

I – Introduction

Le graphite a été utilisé dans l'industrie électronucléaire comme modérateur au sein des réacteurs Uranium Naturel Graphite-Gaz. Avec l'arrêt et le démantèlement des 6 réacteurs UNGG, le graphite servant de modérateur et activé devient un déchet radioactif. Une fois le démantèlement des réacteurs terminé, il est attendu **23 000 tonnes** de déchet graphite pour lesquelles la solution envisagée est le stockage. Le graphite est cependant pour le moment entreposé en surface sur les sites des réacteurs. L'une des solutions à l'étude est le **recyclage**, permettant, en plus de réduire le volume final de déchets, de valoriser la matière et, possiblement, d'amortir les frais de démantèlement des centrales. L'une des solutions développées est de **recupérer le ¹⁴C dans le graphite** est de l'utiliser pour produire **des piles bêta voltaïques¹**, utilisant la désintégration du ¹⁴C pour produire de l'énergie électrique. La question qui se pose est la suivante : **comment une telle pile peut être produite et de quelle façon fonctionne-t-elle?**



Figure 1 : Photographie d'une chemise en graphite (ANDRA.FR)

II - Etat des connaissances

Energy Conversion Flow Chart for a Radiation Source

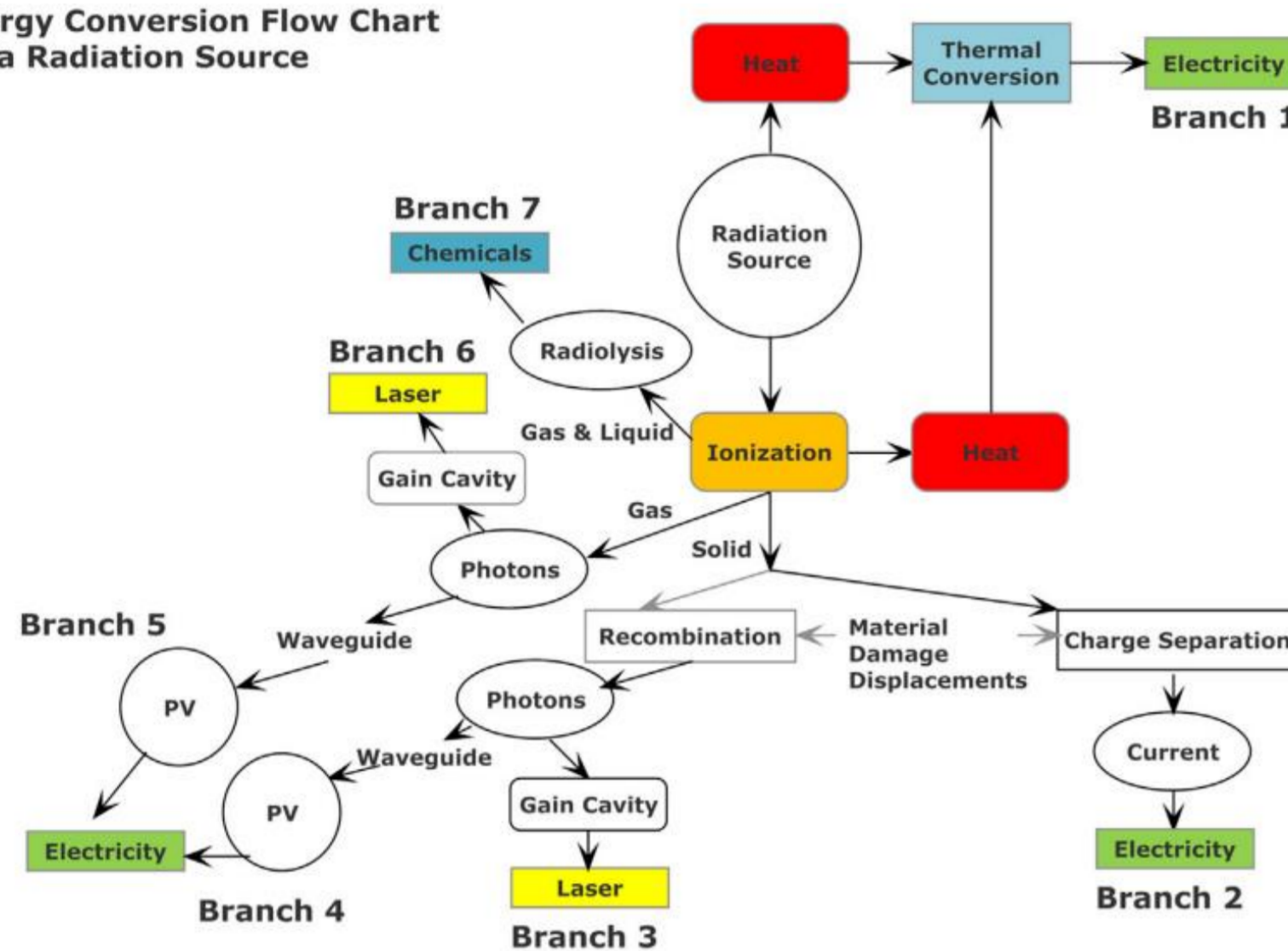
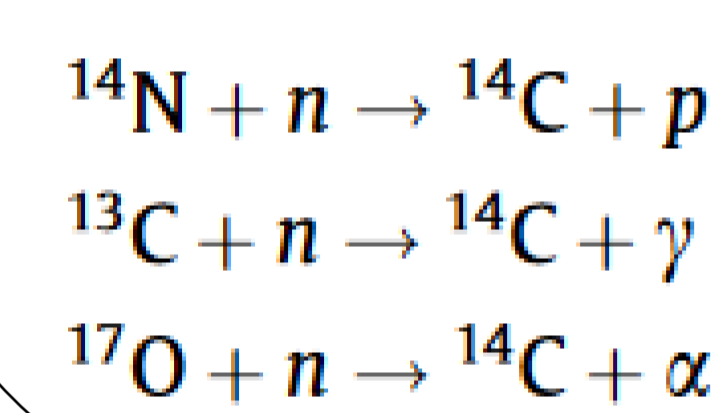


