

I – Introduction

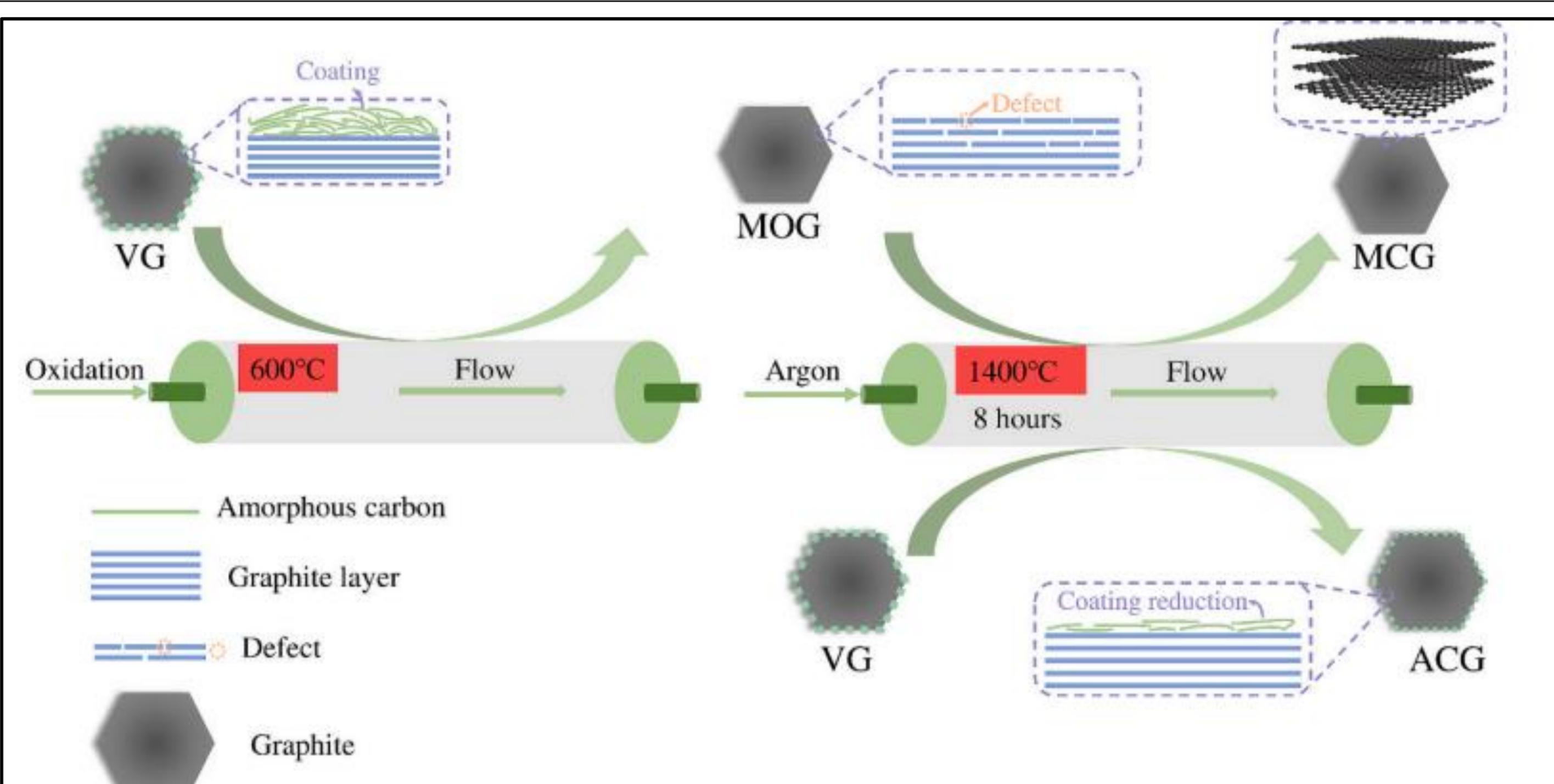
L'industrie nucléaire mondiale est confrontée à la gestion d'un passif historique estimé à plus de **250 000 tonnes** de graphite irradié (issus des filières UNGG, Magnox, RBMK). Ce matériau poreux agit comme une « éponge » radiologique, accumulant des radionucléides à vie longue, principalement le carbone-14 et subit une dégradation structurelle sous flux neutronique.

