

Objet: **Conseil Scientifique de l'IN2P3 (27-28 octobre 2016)**

**Chimie des sels fondus et traitement
du combustible nucléaire en sels fondus**

Auteurs: Sylvie DELPECH (IPNO), Céline CANNES (IPNO)
Clotilde GAILLARD (IPNL)
Marie BOLTOEVA (IPHC)

Chimie des sels fondus et traitement du combustible nucléaire en sels fondus

Contributeurs :

Sylvie Delpéch (IPNO), Céline Cannes (IPNO), Clotilde Gaillard (IPNL), Maria Boltoeva (IPHC)

Résumé

Les sels fondus présentent des propriétés spécifiques qui permettent de réaliser des réactions ne pouvant pas être obtenues en milieux aqueux. Il s'agit de solvants ioniques qui possèdent certaines propriétés remarquables : non inflammables, non volatils, stables à l'air et à l'eau. On distinguera dans ce rapport deux types de solvants : les sels fondus haute température et les sels fondus basses températures appelés liquides ioniques (LIs) et dont la température de fusion est inférieure à 100°C.

1- L'une des applications des sels fondus haute température, qui fait l'objet de la première partie du rapport, est leur utilisation en tant que combustible nucléaire. En effet, dans le cadre du forum génération IV, l'un des concepts retenus est le réacteur à sels fondus. Depuis 2004, le CNRS développe un concept de réacteur à sels fondus à spectre rapide, le MSFR (Molten Salt Fast Reactor), dont la particularité est d'utiliser un combustible nucléaire liquide composé d'un mélange de sels $\text{LiF-ThF}_4\text{-UF}_4$. Les études réalisées sur ce concept pour la partie « chimie » portent essentiellement sur les propriétés du sel fondu, le traitement du combustible usé, en particulier sur une étape d'extraction réductrice et le contrôle du potentiel redox du sel fondu dont le rôle sur la corrosion des matériaux de structure a été largement démontré. Dans le cadre du projet européen SAMOFAR dédié au concept MSFR, notre objectif est d'établir un inventaire des radionucléides en tout point de l'installation. Cet objectif pourra être atteint grâce aux avancées réalisées ces dernières années en termes d'acquisition de données fondamentales liées à la chimie du sel LiF-ThF_4 . En effet, deux paramètres essentiels pour atteindre cet objectif ont été déterminés récemment : le coefficient d'activité de ThF_4 dans LiF-ThF_4 (obtenu par des études de spéciation) et l'activité des ions fluorures dans le sel combustible fondu (déterminé par des mesures potentiométriques). Par ailleurs, les propriétés redox et fluoroacido-basiques des deux composés solubles de l'uranium UF_3 et UF_4 ont été étudiées dans le sel LiF-ThF_4 . Ces données sont nécessaires pour contrôler le potentiel redox du sel combustible et limiter la corrosion des matériaux de structure. La nécessité de mesurer le potentiel redox du sel fondu a conduit au développement d'une électrode de référence dynamique, aucune électrode de référence n'étant disponible dans les sels fluorures fondus. Enfin, pour la partie « traitement du sel combustible » et en particulier pour réaliser des essais d'extraction réductrice, nous avons développé une méthode de préparation d'alliages purs Bi-Li de composition contrôlée en Li. Les premiers essais d'extraction réductrice par contact entre les phases $\text{LiF-ThF}_4\text{-UF}_4\text{-NdF}_3/\text{Bi-Li}$ montrent que l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint probablement à cause de la formation à l'interface entre les deux phases d'un composé intermétallique BiTh_x qui bloque le transfert.

2- La seconde partie du rapport est consacrée à d'autres applications nucléaires des sels fondus haute température, notamment la production électrolytique directe de UF_6 par oxydation d'un sel fluorure fondu contenant de l'uranium (VI) solubilisé, le traitement pyrochimique de cibles de transmutation de type $\text{An}_x\text{Ln}_y\text{Mo}$ en milieu chlorure fondu et la mise en œuvre de sels hydroxydes fondus pour dissoudre et conditionner selon un protocole unique les « fines » de Mg-Zr issues des gaines de combustible des réacteurs UNGG.

3- La dernière partie du rapport concerne le traitement du combustible nucléaire par l'utilisation de liquides ioniques (LIs) à température ambiante. Leurs propriétés physico-chimiques sont ajustables par le choix de l'anion et du cation les composant. Pour ces raisons, l'IPHC, l'IPNL et l'IPNO étudient les capacités de ces LI pour la séparation d'ions métalliques d'intérêt dans le nucléaire (actinides, lanthanides, produits de fission). Plusieurs axes de recherche sont menés. Le premier concerne l'étude de la chimie des ions métalliques dans les LIs. Nous avons ainsi caractérisé les phénomènes de solvatation et de complexation d'actinides et de lanthanides par couplage de techniques spectroscopiques et électrochimiques. Le deuxième axe de recherche concerne l'utilisation des LI pour l'extraction liquide-liquide des métaux lourds type lanthanides (III), actinides (U(VI), An(III)). En couplant des dosages chimiques et l'identification des complexes extraits par EXAFS, nous pouvons modéliser les mécanismes menant à la séparation de l'ion. Enfin, nous étudions aussi l'effet de la radiolyse alpha du LI sur l'efficacité d'extraction. Les propriétés redox de complexes d'uranium et de lanthanides ont également été étudiées en fonction du ligand et de la teneur en eau. Des dépôts ont été obtenus pour l'uranium, le lanthane, le samarium et l'euporium dans des LIs basés sur l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$.

Projet 1 : Le projet MSFR (Molten Salt Fast Reactor)

1- Enjeux scientifiques

L'enjeu scientifique du projet MSFR est de proposer un concept de réacteur de génération IV surgénérateur et brûleur d'actinides basé sur un combustible liquide de composition optimale pour répondre aux contraintes neutroniques, thermohydrauliques et chimiques. Les spécificités de ce concept sont d'utiliser le cycle $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$, de fonctionner sans réserve de réactivité, d'avoir des coefficients de réactivité très négatifs et de proposer un traitement du combustible intégré. Par rapport aux concepts antérieurs à base de sels fluorures dont le mélange contenait systématiquement le sel BeF_2 , le MSFR est basé sur la mise en œuvre d'un combustible de composition $\text{LiF-ThF}_4\text{-UF}_4/\text{UF}_3$ (77.5-18.5-4 mol%), ce qui modifie ses propriétés physico-chimiques. Il présente notamment un point de fusion plus élevé (550°C), une densité plus grande et ses propriétés redox et fluoroacides sont différentes et doivent être étudiées.

Ce projet est multidisciplinaire et l'enjeu pour la radiochimie est (i) d'apporter les connaissances nécessaires sur le comportement chimique du sel fondu choisi et la solvatation des éléments dans ce milieu, (ii) de proposer un traitement du sel combustible et de valider expérimentalement certaines étapes élémentaires (iii) de montrer qu'il est possible de contrôler le potentiel redox du sel fondu pour limiter la corrosion des matériaux de structure.

2- Etat de l'art

Le concept de « réacteur à sels fondus (RSF) » ou « Molten Salt Reactor (MSR) » a été sélectionné parmi les concepts de Génération IV en 2001 sur la base de nombreuses études réalisées (i) aux USA par le Laboratoire National d'Oakridge (ORNL) de 1950 à 1970 (avec la réalisation du prototype « Molten Salt Reactor Experiment, MSRE) puis (ii) par le CEA et EDF dans les années 1970-1990. Le retour d'expérience de l'ORNL, du CEA et d'EDF largement documenté et reporté sous forme de rapports périodiques bien détaillés pour la plupart a permis de démarrer ces études bien que la nature du sel fondu soit différente, l'ensemble des expérimentations précédentes ayant été réalisées dans un sel fondu contenant BeF_2 .

D'autres pays se sont intéressés au concept de réacteur MSR depuis les années 1990 et cet intérêt s'est encore accru après le forum Génération IV : la Russie avec le concept MOSART (concept de MSR brûleur d'actinides) et le Japon avec le concept FUJI (basé sur le concept américain MSRE). Cependant, les avancées les plus significatives sont observées en Chine. En 2011, la Chine a créé un programme d'étude du réacteur sels fondus au SINAP (Shanghai Institute of Applied Physics) avec 700 chercheurs et un investissement de 400 millions de dollars. Leur principal collaborateur est les Etats Unis et en particulier l'ORNL. Le programme est ambitieux. Le SINAP prévoit la construction pour 2017 d'un premier réacteur de type « pebble-bed » dans lequel le combustible est solide (boulets) et le caloporteur constitué d'un sel fondu (FLiNaK). Un prototype de réacteur de concept MSR avec combustible liquide thorié est prévu pour 2020, réacteur à spectre thermique calqué sur le prototype américain des années 70, le MSRE (mais au thorium). Ils espèrent une commercialisation en 2030. La Chine est probablement le pays le plus avancé sur cette thématique notamment en développement expérimental. Ils ont réalisé une boucle en sel nitrate, puis en sel fluorure, conçu des installations pour la purification des sels, travaillent sur la gestion du tritium, la fabrication des alliages base nickel et du graphite de qualité nucléaire, le traitement pyrochimique (étapes de fluoration, de distillation, d'électrodépôt) et sur la corrosion des matériaux en milieux fluorure. Depuis plusieurs années, ils sont invités aux réunions du steering committee de GENIV sur le MSFR dont le CNRS est un membre permanent. A noter que les travaux de ce comité ont conduit à la publication d'un article donnant une description détaillée du concept MSFR¹.

