

La radiochimie, une alliée incontournable de la physique nucléaire

L'exemple du protactinium

Claire Le Naour, Céline Cannes, Laurent Tassan-Got et Laurent Audouin

Résumé La mesure de la section efficace de fission de l'isotope ^{231}Pa induite par neutrons, auprès de l'installation n-TOF du CERN, nécessite la fabrication de cibles de ^{231}Pa en couche mince sur un substrat mince (feuille d'aluminium de $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur). Compte tenu de la rareté de l'isotope ^{231}Pa , du comportement chimique complexe de cet élément et des difficultés inhérentes à la manipulation de matière radioactive, un protocole d'électrodépôt compatible avec les propriétés chimiques particulières du protactinium a été développé en utilisant des analogues stables (Nb, Ta), puis en présence de l'isotope ^{233}Pa à l'échelle des ultra-traces.

Mots-clés Protactinium, radiochimie, électrodépôt, section efficace de fission.

Abstract **Radiochemistry, a vital ally in nuclear physics: the case of protactinium**
The measurement of the neutron-induced fission cross section of the isotope ^{231}Pa at n-TOF (neutron time-of-flight) facility of CERN requires the preparation of thin targets of ^{231}Pa deposited on thin backings ($2\ \mu\text{m}$ thick aluminium foil). Because of the scarcity of the isotope of interest, the complex behavior of this radioelement and the difficulties in handling radioactive matter, an experimental protocol has been developed with stable chemical analogs of protactinium (Nb and Ta). The feasibility of quantitative Pa electrodeposition has been tested with the isotope ^{233}Pa at tracer scale.

Keywords Protactinium, radiochemistry, electrodeposition, fission cross section.

Nouveaux réacteurs nucléaires, nouveaux besoins

Parmi les réacteurs nucléaires du futur, la filière impliquant des combustibles à base thorium et non plus uranium pourrait constituer une option intéressante. Afin de prédire l'évolution de ce combustible sous irradiation neutronique et donc d'évaluer le dimensionnement des installations, il est indispensable de disposer de données précises sur les réactions nucléaires mises en jeu : sections efficaces de fission, de capture, désintégrations des radionucléides formés... (figure 1).

Les réactions nucléaires au sein d'un combustible thorié font apparaître notamment deux isotopes de protactinium : l'isotope de masse 233, intermédiaire dans la production du noyau fissile ^{235}U , et l'isotope de masse 231, considéré comme un déchet radiotoxique [1]. Or la section efficace de fission de ^{231}Pa , émetteur alpha de 32 760 ans de période, est mal connue à l'heure actuelle. Cette grandeur représente la probabilité d'interaction entre un neutron et un noyau (^{231}Pa) conduisant à la fission de ce noyau. La détermination directe de ce paramètre est envisagée sur l'installation n-TOF du CERN qui produit un faisceau de neutrons intense dont le spectre en énergie s'étend du « thermique » (25 meV) au GeV. Le dispositif est constitué d'une enceinte étanche pouvant contenir dix détecteurs et neuf cibles en alternance (figure 2). Pour pouvoir détecter en coïncidence les deux

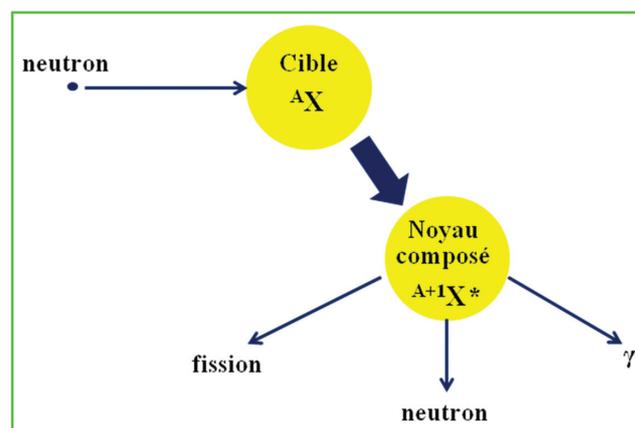


Figure 1 - Schéma des réactions induites par neutrons.

fragments de fission émis par un noyau, les cibles doivent obéir à des critères précis : quelques mg de ^{231}Pa de très grande pureté chimique et radiochimique doivent être répartis de façon homogène et uniforme sur un disque de 8 cm de diamètre, le substrat étant constitué d'une feuille d'aluminium de $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Cette géométrie permet d'une part d'optimiser l'interaction de la cible avec le faisceau de neutrons, et d'autre part le passage d'un fragment de fission à travers le dépôt et le substrat.

