduite. Il consiste à chauffer une pièce en tantale dans une enceinte préalablement mise sous vide, dans laquelle un flux d'hydrocarbure gazeux est injecté sous une faible pression, quelques dizaines de millibars. Au contact de la pièce, les gaz craquent en libérant du carbone.

La compréhension des mécanismes de formation des deux carbures, le TaC et le Ta $_2$ C, associée à la maîtrise de la carburation constitue la première étape pour l'obtention de pièces possédant une microstructure



Figure 1. Comparaison entre (en haut) une micrographie montrant une vue en coupe de 1 mm d'épaisseur d'un échantillon de Ta cémenté pendant 2 heures à 1 600 °C puis attaqué par un mélange HF/HNO₃ et (en bas) un profil de concentration en carbone simulé.



Figure 2. De gauche à droite, le creuset de référence en tantale, trois creusets possédant en surface une couche de TaC, une couche de Ta₂C, une couche de Ta saturée en carbone avec Ta₂C aux joints de grains.

de surface particulière [2]. La seconde étape permet la diffusion du carbone dans le matériau. Il en résulte un appauvrissement, voire une disparition des couches superficielles de carbures.

La carburation du tantale

Cette première étape est la clé pour la formation des différentes microstructures visées. L'originalité de la méthode est de pouvoir obtenir, par le même procédé, des propriétés de surface différentes à partir d'un même matériau de base. La maîtrise de l'apport en carbone est indispensable pour fabriquer des creusets en tantale carburé ayant une structure de surface très pauvre en carbone. D'autre part, l'utilisation de la cémentation à basse pression permet de limiter les pollutions par un bon contrôle de la propreté de l'enceinte et du mélange carburant.

Un modèle permet de calculer les paramètres expérimentaux. La **figure 1** montre une comparaison entre un profil carbone simulé et un matériau réel. Les données expérimentales permettent d'ajuster les variables du modèle telles que le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale. La modélisation permet de prédire la profondeur de pénétration du carbone et donc de maîtriser la quantité de précipités de Ta₂C contenus dans les creusets.

Ces études ont montré que les conditions expérimentales, par exemple la vitesse de cémentation, peuvent influer sur la microstructure du matériau obtenu. Ainsi, une croissance en épitaxie des carbures a été mise en évidence par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD, pour Electron Backscatter Diffraction), c'est-à-dire que pour une certaine valeur de flux de carbone, les différentes couches de carbures de tantale peuvent croître en relation avec le substrat Ta. Finalement, la carburation du tantale conduit à la formation d'un matériau constitué de plusieurs couches. De la surface vers le cœur de l'échantillon et sur une épaisseur de l'ordre de 1 mm, les structures suivantes ont été mises en évidence : un carbure riche en carbone, le TaC; un carbure pauvre en carbone, le Ta₂C; du tantale saturé en carbone contenant des précipités de Ta₂C, localisés aux joints de grains ainsi que dans les grains; du tantale contenant du carbone dissous; puis enfin la matrice tantale pure (**figure 1**, micrographie d'un échantillon cémenté).

L'étape de diffusion

La réalisation d'un recuit sous vide à 1 600 °C après cémentation permet d'obtenir en surface des microstructures autres que le TaC. Ce traitement fait diffuser le carbone contenu dans les carbures vers le cœur du tantale en appauvrissant progressivement la surface. La **figure 2** montre trois creusets possédant des microstructures de surface différentes ainsi que la référence en tantale. Parmi ceux-ci, le creuset présentant en surface le composé de tantale saturé en carbone avec des précipités de Ta₂C aux joints de grains et dans les grains de la matrice possède la microstructure la plus pauvre en carbone (à droite sur la figure). La présence de ces précipités doit limiter la pénétration de métaux liquides entre les grains et donc renforcer la tenue du matériau.

Conclusion

La cémentation sous pression réduite du tantale a été étudiée puis mise en œuvre pour la fabrication de creusets utilisables en pyrochimie. L'outil numérique est utilisé afin d'élaborer le programme de carburation conduisant à la microstructure de surface visée. Trois types de creuset ont été fabriqués et sont actuellement en phase d'essais afin de vérifier leur tenue aux métaux liquides ainsi qu'aux différents sels de chlorure utilisés.

Références

[1] J. A. H. DE PRUNEDA, "Reusable crucible for containing corrosive liquids", Brevet US n° 5383981, États-Unis (1995).

[2] M. ROCHER-BAKOUR, «Carburation d'un métal réfractaire et de ses alliages, mécanismes et modélisation», Thèse de doctorat de l'École nationale supérieure des mines de Saint-Étienne et de l'Institut national polytechnique de Grenoble (2002).

Matériaux pour piles à combustible de type PEMFC

P. BUVAT / CEA – Le Ripault

Les piles à combustible connaissent actuellement un développement spectaculaire. Les caractéristiques techniques obtenues aujourd'hui sont très proches de celles attendues en matière de densité de puissance et de puissance massique, mais le coût reste aujourd'hui un obstacle majeur à leur diffusion. La réduction des coûts pourra être atteinte non seulement par la diminution du coût de fabrication des composants, mais également par la R&D de matériaux. Le CEA – Le Ripault a ainsi structuré des travaux de R&D sur les matériaux pour cœur de pile PEMFC, tels que les plaques bipolaires composites, les membranes conductrices ioniques, les catalyseurs et les assemblages membrane-électrodes. La démarche est menée en se concentrant sur l'innovation de matériaux et de procédés en collaboration avec des partenaires académiques et industriels. Dans le cas des plaques bipolaires, ces études ont débouché sur un transfert industriel.

hydrogène, mis en œuvre au sein de piles à combustible à membranes échangeuses de protons (PEMFC, pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell), est une voie particulièrement prometteuse pour répondre aux problématiques environnementales et énergétiques.

Les PEMFC sont des générateurs électriques qui utilisent l'hydrogène comme carburant. Les piles à combustible présentent des avantages importants sur le plan environnemental car elles n'émettent pas de polluants. Son rendement énergétique élevé, sa capacité à fonctionner à basse température et en dynamique, ainsi que son importante autonomie font de la PEMFC la solution phare pour l'application automobile ou stationnaire, à condition d'atteindre les objectifs techniques et de coût extrêmement ambitieux. Pour répondre à ces enjeux, le CEA – Le Ripault a structuré des travaux de recherche sur les matériaux de cœur de pile PEMFC en mettant l'accent sur l'innovation de matériaux en lien très fort avec les moyens de mise en œuvre associés.

Plaques bipolaires

Les principales fonctions recherchées sur les plaques bipolaires sont une aptitude à collecter les électrons produits aux électrodes et à distribuer les gaz (oxygène et hydrogène) tout en évacuant la chaleur et l'eau produites au sein de la pile. Les plaques composites sont constituées d'une matrice polymère (15 % en masse) et de charges de carbone (85 % en masse). Dans ces matériaux, la matrice polymère assure la cohésion mécanique de la plaque tandis que la charge, principalement du graphite, apporte les propriétés de conduction thermique et électrique. Leur intérêt réside dans leur aptitude à la mise en œuvre qui permet d'obtenir, à partir de cycles de thermocompression optimisés, en une seule étape, des plaques moulées intégrant les canaux de distribution des gaz. Au travers de programmes nationaux (Horizon Hydrogène Énergie financé par OSEO, Combipol 1 et 2 financés par l'ADEME), le CEA – Le Ripault a développé des matériaux et procédés [1] qui ont fait l'objet d'un transfert industriel auprès de la société Plastivaloire (**figure 1**).



Figure 1. Plaques bipolaires composites obtenues par moulage. Ces plaques, développées par le CEA – Le Ripault, sont commercialisées par la société Plastivaloire.

Membrane pour pile à combustible

L'électrolyte de la PEMFC se compose d'une membrane polymère qui assure le transport des protons entre les électrodes au sein desquelles s'opèrent les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène. Actuellement, les membranes de référence sont en Nafion®, matériau perfluoré commercialisé par DuPont. Cependant, leur coût de production très élevé et leur limite en termes de température d'utilisation restreignent l'émergence de cette technologie. Le CEA - Le Ripault a développé un nouveau concept [2] de membrane nanocomposite basé sur l'association d'une matrice inerte hydrophobe qui assure la stabilité chimique, thermique et mécanique et d'une charge hybride à base de particules de silice fonctionnalisée par un polymère conducteur protonique qui apporte une conduction protonique élevée tout en assurant l'hydratation de la membrane. Ce nouveau concept permet d'envisager la synthèse de matériaux performants et à bas coût. Une phase d'évaluation de la faisabilité de la réalisation de cette membrane à l'échelle industrielle est en cours. La synthèse de la charge est désormais réalisée par un industriel, Specific Polymers, tandis que les membranes sont réalisées par enduction en continu sur un banc automatique (figure 2).