¹ J. Serp, O. Benes, S. Delpech, V. Ghetta, D. Heuer, D.E. Holcomb, V. Ignatiev, J.L. Kloosterman, L. Luzzi, E. Merle-Lucotte, J. Uhler, R. Yoshioka, Progress of Nuclear Energy, 77 (2014) 308

La spécificité des études réalisées par le CNRS et dans le projet SAMOFAR est de garder l'objectif d'un réacteur à spectre rapide et surgénérateur dont la principale caractéristique est la composition du sel combustible, exempt de BeF₂. Ce réacteur permet d'optimiser l'utilisation de la matière fissile et de réduire la radio-toxicité des déchets nucléaires.

3- Genèse et calendrier

Au début des années 2000, avec le forum Génération IV, de nouveaux concepts sont apparus. L'un des plus aboutis, actuellement, est celui développé par le CNRS, le MSFR (Molten Salt Fast Reactor) qui a la particularité de fonctionner en spectre rapide lui conférant les propriétés de surgénérateur et brûleur d'actinides. La composition du combustible est un mélange LiF-ThF₄-UF₄/UF₃ (77-19-4 mol%) et la température de fonctionnement est comprise entre 650 et 850°C. Ce concept a été particulièrement développé dans le cadre du projet européen EVOL (dont le CNRS était coordinateur) et avec le soutien du CNRS via le programme national PACEN. C'est dans le cadre de ce programme qu'un laboratoire dédié à l'étude expérimentale du sel combustible a été installé à l'IPN d'Orsay dans le bâtiment 107 dépendant du groupe Radiochimie. Les études sur le sel combustible fondu ont démarré en 2007 avec un post-doctorant puis se sont poursuivies avec 2 thèses consécutives financées par une bourse CIFRE et la société RHODIA (puis SOLVAY). En 2014, nous avons pu obtenir un troisième financement de thèse au travers d'une collaboration avec l'université de Caracas et les associations Campus-France et Fundayacucho. Depuis 2012, nous recevons également un soutien financier du programme NEEDS-Systèmes. Enfin, en 2015 a démarré le programme européen SAMOFAR (H2020) également consacré au concept MSFR et d'une durée de 4 ans. La Figure 1 présente le calendrier du projet à l'IPNO depuis 2004.

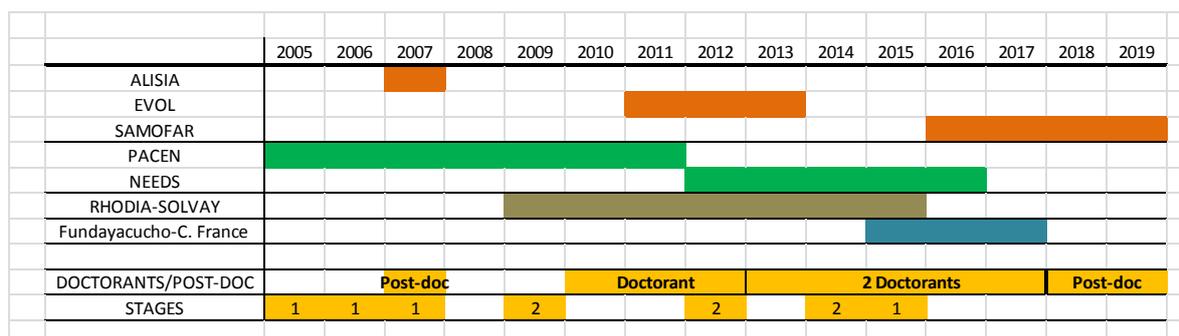


Figure 1 : Soutiens européens et nationaux et financements de doctorants et post-doctorants pour le projet MSFR

Les travaux de recherche réalisés dans le cadre du réacteur à sels fondus ont contribué, depuis 2005, à 16 publications dans des journaux à comités de lecture (dont 3 chapitres de livre), 1 brevet, 8 proceedings, 8 livrables techniques européens (y compris la rédaction d'un livrable dédié aux concepts MSR pour le projet européen PATEROS), 36 communications dans des conférences internationales (hors meetings européens), 22 communications nationales dont 13 conférences invitées (internationales et nationales).

4- Projet et principaux résultats

Les objectifs des recherches menées à l'IPNO concernent la chimie du sel combustible, son traitement et la tenue des matériaux à la corrosion.

4.a- Le traitement du sel combustible

Le traitement du sel combustible est un point clé du concept car il permet de récupérer la matière fissile et de séparer les produits de fission des actinides. Un schéma de traitement a été élaboré entre

physiciens et chimistes afin de répondre aux contraintes de fonctionnement du réacteur². Ce schéma (Figure 2) est constitué de plusieurs étapes de séparation dont :

- une étape de fluoration qui consiste à injecter du fluor gazeux afin d'oxyder les éléments dissous à leur plus haut degré d'oxydation et permet de séparer les éléments devenant gazeux après oxydation,
- deux étapes d'extraction réductrice qui consistent à transférer les cations métalliques (les actinides, étape 2.A puis les lanthanides, étape 2.B) solubilisés dans le combustible liquide vers une nappe métallique de Bi liquide dans laquelle un élément réducteur (Li) est introduit, la sélectivité étant reliée à la teneur en Li.

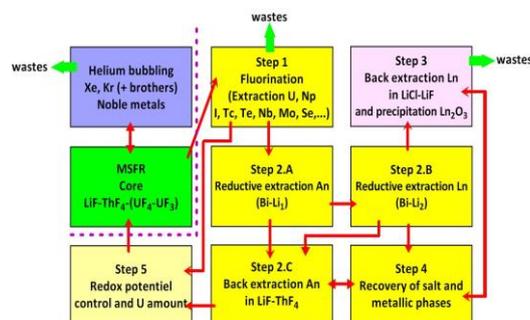


Figure 2 : Schéma de traitement du MSFR

L'efficacité d'extraction pour chaque élément à chaque étape dépend de ses propriétés redox et (fluoro)acido-basiques dans le sel combustible LiF-ThF₄. Dans le cadre du projet SAMOFAR, notre objectif est d'établir un inventaire des radionucléides en tout point de l'installation afin d'évaluer les besoins en radioprotection liés au retraitement.

Les éléments présents dans le sel combustible sont dans un état physique qui dépend des propriétés du sel fondu. La Figure 3 présente le domaine de potentiel du sel fondu pouvant être mesuré dans le cœur du réacteur et au cours des étapes de traitement. A titre d'exemple, les différentes formes de l'uranium sont présentées en dessous sur une échelle de potentiel. On observe que dans le cœur, l'uranium existe sous ses deux formes solubles UF₃ et UF₄, que sous fluor gazeux, l'uranium est oxydé en UF₆ gazeux et qu'au contact du métal liquide, l'uranium est réduit en U métal. Afin d'évaluer le comportement d'un élément M dans le sel fondu et au cours des étapes du traitement, il faut déterminer les domaines de stabilité de chaque forme de M en fonction du potentiel.

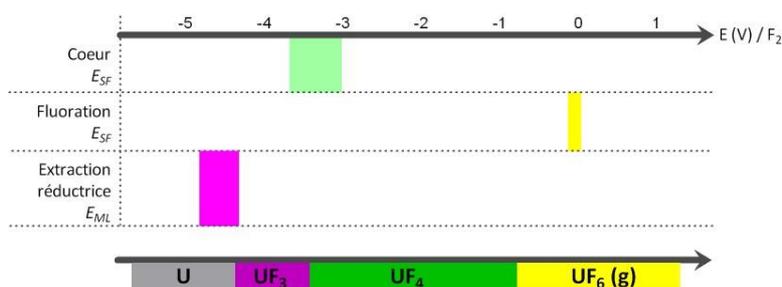


Figure 3 : Domaine de potentiel du sel fondu dans le cœur, pendant la fluoration et potentiel du métal liquide pendant l'étape d'extraction réductrice. En dessous : les différentes formes stables de l'uranium en fonction du potentiel.

² S. Delpech, E. Merle-Lucotte, D. Heuer, M. Allibert, V. Ghetta, C. Le-Brun, X. Doligez, G. Picard, J. of Fluorine Chem. 130 (2009) 11.

