

Proposition de stage Post-doc :

Etudes de l'influence des poisons et de l'irradiation sur les performances du piègeur hydrogène MnO_2/Ag_2O

Lieu : Laboratoire de Physico-chimie des matériaux Cimentaires, CEA Marcoule

Collaboration : AREVA NC, Institut des Matériaux de Nantes

1. Problématique industrielle et scientifique

La gestion de l'hydrogène produit par radiolyse de matériaux organiques présents dans les colis de déchets est une problématique majeure de la sûreté du transport des déchets radioactifs et de la phase de réversibilité du stockage géologique. Dans ce contexte nucléaire spécifique (volume clos, présence d'air et de gaz potentiellement poisons, température variable, absence d'entretien), l'élimination de l'hydrogène par piégeage peut être une solution retenue pour limiter le risque hydrogène.

Si de nombreuses recherches sur des matériaux permettant le stockage réversible de l'hydrogène sont actuellement effectuées, notamment pour les piles à combustible, la réutilisation des matériaux développés dans le cadre de la gestion de déchets radioactifs radiolysables est limitée : en effet la réaction piègeur/hydrogène doit être ici irréversible sous différentes conditions de température et d'atmosphère. Les composés utilisés peuvent alors être organiques [1,2] ou minéraux [3,4], il peut également s'agir de recombineurs catalytiques [5].

2. Etat de l'art sur les matériaux à base de MnO_2/Ag_2O

Les études menées au Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires du CEA Marcoule depuis 2009 en partenariat avec AREVA NC/TNI et l'IMN ont permis d'acquérir de nombreuses connaissances sur les mécanismes réactionnels de piégeage de l'hydrogène et de s'assurer de l'irréversibilité du piégeage [11].

Il a ainsi été déterminé que les vitesses de piégeage de l'hydrogène dépendent :

- Des variétés allotropiques d'oxydes de manganèse utilisées ; la nsutite possédant la meilleure cinétique de piégeage de H_2 .
- De la surface spécifique du piègeur [6].
- De la teneur massique en Ag_2O , qui est un promoteur du piégeage et dont la teneur optimale a été évaluée à 13%,
- Des conditions de mélange des composés du piègeur, et en particulier du pH de l'eau utilisée.

Par ailleurs, l'irréversibilité de la chimisorption de H_2 dans le piègeur, qui est une condition requise pour son application, a été mise en évidence par magnétométrie, spectroscopie infrarouge et spectroscopie de perte d'énergie des électrons. L'irréversibilité du piégeage et la régénération du piègeur ont respectivement été mis en évidence par chauffage sous azote et sous air à $150^\circ C$ [7].

Enfin, le mécanisme précis d'insertion du proton dans MnO_2 lors du piégeage a été déterminé par analyse de fonction de distribution de paires (analyse PDF) [8;9].

La proposition de post doc se présente dans la continuité des travaux précédents, avec comme objectifs principaux l'étude des effets de l'irradiation sur le piègeur MnO_2/Ag_2O et celle de l'influence des poisons potentiellement présents dans un colis de déchets et susceptibles d'inhiber le piégeage.

3. Objectifs et déroulement du Post-doc

La première étape du travail sera réalisée sur les poudres commerciales de $\gamma-MnO_2$ et Ag_2O et consistera à étudier l'impact des gaz potentiellement poisons (CO , HCl , CH_4) sur les performances du piégeage de l'hydrogène. On étudiera pour cela la cristallographie des poudres à l'issue du piégeage,

de manière à mettre en évidence, les évolutions cristallographiques du matériau par rapport à son état initial. Les méthodes expérimentales mises en œuvre sont typiquement la microscopie électronique en balayage et en transmission, associée à la micro-analyse (EDS), en association avec la diffraction des rayons X pour acquérir les éléments de caractérisation microstructurale. La technique des fonctions de distributions de paires (analyse PDF) développée lors de la thèse de K. Galliez [11] sera largement utilisée pour quantifier les évolutions de structures.

S'appuyant sur les mécanismes déterminés au cours de la première étape, **la seconde étape du travail consistera à optimiser des voies de synthèse de matériaux** afin de limiter l'empoisonnement potentiel du piègeur comme par exemple l'enrobage de piègeur dans une matrice minérale [10] ou l'ajout d'additifs au piègeur pour limiter l'impact des poisons sur la durabilité des performances du piègeur. Cette partie de l'étude repose sur le pilotage de la composition du piègeur (quantité d'oxyde, additifs minéraux ou ajouts liants hydrauliques)

Enfin, la **troisième partie s'intéressera à la tenue sous irradiation gamma du piègeur** et consistera à étudier les performances du piègeur sous irradiation gamma en présence de matériaux radiolysables (PVC, Polyéthylène, bitume..). Des caractérisations microstructurales seront réalisées par analyse PDF afin de déterminer le mécanisme de piégeage sous irradiation et en présence de poisons potentiels.

L'ensemble de ces résultats permettra d'alimenter un dossier de connaissances pour une utilisation industrielle du piègeur MnO_2/Ag_2O .

Références :

- [1] J. Kaszuba, Waste Management Conference, February 26 - March 2, 2006, Tucson, AZ
- [2] R. Livingston, J. Duffey, T. Shepodd and P. McConnell, SAND2002-8267
- [3] A. Kozawa, K.V. Kordesh, Electrochimica acta, vol. 2, 10, 1489-1493, (1981)
- [4] V. Chaudron, Thèse de l'institut National Polytechnique de Lorraine, Avril 1998
- [5] Rapport Scientifique de Technique de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, pp 28-37, (2000)
- [6] K. Galliez, P. Deniard, D. Lambertin, F. Bart, S. Jobic, Irreversible hydrogen trapping via the use of a MnO_2/Ag_2O mixture: Influence of the MnO_2 allotropic form on the performance, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, soumis
- [7] K. Galliez, P. Deniard, C. Payen, D. Lambertin, S. Jobic, F. Bart, Investigation of H_2 trapping mechanism with MnO_2/Ag_2O getter by magnetometry analysis, Inorganic Chemistry, en cours de rédaction
- [8] K. Galliez, P. Deniard, P.E. Petit, D. Lambertin, S. Jobic, F. Bart, Determination of H insertion pathway in MnO_2 based getter with the use of pair distribution function, Chemistry of materials, 2012, en cours de rédaction
- [9] K. Galliez, P. Deniard, P.E. Petit, D. Lambertin, S. Jobic, F. Bart, Analyses PDF de laboratoire pour la compréhension du piégeage de H_2 gazeux dans MnO_2/Ag_2O , Rayons X et matière, Tours – France (28 novembre au 1^{er} décembre 2011), présentation orale
- [10] D. Lambertin, F. Frizon, C. Cau, C. Jousot-dubien, Brevet WO 2010/066811
- [11] K. Galliez, Thèse de l'Université de Nantes, Octobre 2012.

Contrat : CDD 12 mois

Salaires : 2600€ brut/mois environ

Contact : David Lambertin

CEA/DEN/DTCD/SPDE/LP2C

30207 Bagnols sur Ceze

david.lambertin@cea.fr