



Électrochimie et sels fondus : application au domaine nucléaire et aux terres rares

Mathieu Gibilaro

► To cite this version:

Mathieu Gibilaro. Électrochimie et sels fondus : application au domaine nucléaire et aux terres rares. Génie chimique. Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2021. <tel-04765179>

HAL Id: tel-04765179

<https://hal.science/tel-04765179v1>

Submitted on 4 Nov 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Travaux présentés par **Mathieu Gibilaro**, le **26 octobre 2021**

En vue de l'obtention du diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches

Université Toulouse III - Paul Sabatier

**« Electrochimie et sels fondus : application au domaine nucléaire
et aux terres rares »**

JURY

| | |
|-------------------|--|
| Armelle RINGUEDE | Directrice de Recherches, Chimie ParisTech, Paris, Rapporteuse |
| Michel VILASI | Professeur, Université de Lorraine, Nancy |
| François LAPIQUE | Directeur de Recherches, LRGP, Nancy |
| Catherine BESSADA | Directrice de Recherches, CEMHTI, Orléans, Examinatrice |
| Véronique LAURENT | Cheffe de Service, EMRA, Voreppe, Invitée |
| Gilles BOURGES | Chef de Département, CEA VALDUC, Is-sur-Tille, Invité |
| Théodore TZEDAKIS | Professeur, LGC, Toulouse, Président de jury |
| Laurent MASSOT | Maitre de Conférences, LGC, Toulouse, Parrain d'HDR |

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503

| | |
|---|-------|
| Avant-propos | p. 3 |
| Introduction générale | p. 5 |
| Chapitre I : Acquis de la thèse | p. 9 |
| I- Introduction | p. 9 |
| II- Mécanisme de réduction des ions aluminium et lanthanide | p. 10 |
| 1. Caractérisation des systèmes électrochimiques | p. 10 |
| 2. Elucidation du mécanisme de réduction | p. 14 |
| III- Mécanismes de co-réduction des ions aluminium et lanthanide | p. 16 |
| 1. Intérêts de la co-réduction | p. 16 |
| 2. Co-réduction entre les ions aluminium et lanthanide | p. 18 |
| a. Diagrammes de phase | p. 18 |
| b. Mise en évidence de la co-réduction | p. 19 |
| c. Caractérisation des alliages Al-Ln formés | p. 21 |
| IV- Extraction des ions lanthanide par co-réduction avec Al(III) | p. 24 |
| V- Conclusions | p. 25 |
| Chapitre II : Procédés pyrochimiques pour le domaine nucléaire | p. 27 |
| I- Réacteur de 4ème génération : le réacteur à sels fondus | p. 28 |
| 1. Potentiel redox du bain | p. 30 |
| 2. Caractérisation du solvant du MSFR : LiF-ThF ₄ -UF ₄ | p. 34 |
| II- Retraitement d'un combustible oxyde et recyclage du sel | p. 36 |
| 1. Procédé de réduction directe | p. 37 |
| a. Contexte | p. 37 |
| b. Procédé FFC | p. 38 |
| c. Transposition en milieu fluorures fondus | p. 39 |

| | |
|---|------------|
| 2. Retraitement d'un sel contenant des actinides | p. 42 |
| a. Contexte | p. 43 |
| b. Procédé de retraitement proposé | p. 44 |
| c. Obtention de Pu métal | p. 45 |
| d. Fusion de la matrice saline | p. 47 |
| III- Conclusions | p. 51 |
| Chapitre III : Procédés électrochimiques pour la production de terres rares | p. 57 |
| I- Introduction | p. 57 |
| II- Production de néodyme métal en milieu de fluorures fondus | p. 58 |
| 1. Procédé où Nd_2O_3 est insoluble | p. 59 |
| a. Procédé FFC | p. 59 |
| b. Procédé OS | p. 60 |
| 2. Procédé où Nd_2O_3 est soluble | p. 63 |
| a. Etat de l'art et voies d'optimisation du procédé | p. 64 |
| b. Dosage in-situ des ions oxyde | p. 65 |
| c. Détermination de l'intensité à imposer à l'anode | p. 70 |
| d. Détermination de l'intensité à imposer à la cathode | p. 76 |
| III- Conclusions | p. 78 |
| Chapitre IV : Conclusions et perspectives | p. 83 |
| I- Anode inerte | p. 84 |
| II- Banc de visualisation RX | p. 87 |
| 1. Problématique autour de la fusion du verre | p. 89 |
| 2. Mesure de la masse volumique de liquides à haute température | p. 91 |
| 3. Mesure d'angles de contact et de tensions de surface | p. 93 |
| III- Une notion sous-jacente : la fluoroacidité | p. 98 |
| IV- Pyrochimie pour le spatial | p. 102 |
| Curriculum Vitae | p. 109 |

Avant-propos

J'ai découvert le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) en tant que stagiaire en Maîtrise en Sciences et Techniques Procédés Physico-Chimiques en 2004. Encadré par Théo Tzedakis. Ce stage a été un révélateur sur les potentialités des procédés électrochimiques et m'a donné envie de poursuivre mes études en master recherche. L'année suivante, mon stage d'initiation à la recherche en DEA Génie des Procédés et de l'Environnement, réalisé avec Karine Serrano et Théo Tzedakis, portait sur les potentialités d'un procédé de dépollution d'un microréacteur électrochimique utilisant une anode de diamant dopé au bore. Cette expérience a confirmé mon envie de poursuivre ma carrière dans le domaine de la recherche.

J'ai obtenu une bourse de thèse MESR en 2005 au LGC dans l'équipe du professeur Pierre Taxil dont la thématique était le traitement par voie électrochimique des effluents nucléaires en milieux de sels fondus. Le but était de proposer des procédés de séparation lanthanide-actinide par extraction sélective des lanthanides, afin de diminuer le volume de déchets de haute activité stockés. La découverte des solvants fluorés à haute température, dont le domaine d'électro-inactivité était insoupçonné pour moi, a marqué le début d'une fascination qui perdure encore. Sous la direction de Pierre Taxil, au sein de l'équipe composée de Pierre Chamelot et Laurent Massot, j'ai appris le métier de chercheur avec la rigueur scientifique et la curiosité communicative de l'équipe. La découverte de l'enseignement, en tant que moniteur de l'Université Paul Sabatier (UPS), avec ces notions de partage du savoir et d'échange avec les étudiants, a définitivement scellé mon envie de devenir enseignant-chercheur. Mon doctorat a été suivi d'un poste d'attaché temporaire à l'enseignement et à la recherche à l'UPS en 2008. Cette année a été très enrichissante et représentait une véritable immersion dans la réalité du métier de maître de conférences, où se mêlent enseignement et recherche. Mes activités de recherche se sont spécialisées dans les procédés de séparation pour les réacteurs de nouvelles générations, les réacteurs à sels fondus. J'ai ensuite poursuivi ma carrière en post-doctorat en

2009 en Allemagne au sein d'un Joint Research Centre de la Commission Européenne : l'Institut des TransUraniens (ITU). J'ai développé un procédé de réduction directe qui permet la conversion d'un oxyde métallique en métal par électrochimie en milieu fluorures fondus. Appliqué avec succès à la réduction de UO_2 en U métal en collaboration avec le LGC, cette expérience scientifique et humaine m'a profondément transformé. En septembre 2010, j'ai été recruté en tant que maître de conférences au LGC dans l'équipe « procédés électrochimiques et haute température », dirigée par Pierre Taxil avec Pierre Chamelot, Laurent Massot et Laurent Cassayre. Le profil du poste était axé sur le développement de nouveaux procédés dans de nouvelles thématiques afin d'étendre le champ des connaissances des milieux de sels fondus. Mon rôle a donc été d'assurer la continuité des thématiques déjà présentes, comme *l'application de la pyrochimie au domaine du nucléaire*, et d'en développer de nouvelles telles que les *procédés électrochimiques pour la production de terres rares*. Ces deux axes représentent la structure de mon HDR où ces deux domaines d'activité sont exposés.

Introduction générale : les milieux de sels fondus

La création de l'équipe « Procédés Electrochimiques et Sels Fondus » a démarré sous l'impulsion de Pierre Taxil, directeur de ma thèse, avec la formation d'alliages tantale-nickel par voie électrochimique dans les années 1970. Depuis, l'équipe s'est agrandie et mon recrutement était en soutien des activités en pleine expansion dans le domaine du nucléaire. L'équipe compte désormais 4 membres permanents : Pierre Chamelot, Laurent Massot, Christelle Chiron, et moi-même. Un véritable travail d'équipe a été mis en place et a permis de diversifier nos activités, comme je vais le démontrer dans la suite du manuscrit : les milieux de sels fondus représentent l'avenir !

Il existe de nombreux milieux de sels fondus que l'on peut classer par exemple par température :

- $T < 150\text{ °C}$: les liquides ioniques organiques et HF-KF par exemple
- $150 < T < 250\text{ °C}$: les mélanges de chlorures alcalins et de chlorures d'aluminium
- $250 < T < 450\text{ °C}$: les nitrates alcalins et hydroxydes alcalins
- $450 < T < 1000\text{ °C}$: les halogénures alcalins, carbonates, cryolithe...
- $T > 1000\text{ °C}$: les oxydes fondus (verre)

La spécialité de l'équipe est la mise en œuvre de mélanges d'halogénures (F^- essentiellement, Cl^-) alcalins (Li, Na, K) ou alcalino-terreux (Ca). Les principales caractéristiques de nos milieux sont une masse volumique élevée ($1500\text{--}2000\text{ kg.m}^{-3}$), une très forte conductivité électrique ($200\text{--}900\text{ S.m}^{-1}$), une viscosité dynamique un peu plus élevée que l'eau ($1\text{--}4\text{ mPa.s}^{-1}$) et une tension de vapeur saturante faible même à haute température. La richesse incomparable de la chimie de ces solvants, leurs propriétés de solvation, leur caractère acido-basique et leurs propriétés redox en font un terrain de jeu infini et tellement passionnant !

La grande stabilité thermodynamique de décomposition des halogénures alcalins ou alcalino-terreux se traduit par un grand domaine d'électroinactivité du solvant, par exemple 4,1V dans

LiF-CaF₂ à 850°C sur électrode de platine, à comparer à 1,23V dans l'eau sur la même électrode. Ces électrolytes sont donc un milieu idéal pour l'électrometallurgie et la métallurgie extractive : les réactions impossibles à réaliser en milieux aqueux sont alors possibles en milieu de sels fondus.

Les milieux de sels fondus ont connu un essor majeur à la fin du XIX^{ème} siècle et leur application industrielle a modifié en profondeur notre société. Pour illustrer ce propos, voici quelques exemples :

- la production de métaux alcalins : Li (77 000 t/an) pour les piles et batteries, Ca comme agent réducteur d'autres métaux (calciothermie), Mg (500 000 t/an) utilisé en mécanique et dans le procédé de désulfuration des aciers, Na (100 000t/an) pour la fabrication de composés organiques (industries pharmaceutique, cosmétique...),
- le procédé Hall-Héroult de production d'aluminium (25 Mt/an), indispensable à l'industrie du transport, de l'emballage, des constructions...
- la production de métaux réfractaires tels que Ti, Zr (gaine des crayons de pastilles de combustible), Hf (contrôle neutronique de réacteur nucléaire),
- la production de terres-rares comme Nd, Dy pour les aimants permanents, batteries Ni-MH...
- et plus récemment le développement d'un réacteur à sels fondus ainsi que la possibilité de retraitement des déchets par voie pyrochimique.

Les activités de l'équipe sont donc centrées autour de l'utilisation d'un sel fondu afin de mieux comprendre ces milieux, de créer de nouveaux procédés et également de développer et optimiser les procédés existants : mon manuscrit d'HDR reprend ces différentes thématiques.

Dans le chapitre I, je présente le savoir-faire expérimental et les bases théoriques acquis lors de ma thèse. Véritable socle de connaissance pour ma carrière, les principales techniques

électrochimiques présentées dans ce manuscrit y sont décrites. Au cours de ces 3 années, j'ai travaillé dans le domaine du nucléaire et ai proposé une nouvelle option pour l'extraction des lanthanides (Nd, Ce, Sm, Eu) d'un sel fondu : la co-réduction avec les ions aluminium.

La chapitre II est la suite logique de ma carrière avec l'application des sels fondus pour le domaine du nucléaire. Une première partie est consacrée au réacteur à sels fondus avec le contrôle du potentiel du bain par le couple U(IV)/U(III) afin de limiter la corrosion des éléments métalliques et l'influence de la composition du sel fondu sur la viscosité du combustible liquide. Quant à la seconde partie, la conversion d'un combustible métallique oxyde par réduction directe en métal ainsi que le développement d'un procédé de recyclage d'un sel contenant du plutonium sont traités.

La chapitre III traite de l'utilisation de sels fondus pour la production de néodyme métal Nd à partir de son oxyde Nd_2O_3 . Différents procédés de conversion ont été testés dans différents solvants : la réduction directe, la réduction indirecte puis un procédé où Nd_2O_3 est solubilisé dans le milieu (analogue du procédé Hall-Héroult). Ce dernier est le procédé industriel actuel de conversion de l'oxyde en métal et notre objectif a été d'optimiser ce procédé (détermination de solubilité des oxydes et gestion des intensités à imposer).

Le chapitre IV présente une courte synthèse des activités précédentes et les perspectives de ma carrière pour les prochaines années : la recherche d'une anode inerte pour le dégagement d'oxygène, le développement d'un outil de visualisation RX unique au monde, une connaissance plus approfondie de nos milieux à travers la fluoroacidité et l'application des sels fondus sur la Lune afin de produire de l'oxygène et des métaux à partir de sol lunaire, le régolithe.

Chapitre I : Acquis de la thèse

I. Introduction

Ma thèse intitulée « co-réduction électrochimique de l'aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus ; application au traitement pyrochimique des effluents nucléaires » a été réalisée sous la direction de Pierre Taxil au sein du LGC [1].

Mon sujet de thèse s'inscrivait dans le contexte général du retraitement du combustible usé nucléaire et notamment des réacteurs nouvelles générations avec le réacteur à sels fondus. Celui-ci utilise un sel fondu dans lequel est dissous la matière fissile, le sel étant à la fois caloporteur et combustible. Une boucle de recyclage en ligne est prévue afin d'extraire les lanthanides, éléments neutrophages réduisant le rendement de la réaction nucléaire. Le procédé d'extraction envisagé était une formation d'alliages avec les ions aluminium par co-réduction électrochimique avec le néodyme, le cérium et le samarium (notés Ln, comme lanthanide).

Au cours de la thèse, j'ai été formé à la manipulation en milieu sels fondus haute température sous atmosphère contrôlée et aux techniques électrochimiques avec notamment l'utilisation de la chronopotentiométrie et des voltammétries cyclique et à vague carrée, spécialité de l'équipe développée pendant la thèse de Pierre Chamelot. Celles-ci m'ont permis de déterminer le mécanisme de réduction des ions aluminium et cérium en milieu de sels fondus et également d'établir des droites d'étalonnage pour le suivi in-situ de la concentration des espèces en solution par exemple. J'ai également réalisé des dépôts d'alliage Al-Ln par électrolyse que j'ai ensuite caractérisés, après enrobage et polissage, par microscopie électronique à balayage (MEB-EDS). Cette formation complète sur la partie électrochimie et sur la partie analyse assurée par l'équipe, a été essentielle au bon déroulement de la thèse et à l'acquisition des bases pour la suite de ma carrière.

Les savoir-faire expérimentaux et théoriques obtenus au cours de la thèse sont les fondements des projets de recherche qui ont jalonné ma carrière avec d'une part *la pyrochimie pour le nucléaire* et d'autre *la production électrochimique de terre rare* (néodyme). La suite du chapitre montre le lien entre les connaissances techniques et théoriques acquises lors de la thèse et les thématiques retenues dans cette HDR.

La stratégie d'étude de l'extraction des lanthanides s'est déroulée en 3 étapes. La première partie est consacrée à l'étude du mécanisme de réduction des ions aluminium et lanthanide (Ce, Sm) seuls grâce à différentes techniques électrochimiques. Elle est suivie par l'observation expérimentale du dépôt de 2 ions présents simultanément en solution et la caractérisation des alliages formés. Enfin, la faisabilité de l'extraction des lanthanides sur ces 2 systèmes par co-réduction avec les ions aluminium est démontrée avec des rendements d'extraction supérieurs à 99%.

II. Mécanisme de réduction des ions aluminium et lanthanide

La première étape essentielle est la connaissance du mécanisme de réduction des ions seuls. Les mêmes techniques électrochimiques ont été utilisées pour les 2 ions étudiés, AlF_3 et CeF_3 , seuls les résultats sur l'aluminium sont présentés dans ce manuscrit. Quant à SmF_3 , son mécanisme a déjà été étudié par Massot *et al.* [2].

1. Caractérisation des systèmes électrochimiques

La caractérisation des systèmes électrochimiques fait intervenir un tracé de courbe intensité-potentiel. Une voltammétrie cyclique réalisée dans $\text{LiF-CaF}_2\text{-AlF}_3$ à 860°C est fournie en figure I-1 :

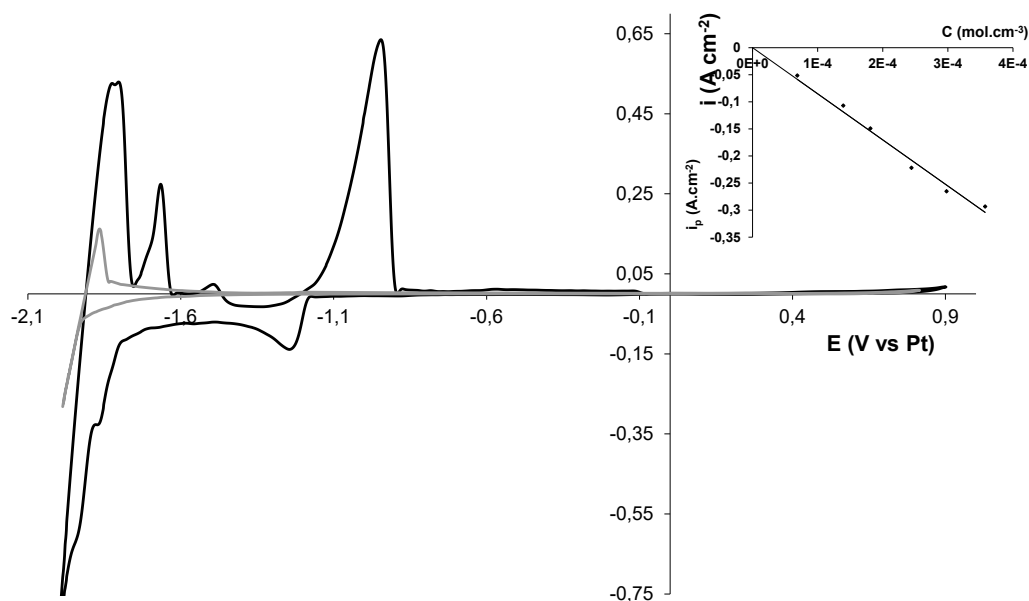


Figure I-1 : Voltammogrammes cycliques du solvant (gris) et du système LiF-CaF₂-AlF₃ ($C = 1,82 \times 10^{-4}$ mol cm⁻³) en noir à 100 mV s⁻¹ et 860 °C ; électrode de travail : W, contre électrode : carbone vitreux, quasi-référence : Pt [1]

Insert : Relation linéaire entre la densité de courant observée et la concentration en soluté

En gris est représenté le solvant avec la réduction des ions lithium en lithium métal vers -1,85V vs Pt. Après ajout de AlF₃, un nouveau signal apparait vers -1,25V vs Pt sur la courbe en noir, associé à un pic de ré-oxydation vers -1V vs Pt. Afin de confirmer que ce pic est associé aux ions aluminium, des ajouts de AlF₃ ont été réalisés et une augmentation linéaire de densité de courant du pic i_{pic} avec la concentration a confirmé que ce signal peut être attribué à la réduction des ions aluminium (insert figure I-1). Afin de déterminer le nombre d'électrons échangés, et donc d'élucider le mécanisme de réduction, différentes techniques électrochimiques ont été utilisées :

- La voltammétrie cyclique : cette méthode consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel par rapport à l'électrode de référence variant linéairement avec le temps et à enregistrer l'évolution temporelle de la densité de courant à l'électrode de travail. La variation de la vitesse de balayage a été étudiée pour vérifier la relation de Berzins Delahaye valable dans le cas d'un système réversible soluble/insoluble [3] :

$$I_p = -0,61nFSC \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} \quad \text{Eq. I-1}$$

- La chronopotentiométrie : cette technique consiste à réaliser une électrolyse à courant constant et à suivre la variation de potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps. Un temps de transition τ est déterminé : il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle à la surface de l'électrode. La loi de Sand, valable pour les limitations de réaction de type diffusionnel, relie le temps de transition, l'intensité et la concentration des espèces [4] :

$$\frac{i\tau^{0,5}}{C} = 0,5\pi^{0,5} nF D^{0,5} \quad \text{Eq. I-2}$$

Les résultats de ces 2 techniques sont montrés ci-dessous :

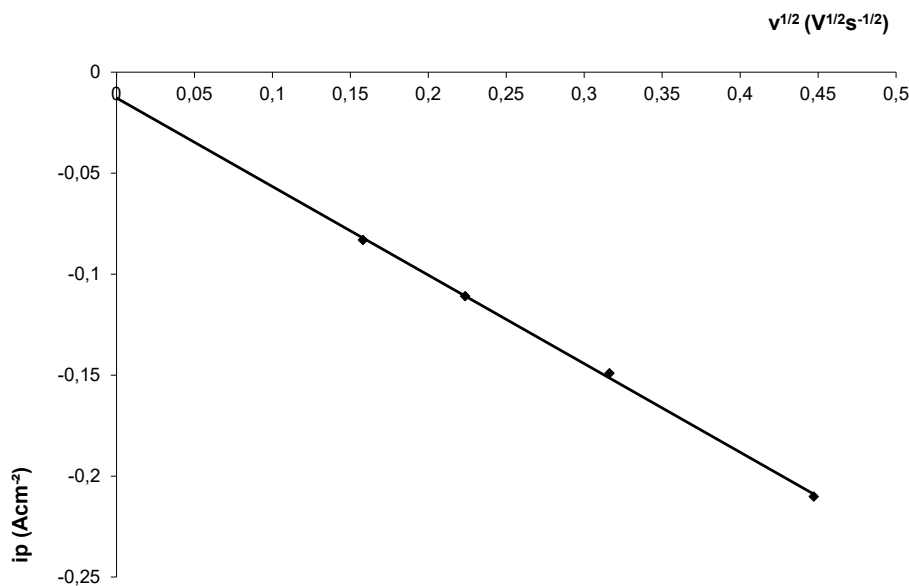


Figure I-2 : Variation linéaire de la densité de courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage dans LiF-CaF_2 avec $[\text{AlF}_3] = 1,82 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ à 860°C ; électrode de travail : W, contre électrode : carbone vitreux, quasi-référence : Pt [1]

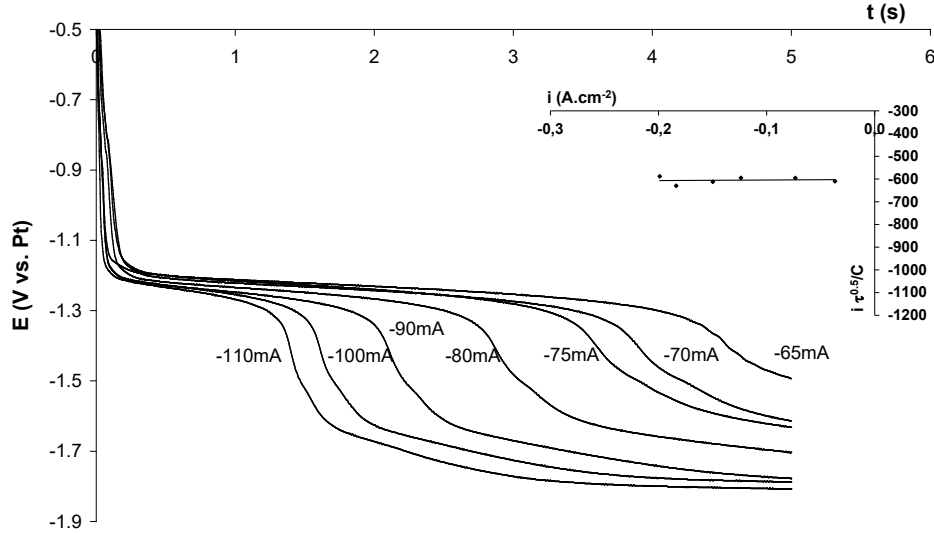


Figure I-3 : Chronopotentiogrammes à 860 °C du système LiF-CaF₂-AlF₃ ($C = 4,76 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$) pour différentes intensités ; électrode de travail : W ($S = 0,44 \text{ cm}^2$), contre électrode : carbone vitreux, quasi-référence : Pt

Insert : Vérification de la loi de Sand pour le système LiF-CaF₂-AlF₃; électrode de travail : W ; contre électrode : carbone vitreux, quasi-référence : Pt [1]

Sur le voltammogramme cyclique, une relation linéaire entre I_{pic} et la racine carrée de la vitesse de balayage a été observée et les conclusions suivantes peuvent être données : la réaction forme un produit insoluble, qui ne peut être que l'aluminium sous forme métallique, et la réaction est limitée par la diffusion des ions Al(III) en solution. La pente de cette droite est donnée à $T = 860 \text{ °C}$:

$$\frac{i_p}{v^{1/2}} = -0,423 \pm 0,002 \text{ A s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2} \text{ cm}^{-2} \quad \text{Eq. I-3}$$

Sur les chronopotentiogrammes, un seul palier est présent pour différentes intensités imposées vers -1,25 V vs. Pt, qui correspond au potentiel de réduction de Al(III) observé en voltammétrie cyclique. La vérification de la loi de Sand (insert figure I-3) donne à 860°C :

$$\frac{i\tau^{0,5}}{C} = -605,2 \pm 0,2 \text{ A.cm.s}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Eq. I-4}$$

2. Elucidation du mécanisme de réduction

Le nombre d'électrons échangés, calcul primordial afin de montrer que la réduction observée à -1,25 V vs Pt est bien celle de AlF_3 en Al métal, a été estimé par combinaison de la voltammétrie cyclique et de la chronopotentiométrie, ce qui permet de négliger les incertitudes sur la concentration et le coefficient de diffusion ; l'égalité suivante est obtenue :

$$\frac{I_p / \sqrt{v}}{I \sqrt{\tau}} = 74,173 \sqrt{\frac{n}{T}} \quad \text{Eq. I-5}$$

Le nombre d'électrons échangés est égal à $3,1 \pm 0,1$, la réaction de réduction des ions aluminium en milieu LiF-CaF_2 se produit alors en une étape échangeant 3 électrons :



Une autre technique permet de confirmer le nombre d'électrons échangés, la voltammétrie à vague carrée. Dans cette méthode, dérivée de la voltammétrie cyclique, la variation de potentiel en fonction du temps consiste en une progression par palier, synchronisée à chaque marche avec deux impulsions carrées de même amplitude, de même durée et de sens opposé. Le courant différentiel résultant est calculé en retranchant les deux courants successifs mesurés à la fin de chaque impulsion. La courbe obtenue a une forme gaussienne et la largeur à mi-hauteur du pic $W_{1/2}$ est définie par la relation suivante pour les systèmes réversibles [5-6] :

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad \text{Eq. I-7}$$

Une vérification préalable du domaine de fréquence où la densité de courant différentiel δi_p est proportionnelle à la racine carrée de la fréquence est nécessaire. Le tracé d'un voltammogramme classique dans le domaine de linéarité est présenté en figure I-4 :

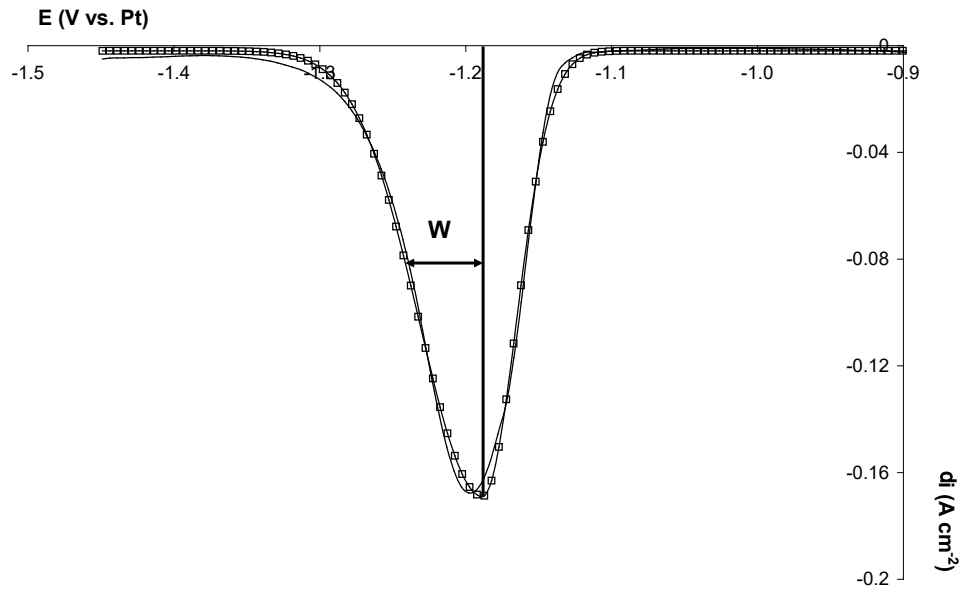


Figure I-4 : Voltammogramme à vague carrée du système LiF-CaF₂-AlF₃ ($C = 1.82 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$) à 860 °C; électrode de travail : W ; contre électrode : carbone vitreux, quasi-référence : Pt [1]

Une dissymétrie du pic sur la 1^{ère} partie du signal est observée et correspond à la surtension de nucléation. $W_{1/2}$ a donc été calculé en multipliant par deux la valeur de la demie largeur à mi-hauteur de la partie ascendante du voltammogramme notée W . A partir de cette valeur, le nombre d'électrons échangés vaut alors $3,05 \pm 0,08$. Ceci confirme bien que la réduction de Al(III) en Al se déroule en une seule étape échangeant 3 électrons.

Ce panel de techniques électrochimiques, base des études réalisées pour la détermination de mécanisme de réduction, a été appliqué aux ions cérium CeF₃. Avec un rappel sur celui de SmF₃, les principales conclusions sont les suivantes :

- les ions Ce(III) se réduisent vers -1,75 V vs Pt en une seule étape en métal échangeant 3 électrons et les ions Sm(III) se réduisent en Sm(II) vers -1,1 V vs Pt :



- la réaction est limitée par la diffusion des ions lanthanide en solution
- La réduction de Sm(II) en Sm métal n'est pas observée dans la fenêtre électrochimique du solvant.

Le dépôt métallique de Sm et son extraction sous forme métallique est impossible. La solution envisagée est alors une dépolarisation du potentiel de dépôt métallique du couple Sm(II)/Sm, grâce à la formation d'alliages par co-déposition avec les ions aluminium.

Après avoir déterminé les mécanismes de réduction des espèces seules, la suite de ce chapitre est consacrée à leur réduction simultanée, le but étant d'extraire les ions lanthanide de l'électrolyte.

III. Mécanismes de co-réduction des ions aluminium et lanthanide

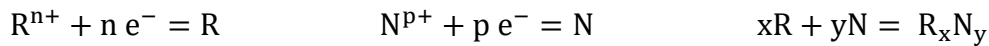
La co-réduction est définie comme la réduction simultanée d'ions métalliques pour former sur une cathode inerte un alliage [7]. J'ai ainsi pu profiter du savoir-faire de l'équipe sur les dépôts et la formation d'alliages, qui était le cœur des activités de Pierre Taxil dans les années 80 [8]. En effet, sur des substrats inertes (le matériau d'électrode ne participe pas à la réaction) ou réactifs (le matériau d'électrode participe à la réaction), ces études ont débuté avec Pierre Taxil sur les alliages Ta-Ni [9], ensuite enrichies par Pierre Chamelot sur des dépôts de Nb [10] et complétées par Laurent Massot et l'obtention de carbures de tantale par réaction spontanée des ions Ta sur C (« metalliding ») [11].

1. Intérêts de la co-réduction

Mon apport à l'équipe est donc l'utilisation d'un substrat inerte où se réduisent simultanément 2 ions pour former un alliage métallique. Les avantages de la co-réduction par rapport à un substrat réactif sont :

- un processus limité par la diffusion des espèces électroactives dans le bain et non pas par la diffusion intermétallique plus lente,
- un co-dépôt obtenu sur une cathode inerte non consommée.