La limite de potentiel entre deux formes stables d'un élément M (M_{Ox} et M_{Red}) dépend du potentiel standard du couple redox et de la solvatation de M_{Ox} et M_{Red} par le milieu. La Figure 4 montre l'effet de la solvatation sur le potentiel que l'on quantifie en mesurant les coefficients d'activité $\gamma(M)$.

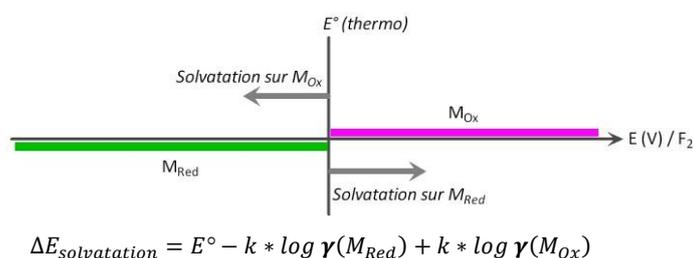


Figure 4 : Effet de la solvatation sur le potentiel d'un système redox

La connaissance de ces données (coefficients d'activité et potentiel redox standard) est nécessaire pour quantifier à chaque étape du traitement, la proportion de l'élément qui est transférée d'une phase à l'autre (phase saline/phase gazeuse pour la fluoration, phase saline/phase métallique pour l'extraction réductrice). Ces « fonctions de transfert » sont ensuite intégrées dans un code de calcul qui suit chaque élément en tout point de l'installation, en tenant compte de sa teneur isotopique et de sa décroissance radioactive. C'est ainsi que l'on atteint l'inventaire en radionucléides en tout point de l'installation et que l'on définit les mesures à prendre en termes de radioprotection.

L'acquisition de ces données fondamentales repose sur la mesure expérimentale des potentiels redox et leur comparaison avec les grandeurs thermodynamiques calculées dans le référentiel du couple redox $F_2(1atm)/F^-(a=1)$. Or, (i) le système redox du fluor n'est pas mesurable expérimentalement et (ii) l'activité des ions fluorures dans le sel fondu $LiF-ThF_4$ est différente de 1. De manière indirecte, après une première étape de détermination du coefficient d'activité de ThF_4^3 , nous avons pu atteindre, par des mesures potentiométriques, l'activité des ions fluorures dans le sel combustible à $650^\circ C^4$.

A partir de 2017 : Les données fondamentales acquises récemment permettront d'atteindre les coefficients d'activité des éléments M dont le potentiel redox est mesurable expérimentalement (c'est-à-dire, compris dans le domaine d'électroactivité du sel $LiF-ThF_4$). Nous pourrions alors quantifier la réactivité de chaque élément M au cours des différentes étapes de traitement et établir l'inventaire des radionucléides en tout point de l'installation.

L'une des étapes importantes du procédé de traitement est l'extraction réductrice. Des travaux de recherche préliminaires sur la préparation des alliages métalliques Bi-Li liquides de compositions contrôlées (basée sur l'utilisation du mélange de sels $LiF-LiCl$) ont été réalisés⁵ ainsi que sur la mise au point d'un protocole d'analyse du sel fondu et de la nappe métallique avant et après contact. Par ailleurs, un modèle thermodynamique a été proposé⁶ qui permet de définir les conditions optimales d'extraction : teneur de Li dans la phase Bi et rapport de volumes des phases. Des premiers essais d'extraction réductrice ont été réalisés avec $Nd(III)$ et $U(IV)$ (qui simule les actinides) dans des conditions définies afin de valider le procédé. Cette étape de validation nécessite la mise au point d'un dispositif expérimental à $650^\circ C$ qui combine la mise en œuvre de sels fondus et de métaux liquides, les deux phases contenant des éléments dont l'activité nécessite une boîte à gants dépressurisée dans laquelle est introduit un four. Les premiers résultats montrent que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint et que le transfert des éléments d'une phase à l'autre est limité

³ S. Delpech, D. Rodrigues, S. Jaskierowicz, *Electrochimica Acta*, 144 (2014) 383

⁴ Thèse D. Rodrigues, U. Paris Sud, 2015

⁵ S. Jaskierowicz, C. Slim, G. Picard, S. Delpech, *Proceeding of the ACSEPT workshop*, Lisbonne, Portugal (2010)

⁶ S. Delpech, *Pure Applied Chemistry*, 85 (2013) 71-87

par une réaction interfaciale correspondant probablement à la formation d'un composé intermétallique BiTh_x qui bloque le transfert⁷ et diminue le rendement d'extraction. La formation de cette phase a été observée systématiquement en présence de ThF₄.

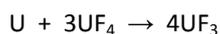
A partir de 2017 : Un dispositif sera développé pour tenter d'accélérer le transfert en perturbant l'interface entre les deux phases par agitation mécanique. Par ailleurs, nous avons montré une extraction plus importante en imposant un courant cathodique à la nappe métallique de Bi. On « force » ainsi la réduction des cations métalliques et leur solubilisation dans la nappe de métal liquide. Il sera donc peut-être judicieux de modifier le schéma de traitement en remplaçant les étapes d'extraction réductrice par des étapes d'électrolyse qui seraient plus efficaces et ne modifieraient pas la sélectivité attendue. Néanmoins, cela suppose de nouveaux travaux de recherche afin de gérer la réaction électrochimique qui se produit à l'anode et qui peut générer des produits d'oxydation solubles dans le sel fondu et y amener une pollution.

4.b- La corrosion des matériaux de structure

Un autre point important pour ce concept est la tenue des matériaux de structure à l'irradiation, à la température et à la corrosion. Nous nous sommes intéressés à l'IPN à l'aspect corrosion⁸. Avant de réaliser des tests de corrosion, il est indispensable de fixer les conditions expérimentales, à savoir (i) parfaitement contrôler la composition du sel combustible fondu et (ii) être capable de mesurer son éventuelle évolution au cours du temps. Le retour d'expérience de l'ORNL montre que la corrosion est croissante avec le rapport de concentrations [UF₄]/[UF₃], lequel fixe le potentiel redox du sel selon la relation de Nernst suivante :

$$E = E^{\circ}_{UF_4/UF_3} + \frac{2.3RT}{F} \log \frac{[UF_4]}{[UF_3]}$$

La mesure et le contrôle de ce rapport de concentration, via la mesure du potentiel redox du sel, est le paramètre clé pour limiter la corrosion des matériaux dans le cœur du réacteur. C'est pourquoi, nous avons réalisé des études électrochimiques du comportement des fluorures UF₃ et UF₄ dans le mélange LiF-ThF₄ afin d'acquérir des données fondamentales, notamment les coefficients d'activité des deux fluorures d'uranium ainsi que leur solubilité (données accessibles depuis que l'activité des ions fluorures dans le sel LiF-ThF₄ est connue). Pour ces études, des sels purs de LiF-ThF₄-UF₃ et LiF-ThF₄-UF₄ puis des mélanges ont été préparés et étudiés. Lorsque le potentiel redox du sel fondu devient trop important, le moyen envisagé pour diminuer le rapport [UF₄]/[UF₃] est d'ajouter de l'uranium métal afin de réaliser la réaction chimique suivante :



Nous avons validé ce protocole expérimentalement dans le sel LiF-ThF₄-UF₄ et montré que cette réaction est rapide et quantitative par suivi du potentiel redox du sel mesuré sur une électrode inerte et par suivi de la formation du composé UF₃⁹ par électrochimie.

Dans les milieux fluorures fondus, ne disposant pas d'électrode de référence, une électrode de référence dynamique a été développée qui permet de générer un système redox de référence interne de courte durée de vie¹⁰. Il s'agit d'électro-déposer, en appliquant pendant quelques secondes un courant cathodique de forte intensité, une fine couche de thorium métallique sur une électrode inerte. Ainsi, le système redox ThF₄/Th créé peut être utilisé comme électrode de référence pour suivre l'évolution du potentiel du sel fondu.

A partir de 2017 : Des tests de corrosion sont programmés dans le cadre du projet SAMOFAR. Ils seront réalisés sur des alliages base nickel (selon les recommandations du projet EVOL pour le MSFR) dans des conditions

⁷ D. Rodrigues, G. Duran, S. Delpech, , Nukleonika, 60 (2015) 907

⁸ S. Delpech, C. Cabet, C. Slim, G. Picard, Materials Today, 13 (2010) 36

⁹ G. Duran-Klie, D. Rodrigues, S. Delpech, Atalante 2016, juin 2016, Montpellier, France

¹⁰ G. Durán-Klie, D. Rodrigues, S. Delpech, Electrochimica Acta, 195 (2016) 19-26

environnementales parfaitement contrôlées et avec un suivi au cours du temps afin d'évaluer la corrosion des matériaux en fonction de la composition du sel fondu. La résistance à la corrosion du matériau SiC envisagé dans la structure de certaines parties du cœur du MSFR sera également étudiée en fonction de la composition du sel fondu. Les matériaux base nickel ne peuvent être envisagés pour les étapes d'extraction réductrice car le nickel est solubilisé par le bismuth liquide. Le métal de structure préconisé est le molybdène. Des études expérimentales d'interactions Bi liquide/Mo et sel fondu/Mo seront également menées afin d'évaluer la possibilité d'utiliser ce matériau dans les installations de traitement du combustible.

