

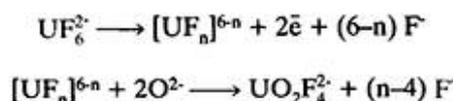
COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DE L'URANIUM DISSOUS DANS L'EUTECTIQUE FLUORURE DE SODIUM, FLUOROBORATE DE SODIUM À 420 °C

A. GADRI* et M. BRIGAUDEAU**

* École nationale d'ingénieurs, 6000 Gabès, Tunisie

** Centre d'études nucléaires, B.P. n° 6, 92260 Fontenay-aux-Roses, France

RÉSUMÉ : Le domaine d'électroactivité a été tracé à différentes électrodes dans l'eutectique NaF - NaBF₄ fondu. Différents composés de l'uranium y ont été dissous et étudiés électrochimiquement aux deux électrodes de platine et d'or par différentes techniques électrochimiques. Il a été dégagé que l'oxydation électrochimique de U(IV) suit le schéma suivant :



1. Introduction.

Le mélange eutectique NaF-NaBF₄ constitue le sel caloporteur d'un projet américain de réacteur à sels fondus (MSBR) auquel s'intéressent les chercheurs du C.E.A.

L'étude de l'uranium dans ce mélange constitue une contribution en vue d'une meilleure connaissance de la chimie de ce sel. Les résultats de cette étude nous permettent de prévoir le comportement de l'uranium en cas d'un contact accidentel entre les sels primaire et secondaire. Les fluorures fondus étant très utilisés pour la solubilisation de UO₂, cette étude présente aussi un intérêt pour le retraitement des combustibles.

Nous présentons dans cet article le comportement électrochimique de l'uranium dans le sel considéré et l'étude mécanistique du système U(VI)/U(IV).

2. Technique expérimentale.

Le solvant utilisé correspond au mélange eutectique NaBF₄ 92 %, NaF 8 %. Il a été préparé à partir de NaF (Suprapur Merk) et de NaBF₄ (Alfa Ventron). Pour la purification de ce dernier, nous avons procédé à une recristallisation selon la méthode décrite par Gilpatrick [1].

La manipulation du fluoroborate de sodium soulève essentiellement deux problèmes : la toxicité du trifluorure de bore et la corrosion des matériaux du montage utilisé.

La limite d'admissibilité dans l'air du trifluorure de bore étant de 3 mg.m⁻³ pour un travail de 8 heures par jour, le montage est installé sous hotte ventilée.

La cellule est faite en acier inoxydable. Elle se compose de trois parties :

- la partie inférieure qui reçoit le creuset ;
- le système de réfrigération qui assure le refroidissement de la partie supérieure de la cellule ;
- le couvercle en résine Epoxy, recouvert à l'intérieur d'un film de Teflon, comporte plusieurs passages sur lesquels sont vissées des écrous permettant la fixation des électrodes.

Un cylindre creux en nickel placé contre la paroi interne de la cellule protège celle-ci contre la corrosion. Le déflecteur en acier limite l'échauffement de la résine Epoxy ainsi que son attaque par le trifluorure de bore.

Le bas de la cellule est chauffée par un four cylindrique de 2 KW de puissance commandé par un régulateur. La température du sel est mesurée à l'aide d'un thermocouple.

Le sel purifié est mis dans le creuset de platine préalablement nettoyé à l'eau bouillante. La cellule est fermée hermétiquement et mise sous vide primaire (10⁻⁵ à 10⁻⁶ bar) pendant que l'on porte le sel à 200 °C. Après environ 24 heures de préchauffage la cellule est remplie sous 1,5 bar d'argon et l'on fait fondre le sel en le chauffant à 420 °C. Les électrodes sont alors immergées dans le sel fondu en vue de mettre en

œuvre les méthodes électroanalytiques que nous avons choisies comme moyen d'étude.

3. Résultats expérimentaux.

Les courbes $I = f(E)$ tracées à différentes électrodes dans l'eutectique fondu en régime de diffusion non stationnaire sont rassemblées sur la figure 1. Les potentiels exprimés par rapport à une électrode de quasi-référence de platine, sont donnés à 50 mV près. Cette imprécision est essentiellement imputable à l'électrode de quasi-référence dont le potentiel n'est pas parfaitement stable.