Le principe de la co-réduction est le suivant : soit R le métal le plus réactif (ou le plus électropositif), N le moins réactif (ou le moins électropositif) et R_xN_y l'alliage formé. La co-réduction entre deux ions R^{n+} et N^{p+} peut être décomposée en trois étapes :



avec n et p le nombre d'électrons échangés respectivement par les réactions

Les 1^{ères} réactions conduisent au dépôt des métaux purs et la 3^{ème} à la formation de l'alliage entre les deux métaux déposés. Le processus global s'écrit alors :



Le potentiel d'équilibre du système R^{n+}/R_xN_y peut être décrit comme :

$$E_{R^{n+}/R_xN_y} = E^\circ_{R^{n+}/R} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{R^{n+}}}{a_R(\text{dans } R_xN_y)} \right] \quad \text{Eq. I-11}$$

Or, selon l'équation de Nernst, le potentiel d'équilibre de R^{n+}/R s'écrit :

$$E_{R^{n+}/R} = E^\circ_{R^{n+}/R} + \frac{RT}{nF} \ln a_{R^{n+}} \quad \text{Eq. I-12}$$

D'où

$$E_{R^{n+}/R_xN_y} = E_{R^{n+}/R} - \frac{RT}{nF} \ln [a_R(\text{dans } R_xN_y)] \quad \text{Eq. I-13}$$

avec a_R (dans R_xN_y) l'activité de R dans le composé intermétallique R_xN_y

$a_{R^{n+}}$ l'activité de R^{n+} dans la solution

L'activité de R dans le composé intermétallique R_xN_y étant toujours inférieure à 1 (activité du métal pur), l'inégalité suivante peut ainsi être déduite : $E_{R^{n+}/R_xN_y} > E_{R^{n+}/R}$

Il est donc possible d'observer le dépôt de R sous forme alliée R_xN_y à un potentiel plus positif que le dépôt du métal pur. Ce phénomène peut être désigné par le terme de dépolarisation ou UPD, Under Potential Deposition, comme le présente la figure I-5 :

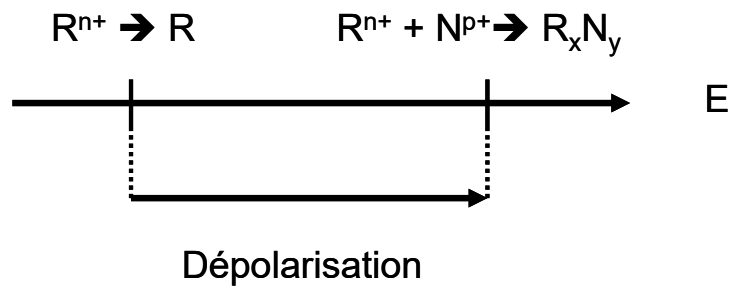


Figure I-5 : Représentation de la dépolarisation du métal R

Comme précisé précédemment, le phénomène de dépolarisation est depuis longtemps étudié et mis en application au sein de l'équipe sur des substrats réactifs et par metalliding.

La suite du chapitre est consacrée à l'observation et la caractérisation du phénomène de co-réduction sur 2 systèmes différents : les ions cérium et les ions samarium.

2. Co-réduction entre les ions aluminium et lanthanide

a. Diagrammes de phase

Pour que la co-réduction entre 2 ions soit possible, les deux métaux doivent s'allier sous la forme de composés définis ou de solutions solides. Sur le diagramme de phase aluminium-cérium de la figure I-6, cinq composés intermétalliques sont observés : $Al_{11}Ce_3$, Al_3Ce , Al_2Ce , $AlCe$ et $AlCe_3$.

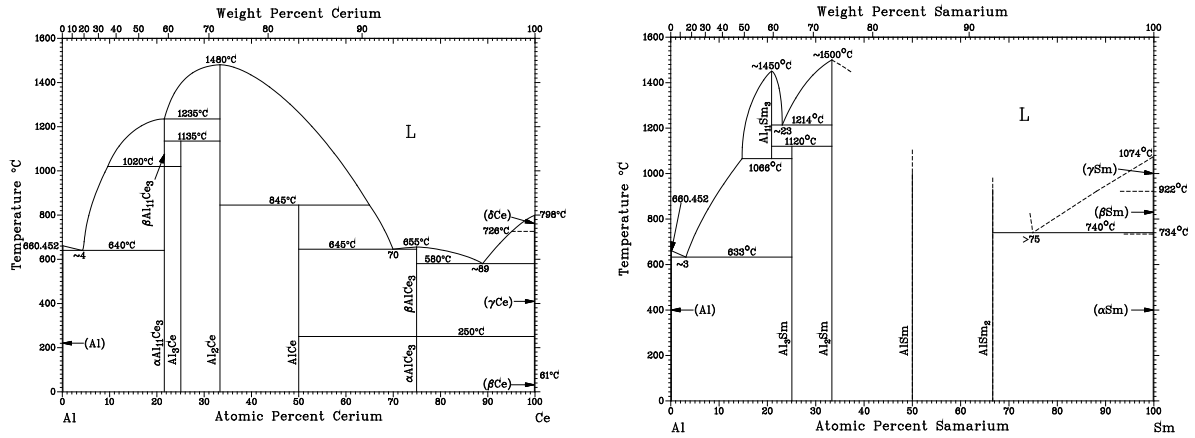


Figure I-6 : Diagrammes de phase aluminium-cérium et aluminium-samarium [12]

De même, le diagramme de phase incomplet de Al-Sm mentionne l'existence de quatre composés définis: Al_3Sm , Al_2Sm , AlSm et AlSm_2 .

Il est ainsi théoriquement possible d'observer la co-réduction entre les ions aluminium et les ions lanthanide Ce et Sm.

b. Mise en évidence de la co-réduction

La voltammétrie cyclique a été sélectionnée pour l'observation de la co-réduction sur le système aluminium-cérium et la voltammétrie à vague carrée pour Al-Sm. Les signaux électrochimiques individuels de AlF_3 , CeF_3 et du mélange $\text{AlF}_3\text{-CeF}_3$ aux mêmes concentrations sont superposés sur la figure I-7 et de même pour le système du samarium en figure I-8 :

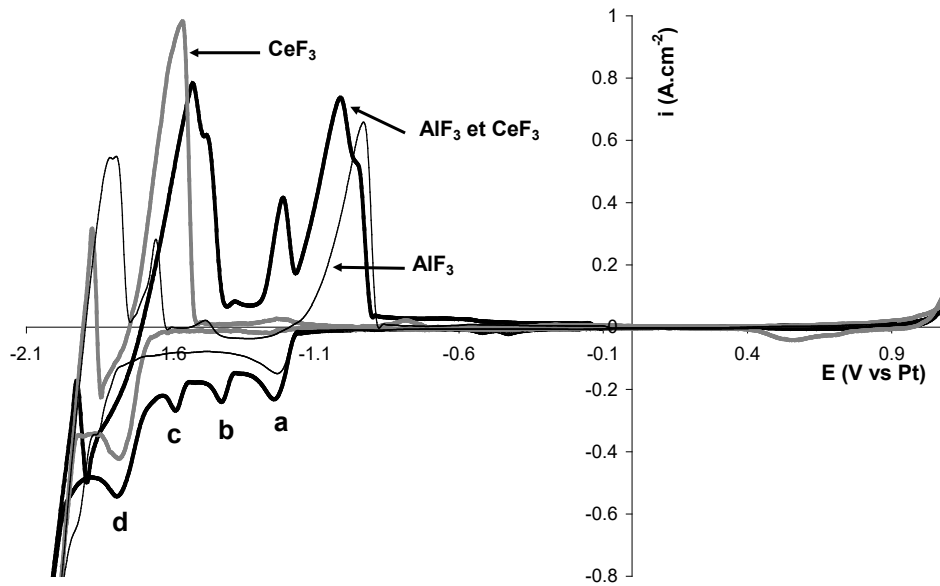


Figure I-7 : Voltammétries cycliques du système $\text{LiF-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-CeF}_3$ ($1,8 \times 10^{-4}$ et $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$) à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ et $T = 840 \text{ }^\circ\text{C}$. Electrode de travail: W; contre électrode: carbone vitreux; électrode de quasi-référence: Pt [1]

Quatre différentes vagues de co-réduction pour Al-Ce peuvent être distinguées :

- $E_p = -1,25 \text{ V vs Pt}$ (pic a) et $E_p = -1,75 \text{ V vs Pt}$ (pic d) : ces potentiels correspondent aux dépôts d'aluminium et de cérium purs. Cependant, pour la même concentration en ions, une nette augmentation de l'intensité en réduction est constatée lorsque les deux ions sont simultanément présents : un co-dépôt Al-Ce a lieu à ces potentiels,
- $E_p = -1,43$ et $-1,6 \text{ V vs Pt}$ (pics b et c): ces pics correspondent à l'apparition de nouveaux systèmes et peuvent ainsi être attribués à la formation d'alliages Al-Ce.

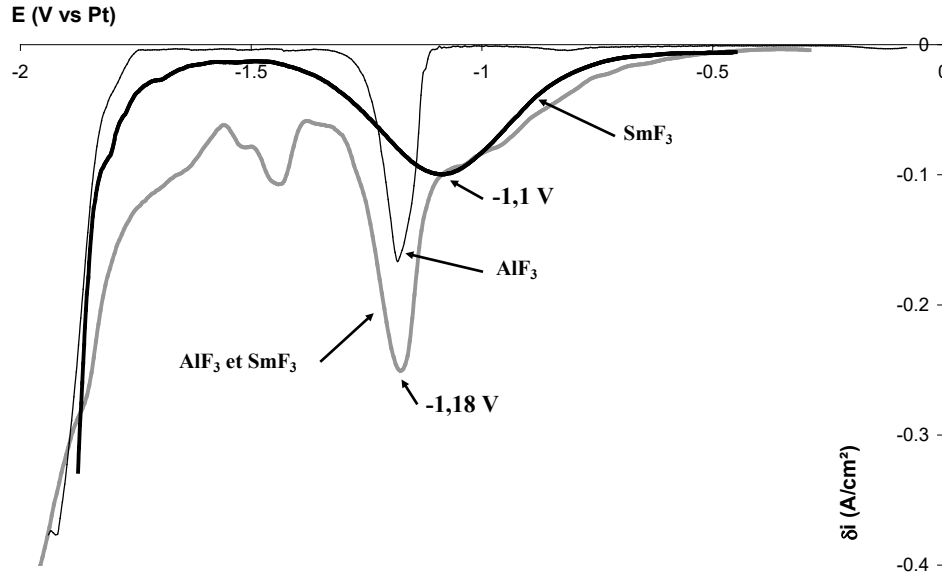


Figure I-8 : Voltammétries à vague carrée du système $\text{LiF-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-SmF}_3$ ($1,82 \times 10^{-4}$ et $5,2 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$) à 9 Hz et $T = 840^\circ\text{C}$. Electrode de travail : W; contre électrode: carbone vitreux; électrode de quasi-référence: Pt [1]

La présence simultanée de Al(III) et de Sm(III) modifie sensiblement le signal électrochimique observé en voltammétrie à vague carrée (figure I-8), où ont été superposés les signaux des éléments seuls. Sur cette figure, différentes observations peuvent être faites :

- $E > -1,1 \text{ V vs Pt}$: les voltammogrammes du mélange Al(III)-Sm(III) coïncident avec celui de Sm(III) seul dans la première partie du pic de réduction de Sm(III) en Sm(II),

- $E < -1,1 \text{ V vs Pt}$: de nombreux systèmes apparaissent et sont attribués à la formation d'alliages Al-Sm par co-réduction.

Afin de corroborer nos observations, des dépôts métalliques par électrolyse aux différents potentiels relevés expérimentalement ont été effectués puis analysés.

c. Caractérisation des alliages Al-Ln formés

La caractérisation des composés définis Al-Ce a été réalisée par une série d'électrolyses à potentiel imposé à 860°C . La composition de la phase métallique est déterminée par une sonde

EDS ; par exemple, après électrolyse réalisée à $E = -1,25$ V vs Pt, la coupe polie est présentée sur la figure I-9.

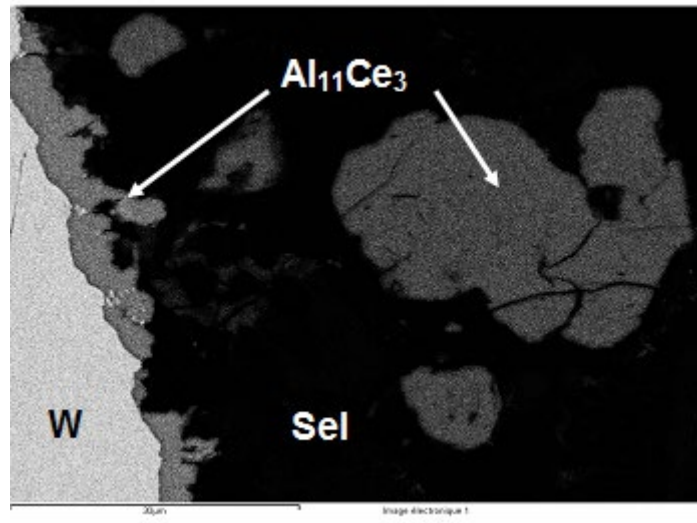


Figure I-9 : Micrographie MEB d'une électrode de W après électrolyse à $E = -1,15$ V vs. Pt ; $t = 1200$ s, $T = 840$ °C, $[AlF_3] = 1,85 \times 10^{-4}$ mol cm^{-3} , $[CeF_3] = 2,7 \times 10^{-4}$ mol cm^{-3} [1]

Un seul composé défini est détecté et correspondant à $Al_{11}Ce_3$. Le tableau I-1 regroupe les différentes compositions observées en fonction du potentiel d'électrolyse :

| E_i (V vs Pt) | -1,25 | -1,43 | -1,6 | -1,75 |
|-----------------|---------------|----------|----------|--------|
| Alliage | $Al_{11}Ce_3$ | Al_3Ce | Al_3Ce | $AlCe$ |

Tableau I-1 : Composition de l'alliage obtenu en fonction du potentiel imposé

Les principales conclusions sont :

- cette méthode de formation d'alliages permet de dépolariser la réduction du cérium d'environ 500 mV,
- un seul alliage est obtenu à chaque électrolyse,
- plus le potentiel imposé est cathodique, plus la teneur en cérium est importante dans le composé défini.

Comme précédemment, des électrolyses suivies d'une analyse MEB-EDS ont été réalisées pour le système Al-Sm. Au contraire de la co-réduction avec Ce(III), la formation d'un unique composé intermétallique Al_3Sm a été observée quel que soit le potentiel d'électrolyse, comme présenté en figure I-10.

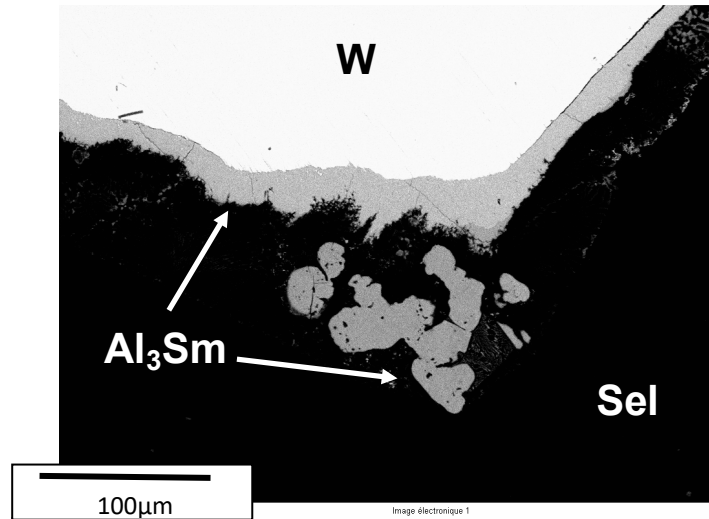


Figure I-10 : Micrographie MEB d'une électrode de W après électrolyse à $E = -1,67 \text{ V vs. Pt}$; $t = 1200 \text{ s}$, $T = 840 \text{ °C}$, $[\text{AlF}_3] = 1,82 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$, $[\text{SmF}_3] = 5,82 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ [1]

J'ai ainsi démontré qu'il existe un lien entre les flux d'apport de matière à l'électrode en ions métalliques et la composition de l'alliage déposé. Le flux des ions Al(III) étant constant pour $E < E_{\text{pic}}$ avec une limitation de type diffusionnel, l'alliage formé dépend du régime cinétique de limitation de réaction du 2nd ion :

- si elle est limitée par la diffusion (flux constant), un unique composé intermétallique est alors observé comme pour le samarium,
- si la limitation est le transfert électronique hétérogène (régime d'activation), le flux d'ions varie avec le potentiel : plus le potentiel est négatif, plus la teneur en ions dans l'alliage est grande, comme pour le cérium.

Remarque : ceci a également été confirmé avec les ions néodyme (comportement similaire à Ce) et europium (comportement similaire à Sm) [13-14].

D'importantes conclusions ont pu être tirées :

- la composition des co-dépôts est alors dépendante des concentrations interfaciales en ions métalliques,
- il est possible d'extraire le samarium sous forme métallique par co-réduction avec les ions aluminium bien que son dépôt pur soit impossible.

IV. Extraction des ions lanthanide par co-réduction avec Al(III)

La dernière étape concerne la faisabilité de l'extraction des ions lanthanide par co-réduction. Ainsi, des électrolyses à potentiel imposé sur des plaques de tungstène ont été réalisées à $E = -1,43$ V pour le cérium et $E = -1,52$ V pour le samarium. Le suivi de la concentration en Ce(III) a été réalisé par voltammétrie cyclique et par voltammétrie à vague carrée pour Sm(III). Les voltammogrammes à plusieurs temps d'électrolyse sont présentés ci-dessous :

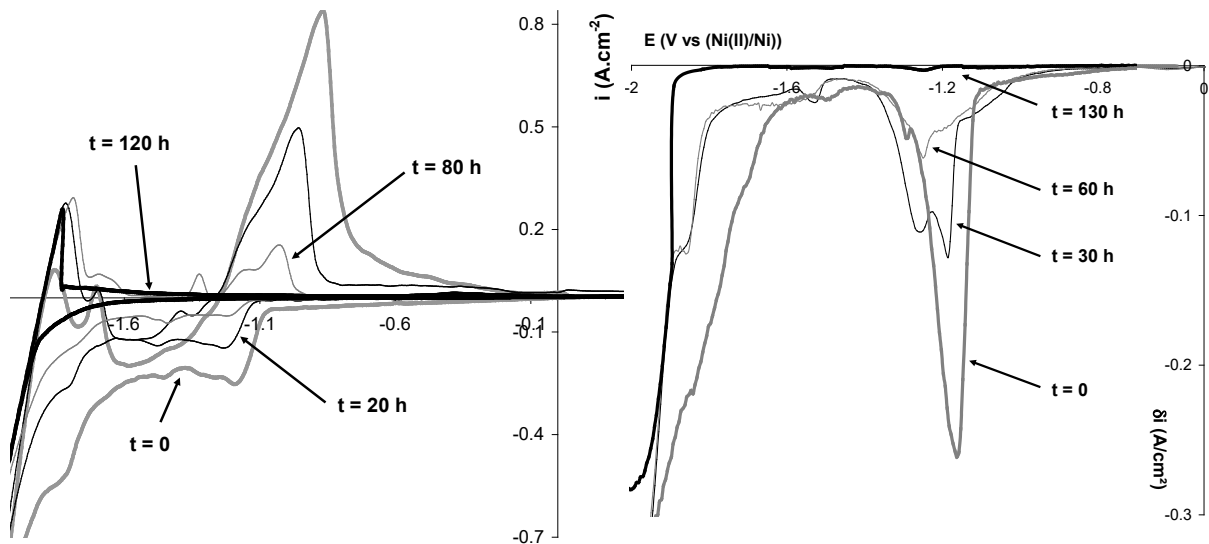


Figure I-11 : Suivis au cours du temps par voltammétries cyclique du cérium (gauche) et à vague carrée du samarium(droite) du procédé d'extraction par co-réduction à $T = 840$ °C; Electrode de travail : W, contre électrode : carbone vitreux, électrode de référence: Pt [1]

Au cours du temps pour les 2 systèmes, une nette diminution de l'intensité de tous les pics est observée ; après 120 heures d'électrolyse pour Ce et 130h pour Sm, l'intensité mesurée est proche de zéro et un dosage ICP indique un rendement d'extraction en cérium et en samarium supérieur à 99,5% dans nos conditions expérimentales ($S=3\text{cm}^2$ et $V=100\text{cm}^3$) [15]. Une façon de diminuer le temps d'électrolyse serait d'augmenter la surface de l'électrode.

V. Conclusions

Les travaux menés au cours de la thèse ont permis d'apporter une nouvelle technique de formation d'alliages, la co-réduction. Celle-ci a été appliquée avec succès à l'extraction du cérium et du samarium en milieu de fluorures fondus. Ma participation aux procédés appliqués au domaine nucléaire s'est faite très tôt dans ma carrière. En effet, ma thèse s'est déroulée en étroite collaboration avec le Programme pour l'Aval du Cycle Electro Nucléaire (PACEN) "Réacteur Sels Fondus thorium" mis en place au début de 2004 par le CNRS, dont l'objectif était d'évaluer l'ensemble des verrous technologiques du concept de réacteur à sels fondus.

La formation acquise pendant la thèse, aussi bien expérimentale que théorique, m'a permis ensuite d'utiliser ce savoir-faire en pyrochimie au *domaine du nucléaire* et également à la *production de terres rares*.

Références :

- [1] M. Gibilaro, « Co-réduction électrochimique de l'aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus ; application au traitement pyrochimique des effluents nucléaires », Thèse d'Université, Toulouse (2008)
- [2] L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, *Electrochimica Acta*, 50, 28, 5510-5517 (2005)
- [3] T. Berzins, P. Delahay, *Journal of American Chemical Society*, 75, 555-561 (1953)
- [4] P. Delahay, G. Mamantov, *Analytical Chemistry*, 27, 4, 479-486 (1955)
- [5] L. Ramaley, M.S. Krause, *Analytical Chemistry*, 41, 1362 (1969)
- [6] P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil, *Electrochimica Acta*, 43, 5, 607 (1997)
- [7] A. Brenner, "Electrodeposition of alloys: Principles and Practice», 1, Academic Press, 1963
- [8] P. Taxil, P. Chamelot, L. Massot, C. Hamel, *Journal of Mining and Metallurgy*, 39, 1-2 B, 177-200 (2003)
- [9] P. Taxil, *Journal of Applied Electrochemistry*, 15, 957-952 (1985)
- [10] P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil, *Electrochimica Acta*, 43, 5-6, 607-316 (1996)
- [11] L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, *Electrochimica Acta*, 50, 5510-5517 (2005)
- [12] "Binary Alloys Phase Diagram", ASM International, 1996
- [13] M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, *Journal of Nuclear Materials*, 382, 1, 39-45 (2008)
- [14] M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, L. Cassayre, P. Taxil, , *Electrochimica Acta*, 55, 281-287 (2009)
- [15] M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, *Electrochimica Acta*, 54, 5300-5306 (2009)

Chapitre II : Procédés pyrochimiques pour le domaine nucléaire

L'utilisation des procédés pyrochimiques dans le domaine nucléaire est un véritable fil directeur dans ma carrière de chercheur. J'ai été intégré dans cette communauté dès mon doctorat en assurant la continuité des travaux déjà engagés (thèses de Karine Serrano, Céline Hamel et Christophe Nourry) et également en apportant de nouvelles thématiques de recherche et de nouvelles compétences. Mon implication sur cette thématique est complète puisque j'ai été formé puis nommé depuis 2012 par l'UPS et le CNRS Personnel Compétent en Radioprotection (PCR), option sources scellées, appareils électriques émettant des rayons X et accélérateurs de particules et option sources non scellées. Mes missions sont les suivantes :

- l'organisation de la radioprotection : sources non scellées (U et Th naturels) et générateurs de rayons X,
- la formation et l'information des personnes amenées à intervenir en zone réglementée,
- le suivi des relations avec les autorités compétentes (IRSN, ASN...),
- la gestion des déchets et effluents radioactifs,
- l'approvisionnement et la gestion des stocks de matières radioactives.

Les activités en relation avec la thématique nucléaire présentées dans ce chapitre ont été soit menées personnellement soit effectuées sous mon encadrement (thèses, stagiaires). Ces recherches ont été réalisées dans le cadre de projets français (PCR RSF, ANSF, NEEDS), ou européens (ACSEPT, EVOL, SACSESS, SAMOFAR) et également en collaboration avec des industriels (AREVA, CEA Valduc et Marcoule). J'ai ainsi pu contribuer à l'encadrement de la thèse de Stanislas Bolmont (2010-2014, participation >40%) et à la codirection de 3 autres : Delphine Quaranta (2015-2019), Sylvain Gérant (2016-2020) et Julien Claquesin (2017-2020).

Malheureusement, malgré une publication et des résultats très prometteurs sur le co-dépôt U-Pu, Sylvain Géran n'a pas soutenu sa thèse et a privilégié une insertion professionnelle [1].

Tous les résultats ne seront pas présentés ici, mon choix s'est alors porté sur 2 parties les plus remarquables, traitant aussi bien de l'amont que de l'aval du cycle :

- les activités liées au réacteur à sels fondus avec :
 - le contrôle du potentiel du bain afin de gérer la corrosion des matériaux de structure
 - la caractérisation structurale du système LiF-ThF₄-UF₄ par EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et dynamique moléculaire
- et celles liées au recyclage du combustible nucléaire et au retraitement des déchets salins
 - la réduction directe d'oxyde métallique en métal
 - le traitement des résidus salins afin de recycler le solvant

I. Réacteur de 4^{ème} génération : le réacteur à sels fondus

Depuis l'utilisation du nucléaire dans le domaine civil, les scientifiques ont opéré des améliorations continues des réacteurs nucléaires et chaque rupture est appelée « génération ». Actuellement, les réacteurs dits de 4^{ème} génération sont discutés dans le cadre du Forum International Génération 4 (GIF) [2] et le réacteur à sels fondus MSFR (Molten Salt Fast Reactor) est l'un des six concepts proposés dont les caractéristiques techniques (discutées lors du programme EVOL) sont les suivantes :

- un combustible liquide LiF-ThF₄-(UF₄/UF₃) de composition 77,5-18,5-4 mol% basé sur le cycle ²³²Th / ²³³U,
- une température de fonctionnement comprise entre 650 et 750 °C,

- une production de matière fissile (surgénérateur) et brûleur d'actinides mineurs (burner),
- un ajustement en ligne du potentiel redox du sel et un procédé intégré de traitement du sel combustible.

Le retraitement d'un tel sel combustible est complexe et le détail est donné en figure II-1 [3] :

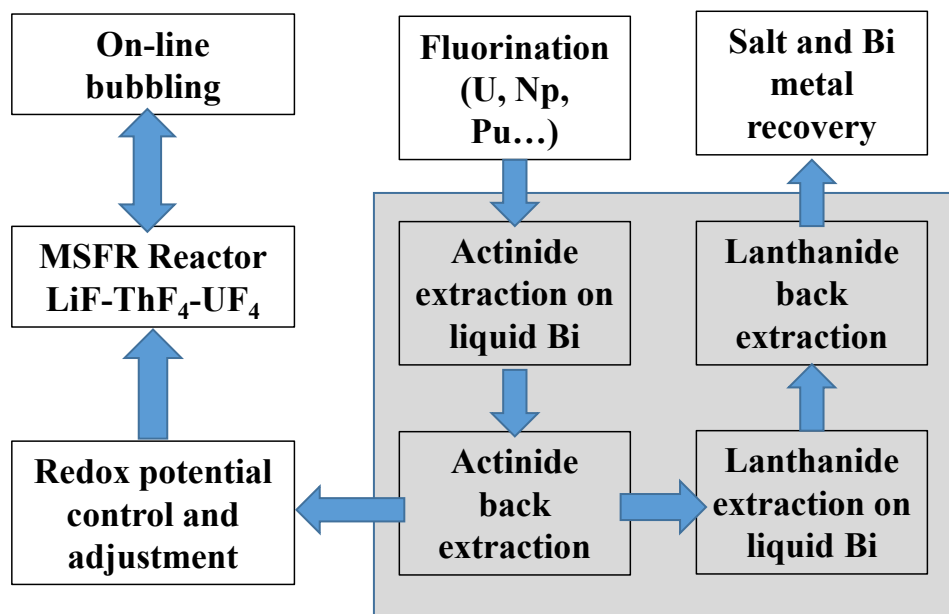


Figure II-1 : Schéma de retraitement du combustible utilisé

Lors de son fonctionnement, le sel combustible est principalement composé de métaux nobles, d'actinides et de lanthanides. Une partie de ce sel est traitée et les principales étapes sont :

- un bullage à l'hélium afin d'extraire les gaz et les métaux nobles,
- une fluoration puis une extraction électrochimique des actinides seuls, qui sont ensuite renvoyés dans le réacteur (burner),
- une extraction électrochimique des lanthanides seuls, qui permet de recycler le sel combustible,
- enfin, un ajustement de la quantité de sel et le contrôle du potentiel redox du bain afin de renvoyer le sel dans le réacteur.

1. Potentiel redox du bain

Je me suis plus particulièrement intéressé à l'étape du contrôle du potentiel du bain dont j'ai mené personnellement l'étude au sein du programme européen EVOL et en collaboration avec AREVA.

L'ORNL a démontré la faisabilité du concept MSFR il y a 50 ans et les expériences ont montré que l'alliage hastelloy-N offrait une bonne résistance à la corrosion dans LiF-BeF₂ à 650°C, qui a été minimisée avec succès grâce au contrôle du potentiel redox du bain [4-5].

Pour réguler ce potentiel redox, le couple tampon U(IV)/U(III) a été sélectionné, le potentiel étant fixé par la concentration en ions uranium dans le bain selon l'équation II-1 de Nernst :

$$E_{\text{bain}} = E^{\circ}_{\text{U(IV)/U(III)}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{U(IV)}}}{a_{\text{U(III)}}} \right) \quad \text{Eq. II-1}$$

Avec E° le potentiel standard de U(IV)/U(III) (V), R la constante des gaz parfaits (J/K/mol), F la constante de Faraday (C/mol) et a_i l'activité des espèces i .