Figure 3. Complexe électrocatalytique conducteur électrique et protonique : l'activité catalytique des nanoparticules de platine est renforcée par greffage d'un polymère conducteur protonique. Ce concept a été breveté [3].



Figure 2. Membrane hybride composite obtenue par évaporation d'une solution par un procédé en continu.

Système catalytique

Classiquement, les couches actives des électrodes de PEMFC sont préparées à partir d'une solution d'électrolyte telle que du Nafion® et contenant des nanoparticules de platine supportées sur carbone. Ces concepts, s'ils ont fait leurs preuves, nécessitent l'utilisation de quantités importantes de platine (0,2 à 0,6 g/kW). Le CEA – Le Ripault développe de nouveaux complexes [3] catalytiques intégrant des propriétés de conduction protonique et électronique. Au sein de ces matériaux, la phénoménologie du point triple (cohabitation d'une zone de contact platine, carbone, conducteur protonique) est transposée à l'échelle moléculaire en associant le catalyseur (platine) au support conducteur (support carboné) à travers un lien covalent assurant des fonctions de transport ionique et électronique. Des composés originaux ont été obtenus par greffage de polymères conducteurs protoniques de type polystyrène sulfonate de sodium sur des nanoparticules de platine fixées sur des particules de carbone (**figure 3**). Ces travaux ouvrent ainsi la voie à des électrodes sans Nafion[®].

Conclusion

Le déploiement des piles à combustible PEMFC est aujourd'hui limité par des coûts trop importants et une durabilité à améliorer. Dans ce contexte, le CEA – Le Ripault a structuré une importante activité de R&D, en partenariat avec des industriels et des partenaires académiques et à travers des programmes collaboratifs, autour des matériaux de cœur de pile. Cette recherche permet de concevoir des matériaux innovants associés à des procédés de mise en œuvre à bas coût ayant vocation à être transférés à des industriels qui souhaitent prendre part à l'émergence de cette nouvelle filière hydrogène.

Références

[1] P. BUVAT, P. TONNEGUZZO, B. PAGE, S. DAGAZ, «Procédé de fabrication d'une plaque bipolaire composite, ses utilisations et pile à combustible comprenant une telle plaque bipolaire composite», Brevet français n° 1454768, déposé le 27 mai 2014.

[2] F. NIEPCERON, H. GALIANO, J.-F. TASSIN, «Particules inorganiques organomodifiées, procédé de préparation de celles-ci et méthode de préparation», Brevet français n° 0755957, déposé le 22 juin 2007.

[3] P. BUVAT, A.-C. FERRANDEZ, C. COUTANCEAU, S. BARENTON, « Procédé de fabrication de particules aptes à catalyser la réduction de l'oxygène ou l'oxydation de l'hydrogène conductrices de protons », Brevet français n° 1160115, déposé le 7 novembre 2011.

Le radon 222 est-il un traceur pertinent pour l'étude des précurseurs sismiques ?

P. RICHON - T. HÉRITIER - O. SÈBE - I. MAFFAT - T. HOLTZAPPFEL - E. LE HESRAN - O. GEBER / CEA – DAM Île-de-France M. ULZIIBAT - S. DEMBEREL - M. OYUN-ERDENE - M. BILGUUN / Institute of Astronomy and Geophysics, Mongolie

Le gaz radon, un gaz naturel radioactif, est souvent cité comme un indicateur de processus géodynamiques de grande échelle tout en étant associé à une multitude de disciplines comme la radioprotection, la dynamique de l'atmosphère, la planétologie, la volcanologie et l'étude des précurseurs sismiques. Mesurable dans l'air, l'eau et les roches, l'activité du radon 222 est généralement très faible (quelques millionièmes de ppb par volume dans l'atmosphère). Il est possible théoriquement de détecter un atome de radon, performance inaccessible aux analyses chimiques d'autres gaz. C'est justement cette sensibilité, associée à sa période radioactive de 3,82 jours, qui rend le radon 222 si intéressant pour le traçage des phénomènes naturels.

epuis 1960, le radon intéresse particulièrement les sismologues, car plusieurs indices accumulés au fil des années [1] tendent à montrer que le gaz radon contenu dans les sols serait potentiellement un précurseur sismique. Cette hypothèse s'appuie sur les nombreuses anomalies détectées en relation plus ou moins



Figure 1. Installation d'une station de mesure du radon 222 sur la faille d'Emeelt.



Figure 2. Sismicité de la faille d'Emeelt (2009-2015) et position des stations de mesure du radon 222 (EML-1, -2, -3, -4 et -5 désignent les stations sur la faille d'Emeelt).

directe avec un événement sismique. Le postulat de base est que du radon 222 est généré lorsque la contrainte locale s'exerçant sur la roche augmente à l'approche d'un séisme, et que cette contrainte a un effet sur la mobilité du radon. Même si cette hypothèse se vérifie en laboratoire – un excédent de radon est bien généré quand on exerce une force de compression sur une éprouvette de roche [2-4] – elle ne fait pas l'unanimité quand il s'agit de l'extrapoler à l'échelle d'une faille sismique [5].



Figure 3. a) Exemple d'enregistrement du radon 222 pour trois stations d'Emeelt (EML-1, -2 et-3), b) Température du sol et total des événements sismiques par jour.

On ne peut espérer prouver la réalité de tels précurseurs qu'en maîtrisant parfaitement la métrologie associée à la mesure de ce gaz radioactif, en développant la bonne technique d'implantation des sondes et en enregistrant l'ensemble des forçages externes qui influent sur le comportement du signal radon (météorologiques, hydrogéologiques, etc.). Des précédentes études, il ressort que les sites étudiés doivent répondre à plusieurs critères : (a) la faille doit être visible en surface (positionnement des sondes), (b) un réseau sismique doit encadrer les stations et (c) la météorologie locale doit impérativement être enregistrée. Cette liste n'est pas exhaustive et, pour multiplier les chances de succès, il faut bien évidemment positionner ce réseau dans une zone où la sismicité locale est importante.

C'est le cas en Mongolie (nord-ouest d'Oulan-Bator), où est mis en place depuis 2009, en collaboration avec l'IAG (Mongolian Institute for Astronomy and Geophysics), un réseau de surveillance constitué de plusieurs stations (**figure 1**). Depuis 2005, cette zone a la particularité d'être le centre d'une multitude de petits essaims sismiques (**figure 2**).

Les premiers résultats (figure 3) montrent que la métrologie et la méthode d'implantation des sondes semblent maintenant maîtrisées. Les trois stations, localisées le long d'un même segment de faille, affichent toutes un signal stable et tout à fait comparable. L'analyse des anomalies, non corrélées à la météorologie locale, montre qu'elles semblent se produire quelques jours avant le déclenchement de plusieurs essaims sismiques. Même si ces résultats restent très préliminaires, ils confirment que le site d'Emeelt est prometteur. Afin d'arriver à une compréhension plus fine des mécanismes liés à cette faille, le réseau va être complété en 2016 par un GPS continu, un inclinomètre et un forage.

En conclusion, ce gaz naturel radioactif n'est pas encore un outil opérationnel pour la prévision des

séismes [6]; il n'en demeure pas moins que la maîtrise de cette métrologie bien particulière, associée aux outils de traitement du signal spécifiquement développés, peut nous donner accès à bien d'autres phénomènes physiques, difficilement détectables par d'autres méthodes [7]. En science de la Terre, les applications de ce traceur ultrasensible peuvent être nombreuses, allant de la migration des gaz en zone insaturée, en milieu fracturé, au traçage des circulations d'eau souterraine et jusqu'au suivi de la circulation atmosphérique mondiale, thématiques d'intérêt pour le CEA – DAM Île-de-France depuis de nombreuses années.

Références

[1] H. WOITH, "Radon earthquake precursor: A short review", *The European Physical Journal*, **224**, p. 611-627 (2015).

[2] R. F. HOLUB, B. T. BRADY, "The effect of stress on radon emanation from rock", J. Geophys. Res., 86, p. 1776-1784 (1981).

[3] C.-Y. KING, G. LUO, "Variations of electric resistance and H₂ and Rn emissions of concrete blocks under increasing uniaxial compression", *Pure Appl. Geophys.*, **134**, p. 45-56 (1990).