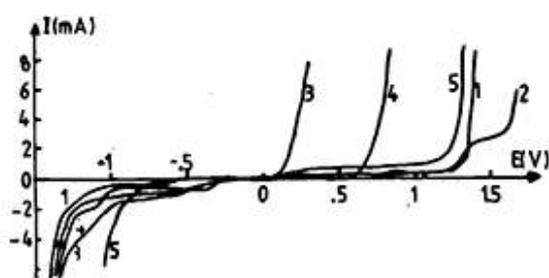


Fig. 1 - Domaine d'électroactivité dans l'eutectique NaF-NaBF₄
1 : Pt ; 2 : Au ; 3 : Mo ; 4 : Ag ; 5 : Pd ; S = 25 mm².

Rappelons tout d'abord que le domaine d'électroactivité dans l'eutectique fondu est limité pour la réduction de l'ion BF₄⁻ [2] selon la réaction $BF_4^- + 3e^- \rightarrow B + 4F^-$.

Du côté anodique, le domaine est limité par l'oxydation du métal constituant l'électrode.

On constate que le domaine d'électroactivité dépend de la nature de l'électrode, aussi bien en oxydation qu'en réduction, où certains métaux constituant l'électrode sont susceptibles de former des borures.

Les électrodes de platine et d'or fournissent les domaines d'électroactivité les plus étendus et sont de ce fait celles qui conviennent le mieux pour les études électrochimiques dans le milieu considéré.

3.1. Uranium (IV).

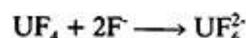
3.1.1. Nature de l'espèce.

Le tétrafluorure d'uranium a été dissous dans l'eutectique à la concentration $1,4 \cdot 10^{-2}$ mol/kg. Il est soluble et colore le sel en vert (observation faite sur le sel refroidi).

UO₂ est également soluble dans l'eutectique ; la solution obtenue présente une coloration verte. Mais, pour la concentration 0,137 mol/kg (3,7 % en poids), nous avons observé un précipité vert foncé de Na₂ UF₆ "β" (identifié par diffraction de rayons X). Ceci laisse penser que U(IV) existerait dans l'eucti-

que NaF-NaBF₄ sous forme d'ion UF₆²⁻. Rappelons que ce complexe de U(IV) a été identifié [3, 4] dans les chlorures fondus contenant NaF.

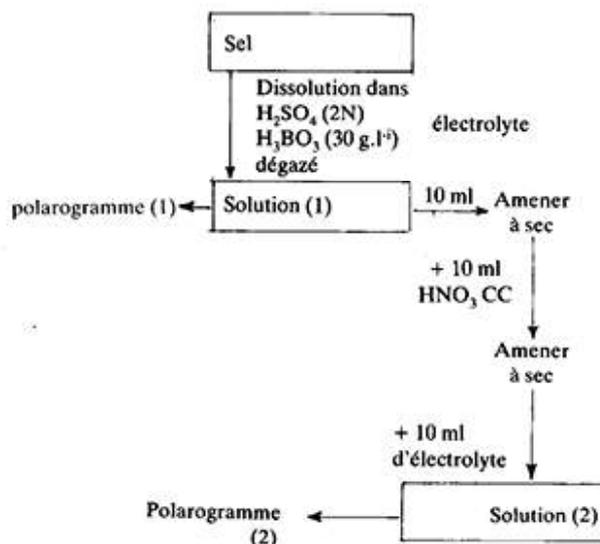
Compte tenu de la forme (UF₆²⁻) sous laquelle existe U(IV) dans le sel fondu, la solubilité de UF₄ est fonction de l'activité des ions fluorure. Si on suppose une réaction de solubilisation telle que :



la solubilité pourrait être d'autant plus faible que le milieu est plus acide (pauvre en F⁻).

Des comptes rendus d'expériences publiés par Bamberger et coll. [5] indiquent que UF₄ n'est pas soluble dans NaBF₄. NaBF₄ est en effet moins basique que l'eutectique d'autant plus qu'il était purifié par un mélange (HF + BF₃).