Figure 2 : Diagramme des différentes stratégies de conversion des rayonnements en énergie²

Le ¹⁴C présent dans le graphite est récupéré puis utilisé pour former des diamants. Il existe différentes méthodes de production de diamants artificiels, ici, c'est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui est utilisé mais il existe d'autres méthodes comme la croissance à haute pression et haute température³. Le choix du diamant s'est fait grâce au fait que ce soit un semi-conducteur, il peut être isolant ou conducteur (notamment quand la désintégration lui apporte de l'énergie).⁴



Enfin, la production de ¹⁴C est bien connue. Sa demi-vie de 5730 ans permet de garantir une source d'énergie à très long termes et même après une période, il y a toujours production d'énergie même si elle est plus faible. Sa désintégration de type β^- permet de garantir que le risque radiologique est très faible.

L'utilisation de la radioactivité sous forme de pile a commencé dans les années 1900. Différents types de piles avec différents systèmes de récupération de l'énergie produite par la désintégration existent. Les deux principaux mécanismes sont l'utilisation de la chaleur émise lors de la désintégration et l'ionisation d'un matériel par l'énergie émise². Dans le cas présent, c'est la désintégration du ¹⁴C qui est exploitée, et plus particulièrement du ¹⁴C contenu dans le graphite.¹