[4] M. TRIQUE, P. RICHON, F. PERRIER, J.-P. AVOUAC,

J.-C. SABROUX, "Radon emanation and electric potential variations associated with transient deformation near reservoir lakes", *Nature* (London, U. K.), **399**, p. 137-141 (1999).

[5] R. A. KERR, "After the quake, in search of the science–or even a good prediction", *Science*, **324**, p. 322 (2009).

[6] IRSN, "Can radon gas measurements be used to predict earthquakes?", Actualité Presse IRSN (2009), http://www.irsn.fr/EN/ publications/technical-publications/Documents/IRSN_Earthquakeand-radon_042009.pdf.

[7] P. RICHON, L. MOREAU, J.-C. SABROUX, E. PILI, A. SALÄUN, "Evidence of both Earth tide waves M2 and O1 in radon-222 air concentration measured in a subglacial laboratory", *J. Geophys. Res.*, **117**, B12404 (2012).

Modélisation moléculaire : apport à la synthèse d'explosifs, au développement de capteurs et d'électrolytes de batteries

D. MATHIEU / CEA – Le Ripault

Dans tous les domaines, la modélisation permet d'optimiser la connaissance et la maîtrise des systèmes étudiés, et ce à partir des données disponibles, donc à moindre coût. Elle est utilisée au CEA – Le Ripault pour développer de nouveaux matériaux. Les outils de modélisation actuellement disponibles sont utilisés en priorité, mais ils s'avèrent parfois insuffisants, surtout à l'échelle moléculaire. Des approches alternatives sont donc développées ou revisitées, comme le principe des états correspondants, la modélisation semi-empirique ou les potentiels réactifs.

Généralisation du principe des états correspondants

Au démarrage d'un projet, il est souvent nécessaire de passer au crible un grand nombre de composés, ce qui implique d'évaluer directement les propriétés de chacun pour sélectionner les plus prometteurs. Le principe des états correspondants (PEC) constitue un excellent point de départ pour ces calculs, mais il ne s'applique qu'aux propriétés résultant des forces entre molécules. Pour les autres grandeurs (électriques, optiques...), l'approche courante repose sur des modèles empiriques moins précis. Il nous a donc semblé préférable de généraliser le PEC à des propriétés arbitraires. Une première application au calcul de la constante diélectrique des fluides - grandeur importante pour le choix de solvants pour les électrolytes - conduit en effet à une précision accrue par rapport aux modèles antérieurs (figure 1).

Prise en compte systématique de considérations physiques

Plus généralement, pour l'évaluation rapide des propriétés de substances organiques, des considérations physiques conduisent à des améliorations systématiques par rapport aux modèles empiriques usuels. Ce constat est illustré sur la **figure 2** dans le cas de l'enthalpie de décomposition Δ H. Le modèle empirique 1B exprime cette grandeur extensive comme une fonction linéaire de grandeurs intensives. Une manière de corriger ce problème consiste à multiplier cette fonction par le nombre d'atomes de la molécule. Le modèle 1C ainsi obtenu s'avère nettement meilleur, sans toutefois rivaliser avec les modèles 1A et 2A basés d'emblée sur des hypothèses physiques [1].



Figure 1. Calcul de la constante diélectrique de fluides et comparaison aux valeurs expérimentales : l'erreur quadratique moyenne (égale à 2,2) obtenue sur la base du principe des états correspondants (PEC) est inférieure à celle obtenue avec les meilleurs modèles empiriques (de l'ordre de 3,5).

Dans le cadre d'une approche purement empirique, le fait de vouloir progresser par rapport à 1B conduit au contraire à considérer plus de descripteurs et à introduire trois paramètres ajustables supplémentaires (2B). Du fait du nombre élevé de paramètres ajustés (7 au total), l'augmentation constatée du critère de qualité (de 0,73 à 0,84) ne reflète pas nécessairement une amélioration du modèle.



Figure 2. Comparaison des modèles de la littérature (empiriques) avec ceux du CEA – DAM pour les chaleurs de décomposition de composés nitrés [1]. Pour chaque modèle (1B et 2B pour la modélisation empirique, 1A, 2A et 1C pour la modélisation physique) sont reportés le nombre de paramètres empiriques (1, 4 ou 7) ainsi qu'un critère de qualité (en rouge) d'autant plus proche de 1 que le modèle est meilleur.

L'apport des considérations physiques est encore plus flagrant pour la modélisation de la sensibilité à l'impact des explosifs. Une hypothèse relative à l'étape limitante du processus d'initiation a conduit au premier modèle prédictif satisfaisant pour cette propriété [2]. En complément, l'étude a mis en évidence divers mécanismes affectant directement les sensibilités mesurées, expliquant notamment l'observation de prime abord paradoxale de composés stabilisés par une nitration (figure 3).



Figure 3. Équilibre entre formes mésomères expliquant la plus grande stabilité à l'impact de ce composé par rapport à la même molécule dépourvue de groupes NO₂.

Complémentarité des projets

Étant donné la spécificité des explosifs, leur modélisation stimule le développement d'approches originales pour remédier aux limites des outils actuels de simulation. En particulier, le fonctionnement des explosifs met en jeu des réactions complexes en phase condensée, dont la description nécessite de nouvelles techniques. Ainsi, nous avons entrepris le développement d'un potentiel réactif, cohérent avec l'évolution de la structure électronique au cours des ruptures de liaison [3]. Récemment, dans un contexte tout à fait différent, ce modèle a été modifié afin de rendre compte du déséquilibre électrique au sein d'une batterie, ce qui permet par exemple de simuler le processus de décharge [4].

Mise à profit de l'expertise des chimistes organiciens

En dépit d'un pouvoir prédictif sans cesse accru, la modélisation moléculaire est encore très loin de permettre une conception purement in silico de nouveaux matériaux ou de fluides, en particulier en ce qui concerne les substances organiques. Un obstacle majeur réside dans son incapacité à prévoir l'accessibilité synthétique d'une molécule, autrement dit à déterminer si un composé théoriquement prometteur pourra être synthétisé à un coût raisonnable. Seule l'expertise des chimistes organiciens permet de distinguer les structures répondant à ce critère au sein de l'espace chimique. Par conséquent, il est souhaitable d'éliminer dès le départ les structures inaccessibles. Dans ce but, un logiciel baptisé MATÉO (MATériaux Énergétiques et Organiques) est mis à la disposition des chimistes du CEA - Le Ripault, afin de leur permettre d'évaluer rapidement les propriétés des matériaux dont la synthèse leur paraît réaliste.

Conclusion

Dans le domaine de la modélisation moléculaire, l'expertise du CEA – Le Ripault est centrée sur la prévision des propriétés des matériaux organiques par des méthodes innovantes, ainsi que sur l'identification, la description et la prise en compte des réactions chimiques qui affectent leur comportement. Cette expérience acquise au cours des travaux menés sur les explosifs est applicable à tous les domaines mettant en jeu des matériaux ou fluides organiques, tels que le développement d'électrolytes ou de couches sensibles pour capteurs de gaz.

Références

[1] D. MATHIEU, "Significance of theoretical decomposition enthalpies for predicting thermal hazards", *J. Chem.*, **2015**, 158794 (2015).

[2] D. MATHIEU, T. ALAIME, "Predicting impact sensitivities of nitro compounds on the basis of a semi-empirical rate constant", *J. Phys. Chem. A*, **118**, p. 9720-9726 (2014).

[3] D. MATHIEU, "Split charge equilibration method with correct dissociation limits", *J. Chem. Phys.*, **127**, 224103 (2007).

[4] W. B. DAPP, M. H. MÜSER, "Redox reactions with empirical potentials: Atomistic battery discharge simulations", *J. Chem. Phys.*, **139**, 064106 (2013).