L'existence de degré d'oxydation (IV) de l'uranium dans le sel fondu a été d'autre part vérifié par polarographie en milieu aqueux après dissolution d'une quantité de sel contenant UF₄. Le principe de cette vérification est représenté sur le schéma ci-dessous.



Dans l'électrolyte considéré, seul U(VI) est réductible. Par conséquent, nous déduisons du polarogramme 1 la qualité de U(VI) éventuellement présent, et nous déduisons du polarogramme 2 celle de l'uranium total après oxydation quantitative de l'uranium par HNO₃.

Dans le cas du sel contenant UF₄ seulement, seul le polarogramme 2 est obtenu, nous n'observons pas de signal dissolution du sel de l'électrolyte, ce qui indiquerait la présence de U(VI) dans le sel refroidi.

3.1.2. Étude électrochimique de U(IV).

La solution d'uranium (IV) dans le mélange eutectique NaF-NaBF₄ a été étudiée par différentes méthodes électrochimiques.

Les voltampérogrammes obtenus aux électrodes de platine et d'or montrent une seule vague d'oxydation dans tout le domaine d'électroactivité.

L'espèce U(IV) n'est pas réductible dans le milieu étudié ; la réduction de U(IV) en U(III) qui, selon les prévisions thermodynamiques, devrait précéder celle du solvant [2] se déroulerait à un potentiel inférieur, probablement sous l'effet de la solvation.

- *En voltampérométrie linéaire.*

Les courbes obtenues aux deux électrodes d'or et de platine sont représentées sur la figure 2. Les potentiels sont exprimés par rapport au couple AgF ($\alpha = 5 \cdot 10^{-2}$)/Ag constituent l'électrode de référence. Toutes les conditions d'enregistrement étant maintenues identiques pour les deux électrodes de même surface géométrique, on constate que l'allure des courbes diffère suivant la nature de l'électrode et les potentiels des maximum de courant n'ont pas la même valeur.

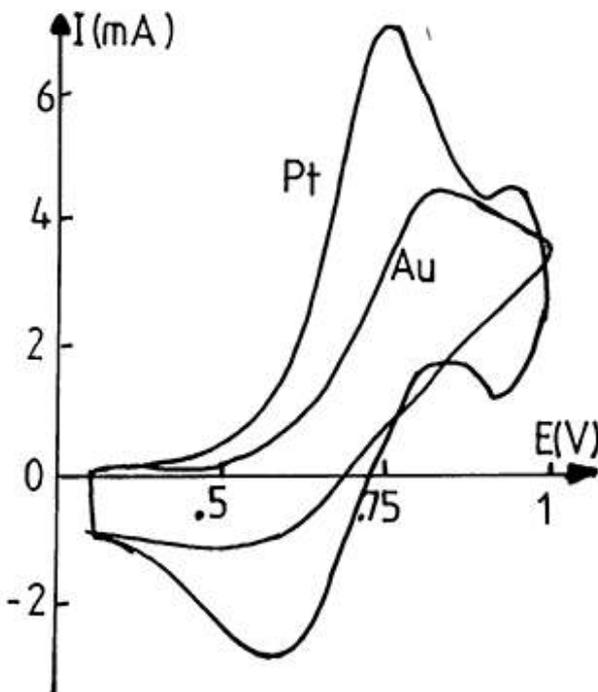


Fig. 2 - Chronoampérogrammes cycliques ($V = 400 \text{ mv. S}^{-1}$) de U(IV) $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}$ dans l'eutectique.

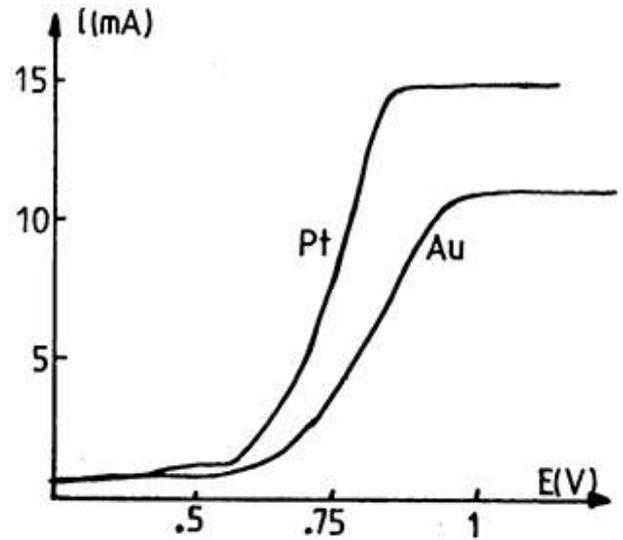


Fig. 3 - Voltampérogrammes à impulsions croissantes de U(IV).