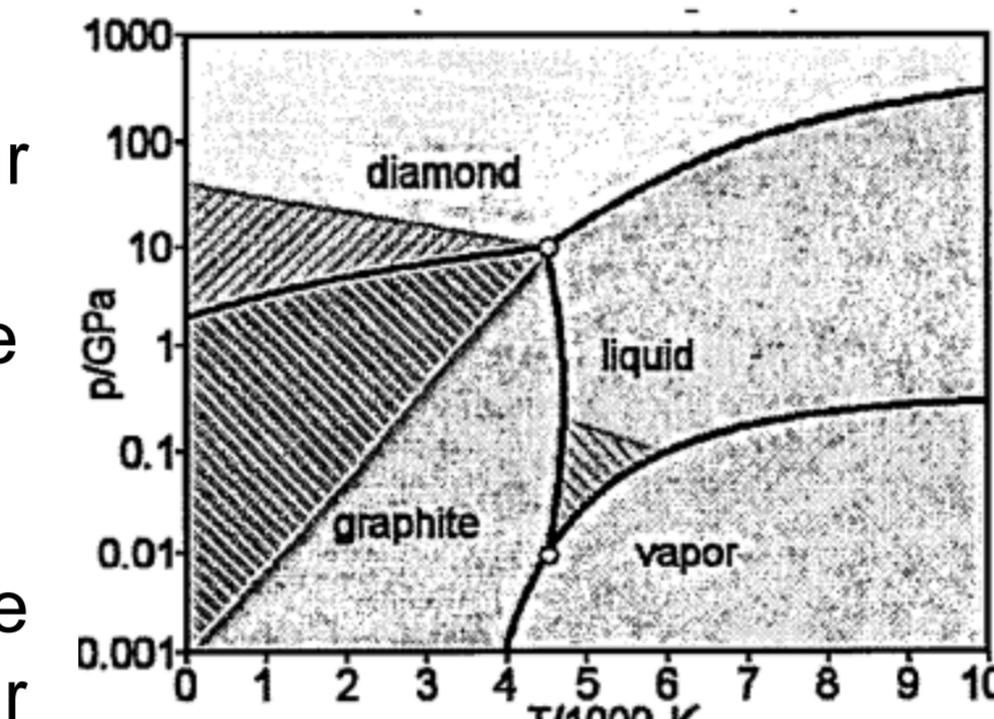


Figure 3 : Diagramme des phases du carbone incluant pression et température³

III – Séparation du ¹⁴C et formation du diamant

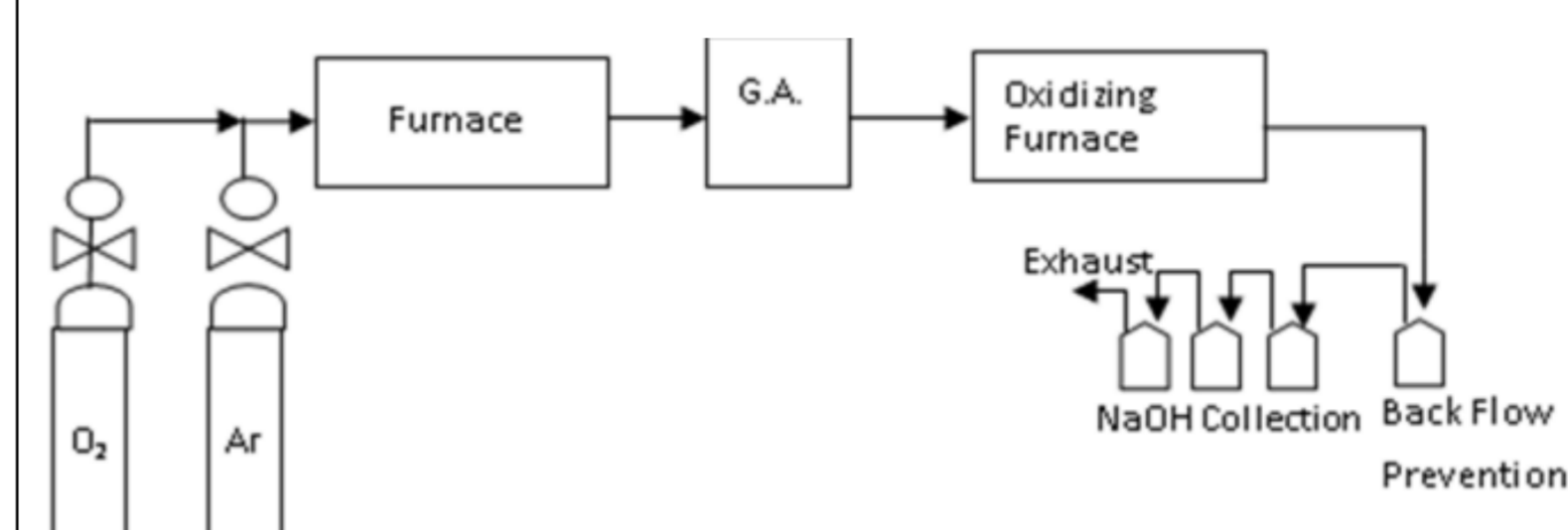


Figure 4 : Diagramme présentant le fonctionnement de l'oxydation du graphite⁵

Pour extraire le carbone et plus particulièrement le ¹⁴C du graphite, il subit une oxydation. Le graphite est placé dans un four à 800°C avec un gaz composé de dioxygène et d'argon. Cette oxydation entraîne la production de monoxyde et de dioxyde de carbone enrichie en ¹⁴C.⁵