5- Ressources et moyens

Année	Source	Montant (k€) (hors salaire)	Personnel non permanent	Personnel permanent
2004 - 2014	PACEN NEEDS RHODIA - SOLVAY EVOL	315 44.3 108 140 (60 reçus)	F. Charpentier (stage Maitrise) S. Cayrols (stage IUT) A. Baton (Stage BTS) S. Jaskierowicz (CDD) M. Backstrom (Stage Ingénieur) D. Rodrigues (Stage Master) P. Basalaeva (stage Master 1) D. Trang HOANG (Master 2) J. Da Silva (Stage Master 1) M. Salanne (post-doc) S. Jaskierowicz (Doc.) D. Rodrigues (Doc.)	S. Delpech (CR1) (ETP 0.4)
2015	NEEDS SOLVAY SAMOFAR Campus-France Fundayacucho	20 18 10	D. Rodrigues (Doc.) G. Duran (Doc.) C. Petiet (Stage L3)	
2016	NEEDS SAMOFAR Campus-France Fundayacucho	8 30	G. Duran (Doc.)	
2017	SAMOFAR	30	G. Duran (Doc.)	
2018	SAMOFAR	30	G. Duran (post-doc)	
2019	SAMOFAR	15	G. Duran (post-doc)	

Ce tableau ne mentionne pas le soutien de base récurrent de l'IN2P3 d'environ 1.5 k€/(permanent+doctorant)/an

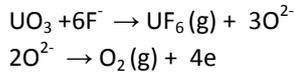
Projet 2 : Les autres applications nucléaires des sels fondus

Les sels fondus présentent également un intérêt pour d'autres applications dans le domaine de l'énergie nucléaire. Depuis plusieurs années, ces études sont menées sur divers sujets qui mettent en œuvre des sels fondus de nature et compositions différentes. Ces thématiques de recherche, leur contexte et leurs moyens de financement sont succinctement décrites dans ce rapport.

1- Préparation de UF₆ par électrolyse directe de UO₃ en sel fondu

Actuellement, le combustible nucléaire est essentiellement composé de UO₂ enrichi à 4% en ²³⁵U. L'enrichissement de l'uranium naturel est réalisé par AREVA selon un procédé multi-étapes qui passe par la fabrication de UF₄ lequel, après fluoration par F₂ gazeux, produit UF₆. C'est sous la forme d'UF₆ gazeux que l'étape d'enrichissement est réalisée. Le fluor utilisé dans le procédé est produit par électrolyse d'un sel fondu constitué d'un mélange 2HF-KF à 95°C. Afin de simplifier le procédé, il a été suggéré d'étudier la fabrication

directe de UF₆ par électrolyse d'un oxyde d'uranium solubilisé dans un fluorure fondu constitué du mélange LiF-NaF-KF (FLiNaK) à 500°C. Le projet de recherche a démarré en 2006 et nous avons montré la dissolution rapide de UO₃ dans le sel et l'obtention de UF₆ par électrolyse. Dans ce cas, l'uranium étant déjà au degré d'oxydation (VI), la formation de UF₆ est la conséquence d'une réaction oxoacido-basique à l'anode. En effet, les ions O²⁻ oxydés à l'anode modifient le pO²⁻ local et entraîne la formation de UF₆ selon le schéma réactionnel suivant:



L'obtention de UF₆ a été vérifiée qualitativement par analyse des gaz en sortie de réacteur. Les gaz sont dissous dans une solution d'acide oxalique qui est ensuite analysée par spectrométrie UV-Visible et comparé à un spectre de référence. Cependant, il n'a pas été possible d'évaluer le rendement d'électrolyse car nous ne disposons pas d'appareil permettant de mesurer la composition gazeuse en sortie de cellule d'électrolyse. L'autre point délicat de l'installation était la nécessité de travailler dans un réacteur en pyrex, donc mécaniquement fragile. En effet, dans un réacteur métallique ou en carbone vitreux, des réactions redox peuvent être observées entre l'uranium au degré (VI) et les matériaux constituant le réacteur.

A partir de 2017 : Les résultats de cette étude, qui ont fait l'objet de 5 rapports techniques, pourront être publiés, le délai de confidentialité arrivant à terme en 2017.

Période du projet : 2006 - 2017

Financement du projet : AREVA et CNRS dans le cadre d'une thèse BDI de 2007 à 2010

Montant : 78 k€ hors salaire

Personnels IN2P3 impliqués : S. Delpech (CR1, ETP 0.2), N. Bear (Doctorant)

2- Le traitement des cibles de transmutation par pyrochimie (projet SACSESS)

Dans le projet européen SACSESS, la pyrochimie est une option considérée dans le cadre du traitement des cibles de transmutation de type An_xO_y-MgO ou An_xO_yMo. Nous avons été sollicités pour étudier la chimie du molybdène dans les sels LiCl-KCl et LiCl-KCl-Li₂O (1 mol%) envisagés pour le traitement des cibles An_xO_yMo et évaluer la faisabilité d'un traitement pyrochimique de ce type de cibles.

Le principe du traitement des cibles irradiées est basé sur une première étape d'électroréduction dans LiCl-KCl-Li₂O afin de réduire les oxydes d'actinides (qui n'auront pas été transmutés) et de lanthanides (qui sont obtenus après transmutation) en métal, les ions oxyde étant oxydés en oxygène à l'anode. On obtient alors une cible métallique constituée de AnLnMo. La seconde étape consiste à dissoudre électrochimiquement cette cible métallique dans un sel fondu afin de séparer les actinides et les lanthanides et éventuellement récupérer le molybdène. Cette étape peut être réalisée dans LiCl-KCl contenant ou non Li₂O. Le molybdène étant le constituant majoritaire de la matrice, son comportement électrochimique dans les sels fondus LiCl-KCl et LiCl-KCl-Li₂O a été étudié dans le cadre de ce projet.

La Figure 5 résume les résultats obtenus sur le comportement électrochimique de Mo dans les deux sels fondus.

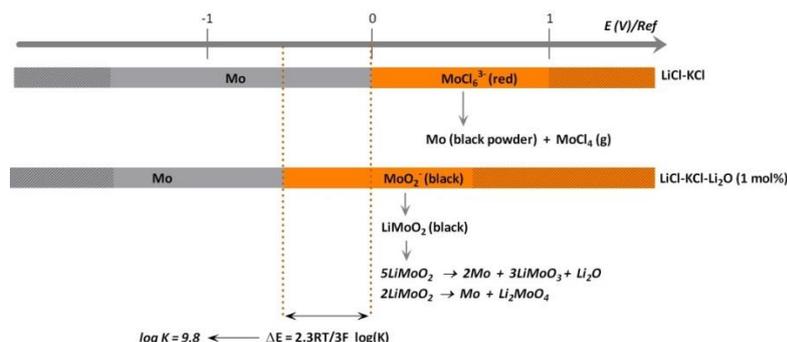


Figure 5 : Résumé du comportement électrochimique du molybdène dans LiCl-KCl avec et sans Li₂O

Nous avons montré que le molybdène métallique est oxydé en milieu chlorure fondu en Mo(III) que le milieu contienne ou non des ions oxyde. Néanmoins, dans le cas du chlorure pur, Mo(III) n'est pas stable et se dismute en Mo métal et MoCl₄ gazeux. Le molybdène métal est séparé du sel fondu qui ne contient plus alors que les actinides et lanthanides solubilisés qui peuvent être traités selon des procédés déjà connus. Dans le cas d'un sel chlorure contenant des oxydes (cas du sel proposé pour réaliser la première étape d'électroréduction), l'oxydation anodique de Mo métal conduit à l'obtention de plusieurs degrés d'oxydation stables du molybdène qui ont été identifiés par diffraction des rayons X et par mesure du nombre d'électrons échangés.

A partir de 2017 : Nous avons identifié des études complémentaires nécessaires pour évaluer la solubilité des formes oxydées du molybdène et estimer leur impact sur les étapes ultérieures de traitement pyrochimique des actinides et lanthanides. Par ailleurs, des études par spectrométrie UV-visible in situ à haute température sont en cours à l'université de Manchester afin d'identifier la présence ou non de Mo(III) soluble dans les chlorures fondus avec et sans ions oxyde. Ces travaux ont été initiés avant la fin du projet SACSESS et seront finalisés en 2017.