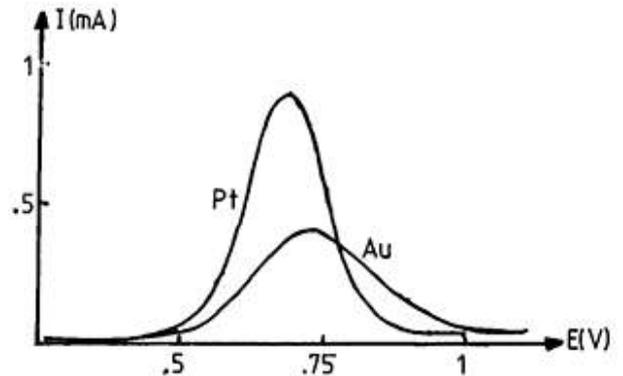


Fig. 4 - Voltampérogrammes à impulsions constantes de U(IV).

- *En voltampérométrie à impulsions croissantes.*

Les courbes obtenues par cette technique sont représentées sur la figure 3. Des constatations analogues à celles faites pour les voltampérogrammes précédents peuvent être évoquées : le courant limite est plus grand à l'électrode de platine qu'à l'électrode d'or et les potentiels de demi-vague sont respectivement égaux à + 0,740 V et 0,810 V.

- *En voltampérométrie à impulsions constantes.*

Les voltampérogrammes obtenus sont représentés sur la figure 4.

3.2. Uranium (VI).

Du fluorure d'uranyle (UO₂F₂) a été dissous dans l'eutectique NaF-NaBF₄ à la concentration $2,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}$. Le sel refroidi est uniformément coloré en

jaune avec un reflet verdâtre. La vérification des degrés d'oxydation par polarographie selon le schéma représenté plus haut montre qu'une petite quantité d'uranium (environ 10 %) est présente dans le sel sous forme de U(IV). Nous pensons que U(VI) a pu oxyder quelques impuretés susceptibles d'exister dans le bain.

UO₃ est également très soluble dans l'eutectique considéré : 0,77 g de cet oxyde ont été dissous dans 10 g d'eutectique sans qu'aucun précipité ne soit observé, et le culot de sel froid est uniformément jaune.

Compte tenu de l'étude effectuée en milieu KCl-NaCl-NaF [6] nous supposons que l'espèce stable de U(VI) dans le sel fondu est UO₂F₄²⁻.

Par ailleurs, l'existence du degré d'oxydation (VI) dans le sel a été confirmée par polarographie en milieu aqueux.

3.3. Mélange U(IV) + U(VI).

668 mg de UF₄ et 456 mg de UO₂F₂ ont été dissous ensemble dans 100 g d'eutectique fondu : soit respectivement 2,1 et 1,5.10⁻² mol/kg.

Un contrôle de la composition du sel par polarographie en milieu aqueux montre que U(IV) et U(VI) existent dans le sel dans le rapport attendu.

L'étude de cette solution par voltampérométrie linéaire effectuée à partir du potentiel d'équilibre montre que U(IV) et U(VI) constituent un seul système électrochimique (figure 5) (potentiel exprimé par rapport à une électrode de quasi-référence de platine).

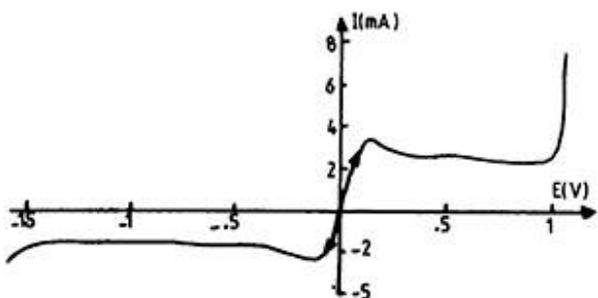


Fig. 5 - Chronoampérométrie à une électrode de Pt de U(IV) 2,1.10⁻² mol/kg et U(VI) 1,5.10⁻² mol/kg dans l'eutectique.