Développement récent d'un modèle de chimie couplé à un modèle de transport atmosphérique dans CERES® NRBC-E

L. PATRYL - C. DUCHENNE - P. ARMAND / CEA – DAM Île-de-France L. DEGUILLAUME - N. CHAUMERLIAC - C. MOUCHEL-VALLON / Laboratoire de météorologie physique, UMR 6016 CNRS – Université Blaise-Pascal, Clermont-Ferrand

La plateforme opérationnelle CERES[©] NRBC-E, développée par le CEA – DAM, est un outil d'évaluation de l'impact environnemental et sanitaire en cas de rejets atmosphériques de produits radiologiques, biologiques ou chimiques. Afin de prendre en compte la réactivité des espèces chimiques pendant le transport atmosphérique, le code de dispersion utilisé dans CERES[©] NRBC-E a récemment fait l'objet d'un couplage avec le code DSMACC/KPP qui permet d'évaluer la réactivité chimique à partir d'un schéma réactionnel. Ce couplage met en évidence l'importance de la prise en compte de la réactivité chimique pendant le transport atmosphérique, entraînant ainsi la dégradation ou la production des espèces transportées.

ans le cadre de ses études de sûreté et d'impact sur l'environnement, le CEA – DAM développe depuis plusieurs années des codes de dispersion atmosphérique et d'impact de radionucléides, de substances biologiques et de substances chimiques suite à un rejet chronique ou accidentel dans des environnements plus ou moins complexes. L'ensemble de ces codes sont regroupés dans le logiciel à vocation opérationnelle appelé CERES® NRBC-E, pour Code d'Évaluations Rapides Environnementales et Sanitaires – Nucléaire, Radiologique, Biologique et Chimique, développé au CEA – DAM Île-de-France.

Dans le cas des espèces radioactives, la décroissance et la filiation sont prises en compte. Dans le cas de substances biologiques, CERES[®] NRBC-E tient compte d'un taux de mortalité en fonction des conditions météorologiques. Il n'en va pas de même des réactions chimiques au cours du transport atmosphérique qui, en l'état, sont ignorées. Or, cette approximation très forte pourrait ne pas être légitime pour certains produits contenus dans des laboratoires de recherche ou des sites de production.

Une première phase de recherche, réalisée avec le Laboratoire de métrologie physique (LaMP), a permis de définir un modèle de dispersion intégrant les réactions chimiques au cours du transport atmosphérique. Le modèle de réactions chimiques entre



Figure 1. Fonctionnement schématique du modèle DSMACC-Multiphase (Dynamically Simple Model of Atmospheric Chemical Complexity). Les mécanismes aqueux et gazeux décrivant les processus atmosphériques sont utilisés par le préprocesseur KPP qui, à partir de conditions initiales (profil de température, rapport de mélange, concentrations ambiantes...), génère un programme informatique permettant de calculer la concentration et la cinétique de dégradation ou d'apparition (*dC/dt*) d'espèces chimiques présentes dans l'atmosphère.

les espèces en phases gazeuse et aqueuse est fondé sur le code DSMACC (Dynamically Simple Model for Atmospheric Chemical Complexity) [1], le préprocesseur KPP (Kinetic PreProcessor) [2], le schéma de photolyse TUV (Tropospheric Ultraviolet-Visible). Ce



Figure 2. Comparaison d'une dispersion d'ammoniac NH₃ réalisée dans CERES[®] NRBC-E sans tenir compte de la réactivité chimique (a) et en tenant compte de la réactivité chimique (b). La prise en compte de la dégradation de l'ammoniac due notamment au radical hydroxyde (OH) entraîne une diminution non négligeable des concentrations lors de la dispersion atmosphérique.

modèle utilise le mécanisme chimique MCM (Master Chemical Mechanism) ou tout autre mécanisme chimique utilisé par la communauté scientifique.

Le mécanisme chimique MCM, considéré comme l'un des plus exhaustifs actuellement, n'a été couplé à KPP que récemment. Il comporte un schéma chimique explicite qui permet la dégradation de 142 hydrocarbures en CO_2 et H_2O [3]. Il comprend environ 5600 espèces et 13500 réactions. Il a été testé sur des mesures atmosphériques, dans des chambres de simulation, et évalué dans différentes conditions environnementales: urbaine, rurale et marine.

Le modèle chimique actuellement utilisé a été optimisé pour être couplé au logiciel CERES® NRBC-E. Schématiquement, le programme informatique écrit développe différentes opérations successives comme décrit dans la figure 1. Un couplage hors ligne a été réalisé entre DSMACC et un des solveurs de CERES[©] NRBC-E qui utilise un modèle à bouffées gaussiennes pour évaluer la dispersion atmosphérique. Il permet de décrire les interactions entre les espèces du rejet maintenant considérées comme réactives et les espèces secondaires de l'environnement atmosphérique. Il offre, en tant qu'élément modulaire de CERES[©] NRBC-E, la possibilité de fonctionner aussi bien en mode opérationnel suite à un rejet accidentel qu'en mode expert pour une étude de danger.

Par la suite, l'intégration en cours du modèle complet de microphysique du LaMP permettra à DSMACC de prendre en compte les réactions chimiques entre le rejet et la phase aqueuse formée par la présence de nuages et brouillard. Une première version de CERES[®] NRBC-E utilisant le couplage avec DSMACC est d'ores et déjà disponible pour des tests. La **figure 2** présente le résultat du calcul de la dispersion atmosphérique pour un rejet d'ammoniac. Compte tenu de la présence de radicaux OH, la réactivité chimique, si elle est prise en compte, réduit la concentration atmosphérique de NH₃ comme le montrent les **figures 2a** et **2b**.

Sur la base de cet exemple simple, des compléments seront apportés à CERES[®] NRBC-E afin d'obtenir, dans les prochaines années, une version plus complète et opérationnelle du logiciel couplé chimie/transport.

Références

[1] K. M. EMMERSON, M. J. EVANS, "Comparison of tropospheric gas-phase chemistry schemes for use within global models", *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, p. 1831-1845 (2009).

[2] V. DAMIAN, A. SANDU, M. DAMIAN, F. POTRA, G. R. CARMICHAEL, "The kinetic preprocessor KPP – A software environment for solving chemical kinetics", *Computers and Chemical Engineering*, **26**, p. 1567-1579 (2002).

[3] S. M. SAUNDERS, M. E. JENKIN, R. G. DERWENT, M. J. PILLING, "Protocol for the development of the master chemical mechanism, MCM v3 (Part 1): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds", *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, p. 161-180 (2003).

Apport des calculs *ab initio* à la décorporation du plutonium

B. SIBERCHICOT - J. AUPIAIS / CEA – DAM Île-de-France

C. DEN AUWER / Institut de chimie de Nice, UMR 7272 CNRS – Université de Nice-Sophia Antipolis

L'évolution des codes de calculs de structure électronique, associée à celle des movens informatiques dont nous disposons aujourd'hui, permet de réaliser des études par dynamique moléculaire quantique de systèmes de plus en plus complexes qui peuvent comporter plusieurs centaines d'atomes par boîte de simulation. Parmi ceux-ci, certains agents chélateurs comme l'acide diéthylènetriamino-pentaacétique (DTPA) peuvent être étudiés. Le DTPA est une molécule clé de l'industrie puisqu'elle est employée à la fois à l'échelle industrielle, au niveau sanitaire (agent décorporant) et à l'échelle du laboratoire comme molécule modèle des acides aminopolycarboxyliques. Son emploi a justifié une littérature abondante et nombre de données thermodynamiques sont disponibles. En dépit de cette littérature, il est curieux de constater que son comportement vis-à-vis des actinides en général et du plutonium en particulier n'est pas parfaitement connu et que la plupart des données thermodynamiques font l'objet de discussions ou critiques. Dans ce cadre, une série de calculs a été effectuée à l'aide du code ABINIT sur l'ion isolé PuDTPA à T = 0 K et T = 298 K ainsi que sur sa protonation Pu(H)DTPA. Afin d'approcher des conditions expérimentales qui correspondent à des complexes en solution aqueuse aux pH biologiques, une étude a été entreprise pour examiner un système solvaté pour lequel l'ion PuDTPA⁻ est entouré d'une sphère de solvatation.

ans le cas des ligands prescrits actuellement dans le cadre de la décorporation des actinides, les contraintes liées à la complexité de ces systèmes et à la radioactivité des actinides en général et du plutonium en particulier conduisent à un nombre limité de données disponibles en chimie des solutions et en chimie de coordination. Par ailleurs, on observe également que les données expérimentales sont peu nombreuses pour décrire la spéciation du plutonium en solution en présence de décorporants vis-à-vis des milieux biologiques au pH physiologique. Le développement de nouvelles classes d'agents décorporants nécessite de comprendre les interactions au niveau microscopique, en particulier les interactions entre actinides et molécules contenant à la fois des bases dures (oxygène) et molles (azote par exemple). Cette observation est particulièrement critique au voisinage du plutonium où un caractère itinérant ou localisé des électrons est remarqué. En raison de la complexité de ces systèmes, la compréhension de ces phénomènes ne peut se faire que par un couplage théorie-expérience incluant notamment les calculs de dynamique moléculaire quantique.