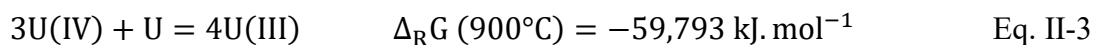
Deux conditions redox sont possibles [6] :

- soit le potentiel redox du bain est très réducteur : en présence de carbone il y a formation de carbures d'uranium ou sans carbone, du tritium gazeux est formé,
- soit il est très oxydant, une dissolution des métaux M de structure est observée, soit l'oxydation spontanée du chrome métal (le plus réactif) dans l'hastelloy-N :



Afin de limiter ces différentes réactions, le rapport U(IV)/U(III) doit être compris entre 10 et 100, correspondant à la limite de solubilité de U(III) d'une part et à une vitesse de corrosion acceptable du chrome d'autre part [7]. Lors du fonctionnement du réacteur, une augmentation du rapport U(IV)/U(III) est observée, induisant une augmentation de la corrosion des matériaux

de structure [8]. J'ai ainsi proposé une insertion d'uranium métal dans le sel afin de diminuer le rapport U(IV)/U(III) selon la réaction de médiamutation spontanée de l'équation II-3 :



Remarque : Des expériences préliminaires sur des éléments non radioactifs, non présentées dans ce manuscrit, ont d'abord été réalisées pour valider la faisabilité du contrôle du potentiel redox du bain. Sur la base de mes connaissances sur les lanthanides, issues entre autres de mes travaux de thèse, j'ai tout d'abord montré avec succès la faisabilité du concept en utilisant 2 lanthanides non radioactifs, l'euporium et le gadolinium : Eu possède 2 degrés d'oxydation ; Eu(II) et Eu(III), comme U et Gd simule l'uranium métal [9]. La réaction mise en jeu est :



Les tests ont été menés en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon dans le sel LiF-CaF₂-UF₄ à 850°C et la voltammétrie cyclique obtenue sur Ag est présentée en figure II-2 :

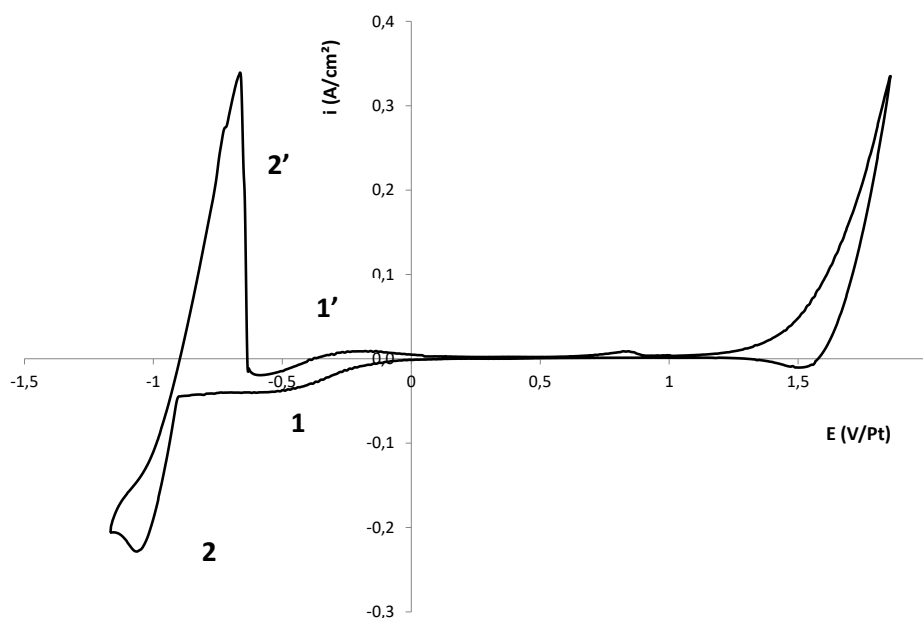


Figure II-2 : Voltammogramme cyclique de LiF-CaF₂-UF₄ (3,5% msq) sur Ag à 850°C et 50mV/s

Plusieurs réactions sont présentes sur cette courbe : les systèmes 1 et 1' correspondent au couple U(IV)/U(III) alors que les systèmes 2 et 2' sont liés au couple U(III)/U métal selon les réactions suivantes :



Le système de départ, constitué uniquement d'ions U(IV), a été modifié par l'insertion d'une plaque d'uranium métal, le but étant de réduire U(IV) en U(III) ; les différents voltammogrammes cycliques obtenus au cours du temps d'immersion de la plaque d'U métal sont donnés en figure II-3 :

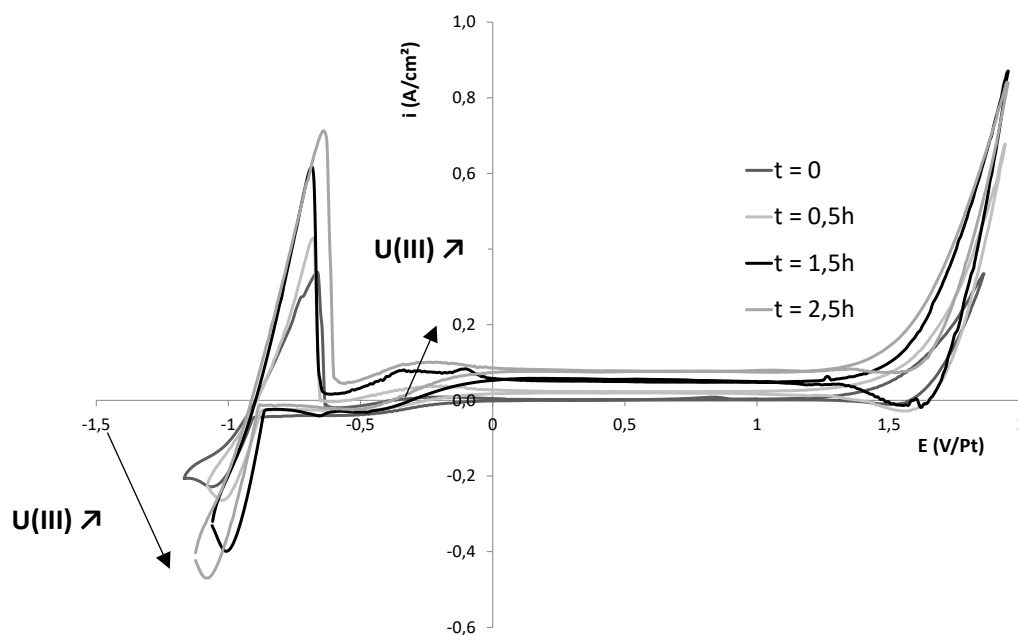


Figure II-3 : Evolution du signal initial de LiF-CaF₂-UF₄ (3,5% msq) sur Ag à 850°C et 50mV/s avec U

Comme prévu, l'introduction d'une plaque d'uranium dans le système conduit à :

- une diminution de la densité de courant de réduction d'U(IV),
- une augmentation de la densité de courant d'oxydation d'U(III),
- une augmentation de la densité de courant de réduction d'U(III).

Ces résultats montrent une nette augmentation de la quantité de U(III) dans le milieu et une diminution de U(IV). L'estimation du rapport U(IV)/U(III) en fonction du temps d'immersion a ensuite été réalisée à partir de chaque voltammogramme tracé pour différents temps d'immersion. La concentration en U(IV) a été calculée à l'aide d'une courbe d'étalonnage établie entre la densité de courant du pic et sa concentration et celle de U(III) estimée grâce à un bilan sur les espèces uranium présenté en équation II-7 :

$$[U(III)]_t = \frac{4}{3} \{ [U(IV)]_{t=0} - [U(IV)]_t \} \quad \text{Eq. II-7}$$

Où $[x]_{t=0}$ la concentration initiale de x (mol/L) et $[x]_t$ la concentration de x au temps t (mol/L).

Les concentrations des deux espèces ainsi que leur rapport sont contenus dans le tableau II-1 :

| t h | [U(IV)] mol/L | [U(III)] mol/L | rapport U(IV)/U(III) |
|--------|------------------|-------------------|-------------------------|
| 0 | 0,225 | 0,000 | ∞ |
| 0,08 | 0,220 | 0,009 | 24,44 |
| 0,25 | 0,210 | 0,022 | 9,55 |
| 0,5 | 0,190 | 0,047 | 4,02 |
| 1 | 0,173 | 0,069 | 2,50 |
| 1,5 | 0,146 | 0,106 | 1,37 |
| 2 | 0,132 | 0,124 | 1,07 |
| 2,5 | 0,121 | 0,139 | 0,87 |

Tableau II-1 : Concentrations de U(IV) et U(III) et valeurs du rapport des concentrations au cours du temps

Partant d'une solution ne contenant que U(IV), l'immersion d'une plaque d'uranium métal a permis la diminution du rapport des concentrations de l'infini à une valeur limite proche de 1. La cinétique de réaction est très rapide avec une constante cinétique de $4,25 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$: en seulement trente minutes, le rapport U(IV)/U(III) atteint 4 avec un rapport surface d'U métal sur volume de sel faible, environ $16 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$.

Une valeur limite de ce rapport a été atteinte après 2,5h d'immersion. Cette situation d'équilibre s'explique par la nature spontanée de la réaction qui a lieu tant que le potentiel de Nernst d'U(III)/U est inférieur à U(IV)/U(III).

$$E_{U(IV)/U(III)} = E_{U(IV)/U(III)}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[U(IV)]}{[U(III)]} \right) \quad \text{Eq. II-8}$$

$$E_{U(III)/U} = E_{U(III)/U}^{\circ} + \frac{RT}{3F} \ln ([U(III)]) \quad \text{Eq. II-9}$$

Lors de la conversion d'U(IV) en U(III), le potentiel de Nernst du couple U(III)/U augmente alors que celui de U(IV)/U(III) diminue : la réaction spontanée s'arrête lorsque les potentiels des équations II-8 et II-9 sont égaux.

Il est donc possible de contrôler le potentiel redox du bain par immersion d'une plaque d'uranium et de respecter le domaine de rapport souhaité entre U(IV) et U(III) [9]. La cinétique de réduction de U(IV) étant très rapide, le contrôle du temps d'immersion représente une opération difficilement envisageable. Une meilleure option pourrait consister à ajouter d'une quantité définie d'U métal, afin d'atteindre le rapport U(IV)/U(III) souhaité.

2. Caractérisation du solvant du MSFR : LiF-ThF₄-UF₄

Le combustible du MSFR est un mélange de LiF-ThF₄ (77,5 mol% –22,5 mol%) avec ajout d'UF₄ (3 mol%) pour démarrer la réaction nucléaire [10]. La composition du sel a des effets significatifs sur la neutronique, la thermohydraulique et le potentiel redox du sel fondu comme présenté ci-dessus. De plus, les propriétés de transport, en particulier la viscosité, sont directement corrélées à la structure du liquide [11-12]. En raison de la production des produits de fission (PF) et des actinides mineurs pendant le fonctionnement du réacteur, il est important de caractériser les complexes anioniques impliqués dans les mélanges de fluorures fondus sur une large gamme de composition et température. Pour toutes ces raisons, une description précise de la structure du liquide est nécessaire.

Dans ce cadre, une collaboration internationale avec Haruaki Matsuura (Tokyo City University), Catherine Bessada (CEMHTI, Orléans) et notre équipe a été mise en place [13].

Le sujet était l'étude de la spéciation de systèmes AF-MF₄ en relation avec le MSFR, avec A = Li⁺, Na⁺, K⁺ et M = Th⁴⁺, U⁴⁺.

Ma qualité de Personnel Compétant en Radioprotection a permis d'obtenir une autorisation d'import/export d'échantillons radioactifs vers le Japon. Après préparation et envoi des échantillons depuis Toulouse, les expériences ont été réalisées à la Photon Factory de Tsukuba, sur la ligne BL27B où j'ai eu la chance de passer 3 jours complets sur le cyclotron.

L'étude du système LiF-ThF₄ montre en figure II-4 (*gauche*) la tendance à former un liquide très structuré.

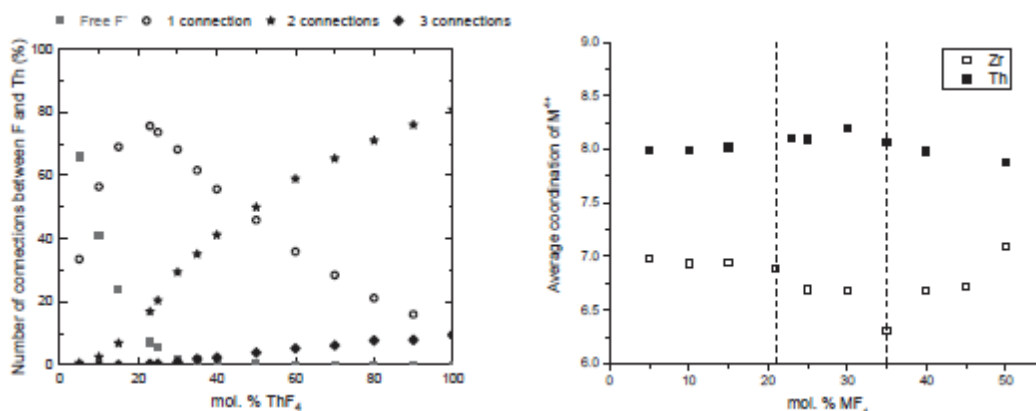


Figure II-4 : *Gauche* : Evolution du nombre de connections entre les ions fluor et thorium en fonction de la composition en ThF₄ dans LiF-ThF₄ (20°C au-dessus du point de fusion) [13]

Droite : Nombre de coordinance moyen des ions thorium en fonction de la composition en ThF₄ dans LiF-ThF₄ (20°C au-dessus du point de fusion) [13]

Les liaisons fluor-thorium passent de simple connexion à des triples connexions avec les ajouts de thorium. Cette évolution peut être interprétée comme une interconnexion entre les espèces [ThF_x]^{4-x} pour former un réseau des chaînes Th_xF_y, [11-14]. De plus, la coordinance moyenne observée est peu modifiée est reste proche de 8, soit [ThF₈]⁴⁻ (figure II-4, *droite*). Celle-ci représente environ 60% des complexes existants en solution, les 40% restants de cette distribution étant équitablement répartis entre [ThF₇]⁵⁻ et [ThF₉]³⁻.

L'ajout au système LiF-ThF₄ de UF₄ a très peu d'effet sur la distribution des complexes [ThF_x]^{4-x} et conduit à une modification profonde de la composition anionique du liquide, comme présenté en figure II-5 (*gauche*) :

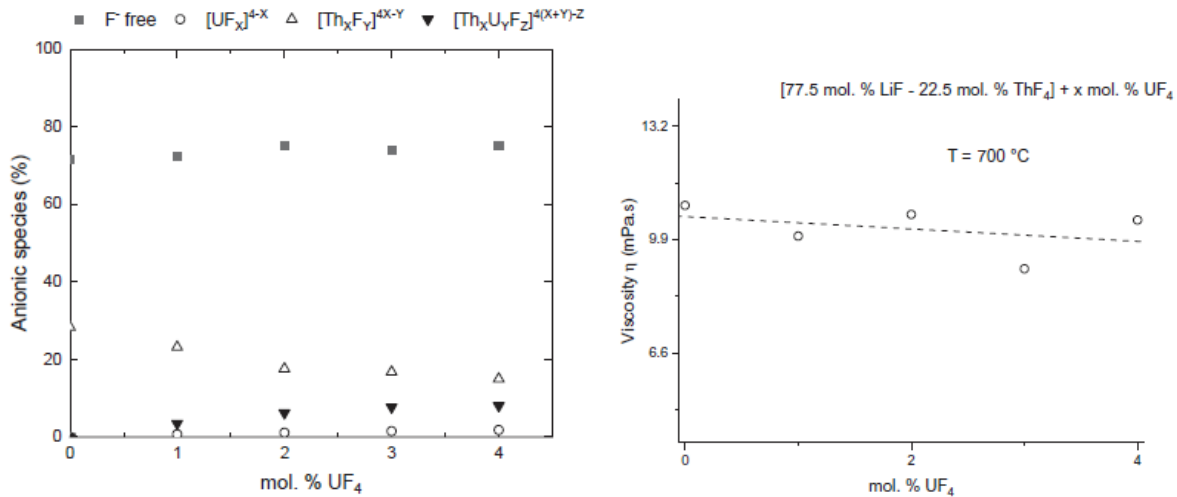


Figure II-5 : Gauche : Distribution des espèces anioniques à 700°C en fonction de la composition en UF₄ dans LiF-ThF₄ [13]

Droite : Evolution de la viscosité à 700°C en fonction de la composition en UF₄ dans LiF-ThF₄ [13]

En effet, cette distribution des espèces anioniques montre, avec l'ajout de UF₄ :

- une augmentation des complexes [UF_x]^{4-x}, [Th_xU_yF_z]^{4(x+y)-z},
- une diminution des complexes [ThF_x]^{4-x},
- une forte augmentation des ions fluorure F⁻.

Ce réarrangement de la structure du liquide peut être interprété comme la rupture des chaînes Th-F-Th pour former des complexes [UF_x]^{4-x} isolés ou connectés à [Th_xF_y]^{4x-y}, entraînant une légère diminution de la viscosité, comme présenté en figure II-5 (droite).

II. Retraitement d'un combustible oxyde et recyclage du sel

Deux exemples d'utilisation des procédés pyrochimiques dans le domaine du nucléaire sont traités dans cette partie avec d'abord la conversion d'un oxyde métallique en métal par

réduction directe puis le retraitement d'un solvant contenant des radioéléments. Ces procédés peuvent aussi bien s'appliquer au MSFR qu'au traitement de combustibles issus d'autres filières.

1. Procédé de réduction directe

Le retraitement d'un combustible usé est toujours une étape complexe et nécessite de nombreuses collaborations et compétences. J'ai eu l'occasion de travailler sur cette thématique avec l'appui de programmes français (PCR ANSF, NEEDS), européens (SACSESS, SAMOFAR) et du CEA Valduc. J'ai participé à l'encadrement de stagiaires, d'un thésard Stanislas Bolmont et une partie des résultats provient également de mes propres expérimentations.

a. Contexte

Dans les centrales nucléaires de 4^{ème} génération, le volume de déchets hautement radiotoxiques générés doit être minimisé et le recyclage des actinides (Cm, Pu, Am, Np) est considéré comme essentiel en raison de leur impact significatif sur la radiotoxicité du combustible.

Les méthodes pyrochimiques représentent une option prometteuse avec des procédés compacts et permettent d'extraire les éléments sous forme métallique, contrairement au milieu aqueux. Plusieurs schémas de retraitement sont actuellement à l'étude avec par exemple :

- en Allemagne (ITU), tous les actinides sont récupérés sélectivement par électroraffinage sous forme d'alliages actinide-aluminium (An-Al) dans LiCl-KCl fondu en utilisant des cathodes en aluminium solide [15],
- au Japon, U et Pu sont récupérés via un procédé d'électroraffinage dans LiCl-KCl sur une cathode Cd liquide, laissant les produits de fission dans le sel [16],

- aux Etats-Unis et en Corée, une séparation par électroraffinage sur une cathode solide est envisagée pour récupérer U, puis sur une cathode Cd liquide pour les transuraniens [17-18].

Le point commun de ces différentes propositions est l'utilisation du procédé d'électroraffinage : il consiste à dissoudre anodiquement dans le milieu le combustible métallique sous forme ionique et à récupérer sélectivement sur une cathode les éléments sous forme métallique. Si les combustibles se présentent sous forme oxyde, aucun des schémas de retraitement n'est possible ; une étape préliminaire est nécessaire pour convertir le combustible oxyde en métal : c'est le procédé de réduction directe ou procédé Fray-Farthing-Chen (FFC) [19].

b. Procédé FFC

Démonstré sur la réduction de TiO_2 en Ti métallique à 950°C dans CaCl_2 , ce procédé d'électro-conversion consiste à progressivement désoxyder l'oxyde métallique MO_x afin d'obtenir le métal seul M, comme montré dans la figure II-6.

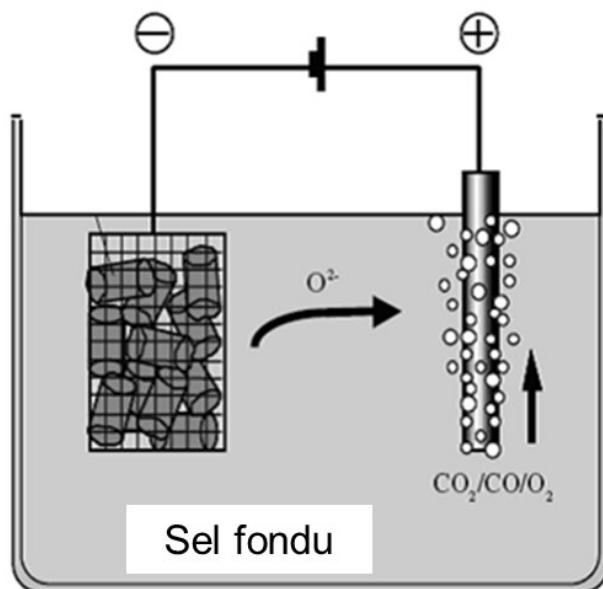


Figure II-6 : Schéma du procédé de réduction directe

Les ions oxyde O^{2-} libérés se déplacent en solution et l'anode en carbone s'oxyde en CO_2 . Le bilan en équation est présenté dans les équations II-10 et II-11 ci-dessous :



La principale limitation du procédé FFC est la production de CO_2 gaz qui se solubilise sous forme d'ions carbonate CO_3^{2-} ; ces ions peuvent se réduire et induire une pollution du métal (formation de carbures métalliques).

c. Transposition en milieu fluorures fondus

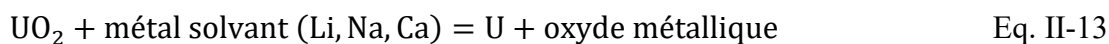
J'ai alors transposé pour la première fois ce procédé d'électroréduction en milieu fluorures fondus en levant un des principaux verrous qui est la production de CO_2 . L'utilisation d'une anode en or, afin de produire O_2 et non plus CO_2 , a été proposée [20] :



J'ai ainsi mis à profit les connaissances de l'équipe sur les anodes inertes à dégagement d'oxygène et apporté une nouvelle façon d'obtenir du métal à partir d'un oxyde. Ce procédé de conversion oxyde/métal a ensuite été appliqué à la réduction de UO_2 en U métal [21].

Remarque : comme précédemment, une stratégie expérimentale a d'abord été mise en place avec des oxydes non radioactifs. Des expériences préalables, effectuées avec TiO_2 , SnO_2 et Fe_3O_4 , ont permis de tester notre approche et de la valider. La conversion des oxydes en métal Ti, Sn et Fe a été réalisée avec succès en milieu fluorures fondus [22].

Le choix du solvant est primordial car l'obtention d'U métal doit se produire dans son domaine d'électro-inactivité. La valeur de l'enthalpie libre de réaction ($\Delta_r G$) en équation II-13 entre l'oxyde et le métal correspondant à la réduction du solvant donne une indication sur le potentiel de réduction de l'oxyde :



Si $\Delta_r G$ est négatif, la réduction de l'oxyde a lieu dans le domaine d'électro-inactivité du solvant : le procédé de réduction directe est alors envisageable. Les différents calculs effectués avec FactSage [23], tableau II-2, montrent que le choix du solvant s'est alors porté sur l'eutectique LiF-CaF₂ à 850°C où la réduction du lithium est observée.

| | Réduction du sodium | Réduction du lithium |
|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| $\Delta_r G$ (750°C) | 354 kJ mol ⁻¹ | -17 kJ mol ⁻¹ |
| $\Delta_r G$ (850 °C) | 364 kJ mol ⁻¹ | -7 kJ mol ⁻¹ |

Tableau II-2 : $\Delta_r G$ en fonction de la température et de la nature de l'alcalin du solvant

Une première caractérisation électrochimique de l'oxyde d'uranium a été menée par voltammétrie linéaire à 10 mV/s et est présentée en figure II-7.

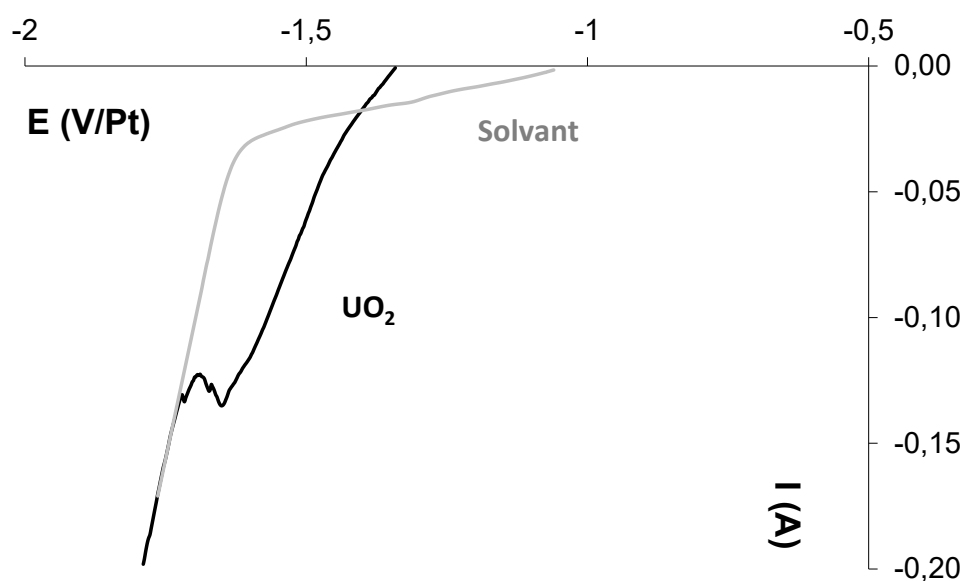
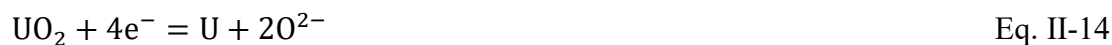


Figure II-7 : Superposition de voltammogrammes linéaires à 10 mV/s sur UO₂ et sur électrode de Mo dans LiF-CaF₂-Li₂O (2% msq) à 850°C

Avec UO₂ à la cathode, une vague supplémentaire apparaît très proche de la réduction du solvant et peut être attribuée à la réduction directe d'UO₂, validant ainsi le choix de LiF-CaF₂ :

ce nouveau système peut alors être attribué à la réduction directe de UO_2 en U métal selon la réaction équation II-14 :



Le premier test a consisté à analyser des dépôts obtenus lors d'une électrolyse galvanostatique. Les différentes micrographies MEB, obtenues en collaboration avec le Laboratoire de Métallographie et d'Analyses Chimiques du CEA, sont présentées en figure II-8 :

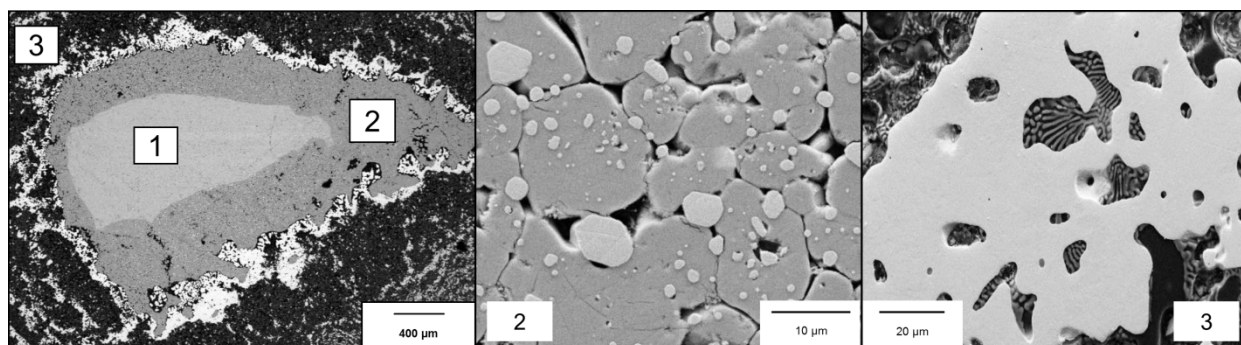


Figure II-8 : Micrographies d'un échantillon d' UO_2 réduit dans $\text{LiF-CaF}_2\text{-Li}_2\text{O}$ (2% msq) à 850°C dans les conditions suivantes : $I = -150\text{mA}$ et $t = 8000\text{s}$ [21]

La micrographie de gauche représente une vue générale de l'échantillon après réduction où 3 différentes zones sont observées :

- la zone 1 est le matériau initial UO_2 ,
- la zone 2 (au centre) est un mélange entre des grains d'uranium purs (blancs) et de l' UO_2 en sous stœchiométrie (gris),
- la zone 3 (à droite) qui est de l'uranium métal pur.

Cet échantillon partiellement réduit démontre bien qu'il est possible de réduire de l'oxyde d'uranium en U métal. Le second test a été réalisé jusqu'à conversion totale de l'oxyde et le résultat est présenté en figure II-9.

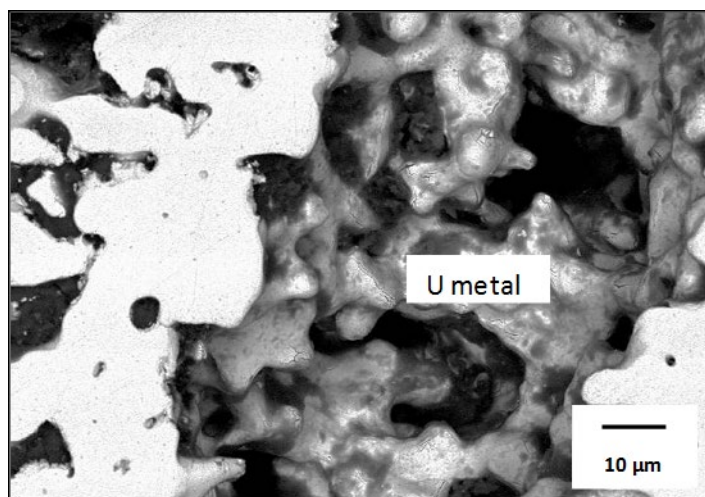


Figure II-9 : Micrographie d'un échantillon réduit d' UO_2 dans $\text{LiF-CaF}_2\text{-Li}_2\text{O}$ (2% msq) à 850°C dans les conditions suivantes : $I = -300\text{mA}$ et $t = 7200\text{s}$ [21]

Dans ces conditions, seul de l'uranium métallique est détecté et l'oxyde a été entièrement réduit en métal. Le métal obtenu possède une structure dite en éponge ou corail caractéristique de la réduction directe : la porosité créée provient de l'extraction de l'oxyde de la matrice et du réarrangement de l'uranium métal. Il a donc été démontré la faisabilité de la réduction directe d' UO_2 en U métal dans $\text{LiF-CaF}_2\text{-Li}_2\text{O}$ (2% msq) à 850°C sans pollution du métal par les carbures avec un rendement faradique de 25%.

La combinaison entre le savoir-faire de l'équipe sur les anodes inertes, les calculs thermodynamiques et la transposition du procédé FFC que j'ai effectuée en milieu de fluorures fondus, a ainsi permis d'obtenir avec succès du titane, de l'étain, du fer et de l'uranium métallique à partir de leurs oxydes.

2. Retraitement d'un sel contenant des actinides

Cette partie concerne le recyclage du solvant ; en effet, toute production industrielle induit la formation de résidus et d'effluents qu'il faut retraiter/recycler et cette problématique est encore plus complexe lorsqu'il s'agit de la production de métaux hautement radiotoxiques comme les

actinides. J'ai eu l'opportunité de travailler sur ce sujet en collaboration avec le CEA Valduc où j'ai codirigé la thèse de Julien Claquesin.

a. Contexte

Le plutonium est un métal d'intérêt stratégique utilisé en défense ou pour la fabrication de combustible nucléaire. La ressource disponible étant du plutonium sous forme oxyde (PuO_2), un procédé de conversion oxyde/métal a été développé : le procédé Baker [24-25]. Il comprend une première étape d'hydrofluoration des oxydes (environ 500°C , équation II-15), suivie d'une réduction spontanée par le calcium métal montrée en équation II-16 :



La pyrochimie, offrant des procédés plus sûrs et généralement plus compacts, a également été utilisée pour la conversion de l'oxyde de plutonium en métal. Le procédé Direct Oxide Reduction DOR [26], développé aux Etats-Unis, propose la production de plutonium dans CaCl_2 à environ 850°C à partir de PuO_2 réduit par du calcium selon la réaction :



Ce même procédé a été amélioré par la suite par ajout de CaF_2 afin d'augmenter la solubilité de CaO dans la matrice.

Les résidus de la production de plutonium métal sont alors composés de produits et réactifs de la réaction, soit Ca , CaO , PuF_4 , PuO_2 résiduel, Pu , CaF_2 ... Des procédés en voie aqueuse de séparation poussée ont été développés aux Etats-Unis mais présentent le désavantage d'un nombre important d'étapes de traitement et la génération de grands volumes d'effluents [27].

Afin de décontaminer la matrice saline et donc extraire le plutonium présent, un procédé pyrochimique a été étudié où les critères suivants doivent être respectés :

- activité résiduelle de la matrice après traitement en accord avec spécifications de l'ANDRA,
- obtention du plutonium sous une forme métallique donc facilement séparable de la phase saline,
- température de travail $< 1000^{\circ}\text{C}$ afin d'être compatible avec des équipements employés en zone réglementée,
- limitation du volume de déchets en sortie de procédé,
- et minimisation du nombre d'étapes et de l'inventaire en éléments chimiques utilisés.

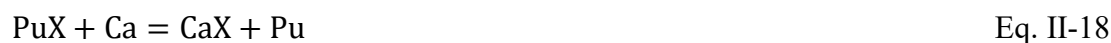
b. Procédé de retraitement proposé

Notre choix s'est porté sur un procédé pyrochimique appelé calciothermie, fondé sur l'ajout d'un agent réducteur, le calcium métallique. Le calcium présente l'avantage d'être immiscible avec Pu pour des températures inférieures à 1200°C et permet thermodynamiquement la réduction en métal des différentes espèces de Pu présentes dans la matrice saline (tableau II-3). En effet, les enthalpies libres de réaction entre les espèces fluorées, oxydes et oxyfluorées de plutonium avec Ca métal sont toutes négatives à 1000°C .

| Réaction pour 1 mole de Pu | $\Delta G^{\circ}_{1000^{\circ}\text{C}} / \text{kJ.mol}^{-1}$ |
|---|--|
| $\text{PuF}_4 + 2 \text{Ca(l)} = \text{Pu(l)} + 2 \text{CaF}_2$ | -507 |
| $\text{PuF}_3 + 1,5 \text{Ca(l)} = \text{Pu(l)} + 1,5 \text{CaF}_2$ | -179 |
| $\text{PuOF} + 1,5 \text{Ca(l)} = \text{Pu(l)} + 0,5 \text{CaF}_2 + \text{CaO}$ | -31 |
| $\text{PuO}_2 + 2 \text{Ca(l)} = \text{Pu(l)} + 2 \text{CaO}$ | -130 |
| $0,5 \text{Pu}_2\text{O}_3 + 1,5 \text{Ca(l)} = \text{Pu(l)} + 1,5 \text{CaO}$ | -36 |

Tableau II-3 : Réactions de calciothermie de différentes espèces du plutonium et leur variation d'enthalpie libre à 1000°C calculée avec HSC® 6.1 [28]

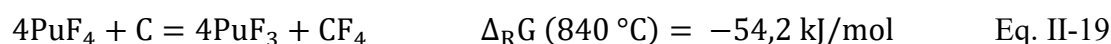
La réaction spontanée des espèces de plutonium notées PuX avec Ca est donc :



c. Obtention de Pu métal

Le recyclage du sel étant basé sur la réduction spontanée des espèces de plutonium, la première étape a été la vérification expérimentale des calculs thermodynamiques. Une étude complète du comportement électrochimique du fluorure de plutonium PuF_4 en milieu fluorure fondu a ainsi été réalisée pour la première fois afin de confirmer la faisabilité de l'obtention du Pu métal en milieu sel fondu : le solvant choisi étant celui qui offre le plus grand domaine d'électro-inactivité, soit LiF-CaF_2 .

