



## Réactivité en milieu confiné

**Spécialité** CHIMIE

**Niveau d'étude** Bac+5

**Formation** Master 2

**Unité d'accueil** [NIMBE/LIONS](#)

**Candidature avant le** 20-04-2018

**Durée** 6 mois

**Poursuite possible en thèse** oui

**Contact** [LE CAER Sophie](#)  
+33 1 69 08 15 58  
[sophie.le-caer@cea.fr](mailto:sophie.le-caer@cea.fr)

## Résumé

La réactivité sous irradiation dans des argiles feuilletées ou nanotubulaires sera étudiée en fonction de la quantité d'eau. Des mécanismes réactionnels seront proposés.

## Sujet détaillé

L'influence des rayonnements ionisants sur les minéraux argileux est peu connue, en dépit de leur utilisation comme composants majeurs de la barrière artificielle des dépôts de déchets nucléaires de haute activité. Dans ce contexte, la production de H<sub>2</sub> par des minéraux argileux sous des rayonnements ionisants pourrait constituer un véritable problème. Elle peut, par exemple, conduire à la perte des propriétés de rétention de radionucléides en créant des fissures dans la barrière artificielle. Il est donc important de déterminer les mécanismes de réaction de formation de H<sub>2</sub> et de comprendre le rôle de plusieurs paramètres sur cette production, comme la quantité d'eau et la géométrie du matériau de confinement. En effet, le confinement des molécules d'eau joue un rôle crucial dans leur comportement sous rayonnement ionisant.

Nous proposons ici, au cours de ce stage, de travailler sur différents modèles de systèmes minéraux d'argile: des talcs nanométriques et des imogolites. Le talc nanométrique a une structure feuilletée, et est hydrophile. La quantité de molécules d'eau peut être contrôlée avec précision. Un autre système d'intérêt est l'imogolite qui a une géométrie de confinement complètement différente: ce sont des nanotubes d'aluminosilicate avec un diamètre monodisperse et dont les groupes chimiques à la surface des tubes (-OH, -CH<sub>3</sub>) peuvent être contrôlés par synthèse, tout en maintenant une géométrie bien définie. Il est donc possible de piloter l'hydrophilie des imogolites.

Le but du stage est de mesurer la production de H<sub>2</sub> sous irradiation par chromatographie en phase gazeuse pour ces deux types d'échantillons (talc nanométrique et imogolite) en fonction de la teneur en eau et d'essayer de comprendre le rôle joué par la quantité d'eau et par la géométrie du confinement. Des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) seront effectuées pour identifier les défauts formés dans le matériau après irradiation. Ces expériences aideront à proposer des mécanismes de réaction dans les deux systèmes d'intérêt. En outre, dans le cas des échantillons d'imogolite, il est possible de synthétiser des échantillons transparents et épais, ce qui permet d'effectuer des expériences de radiolyse pulsée picoseconde. Nous suivrons alors la cinétique de décroissance de l'électron et mettrons en évidence les spécificités des réactions en milieu confiné. D'autres techniques expérimentales

---

utilisées pour la caractérisation des matériaux seront l'analyse thermogravimétrique, la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X. De toutes ces mesures, les mécanismes de réaction, qui se déroulent dans les milieux confinés, seront proposés en fonction de la géométrie du matériau confinant et de la quantité d'eau.

### **Mots clés**

Chimie physique

### **Compétences**

Chromatographie en phase gazeuse, RPE (Résonance Paramagnétique de l'Electron), analyse thermogravimétrique, spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X, radiolyse pulsée picoseconde.

### **Logiciels**

Office Origin

---

## Reactivity in confined media

### Summary

Reactivity under irradiation in layered or nanotubular clay minerals will be studied as a function of the water amount. Reaction mechanisms will be proposed.

### Full description

The influence of ionizing radiation on clay minerals is poorly known, in spite of their use as a major component of the engineered barrier in High Level Nuclear Waste Repositories (HLNWR). In this context, the production of H<sub>2</sub> by clay minerals under ionizing radiation could be a real issue. It can, e.g., lead to the loss of radionuclide retention properties by creating cracks in the engineered barrier. It is thus important to determine H<sub>2</sub> formation reaction mechanisms and to understand the role of several parameters on this production, such as the water amount and the geometry of the confining material. Indeed, the confinement of water molecules play a crucial role in their behavior under ionizing radiation.

We propose here, during this internship, to work on different model clay minerals systems: nanometric talc and imogolite. Nanometric talc has a layered structure, is hydrophilic and the amount of water molecules can be precisely controlled. Another system of interest is imogolite which has a completely different confining geometry : it consists of aluminosilicate nanotubes with a monodisperse diameter and whose chemical groups at the surface of the tubes (-OH, -CH<sub>3</sub>) can be tuned while maintaining a well-defined geometry. It is then possible to control the hydrophilicity of imogolites.

The purpose of the internship is to measure the H<sub>2</sub> production under irradiation by gas chromatography for these two types of samples (nanometric talc and imogolite) as a function of the water content and to try to decipher the role played by the amount of water and by the confining geometry. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) experiments will be performed to identify the defects formed in the material after irradiation. These experiments will help proposing reaction mechanisms in both cases. Moreover, in the case of imogolite samples, it is possible to synthesize transparent and thick samples, making picosecond pulse radiolysis experiments possible. We will then follow the decay kinetic of the electron at the picosecond-nanosecond timescale and thus evidence the specificities of reactions occurring in confined media. Other experimental techniques used for the characterization of materials include thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy and X-ray diffraction. From all these measurements, reaction mechanisms, taking place in confined media, will be proposed according to the geometry of the confining material and to the water amount.

### Keywords

Physical chemistry

### Skills

Gas phase chromatography, EPR (electron paramagnetic resonance), thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, picosecond pulse radiolysis.

### Softwares

Office Origin