Période du projet : 2013 - 2016

Financement du projet : Europe, projet SACSESS (FP7)

Montant : 37.3 k€

Production scientifique : Ce travail a fait l'objet de plusieurs présentations en meeting européen, de rapports intermédiaires et d'un livrable.

Personnels IN2P3 impliqués : S. Delpech (CR1, ETP 0.2), N. Barré (IR1, ETP 0.1), A. Satour (Stage IUT, 2014)

3- Les hydroxydes fondus pour le traitement des déchets Mg-Zr

Ce travail est réalisé dans le cadre d'une thèse qui a démarré en novembre 2015 en collaboration avec le CEA. L'objectif est d'étudier la possibilité de reprise et de conditionnement des déchets magnésiens pulvérulents (il s'agit ici de poudres (« fines ») de Mg-Zr métallique (2 à 3 m³) qui se trouvent dans le fond des fosses dans lesquelles sont entreposées les gaines de combustible des réacteurs UNGG constituées d'alliage Mg-Zr) selon un procédé de dissolution/conditionnement en milieu hydroxydes fondus.

Le conditionnement des déchets nucléaires de faible et moyenne activité peut être réalisé par confinement dans des matrices cimentaires ou des matrices de type géopolymère. Les géopolymères sont préparés par mélange de métakaolin avec une solution d'activation fortement basique. Dans ce domaine de pH (compris entre 12.5 et 14), le magnésium métallique massif est oxydé au contact de l'eau en hydroxyde de magnésium passivant qui recouvre et protège le métal et limite la production d'hydrogène généré par la réaction de corrosion. Lorsque le magnésium est sous forme de poudre pulvérulente, il est trop réactif pour être confiné directement dans le géopolymère et un traitement préalable doit être réalisé. Plusieurs méthodes de dissolution ont été étudiées : dissolutions nitrique, carbonique et sulfurique qui, dans tous les cas, produisent des effluents gazeux et liquides difficiles à gérer. L'idée est donc de réaliser une dissolution alcaline sans production d'effluent liquide, dans un milieu hydroxyde fondu constitué d'un mélange KOH-Mg(OH)₂ ou

KOH pur, milieu directement compatible avec le protocole de confinement. Le schéma réactionnel proposé est présenté Figure 6:

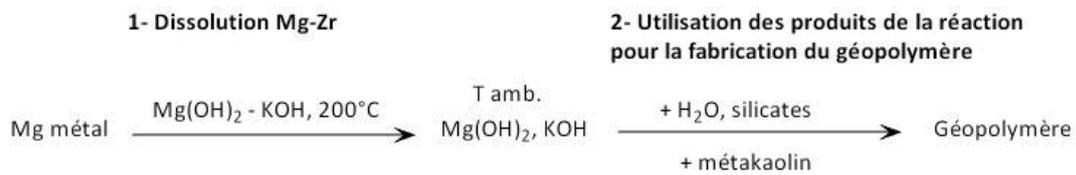
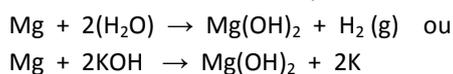


Figure 6 : Schéma réactionnel de dissolution/conditionnement des « fines » métalliques de Mg-Zr

Mg métal est solubilisé chimiquement dans le sel fondu à environ 200°C puis le sel est refroidi. Le sel cristallisé est solubilisé dans de l'eau afin de préparer la solution d'activation laquelle, mélangée au métakaolin formera le géopolymère. Le seul déchet généré dans ce procédé est l'hydrogène produit lors de l'étape de dissolution de Mg.

Le travail de thèse doit se dérouler en plusieurs étapes. La première concerne l'étude des propriétés chimiques du magnésium dans des hydroxydes fondus en fonction de l'acidité de l'hydroxyde fondu (l'acidité est définie ici par la teneur en eau : $\text{pH}_2\text{O} = -\log [\text{H}_2\text{O}]$). En effet, selon la teneur en H_2O contenue dans l'hydroxyde fondu, la dissolution de Mg s'accompagne soit de la production de H_2 gazeux, soit de la production de K métal selon les réactions chimiques suivantes :



Cette seconde réaction ne peut être observée que lorsque la teneur en H_2O dans KOH fondu est inférieure à une valeur limite qu'il conviendra de déterminer. Pour empêcher la formation d'un alcalin métallique, il est nécessaire de suivre et maintenir constante la teneur en H_2O (au-dessus de la valeur limite) pendant l'étape de dissolution. On envisage de le faire par le contrôle de l'atmosphère gazeuse via un mélange Ar- H_2O .

Une partie du travail de thèse portera sur l'établissement du diagramme de phase Mg(OH)_2 -KOH et du diagramme de stabilité potentiel- pH_2O pour Mg-Zr. Ces données ne sont pas disponibles dans la littérature, très peu d'études ayant été réalisées dans les milieux hydroxydes fondus. Lors de la dissolution de Mg, la composition du sel fondu est modifiée. Il est important de connaître la quantité maximale de Mg(OH)_2 pouvant être introduite dans KOH à une température donnée. La cinétique de dissolution de Mg sera également étudiée en fonction de la composition du milieu sel fondu. Des éléments tels que I, Cs, Sr et U sont présents dans les fines de Mg-Zr. Il conviendra donc également d'étudier leur comportement chimique en milieu hydroxyde fondu.

Idéalement, le conditionnement pourrait être réalisé à 200°C ce qui supprimerait les étapes de cristallisation et dissolution aqueuse de l'hydroxyde. C'est pourquoi des essais de dissolution directe du métakaolin dans les hydroxydes fondus seront réalisés car aucune donnée n'est disponible dans la littérature.

La première année a été consacrée aux études électrochimiques préliminaires du comportement de Mg dans NaOH-KOH et à l'établissement du diagramme de phase Mg(OH)_2 -KOH qui a fait l'objet d'une présentation poster en conférence internationale en 2016.

Période du projet : 2016 - 2019

Financement du projet : Contrat CEA

Montant : 50 k€ hors salaire

Production scientifique : 1 présentation en congrès international (2016)

Personnels IN2P3 impliqués : S. Delpech (CR1, ETP 0.2), C. Laurain (Doctorant)

Analyse SWOT : projets 1 et 2 sels fondus haute température

<p>FORCES</p> <p>Compétences en électrochimie et chimie analytique</p> <p>Compétences en milieux haute température</p> <p>Reconnaissance et visibilité nationale et internationale (Forum Gen IV, programmes européens)</p> <p>Forte transversalité avec les autres laboratoires IN2P3 impliqués dans le projet MSFR</p> <p>Soutien des industriels sur des applications en marge du réacteur à sels fondus</p> <p>Installations existantes pour mener la R&D associée aux projets</p> <p>Matériels acquis</p> <p>Possibilité de travailler des volumes de sels thoriés suffisants et représentatifs</p> <p>Possibilité d'étudier les actinides en milieux sels fondus</p>	<p>FAIBLESSES</p> <p>Manque de renouvellement des chercheurs dans la thématique</p> <p>Difficulté à obtenir des financements ANR sur les thématiques nucléaires</p> <p>Difficulté à adapter les ressources humaines aux fluctuations des besoins</p> <p>Manque de crédits récurrents pour entretenir le matériel</p> <p>Stock de ThF₄ à compléter (fournisseur ?)</p> <p>Nécessité de mettre en place un protocole de préparation du ThF₄</p>
<p>OPPORTUNITES</p> <p>Contribution à l'étude de concepts Gen IV</p> <p>Contribution à l'acquisition de données fondamentales transposables à d'autres domaines</p> <p>Contribution au développement de méthodologies originales</p> <p>Valorisation des résultats obtenus par publications et communications</p> <p>Ouverture vers de nouveaux projets (cibles en milieux sels fondus à haute température ?)</p>	<p>MENACES</p> <p>Manque et perte de personnes compétentes</p> <p>Pas de pérennité du projet par manque d'embauche</p> <p>Vision à court terme liée au mode de financement (généralement annuel)</p> <p>Concurrence de pays plus avancés (Chine)</p> <p>Marché lointain : difficile d'identifier des industriels (dans le cas du MSFR)</p>

1. Enjeux scientifiques

Un des objectifs fixés par la loi sur la gestion des déchets radioactifs de juin 2006 est l'étude de solutions permettant de réduire la quantité et la nocivité des déchets radioactifs, pour une même quantité d'énergie produite, en les séparant et en les transmutant. Les voies de référence du programme sur la séparation poussée sont basées sur l'extraction liquide-liquide, soit en adaptant le procédé déjà utilisé industriellement pour le retraitement des combustibles, soit en développant de nouveaux procédés complémentaires d'extraction.