Parallèlement, la transition énergétique mondiale exerce une pression critique sur la chaîne d'approvisionnement en graphite naturel et artificiel pour les anodes de batteries Lithium-ion (LIB). **Ce poster propose une stratégie de rupture** : convertir ce déchet nucléaire en une ressource énergétique stratégique via le procédé **MOCA** (*Micro-Oxidation Calcination*), conçu pour restaurer la cristallinité du graphite tout en assurant une décontamination sélective.

II – Méthodologie : Le procédé MOCA

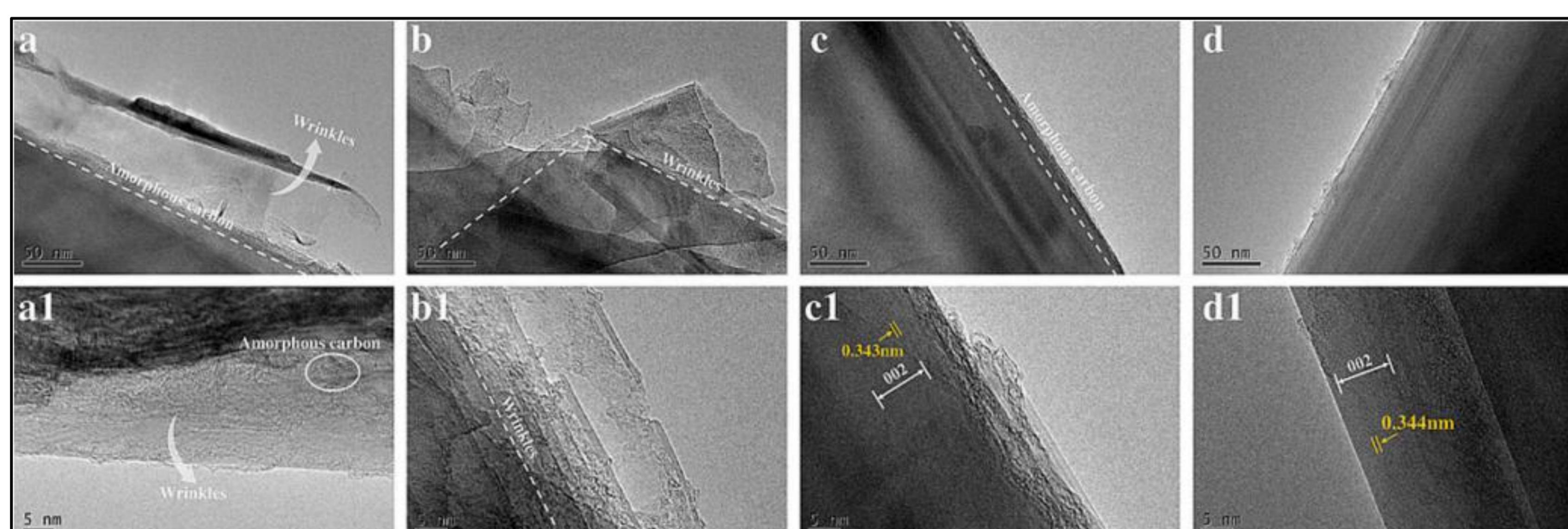
Le protocole de régénération développé articule deux traitements thermiques aux fonctions complémentaires :

- **Micro-Oxydation Sélective (600°C)** : Cette étape agit comme un « scalpel chimique ». Elle cible l'élimination du carbone amorphe désordonné et des impuretés de surface. La littérature démontre que le carbone-14 labile se concentre préférentiellement dans ces **zones de désordre** et sur les parois des pores. L'oxydation permet ainsi une volatilisation partielle de la charge radiologique tout en argumentant la porosité accessible pour le traitement suivant.
- **Calcination Anaérobie Restructurante (1400°C)** : Le matériau oxydé est soumis à haute température durant 8 heures. Cet apport énergétique active la migration atomique, permettant la guérison des lacunes (défauts ponctuels), la fermeture de la microporosité excessive et le réalignement des plans graphitiques