Pour favoriser l'enrichissement, il est possible de n'oxyder que la surface du graphite car c'est cette zone qui est la plus activée et qui contient donc la majorité du ¹⁴C. Les gaz produits et contenant le radionucléide d'intérêt sont ensuite récupérés et dissous dans le l'hydroxyde de sodium.⁵

La formation du diamant se fait dans une enceinte sous vide contenant de l'H₂ et du gaz enrichi en ¹⁴C. Ici, la réaction est faite à pression atmosphérique mais il est possible de faire varier les pressions. Un substrat est disposé dans l'enceinte et après activation thermique du mélange de gaz, des couches de diamant se forment en se déposant sur le substrat.⁵ Le substrat est un petit diamant initial auquel les atomes de carbone vont se lier formant des couches successives. De plus, l'apport des gaz sous forme de plasma, même s'il rend la réaction bien plus coûteuse et lente, permet de produire un diamant bien plus pur.⁶ Il existe ici aussi plusieurs méthodes d'activation du mélange de gaz (électromagnétique, chimique...)⁶

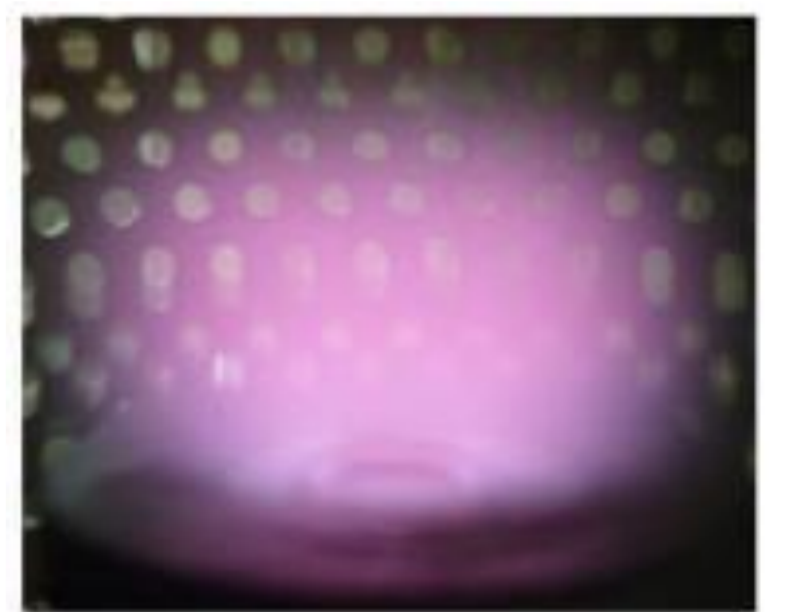


Figure 5 : Photographie d'une enceinte CVD avec un mélange de gaz activé⁶

IV – Résultats et comparaison

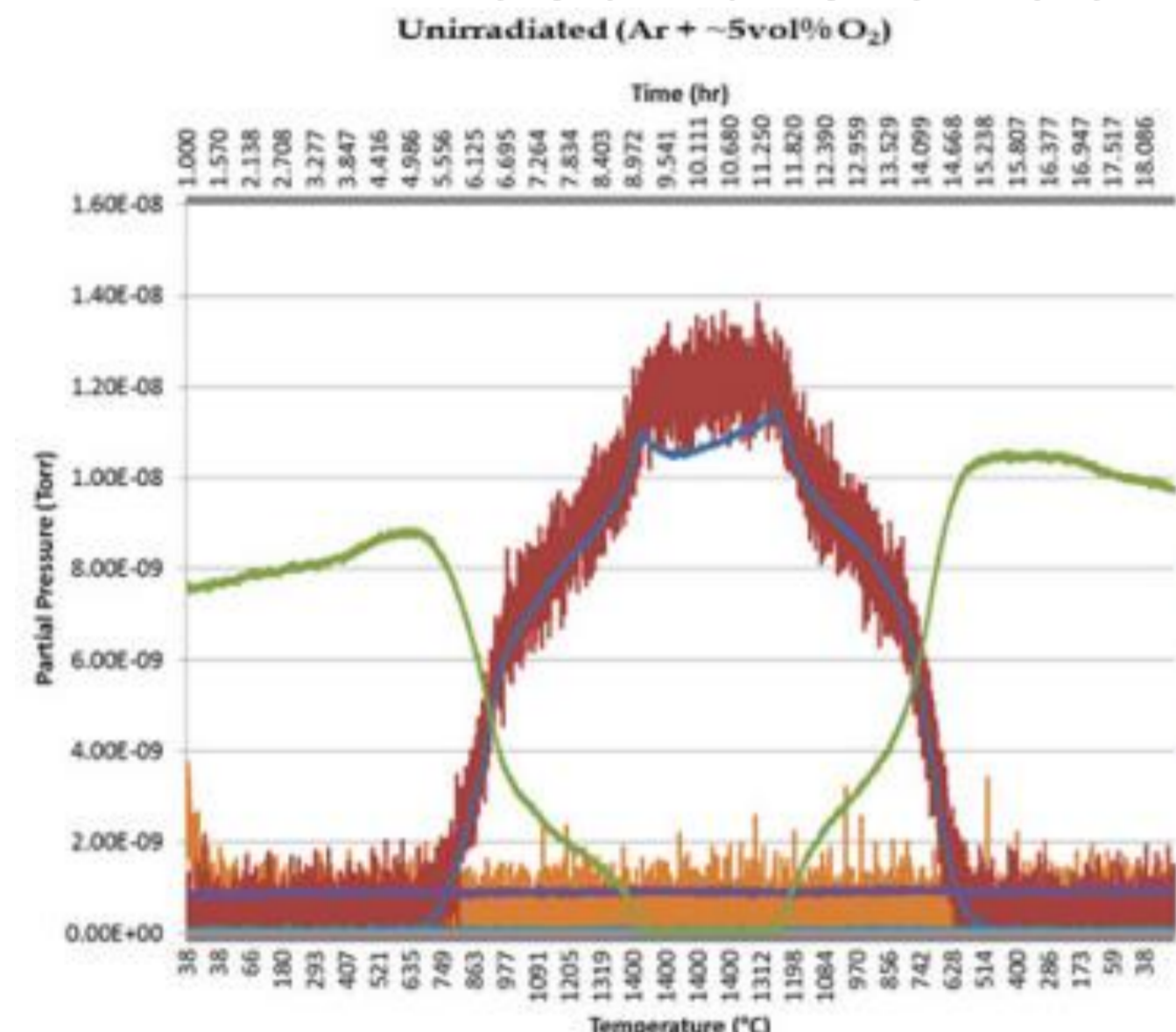