En solution aqueuse, le plutonium est présent au degré d'oxydation +IV et comporte donc deux électrons sur ses orbitales 5*f*. Ceux-ci, fortement corrélés, requièrent un traitement dit «au-delà de la DFT» (DFT: Density Functional Theory) afin de représenter de manière fiable la structure électronique de cet ion ainsi que les liaisons chimiques qui se forment lorsqu'il se trouve associé à un ligand. Le formalisme le plus adapté est celui de la LDA+U où un terme dit «de Hubbard » U est pris en compte (LDA: Local Density Approximation) [1]. Le terme de Hubbard (U) représente la répulsion coulombienne associée à la présence



Figure 1. Simulation numérique de la structure du complexe PuDTPA⁻. Les atomes d'oxygène sont en rouge, ceux d'azote en bleu, de carbone en vert. L'atome de plutonium au centre, en noir, est enfermé comme dans les pinces d'un crabe, on parle de chélation.



Figure 2. Distribution des longueurs de liaison de PuDTPAissues de la dynamique à 25 °C, 1 atm. Les résultats de ces simulations ont permis d'affiner des spectres de diffraction X (EXAFS) réalisés au synchrotron ESRF à Grenoble et de confirmer la géométrie du système avec des liaisons Pu-O de 2,29 Å, Pu-N de 2,73 Å et Pu-C de 3,01 Å et 3,37 Å.

de deux électrons anti-alignés dans le même état. En solution, le ligand DTPA perd ses cinq fonctions OH, ce qui conduit à un complexe chargé résultant PuDTPA⁻. Partant d'une structure hypothétique probable, une relaxation atomique à température nulle et une dynamique à 25 °C et à 1 atm (conditions standards de température et de pression) ont été effectuées à l'aide du code ABINIT. La simulation vise ici à traiter un complexe isolé et représente donc le système en phase gazeuse. La structure résultante (**figure 1**) met en évidence un «enroulement» du ligand autour du cation central Pu^{IV}.

La **figure 2** représente les distributions de liaisons chimiques obtenues par la simulation à 25 °C et donne accès à la coordination du cation. Deux types de distances Pu-C sont observés: celles où C est lié à N par neuf liaisons (3,46 Å) et celles ou C est lié à O par cinq liaisons (3,31 Å). Deux types de liaison Pu-O de 2,25 Å et 4,45 Å et une liaison Pu-N de 2,67 Å sont également observés. La première sphère de coordination comprend alors cinq atomes d'oxygène des carboxylates et trois atomes d'azote des amines du squelette DTPA, formant ainsi un polyèdre déformé.

Les résultats de la simulation sont en très bon accord avec l'expérience, car les spectres de diffraction X montraient deux positions pour les atomes de carbone, positions retrouvées lors des calculs de dynamique (**figure 2**). Le très bon accord entre expérience et modélisation permet d'avancer d'un pas vers une prédictibilité où, par exemple, l'existence de complexe protoné de type An(H)DTPA pour les systèmes actinide trivalent/DTPA avait été observée expérimentalement et justifiée par la simulation. Ainsi, il est envisageable de calculer la stabilité d'un complexe protoné Pu tétravalent/DTPA.

Le système peut fixer un certain nombre de protons et nous avons déterminé de manière *ab initio* le site privilégié de protonation sur le complexe isolé Pu(H)DTPA. Le proton H a été positionné sur l'un des atomes d'azote puis l'un des deux oxygènes de la fonction carboxylate à l'extérieur ou à l'intérieur du complexe vers le Pu^{IV}. Chaque système a été relaxé à OK, sa géométrie et son énergie calculées. Le système d'énergie minimale est obtenu lorsque H est localisé sur un ion oxygène tourné vers l'extérieur. Les autres configurations conduisent à des structures déformées peu symétriques, particulièrement dans le cas où H est localisé sur l'azote. Le système stable résultant est le plus proche en géométrie du complexe initial. Il faut cependant noter que ces simulations conduisent à représenter la protonation d'un complexe isolé équivalent à un état gazeux. En solution, les phénomènes peuvent être différents. Néanmoins, à l'instar de ce qui a été observé en phase aqueuse pour les systèmes An^{III}/ (H)DTPA, la simulation démontre qu'un tel complexe appliqué à un actinide tétravalent est stable et pourrait exister en phase aqueuse.

Pour améliorer la précision des simulations, l'eau doit être prise en compte. En effet, les conditions expérimentales correspondent à des complexes en solution aqueuse aux pH rencontrés dans les milieux biologiques (autour de 7). Bien qu'il ne soit pas possible actuellement, en *ab initio*, de traiter de telles conditions, il est toutefois possible de s'en rapprocher et d'en améliorer la représentation par rapport aux simulations précédentes. Afin d'étudier l'influence de l'eau, nous avons entrepris d'examiner un système solvaté pour lequel l'ion PuDTPA⁻ est entouré d'une sphère de solvatation comportant 20 molécules d'eau. L'étape suivante de l'étude consistera en la modélisation de la série An^{IV}DTPA⁻, avec An=Th, Pa, U, Np, Pu, Am et Bk.

Références

[1] J. BOUCHET, B. SIBERCHICOT, F. JOLLET, A. PASTUREL, "Equilibrium properties of δ -Pu: LDA+U calculations", *J. Phys. Cond. Matt.*, **12**, p. 1723 (2000).

Simulation par dynamique moléculaire classique de la transition graphite/diamant dans les météorites

N. PINEAU - L. SOULARD - L. COLOMBET - J. CLÉROUIN - A. PELLÉ - T. CARRARD / CEA – DAM Île-de-France P. GILLET / École polytechnique fédérale de Lausanne

L'analyse structurale et physicochimique des météorites récupérées après impact sur le sol terrestre est utilisée afin de remonter à leur structure et composition initiales, *via* la prise en compte de leur histoire tourmentée (chocs multiples, transitions de phases complexes, piégeage de gaz ou de composés organiques primitifs). Les informations qui en découlent nous renseignent sur la structure des corps interstellaires qui nous entourent (planètes du système solaire, comètes, météorites primitives), fournissant des indices précieux sur le processus de formation de l'Univers.

ette étude porte spécifiquement sur la classe des météorites qui contiennent des inclusions carbonées, et en particulier aux conditions et mécanismes de formation des nano et microdiamants qui y sont observés expérimentalement, immergés dans des massifs graphitiques. Ces transitions présentent la particularité de se produire essentiellement au voisinage de phases minérales dures telles que certains silicates [1].

Des simulations de dynamique moléculaire classique à grande échelle sont utilisées (code

Stamp développé au CEA – DAM Île-de-France) pour déterminer les mécanismes impliqués dans la transition graphite/diamant dans des conditions représentatives des impacts météoritiques (vitesses matérielles de l'ordre du kilomètre par seconde). Les systèmes sont constitués d'inclusions nanométriques de graphite dans une matrice de cuivre modélisant le corps de la météorite (figure 1). Les forces interatomiques sont modélisées via des potentiels empiriques adaptés aux matériaux et aux domaines thermodynamiques explorés.



Figure 1. Schéma de principe de la simulation de la propagation d'un choc dans une météorite (marron) contenant une inclusion graphitique (feuillets en noir). Le système est projeté sur un piston immobile, générant la propagation d'un choc de sens opposé.



Figure 2. Mécanisme de transition graphite/diamant au cours du temps pour deux orientations de l'inclusion, feuillets parallèles au choc (en haut) et perpendiculaires au choc (en bas). Les atomes sont colorés conformément à la structure locale (bleu pour le graphite, rouge pour le diamant).



Figure 3. Nanostructuration des inclusions carbonées sous choc et au cours du processus de relaxation (cas parallèle et orthogonal au choc). La taille et la stabilité des grains de diamant dépendent fortement de l'orientation initiale.

Les simulations permettent d'observer la transition du graphite vers le diamant lorsque les contraintes dépassent le seuil de transition monocristallin défini au cours de simulations antérieures (**figure 2**, vitesse matérielle d'environ 1,3 km/s, pression d'environ 65 GPa [2]). La formation des nanodiamants procède par un mécanisme de nucléation/croissance qui est partiellement réversible et qui varie selon l'orientation initiale de l'inclusion, conduisant à la préservation d'au plus 30 % de diamant après relaxation complète de l'échantillon (**figure 3**).