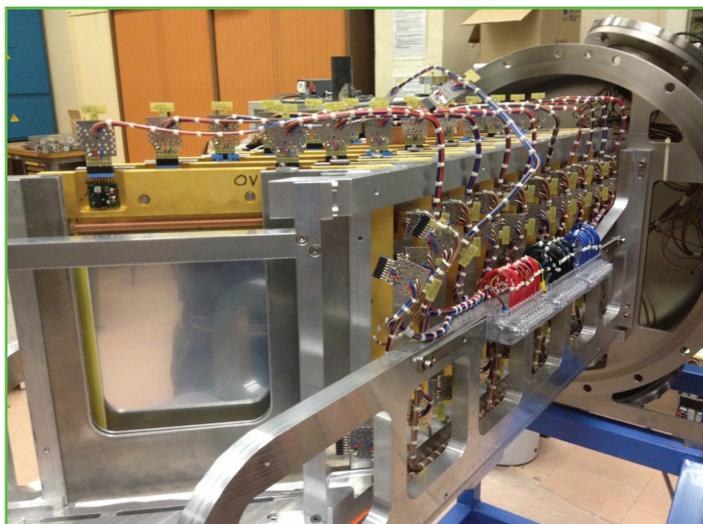


Figure 2 - Ensemble cibles-détecteurs utilisé sur la ligne n-TOF du CERN.

Le protactinium, un actinide à la chimie capricieuse

Ce radioélément, situé entre le thorium et l'uranium, peut exister aux degrés d'oxydation (IV) et (V) en solution aqueuse et à l'état solide, la forme Pa(V) étant la plus stable. En solution, Pa(V) se caractérise par une tendance très marquée vis-à-vis de l'hydrolyse : la première forme hydrolysée de Pa(V), $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$, est en effet déjà présente en milieu HClO_4 8 M. Cette propriété est à l'origine de la formation d'espèces colloïdales, de processus de polymérisation irréversibles, même en milieu HCl 10 M, pouvant conduire à la précipitation de l'élément [2]. Ainsi, en absence de complexant fort, les solutions de Pa(V) de concentration supérieure à 10^{-5} M – conditions qui correspondent à la quantité de matière à déposer sur une cible –, sont instables. L'affinité très forte de Pa(V) pour les ions fluorure permet de stabiliser l'élément sous la forme des complexes PaF_6^- , PaF_7^{2-} et PaF_8^{3-} [3]. L'existence de purs complexes fluoro a d'ailleurs été mise en évidence en 2005, lors des toutes premières expériences par spectroscopie d'absorption des rayons X réalisées sur cet élément par notre laboratoire [4].

Mais cette forme chimique est incompatible avec les dépôts envisagés, mettant en jeu la technique d'électrodépôt moléculaire (« molecular plating »). En effet, cette technique consiste à électrodeposer un élément sur un substrat conducteur à partir d'un solvant organique (isopropanol/propanol-2, isobutanol/2-méthyl-1-propanol, DMF/diméthylformamide...), le milieu étant rendu conducteur par l'ajout d'une faible quantité d'acide nitrique. Les actinides, électropositifs, ne sont pas réduits à l'état métallique : ils précipitent à la cathode, sous forme d'hydroxyde [5-6]. La mise en œuvre expérimentale et la définition des conditions optimales de dépôt reposent sur des études empiriques (méthode par essais/erreurs) propres à chaque équipe et sont difficiles à reproduire [7].