L'ensemble des résultats obtenus permet d'affirmer que U(VI)/U(IV) constitue un système redox unique dans l'eutectique fondu, dont nous présentons, dans ce qui suit, une tentative d'élucider le mécanisme.

3.4. Étude du mécanisme d'oxydation de U(IV).

Compte tenu des formes sous lesquelles peuvent exister les deux degrés d'oxydation de l'uranium que

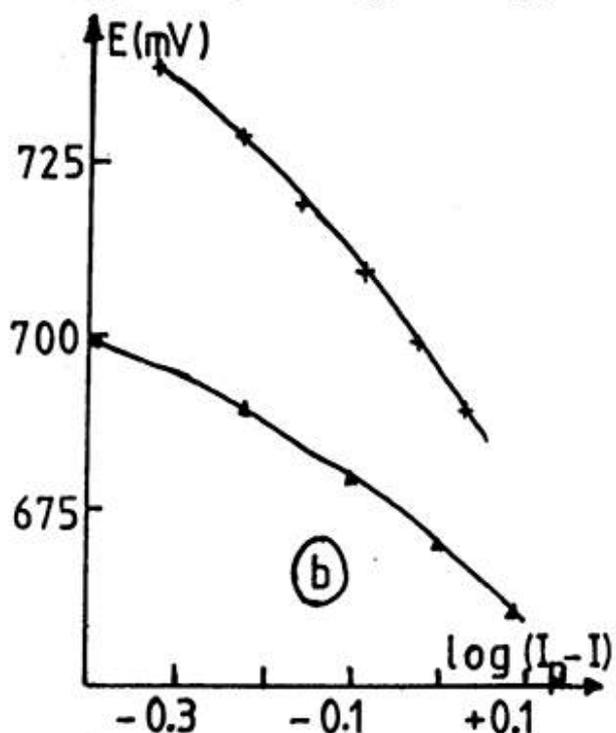
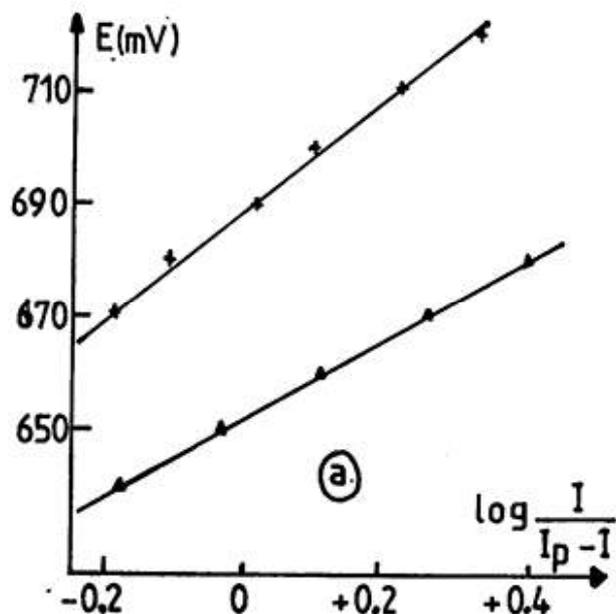
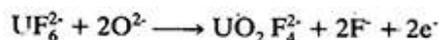


Fig. 6 - Analyse des chronoampérométries : + : électrode d'or - ▲ : électrode de platine.

nous avons dissous dans le sel fondu, la réaction (globale) d'oxydation de U(IV) peut s'écrire :



Si on suppose que le milieu est tamponné en F⁻ et O²⁻, l'analyse des courbes se ramène donc à un système mettant en jeu deux espèces solubles.

Nous avons procédé à l'exploitation mathématique (figure 6) des voltampérogrammes linéaires de l'oxydation de U(IV) à l'aide des fonctions $E = f(\log \frac{I}{I_p - I})$

dans la gamme (0,35-0,7) I_p [7] et $E = f(\log I_p - I)$ dans la gamme (0,5-0,9) I_p [8].