Séquence de traitement transformant la poudre de graphite brut (VG) en matériau d'anode purifié et recristallisé (MCG)

III – Caractérisation Microstructurelle



Comparaison des clichés TEM : (a) Surface désordonnée et amorphe du graphite initial. (d) Réseau cristallin ordonné et plans de graphite traité (MCG).

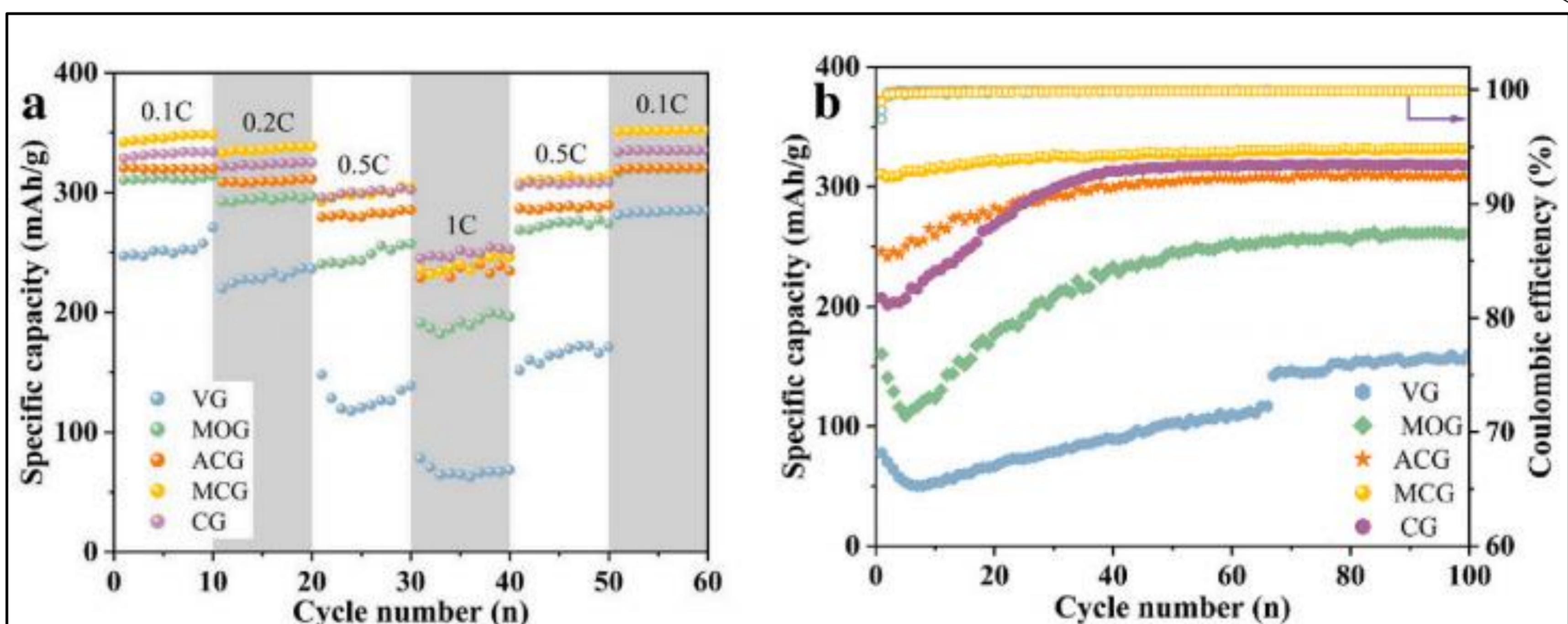
L'analyse multi-échelle des matériaux avant (VG) et après traitement (MCG) met en évidence une **métamorphose structurale** :