À l'IPN d'Orsay, des cibles de ^{232}Th , $^{233,234,235,238}\text{U}$ et ^{237}Np ont été réalisées et déjà utilisées sur la ligne n-TOF du CERN [8]. Les dépôts ont été obtenus en appliquant plusieurs centaines de volts entre une feuille d'aluminium de $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (cathode) et une feuille de platine, le milieu électrolytique étant constitué d'un mélange isobutanol/actinide en milieu HNO_3 0,1 M. Dans ces conditions, des dépôts quantitatifs d'actinide de l'ordre de $300\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ont été obtenus.

Un traitement thermique ultérieur a permis d'améliorer leur adhérence. Mais l'expérience acquise sur la fabrication de cibles de thorium, uranium et neptunium ne peut pas être transposée au cas du protactinium : les formes anioniques des complexes fluoro ne sont en effet pas compatibles avec un dépôt sur une cathode et la feuille d'aluminium de $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur n'est pas adaptée à une utilisation en anode. Dans des conditions différentes ($\sim 0,3\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$, feuille d'aluminium suffisamment épaisse pour être polie), Duschner *et coll.* mentionnent un dépôt quantitatif de ^{231}Pa , présent initialement sous forme de PaF_7^{2-} , à partir d'isobutanol, mais observent une détérioration du substrat en raison de l'oxydation de l'aluminium. En revanche, la formation de $\text{Al}_2(\text{PaF}_7)_3$ favoriserait l'adhérence [9].

Compte tenu de la rareté de l'isotope ^{231}Pa , de la complexité du comportement chimique de cet élément et des difficultés inhérentes à la manipulation de matière radioactive, une étude préliminaire a été réalisée avec des analogues chimiques stables, niobium et tantale au degré d'oxydation (V), présents également sous forme de complexes anioniques en présence de fluorures (NbOF_5^{2-} , TaF_7^{2-}).

Électrodépôts de niobium, tantale et protactinium

Les électrolyses ont été conduites dans une cellule à deux électrodes, en imposant une tension comprise entre 500 et 600 V, entre une feuille d'aluminium (cathode) et une feuille de platine (anode) à la distance de 1,5 cm. Une étude systématique a été réalisée en considérant l'effet de plusieurs paramètres : la nature du solvant organique, la quantité d'acide nitrique et la durée d'électrolyse. Compte tenu de la fragilité du substrat ($2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur), les opérations de prétraitement décrites dans la littérature (polissage mécanique, attaque chimique) permettant de favoriser l'adhérence d'un dépôt ne sont pas applicables [5]. Par ailleurs, des analyses par AFM (« atomic force microscopy ») des feuilles d'aluminium mettent en évidence la présence de trous micrométriques qui sont susceptibles de s'agrandir sous l'effet d'un contact prolongé avec une solution acide. C'est pourquoi les feuilles sont simplement essuyées délicatement avec un papier imbibé d'isobutanol. Cet alcool, par rapport à l'isopropanol ou à un mélange de ces deux solvants, s'est avéré ne générer aucun résidu sur le substrat.

La solution électrolytique est constituée d'une aliquote de solution de Nb(V) ou Ta(V) en milieu HF 1 M, acidifiée par des quantités variables d'acide nitrique, puis diluée dans l'isobutanol. La quantité d'acide à ajouter doit être un compromis entre la neutralisation des complexes fluorés et la réduction des protons à la cathode. Le dégagement d'hydrogène gazeux doit en effet favoriser l'agitation et donc la diffusion des espèces sans toutefois limiter l'adhérence du dépôt. Mais l'acide nitrique n'a pas de rôle oxydant vis-à-vis de Nb, Ta et Pa.

Les dépôts subissent ensuite un traitement thermique sous air limité à $350\ ^\circ\text{C}$, soit environ $300\ ^\circ\text{C}$ en dessous des températures de transformation en oxyde (pour le protactinium) et de fusion de l'aluminium. L'analyse élémentaire par fluorescence X a clairement mis en évidence la présence de Nb et Ta dans les dépôts réalisés dans différentes conditions d'électrolyse. Par ailleurs, les images MEB mettent en évidence la transformation, sous l'effet du traitement thermique, d'un dépôt grumeleux non homogène en un dépôt de rugosité moins élevée mais présentant des fissurations. Cette morphologie a très souvent été observée sur les électrodépôts

en milieu organique et serait liée à la vitesse d'évaporation du solvant. L'apparition de craquelures serait d'autant plus favorisée que la volatilité du solvant est élevée [10].