On en déduit qu'il s'agit bien d'un système électrochimique mettant en jeu des espèces solubles. Ce que confirme l'exploitation des voltampérogrammes à impulsions croissantes puisque la fonction $E = f(\log \frac{I}{I_1 - I})$

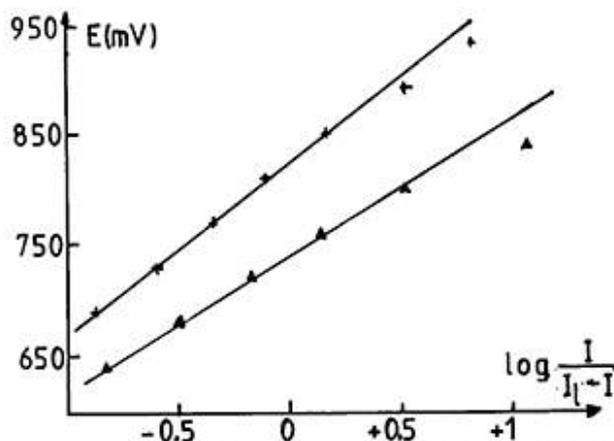


Fig. 7 - Analyse des voltampérogrammes à impulsions croissantes : + : électrode d'or - ▲ : électrode de platine.

est une droite (figure 7).

Par ailleurs, on remarque que le potentiel de pic en chronoampérométrie croît avec la vitesse de balayage de potentiel.

La variation de $I_p/v^{1/2}$ en fonction de v (vitesse de variation de potentiel) est représentée sur la figure 8. On constate que cette fonction a une allure différente selon que l'on utilise une électrode d'or ou de platine.

La détermination du nombre d'électrons échangés (n) à partir des relations relatives à chaque technique aboutit à des résultats dispersés (tableau I).

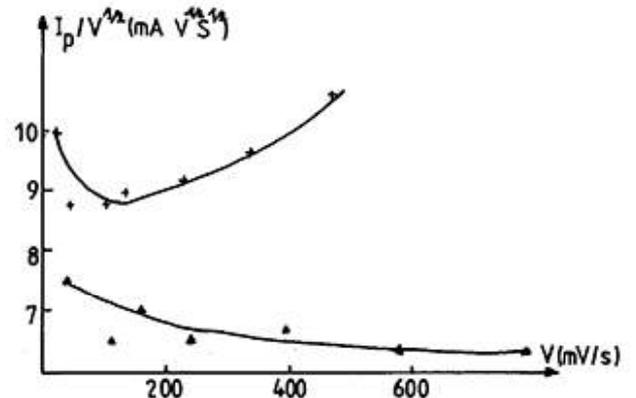


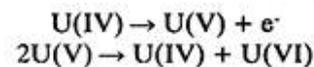
Fig. 8 - Variation de $I_p/v^{1/2}$ en fonction de v (chronoampérométrie) : électrodes : ▲ : or + : Pt.

Quelle que soit la technique utilisée, c'est toujours à l'électrode d'or que le nombre d'électrons mis en jeu est le plus faible.

Toutes ces constatations nous permettent de dire qu'il ne s'agit pas d'un transfert électronique simple et que le processus est couplé vraisemblablement à une réaction chimique. Une hypothèse a été envisagée : elle consiste à supposer qu'il s'agit d'un processus électrochimique suivi d'une réaction de dismutation.

La cinétique de cette dernière serait fonction de la nature de l'électrode, c'est-à-dire que la réaction de dismutation serait beaucoup plus lente à une électrode d'or qu'à une électrode de platine.