La taille et la géométrie du monocristal de graphite influent peu sur ces résultats. Toutefois, les variations sensibles liées à son orientation suggèrent un comportement complexe dans les échantillons réels, constitués d'amas de grains d'orientations variables. En effet, dans ces milieux hétérogènes et fortement désordonnés, les phases carbonées sont soumises à des interactions tridimensionnelles complexes entre les multiples ondes générées au passage du choc. De tels systèmes restent à l'heure actuelle inaccessibles à la simulation moléculaire.

Le mécanisme observé dans le cas d'une inclusion monocristalline est donc compatible avec les observations expérimentales et l'hypothèse d'une formation de diamants « authigéniques » immergés dans des phases graphitiques, au contact de minéraux durs. Toutefois, l'extrapolation à des inclusions polycristallines semble loin d'être triviale: la déduction des propriétés initiales de l'échantillon sur la base d'observations *post mortem* est donc un exercice délicat auquel la simulation atomistique peut apporter une contribution déterminante.

Références

[1] T. FERROIR *et al.*, "Carbon polymorphism in shocked meteorites: Evidence for new natural ultrahard phases", *Earth Planet. Sci. Lett.*, **290**, p. 150-154 (2010).

[2] N. PINEAU, "Molecular dynamics simulations of shock compressed graphite", J. Phys. Chem. C., 117, p. 12778-12786 (2013).

Mobilité des ions actinides en électrophorèse

O. BERNARD - P. TURQ / Laboratoire Physicochimie des Électrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX), UMR 8234 CNRS – Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris

G.-M. ROGER / Département Matériaux et Structures Composites (DSMC), ONERA, Châtillon

J. AUPIAIS / CEA – DAM Île-de-France

Cet article présente une description théorique des mobilités électrophorétiques et de la conductivité ionique de solutions tampons utilisées en électrophorèse capillaire. Les variations de la mobilité d'ions en présence de divers électrolytes simples ont été calculées. Ensuite, l'effet de la force ionique, dans des solutions tampons concentrées, est décrit en tenant compte à la fois de la formation de complexes chimiques et d'écarts à l'idéalité physique. La conductivité électrique de telles solutions d'électrolytes faibles a été calculée et comparée aux résultats expérimentaux.

a migration des actinides dans les sols est maintenant un phénomène bien établi, mais les vecteurs ou les espèces mobiles contenant ces actinides sont encore mal connus. Il est donc important de mieux caractériser les propriétés de transport de ces composés. L'électrophorèse capillaire est un outil analytique très utile pour la détection et la séparation d'espèces chargées, notamment de solutions de lanthanides ou d'actinides. Ces solutions peuvent être naturellement concentrées. Par ailleurs, pour améliorer la résolution des pics d'électrophorèse, on est souvent amené à ajouter un électrolyte support de concentration importante. La position des pics d'électrophorèse des espèces que l'on souhaite étudier peut être très affectée par la présence d'une haute concentration d'électrolyte en solution. Les modélisations théoriques couramment utilisées actuellement dans ce domaine résultent de descriptions théoriques développées dans les années 1950-1960, qui sont limitées à 0,1 mole/litre d'électrolyte 1-1 en solution aqueuse (électrolyte dont l'anion et le cation ont la même charge élémentaire). Des progrès théoriques ont été réalisés pendant les dernières décennies, dans les théories de transport, en particulier pour décrire la diffusion ou la conductivité électrique de solutions d'électrolyte binaire [1] et de mélanges d'électrolytes [2]. En remplaçant la théorie de Debye et Hückel par la théorie MSA



Figure 1. Mobilité relative μ/μ_0 de l'ion La³⁺ en solutions aqueuses, en fonction de la force ionique ½ (C₊ Z₊² + C₋ Z₋²), où C₊ et C₋ sont les concentrations des cations et des anions de la solution, Z₊ et Z₋ les valences de ces ions.



(Mean Spherical Approximation), ce modèle permet de décrire quantitativement l'évolution de ces coefficients de transport pour des concentrations de l'ordre de 1 à 2 moles/litre. L'adaptation de ce modèle à la description de la mobilité électrophorétique de traceurs dans divers électrolytes a été effectuée. Dans un premier temps, la variation de la mobilité relative d'un ion lanthane La³⁺ en fonction de la concentration en électrolyte est présentée sur la figure 1. Le choix fait pour l'électrolyte support est une solution de chlorure de sodium (NaCl), ou bien de magnésium (MgCl₂), ou encore de lanthane (LaCl₃). Les seuls paramètres du modèle sont les tailles individuelles des ions. Elles ont été ajustées pour décrire au mieux la conductivité des électrolytes supports considérés. On observe alors que l'évolution de la mobilité du traceur dépend fortement des mobilités et des charges des ions constituant l'électrolyte support.

D'autre part, la caractérisation des ions lanthanides ou actinides nécessite de prendre en compte la formation de différents complexes chimiques entre les différents ions en solution, en particulier lorsque la charge des ions dépend du pH d'une solution tampon **[3,4]**. Des applications de la théorie MSA ont permis de décrire les coefficients d'activité de solutions d'électrolytes de concentrations élevées **[5,6]**. Il est alors possible de prendre en compte l'effet des écarts à l'idéalité à la fois lors de la description des phénomènes de spéciation (formation de complexes) et pour la modélisation du transport des ions dans un

Figure 2. Conductivité équivalente de solutions aqueuses de Na_2CO_3 en fonction de la concentration équivalente C_{eq} en Na_2CO_3 .

électrolyte support concentré. La conductivité électrique de solutions d'électrolytes faibles utilisées en électrophorèse [3,4] a été calculée et comparée aux résultats expérimentaux dans le cas de solutions de carbonate de sodium (figure 2). Les contributions relatives de chacun des sels présents en solution illustrent bien la nécessité de décrire conjointement l'évolution de la spéciation et du transport avec la concentration. La détermination expérimentale de mobilités d'ions actinides a été souvent réalisée en milieu très acide. Ce modèle du transport ionique peut permettre de mieux décrire aussi les propriétés de ces solutions ou celles de solutions naturelles contenant de nombreuses espèces d'ions différents.

Références

[1] J.-F. DUFRÊCHE, O. BERNARD, S. DURAND-VIDAL, P. TURQ, "Analytical theories of transport in concentrated electrolyte solutions from the MSA", J. Phys. Chem. B, **109**, p. 9873-9884 (2005).

[2] G. M. ROGER, S. DURAND-VIDAL, O. BERNARD, P. TURQ, "Electrical conductivity of mixed electrolytes: modeling within the mean spherical approximation", *J. Phys. Chem. C.*, **113**, p. 8670-8674 (2009).

[3] V. PHILIPPINI, T. VERCOUTER, J. AUPIAIS, S. TOPIN, C. AMBARD, A. CHAUSSE, P. VITORGE, "Evidence of different stoichiometries for the limiting carbonate complexes across the lanthanide(III) series: A capillary electrophoresis-mass spectrometry study", *Electrophoresis*, **29**, p. 2041-2050 (2008).

[4] S. TOPIN, J. AUPIAIS, P. MOISY, "Direct determination of plutonium(V) and neptunium(V) complexation by carbonate ligand with CE-ICP-sector field MS", *Electrophoresis*, **30**, p. 1747-1755 (2009).

[5] A. RUAS, P. MOISY, J.-P. SIMONIN, O. BERNARD, J.-F. DUFRÊCHE, P. TURQ, "Lanthanide salts solutions: representation of osmotic coefficients within the binding mean spherical approximation", J. Phys. Chem. B, 109, p. 5243-5248 (2005).

[6] A. RUAS, O. BERNARD, B. CANIFFI, J.-P. SIMONIN, P. TURQ, L. BLUM, P. MOISY, "Uranyl(VI) nitrate salts: modeling thermodynamic properties using the binding mean spherical approximation theory and determination of 'fictive' binary data", *J. Phys. Chem. B*, **110**, p. 3435 (2006).

(N₂)₆Ne₇: un clathrate de van der Waals à haute pression

T. PLISSON - G. WECK - P. LOUBEYRE / CEA – DAM Île-de-France

Un composé binaire, $(N_2)_6 Ne_7$, a été découvert avec une structure remarquable, similaire à celle des clathrates et des composés d'insertion, dans laquelle l'azote forme une cage qui entoure le néon [1]. L'originalité de cette structure tient dans la nature des interactions qui structurent l'édifice : ce sont des forces de van der Waals. Ces composés moléculaires pourraient offrir de nouvelles voies de synthèse de matériaux énergétiques.

es molécules ou atomes neutres d'un gaz peuvent interagir à travers les forces de van der Waals, forces à longue portée et de faible intensité. Lorsque le gaz est comprimé, les molécules se rapprochent et l'intensité des forces de van der Waals augmente. On observe ainsi sous pression l'apparition de nouvelles phases solides stabilisées par ces interactions.