Ces travaux ont été réalisés par J. Claquesin au CEA Valduc sous mon encadrement [29]. Une étude préliminaire a montré que PuF_4 n'était pas stable en présence de carbone :



Cette carboréduction de Pu montre que seul PuF_3 est stable à cette température ; cela est confirmé ensuite par voltammétrie cyclique et vague carrée du solvant et après ajout de PuF_4 :

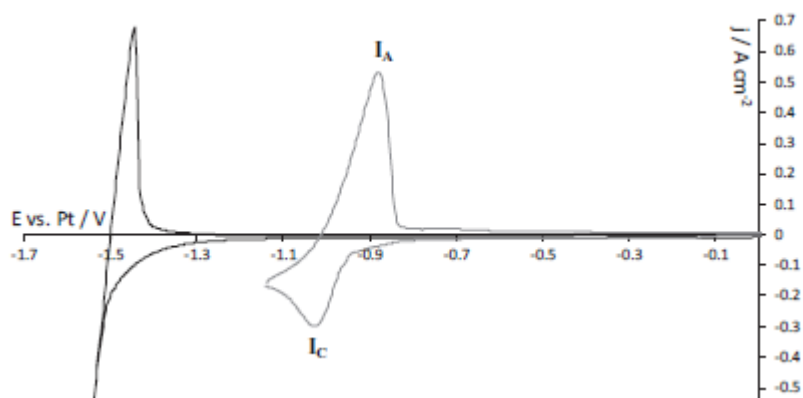


Figure II-10 : Voltammogrammes cycliques réalisés sur W dans l'eutectique du système LiF-CaF_2 sans soluté (rouge) et après ajout de PuF_4 ($0,086 \text{ mol.kg}^{-1}$) à 100 mV.s^{-1} et 840°C . EL. de travail : W ($S = 0,25 \text{ cm}^2$), auxiliaire : carbone vitreux, quasi-référence : Pt [29]

Un pic de réduction est présent vers -1 V vs Pt et est associé à un pic d'oxydation vers $-0,9 \text{ V}$. Un seul système est observé dont l'intensité varie avec les ajouts de fluorure de plutonium. Afin de confirmer qu'il s'agit bien de la réduction en Pu métal, un voltammogramme à vague carrée a été tracé :

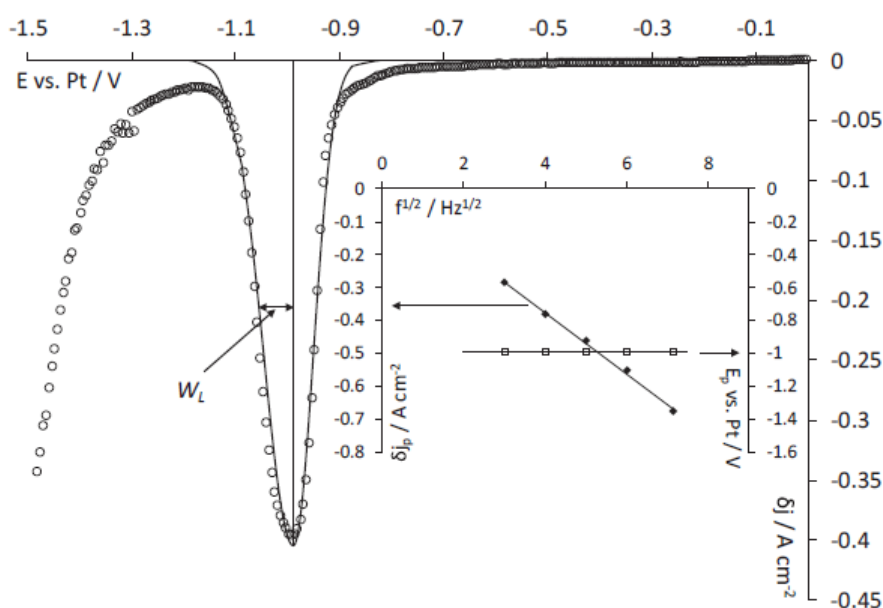
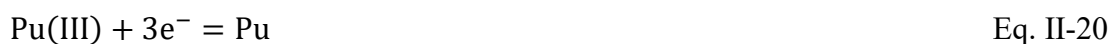


Figure II-11 : Voltammogramme à vague carrée réalisé sur W dans l'eutectique du système LiF-CaF₂-PuF₄ (0,086 mol.kg⁻¹) à 16 Hz et 840°C. El. de travail : W (S = 0,25 cm²), auxiliaire : carbone vitreux, quasi-référence : Pt [29]

Un seul pic est également observé et le nombre d'électrons échangés calculé est de 3, indiquant la réaction suivante en accord avec l'étude thermodynamique :



Le panel de techniques électrochimiques, présenté plus tôt dans le manuscrit, a été mis en œuvre et les principales conclusions sont :

- PuF₄ est spontanément réduit en PuF₃ en présence de carbone,
- le dépôt du métal est limité par la diffusion de PuF₃ dans le bain,
- du plutonium métal peut être obtenu en milieu de fluorures fondus.

Remarque : l'étude électrochimique a également permis d'estimer le coefficient de diffusion, les activités et les coefficients d'activité des ions plutonium à différentes températures, données indispensables à la modélisation du procédé de retraitement de la matrice saline.

d. Fusion de la matrice saline

Après avoir démontrée la faisabilité de l'obtention du plutonium sous forme métallique en milieu fluorures fondus, nous nous sommes intéressés à la matrice saline composée de Ca, CaO, CaF₂ et différentes espèces de plutonium. Celle-ci doit être fondue afin de constituer un milieu réactionnel liquide pour la réaction de calciothermie. Or, compte-tenu de sa composition, son point de fusion est supérieur aux 1000°C fixées préalablement. L'abaissement du point de fusion a alors été envisagé par l'ajout raisonné de CaCl₂ afin de :

- garantir un milieu liquide à la température de travail,
- solubiliser CaO, connu pour perturber la coalescence du métal [30],
- limiter le volume de sous-produit et l'inventaire chimique en sortie de procédé.

La quantité de CaCl₂ à ajouter doit donc être définie selon la composition en CaF₂ et CaO de chaque matrice saline. La température de fusion du mélange, qui forme un système ternaire CaCl₂-CaF₂-CaO, doit alors être connue et son diagramme de phase étudié.

Dans la bibliographie, peu de travaux ont été réalisés sur ce ternaire et ils ne concernent que la partie riche en CaCl₂ du diagramme [26]. De plus, les diagrammes binaires sont incomplets et les auteurs sont en désaccord sur les points remarquables. Nous avons donc décidé d'étudier préalablement les diagrammes de phase des binaires par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Le principe de la mesure est basé sur un changement d'état de la matière de l'échantillon, appelé évènement thermique (fusion, transformation allotropique, ...), qui se traduit par une absorption ou un dégagement de chaleur (effet endothermique ou exothermique). La DSC mesure alors ce flux de chaleur par comparaison à une référence, permettant de déterminer la température de ces événements thermiques. Ces données sont donc la base de la construction des diagrammes de phases.

Remarque : Une attention particulière a été portée à la pureté des produits utilisés et des protocoles spécifiques au traitement de CaO, CaF₂ et CaCl₂ ont été développés.

Un signal classique mesuré pour une composition du mélange binaire CaCl₂-CaF₂ (70-30% mol.) est présenté à la figure II-12 :

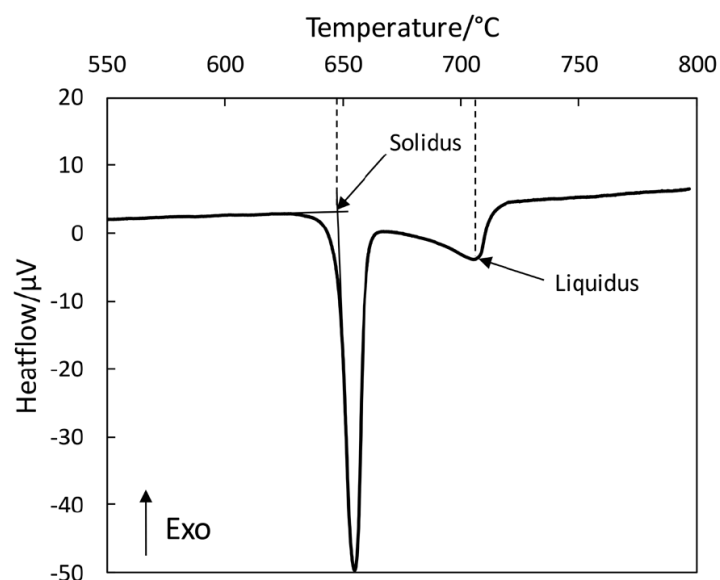


Figure II-12 : Signal de DSC classique obtenu pour un échantillon binaire de CaCl₂-CaF₂ (70-30 % mol.) à 2°C.min⁻¹ [31]

Ce signal montre un pic endothermique fin - solidus - suivi d'un second pic endothermique étalé - liquidus - caractéristique d'un mélange binaire. La température de solidus a été mesurée au point onset et celle du liquidus au sommet du pic correspondant, en accord avec Höhne *et al.* [32]. En faisant varier la composition du mélange, le diagramme suivant a pu être obtenu :

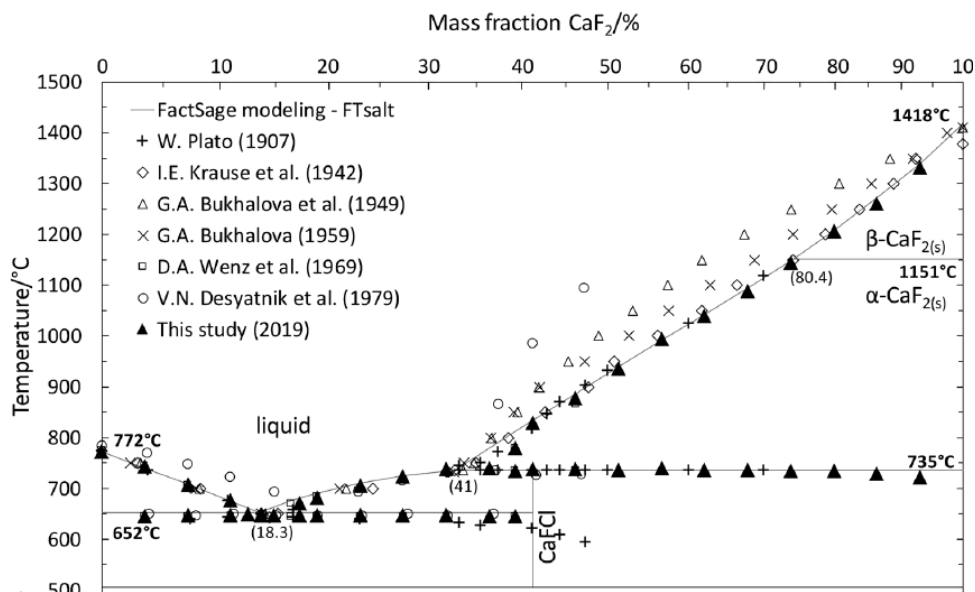


Figure II-13 : Données expérimentales rapportées sur le diagramme de phase calculé via Factsage du système $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ [31]

Les résultats sont en accord avec les données bibliographiques disponibles [33-36] et ont permis de valider notre protocole d'analyse par DSC. L'obtention des deux autres diagrammes binaires a ensuite permis le tracé du ternaire présenté en figure II-14 :

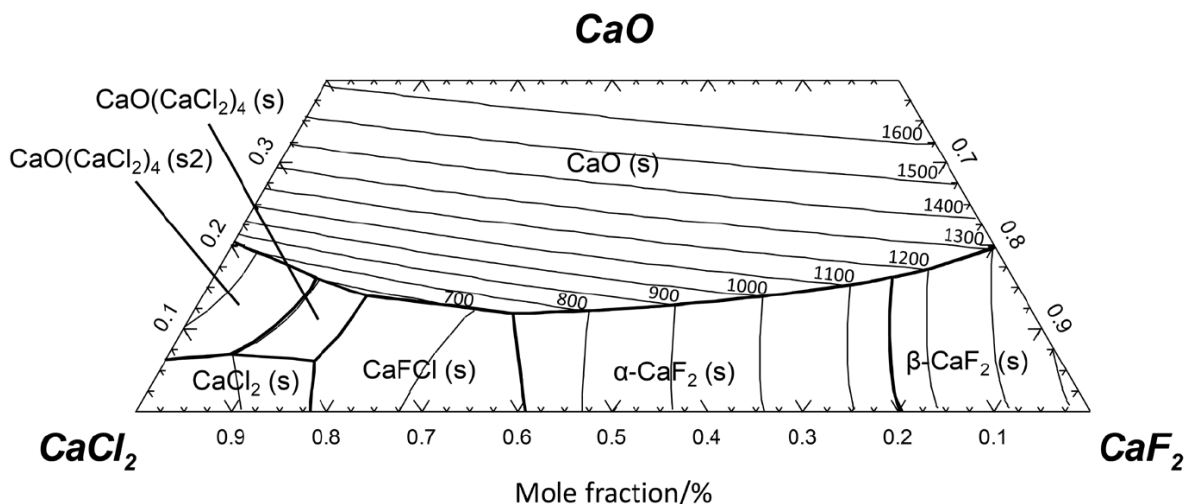


Figure II-14 : Diagramme de phase du système $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ calculé via FactSage (FTsalt/FToxid) [31]

La température de fusion étant fixée à 1000°C maximum, ce diagramme nous permet de conclure que :

- l'ajout de CaCl_2 dans la matrice saline devra être au minimum de 30% molaire afin d'obtenir un mélange liquide,
- et au maximum de 50% molaire afin de limiter les volumes à traiter.

Pour la suite, trois compositions en CaCl_2 - CaF_2 ont été choisies dans l'intervalle déterminé ci-dessus, soit 50-50, 40-60 et 30-70 % mol. Pour chaque combinaison, la teneur en oxydes a été incrémentée jusqu'à 18 % mol. CaO et les résultats obtenus expérimentalement sont présentés en figure II-15 :

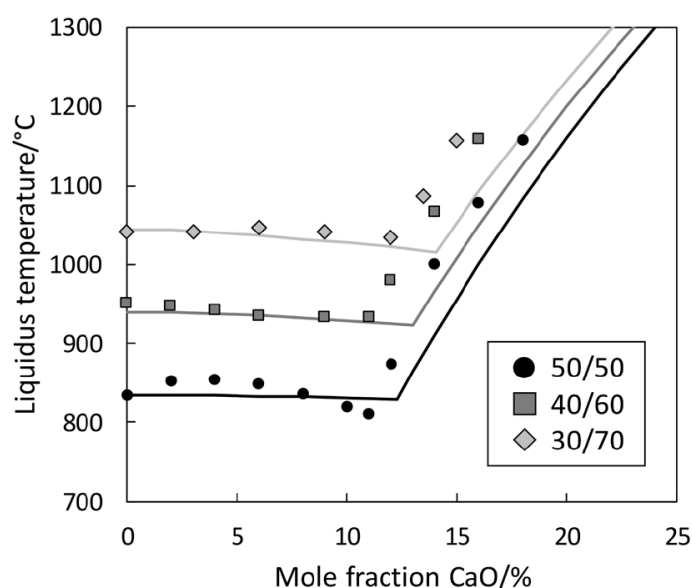


Figure II-15 : Variation de la température de liquidus déterminée par DSC en fonction de la teneur en CaO pour trois coupes transversales du diagramme de phase CaCl_2 - CaF_2 - CaO (les lignes pleines correspondent aux calculs FactSage®) [31]

Un plateau jusqu'à une composition d'environ 11 % mol. CaO suivie d'une augmentation rapide de la température est observée ; à température constante, la solubilité de CaO augmente à mesure que la proportion de CaCl_2 dans le mélange devient plus importante.

La faisabilité de ce procédé a été vérifiée par calcul, partant d'une matrice de référence estimée par le CEA à 10 % massique CaO dans le résidu, soit 90 % de CaF_2 . Pour faire fondre cette matrice à une température inférieure à 1000°C , la figure II-15 montre qu'une composition

CaCl_2 - CaF_2 (40-60 % mol. soit 50-50 % msq.) est nécessaire ($T_{\text{liquidus}} = 950^\circ\text{C}$). CaO représente alors approximativement 5 % massique soit 8 % molaire dans cette nouvelle matrice, soit une valeur inférieure à sa limite de solubilité (11 % mol. CaO). Le procédé envisagé permet donc de réduire toutes les espèces de plutonium en métal et de solubiliser la totalité du CaO .

Pour conclure, un procédé pour le retraitement des matrices salines comprenant CaO , CaF_2 et des espèces de plutonium a été proposé en figure II-16 :

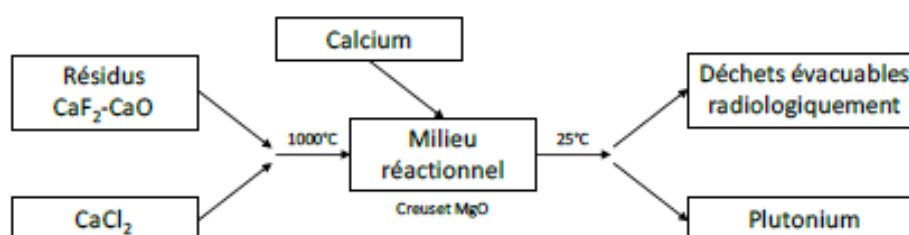


Figure II-16 : Procédé de retraitement des matrices salines

Les différentes étapes de traitement d'une matrice saline à base CaF_2 sont donc :

- un ajout raisonné de CaCl_2 afin de rendre le milieu liquide à $T < 1000^\circ\text{C}$,
- un ajout de Ca afin de réduire les espèces de plutonium sous forme métallique.

La combinaison entre les calculs thermodynamiques, l'électrochimie et la DSC a donc permis de proposer un procédé complet de traitement de matrices salines à base CaF_2 afin d'extraire le plutonium sous forme métallique et d'évacuer la matrice saline restante vers les filières dédiées.

III. Conclusions

Ces travaux montrent l'intérêt croissant de la pyrochimie dans le domaine nucléaire. L'obtention d'actinides et lanthanides sous forme métallique étant impossible en milieu aqueux, les sels fondus représentent une solution d'avenir.

La possibilité de travailler avec de l'uranium au laboratoire, la connaissance des systèmes électrochimiques et de la thermodynamique m'a permis de contrôler avec succès le potentiel

redox du bain défini par le rapport de concentration de $U(IV)/U(III)$. Son rapport doit être compris entre 10 et 100 afin de limiter la corrosion des matériaux de structure, soit l'oxydation du Cr de l'hastelloy. La solution originale d'insertion d'uranium métallique a été retenue pour la gestion de $[U(IV)]/[U(III)]$ et les résultats ont montré une cinétique de réaction entre U et $U(IV)$ très rapide. Les rapports $[U(IV)]/[U(III)]$ obtenus permettent d'envisager un contrôle fin de la corrosion du système.

Ensuite, la conversion d'un oxyde en métal par le procédé FFC a été appliquée pour la première fois en milieu de fluorures fondus avec la sélection du solvant basée sur des calculs thermodynamiques. L'originalité de cette étude est l'utilisation d'une anode en or afin de produire O_2 et non CO_2 et ce procédé a été appliqué avec succès à l'obtention de Ti, Fe, Sn et U métal.

Enfin, un procédé complet de traitement de résidus issus de la production de plutonium métallique a été développé, le but étant d'extraire le plutonium restant. La matrice est complexe et composée de calcium et de plutonium sous forme oxyde, fluorure et oxyfluorure. Le procédé proposé est basé sur la fusion de la matrice par addition raisonnée de $CaCl_2$, puis sur la réduction des espèces plutonium par ajout de calcium métal. De plus, la publication sur le comportement électrochimique du plutonium en milieu fluorures fondus est une référence car peu de centres de recherche au monde sont autorisés à travailler avec cet élément.

- [1] S. Geran, P. Chamelot, J. Serp, M. Gibilaro, L. Massot, *Electrochimica Acta*, 355, 136784 (2020)
- [2] <http://www.gen-4.org>
- [3] O. Benes, R.J.M. Konings, *Comprehensive Nuclear Materials*, 3, 359-389 (2012)
- [2] P.N. Haubenreich, J.R. Engel, *Experience* [4] H. E. McCoy, *Nuclear Application & Technology*, 8, 156-169 (1970)
- [5] L. M. Toth, G. D. Delcul, S. Dai, D. H. Metcalf, *AIP conference proceedings*, 346, 617-625 (1995)
- [6] L. M. Toth, G. D. Delcul, S. Dai, D. H. Metcalf, *Space Nuclear Power Conference proceeding*, (1995)
- [7] J.W. Koger, *Rapport de l'ORNL-4832*, (1972)
- [8] X. Doligez, "Influence du retraitement physico-chimique du sel combustible sur le comportement du MSFR et sur le dimensionnement de son unité de retraitement", 2010, Thèse d'Université, Grenoble, France
- [9] 17. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, *Electrochimica Acta*, 160, 209-213 (2015)
- [10] S. Delpech, E. Merle-Lucotte, D. Heuer, M. Allibert, V. Ghetta, C. Le-Brun, X. Doligez, G. Picard, *Journal of Fluorine Chemistry*, 130, 11-17 (2009)
- [11] Y.F. Chervinskii, V.N. Desyatnik, A.I. Nechaev, *Zhurnal Fizicheskoi Khimi*, 56, 1946-1949 (1982)
- [12] E. Capelli, O. Benes, J.Y. Colle, R.J.M. Konings, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 30110-30118 (2015)

- [13] C. Bessada, D. Zanghi, M. Salanne, A. Gil-Martin, M. Gibilaro, P. Chamelot, L. Massot, A. Nezu, H. Matsuura, *Journal of Molecular Liquids*, 307, 112927 (2020)
- [14] L.C. Dewan, C. Simon, P.A. Madden, L.W. Hobbs, M. Salanne, *Journal of Nuclear Materials*, 434, 322-329 (2013)
- [15] P. Souček, R. Malmbeck, E. Mendes, C. Nourry, J.P. Glatz, *Proceeding of Global*, (2009)
- [16] T. Kato, T. Inoue, T. Iwai, Y. Arai, *Journal of Nuclear Material*, 357, 105-114 (2006)
- [17] J.J. Laidler, J.E. Battles, W.E. Miller, J.P. Ackerman, E.L. Carls, *Progress in Nuclear Energy*, 31, 131-140 (1997)
- [18] Y.S. Hwang, M.S. Jeong, S.W. Park, *Progress in Nuclear Energy*, 49, 463-472 (2007)
- [19] G. Z. Chen, D.J. Fray, T.W. Farthing, *Nature*, 407, 361-364 (2000)
- [20] L. Massot, L. Cassayre, P. Chamelot, P. Taxil, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 606, 17, 17-23 (2007)
- [21] M. Gibilaro, L. Cassayre, O. Lemoine, L. Massot, O. Dugne, R. Malmbeck, P. Chamelot, *Journal of Nuclear Materials*, 414, 2, 268-273 (2011)
- [22] M. Gibilaro, J. Pivato, L. Cassayre, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, *Electrochimica Acta*, 56, 5410-5415 (2011)
- [23] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen, *FactSage thermochemical software and databases - recent developments*, *Calphad*, 33, 2, 295-311 (2009)
- [24] S.E. Bakes, J. Crom, C.S. Garner, I.B. Johns, G.H. Moulton, *Rapport du Laboratoire National de Los Alamos*, LA-193 (1944)
- [25] R.D. Baker, *Rapport du Laboratoire National de Los Alamos*, LA-473 (1946)

- [26] W.Z. Wade, T. Wolf, Rapport de l'Université de Californie, UCRL-50403 (1968)
- [27] D.C. Christensen, D.F. Bowersox, B.J. McKerley, R.L. Nance, Rapport du Laboratoire National de Los Alamos, LA-11069-MS (1988)
- [28] HSC Chemistry, Outotec Research Oy, (2008)
- [29] J. Claquesin, O. Lemoine, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, G. Bourguès, *Electrochimica Acta*, 301, 80-86 (2019)
- [30] D.A. Wenz, I. Johnson, R.D. Wolson, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 14, 2, 250-252 (1969)
- [31] J. Claquesin, M. Gibilaro, L. Massot, O. Lemoine, G. Bourguès, P. Chamelot, *Material Science and Applications*, 12, 139-151 (2021)
- [32] G.W.H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, "Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners", Berlin, Heidelberg, Springer (1996)
- [33] W. Plato, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 58U, 350-372 (1907)
- [34] I.E. Krause, A.G. Bergman, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 35, 1, 20-24 (1942)
- [35] G.A. Bukhalova, A.G. Bergman, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 66, 1, 67-70 (1949)
- [36] G.A. Bukhalova, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 4, 1, 47-49 (1959)

Chapitre III : Procédés électrochimiques pour la production de terres rares

La production de terres rares métalliques fait partie intégrante de mes activités de recherche et constitue un axe de recherche fort de l'équipe. J'ai eu l'occasion de travailler cette problématique dans différents solvants (chlorures, fluorures) avec différents précurseurs (halogénés et oxydes).

Cette thématique a donné lieu à de nombreux encadrements et contrats de recherche. J'ai codirigé les thèses de Laure Diaz (2014-2017) et Christophe Remazeilles (2018-2021), et encadré 3 post-doctorants avec Raluca Ciumag (2014), Mickael Kergoat (2015) et Amandine Calmet (2016-2017). Ces recherches ont été soutenues par une ANR (REPUTER, 2016-2019), un programme européen (REE4EU, 2017-2020), le CEA Tech de Grenoble, la DGA et la société ALCEN.

Ce chapitre présente la méthodologie de travail adoptée pour l'évaluation d'un procédé d'obtention de terres rares métalliques. L'expertise de ce procédé a été réalisée en milieu fluorures fondus avec Nd_2O_3 , où la conversion directe et indirecte de l'oxyde de terre rare en métal a d'abord été évaluée, puis la faisabilité d'un procédé de type Hall-Héroult où les oxydes sont solubilisés dans le sel fondu a été examinée.

I. Introduction

Les terres rares sont constituées de 17 éléments aux propriétés chimiques voisines incluant les quinze lanthanides plus le scandium et l'yttrium. Ce sont des éléments identifiés comme ressources stratégiques dites critiques par la Commission Européenne [1], puisque indispensables à l'industrie et aux nouvelles technologies de pointe :

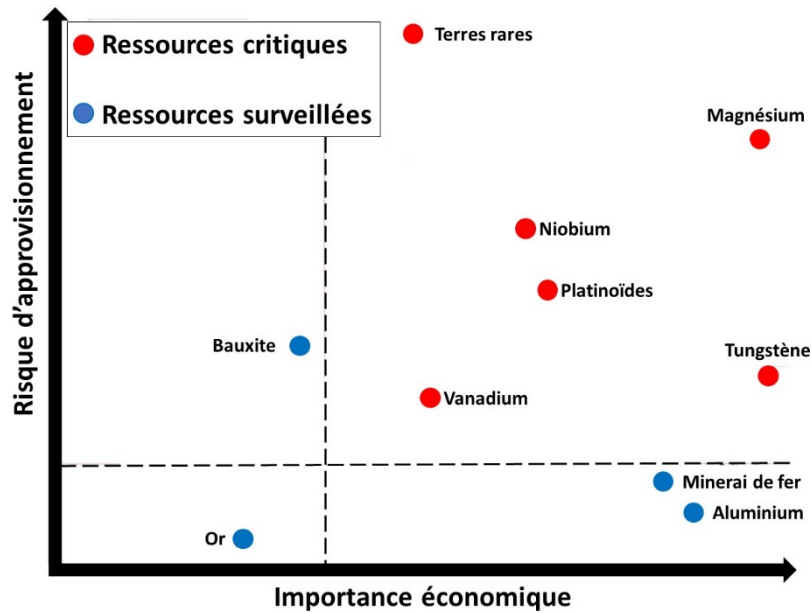


Figure III-1 : Schéma représentatif de la criticité de matières premières en 2017 [1]

Les terres rares sont utilisées à 60 % sous forme d'oxydes (catalyseurs, céramiques, verres, luminophores...) et 40% sous forme d'alliages métalliques [2] (aimants permanents, additifs des aciers, mischmétal...). L'hégémonie de la Chine sur le marché économique, grâce à ses importantes ressources minières, est telle que l'Europe a entrepris de sécuriser ses approvisionnements et de miser sur l'économie circulaire avec le recyclage des terres rares issues des « mines urbaines ».

Ayant déjà travaillé pendant ma thèse sur l'obtention de lanthanide métal (Nd, Sm, Ce) et en s'appuyant sur mes connaissances des procédés pyroélectrochimiques et sur la thermodynamique, j'ai pu adopter une stratégie de recherche en accord avec ces directives. Ce chapitre illustre une partie des activités sur l'obtention de néodyme métal en fluorures fondus.

II. Production de néodyme métal en milieu de fluorures fondus

Lors de ma thèse et au sein de l'équipe, il a été démontré la possibilité de déposer des lanthanides sous forme métallique dans LiF-CaF_2 en utilisant un précurseur fluorure [3-6]. Cependant, cette option n'est pas viable pour une production industrielle, les minerais

disponibles étant sous forme oxyde : une étape de conversion de l'oxyde en fluorure est nécessaire, entraînant un surcout économique important.

Les études ont donc été orientées vers le précurseur oxyde, Nd_2O_3 et cette partie traite de l'évaluation de procédés selon que Nd_2O_3 soit soluble ou non dans le solvant.

1. Procédé où Nd_2O_3 est insoluble

Ce thème a été soutenu par le CEA Tech, la DGA, le CEA Valduc et j'ai réalisé l'encadrement de stagiaires et d'une post-doctorante, Raluca Ciomag.

a. Procédé FFC

J'ai déjà eu l'occasion de travailler sur la conversion d'un oxyde insoluble en métal via le procédé FFC : le chapitre précédent a présenté les résultats obtenus sur divers oxydes tels que UO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 , SnO_2 [7-8]. La même méthodologie a donc été appliquée à Nd_2O_3 dans LiF-CaF_2 [9]. La caractérisation électrochimique réalisée par voltammétrie linéaire est présentée en figure III-2 :

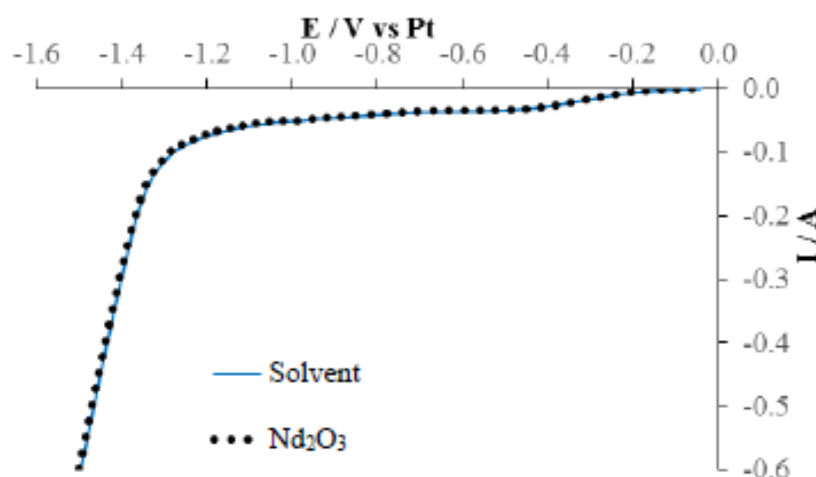


Figure III-2 : Voltammogrammes linéaires tracés sur grille de Mo avec et sans Nd_2O_3 dans LiF-CaF_2 , Li_2O 2% masse, à 900°C et 10 mV.s^{-1} [9]

Les voltammogrammes du solvant avec et sans Nd_2O_3 ne présentent pas de différence significative, aucun signal spécifique à la réduction électrochimique directe de Nd_2O_3 n'est mis

en évidence. Ceci peut être expliqué par une conductivité faible [10] et par le coefficient de Pilling-Bedworth R_{PB} défini dans les années 1920, qui permet de savoir si le métal se passive à l'air sec par création d'une couche d'oxyde protectrice ou non [11]. Il est défini comme suit :

$$R_{PB} = \frac{V_M}{n V_O} = \frac{M_M \rho_O}{n M_O \rho_M} \quad \text{Eq. III-1}$$

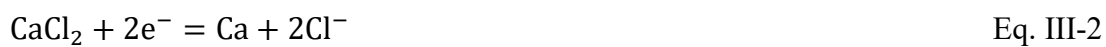
Avec V_O le volume de la maille élémentaire de l'oxyde métallique, V_M celui du métal, n le nombre d'atomes de métal dans l'oxyde, M la masse molaire et ρ la masse volumique.