Le schéma réactionnel de l'oxydation de U(IV) s'écrirait alors en deux étapes :



Cette réaction ainsi écrite est analogue à celle de la réduction de U(VI) en milieu aqueux pour laquelle le transfert de charge $U(VI)/U(V)$ est suivi d'une réaction de dismutation d'autant plus rapide que l'acidité du milieu est plus élevée. C'est pour cela que nous avons essayé de comparer les réponses de ce sys-

	Électrode de platine	Électrode d'or
Chronoampérométrie pente de $E = f(\log \frac{i}{i_p - i})$	$1,71 \frac{RT}{nF} = 70 \text{ mv} \Rightarrow n = 1,87$	$1,71 \frac{RT}{nF} = 101 \text{ mv} \Rightarrow n = 1,30$
Voltampérométrie à impulsions croissantes pente de $E = f(\log \frac{i}{i_1 - i})$	$2,3 \frac{RT}{nF} = 119 \text{ mv} \Rightarrow n = 1,15$	$2,3 \frac{RT}{nF} = 154 \text{ mv} \Rightarrow n = 0,89$
Voltampérométrie à impulsions constantes largeur à la mi-hauteur	$3,52 \frac{RT}{nF} = 210 \text{ mv} \Rightarrow n = 1,27$	$3,52 \frac{RT}{nF} = 240 \text{ mv} \Rightarrow n = 0,88$

TABLEAU I : Détermination du nombre d'électrons échangés.

tème aux différentes techniques électro-analytiques à celles de l'uranium dans le sel fondu. Outre la vitesse de balayage de potentiel en chronoampérométrie et la voltampérométrie cyclique à impulsions croissantes, le temps d'observation (t) (temps séparant le début de l'impulsion de l'instant où s'effectue l'échantillonnage du courant) dans cette dernière technique a été mis à profit (figure 9).

Dans le tableau II nous avons comparé le milieu aqueux acide à l'électrode de platine dans le sel fondu et le milieu aqueux moins acide à l'électrode d'or.

On constate (tableau II) que l'étude de l'oxydation de U(IV) dans l'eutectique NaF-NaBF₄ donne des résultats assez différents de ceux obtenus lors de l'étude de la réduction de U(VI) en milieu aqueux. Ce n'est donc pas ce type de processus qui serait mis en jeu.

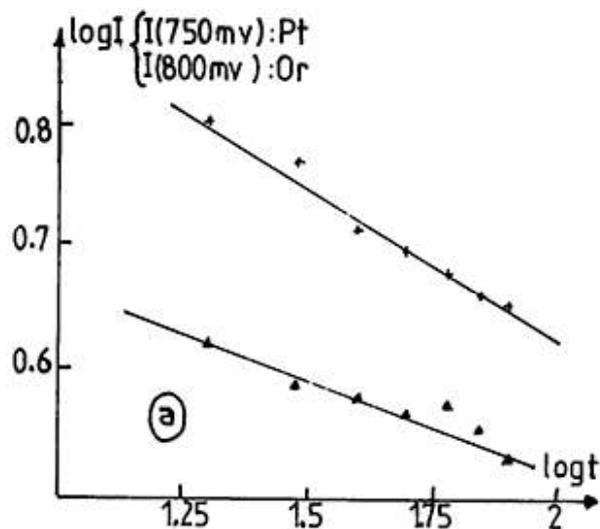


Fig. 9 (a) - Linéarisation du courant ($I < I_1$) des voltampérométries à impulsions croissantes avec le temps d'observation, électrodes : ▲ : or △ : Pt.

Réduction de U(VI) en milieu aqueux : Influence de l'acidité	Oxydation de U(IV) dans l'eutectique NaBF ₄ -NaF fondu : influence de la nature de l'électrode
Voltampérométrie à impulsions croissantes	
(1) milieu peu acide i (voisinage $E_{1/2}$) équivalent à $t^{-0.44}$ $\Delta E_{1/2}$ (aller-retour) = 0 $\frac{I_1 \text{ retour}}{I_1 \text{ aller}} = 0,65$	(1) électrode d'or i (voisinage $E_{1/2}$) équivalent à $t^{-0.15}$ $\Delta E_{1/2}$ (aller-retour) = 450 mv $\frac{I_1 \text{ retour}}{I_1 \text{ aller}} = 0,99$
(2) milieu très acide I_2 équivalent à $t^{-0.65}$ $\Delta E_{1/2}$ (aller-retour) = 0 i (voisinage $E_{1/2}$) équivalent à $t^{-0.44}$ $I_{11} < I_{12}$	(2) électrode de platine I_{12} équivalent à $t^{-0.55}$ $\Delta E_{1/2} = 100 \text{ mv}$ i (voisinage $E_{1/2}$) équivalent à $t^{-0.25}$ $I_{11} < I_{12}$
Voltampérométrie à impulsions constantes	
I_p ne varie pratiquement pas avec la vitesse de la dismutation	I_p est plus grand à l'électrode de Platine qu'à l'électrode d'or
(1) milieu peu acide I_p équivalent à $t^{-0.45}$	(1) électrode d'or
(2) milieu très acide I_p équivalent à $t^{-0.32}$	(2) électrode de platine
Voltampérométrie linéaire	
(1) milieu peu acide : (n = 1,05) (2) milieu très acide : (n = 1,19)	(1) électrode d'or : (n = 1,30) (2) électrode de platine : (n = 1,87)