Si le système est composé d'un mélange de deux espèces moléculaires, il est parfois possible de former un composé solide de stœchiométrie bien définie, appelé « composé de van der Waals». C'est un composé de structure bien définie au sein duquel chaque espèce occupe des sites particuliers. Les composés de van der Waals se forment à des pressions de l'ordre du gigapascal, lorsque les interactions microscopiques deviennent suffisantes



pour stabiliser les phases solides à température ambiante. Il est remarquable qu'aucun composé de ce type n'ait été observé à basse température et pression ambiante – dans les cryocristaux –, faisant de la pression un paramètre privilégié pour induire des auto-organisations de composés moléculaires et former de nouvelles structures.

La plupart des composés de van der Waals ayant été observés jusqu'ici à haute pression, comme NeHe₂, Ar(H₂)₂, CH₄(H₂)₂ ou Xe(O₂)₂, ont les caractéristiques des phases de Laves, c'est-à-dire que leur structure est analogue aux structures des composés intermétalliques ou aux structures de certains composés colloïdaux dont la stabilité s'explique simplement par des considérations d'empilement compact de sphères dures de deux rayons différents. Cependant, les forces de van der Waals qui sont ici en jeu peuvent être fortement anisotropes, ce qui, associé aux contraintes d'empilement compact, pourrait entraîner la formation de structures plus complexes. Par exemple, dans l'azote pur solide à haute pression, l'interaction quadrupôle-quadrupôle entre les molécules de N₂ permet la formation de différentes structures complexes.

Cette étude a permis de découvrir un nouveau type de composé binaire de van der Waals dans les systèmes N_2 -Ne à haute pression. Ce composé a la stœchiométrie $(N_2)_6Ne_7$ et possède une structure d'un composé d'insertion, similaire à un clathrate. C'est le premier clathrate observé dont la stabilité repose sur les interactions de

Figure 1. Diagramme binaire du mélange N₂-Ne à 296 K, tracé comme la pression de solidification en fonction de la concentration en néon. S₁ et S₂ sont les solides purs et F est la phase fluide. La photo en médaillon montre l'image d'un monocristal de $(N_{20}^{-})Re_{2}$ entouré d'une démixtion solide-solide, à l'intérieur de la cellule à enclume de diamant.



Figure 2. Structure cristalline du composé (N₂)₆Ne₇. Le néon et l'azote sont représentés respectivement par des sphères noires et bleues. À gauche, la figure (a) montre une coupe de la structure qui met en évidence la disposition hexagonale des molécules d'azote. À droite, les figures (b) permettent de visualiser la structure 3D des cages d'azote qui entourent les atomes de néon. Les plans rouges (b2 et b3) montrent les surfaces portées par les centres des molécules d'azote et permettent de visualiser les cages d'azote.

van der Waals. Cela démontre la possibilité de former des structures complexes dans des composés moléculaires à haute pression, à l'opposé d'une intuition de pure compacité.

La mise en évidence de l'existence de ce composé a d'abord consisté à mesurer le diagramme binaire du mélange N_2 -Ne à température ambiante en étudiant 16 concentrations différentes. Le diagramme binaire obtenu est présenté sur la **figure 1**. Le mélange gazeux a été chargé dans une cellule à enclume de diamant. La fréquence de luminescence d'un rubis a été utilisée comme jauge pour mesurer la pression de l'échantillon. Les différentes phases formées ont été identifiées en suivant l'évolution du mode de vibration de la molécule N_2 par spectroscopie Raman.

L'échantillon a été comprimé jusqu'à plusieurs gigapascals, et la solidification a été observée visuellement à travers les diamants à l'aide d'un microscope (voir photo en médaillon de la **figure 1**). La pression à laquelle le solide disparaît dans le fluide est la pression de fusion à une concentration donnée (points rouges sur la **figure 1**). La forme particulière du diagramme binaire traduit l'existence d'un composé avec une concentration molaire de néon de 54 % correspondant à la formule: $(N_2)_6 Ne_7$. À cette pression, on observe bien une fusion congruente et la formation d'un solide de structure hexagonale.

La structure exacte de ce composé a été déterminée par diffraction de rayons X à dispersion angulaire sur monocristal, à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). L'obtention d'un monocristal de grande qualité et l'utilisation du synchrotron ont été essentielles pour déterminer la structure complexe de ce composé. Le signal de diffraction est composé de 225 réflexions, qui ont été indexées pour déterminer que la structure est hexagonale avec la symétrie R-3m. La position des atomes dans la maille a été déterminée à l'aide des méthodes directes de cristallographie, puis affinée. La structure obtenue est présentée sur la **figure 2**. Les molécules de N₂ forment autour des atomes de néon des cages dont les faces sont des pentagones, analogues à la structure des clathrates. Le fait que les forces de van der Waals puissent induire la formation d'une structure aussi complexe était inattendu. La prédiction de la stabilité de ce type de structure par des méthodes *ab initio* reste un défi pour la simulation.

Une telle structure pourrait enfin être utilisée pour stabiliser de nouveaux composés à haute pression. Par exemple, il a été démontré que l'azote pur «polymérise » sous pression [2]. Cette forme haute pression de l'azote est un composé à haute densité d'énergie qui pourrait être utilisée comme explosif, propergol ou moyen de stockage d'énergie. Mais à ce jour, elle n'a pas été retrouvée à pression ambiante, ce qui empêche son utilisation. En contraignant la géométrie des molécules d'azote dans des composés de van der Waals de ce type, on peut espérer modifier les conditions de polymérisation de l'azote et la stabilité de la phase énergétique à basse pression. Cela pourrait aussi servir à synthétiser des formes plus exotiques de l'azote qui ont été prédites théoriquement, par exemple une structure de type «diamant» formée de cages avec 10 atomes d'azote [3]. La compression du composé $(N_2)_6 Ne_7$ dans le domaine du mégabar, qui est en cours d'étude, sera donc très intéressante.

Références

[1] T. PLISSON, G. WECK, P. LOUBEYRE, "(N₂)₆Ne₇: A high pressure van der Waals insertion compound", *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 025702 (2014).

[2] M. I. EREMETS, A. G. GAVRILIUK, I. A.TROJAN, D. A. DZIVENKO, R. BOEHLER, "Single-Bonded Cubic Form of Nitrogen", *Nature Materials*, **3**, p. 558-563 (2004).

[3] X. WANG et al., "Cagelike Diamondoid Nitrogen at High Pressures", Phys. Rev. Lett., 109, 175502 (2012).

Cinétique hétérogène pour la combustion de l'aluminium

J. GLORIAN - N. CESCO / Centre national d'études spatiales (CNES), Direction des lanceurs, Paris

- S. GALLIER / Safran Herakles, Centre de recherches du Bouchet, Vert-le-Petit
- L. CATOIRE / ENSTA ParisTech, Unité chimie et procédés, Palaiseau

L'objet de cette étude est d'évaluer l'importance de la chimie de surface lors de la combustion des particules d'aluminium. En brûlant à très haute température, ces particules apportent un supplément d'énergie au système et permettent ainsi une augmentation significative de l'impulsion spécifique des moteurs à propergol solide. Ce travail ajoute un volet chimie de surface aux simulations de combustion d'une goutte d'aluminium isolée. Une approche multi-échelle a été suivie afin de construire un mécanisme hétérogène. Des calculs de chimie quantique ont été entrepris afin de constituer une base de données valable pour la construction d'un mécanisme réactionnel détaillé hétérogène. Ce mécanisme permet d'interpréter la réactivité sur une surface d'aluminium. Un solveur cinétique de surface a été intégré à un code de mécanique des fluides permettant la simulation de la combustion d'une goutte d'aluminium isolée en atmosphère contrôlée. Les résultats de cette étude numérique sont comparés à des résultats expérimentaux issus de la littérature.

U fait de son pouvoir énergétique élevé et de son faible coût, l'aluminium est le métal le plus utilisé en tant qu'additif dans le domaine spatial et militaire. Il intervient en particulier dans les propulseurs à propergol solide P230 du lanceur européen Ariane 5. La combustion de l'aluminium permet d'augmenter significativement la température des gaz brûlés dans les moteurs à

propergol solide. Des décennies de recherche ont été consacrées à la compréhension des phénomènes qui interviennent dans la combustion des particules d'aluminium et pourtant certains aspects de ces phénomènes ne sont toujours pas compris. La combustion des particules d'aluminium est très complexe et peut induire des phénomènes non désirables tels que des instabilités de fonctionne-



Figure 1. Adsorption d'une molécule de diazote N₂ (en bleu) sur une surface d'aluminium (en jaune). La courbe représente la surface d'énergie potentielle de l'adsorption dissociative d'une molécule de diazote sur la surface de l'aluminium. Dans l'équation, l'étoile * représente un site d'adsorption et N* représente un atome d'azote adsorbé sur la surface.