J'ai transposé ce coefficient au procédé FFC et déduit que la condition suivante doit être respectée pour que la conversion oxyde/métal soit possible : $R_{PB} \ll 1$

En effet, le volume de la maille élémentaire du métal V_M doit être plus petit que celui de l'oxyde métallique : le métal formé est alors suffisamment poreux pour permettre la pénétration du solvant dans l'échantillon et assurer la diffusion des ions O^{2-} vers l'extérieur. Dans le cas de la conversion oxyde de néodyme/néodyme métal, ce rapport vaut 0,89 : le néodyme métallique formé n'est pas assez poreux, empêchant la réduction de l'oxyde en métal. Le procédé FFC n'est donc pas adapté à l'obtention de néodyme métal à partir de son oxyde, le procédé Ono et Suzuki noté OS a ensuite été envisagé.

b. Procédé OS

Ono et al. [12] ont étudié le mécanisme de réduction de TiO_2 dans $CaCl_2$ - CaO à $927^\circ C$. Contrairement au procédé FFC, les auteurs ont proposé un mécanisme de réduction indirecte : le titane métallique est formé par réaction chimique entre l'oxyde de titane et un agent réducteur métallique obtenu par réduction du solvant, ici le calcium dans $CaCl_2$:



Transposé au milieu fluorures fondus, l'agent réducteur (M) peut être un métal alcalin (K, Na, Li) ou alcalino-terreux (Ca) obtenu par réduction de solvants fluorés (KF, NaF, LiF, CaF₂). Le choix du solvant est primordial : l'enthalpie libre de la réaction ($\Delta_r G$) entre l'oxyde de néodyme et l'agent réducteur M doit être négative pour que l'oxyde de néodyme soit réduit en néodyme métallique selon la réaction présentée en Eq. III-4.

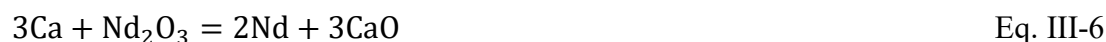


Les valeurs calculées de l'enthalpie libre de la réaction à 900°C sont présentées ci-dessous :

| Agent réducteur | K | Na | Li | Ca |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta_r G$ à 900°C kJ/mol | 863,3 | 716,7 | 154,1 | -57,2 |

Tableau III-1 : Enthalpie libre de réduction de Nd₂O₃ avec différents agents réducteurs

Comme présenté dans le tableau 1, seul le calcium métal peut réduire l'oxyde de néodyme. Le procédé OS de réduction de Nd₂O₃ serait donc le suivant :



Néanmoins, CaF₂ pur ne peut être utilisé comme solvant en raison d'une température de fusion trop élevée (1418 °C) : une température de travail plus basse a été choisie avec l'eutectique LiF-CaF₂ (T_f = 767 °C), où la réduction simultanée des ions Li et Ca a déjà été observée [13-14] : E Li⁺/Li = -5,31 V et E Ca²⁺/Ca = -5,33 V vs F₂/F⁻.

Des expériences de réduction de Nd₂O₃ ont été effectuées en mode galvanostatique. La figure III-3 illustre la micrographie de Nd₂O₃ après électrolyse à 900°C (I = -0,4 A et t = 4800 s).

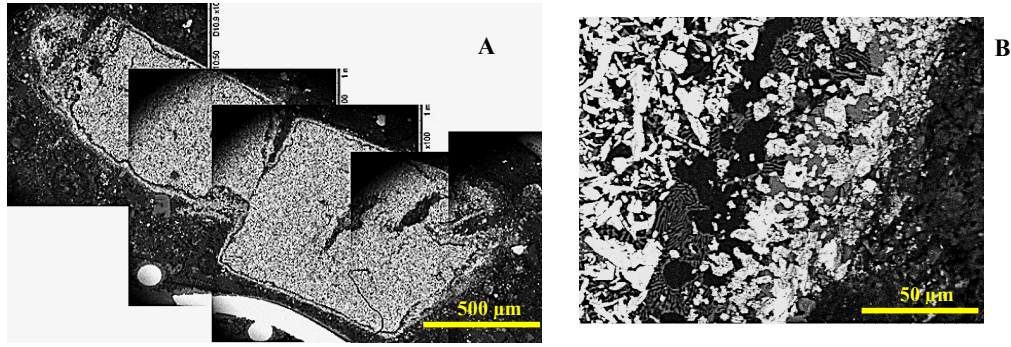


Figure III-3 : Micrographie de la section transversale de la pastille Nd_2O_3 après électrolyse ($I = -0,4 \text{ A}$, et $t = 6600 \text{ s}$) à 900°C dans $\text{LiF-CaF}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 2% massique. A: vue générale, B : détail [9]

La zone interne (zone 2) est composée de NdOF solide, déjà observé au laboratoire [5-9], formé selon l'équation :



Une couche dense de CaO apparaît à la surface de l'échantillon (zone 1) et est obtenue par précipitation du solvant et des ions oxyde libérés par la solvation de Nd_2O_3 :



A 900°C , la précipitation de CaO sur la couche extérieure de l'échantillon est observée et bloque la réduction de l'oxyde de néodyme. Afin de s'affranchir de cette barrière en augmentant la solubilité de CaO , une électrolyse à une température de travail plus élevée, 1040°C , a été réalisée. La couche de CaO n'est plus présente mais la présence de néodyme métallique n'a pas été détectée. La réduction de Nd_2O_3 en néodyme métal n'a pas été possible par les procédés de réduction directe et indirecte. Lorsque l'oxyde est traité comme insoluble dans l'électrolyte, sa conversion en métal pur est impossible.

De ce fait, une autre voie par formation d'alliages a été testée. Utilisant les connaissances développées au sein de l'équipe, la production de Cu-Nd a été proposée à partir de CuO et Nd_2O_3 mélangés : CuO est d'abord réduit en Cu métal, ce qui augmente la conductivité du

mélange et agit comme une cathode réactive pour Nd_2O_3 . La formation d'alliages Cu-Nd par dépolarisation (UPD) a été obtenue dans LiF-CaF_2 [9]. Ne répondant pas à la problématique d'obtention de métal pur, cette voie n'a pas été poursuivie. La suite de ce chapitre est consacrée à la production de néodyme métal lorsque la solubilisation de son oxyde est privilégiée.

2. Procédé où Nd_2O_3 est soluble

Après avoir démontré l'impossibilité d'obtenir du néodyme métal pur à partir de son oxyde lorsque celui-ci est insoluble dans le milieu, de nombreux programmes de recherche se sont intéressés à des procédés basés sur la solubilisation de Nd_2O_3 . Les résultats présentés ont été financés par le CEA, un programme européen (REE4EU) et j'ai eu l'occasion d'encadrer 2 post-doctorants, Mickael Kergoat et Amandine Calmet, et de codiriger la thèse de Christophe Remazeilles, en collaboration avec le SINTEF en Norvège.

Le choix du couple solvant/soluté est directement inspiré du procédé Hall-Héroult de production d'aluminium où l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 est solubilisé dans NaF-AlF_3 . Afin de solubiliser Nd_2O_3 , les études se sont alors portées sur LiF-NdF_3 et son diagramme de phase est présenté en figure III-4 :

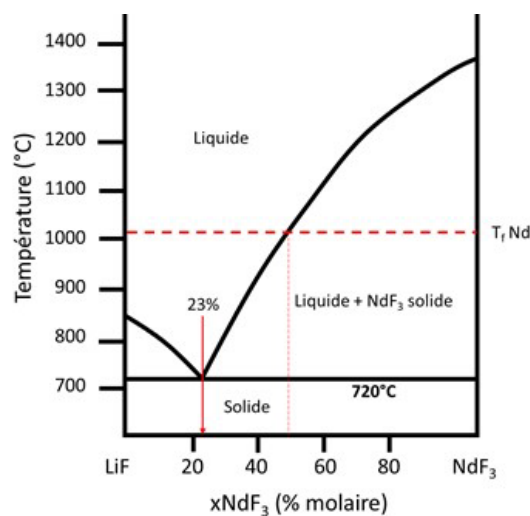


Figure III-4 : Diagramme de phase LiF-NdF₃ [15]

Il présente un point eutectique à 23% mol en NdF_3 pour une température de fusion de 720°C , bien inférieure à celle du néodyme métal ($T_f = 1016^\circ\text{C}$). Afin d'obtenir le métal dans l'état liquide comme dans le procédé Hall-Héroult, la composition équimolaire sera préférée. Une très grande amplitude thermique est alors possible avec ce solvant permettant la formation ou non de métal liquide. L'étude présentée ici se concentre sur la composition eutectique de LiF-NdF_3 (77-23% mol).

a. Etat de l'art et voies d'optimisation du procédé

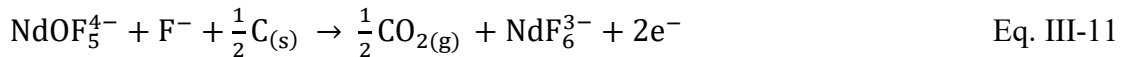
La production de Nd métal est réalisée à partir de $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ sur une cathode métallique et l'anode est en carbone. Après solubilisation de Nd_2O_3 , CO_2 est produit à l'anode et Nd à la cathode selon la réaction globale :



L'ajout de Nd_2O_3 dans le solvant conduit à la formation de NdOF_5^{4-} soluble, proposé par Stefanidaki [16] suivant la réaction Eq. III-10 :



A l'anode, l'oxyfluorure de néodyme solubilisé est supposé fournir son atome d'oxygène pour oxyder le carbone en CO_2 :



Quant à la réaction cathodique de production de métal, elle provient de la réduction des ions néodyme du solvant selon l'Eq. III-12 :



Le néodyme métal ayant une densité supérieure à celle du solvant (7 vs 3-5 [17]), il décante au fond du réacteur et peut ensuite être soutiré. Bien que ce procédé d'électrolyse de précurseur

oxyde soluble soit actuellement utilisé pour la production industrielle de néodyme, de nombreuses problématiques restent à résoudre :

- l'accumulation de « boues » dans le solvant lorsque la solubilité de l'oxyde de néodyme est dépassée, induisant une pollution du métal produit [18],
- le blocage de l'électrode en carbone avec apparition d'un effet d'anode lorsque l'intensité imposée à l'anode est mal gérée, imposant son remplacement [19-20],
- des rendements de production de métal compris entre 35 et 80%, fortement dépendants de l'intensité imposée à la cathode [21-22].

La démarche scientifique retenue a donc été de travailler sur chaque point afin d'optimiser le procédé de production de néodyme métal pour choisir de façon éclairée les paramètres d'électrolyse. Il a ainsi été nécessaire de :

- contrôler la quantité de Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 en développant une méthode de dosage in-situ de l'oxyde par électrochimie,
- déterminer l'intensité anodique maximale à imposer afin de prévenir de l'effet d'anode en se basant entre autre sur la caractérisation des gaz produits,
- déterminer l'intensité cathodique à imposer afin d'obtenir un rendement optimal de production de métal.

La suite de ce chapitre reprend successivement les 3 points évoqués ci-dessus, en commençant par le développement d'une méthode de dosage in-situ, non destructive et rapide des ions oxyde présents dans le solvant.

b. Dosage in-situ des ions oxyde

La quantité d'ions oxyde solubilisés doit être contrôlée dans le procédé puisque la réaction anodique en dépend directement à travers le complexe NdOF_5^{4-} . La première étape a consisté à étudier la solubilisation de Nd_2O_3 et à investiguer sa réaction de dissolution.

i- Mécanisme de dissolution de Nd_2O_3

Afin de confirmer l'hypothèse de Stefanidaki [16] de formation d'un oxyfluorure de terres rares, un ajout de Dy_2O_3 a été réalisé dans LiF-NdF_3 à 850°C . Un calcul thermodynamique montre que Dy_2O_3 est plus stable que Nd_2O_3 , l'enthalpie libre de la réaction en Eq. III-13 étant positive :



Dans ce cas, l'oxyde solubilisé supposé est un complexe d'oxyfluorure de dysprosium qui devrait s'oxyder à un potentiel différent de l'oxyfluorure de néodyme. Le tracé par voltammétrie à vague carrée sur Pt dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ en figure III-5 est superposé à celui de Nd_2O_3 dans les mêmes conditions.

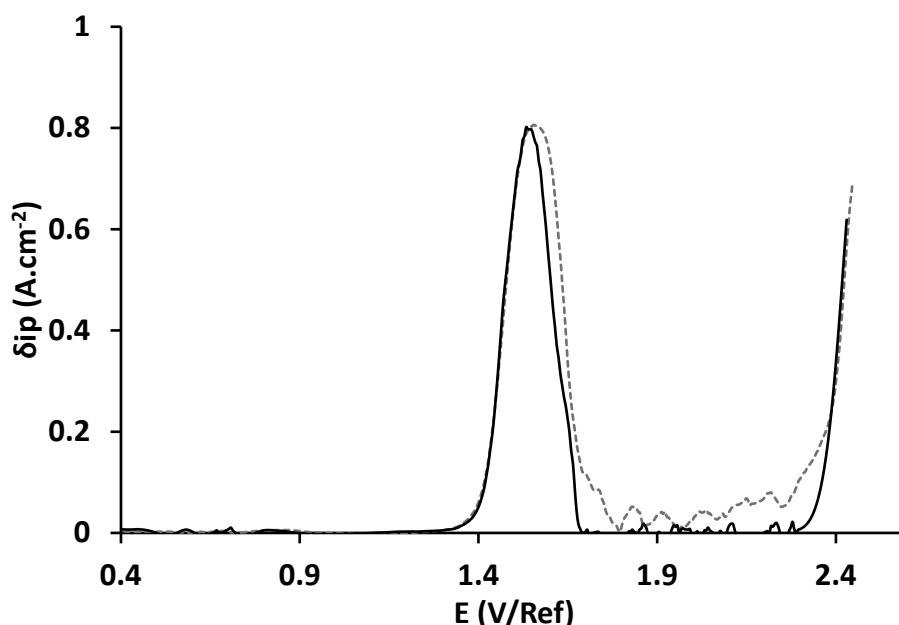


Figure III-5 : Voltammogrammes à vague carrée des systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ($0,014 \text{ mol.kg}^{-1}$) et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ($0,016 \text{ mol.kg}^{-1}$), $T = 850^\circ\text{C}$, $f = 100 \text{ Hz}$ Electrode de travail : Pt, Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux [23]

Les voltammogrammes sont identiques quel soit l'oxyde de terre rare ajouté, avec un seul pic en oxydation à $1,4 \text{ V/ref}$ de même intensité : il est donc impossible de trancher sur l'hypothèse formulée par Stefanidaki par tracé en voltammétrie.

Les propriétés de transport, intrinsèquement liées aux espèces solubilisées, ont alors été étudiées au travers du coefficient de diffusion. Il a déjà été démontré dans LiF-CaF₂ sur les précurseurs fluorures [4-5] que le comportement électrochimique des fluorures de néodyme et dysprosium est quasi-identique (mêmes potentiel et mécanisme de réduction) mais que leur coefficient de diffusion est très différent ($D \text{ NdF}_3 = 2,3 \cdot 10^{-5}$ et $D \text{ DyF}_3 = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 900°C). Grâce aux techniques électrochimiques, les coefficients de diffusion des espèces solubilisées Nd et Dy dans le même solvant ont été calculés et sont identiques à chaque température, par exemple $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 850°C.

Le même coefficient de diffusion est observé dans la gamme de température étudiée :

- l'espèce solubilisée est donc indépendante de la terre rare
- la même espèce est étudiée après ajout de Dy₂O₃ ou de Nd₂O₃.

La seule hypothèse possible serait donc la formation d'un ion oxyde libre O²⁻ selon les réactions Eq. III-14 et 15, en se basant sur la formation de NdOF₅⁴⁻ observée par Stefanidaki :



Cependant, des tests réalisés avec Li₂O ont montré que, pour des quantités équivalentes ajoutées en élément oxygène, le même signal est observé avec Li₂O et Nd₂O₃. Il semblerait donc que Nd₂O₃ soit uniquement solubilisé en ions oxyde libres.

Après élucidation du mécanisme de dissolution de Nd₂O₃ dans LiF-NdF₃, le dosage in-situ de la quantité d'ions oxyde O²⁻ a été développée.

ii- Méthode de dosage développée

Afin de doser O²⁻, le choix s'est naturellement porté vers une technique électrochimique, la voltammétrie à vague carrée. Après vérification des conditions d'application de la technique,

le nombre d'électrons échangés a été calculé à partir de la figure III-5 et donne $(2,2 \pm 0,2)$. La réaction anodique des ions oxyde sur Pt aboutit donc à la production d'oxygène gaz :



Afin d'établir une droite d'étalonnage, des ajouts de Nd_2O_3 ont été réalisés et les densités de pic relevées. Les résultats sont montrés en figure III-6 :

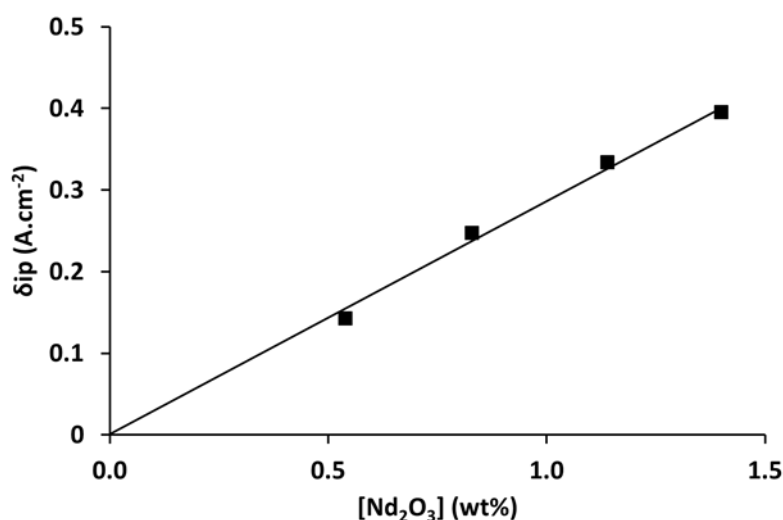


Figure III-6 : Relation linéaire entre δ_{ip} et la quantité d'oxyde de néodyme ajoutée dans LiF-NdF_3 ; $T = 850^\circ\text{C}$, $f = 100 \text{ Hz}$, Electrode de travail : Pt, Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux [24]

Une relation linéaire est observée, permettant le dosage in-situ de la teneur en oxyde sur platine dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$. A 850°C , la droite d'étalonnage vaut :

$$\delta_{ip} (\text{A. cm}^{-2}) = 0,29 [\text{Nd}_2\text{O}_3] (\% \text{ mass.}) \quad \text{Eq. III-16}$$

Remarque : les droites d'étalonnage ont également été déterminées entre 850 et 1050°C de façon à couvrir l'amplitude thermique du procédé avec Nd solide ou liquide.

Une méthode simple, rapide, non destructive et in-situ a donc été établie pour le dosage des ions oxyde dans LiF-NdF_3 quelle que soit la température de travail, avec un tracé d'un

voltammogramme à vague carrée sur électrode de platine. Cette même technique a été utilisée pour déterminer la solubilité de l'oxyde dans l'électrolyte.

iii- Détermination de la solubilité de Nd_2O_3

La solubilité est définie comme la quantité maximale de soluté, ou espèce électroactive en électrochimie, qui peut être dissoute dans un solvant à une température. Transposé à notre technique de dosage, au-delà de la solubilité, le signal électrochimique n'évolue plus et est donc constant. Des ajouts contrôlés de Nd_2O_3 ont alors été réalisés dans LiF-NdF_3 à 850°C ; les intensités relevées sur la voltammétrie à vague carrée, ensuite converties en %msq grâce à la droite d'étalonnage, ont été tracées en fonction de la quantité ajoutée pour obtenir la figure III-7 :

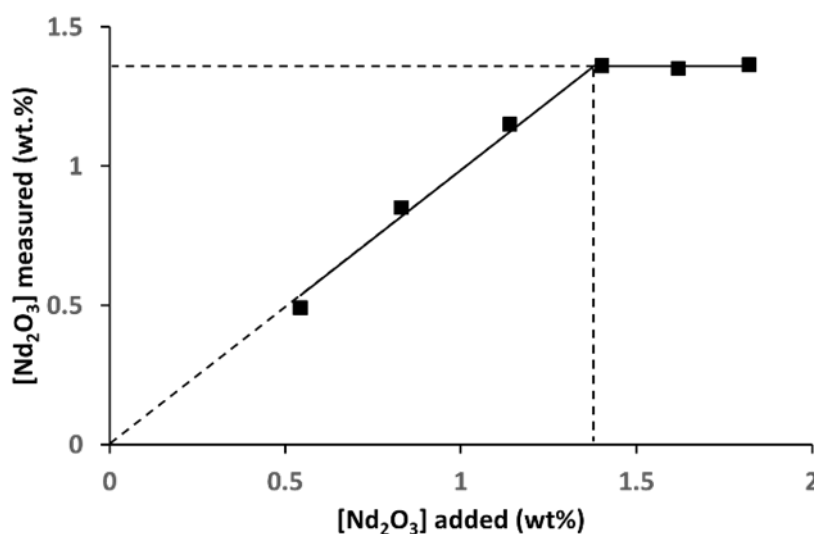


Figure III-7 : Teneur en Nd_2O_3 mesurée par SWV vs. quantité d'oxyde de néodyme ajoutée, $T = 850^\circ\text{C}$ [24]

Un palier est observé comme prévu et correspond alors à la valeur de la solubilité de Nd_2O_3 dans à 850°C soit 1,4% msq. Nd_2O_3 .

Remarque : la teneur en Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 a été confirmée avec un écart de 0,1% par Analyseur Oxygène Solide, appareil disponible au sein de l'équipe, qui permet de quantifier la quantité d'oxyde dans le sel fondu refroidi (matrice solide).

Expérience répétée dans la gamme 850-1050°C, la variation de la solubilité S avec la température peut être décrite par la relation suivante :

$$\ln(S_{O^{2-}}) = \frac{-8386}{T} + 5,511 \quad \text{Eq. III-17}$$

Pour conclure sur la mise en place d'une méthode de dosage des ions oxyde dans le procédé, les informations importantes sont résumées ci-dessous :

- Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 aboutit à la formation de O^{2-} selon l'équation Eq. III-14 :



- Une méthode de dosage de O^{2-} a été développée en voltammétrie à vague carrée, basée sur son oxydation en oxygène sur électrode de platine sur une large gamme de température :



- Les solubilités ont été déterminées dans l'intervalle 850-1050°C et respectent la relation montrée en Eq. III-17.

Le contrôle fin, rapide et in-situ de la quantité d'oxyde dans le bain permet une meilleure gestion du procédé pour ainsi éviter la formation de « boues » due à la saturation en oxyde du milieu. Etant dorénavant capable de doser la quantité d'oxyde présent dans le milieu, la partie suivante s'intéresse au lien entre quantité d'oxyde solubilisée et intensité à imposer à l'anode.

c. Détermination de l'intensité à imposer à l'anode

i- Introduction et problématique

Après avoir démontré que Nd_2O_3 libère des ions O^{2-} lors de sa solubilisation dans LiF-NdF_3 , la réaction à l'anode de Eq. III-18 est donc la suivante sur électrode de carbone :



La réaction anodique dépend donc de la quantité d'ions oxyde dans l'électrolyte, d'où l'importance de son contrôle précis. En cas de déplétion d'ions oxyde, 2 cas de figure peuvent s'imposer :

- La formation de CO en Eq. III-19 qui entraîne une surconsommation de l'anode :



- La formation de perfluorocarbures, notés CF_x (C_2F_6 et CF_4) selon l'équation générale :



La formation de CF_x doit être impérativement limitée, leur production aboutissant à un effet d'anode : il s'agit d'une brusque augmentation du potentiel jusqu'à coupure du courant, donc arrêt de l'électrolyse, par formation d'une couche isolante de gaz adsorbé sur l'anode.

Cette partie s'intéresse d'abord à la mise en évidence des gaz produits à l'anode par spectrométrie IR puis à la détermination de l'intensité maximale qui peut être imposée, notée I_{critique} , avant la formation des CF_x .

ii- Mise en évidence des gaz produits

Une méthode de spectrométrie IR a été choisie, celle-ci nous permettant d'observer les différents gaz susceptibles d'être produits à l'anode : CO_2 , CO , C_2F_6 et CF_4 . Le tableau 2 reprend les nombres d'onde caractéristiques des espèces gazeuses :

| Espèce | Nombre d'onde d'absorption caractéristique (cm ⁻¹) | | | | | |
|-------------------------------|--|-----|------|------|------|------|
| CO | 2144 | | | | | |
| CO ₂ | 667 | | 1388 | | 2349 | |
| CF ₄ | 632 | | | 1283 | | |
| C ₂ F ₆ | 522 | 732 | 1116 | 1205 | 1250 | 1328 |

Tableau III-2 : Nombres d'onde des liaisons C=O et C-F du CO, du CO₂ et de divers CF_x en cm^{-1} [25]

Le but étant de détecter les gaz produits à l'anode par spectrométrie IR, un important développement technique a été nécessaire :

- un collecteur de gaz en nitrure de bore inerte a été placé autour de l'anode afin de récupérer les gaz produits,
- un circuit de tubes en inconel a été réalisé afin d'amener les gaz produits jusqu'au spectro IR à l'aide un gaz vecteur (argon à 60NL/h).

Dans ces conditions, il a été démontré que le régime permanent est atteint en 140s. Deux spectres IR caractéristiques sont présentés ci-dessous avec différentes intensités imposées à l'anode :

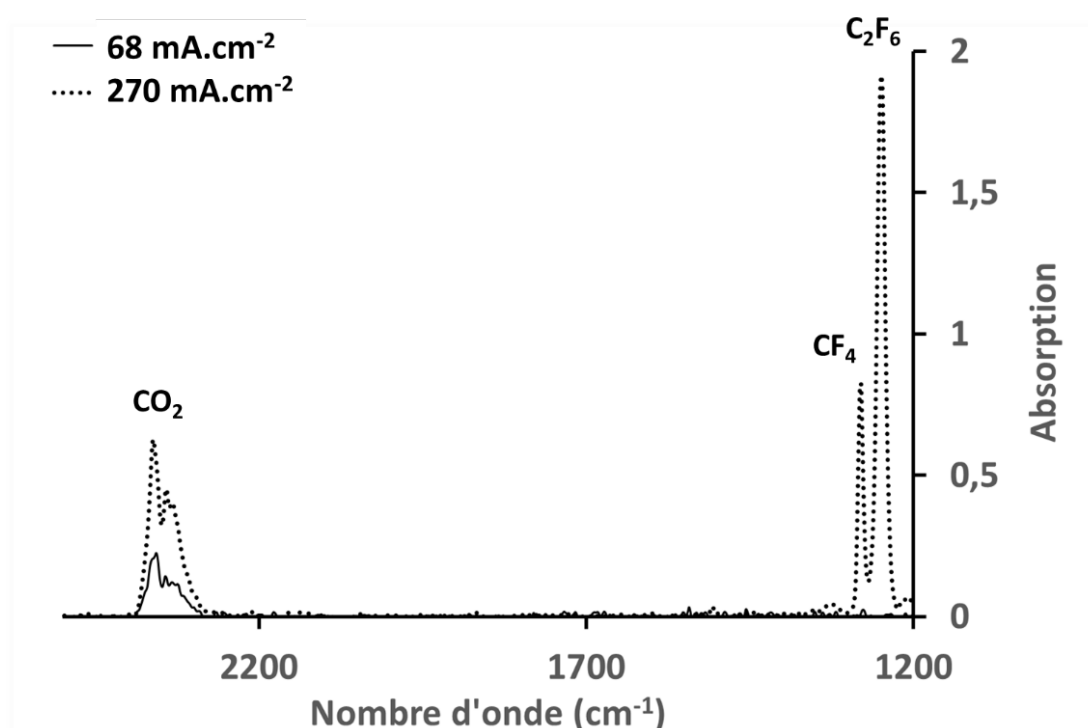


Figure III-8 : Spectres infrarouges des gaz anodiques produits lors d'électrolyses à 68 et 270 mA.cm⁻² dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (1,4% mass.), T = 900 °C ; Electrode de travail : graphite (S = 1,48 cm²), Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux [23]

Dans nos conditions expérimentales, la production de CO n'a jamais été observée et la possibilité de caractériser les gaz produits à l'anode est confirmée avec la mise en évidence de CO₂ et des CF_x.

Afin de quantifier le CO₂ produit, une droite d'étalonnage entre la surface du pic S_{pic} du CO₂, mesurée sur le spectre et sa teneur dans le gaz φ CO₂, contrôlée grâce à un mélangeur de gaz Ar-CO₂, a été réalisée :

$$\varphi_{CO_2} = \frac{2,155 \cdot 10^{-5} \times S_{pic_{CO_2}}}{1 - 0,029 \times S_{pic_{CO_2}}} \quad \text{Eq. III-21}$$

Des électrolyses à intensité imposée ont ensuite été réalisées et le CO₂ dégagé a été dosé grâce à la droite d'étalonnage établie précédemment : seul CO₂ est produit à l'anode avec un rendement faradique de 100%, confirmant l'absence de CO dans nos conditions expérimentales.

iii- Détermination de l'intensité critique à l'anode

L'intensité critique est définie comme l'intensité maximale qui peut être imposée à l'anode avant la production de CF_x. Pour rappel, la réaction anodique principale est la suivante :



Déterminée par voltammétrie cyclique en faisant varier la vitesse de balayage, la limitation de la réaction anodique est alors la diffusion des ions oxyde dans le milieu. Dans ce cas, l'intensité maximale imposable afin de ne produire que CO₂ est définie par I_{lim}(O²⁻), correspondant alors à I_{critique} selon Eq. III-22 :

$$I_{critique} = I_{lim}O^{2-} = nFS \frac{D_{O^{2-}}}{\delta} C_{O^{2-}} \quad \text{Eq. III-22}$$

La valeur de I_{critique} a ensuite été déterminée par reconstruction d'un voltammogramme I-E à l'état stationnaire : une intensité est imposée et le potentiel est relevé lorsque celui-ci est stable

(insert a). L'opération est répétée pour différentes intensités et les couples de points (I, E) obtenus sont reportés sur le voltammogramme en figure III-9 :

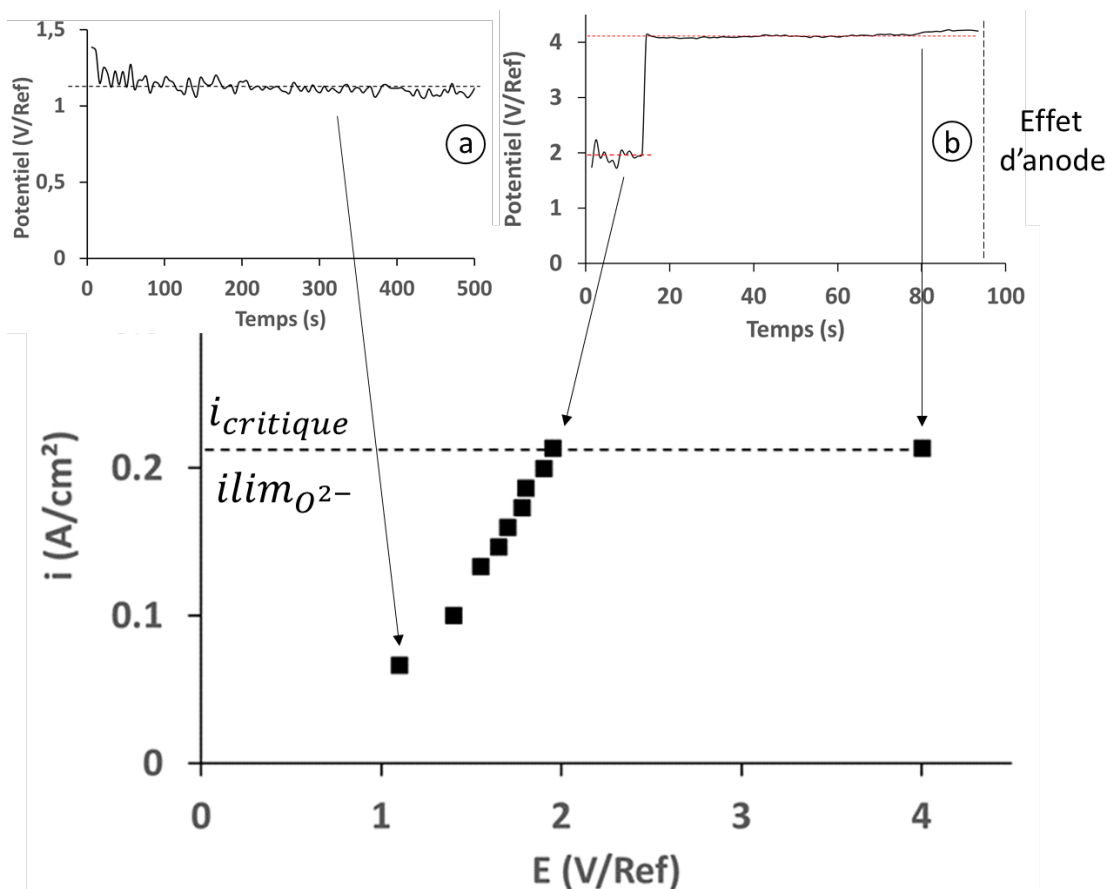


Figure III-9 : Voltammogramme à l'état stationnaire du système LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (1,4% mass.), T = 900 °C
Insert IV-5a : Evolution du potentiel d'anode lors d'une polarisation de 70 mA.cm⁻²
Insert IV-5b : Evolution du potentiel d'anode lors d'une polarisation de 210 mA.cm⁻²
Electrode de travail : graphite (S = 1,50 cm²), Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux [23]

Une augmentation graduelle de l'intensité en fonction du potentiel est observée suivi d'un palier de diffusion des ions oxyde. Ensuite, l'effet d'anode, confirmée par la détection IR des CF_x, est mis en évidence : il correspond à l'augmentation brusque du potentiel comme montré en insert b. La valeur de $I_{critique}$ est, ici 0,22 A.cm⁻² pour 1,4% msq de Nd₂O₃ à 900°C et correspond bien à la valeur maximale de l'intensité à imposer avant production des CF_x. Cette opération a ensuite été répétée pour différents teneurs en ions oxyde dans LiF-NdF₃ et les valeurs obtenues sont représentées en figure III-10 :

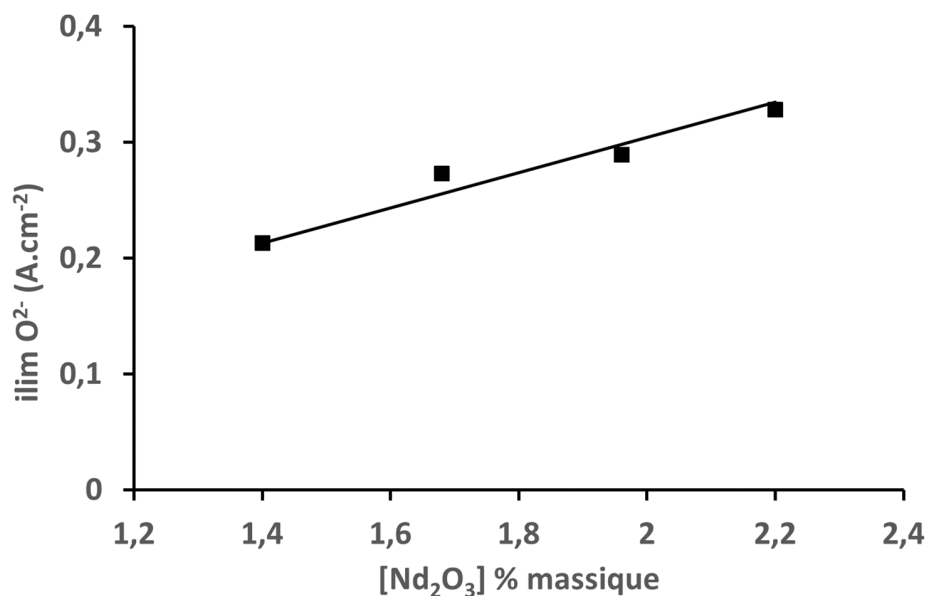


Figure III-10 : Variation linéaire de la densité de courant de production des CF_x avec la teneur en oxyde de néodyme dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃, T = 900 °C [23]

Comme attendu pour une même température, une variation linéaire de la densité de courant critique avec la teneur en Nd₂O₃ dans le milieu est obtenue (équation Eq. III-22). Cette relation est essentielle pour le contrôle du procédé car elle permet d'adapter l'intensité à imposer à la teneur en ions oxyde afin d'éviter l'effet d'anode et la production de CF_x.