Figure 6 : Concentration des différentes espèces de gaz dans le four lors de l'ionisation⁵

L'oxydation de graphite et la production de gaz carboné enrichi en ¹⁴C sont optimales pour des concentrations de gaz dans le four de 95% d'argon et de 5% de dioxygène. De plus, la meilleure oxydation est atteinte avec des températures de 1400°C mais c'est avec des températures de 800°C que le rendement ¹⁴C/¹²C est le plus élevé. De plus, quand la concentration d'O₂ augmente dans le four, le rapport ¹⁴C/¹²C diminue.⁵

Après dissolution des gaz produits dans de la soude pour permettre l'extraction du four, le gaz est récupéré puis placé dans l'enceinte pour produire le diamant artificiel. Le diamant ainsi produit est par conséquent enrichi en ¹⁴C, plus la concentration de ¹⁴C est importante, plus la pile emmètra d'énergie.

La pile, avec son volume d'1cm³, résiste aux hautes températures (jusqu'à 700°C), à l'humidité, aux environnements oxydants mais elle est aussi inerte chimiquement en raison de la stabilité du diamant. L'énergie électrique produite par la pile bêta voltaïque est de 15J/g, c'est certes 50 fois moins qu'une pile AA classique, mais cette énergie est délivré sur 5700 ans contre 25 heures pour une pile AA.¹