Figure 2. Comparaison entre les champs de température (K) d'une combustion de goutte d'aluminium de diamètre de 220 μ m dans (a) 100 % CO, (b) 100 % CO₂ et (c) 20 % O₂/80 % Ar (% molaire). L'échelle utilisée est la distance réduite par le rayon initial (R₀). La pression est de 1 bar et la température des gaz frais de 300 K.

ment ou encore l'accumulation de flaques d'alumine dans le moteur. Afin de maîtriser ces phénomènes, il est important d'avoir une connaissance aussi fine que possible de l'ensemble des paramètres concernant la combustion des particules d'aluminium. Ce travail ajoute un volet chimie de surface aux simulations de combustion de goutte d'aluminium isolée. La chimie quantique, la thermochimie, la cinétique chimique et la mécanique des fluides sont mises en œuvre au sein de cette étude interdisciplinaire afin de pouvoir évaluer l'importance de la cinétique hétérogène lors de la combustion de l'aluminium.

Certaines des grandeurs physiques ou chimiques qui se rapportent aux sujets traités ici sont souvent difficilement accessibles par les techniques qu'offre l'expérience. Les progrès des ordinateurs (ou stations de travail) de ces dernières décennies associés au développement de méthodes dites ab initio ont permis de décrire les interactions entre une molécule et une surface. Ces méthodes permettent aux physicochimistes d'étudier une réaction élémentaire par une voie théorique (figure 1). Les calculs de chimie quantique réalisés avec le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [1] ont permis l'estimation des enthalpies de formation (dans les conditions standards) d'espèces adsorbées et des barrières d'énergies de réactions élémentaires en surface et à l'interface gaz/surface. Cette étude ambitieuse a permis la construction d'un mécanisme réactionnel détaillé hétérogène sur une surface d'aluminium.

Le mécanisme permet d'interpréter la réactivité chimique sur une surface d'aluminium et a été implémenté dans le code de mécanique des fluides CPS, développé par Safran Herakles et cofinancé par le CNES. L'importance de la prise en compte de la chimie de surface dans les simulations a ainsi pu être discutée. Des simulations intégrant la chimie de surface ont été comparées à des travaux expérimentaux [2] pour des particules de 220 µm dans différentes atmosphères. Les profils calculés de la **figure 2** montrent que la zone de flamme est différente selon l'ambiance gazeuse étudiée. En ambiance 100 % CO, la combustion est maintenue exclusivement par les réactions de surface. En revanche, en ambiance CO_2 et surtout en ambiance O_2/Ar , les flammes ont un volume beaucoup plus important. Ces résultats sont cohérents avec les observations expérimentales de l'étude [2].

Quelques années auparavant, le même type de travail avait été réalisé pour la combustion en phase gazeuse de l'aluminium. Ces efforts n'étaient pas suffisants pour représenter la totalité des phénomènes, en particulier pour les particules de petite taille (D < 20 μ m). Cette étude est la première de la sorte et des améliorations du mécanisme cinétique détaillé hétérogène sont à escompter dans les années qui viennent.

Références

[1] G. KRESSE, J. HAFNER, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals", *Physical Review B*, 49, p. 14251 (1994).

[2] P. BUCHER, L. ERNST, F. L. DRYER, R. A. YETTER, T. P. PARR, D. M. HANSON-PARR, "Detailed studies on the flame structure of aluminum particle combustion", *Progress in Astronautics and Aeronautics*, **185**, p. 689-722 (2000).

Micro-analyses par spectrométrie de masse à ions secondaires A.-L. FAURE, O. MARIE, F. POINTURIER, J. AUPIAIS, C. MARCEL

Spéciation de l'uranium et du plutonium dans des particules micrométriques par spectrométrie micro-Raman et microscopie électronique à balayage F. POINTURIER, O. MARIE

La spéciation du tritium dans les végétaux N. BAGLAN, A. BACCHETTA

Prise en compte des incertitudes dans les études de risques industriels P. ARMAND, C. DUCHENNE

Dispersion de toxiques chimiques en milieu bâti, industriel ou urbain P. ARMAND, C. DUCHENNE, L. PATRYL, Y. BENAMRANE

Capture et séparation du xénon dans une zéolithe Ag@ZSM-5 - Apport de la modélisation Monte-Carlo (GCMC) pour la caractérisation des phénomènes d'adsorption L. DELIERE, S. TOPIN, B. COASNE, D. FARRUSSENG

Analyse isotopique de très haute précision par spectrométrie de masse multi-collection A. HUBERT, A.-C. POTTIN, A.-L. FAURE, F. POINTURIER

Rutorisation de rejet et de prise d'eau (ARPE): Contexte S. UGO, N. BAGLAN, C. LELONG

Nouvelle autorisation de rejets et de prises d'eaux (ARPE): Mise en conformité C. LELONG, N. BAGLAN

Analyse d'ultra-traces de plutonium dans des échantillons environnementaux A.-C. POTTIN, F. POINTURIER, A. HUBERT

SESSION POSTERS 2015

Amorçage en détonation d'explosifs hétérogènes coulés – fondus V. CHUZEVILLE, A. LEFRANÇOIS, G. BAUDIN, G. DAMAMME, R. BOULANGER, L. CATOIRE

Apport du couplage source d'ionisation ambiante / spectrométrie de masse haute résolution à la détection d'indices chimiques moléculaires d'activités proliférantes M. BRIDOUX

Détermination des interactions microscopiques entre les actinides et les substances humiques présentes dans l'environnement B. BRUNEL, M. BRIDOUX, J. AUPIAIS

Mesure des ultra-traces de xénon radioactif par coïncidences haute résolution photon/électron A. CAGNIANT, G. LE PETIT, P. GROSS, G. DOUYSSET, J.-P. FONTAINE

Détection des explosifs dans les sols pour contrôler l'impact environnemental M. MILTENBERGER, A. DELPUECH

Spéciation des radionucléides dans l'eau de mer M. MALOUBIER, C. MOULIN, M. MONFORT, P.-L. SOLARI, P. MOISY, C. DEN AUWER

Synthèse d'une résine neutrophage J.-F. SALAS, F. GARONNE, H. GALIANO

Développement de matériaux pour les réservoirs hyperbares de stockage de l'hydrogène B. DESPREZ, J.-M. POIDEVIN, L. DELNAUD, F. NONY

Matériaux alvéolaires pour cibles laser A. ZENTZ, S. HOLLAND-LASSIAZ, L. GUILLOT, S. LOSSET, Y. CARRE, S. CADRA

Géolocalisation des oxydes d'uranium par les isotopes de l'oxygène M. DIERICK, E. PILI, P. AGRINIER Séparation et analyse isotopique du molybdène à partir de matrices riches en uranium pour le traçage des matériaux du cycle nucléaire V. MIGEON, B. BOURDON, E. PILI, C. FITOUSSI

Traceurs géochimiques pour évaluer la dynamique d'un aquifère karstique A. TOGNELLI

Synthèse de nouvelles molécules hétérocycliques azotées T. ALAIME, E. PASQUINET, F. SUZENET, G. GUILLAUMET

Amélioration des performances de détection d'explosifs par fluorescence grâce à un dispositif de chauffage D. REMBELSKI

Hydrolyse de l'hydrure de lithium J. GUICHARD, H. LECOQ, E. SCIORA, F. BOUYER, F. BERNARD, J.-P. BELLAT

Synthèse et caractérisation d'hydrures sous pression C. PÉPIN, A. DEWAELE, G. GENESTE, F. OCCELLI, P. LOUBEYRE

Comportement en milieu corrosif de matériaux de conteneurs métalliques d'entreposage B. ANDRÉ, B. FIERS, N. CRETON, C. DIRAND, D. POINSOT, S. FAURE, S. CHEVALIER

Développement et validation d'une nouvelle méthode de quantification robuste d'explosifs et de produits de dégradation par chromatographie et spectrométrie de masse S. SCHRAMM, D. LEONÇO, M. BRIDOUX

ALBUM PHOTO 2015





DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