Le procédé de séparation chimique mis en œuvre actuellement pour le retraitement du combustible usé est le procédé PUREX (Pu and U Refining by Extraction)¹¹. Ce procédé est basé sur une extraction liquide-liquide (ELL) sélective de l'uranium et du plutonium dans une phase organique composée du tributyl phosphate (TBP) à 30% dans un diluant hydrocarbure (kérosène, *n*-dodécane, tétrapropylène hydrogéné...). Il est utilisé avec succès depuis plusieurs dizaines d'années, mais des difficultés techniques et des problèmes de sécurité ont également été rencontrés. Tout d'abord, la présence de rayonnements émis par les actinides et produits de fission est responsable de la formation d'une grande variété de molécules organiques résultant de la dégradation radiolytique du TBP. Ces produits de dégradation sont des complexants de cations métalliques, leur présence a pour conséquence de décroître les rendements d'extraction. De plus, les solvants utilisés dans le procédé PUREX sont des composés organiques volatils (COV) présentant non seulement des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement, mais encore des risques importants d'incendie et d'explosion.

Les liquides ioniques (LIs) sont considérés comme des solvants capables de remplacer les COV traditionnellement utilisés pour l'extraction en phase liquide des ions métalliques¹². Il s'agit d'une classe de solvants composés uniquement d'ions dissociés dont le point de fusion est inférieur à 100°C. Ils peuvent donc être comparés à des sels fondus basse température. Les LI présentent un intérêt croissant en radiochimie grâce à leurs grandes stabilités thermique, chimique et radiolytique¹³. Leurs caractéristiques (température de fusion, viscosité, miscibilité à l'eau ou à d'autres solvants etc..) sont ajustables par le choix du cation et de l'anion. En effet, les LIs sont constitués de cations organiques volumineux (dialkylimidazolium, dialkylpyrrolidinium, alkylpyridinium, tetraalkylammonium, tetraalkylphosphonium) et d'anions organiques ou inorganiques (chlorure, tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) et le nombre de combinaisons possibles ouvre un large éventail de propriétés physico-chimiques.

Dans ce contexte, l'utilisation des LIs pour l'extraction liquide-liquide sélective de métaux est envisagée de 3 façons différentes. Tout d'abord, le remplacement des solvants COV par des LIs est très étudié, montrant généralement une augmentation de l'efficacité d'extraction par rapport aux solvants conventionnels¹⁴. La flexibilité de la structure chimique de ces composés permet également la synthèse de LIs fonctionnalisés, dédiés à une application donnée et pouvant remplacer à la fois le solvant et la molécule extractante. Enfin, les LIs peuvent être avantageusement utilisés comme additifs (agent synergétique) pour augmenter les rendements d'extraction.

Par ailleurs, les LIs, connus notamment pour leur grand domaine d'électroactivité en réduction, peuvent être utilisés comme milieux de dépôt pour la séparation sélective des éléments f ou pour la fabrication de cibles radioactives. En effet, des travaux reportés dans la littérature ont déjà montré la possibilité de réaliser des dépôts de lanthanides ou d'uranium dans ces milieux^{15,16,17,18}.

¹¹ B. Boullis, J.-G. D. Lavergne, Clefs CEA, 2005-2006, 53, 19-25.

¹² K. Binnemans, Chem. Rev., (2007) 107, 2592-2614.

¹³ I.A. Shkrob, T.W. Marin, S.D. Chemerisov, J.F. Wishart, J Phys. Chem. B, (2011) 115, 3872-3888; I.A. Shkrob, T.W. Marin, S.D. Chemerisov, J.L. Hatcher, J.F. Wishart, J Phys. Chem. B, (2011) 115, 3889-3902; I. A. Shkrob, T.W. Marin, M.L. Dietz, J. Phys. Chem. B, (2011) 115, 3903-3911; I.A. Shkrob, T.W. Marin, S.D. Chemerisov, J.F. Wishart, J. Phys. Chem. B, (2011) 115, 10927-10942.

¹⁴ I. Billard, A. Ouadi, C. Gaillard, Anal. Bioanal. Chem., (2011) 400, 1555.

¹⁵ Kondo H., Matsumiya M., Tsunashima K., Kodama S., Electrochim. Acta 66 (2012) 313-319.

¹⁶ Gomez E., Cojocar P., Magagnin L., Valles E., J. Electroanal.Chem. 658 (2011) 18-24

Cependant, les LIs constituent une réelle classe de solvants différente des solvants moléculaires ou des sels fondus haute température. Ces milieux ont la particularité d'être ionique et constitués d'ions organiques. Ils peuvent ainsi interagir avec les solutés par différentes voies telles que des liaisons hydrogène, des effets électrostatiques ou des interactions π - π . La solvatation a un effet direct sur la réactivité chimique et les propriétés redox des solutés, tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique. Il est donc primordial de déterminer la spéciation des actinides et lanthanides dans ces nouveaux solvants, de déterminer les propriétés redox de ces éléments et de comprendre les mécanismes d'extraction liquide/liquide mis en jeu avant de pouvoir définir des procédés de séparation efficace ou de déterminer les conditions expérimentales permettant de réaliser des séparations par électrodépôt.

Les LIs hydrophobes ont été beaucoup étudiés pour l'extraction d'ions métalliques, montrant leur haute efficacité et/ou sélectivité en comparaison des solvants organiques traditionnels¹⁹. IPNL et IPHC travaillent sur ce sujet depuis 2002 dans le but de comprendre et de modéliser les mécanismes menant à la séparation des ions dans les LIs.⁴ Nous avons notamment étudié les lanthanides (Eu(III)), actinides (U(VI) et Am(III)) et métaux de transition (Ni(II)), avec une grande gamme de molécules extractantes : tributyl phosphate (TBP), tributyl phosphine oxide, des diamides tel que le TODGA ou des malonamides^{20,21,22}. Nous avons déterminé les coefficients de distribution en fonction de la composition des phases LIs et aqueuses, et développé des méthodes analytiques (en RMN notamment) afin d'obtenir un bilan de masse détaillé des 2 phases à l'équilibre. En plus, nous utilisons des techniques spectroscopiques UV-vis et EXAFS pour déterminer la structure et composition des espèces chimiques extraites. Cette méthodologie, spécifique à nos groupes de recherche, permet d'obtenir une image fidèle du système chimique et de proposer les mécanismes moléculaires associés à l'extraction observée. Cette démarche est particulièrement importante dans les LI, car l'extraction d'ions métalliques peut se faire via des mécanismes spécifiques selon la nature des ions métalliques, de l'extractant et des conditions chimiques adoptées. A basse acidité, les ions métalliques sont généralement extraits sous une forme chargée, par échange de cations avec des protons de l'acide et/ou les cations du LI. Nous avons ainsi montré que l'espèce $\text{UO}_2(\text{TBP})_2^{2+}$ est extraite dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ jusqu'à 3 M d'acide nitrique, par échange avec un proton et un C_4mim^+ . A haute acidité, les mécanismes d'extraction sont souvent plus complexes. Selon la nature du ligand, du LI, et de l'acide, les ions métalliques peuvent être extraits sous une forme cationique (par échange d'ions) ou sous une forme neutre. En plus, l'extraction compétitive de l'acide par l'extractant devient un phénomène notable²³. Enfin, durant l'extraction liquide-liquide, il est nécessaire de prendre en compte l'inter-solubilité entre le LI, l'extractant et la phase aqueuse acide en contact. En effet, même si le LI est hydrophobe, il peut dissoudre notablement de l'eau ou de l'acide. En parallèle, une partie des ions du LI peut passer dans la phase acide. Nous avons ainsi montré une solubilité différentielle du cation et de l'anion du LI dans les phases aqueuses, phénomène amplifié en présence d'un extractant neutre dans le LI et d'un acide dans la phase aqueuse²⁴. Finalement, il apparaît que l'extraction des ions métalliques dans une phase LI est le résultat du transfert de nombreuses espèces à l'interface, notamment à haute acidité.

Les études sur la spéciation et les propriétés redox de l'uranium dans les LIs hydrophobes basés sur l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ont démarré en 2004 à l'IPNO. L'uranium(IV) complexé par 6 ions chlorure peut être réduit en $\text{U}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ ou oxydé en $\text{U}^{\text{V}}\text{Cl}_6^-$. L'électroanalyse montre une interaction spécifique des espèces anioniques de U

¹⁷ Freiderich J.W., Wanigasekara E., Sun X-G., Meisner R.A., Meyer III H.M., Luo H., Delmau L.H., Dai S., Moyer B.A., *Electrochim. Acta* 115 (2014) 630-638

¹⁸ Jagadeeswara Rao Ch., Venkatesan K.A., Nagarajan K., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R., *J. Nucl. Mater.* 408 (2011) 25-29

¹⁹ X. Sun, H. Luo, S. Dai, *Chem. Rev.*, (2012) 112, 2100.

²⁰ C. Gaillard, M. Boltoeva, I. Billard, S. Georg, V. Mazan, A. Ouadi, D. Ternova, C. Hennig, *ChemPhysChem.*, (2015) 16, 16.