La combinaison entre la spectrométrie IR, les techniques électrochimiques et un développement technique innovant a ainsi permis de caractériser et doser les gaz produits à l'anode. Il a été démontré dans nos conditions expérimentales que :

- seul CO₂ est dégagé à l'anode avec un rendement faradique de 100% lorsque l'intensité imposée est inférieure à I_{critique}. Si celle-ci est supérieure, la formation en sus de CF₄ et C₂F₆ a lieu, entraînant un effet d'anode et un blocage de l'électrode,
- l'intensité critique a été déterminée à une température et une teneur en ions oxyde, et dépend de la quantité d'ions oxyde dissous dans le milieu.

L'établissement d'une relation entre la quantité d'ions oxyde dans LiF-NdF₃, qui peut être dosée in-situ par voltammétrie à vague carrée, et la densité de courant maximale à imposer à l'anode

est la véritable finalité de cette partie : un contrôle fin du procédé est possible et permet d'éviter la production de CF_x , entraînant l'arrêt de l'électrolyse.

d. Détermination de l'intensité à imposer à la cathode

Cette partie s'intéresse ensuite au côté cathodique du procédé, soit la production de néodyme métal. Les rendements faradiques disponibles dans la bibliographie font état d'une forte variation non expliquée, entre 35 et 80%, et tous les auteurs s'accordent sur une production de néodyme à l'état liquide ($T_f = 1016^\circ\text{C}$), pour sa facilité de récupération (forte densité et séparé du solvant). Les travaux présentés ci-dessous ont alors été réalisés à 1050°C dans l'eutectique LiF-NdF_3 , le but étant de choisir la densité de courant cathodique à appliquer pour optimiser la production de Nd.

La technique électrochimique sélectionnée est la chronopotentiométrie inverse qui consiste à appliquer successivement pendant un temps court un courant de réduction puis un courant d'oxydation de même intensité, et d'enregistrer les variations du potentiel de l'électrode de travail. La variation de potentiel est proportionnelle à la variation de concentration de l'espèce étudiée et le temps de transition τ représente le temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode. Lorsque l'inversion de courant est réalisée à τ_{red} , 2 cas de figure se présentent [26] :

- si $\tau_{\text{red}} = 0,33\tau_{\text{ox}}$, le produit de réaction est de nature soluble
- si $\tau_{\text{red}} = \tau_{\text{ox}}$ alors le produit de réaction est insoluble.

Le dépôt de néodyme métal étant un produit de réaction insoluble, les temps de transition mesurés sur les chronopotentiogrammes inverses devraient être égaux : en effet, une quantité définie de Nd est déposée à la cathode et lors de la polarisation inverse, cette même quantité est oxydée à l'anode. Le rapport entre les 2 temps de transition est donc une mesure directe du rendement faradique RF :

$$R_F = \frac{\tau_{ox}}{\tau_{red}} \quad \text{Eq. III-23}$$

La densité de courant imposée peut ainsi être reliée aux temps de transition, et in fine au rendement faradique grâce à la chronopotentiométrie inverse. Ce développement a fait l'objet d'un brevet conjoint avec le CEA [27].

Différents chronopotentiogrammes inverses ont alors été tracés dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (4,4% msq) à 1050°C sur molybdène pour différentes densités de courant. Une partie des résultats est présentée en figure III-11 :

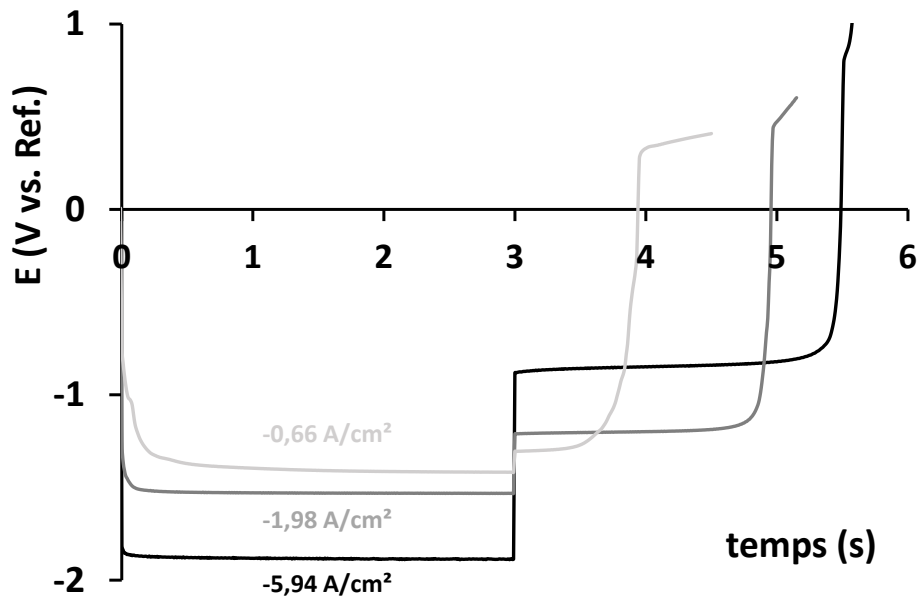


Figure III-11 : Chronopotentiogrammes sur Mo à 1050°C de $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (4,4% msq) [23]

A partir de ces chronopotentiogrammes, les valeurs de τ_{red} et τ_{ox} ont ensuite été relevées et leur rapport calculé, comme présenté en figure III-12 en fonction de la densité de courant imposée :

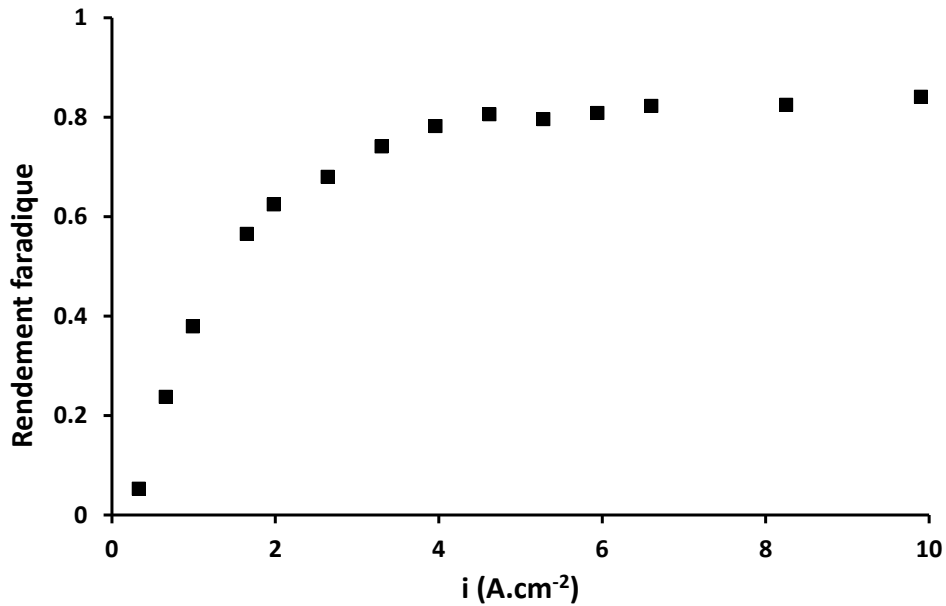


Figure III-12 : Relation entre le rendement faradique de dépôt et la densité de courant imposée [23]

Une augmentation du rapport de τ avec la densité de courant imposée est observée jusqu'à une valeur limite d'environ 80%. Ainsi, le rendement faradique maximal est de 80% si la densité de courant cathodique minimale imposée est 4 A.cm⁻² dans les conditions de l'expérience.

III. Conclusions

Dans ce chapitre, la faisabilité de la production de néodyme métal à partir de son oxyde Nd₂O₃ en milieu de fluorures fondus a été évaluée.

La sélection d'un solvant où l'oxyde est insoluble a été la première étape, soit l'eutectique LiF-CaF₂. La réduction directe de l'oxyde (procédé FFC) et indirecte (procédés OS) ont été testées : cependant, l'oxyde de néodyme présente une faible conductivité, se réduit après le solvant et présente un ratio de Pilling Bedworth défavorable. De ce fait, sa réduction en métal pur n'a pu être réalisée.

Ensuite, un solvant où Nd₂O₃ est soluble a été choisie, LiF-NdF₃. A la cathode, une étude basée sur la chronopotentiométrie inverse a permis de définir les densités de courant à imposer afin d'obtenir des rendements de dépôt supérieurs à 80%. Cette méthode a fait l'objet d'un brevet

avec le CEA. Quant à l'anode, une étude sur l'espèce solubilisée a été réalisée par électrochimie : il semblerait qu'un ajout de Nd_2O_3 aboutisse à la formation d'ions oxyde libres. Une technique de dosage rapide et in-situ a été mise en place par voltammétrie à vague carrée sur platine et une droite d'étalonnage a été obtenue pour différentes températures. La solubilité de Nd_2O_3 , paramètre clé du procédé, a également été déterminée. Enfin, une analyse fine des gaz produits (CO_2 et CF_x) sur une anode en carbone a été développée par spectrométrie IR. A partir de cette analyse, la densité de courant maximale à imposer à l'anode, pour ne pas former de CF_x et éviter un effet d'anode, a été reliée à la teneur en Nd_2O_3 .

- [1] « Critical raw materials », Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs - European Commission, 2016
- [2] S. Shaw, J. Chegwiddden, “Global drivers for rare earth demand,” Roskill Information Services, 2012
- [3] M. Gibilaro, « Co-réduction électrochimique de l’aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus ; application au traitement pyrochimique des effluents nucléaires », Thèse d’Université, Toulouse (2008)
- [4] A. Saïla, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, A. M. Affoune, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 642, 150–156 (2010)
- [5] C. Nourry, “Extraction électrochimique des lanthanides des milieux de fluorures fondus par formation d’alliage,” Thèse d’Université, Toulouse (2007)
- [6] M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, *Journal of Electrochemical Society*, 164, 12, E1-E5 (2017)
- [7] M. Gibilaro, L. Cassayre, O. Lemoine, L. Massot, O. Dugne, R. Malmbeck, P. Chamelot, *Journal of Nuclear Materials*, 414, 2, 268-273 (2011)
- [8] M. Gibilaro, J. Pivato, L. Cassayre, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, *Electrochimica Acta*, 56, 5410-5415 (2011)
- [9] R. Ciomag, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, R. Lecournet, *Journal of Fluorine Chemistry*, 184, 1-7 (2016)
- [10] K.A. Gschneider Jr., L. Eyring, “Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths”, Chapitre 27, p. 386, North-Holland Publishing Company, 1979
- [11] N.B. Pilling, R.E. Bedworth, *Journal of Institute of Metals*, 29, 529-535 (1923)

- [12] K. Ono, R.O. Suzuki, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 54, 2, 59-65 (2002)
- [13] G. Qiu, D. Wang, M. Ma, X. Jin, G.Z. Chen, Journal of Electroanalytical Chemistry, 589, 139-147 (2002)
- [14] M. Gibilaro, S. Bolmont, L. Massot, L. Latapie, P. Chamelot, Journal of Electroanalytical Chemistry, 726, 84-90 (2014)
- [15] RE Thoma, G. D. Brunton, R. A. Penneman, T. K. Keenan, Inorganic Chemistry, 9, 5, 1096-1101 (1970)
- [16] E. Stefanidaki, G. M. Photiadis, C. G. Kontoyannis, A. F. Vik, T. Østvold, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 11, 2302-2307 (2002)
- [17] X. Hu, Z. Wang, B. Gao, Z. Shi, F. Liu, X. Cao, Journal of Rare Earths, 28, 4, 587-590 (2010)
- [18] E. Morrice, E. S. Shedd, T. A. Henrie, « Direct electrolysis of rare-earth oxides to metals and alloys in fluoride melts. », Bureau of Mines, Reno, Nevada Reno Metallurgy Research Center, 1968
- [19] K. Osen, A.M. Martinez, H. Gudbrandsen, A. Store, O. Kjos, C. Sommerseth, H. Gaertner, T.A. Aarhaug, P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Massot, Light Metals, 1443-1448 (2018)
- [20] B. Li, S. Liu, H. Wang, Z. Zhao, "Rare Metal Technology", The Minerals, Metals & Materials Society (2014)
- [21] W. Wu, J. Sun, L. Hai, H. Gao, China Rare Earths, 12, 3, 34-39 (1991)
- [22] D. K. Dysinger, J. E. Murphy, « Electrowinning of Neodymium, From a Molten Oxide-Fluoride Electrolyte », United States Bureau of Mines (1994)

[23] C. Remazeilles, « Optimisation du procédé de production de Nd métal », Thèse d'Université, Toulouse (soutenance prévue en 2021)

[24] C. Remazeilles, M. Gibilaro, L. Massot, A.M. Martinez, P. Chamelot, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 893, 115334 (2021)

[25] C. M. Roehl, D. Boglu, C. Brühl, G. K. Moortgat, *Geophysical Research Letters*, 22, 7, 818-818 (1995)

[26] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, fundamentals and Applications*, Second edition. John Wiley & Sons, Inc, 2001

[27] L. Diaz, J. Serp, G. Serve, P. Chamelot, L. Massot, M. Gibilaro, "Utilisation de la chronopotentiométrie inverse pour la production d'éléments chimiques à l'état métallique ou d'alliages de ceux-ci par réduction électrolytique en milieux de sels fondus », 2019, brevet européen EP 3 431 632 A1

Chapitre IV : Conclusions et perspectives

Les projets de recherche présentés dans ce manuscrit ont pour point commun l'utilisation des sels fondus, souvent combinés à l'électrochimie et à l'évaluation thermodynamique. La connaissance de ces milieux a permis d'aborder des problématiques très différentes sur la thématique du retraitement des déchets nucléaires :

- sur le réacteur à sels fondus, une approche basée sur une réaction spontanée d'oxydo-réduction a été développée avec succès pour le contrôle du potentiel du bain, qui permet de limiter la corrosion de la structure du réacteur. De plus, une collaboration internationale avec le Japon a été mise en place grâce à mon diplôme de PCR qui a permis l'envoi d'échantillons radioactifs (U et Th) au Japon. Une description plus fine de la structure du solvant LiF-ThF₄ avec ou sans d'UF₄ a été obtenue ; l'impact de la teneur en UF₄ sur la viscosité du solvant a également été mis en évidence,
- la transposition du procédé FFC a été réalisée avec succès en milieux fluorures sur UO₂ avec une conversion totale en uranium métal par électrolyse,
- un procédé de retraitement complet d'une matrice CaF₂-CaO contenant du plutonium a été proposé. La première étape est la fusion de la matrice par ajout contrôlé de CaCl₂, suivi de la réduction des espèces de plutonium en métal par calciothermie. Enfin, Pu sous forme métallique peut ensuite être récupéré et séparé de la matrice saline.

Les terres rares sont un autre fil conducteur de ma carrière. Démarré dès ma thèse avec la co-réduction Nd, Ce et Sm avec les ions aluminium, j'ai poursuivi cette thématique en utilisant le savoir-faire de l'équipe et en apportant de nouvelles compétences. La faisabilité d'un procédé d'obtention de néodyme métal en fluorures fondus a été étudiée selon que le soluté soit soluble ou non dans le solvant. La connaissance des procédés pyroélectrochimiques ont permis

d'optimiser les paramètres opératoires d'électrolyse afin d'éviter la production de gaz à effet de serre et de maximiser le rendement de production de néodyme métal.

Les activités de recherche développées depuis plus de 10 ans sont actuellement poursuivies et de nouvelles activités sont en développement. La suite de ce chapitre est alors consacrée aux projets issus des travaux initiés depuis plus de 20 ans dans l'équipe sur la recherche d'une anode inerte et également sur deux nouvelles activités dont j'ai la responsabilité : la visualisation par rayons X et la production de métaux et d'oxygène sur la Lune.

I. Problématique de l'anode inerte

Bien qu'elle représente une part importante de mes activités de recherche, la problématique de l'anode inerte a été peu évoquée dans le manuscrit. Par définition, une anode dite inerte est un matériau d'électrode qui ne se consomme pas lors de la réaction anodique. Celle-ci est toujours à l'étude pour la production d'aluminium métal par le procédé Hall-Héroult. Actuellement, la réaction globale est dans un milieu cryolite ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$) à 960°C :



L'aluminium métal est obtenu liquide à la cathode et les ions oxyde réagissent sur une anode réactive en carbone pour produire du dioxyde de carbone. L'un des principaux défis de l'industrie de l'aluminium est de remplacer la production de CO_2 par O_2 sur une anode dite inerte.

Dans ce cadre, le laboratoire commun SFE2A, « Sels Fondus et Electrochimie pour l'Elaboration de l'Aluminium », avec Aluminium Pechiney et notre équipe a été mis en place en 2011. Ses objectifs sont l'étude et le développement d'une anode inerte à dégagement d'oxygène et de manière plus générale, toute optimisation de procédés électrochimiques à haute température ainsi que les méthodologies afférentes. Pour cela, une collaboration scientifique poussée entre les partenaires a été mise en place : formation théorique et expérimentale des

personnels, partage de données confidentielles, accès privilégiés à des bases de données thermodynamiques...

Au sein de celui-ci, j'ai pu codiriger la thèse de Pauline Meyer sur l'évaluation d'anodes bi et triphasées pour le procédé Hall-Héroult, composés de métal, de monoxyde métallique et de ferrite de nickel. Malgré la confidentialité des travaux, un mécanisme complet de dégradation des matériaux développés par l'industriel a été publié [1]. Un important travail sur l'influence des paramètres opératoires du procédé (quantité de Al_2O_3 , présence de Al métal, pureté du solvant, ratio cryolitique, atmosphère gazeuse) a été également réalisé [2]. Les principales conclusions sont :

- la présence de AlF_3 est le facteur majeur de dégradation de la phase ferrite des anodes avec un mécanisme de substitution par inversion de sites puis dissolution de la phase formée,
- l'atmosphère du ciel gazeux au-dessus de la cryolite joue un rôle primordial sur le processus d'oxydation des anodes en modifiant la stabilité des phases qui la composent.

Cette thématique passionnante est à l'interface entre la thermodynamique, le génie électrochimique, les matériaux, la physico-chimie des sels... Bien que ce procédé soit déjà centenaire, de nombreuses questions restent en suspens. Cependant, suite aux difficultés rencontrées par notre partenaire industriel, notre collaboration s'est un peu étiolée ces dernières années mais j'espère qu'elle va reprendre rapidement.

Les connaissances acquises sur des matériaux (simples et complexes) dans les milieux fluorures fondus nous permet de les transposer à d'autres problématiques, comme la production de terres rares présentée précédemment. En effet, CO_2 est également produit à l'anode et son impact sur le rendement faradique ou la pureté du métal n'a jamais été étudié. Tout un axe de recherche

est alors à développer afin de sélectionner un matériau résistant dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ à des températures entre 850 et 1100°C.

La recherche d'une anode inerte a aussi été étudiée en milieu chlorures fondus. J'ai eu l'occasion de codiriger la thèse de Stanislas Bolmont sur la production de cérium métal à partir de CeO_2 dans $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ à 850°C par réduction indirecte (procédé OS). Dans ce procédé, une anode réactive en carbone est également utilisée et est oxydée en CO_2 . La génération de CO_2 induit la formation de CaCO_3 dans le milieu, qui se réduit à la cathode pour former des carbures de cérium : ce « cycle carbonate » diminue alors le rendement faradique et pollue le cérium produit. Afin de produire O_2 à l'anode, une méthodologie d'étude des matériaux candidats a été mise en place pendant la thèse, basée sur :

- l'évaluation thermodynamique des réactions susceptibles de se produire à l'anode,
- la caractérisation électrochimique des matériaux sélectionnés par voltammétrie et la comparaison avec les prédictions thermodynamiques,
- l'évaluation électrochimique de la dégradation des matériaux par coulométrie (étude de la perte de masse lors d'électrolyse par exemple) et analyse des couches formées.

Ce *modus operandi* a permis d'élucider les mécanismes d'oxydation de métaux et oxydes sélectionnés (Au , Pt , SnO_2) en fonction de la quantité d'oxydes présents dans le solvant. Par exemple, il a été montré que SnO_2 , matériau très prisé en milieu chlorures, est transformé en SnOCl_2 , qui fait éclater l'anode par gonflement. Cependant, aucun des matériaux sélectionnés pendant la thèse n'a donné entière satisfaction.

Julien Pertuiset, dont je suis codirecteur, poursuit actuellement ces travaux : le choix des matériaux étant primordial, d'autres critères ont été pris en compte, comme la disponibilité sur la marché, la rareté, la possibilité de mise en forme... Une gamme plus large de métaux et oxydes a été présélectionnée et est à l'étude actuellement. Des premiers résultats très

prometteurs ont été obtenus, notamment avec les métaux nobles sur lesquels se forme une couche passivante protectrice.

L'anode inerte, ou la recherche du matériau idéal non consommé pendant l'électrolyse à haute température en milieu halogénure alcalin fondu est une problématique très contemporaine. En effet, pour des raisons environnementales (production de CO₂ ou de CF_x), cette perspective de recherche à long terme est une part importante de nos activités. Le développement de nos connaissances, aussi bien en milieux chlorures que fluorures, sur des matériaux mono, bi et triphasés, nous permet de sélectionner ou d'écarter de façon éclairée certains types de matériaux.

La suite de ce chapitre est en lien avec le laboratoire commun SFE2A, qui a participé à la mise en place d'un banc de radioscopie à rayons X.

II. Banc de visualisation RX

Le banc de visualisation à rayons X a été en partie financé par le laboratoire commun SFE2A. Le développement de cet appareil unique au monde a été passionnant : il permet l'acquisition d'images ou de films en temps réel des phénomènes se déroulant à l'intérieur de la cellule (radioscopie industrielle). Il est alors possible de réaliser des observations in-situ de bulles de gaz, d'angles de contact, de fusion et solidification d'un sel...

Il est composé d'une puissante source de rayons X (160kV, 11,3mA), d'un détecteur flat panel (20cm*20cm, 1024*1024 pixels, résolution : 1pixel=81µm) et entre les deux, un four (1100 °C max). La fréquence d'acquisition des images est variable et peut aller jusqu'à 15 images/s. Un schéma et une photo du système sont présentés en figure IV-1 :

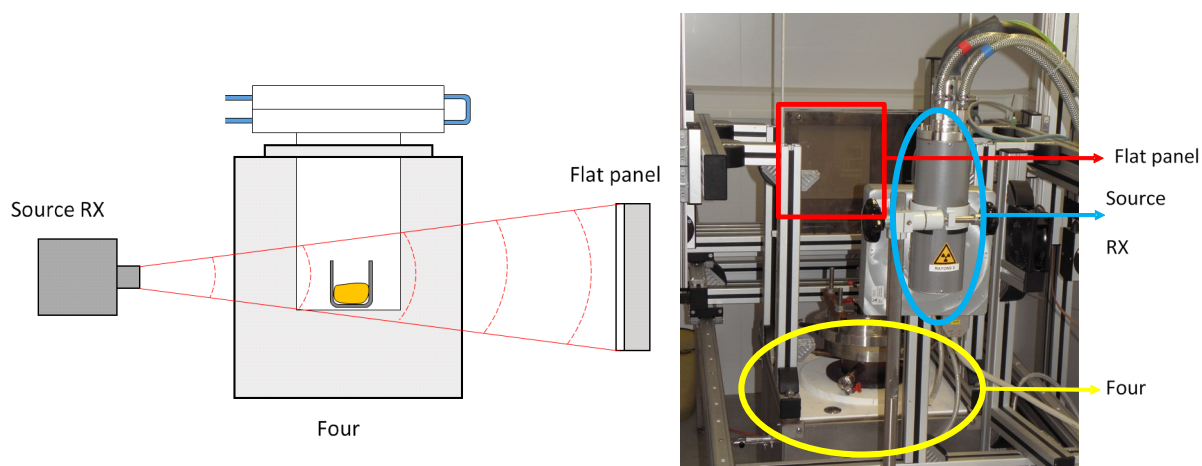


Figure IV-1 : Schéma et photo du dispositif de visualisation RX

Compte-tenu de la puissance du canon RX avec un débit de dose à 10 cm d'environ $10^9 \mu\text{S.h}^{-1}$, à comparer à $50 \mu\text{Sv.h}^{-1}$ pour une zone non contrôlée, l'appareil est placé à l'intérieur d'un bunker en plomb (1 cm d'épaisseur) et le pupitre de commande de l'appareil à l'extérieur pour des raisons de sécurité.

J'ai activement participé au développement de cet outil en tant que responsable scientifique et également administratif, à travers mon diplôme de personne compétente en radioprotection (PCR) option sources scellées, générateurs RX et accélérateurs de particules. J'ai ainsi constitué le dossier de demande d'autorisation initiale à l'ASN (« détention et utilisation d'appareils électriques émettant des rayonnements ionisants ») et gère la radioprotection des utilisateurs : dosimétrie, contrôles APAVE et ASN...

Cet outil de visualisation in-situ a permis de collaborer avec AREVA, Saint Gobain, l'Institut des TransUranien (ITU), l'université de Sophia Antipolis, des collègues du LGC et Rio Tinto Alcan bien sûr. J'ai ainsi pu encadrer une post-doctorante (Conception Caravaca), de nombreux stagiaires et participer à l'encadrement d'une thèse (Damien Boloré). Quelques-unes des applications sont présentées en suivant avec par exemple l'effet de la génération de bulles sur le mouvement du fluide ou encore l'acquisition de données telles que la masse volumique ou les angles de contact.

1. Problématique autour de la fusion du verre

La thèse de Damien Boloré a été l'occasion de collaborer sur la problématique de fusion du verre avec Saint Gobain et des chercheurs du LGC spécialisés dans le traitement d'images et coalescence des bulles. La fusion du verre est un des processus industriels les plus difficiles à étudier en raison des conditions expérimentales : des liquides modèles sont souvent utilisés, mais la validation expérimentale des prédictions numériques reste essentielle.

Notre outil de visualisation RX a donc été employé pour observer la fusion de verre sodocalcique (verre de bouteilles) à 1100°C. Les images obtenues lors de la fusion ont montré un effondrement des grains et la génération d'un grand nombre de bulles par nucléation hétérogène, comme présenté en figure IV-2 (a, b, c). L'analyse d'image permet d'obtenir la taille des bulles en fonction de la taille des grains initiaux et cette distribution est montrée en figure IV-3 [3]. Après fusion, l'hydrodynamique a été étudiée en suivant les bulles individuellement grâce à un ensemencement en particules oxydes plus denses (figure IV-2 d).

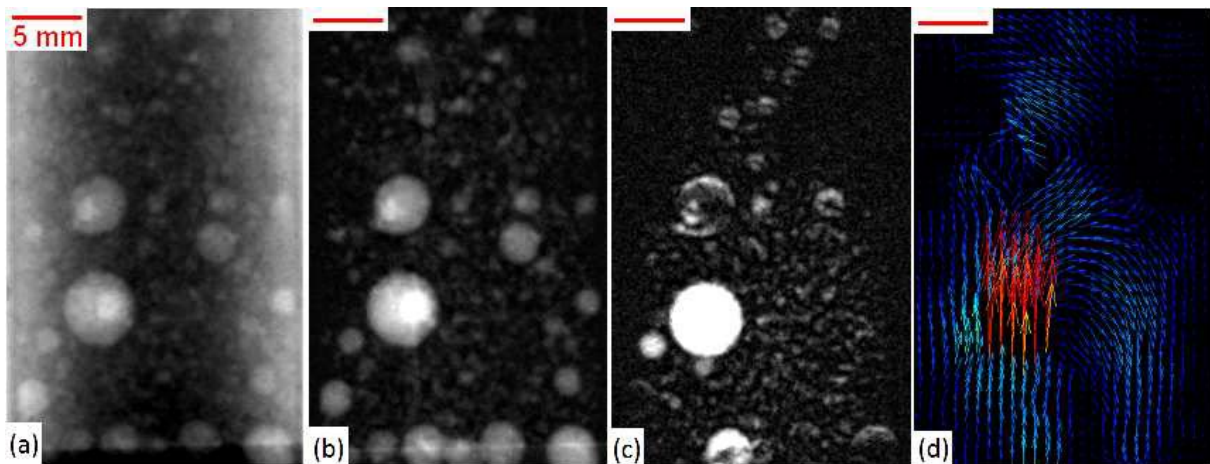


Figure IV-2 : a-Image brute ; b et c-Après traitement ; d- Champ de vitesse du fluide autour de la bulle [3]

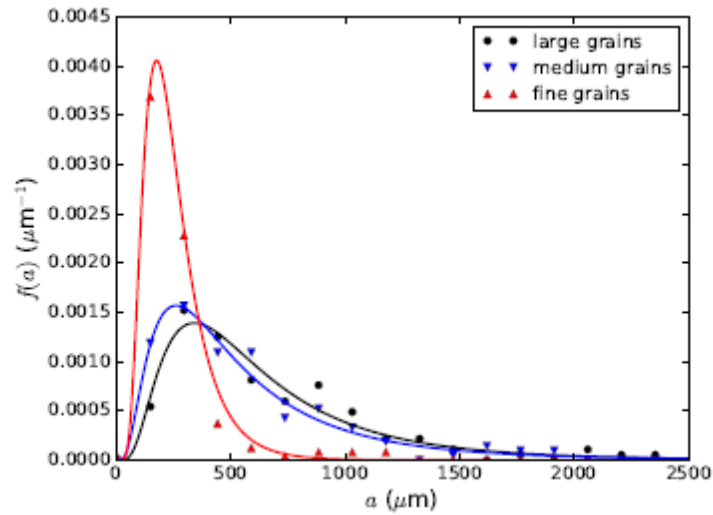


Figure IV-3 : Distribution de la taille des bulles en fonction de la taille des grains initiaux [3]

Cette étude a permis d'analyser les événements survenant lors de la fusion de verres avec la mise en place d'une méthodologie de travail spécifique à la génération de bulles. De plus, un moteur, dont la vitesse et le sens de rotation peuvent être contrôlés, a été positionné au-dessus du creuset et permet de vérifier l'emplacement des bulles dans le verre.