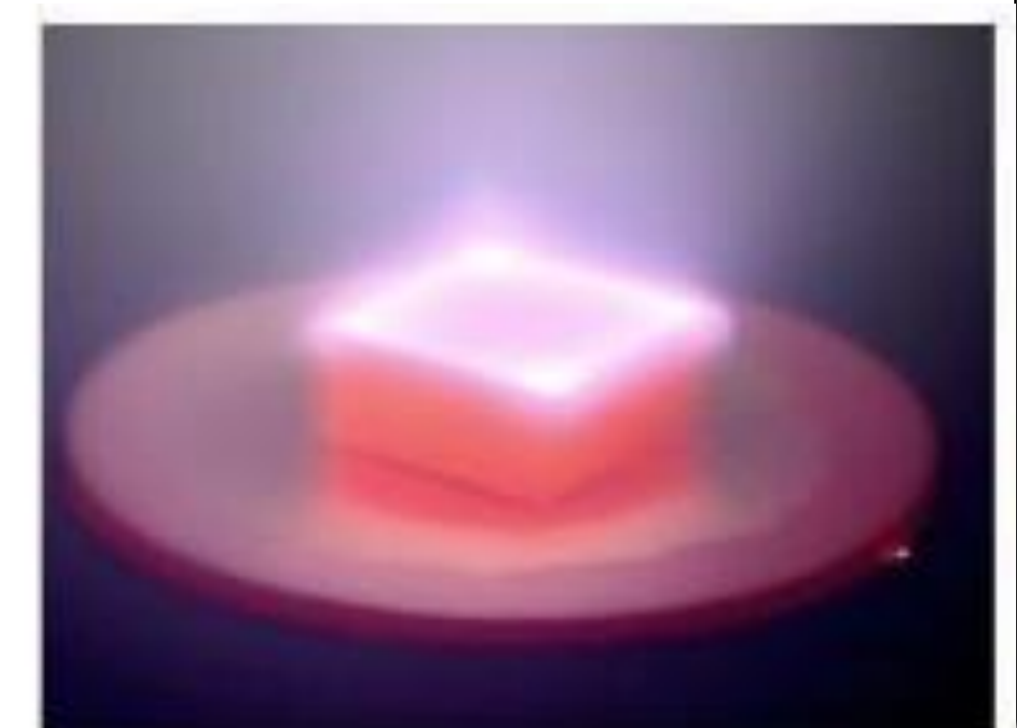


Figure 7 : Formation de diamant artificielle par process CVD⁶

V – Conclusion

La production de pile tout en recyclant le ¹⁴C présent dans le graphite des réacteurs UNGG pourrait permettre, en plus de réduire les coûts des démantèlements et le volume des déchets radioactifs, d'avoir une alimentation en énergie résistante aux contraintes et viable à long terme. Il reste cependant à améliorer les processus d'extraction de ¹⁴C pour augmenter le rapport ¹⁴C/¹²C mais aussi trouver le meilleur compromis entre pression, température et teneur en O₂ dans le four. Pour la formation du diamant, il existe des méthodes permettant d'augmenter la pureté, notamment par l'utilisation de micro-ondes mais le temps de formation du diamant s'allonge, il faut donc ici aussi étudier la viabilité des différentes alternatives.

Les applications offertes par cette technologie sont multiples, leurs utilisations dans le spatial, pour les appareils difficilement accessibles, pour les pacemakers ou encore pour les installations de stockage et elles offrent une solution viable permettant en plus de réduire le volume des déchets radioactifs.

Bibliographie

1. Scott, T., Fox, N., PAYNE, L., HUTSON, C. & ANDRADE, H. D. Radiation powered devices comprising diamond material and electrical power sources for radiation powered devices. (2022).
2. Prelas, M. A. et al. A review of nuclear batteries. *Progress in Nuclear Energy* **75**, 117–148 (2014).
3. Setaka, N. Diamond synthesis from vapor phase and its growth process. *Journal of Materials Research* **4**, 664–670 (1989).
4. Perez, G. et al. Diamond semiconductor performances in power electronics applications. *Diamond and Related Materials* **110**, 108154 (2020).
5. Duzik-Gougar, M. L. & Smith, T. E. Removal of carbon-14 from irradiated graphite. *Journal of Nuclear Materials* **451**, 328–335 (2014).
6. Tallaire, A. Ingénierie des défauts multidimensionnels dans le diamant synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. (Université Paris 13 - Sorbonne Paris Cité, 2017).