TABLEAU II : Comparaison des réponses électrochimiques de l'uranium en milieu aqueux et dans le sel fondu.

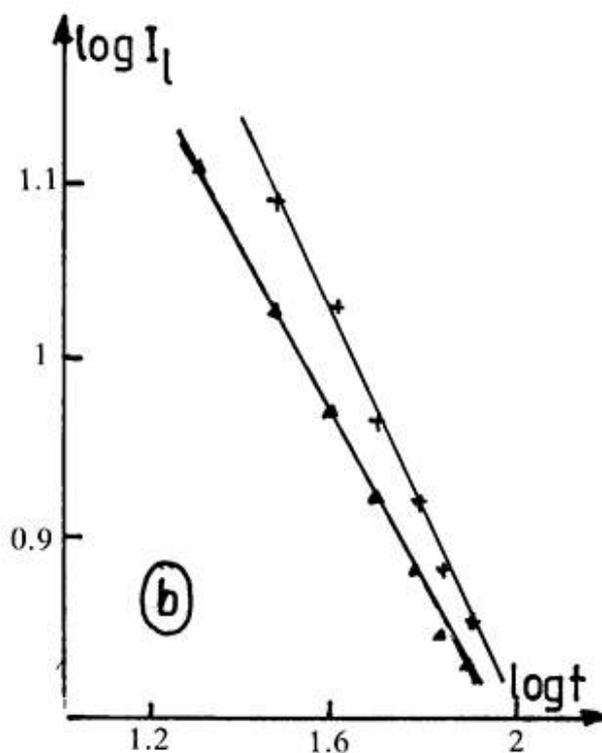
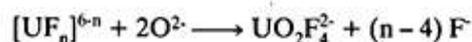
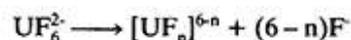


Fig. 9 b) - Linéarisation du courant ($I = I_l$) des voltampérogrammes à impulsions croissantes avec le temps d'observation ; électrodes : ▲ : or ✚ : Pt.

4. Conclusion.

Compte tenu de l'ensemble de tous ces résultats nous pensons que l'oxydation de U(IV) dans l'eutectique NaF-NaBF₄ suit le schéma réactionnel suivant :



[UF_n]⁶⁻ⁿ pourrait représenter le gaz UF₆ dissous dans l'eutectique et les ions oxydes existent en tant qu'impureté très difficile à éliminer.

soumis en mars 1987
accepté en octobre 1987

RÉFÉRENCES

1. C.J. Bartoa, L.O. Gilpatrick, J.A. Bornmann, H.H. Stone, T.N. McVay, I. Insley : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1971, **33**, 387.
2. J.F. Wagner : Thèse doct. 3^e cycle, Paris VI, 1980.
3. M.V. Smirnov, A.P. Koryshin, O.C. Skiba : *Electrochi. Molt. Sol. Electrolytes*, 1967, **5**, 45.
4. M.V. Smirnov, A.P. Koryshin, V.E. Komrov : *At. Energ.*, 1966, **21**, 4768.
5. C.E. Bamberger, C.F. Baes, J.P. Young, C.S. Sherer : *Rapport ORNL*, 1967, 4229, 20.
6. A.P. Koryshin, M.V. Smirnov, V.E. Komarov : *Zh. Neorg. Khim.*, 1967, **12**, 2511.
7. R.S. Nicholson, I. Shain : *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 706.
8. G. Mamantov, D.L. Manning, J.M. Dale : *J. Electroanal. Chem.*, 1965, **9**, 253.