Il a été montré que la nature de l'atmosphère a une nouvelle fois des conséquences importantes : la formation de bulles ou non dans le liquide fondu a été observée en fonction du caractère oxydant ou réducteur du ciel gazeux. Ceci est un problème majeur qui concerne les fabricants de verre mais également les volcanologues afin de contrôler l'explosivité des éruptions volcaniques par exemple. Dans ce sens, l'ANR BUBBLING a été déposée en 2019, sans succès malheureusement, avec l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, le CEA Marcoule. Les propriétés clés des verres fondus (solubilité, la tension de surface...) dépendent du caractère redox du gaz : par exemple, l'air est plus oxydant tandis que l'argon est plutôt réducteur. En modifiant la nature du gaz, les espèces dans le milieu liquide sont modifiées, en étant oxydées ou réduites, et peuvent être étudiées par électrochimie.

La nature de l'atmosphère modifie donc l'équilibre liquide/gaz de notre système et donc la stabilité des espèces soufrées dans le milieu liquide; comme perspective à court terme, le dépôt d'une nouvelle ANR est à l'étude.

2. Mesure de la masse volumique de liquides à haute température

Le banc de visualisation RX permettant d'obtenir des images du sel liquide, il a été utilisé pour déterminer la masse volumique de liquides à haute température à partir de mesures simples basées sur la définition de la masse volumique :

$$\rho = m/V \quad \text{Eq. IV-2}$$

Où ρ est la masse volumique (g.cm^{-3}), m la masse (g), V le volume (cm^3).

La masse est connue par pesée de l'échantillon solide avant fusion et le volume est calculé grâce au système de visualisation RX : une image 2D de l'échantillon est obtenue et la surface calculée. Après intégration de cette surface grâce à la géométrie cylindrique du creuset, le volume est estimé et la masse volumique obtenue. Le développement de la méthodologie a été réalisée en collaboration avec ORANO et l'ITU de Karlsruhe.

L'image du sel liquide à température constante est obtenue et traitée via ImageJ, comme présenté en figure IV-4 avec par exemple NaCl à 810°C :

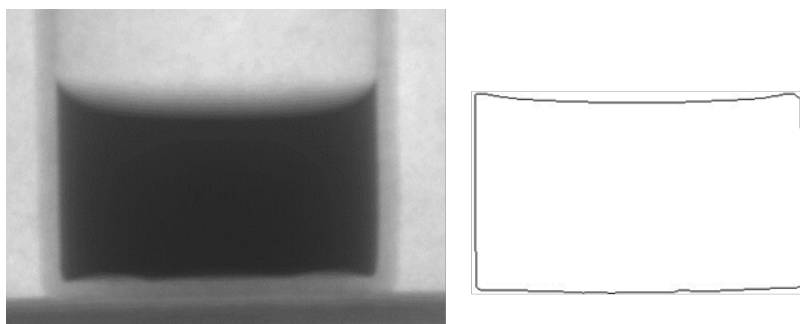


Figure IV-4 : Image brute obtenue par visualisation RX de NaCl à 810°C puis traitée via ImageJ

Après binarisation de l'image (Figure IV-4, droite), le volume élémentaire V_i est calculé avec l'équation IV-3 comme une surface de disque intégrée sur une hauteur de pixel (distance minimale entre 2 points) :

$$V_i(\text{px}^3) = \frac{\pi}{4} \phi^2 * 1 \text{ pixel} \quad \text{Eq. IV-3}$$

Le diamètre ϕ est calculé via Excel en utilisant les fonctions minimum et maximum sur l'axe horizontal pour chaque pixel et le volume global estimé par la somme de volumes élémentaires. Une dernière étape de conversion pixel-distance est effectuée en utilisant la résolution du flat panel, déterminée à froid en début d'expérience, où 1 pixel équivaut à 81 μm . Le volume de phase liquide en cm^3 est alors obtenu comme suit :

$$V(\text{cm}^3) = \sum_i V_i * (81.10^{-4})^3 \quad \text{Eq. IV-4}$$

Cette méthodologie, validée avec de l'eau à température ambiante et des métaux liquides à haute température (Sn, Sb...), a été confirmée sur des sels fondus chlorures simples dont la variation de masse volumique avec la température est connue. Par exemple, sur un volume de CeCl_3 pur de seulement 3cm^3 , une masse volumique de $2,94 \pm 0,18 \text{ g.cm}^{-3}$ a été obtenue à 937°C , soit un écart de 6% par rapport aux valeurs tabulées, $\rho = 3,14 \text{ g.cm}^{-3}$ [4]. Il a été noté que l'erreur sur la mesure de masse volumique est fortement diminuée lorsque la masse initiale de sel solide augmente (augmentation du volume de liquide) et que la perte de masse par évaporation du sel au cours de l'expérience est négligeable ($< 5\text{mg}$).

Une méthode simple, rapide et fiable de mesure de la masse volumique de sels fondus à haute température a ainsi été développée par visualisation RX et les perspectives de ce travail sont nombreuses.

Tout d'abord, il est possible d'acquérir des données inconnues sur des sels binaires, ternaires ou quaternaires, voire de vérifier les valeurs actuelles qui sont parfois très anciennes, sur tous

types de sels : fluorures, chlorures, nitrates, carbonates... De plus, maîtrisant l'atmosphère dans notre cellule, la masse volumique de métaux ou alliages à haute température pourrait être étudiée.

Il est également possible, après détermination de la masse volumique des corps purs, de remonter au volume de mélange de nos solutions de sels fondus :

$$V = \sum_i n_i v_i^* + V_M \text{ avec } v_i^* = M_i / \rho_i^* \quad \text{Eq. IV-5}$$

Où V est le volume total (cm^3), n_i la quantité de matière (mol), v_i^* le volume molaire du corps pur i ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), V_M le volume de mélange (cm^3).

L'idéalité de nos mélanges de sels fondus pourrait être déterminée : si le volume de mélange est nul, le mélange est considéré comme idéal, sinon une augmentation ou contraction de volume est observée. A partir de mesures de masse volumique et volume, une connaissance thermodynamique plus approfondie de nos mélanges de sels fondus pourrait être obtenue afin de maîtriser le volume du liquide après fusion.

3. Mesure d'angles de contact et de tensions de surface

La connaissance de la tension de surface est un paramètre important dans les processus électrochimiques, car elle affecte l'ensemble du procédé [5] : la surface active de l'électrode en contact avec la phase liquide, la taille des bulles générées... Compte tenu des problématiques inhérentes à la manipulation de sels fondus à haute température, les tensions de surface ont été principalement mesurées par des méthodes indirectes (bulles à pression maximale et détachement de la goutte). L'approche proposée consiste à mettre en place une visualisation directe d'angles de contact avec notre appareil RX et d'en déduire la tension de surface. Deux méthodes ont ainsi été développées expérimentalement.

La méthode de l'ascension capillaire est la plus simple et ses principes théoriques bien établis [6]. La méthode consiste à plonger dans un liquide un capillaire ouvert à ses extrémités :

- le liquide monte dans le capillaire au-dessus du niveau extérieur (ascension capillaire) s'il mouille le matériau (angle de contact $< 90^\circ$),
- ou descend au-dessous du niveau extérieur (dépression capillaire) s'il ne mouille pas le matériau (angle de contact $> 90^\circ$).

La figure IV-5 décrit l'impact de la tension de surface sur le comportement du liquide.

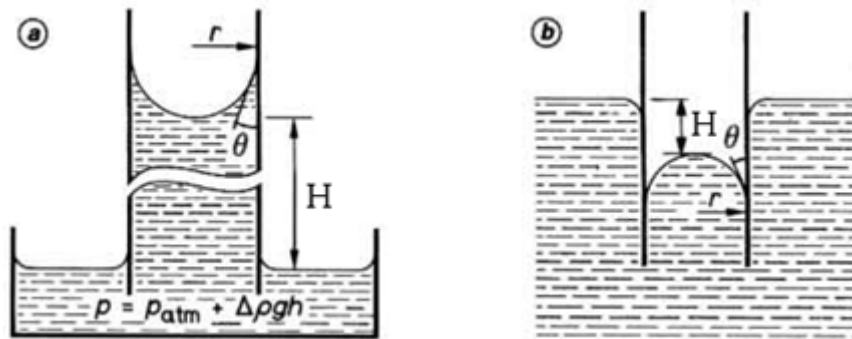


Figure IV-5 : a- Ascension capillaire, le liquide mouille le matériau ; b-Dépression capillaire, le liquide ne mouille pas le matériau.

La loi de Jurin décrit en équation IV-6 ces phénomènes et permet d'accéder à la tension de surface γ :

$$\gamma = \frac{\rho_L g r H}{2 \cos \theta} \quad \text{Eq. IV-6}$$

Où ρ_L est la masse volumique du liquide ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), g l'accélération de pesanteur ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$), H la hauteur d'ascension ou dépression capillaire (m), γ la tension de surface du liquide ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$), r le rayon intérieur du capillaire (m) et θ l'angle de contact du liquide sur la paroi du capillaire ($^\circ$).

La seconde méthode est la mesure de la hauteur du ménisque face à une plaque verticale, variante de la remontée capillaire [7]. Cette mesure permet d'évaluer la tension de surface d'après l'équation IV-7 :

$$\gamma = \frac{1}{2} \rho_L g h^2 \left(\frac{1}{1 - \sin \theta} \right) \quad \text{Eq. IV-7}$$

Avec h (m) : hauteur de ménisque

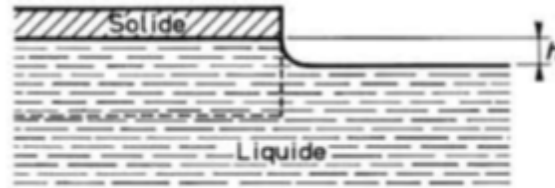


Figure IV-6 : Schéma de la plaque immergée dans un liquide

Dans chacune des 2 méthodes testées, le calcul de la tension de surface est basé sur la mesure de l'angle de contact et de la hauteur du ménisque. L'image d'un sel LiF-NaF à 950°C est présentée ci-dessous :

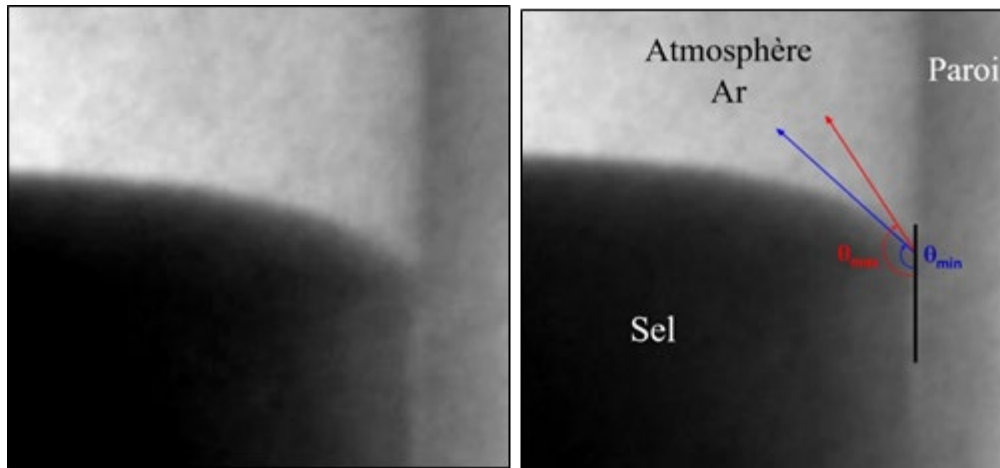


Figure IV-7 : Image RX d'un mélange LiF-NaF fondu non mouillant dans un creuset en carbone vitreux à 950°C. Les angles θ_{min} et θ_{max} représentent deux valeurs mesurables sur la photo

La mesure directe de l'angle de contact est très délicate du fait de la résolution du système, de la géométrie cylindrique du creuset et du faible contraste obtenu. Afin de s'affranchir de sa mesure, les équations IV-6 et IV-7 ont été combinées pour aboutir à l'équation IV-8 :

$$\gamma = \frac{\rho_L g}{4h^2} (r^2 H^2 + h^4) \quad \text{Eq. IV-8}$$

Une première étape de validation a été nécessaire et a été réalisée sur un sel fondu dont la tension de surface est disponible dans la littérature : LiF-CaF₂ (83-17% mol) à 950°C où $\gamma = 246 \text{ mN.m}^{-1}$ [8].

Pour cette expérience, des tubes en acier inox 316L de différents diamètres intérieurs (1-5 mm) et une plaque en acier inoxydable 316L (2cm épaisseur) ont été utilisés. Les images acquises à 950°C avec notre dispositif sont présentées en figure IV-8 :

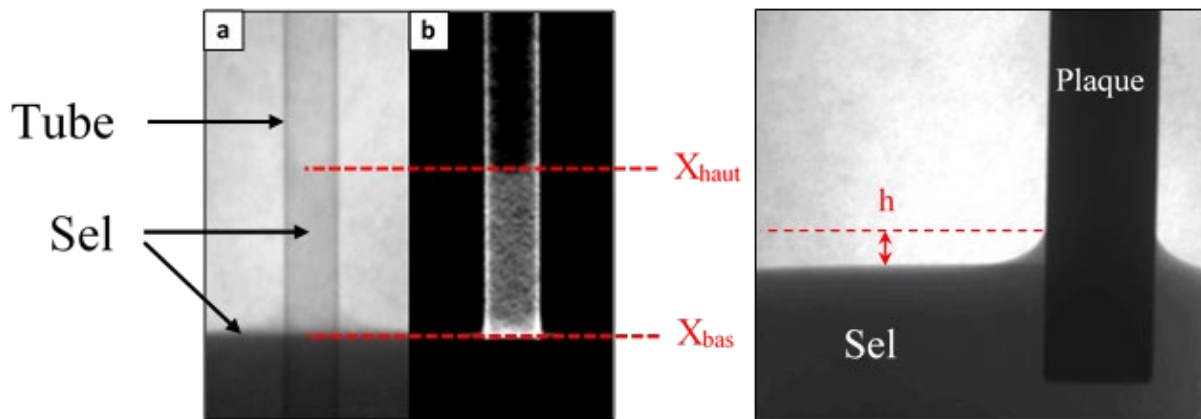


Figure IV-8 : Ascension capillaire de LiF-CaF₂ à 950°C dans un tube et le long d'une plaque en SS316L

Une observation nette de la remontée du liquide est montrée dans ces images dont le traitement permet la mesure de la remontée capillaire où la loi de Jurin a été vérifiée : la tension de surface calculée est de 240 mN.m^{-1} , très proche de la valeur disponible, soit un angle de contact d'environ 30° sur acier inox.

La méthodologie d'estimation de la tension de surface a donc été validée expérimentalement par comparaison avec des valeurs disponibles dans la bibliographie [9]. Les perspectives autour de cette mesure sont importantes.

Tout d'abord, l'impact de l'état de surface des matériaux sur l'angle de contact pourrait être étudié : rugosité, polissage, porosité... Ceci permettrait de modifier, voire de contrôler, la mouillabilité du matériau, sans modifier sa nature.

Enfin, l'influence de la polarisation électrique sur l'interface métal liquide/sel fondu pourrait être étudiée. De nombreuses études en milieux aqueux montrent une forte modification de la tension de surface avec le potentiel imposé (exemple de la polarographie à goutte tombante de mercure). Actuellement, seules des méthodes indirectes sont disponibles en sels fondus : des tendances sont observées, les mesures étant difficiles à réaliser [10]. L'observation directe et la mesure de l'angle de contact par exemple lors de la production de l'aluminium liquide permettraient d'obtenir une meilleure description du système et de confronter l'expérience aux modèles existants.

Une autre méthode permettant d'accéder directement à la mesure de l'angle de contact est actuellement envisagée : la méthode de la goutte posée. Un premier essai a été réalisé à 950°C dans l'eutectique LiF-NdF_3 posé sur du nitrure de bore sous Ar. La figure IV-9 représente le sel fondu où différentes masses ont été utilisées.

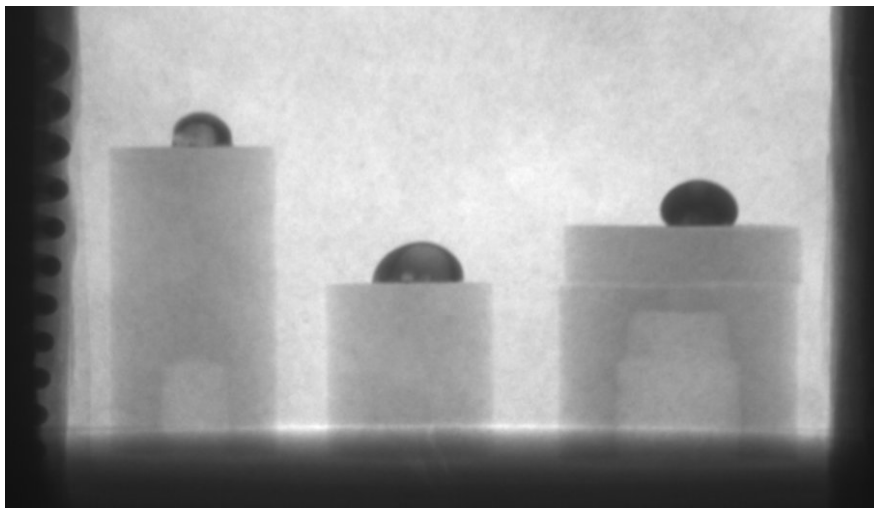


Figure IV-9 : Méthode de la goutte posée avec LiF-NdF_3 sur du nitrure de bore à 950°C sous Ar

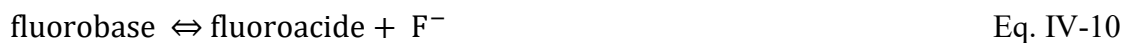
Ce test préliminaire montre que le choix de la masse de sel déposé est primordial : si elle est trop faible (gauche, 80mg et milieu 170mg), la goutte n'est pas symétrique et l'angle de contact ne peut être mesuré. Sur celle de droite (340mg), même si la goutte n'est pas parfaitement symétrique, l'angle de contact est d'environ $110 \pm 5^\circ$. Un important travail sur la masse de sels à utiliser est donc à effectuer. De plus, l'état de surface du solide où le sel est déposé doit être maîtrisé. Ce premier test est encourageant et montre que la méthode de la goutte posée peut être envisagée pour la détermination de l'angle de contact, car moins compliquée à mettre en œuvre expérimentalement que la combinaison des méthodes précédentes.

III. Une notion sous-jacente : la fluoroacidité

Toutes les propriétés présentées ci-dessus dépendent d'une notion très importante en milieu sels fondus : la fluoroacidité. Selon la notion d'acidité selon Franklin-Gutmann [11] (solvoacidité), la fluoroacidité est définie par un pF, potentiel en fluorure, et est basée sur l'activité des ions fluorure libres en solution comme montré en équation IV-9 :

$$\text{pF} = -\log (a_{\text{F}^-}) \quad \text{Eq. IV-9}$$

Un donneur de F^- libres est alors une fluorobase, tandis qu'un fluoroacide est un accepteur d'ions fluorure suivant l'équilibre :



La quantité de F^- libres dépend de la composition et de la nature du sel étudié. Cette notion a été étudiée dès 1970 par Homsy [12] : une première échelle de fluoroacidité a été proposée en mesurant une différence de potentiel à partir du couple redox $Al(III)/Al$ dans la cryolite.

Complétée par de nombreux auteurs, elle a fait l'objet d'études au sein de notre équipe lors de la thèse d'Anne-Laure Bieber [13] et de Mickael Kergoat [14-15]. L'approche originale a consisté à étudier l'équilibre liquide/gaz de solutés en milieu de fluorures fondus, le silicium et le bore, dont les équations d'équilibre sont :



Selon le principe de Le Chatelier, un bain fluorobasique (quantité de F^- libres élevée) va stabiliser les espèces en solution, alors qu'un bain fluoroacide va déplacer l'équilibre vers la formation de gaz. La concentration des espèces en solution a été suivie par électrochimie et la cinétique de la formation de la forme gazeuse a été déterminée : plus la constante cinétique de volatilisation est importante, plus le sel est fluoroacide. Cette méthode, effectuée sur des sels purs et sur des mélanges, a abouti aux échelles relatives suivantes en figures IV-10 et IV-11 :

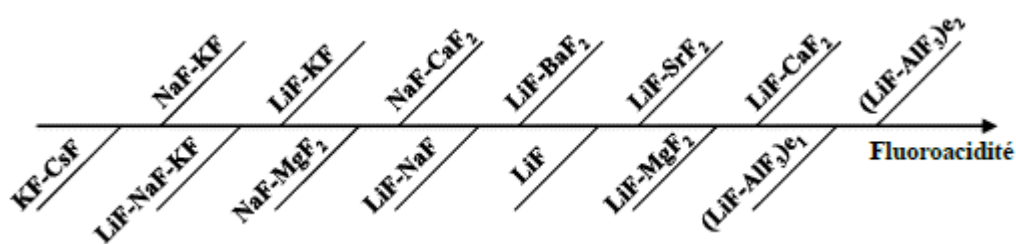


Figure IV-10 : Echelle de fluoroacidité de différents mélanges de fluorures fondus (900°C)

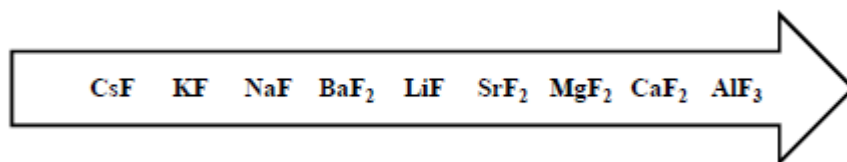


Figure IV-11 : Echelle de fluoroacidité de fluorures fondus purs (900°C)

Ces 2 échelles reprennent les solvants les plus couramment utilisés. La neutralité se situant vers LiF, ceci signifie que KF est plus dissocié que AlF₃ par exemple.

La description d'un sel fluorure fondu est donc complexe, ceux-ci présentent des caractères ioniques différents, plus ou moins dissociés. De nombreuses études sur la structure d'un sel fluorure ont été réalisées par RMN haute température, EXAFS et dynamique moléculaire, notamment par le groupe de Catherine Bessada au CEMHTI [16-17]. Ils ont montré l'existence de 3 types d'ions fluorure :

- des ions fluorure libres,
- des ions fluorure complexés par un seul cation,
- des ions fluorure pontants.

Un exemple de l'influence des ions fluorure sur la structure du sel est donné avec le mélange LiF-BeF₂. La figure IV-12 représente la structure du sel déterminé par dynamique moléculaire à 600°C [18].

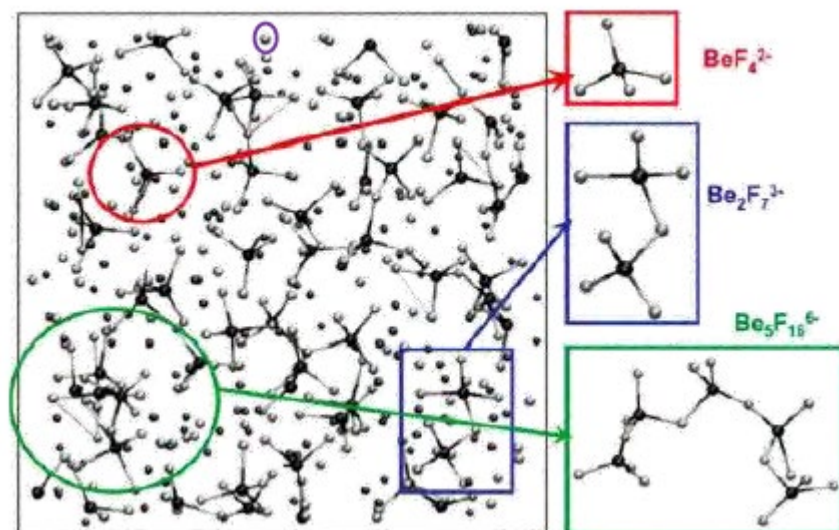


Figure IV-12 : Instantané obtenu par dynamique moléculaire dans le liquide LiF-BeF₂ à 600°C [18]

Au sein du mélange LiF-BeF₂, coexistent des ions fluorure libres, complexés et pontants. La structure du sel, qui dépend de la fluoroacidité, influence donc directement les propriétés physiques et physico-chimiques du solvant, et par ricochet, les propriétés du soluté.

Il a été déjà démontré que la viscosité [19], la pression de vapeur saturante [20], ainsi que la solubilité [21] dépend du caractère fluoroacide du solvant. L'impact de la fluoroacidité sur la tension de surface est également important et a été visualisé pour la première fois par radioscopie RX. En figure IV-13, sont représentées les images obtenues dans LiF (fluoroacide) et dans KF (fluorobasique) :

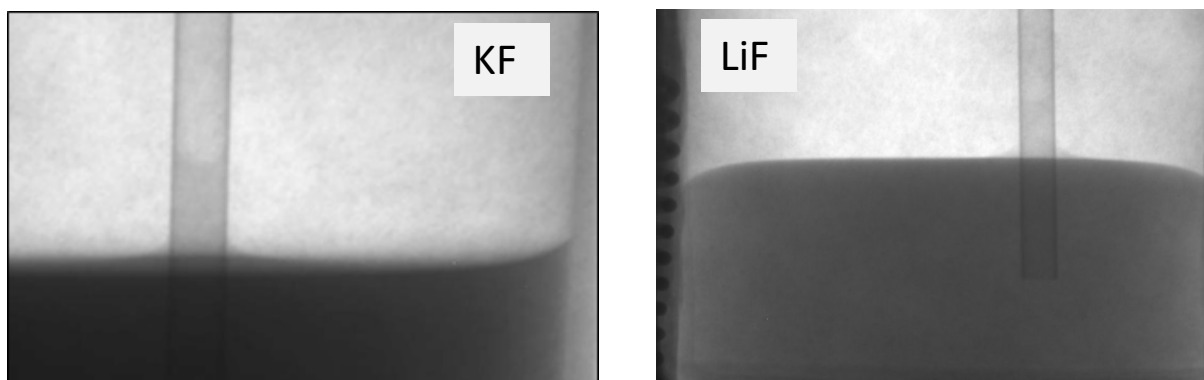


Figure IV-13 : Visualisation RX de KF et LiF à 900°C dans un creuset en carbone vitreux sous Ar

Les sels contenus dans du carbone vitreux ont un comportement différent vis-à-vis du creuset : le sel fluoroacide est non mouillant et le fluorobasique mouillant. Un impact majeur de la fluoroacidité est mis en évidence sur les angles de contact et il serait intéressant de les lier à l'échelle de fluoroacidité précédemment déterminée au laboratoire. Les sels fluorobasiques étant mouillants, la méthode de la remontée capillaire ne peut plus être utilisée : la méthode de la goutte posée devra être développée pour ces types de solvant.

IV. Pyrochimie pour le spatial

Cette dernière partie, dont l'application peut paraître surprenante, est une thématique arrivée récemment au sein de notre équipe et dont j'ai la responsabilité scientifique. Organisateur de la Journée Toulousaine d'Electrochimie depuis 2014, congrès local bisannuel d'environ 80 personnes, j'ai rencontré un collègue de l'IRAP (Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie) qui souhaitait produire de l'oxygène sur la Lune à partir de régolithe, sol lunaire composé d'oxydes métalliques, dans un milieu fondu à haute température. Cette thématique fait écho aux savoirs faire de l'équipe développés depuis des décennies sur la problématique de l'anode inerte et du comportement des oxydes en milieux fondus.

Cette rencontre a été le point de départ d'une collaboration plus large au sein de l'UPS et depuis 2018, une taskforce est mise en place regroupant des compétences complémentaires :

- IRAP : Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie avec Serge Chevrel, et Patrick Pinet
- ICA : Institut Clément Ader avec Thierry Sentenac, Yannick Le Maoult et Thierry Cutard de l'Ecole des Mines Albi, Yves Gourinat de l'ISAE-Supaéro
- Et Jean-Jacques Favier astronaute du CNES

Porteur de cette « force de frappe régionale sur le thème régolithe », nous avons obtenu un financement du Réseau Thématique de Recherche Avancée (RTRA) Sciences et Technologies

de l'Aéronautique et de l'Espace STAE (48k€) en 2019, permettant de promouvoir cette recherche coopérative (invitation de personnalités étrangères, lobbying, organisation d'un congrès en 2022).

Quant au contexte, il concerne l'exploration spatiale humaine avec un retour sur la Lune pour des périodes étendues et l'établissement de bases lunaires permanentes dont les besoins en matériaux et consommables essentiels à la survie (O_2 , H_2O) devront être produits à partir des ressources locales. En effet, compte tenu du coût du transport Terre-Lune, une nouvelle approche devra se substituer au modèle de dépendance totale, caractéristique des missions d'exploration précédentes. Cette problématique est connue sous l'acronyme ISRU, In-Situ Resources Utilisation, et l'objectif est de tirer parti des ressources locales en traitant le régolite lunaire [22] (mélange de SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , CaO , MgO , TiO_2 ...). Composé d'oxygène (44% msq) et de métal (56% msq), sa décomposition permettra la production d'éléments chimiques (oxygène pour les astronautes, métaux, alliages, etc.) et sera utilisé comme matériau de construction, une fois mis en forme, pour protéger les équipages des rayonnements cosmiques dans les habitats par exemple [23-24].

La recherche coopérative mise en place s'appuie sur 3 axes :

- la connaissance de la géologie lunaire et de la minéralogie du régolithe afin de définir les matériaux à utiliser (choix du simulant), voire les fournir : l'IRAP a en charge cette partie.
- la mise en forme de ces matériaux pour produire des briques de construction ou objets complexes à partir de régolithe ou des métaux/alliages extraits de celui-ci par fabrication additive. Cette partie concerne l'ICA,
- l'extraction à partir du régolite d'éléments indispensables à la vie des astronautes sur place, comme l'oxygène mais aussi des métaux et alliages (Al, Al-Si, Fe, Ti, Ca...). Cette thématique est celle que nous développons au LGC.

L'extraction d'oxygène à partir de régolithe a été largement étudiée et plus de 20 concepts différents ont été proposés à ce jour. Les 4 procédés les plus pertinents [25] sont la réduction par l'hydrogène, la réduction carbothermique, l'électrolyse oxyde fondu et l'électrolyse du régolithe solide. Les principaux inconvénients sont pour le 1^{er} procédé, un rendement très faible, et pour les 2 suivants une température de travail supérieure à 1600°C. Quant à l'électrolyse du régolithe solide par le procédé FFC, un article publié récemment a démontré la réduction du régolithe en Al/Fe, Al/Fe/Si et Ca/Al/Si [26]. Cependant, une modification de la structure de l'anode en SnO₂ a été constatée (insertion de Cl), conduisant à sa casse par gonflement, phénomène déjà observée lors de la thèse de Stanislas Bolmont (collaboration CEA Valduc-LGC).

Suite à l'analyse bibliographique, la démarche choisie a consisté à utiliser un solvant fluoré réutilisable pour dissoudre le régolithe composé d'oxydes métalliques MO_x et en faire l'électrolyse afin de déposer un métal M à la cathode et produire de l'oxygène à l'anode à des températures inférieures à 1000°C selon les équations :



La première étape est la dissolution du régolithe dans le sel fondu : la solubilité des éléments est un paramètre clé et dépend de fluoroacidité du solvant. La 2^{ème} étape est l'extraction de l'oxygène du régolithe par électrolyse, où une anode résistante utilisée dans des conditions sévères (O₂, 1000°C, fluorures) est nécessaire. Enfin, la dernière étape concerne le dépôt de métal avec pour objectif d'obtenir des métaux/alliages d'intérêt spatial (alliages à base d'Al, à base de Si, métaux purs...). A terme, dans le souci d'une approche en boucle fermée, le recyclage du solvant apporté de la Terre sera envisagé.

Afin de soutenir cette thématique, j'ai obtenu une bourse de thèse MESR en 2020 et mon thésard Maarten Maes travaille actuellement sur le sujet. La stratégie mise en place passe par la sélection d'un solvant suffisamment fluorobasique pour dissoudre un maximum de régolithe et dont la température de fusion est inférieure à 1000°C, soit LiF-NaF dont la composition du mélange est à définir en fonction des valeurs de solubilités obtenues. La solubilité sera déterminée par analyse élémentaire des métaux présents dans le sel (ICP-AES) et également par Analyseur Oxygène Solide. Ensuite, différents matériaux d'anode seront testés et le moins dégradé sera sélectionné. La production d'oxygène devra être quantifiée sur les matériaux candidats. Enfin, l'analyse des métaux obtenus par réduction est l'étape finale où différentes solutions sont envisagées : la réduction sur électrodes inerte ou réactive.