La faisabilité d'un dépôt de protactinium dans les conditions établies pour Nb et Ta a ensuite été testée avec l'isotope ^{233}Pa à l'échelle des ultra-traces. Cet isotope (300 MBq, soit 0,39 μg) a été produit par irradiation neutronique de ^{232}Th dans le réacteur OSIRIS du CEA Saclay, et la séparation Pa/Th réalisée par chromatographie d'échange d'ions, afin de disposer d'une solution stock en milieu HF 1 M d'environ 50 MBq/mL, soit $\sim 3 \times 10^{-7}$ M initialement. Les solutions à électro déposer sont alors constituées d'un mélange d'aliqotes des solutions mères de Nb et Pa, d'acide nitrique dilué et d'isobutanol.

Le rendement de dépôt en Pa a été déterminé par spectrométrie gamma, en comparant les activités initiales aux activités des surnageants après électrolyse, les mesures étant réalisées dans des conditions géométriques rigoureusement identiques. Des rendements de 40 % ont ainsi été déterminés sur la cathode. En revanche, il a été observé de l'ordre de 2 % de la matière sur l'anode de platine, confirmant la formation partielle de complexes fluoro neutres dans les conditions chimiques mises en œuvre. Pour pallier le rendement trop faible obtenu, deux couches successives ont été déposées. Afin d'augmenter l'adhérence, la cellule est démontée avec précaution (risque de contamination) entre les deux électrolyses et la feuille d'aluminium, maintenue sur le support conducteur en inox, est séchée sous épiphrateur. La cellule est ensuite remontée et une solution électrolytique fraîche est introduite. Un rendement de 40 % est également obtenu pour le deuxième dépôt. Si les images par autoradiographie montrent la faisabilité d'un dépôt multi-couches, elles mettent également en évidence une distribution non homogène des atomes de protactinium (figure 3). Ce défaut n'est toutefois pas problématique pour une application de ce protocole à la fabrication de cibles de ^{231}Pa car celles-ci seront caractérisées par cartographie alpha, ce qui permettra d'identifier avec précision la position des atomes, notamment ceux à l'origine d'une fission lors des expériences sur la ligne n-TOF du CERN.

Conclusions et perspectives

Pour répondre à une problématique de physique nucléaire liée au développement de réacteurs à combustible thorié, un protocole de fabrication de cibles de ^{231}Pa a été développé. Une étude préalable avec des analogues chimiques du protactinium (niobium et tantale) a permis de s'affranchir des contraintes inhérentes à la manipulation de matière radioactive et d'utiliser les techniques classiques d'analyse de surface. La faisabilité d'un dépôt de protactinium a ensuite été testée avec succès avec l'isotope ^{233}Pa à l'échelle des ultra-traces et en présence de quantité pondérable de niobium. Dans un avenir proche, une purification de plusieurs dizaines de mg de ^{231}Pa sera réalisée afin d'éliminer ses descendants (^{227}Ac , ^{227}Th , ^{223}Ra), et ainsi limiter les débits de dose irradiant les utilisateurs. La mesure de la section efficace de