- **Cristallinité (Raman)** : La spectroscopie Raman révèle une chute drastique du ratio ID/IG (indicateur de désordre), passant de **0,43** pour le graphite brut à **0,05** pour le graphite traité. Cette quasi-disparition de la bande D confirme l'élimination des défauts de bord et la restauration de l'ordre à longue distance.
- **Texture de surface (BET & TEM)** : L'oxydation initiale provoque une ouverture brutale de la surface spécifique (**23,5 m²/g**), créant une structure favorable à la purification mais instable pour une batterie. La calcination permet ensuite de refermer cette porosité pour atteindre une valeur optimale de **2,8 m²/g**. La microscopie électronique (TEM) confirme la disparition de la couche de carbone amorphe (~20 nm) initiale, laissant place à des franges réticulaires nettes avec un espacement inter-planair rétabli à **0,3354 nm**, idéal pour l'intercalation des ions lithium.

IV – Résultats Électrochimiques

L'intégration du graphite nucléaire régénéré dans des demi-piles Lithium-ion démontre des performances supérieures aux standards du graphite brut :

- **Capacité et Efficacité** : à un régime de **0,1C**, le graphite MCG délivre une capacité réversible de **352 mAh/g**, approchant la limite théorique du graphite (**372 mAh/g**). L'efficacité coulombienne initiale (ICE) atteint **82,5%**, validant la formation d'une interface électrolyte solide (SEI) stable et peu consommatrice de lithium, grâce à la faible surface spécifique obtenue.
- **Cinétique à haut régime** : Le matériau conserve une capacité significative de **248 mAh/g** à **1C**, prouvant que la restructuration n'a pas obstrué les canaux de diffusion du lithium.
- **Durabilité** : La stabilité en cyclage est remarquable, avec une rétention de capacité proche de **100 % après 100 cycles** à **0,5C**. Le réseau graphitique régénéré supporte sans dégradation les variations volumiques répétées liées à l'insertion/désinsertion des ions.



Comparaison des clichés TEM : (a) Surface désordonnée et amorphe du graphite initial. (b) Réseau cristallin ordonné et plans de graphite traité (MCG).

V – Avantages et limites

Avantages	Limites
Valorisation double : Transforme un déchet nucléaire coûteux en une ressource critique pour le stockage d'énergie.	Gestion des gaz : L'oxydation produit du ¹⁴ CO ₂ radioactif qui nécessite des systèmes de captage et de filtration complexes.
Performance technique : Restaure la structure cristalline pour atteindre des capacités équivalentes aux standards commerciaux.	Activité résiduelle : Le matériau conserve une radioactivité interne qui interdit son usage dans les biens de consommation grand public.
Gain énergétique : Le procédé requiert une température (1400°C) bien inférieure à la graphitisation artificielle classique (>2500°C).	Marché restreint : Les débouchés se limitent au stockage stationnaire sur des sites industriels sécurisés ou nucléaires

Conclusion

Les résultats obtenus valident l'approche technique de la transformation du graphite nucléaire en matériau d'anode. Le couplage de la micro-oxydation et de la calcination permet non seulement d'assainir le matériau sur le plan radiologique (élimination du ¹⁴C labile), mais aussi de restaurer ses fonctionnalités énergétiques. Avec une capacité spécifique de 352 mAh/g, ce graphite recyclé constitue une alternative viable pour des applications de stockage stationnaire, s'inscrivant dans une logique d'économie circulaire pour l'industrie nucléaire.

Bibliographie

- Zhang, N., Li, M., Wang, S., Shang, Z., & Liu, X. (2025). Micro-oxidation calcination: transforming nuclear graphite into high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Separation and Purification Technology*, 376, 133890.
 Li, J., Dunzik-Gougar, M. L., & Wang, J. (2017). Recent advances in the treatment of irradiated graphite: A review. *Annals of Nuclear Energy*, 110, 140–147.
 Liu, J., Wang, C., Dong, L., & Liang, T. (2016). Study on the recycling of nuclear graphite after micro-oxidation. *Nuclear Engineering and Technology*, 48(1), 182–188.