Cette activité autour de l'ISRU reprend les savoir-faire abordés dans ce manuscrit : la fluoroacidité, la prédiction thermodynamique des réactions électrochimiques, l'anode inerte et la production de métal à partir d'oxyde par électrochimie : elle fait le lien avec toutes les connaissances acquises depuis des années dans l'équipe.

- [1] P. Meyer, M. Gibilaro, L. Massot, I. Pasquet, P. Tailhades, S. Bouvet, P. Chamelot, *Materials Science and Engineering B*, 228, 117-122 (2018)
- [2] M. Gibilaro, P. Meyer, L. Massot, S. Bouvet, V. Laurent, P. Chamelot, *Corrosion Science*, article soumis en 2021
- [3] D. Boloré, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, E. Cid, O. Masbernati, F. Pigeonneau, *Journal of American Ceramics Society*, 103, 2, 1-14 (2019)
- [4] Y. Sato, T. Yamamura, *Metallurgical Review*, MMIJ 9, 100-111 (1992)
- [5] J. Thonstad, P. Fellner, G.M. Haarberg, J. Hives, A. Sterten, “Aluminium electrolysis: fundamentals of the Hall Héroult process”, 3rd edition, Aluminium Verlag GmbH, Dusseldorf 2001
- [6] J. Jurin, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 30, 739-747 (1718)
- [7] B. Le Neindre, “Tension superficielle et interfaciales”, *Techniques de l’ingénieur*, K475, 2-8, 1993
- [8] T. Tanaka, A. Niino, N. Hirai, *High Temperature Materials and Processes*, 22, 3-4, 151-156 (2003)
- [9] V. Danek, O. Patarak, T. Ostvold, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 34, 2, 129-133 (1995)
- [10] H. Åsheim, I.A. Eidsvaag, A. Solheim, H. Gudbrandsen, G.M. Haarberg, E. Sandnes, *Light Metals*, 10, 608-619 (2020)
- [11] B. Trémillon, *Pure Applied Chemistry*, 25, 395-428 (1971)
- [12] P. Homsy, V. Plichon, J. Badoz-Lambling, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 81, 141-150 (1977)

- [13] A.L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, P. Chamelot, P. Taxil, *Electrochimica Acta*, 56, 5022-5027 (2011)
- [14] M. Kergoat, L. Massot, M. Gibilaro, P. Chamelot, *Electrochimica Acta*, 120, 258-263 (2014)
- [15] M. Kergoat, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, *Electrochimica Acta*, 176, 265-269 (2015)
- [16] C. Bessada, A.L. Rollet, A. Rakhmatullin, I. Nuta, P. Florian, D. Massiot, *Comptes Rendus Chimie*, 9, 374-380 (2006)
- [17] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.-L. Rollet, D. Zanghi, *Journal of Fluorine Chemistry*, 130, 45-52 (2009)
- [18] A.L. Rollet, M. Salanne, *Physical Chemistry*, 107, 88-123 (2011)
- [19] C. F. Baes Jr, *Journal of Solid State Chemistry*, 1, 159-169 (1970)
- [20] D. Williams, L. Toth, K. Clarno, *Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the Advanced High-Temperature Reactor (AHTR report)*, 2006
- [21] C. J. Barton, *Journal of Physical Chemistry*, 64, 306-309 (1960)
- [22] D. Stoeser, S. Wilson, D. Rickman, NASA, Marshall Space Flight Center, Report no. NASA/TM-2010-216438 (2010)
- [23] A. Goulas, R.A. Harris, R.J. Friel, *Additive Manufacturing*, 10, 36-42 (2016)
- [24] A. Goulas, J. Binner, D. Engstrom, R.A. Harris, A. Russell, R.J. Friel, *Journal of Materials Design and Applications*, 233, 8, 1629-1644 (2019)
- [25] C. Schwandt, J. Hamilton, D. Fray, I. Crawford, *Planetary and Space Science*, 74, 49-59 (2012)

[26] B.A. Lomax, M. Conti, N. Khan, N.S. Bennett, A.Y. Ganin, M.D. Symes, Planetary and Space Science, 180, 104748 (2020)

CURRICULUM VITAE

Candidat : Mathieu Gibilaro

ECOLE DOCTORALE DE RATTACHEMENT : MEGEP

Nom : GIBILARO Prénom : Mathieu
Nom d'usage :
Né le : 15 Janvier 1982
Fonctions : Maître de Conférences
Doctorat obtenu le 7 novembre 2008 à Toulouse

Autre(s) diplôme(s) : Personnel Compétent en Radioprotection depuis 2011

I. PARCOURS UNIVERSITAIRE

2000-2002 IUT Mesures Physiques, Saint Etienne
2002-2004 Master Sciences et Techniques Procédés Physico-Chimique, Toulouse
2004-2005 DEA Génie des Procédés et de l'Environnement, Toulouse
2005-2008 Thèse, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse

II. PARCOURS PROFESSIONNEL (après le doctorat)

2008-2009 ATER, Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse
2009-2010 Post-doctorat à l'Institut de TransUranien (JRC-ITU), Karlsruhe, Allemagne
2010- : Maître de Conférences, Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse

III. ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT (nature et niveaux des enseignements)

L2 Chimie, TP Chimie des Solutions
L3 Chimie, TD Thermodynamique
L3 Chimie, Cours-TD-TP Physico-Chimie des Solutions
L3 Chimie, Cours-TD-TP Solutions Ioniques
L3 Chimie, Cours-TD-TP Adsorption
L3 Chimie, TD Bilans Molaires et Enthalpiques
L3 Chimie, TP spécialité Procédés Physico-Chimiques
M1 Procédés Physico-Chimiques, TP Réacteurs Electrochimiques
M2 Procédés pour la Chimie, l'Environnement, et l'Energie, Cours-TD Biocorrosion
M2 Procédés pour la Chimie, l'Environnement, et l'Energie, Cours-TD Terres rares

IV. ACTIVITES DE RECHERCHE

Publications internationales avec comité de lecture :

1. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, "Study of neodymium extraction in molten fluorides by electrochemical co-reduction with aluminium", Journal of Nuclear Materials, 382, 1, 39-45 (2008)
2. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, "Electrochemical preparation of aluminium-nickel alloys by Under-Potential Deposition in molten fluorides", Journal of Alloys and Compounds, 471, 412-420 (2009)

3. P. Taxil, L. Massot, C. Nourry, M. Gibilaro, P. Chamelot, L. Cassayre, "Lanthanides extraction processes in molten fluoride media: Application to nuclear spent fuel reprocessing", *Journal of Fluorine Chemistry*, 130, 94-101 (2009)
4. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, "Co-reduction of aluminium and lanthanide ions in molten fluorides: application to cerium and samarium extraction from nuclear wastes", *Electrochimica Acta*, 54, 5300-5306 (2009)
5. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, L. Cassayre, P. Taxil, "Electrochemical extraction of europium from molten fluoride media", *Electrochimica Acta*, 55, 281-287 (2009)
6. A. Saïla, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, A. M. Affoune, "Electrochemical behaviour of Dysprosium(III) in LiF-CaF₂ on Mo, Ni and Cu electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 642, 2, 150-156 (2010)
7. M. Gibilaro, J. Pivato, L. Cassayre, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, "Direct electroreduction of oxides in molten fluoride salts", *Electrochimica Acta*, 56, 5410-5415 (2011)
8. M. Gibilaro, L. Cassayre, O. Lemoine, L. Massot, O. Dugne, R. Malmbeck, P. Chamelot, "Direct electrochemical reduction of solid uranium oxide in molten fluoride salts", *Journal of Nuclear Materials*, 414, 2, 268-273 (2011)
9. A.L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, P. Chamelot, P. Taxil, "Fluoroacidity evaluation in molten salts", *Electrochimica Acta*, 56, 5022-5027 (2011)
10. L. Massot, P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Taxil, "Nitrogen evolution as anodic reaction in molten LiF-CaF₂", *Electrochimica Acta*, 56, 4949-4952 (2011)
11. A.L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Chamelot, P. Taxil, "Silicon electrodeposition in molten fluorides", *Electrochimica Acta*, 62, 282-289 (2012)
12. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, L. Cassayre, P. Taxil, "Investigation of Zr(IV) in LiF-CaF₂: stability with oxide ions and electroreduction pathway on inert and reactive electrodes", *Electrochimica Acta*, 95, 185-191 (2013)
13. L. Massot, A.L. Bieber, M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Taxil, P. Chamelot, "Silicon recovery from silicon-iron alloys by electrorefining in molten fluorides", *Electrochimica Acta*, 96, 97-102 (2013)
14. M. Oudot, L. Cassayre, P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Massot, M. Pijolat, S. Bouvet, "Layer growth mechanisms on metallic electrodes under anodic polarization in cryolite alumina melt", *Corrosion Science*, 79, 159-168 (2014)
15. M. Kergoat, L. Massot, M. Gibilaro, P. Chamelot, "Investigation on fluoroacidity of molten fluorides solutions in relation with mass transport", *Electrochimica Acta*, 120, 258-263 (2014)
16. M. Gibilaro, S. Bolmont, L. Massot, L. Latapie, P. Chamelot, "On the use of liquid metals as cathode in molten fluorides", *Journal of ElectroAnalytical Chemistry*, 726, 84-90 (2014)
17. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "A way to limit the corrosion in the Molten Salt Reactor concept: the salt redox potential control", *Electrochimica Acta*, 160, 209-213 (2015)
18. M. Kergoat, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "Generalized method for determining fluoroacidity by electrochemical diffusion coefficient measurement (application to HfF₄)", *Electrochimica Acta*, 176, 265-269 (2015)
19. R. Ciumag, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, R. Lecournet, "Neodymium oxide electrochemical reduction and electrowinning into copper-neodymium alloys in molten fluoride media", *Journal of Fluorine Chemistry*, 184, 1-7 (2016)
20. R. Jovani-Abril, M. Gibilaro, A. Janssen, R. Eloirdi, J. Somers, J. Spino, R. Malmbeck, "Synthesis of nc-UO₂ by controlled precipitation in aqueous phase", *Journal of Nuclear Materials*, 447, 298-304 (2016)
21. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "Thermodynamic properties determination of CeF₃ in LiF-CaF₂ solution using electrochemistry in high temperature fused salts", *Journal of Electrochemical Society*, 164, 12, E1-E5 (2017)

22. P. Meyer, M. Gibilaro, L. Massot, I. Pasquet, P. Tailhades, S. Bouvet, P. Chamelot « Influence of Ni content on $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ spinel chemical stability in molten fluorides », *Materials Science and Engineering B*, 228, 117-122 (2018)
23. K. Osen, A.M. Martinez, H. Gudbrandsen, A. Store, O. Kjos, C. Sommerseth, H. Gaertner, T.A. Aarhaug, P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Massot, "Perfluorocarbon Formation during Rare Earth Electrolysis", *Light Metals*, 1443-1448 (2018)
24. D. Quaranta, L. Massot, M. Gibilaro, E. Mendes, J. Serp, P. Chamelot, "Zirconium(IV) electrochemical behavior in molten LiF-NaF ", *Electrochimica Acta*, 265, 586-593 (2018)
25. J. Claquesin, O. Lemoine, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, G. Bourges, "Electrochemical behavior of plutonium fluoride species in LiF-CaF_2 eutectic melt", *Electrochimica Acta*, 301, 80-86 (2019)
26. P. Meyer, L. Massot, M. Gibilaro, S. Bouvet, V. Laurent, A. Marmottant, P. Chamelot, "Electrochemical degradation mechanism of a cermet anode for aluminum production", *Material Science and Applications* 10, 614-629 (2019)
27. D. Boloré, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, E. Cid, O. Masbernard, F. Pigeonneau, "X-ray imaging of High Temperature furnace applied to glass melting", *Journal of American Ceramics Society*, 103, 2, 1-14 (2019)
28. I. Pasquet, V. Baco-Carles, P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Massot, P. Tailhades, "A multi-material based on metallic copper and spinel oxide made by powdered laser fusion: A new nanostructured material for inert anode dedicated to aluminum electrolysis", *Journal of materials Processing*, 278, (2020) 116452
29. C. Bessada, D. Zanghi, M. Salanne, A. Gil-Martin, M. Gibilaro, P. Chamelot, L. Massot, A. Nezu, H. Matsuura, "Investigation of ionic local structure in molten salt fast reactor $\text{LiF-ThF}_4\text{-UF}_4$ fuel by EXAFS experiments and molecular dynamics simulations", *Journal of Molecular Liquids*, 307 (2020) 112927
30. L. Massot, M. Gibilaro, D. Quaranta, P. Chamelot, "Corrosion products electrochemical behaviour into molten LiF-NaF : investigation of Cr(II) system", *Journal of The Electrochemical Society*, 168, 026510 (2021)
31. S. Geran P. Chamelot J. Serp, M. Gibilaro L. Massot, "Electrochemistry of uranium in molten LiCl-LiF ", *Electrochimica Acta*, 355, 136784 (2020)
32. L. Massot, M. Gibilaro, J. Nicaise, P. Chamelot, "Electrochemical behaviour of Lanthanum and Praseodymium on inert and reactive electrodes in molten LiF-CaF_2 ", 246, 109797 (2021)
33. J. Claquesin, M. Gibilaro, L. Massot, O. Lemoine, G. Bourges, P. Chamelot, "Thermodynamic properties of $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ system: phase diagram investigation", *Material Science and Applications*, 12, 139-151 (2021)
34. C. Remazeilles, M. Gibilaro, L. Massot, C. Chiron, A.M. Martinez, P. Chamelot, "In-situ electrochemical oxide monitoring in $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$: application to Nd_2O_3 solubility determination", 893, 115334 (2021)
35. M. Gibilaro, P. Meyer, L. Massot, S. Bouvet, V. Laurent, P. Chamelot, "Influence of operating conditions on cermet inert anode degradation in cryolite for aluminum production", submitted in *Corrosion Science*, minor revisions (2021)

Publication nationale :

1. P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Massot « Procédés électrochimiques en sels fondus pour la préparation de terres rares métalliques » *L'actualité Chimique* n° 400, octobre 2015, pp. 93-95

Brevet :

1. Laure Diaz (CEA, 40%), Jerome Serp (CEA, 40%), Guillaume Serve (CEA, 10%), Pierre Chamelot (LGC, 4%), Laurent Massot (LGC, 3%), Mathieu Gibilaro (LGC, 3%)

“Utilisation de la chronopotentiométrie inverse pour la production d’éléments chimiques à l’état métallique ou d’alliages de ceux-ci par réduction électrolytique en milieux de sels fondus », 23/01/2019, brevet européen EP 3 431 632 A1

Chapitres d’ouvrages :

1. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot
"Sels Fondus à Haute Température", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2009, page 325-328
2. P. Chamelot, L. Massot, M. Gibilaro, P. Taxil
"Molten salts chemistry: from lab to applications", Elsevier, 2013, Chapitre 25:
"Lanthanides extraction processes in molten fluoride media", p. 521 à 540
3. P. Taxil, L. Massot, A.L. Bieber, M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Chamelot
"Molten salts chemistry and technology", J. Wiley, 2014, Chapitre 7: "Using molten fluoride melts for silicon electrorefining", p. 581 à 597

Conférences - Communications orales choisies par un comité de sélection :

1. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, "Etude de la co-extraction de l'aluminium et du néodyme en milieux fluorures fondus par réduction électrochimique", Journées d'Electrochimie, Lyon, Juin 2007
2. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, "Co-Reduction between aluminium and cerium: application to lanthanides extraction", 59th congress of International Society of Electrochemistry ISE, Séville, Espagne, 2008
3. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, "Study of aluminium lanthanide co-extraction in molten fluorides by electrochemical co-reduction", ATALANTE Nuclear Chemistry for sustainable Cycles, Montpellier, 2008
4. M. Gibilaro, L. Cassayre, L. Massot, P. Chamelot, R. Malmbeck, O. Dugne, P. Allegri, "Electrochemical reduction of solid UO_2 in molten fluoride salts", First ACSEPT International Workshop, Lisbonne, Portugal, Avril 2010
5. M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Chamelot, R. Malmbeck, O. Dugne, P. Allegri, "Electrochemical reduction of solid UO_2 in molten fluoride salts", 6th International Youth Nuclear Congress IYNC, Le Cap, Afrique du Sud, Juillet 2010
6. R. Jovani-Abril, J. Spino, R. Malmbeck, R. Eloirdi, M. Gibilaro, J. Somers, "Nanocrystalline oxide fuel production", E-MRS 2010 Spring Meeting, Strasbourg, 2010
7. M. Gibilaro, L. Cassayre, L. Massot, P. Chamelot, R. Malmbeck, O. Dugne, P. Allegri "Electrochemical Reduction of solid UO_2 in Molten Fluoride Salts", Nuclear Materials Conference NuMat, Karlsruhe, Allemagne, October 2010
8. A.L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Chamelot, P. Taxil, "Silicon electrodeposition in molten fluorides", The Minerals, Metals & Materials Society TMS, San Diego, Etats-Unis, Mars 2011
9. L. Cassayre, M. Gibilaro, J. Pivato, O. Dugne, L. Massot, P. Chamelot, "Direct electroreduction of oxides in molten fluorides", The Minerals, Metals & Materials Society TMS, San Diego, Etats-Unis, Mars 2011
10. M. Gibilaro, L. Cassayre, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, "Conversion of metallic oxide into metal by Direct Electrochemical Reduction", Molten Salts Conference MS, Trondheim, Norvège, Juin 2011
11. A.L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Chamelot, P. Taxil, "Methodology of fluoroacidity evaluation of some molten fluoride media", Molten Salts Conference MS, Trondheim, Norvège, Juin 2011
12. M. Gibilaro, P. Chamelot, L. Massot, L. Cassayre, "Alkaline reduction on liquid metallic electrodes in presence of U ions", Nuclear Materials Conference NuMat, Osaka, Japon, Octobre 2012

13. P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Cassayre, L. Massot, P. Taxil, "Studies of uranium electrocrystallisation phenomena in molten fluorides", Nuclear Materials Conference NuMat, Osaka, Japon, Octobre 2012
14. L. Cassayre, C. Cabet, J. Lezac, L. Massot, M. Gibilaro, P. Chamelot, "Influence of Fe(II) content on the corrosion of Ni-based alloys in molten fluorides", The Minerals, Metals & Materials Society TMS, San Antonio, USA, Mars 2013
15. S. Bolmont, P. Chamelot, J. Serp, G. Bourgès, L. Le Scanff, M. Gibilaro, L. Massot, L. Cassayre, « Etude de la réduction électrochimique des oxydes de cérium dans $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ à 850°C », Journées Electrochimie, Paris, Juillet 2013
16. M. Kergoat, L. Massot, M. Gibilaro, P. Chamelot, "Fluoroacidity impact on physico-chemical properties of molten fluorides", European Chemistry on Molten Salts and Ionic Liquids EuChem, Talinn, Estonie, Juillet 2014
17. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "A way to control the control the corrosion in the MSFR: the salt redox potential", Molten Salt Conference MS10, Shenyang, Chine, 2015
18. R. Ciumag, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "Electrowinning of copper-neodymium alloys from mixed neodymium oxide-copper oxide in molten fluoride media", Molten Salt Conference MS10, Shenyang, Chine, 2015
19. M. Kergoat, L. Massot, M. Gibilaro, P. Chamelot, "Fluoroacidity evaluation of molten fluoride media using diffusion coefficient of one electroactive species: HfF_4 ", Molten Salt Conference MS10, Shenyang, Chine, Juin 2015
20. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "Preparation of liquid metal-alkaline alloys for MSFR reprocessing", High Temperature Material Chemistry HTMC XV, Orléans, 2016
21. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "MSFR reprocessing option using metallic liquid cathodes", ATALANTE Nuclear Chemistry for sustainable Cycles, Montpellier, 2016
22. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "How to reprocess the salt in the MSFR concept", EuChem Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Vienne, Autriche, Juillet 2016
23. P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Massot, "UF₆ preparation by electrolysis in molten salt", ATALANTE Nuclear Chemistry for sustainable Cycles, Montpellier, Juin 2016
24. P. Souček, C. Sharrad, E. Mendes, M. Gibilaro, M. Harrison, "Status of R&D on Pyrochemical Processes for Spent Nuclear Fuel Treatment in Europe within Project SACSESS", IEMPT16 Information Exchange Meeting on actinide and fission product Partitioning and Transmutation, San Diego (CA, US), Octobre 2016
25. P. Meyer, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "Degradation mechanisms of a cermet anode for aluminum production", ECS Electrochemical Society, Nouvelle Orléans, USA, Mai 2017
26. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "Anodic Reaction Investigation on Pt, Au and SnO_2 Electrodes in $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ Molten Salts", ECS Electrochemical Society, Nouvelle Orléans, USA, Mai 2017
27. P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Massot, "Pyrometallurgical Processes for reactive metal production: Nd example", SFGP Société Française du Génie des procédés, Nancy, 2017
28. P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Massot, « Procédé d'électrolyse en sels fondus pour la production de terres rares métalliques à partir d'un précurseur oxyde : exemple du Néodyme », JE 2017 Journées d'Electrochimie, Bordeaux, 2017
29. D. Boloré, F. Pigeonneau, M. Gibilaro, L. Massot, E. Cid, P. Chamelot, O. Masbarnat, « Influence of bubble-induced motion on the mixing of glass melt », GOMD 2017 Glass and Optical Materials Division 2017, Hawaii, Mai 2017
30. K. S. Osen, A. M. Martinez, H. Gudbrandsen, A. Støre, C. Sommerseth, O. Kjos, T. Anders Aarhaug, H. Gaertner, P. Chamelot, M. Gibilaro and L. Massot, "Perfluorocarbon formation during rare earth electrolysis", TMS 2018 The Minerals, Metals & Materials Society 2018, Phoenix, Arizona, Etats-Unis Février 2018

31. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "Xray visualisation system for surface tension evaluation in fluoride molten salts", HTMC 2018 High Temperature Material Chemistry, Iekaterinbourg, Russie, Juillet 2018
32. C. Bessada, D. Zanghi, V. Sarou-Kanian, A. Gil Martin, L. Maksoud, M. Gibilaro, P. Chamelot, H. Matsuura, "Ionic local structure in molten LiF-ThF₄ and LiF-UF₄ fuel: EXAFS, NMR and MD approach of molten salt reactor", HTMC 2018 High Temperature Material Chemistry, Iekaterinbourg, Russie, Juillet 2018
33. D. Quaranta, L. Massot, M. Gibilaro, E. Mendes, "Zirconium(IV) electrochemical behaviour in molten LiF-NaF", HTMC 2018 High Temperature Material Chemistry, Iekaterinbourg, Russie, Juillet 2018
34. E. Mendes, D. Quaranta, L. Massot, M. Gibilaro, J. Serp, "Zirconium(IV) Electrochemical Behavior and Electrorefining in Molten Fluoride Salts" IPRC 2018, International Pyroprocessing Research Conference 2018, Japon, Octobre 2018
35. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "X ray visualisation system for surface tension evaluation in molten fluoride salts" Molten Salt Conference MS11, Orléans, 2019
36. S. Abed, M. Gibilaro, P. Chamelot, V. Garcon, C. Barus, L. Massot, "Détection électrochimique des nitrates dans l'eau de mer », "Journées d'Electrochimie", Toulouse, France, Juillet 2019
37. J. Claquesin, O. Lemoine, L. Massot, M. Gibilaro, G. Bourges, P. Chamelot, "Electrochemical Behavior of Plutonium in Molten Fluoride Medium", ECS Electrochemical Society Meeting, Atlanta, USA, Octobre 2019
38. J. Claquesin, M. Gibilaro, O. Lemoine, L. Massot, P. Chamelot, G. Bourges, "Electrochemical behaviour of plutonium in molten fluoride medium", Molten Salts and Ionic Liquids Discussion Group 2019, Londres, Angleterre, Décembre 2019
39. P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Massot, "Nd and Sm extraction efficiency on Li-Bi liquid cathode by electrolysis in molten fluorides", Molten Salts and Ionic Liquids Discussion Group 2019, Londres, Angleterre, décembre 2019
40. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "Surface tension evaluation in molten fluoride salts by X ray visualisation system", Molten Salts and Ionic Liquids Discussion Group 2019, Londres, Angleterre, décembre 2019

Conférences sur invitation :

1. M. Gibilaro, P. Chamelot, L. Massot
"On the use of the uranium system to monitor the salt redox potential of the fuel"
Generation IV International Forum, 1-5 Juillet 2013, Dimitrovgrad, Russie
2. M. Gibilaro
"Electrochemical processes in molten salt: a classical or new technology?"
Tokyo City University, 3 Juillet 2015, Tokyo, Japon

Conférences - Communications par affiche :

1. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, "Extraction de SmF₃ par Co-Réduction avec AlF₃ dans LiF-CaF₂", Ecole thématique CNRS "Sels Fondus à Haute Température SELF", Aussois, Juin 2008
2. O. Dugne, O. Bonino, C. Merlet, B. Deschamps, E. Brackx, B. Pelloux, C. Rado, C. Gueneau, M. Gibilaro, L. Cassayre, "Contribution of the surface contamination of uranium compounds on the quantitative analysis by Electron Probe Microbeam Analysis (EPMA)", Nuclear Materials Conference NuMat, Karlsruhe, Allemagne, Octobre 2010
3. R. Jovani-Abril, R. Malmbeck, M. Gibilaro, R. Eloirdi, J. Spino, "Synthesis of nanocrystalline oxide fuel", Nuclear Materials Conference NuMat, Karlsruhe, Allemagne, Octobre 2010
4. O. Bonino, E. Brackx, M. Cabie, B. Deschamps, O. Dugne, M. Gibilaro, C. Gueneau, C. Labrugière, M. Lahaye, C. Merle, B. Pelloux, C. Rado, "Contribution of the surface

- contamination of uranium compounds on the quantitative analysis by Electron Probe Microbeam Analysis”, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes Euromat, Montpellier, Septembre 2011
5. M. Kergoat, P. Chamelot, L. Massot, M. Gibilaro, P. Taxil, "Echelle de fluoroacidité en milieux sels fondus", Journées Electrochimie, Paris, Juillet 2013
 6. M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "A way to limit the structural material corrosion in the MSFR: the salt redox potential", European Chemistry on Molten Salts and Ionic Liquids EuChem, Tallinn, Estonie, Juillet 2014
 7. P. Meyer, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "Growth and degradation of oxides layer on cermet electrodes", High Temperature Materials Chemistry XV, Orléans, 2016
 8. O. Lemoine, J. Serp, M. Gibilaro, P. Chamelot, G. Bourges, "Electrochemical studies of inert anodes: applications to CaCl_2 -CaO melts deoxidation", ATALANTE Nuclear Chemistry for sustainable Cycles, Montpellier, France, Juin 2016
 9. P. Meyer, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, " $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ spinels stability in molten fluorides", EuChem Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Vienne, Autriche, Juillet 2016
 10. P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Massot, "Evaluation of lanthanide extraction on Bi-Li liquid cathode by electrolysis in molten fluorides", Molten Salt Conference MS11, Orléans, France, Juin 2019
 11. J. Claquesin, O. Lemoine, M. Gibilaro, L. Massot, G. Bourges, P. Chamelot, "Thermodynamic investigation of CaCl_2 - CaF_2 -CaO ternary system", Molten Salt Conference MS11, Orléans, France, Juin 2019
 12. S. Gérân, M. Gibilaro, J. Serp, L. Massot, P. Chamelot, "Electrodeposition of uranium and plutonium onto inert solid cathode in molten LiCl-KCl ", Molten Salt Conference MS11, Orléans, France, Juin 2019
 13. J. Claquesin, O. Lemoine, M. Gibilaro, L. Massot, G. Bourges, P. Chamelot, Comportement électrochimique du plutonium dans les milieux fluorés fondus, Journées d'Electrochimie, Toulouse, France, Juillet 2019

V. ACTIVITES D'ENCADREMENT :

Encadrement de stagiaires :

- Master 1 Chimie Analytique, 3-4 mois, encadrement à 100% : 2015 Soege Virama, 2017 Massa Roses, 2018 Anaick Ravier
- Master 1 Matériaux, 3-4 mois, encadrement à 50% : 2016 Sabrina Azzouz, 2017 Alexandre Durand
- M1 Procédés Physico-Chimiques, 3-4 mois, encadrement 100% : 2017 Anais Doguié, 2018 Aymeric Vignes, 2019 Maarten Maes, 2021 Nina Vannasy – Nicolas Dutoit
- M2 Procédés pour la Chimie, l'Environnement et l'Energie, 5 mois, encadrement à 50% : 2018 Christophe Remazeilles, 2019 Sherif Abed, 2020 Sébastien Lafontan
- M2 Sciences Physiques et Chimiques, 5 mois, encadrement à 100% : 2017 Hadrien George

Participation à l'encadrement de thèses :

- 2009-2012 : Anne-Laure Bieber, Dépôt électrolytique et électroraffinage du silicium en milieux de fluorures fondus, 15%
- 2010-2013 : Magaly Oudot, Mécanisme de formation, dégradation et régénération de couches d'oxyde à la surface d'une anode métallique en bain cryolithique, 15%
- 2010-2014 : Stanislas Bolmont, Etude de la réduction électrochimique des oxydes de métaux d'intérêt nucléaire en milieux de chlorures fondus, 40%
- 2011-2014 : Mickaël Kergoat, Evaluation de la fluoroacidité en milieux de sels fondus, 20%

- 2014-2017 : Damien Boloré, Création et nucléation de bulles dans du verre fondu issu de calcin, 20%
- 2019-2022 : Shérif Abed, Dosage des nitrates dans l'eau de mer, 15%

Codirection de thèses :

- 2014-2017 : Laure Diaz, Dépôts de terres rares en milieu de sels fondus, 50%
- 2014-2017 : Pauline Meyer, Etude et comportement de matériaux d'anode pour l'électrolyse de l'aluminium, 60%
- 2015-2018 : Delphine Quaranta, Etude de voies potentielles pour le recyclage du zirconium des gaines en Zircalloy des combustibles usés, 50%
- 2016- : Sylvain Gérant, thèse non soutenue, Comportement de U et Pu en sels fondus, 30%
- 2017-2020 : Julien Claquesin, Propriétés des lanthanides et actinides en sels fondus à base CaF_2 : application au traitement des résidus, 50%
- 2018-2021 : Christophe Remazeilles, Optimisation du procédé de production de néodyme métal, 50%
- 2019-2022 : Julien Pertuiset, Etude de matériaux d'anode inerte : application à la conversion d'oxyde métallique en métal par électrolyse en milieu chlorures fondus, 50%
- 2020-2023 : Maarten Maes, Potentialité d'utilisation du sol lunaire (régolithe) pour la production d'oxygène et de métaux dans le contexte de l'ISRU, 80%

Encadrement de post-doctorats :

- 2012-2013 : Maria de la Concepcion Caravaca Moreno, Dépollution des bains cryolithiques par réduction électrochimique, 30%, 12 mois
- 2013-2014 : Maria de la Concepcion Caravaca Moreno, Développement d'une chaîne d'imagerie RX, 100%, 12 mois
- 2014-2015 : Raluca Ciomag, Obtention de Nd métallique à partir de son oxyde par réduction directe/indirecte, 70%, 12 mois

Publication n°17

- 2015-2016 : Raluca Ciomag, Obtention de lanthanides métalliques dans des bains $\text{LiF-LnF}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$, 30%, 12 mois
- 2015-2016 : Mickael Kergoat, Production de lanthanides métalliques par voie oxydes solubles, 50%, 12 mois
- 2016-2017 : Amandine Calmet, Obtention de lanthanides métalliques dans des bains $\text{LiF-LnF}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$, 30%, 18 mois

VI. AUTRES

- 2011-2021 : Personnel Compétent en Radioprotection, sources scellées-générateurs de rayons X et sources non scellées
- 2012- : responsable du pool de TP Thermodynamique et Procédés (900 étudiants/an)
- 2013-2017 : Work Package leader du programme SACSESS (Safety of Actinide Separation Processes) : WP 2.3 sur la conversion oxyde-métal, sur l'électroraffinage et l'extraction liquide-liquide
- 2016- : responsable L3 Chimie, parcours Procédés Physico-Chimiques
- 2019-2021 : Porteur projet et animateur du RTRA-STAE (Réseau Thématique de Recherche Avancée en Sciences et Technologies en Aéronautique et Espace) sur le thème du régolite : « Régolite : vers des procédés autonomes de fabrication additive et de production d'O₂ et de métal sur la Lune », en collaboration avec Institut Clément Ader ICA (IMT Mines Albi-Carmaux, SUPAERO), Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie IRAP et Laboratoire de Génie Chimique LGC
- 2019- : responsable du développement des enseignements du génie des procédés dans la nouvelle accréditation de la licence de chimie (LFLEX)