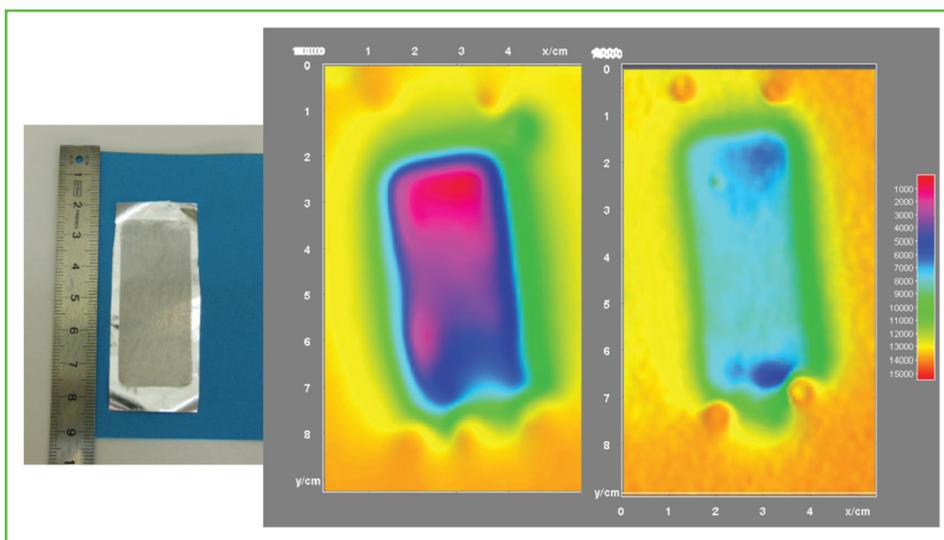


Figure 3 - Cible de (Nb + ^{233}Pa) sur feuille d'aluminium (30 x 70 mm) de 2 μm d'épaisseur (dimensions du dépôt : 54 x 22 mm) et autoradiographies associées.

fission du ^{231}Pa induite par neutrons auprès de l'installation n-TOF du CERN est programmée pour 2017.

Les auteurs remercient N. Barré-Boscher, J. Mottier et P. Moisy pour leur participation à ce travail, soutenu financièrement par l'IN2P3 et NEEDS (Projet Fédérateur Systèmes Nucléaires).

Références

- [1] Coates D.J., Parks G.T., Safety implications in fast thorium ADSRs, *Ann. Nucl. Energy*, **2012**, 47, p. 115.
- [2] Muxart R., Guillaumont R., Protactinium, Compléments au nouveau *Traité de chimie minérale*, Masson, **1974**.
- [3] Myasoedov B.F., Kirby H.W., Tananaev I.G., Protactinium in the chemistry of the actinide and transactinide elements, 4th ed., L.R. Morss, N. Edelstein, J. Fuger (eds), Springer, **2010**, p. 161.
- [4] Le Naour C., Trubert D., Di Giandomenico M.V., Fillaux C., Den Auwer C., Moisy P., Hennig C., First structural characterization of protactinium(V) single oxo bond in aqueous media, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, p. 9542.
- [5] Ingelbrecht C., Moens A., Eykens R., Dean A., Improved electrodeposited actinide layers, *Nucl. Instr. Meth. A*, **1997**, 397, p. 34.
- [6] Crespo M.T., A review of electrodeposition methods for the preparation of alpha-radiation sources, *Appl. Radiat. Isotopes*, **2012**, 70, p. 210.
- [7] Henderson R.A., Gostic J.M., Burke J.T., Fisher S.E., WU C.Y., Electrodeposition of U and Pu on thin C and Ti substrates, *Nucl. Instr. Meth. A*, **2011**, 655, p. 66.
- [8] Paradelo C. *et al.* (n-TOF collaboration), Neutron-induced fission cross section of ^{234}U and ^{237}Np measured at the CERN Neutron Time-of-Flight (n-TOF) facility, *Phys. Rev. C*, **2010**, 82, p. 034601.
- [9] Duschner H., Born H.J., Kim J.I., The electrodeposition of protactinium as fluoride from organic solvents, *Int. J. Appl. Rad. Is.*, **1973**, 24, p. 433.
- [10] Vascon A., Santi S., Isse A.A., Kühnle A., Reich T., Drebert J., Eberhardt K., Düllman C.E., Smooth crack-free targets for nuclear applications produced by molecular plating, *Nucl. Instr. Meth. A*, **2013**, 714, p. 163.



C. Le Naour

C. Cannes

L. Tassan-Got

L. Audouin

Claire Le Naour et Céline Cannes sont chargées de recherche, Laurent Tassan-Got est directeur de recherche et Laurent Audouin, maître de conférences, à l'Institut de Physique Nucléaire, CNRS-IN2P3, Université Paris-Sud*.

* Institut de Physique Nucléaire, CNRS-IN2P3, Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-91406 Orsay Cedex.
Courriel : lenaour@ipno.in2p3.fr