²¹ A.N. Turanov, V.K. Karandashev, M. Boltoeva, C. Gaillard, V. Mazan, *Sep. Purif. Technol.*, (2016) 164, 97

²² M. Bonnafe-Moity, A. Ouadi, V. Mazan, S. Miroshnichenko, D. Ternova, S. Georg, M. Sypula, C. Gaillard, I. Billard, *Dalton Trans.* (2012) 41, 7526.

²³ C. Gaillard, V. Mazan, S. Georg, O. Klimchuk, M. Sypula, I. Billard, R. Schurhammer, G. Wipff, *Chem Chem Phys* (2012), 14, 5187.

²⁴ D. Ternova, M. Boltoeva, L. Cointeaux, C. Gaillard, V. Kalchenko, V. Mazan, S. Miroshnichenko, P.K. Mohapatra, A. Ouadi, N. Papaiconomou, M. Petrova, I. Billard, *Dalton Trans.* (2016) 120, 7502.

avec le cation du LI. Alors que le complexe $U^{IV}Cl_6^{2-}$ est stable vis-à-vis de l'hydrolyse dans les LIs hydrophobes, la forme non oxygénée de l'uranium(V), non observée en solution aqueuse, n'est stable qu'à l'échelle de temps de l'électroanalyse. Une oxydation quantitative de $U^{IV}Cl_6^{2-}$ conduit à la formation d'uranyle tetrachloré $U^{VI}O_2Cl_4^{2-}$ en présence d'une quantité d'eau équivalente à la quantité de U en solution. La complexation de l'uranyle(VI) par les ions chlorure et bromure a été étudiée dans les LIs $[C_4mim][Tf_2N]$ et $[MeBu_3N][Tf_2N]$ par spectroscopie d'absorption UV-visible et spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle. Trois complexes chlorés se formeraient : UO_2Cl^+ , $UO_2Cl_3^-$ et $UO_2Cl_4^{2-}$. Nos travaux réalisés sur divers métaux en présence d'ions chlorure ou d'ions acétate ont montré que les formes neutres des complexes métalliques ont une solubilité très faibles dans les LI sélectionnés. La structure des complexes $UO_2Cl_4^{2-}$ et $UO_2Br_4^{2-}$ a été déterminée par EXAFS. Ces complexes peuvent être réduits selon un transfert monoélectronique. La stabilité des complexes $U^{VI}O_2Cl_4^-$ et $U^{VI}O_2Br_4^-$ dépend du LI, du ligand, et de la concentration en ions halogénure. Un mécanisme réactionnel a été proposé pour expliquer la réactivité de ces complexes d'uranyle(V) formés par réduction des complexes d'uranyle(VI). Cependant, quel que soit le LI et le ligand, les complexes tetrahalogénés d'uranyle(V) ne sont stables qu'à l'échelle de temps de l'électroanalyse. L'électroréduction des complexes tetrahalogénés d'uranyle(VI) conduit à la formation d'oxyde d'uranium(IV) sur électrode de platine.

Le travail à l'IPNO a également été focalisé sur la spéciation et les propriétés redox des lanthanides dans les LIs hydrophobes. L'ensemble des études ont été réalisées sur les sels de Sm^{III} , La^{III} et Eu^{III} associés à l'anion $[Tf_2N]^-$. Cet anion est connu pour être un ligand faible des lanthanides. Ainsi, dans un LI totalement anhydre, il est possible d'observer la réduction des lanthanides $[Ln(Tf_2N)_5]^{2-}$ mais généralement à un potentiel proche de la réduction du solvant. Dans ces conditions, le pic d'oxydation correspondant à la redissolution du dépôt formé à la surface de l'électrode n'est pas ou peu observé. En présence de quantités même faibles d'eau, l'analyse par spectroscopie montre la formation de complexes mixtes $[Ln(Tf_2N)_x(H_2O)_y]^{3-x}$ qui se réduisent à des potentiels moins négatifs. Dans les LIs saturés en eau, les complexes $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$ sont les formes prédominantes des lanthanides. C'est sous cette forme chimique, que les complexes de lanthanides sont les plus faciles à réduire et au balayage retour, un pic de redissolution anodique est observé par voltammétrie suggérant la formation d'un dépôt à la surface de l'électrode. Des électrolyses quantitatives à potentiel contrôlé ont été réalisées pour confirmer la formation de dépôts de lanthanides et étudier la qualité de ces dépôts. Des dépôts de lanthane ont été obtenus sur électrode de platine et inox. Ces dépôts sont peu adhérents et l'ajout de $[Choline][Tf_2N]^-$ permet d'améliorer la qualité des dépôts sur inox. Le samarium et l'euprium peuvent être électrodéposés sur électrode d'indium dopé à l'étain dans les LIs contenant de l'eau.

2. Projet

2.a- Les LIs pour la séparation par extraction liquide-liquide

L'originalité de nos études réside dans la combinaison d'études expérimentales de spéciation dans les phases organiques d'extraction, des études classiques de partage ainsi que des études d'équilibres dans des systèmes biphasiques liquide ionique/ solution aqueuse, et de la modélisation des équilibres d'extraction.

Plusieurs axes de recherche vont être développés :

(i) Solvataion et complexation des métaux (actinides, lanthanides et PF) en milieu LI

Le but est de déterminer si ces nouveaux solvants induisent une nouvelle réactivité des espèces métalliques. En effet, la réactivité des métaux dépend principalement de leur spéciation dans le solvant considéré. Cette partie du travail consistera à étudier les interactions métal-liquide ionique et métal-ligand, organique ou non, en milieu LI afin de déterminer en phase homogène la stœchiométrie des complexes formés entre ions métalliques et ligands et les paramètres thermodynamiques ($\log\beta$, ΔG , ΔH , ΔS) de complexation. Nous utiliserons également des techniques spectroscopiques, optiques et rayonnement X synchrotron afin de déterminer la nature et la composition des espèces métalliques dans des phases organiques d'extraction et les

solutions d'électrolyse. Certains métaux (notamment les actinides au degré d'oxydation +IV) sont très sensibles à l'hydrolyse. L'effet de l'eau sur la spéciation de ces éléments sera également examiné.

(ii) Etude des phénomènes physico-chimiques à l'interface liquide-liquide

Nous voulons approfondir la compréhension du comportement physico-chimique de systèmes biphasiques avec des liquides ioniques aux échelles micro- et macroscopiques dans l'objectif de proposer un modèle prédictif d'extraction de métaux dans ce type de systèmes. Nous tenterons de répondre aux questions : Quel est l'effet de la pré-organisation de molécules extractantes à l'interface liquide-liquide ? Quels sont les effets de la structure de la phase organique? Quelles sont les espèces qui se forment à l'interface liquide-liquide et dans le volume de la phase organique? Pour cela, nous sommes en train de développer une technique analytique basée sur l'optique non linéaire (SHG), en collaboration avec l'Institut Lumière Matière (UMR 5306). Une demande d'ANR sera déposée cette année sur ce sujet, également en collaboration avec les chercheurs de Chimie Théorique de l'université de Strasbourg (Pr G. Wipff, Dr R. Schurhammer).

(iii) Développement de nouveaux systèmes d'extraction des métaux en milieu LI

- **Synthèse et caractérisation de nouveaux liquides ioniques**, y compris des liquides fonctionnalisés, adaptés à un métal cible. Nous privilégions le développement de solvants « verts » à partir de composés type CHNO et de faible coût afin de d'affranchir des problèmes principaux rencontrés avec ces nouveaux solvants, notamment la solubilité notable dans les phases aqueuses, la viscosité et le prix élevé.
- **Extraction de nouveaux métaux en milieu liquide ionique**. Nous envisageons d'étendre la liste des éléments d'intérêt vers les produits de fission pour lesquels le procédé hydrométallurgique PUREX n'offre aucune potentialité de récupération, par exemple, le césium. Nous comptons également étudier l'extraction du technétium, un élément qui limite les performances de l'extraction et la séparation de l'uranium et du plutonium, car ce produit a tendance à suivre le parcours de l'uranium. Les études d'extraction (mesure de coefficients de partage, méthode de l'analyse des pentes, etc.) seront réalisées en parallèle à des études de modélisation moléculaire (en collaboration avec Pr G. Wipff et Dr A. Chaumont).
- **Extraction triphasique**, c'est-à-dire à partir d'une phase aqueuse et de deux phases organiques, composées par exemple d'un liquide ionique et d'un solvant moléculaire ou eutectique.

(iv) Stabilité radiolytique de LI

Il s'agit d'étudier la stabilité des LIs sous l'effet des rayonnements ionisants, et l'effet de cette dégradation sur les performances d'extraction des métaux (uranium, Tc). Dans ce but, nous étudions les mécanismes responsables de la dégradation des LIs sous l'effet de rayonnement alpha, par caractérisation des produits de dégradation (CG-MS, RMN, spectrométrie de masse haute-résolution à source électro-spray). L'effet de la présence d'eau, d'acide et de la molécule extractante sur l'ampleur et la nature des dégâts induits par les rayonnements sera étudié. De plus, nous cherchons à déterminer les conséquences de cette radiolyse sur l'extraction des métaux par des systèmes LIs irradiés.

2.b- Les LIs pour la séparation par électrodépôt : cas de l'uranium et des lanthanides

L'objectif est de définir les conditions opératoires permettant la séparation sélective des éléments f. Nous avons sélectionné pour cette étude les LIs basés sur l'anion bis (trifluorométhanesulfonyl) amidure ($[\text{Tf}_2\text{N}]$). Ces LIs sont hydrophobes, la quantité d'eau de ces solvants peut être maîtrisée et minimisée. Ainsi la stabilité cathodique n'est pas limitée par la réduction de l'eau. Des formes chimiques sensibles à l'hydrolyse, telles que les actinides au degré d'oxydation (+IV), peuvent être stabilisées dans ces milieux. De plus, ces LIs sont reconnus pour être les moins visqueux et pour avoir une bonne conductivité. Ces critères sont très importants pour optimiser les conditions d'électrolyse. Dans le commerce, les LIs basés sur l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ sont constitués de cations imidazolium, pyrrolidinium, pyridinium, tetraalkylammonium ou encore tetraalkylphosphonium. Cependant, la dissolution de sels ou d'oxydes métalliques dans ces LIs est souvent difficile. Pour y remédier, il est possible d'ajouter un agent complexant inorganique ou organique. Une autre

possibilité pour favoriser la solubilisation d'espèces métalliques est de greffer un ligand sur le cation du LI, ce ligand possédant des atomes coordinants (O et/ou N) vis-à-vis des éléments f (travail en collaboration avec une équipe de l'ICMMO de l'Université Paris sud spécialisée dans la synthèse de LIs fonctionnalisés). Une étude de la spéciation dans les LIs fonctionnalisés et dans les LIs contenant divers ligands est nécessaire pour comprendre les mécanismes redox (cf 2.a (i)).

La première étape consiste à étudier les propriétés redox du métal dans le LI sélectionné, en présence de divers ligands et en fonction de la teneur en eau. Des mesures par voltammétrie sur différents matériaux d'électrode permettent de déterminer les potentiels redox, les degrés d'oxydation stables et les mécanismes réactionnels mis en jeu lors des réactions redox. La deuxième étape consiste à réaliser les dépôts dans des conditions définies par l'électroanalyse (choix du LI, du ligand, du matériau d'électrode, du potentiel d'électrolyse, du temps d'électrolyse, de la concentration de l'espèce métallique). Ces dépôts sont alors caractérisés par différentes techniques (MEB/EDX, DRX, XPS) pour contrôler leur homogénéité, leur adhérence et leur composition chimique.

Les travaux menés dans ces deux projets feront l'objet de publications dans des journaux scientifiques de haut niveau et de nombreuses présentations dans des conférences internationales.

3. Genèse et calendrier

Le projet a débuté en 2002 à l'IPHC, qui a alors été pionnier dans l'étude de la chimie d'ions métalliques dans les liquides ioniques. Depuis, 37 articles ont été publiés dans des revues internationales (Green Chemistry, Inorganic Chemistry, Dalton Transactions, RSC Advances,...). Les travaux ont fait l'objet d'une quarantaine de présentations à des congrès internationaux, dont une quinzaine de conférences invités. Trois thèses (Soufiane Mekki en 2006, Emilie Jobin en 2009 et Dariia Ternova en 2014) ont été soutenues sur le sujet. A l'IPNO, le projet a débuté en 2004 dans le cadre d'une collaboration tripartite avec Philippe Moisy du CEA de Marcoule et Serguei Nikitenko du laboratoire de physico-chimie de l'académie de sciences de Russie. Une thèse a été soutenue à l'IPNO (Marie-Olga Sornein, en 2009), deux thèses ont été co-encadrées, une du CEA Marcoule (Emilie Bossé, en 2010) et une du CIDETEQ (Gerardo Hernandez, thèse en cours de rédaction). Le travail a permis de publier 8 articles dans des journaux internationaux et une vingtaine de présentations dans des congrès. Quatre articles sont en cours de rédaction.

Depuis plus de dix ans, les trois laboratoires impliqués dans cette thématique ont acquis un savoir-faire et des équipements permettant de mener à bien des études sur la définition de procédés innovants de séparation dans le cadre du retraitement du combustible usé par extraction liquide/liquide ou électrodépôt. Il nous semble important de bien connaître la spéciation, c'est-à-dire la détermination des formes chimiques stables (stoéchiométrie des complexes, solvatation et degré d'oxydation) dans les phases organiques d'extraction et les solutions d'électrolyse pour mieux comprendre et optimiser les mécanismes d'extraction et d'électrodépôt.

Le projet porté par l'IPNL et l'IPHC s'intègre au GDR PROMETHEE (« Procédés de métallurgie extractive par voie hydrométallurgique », CNRS GDR 3749) qui vise à fédérer et à structurer la recherche nationale en hydrométallurgie, ainsi qu'au niveau européen à l'action COST (European cooperation in science and technology) CM1206 « EXIL - Exchange on Ionic Liquids ».

Une collaboration de l'IPNO avec une équipe du CIDETEQ du CONACYT au Mexique a également été initiée en 2014 sur l'électrodépôt de terres rares dans les liquides ioniques. Ce projet a été retenu en 2015 par ECOS. Cette collaboration est principalement basée sur l'encadrement de doctorants mexicains.

Deux projets ont été soutenus à l'IPNO par Needs, DALLI en 2014, projet blanc sur le dépôt d'actinides et de lanthanides dans les LIs, et MELAC en 2016, projet fédérateur systèmes nucléaires, sur les mécanismes d'électrodépôt d'actinides pour l'optimisation des cibles utilisées pour la détermination des données nucléaires.

4. Etat de l'art

Nous sommes les seuls groupes en France, avec un groupe de recherche du LEPMI (laboratoire hors IN2P3 avec lequel nous collaborons étroitement), à effectuer des recherches sur l'utilisation des LIs pour la séparation sélective des métaux par extraction liquide/liquide ou par électrodépôt. Cependant, des recherches sont menées à l'ICSM sur l'organisation supra-moléculaire des phases LI-extractants²⁵. Au point de vue international, d'autres groupes de recherches abordent les mêmes thématiques que nous. Citons notamment le groupe de K. Binnemans en Belgique (Leuven), spécialisé dans la chimie des terres rares et dont les recherches sont plus axées vers le recyclage de déchets électroniques²⁶. Aux Etats-Unis, deux groupes de recherche travaillent sur l'extraction des métaux dans les LIs : le groupe de R.D. Rogers (Univ. D'Alabama), pionnier sur l'étude des LI, scanne les potentialités des LIs pour l'extraction d'une large gamme d'ions ou de molécules, il vient de publier un article sur l'extraction de l'uranium de l'eau de mer par un LI²⁷. Le groupe de M. Dietz s'intéresse à l'effet de la structure des LIs sur les mécanismes d'extraction d'ions métalliques, en général de type alcalins ou alcalino-terreux.²⁸ Notons que le laboratoire d'Oak Ridge s'intéresse aux LIs pour la dissolution de l'oxyde d'uranium dans une optique de recyclage du combustible nucléaire usé²⁹. De nombreuses recherches sont menées à Argonne par I. Shkrob sur la stabilité des LIs sous irradiation et leurs modes de dégradation et par M. Jensen sur la séparation des lanthanides et actinides dans les LIs³⁰. Enfin, depuis quelques années, une forte impulsion est venue des pays émergents, Chine et Inde, disposant de budgets conséquents pour l'étude de la séparation des actinides dans les LIs. Leur démarche expérimentale est identique à la nôtre (remplacement du solvant moléculaire par un LI ou synthèse d'un LI fonctionnalisé), sur une grande gamme d'actinides (U, Pu, An mineurs) et d'extractants. De nouveaux systèmes innovants commencent à paraître, à base de LIs totalement incinérables³¹. En comparaison, l'originalité de nos études consiste en la caractérisation des espèces extraites et la détermination des mécanismes d'extraction supportée par des données expérimentales. En effet, le grand nombre et la variété de LIs, l'absence de modèle prédictif de leurs propriétés, les mécanismes différents d'extraction requièrent une étude logique et systématique afin de trouver les LIs adaptés pour chaque séparation.

5. Ressources et moyens

IPHC : I. Billard (DR, ETP : 1 en 2014), M. Boltoeva (CR, ETP : 1 en 2014-2105, 0.7 en 2016, 0.5 en 2017), V. Mazan (IE, ETP : 1 en 2014-2015, 0.9 en 2016, 0.7 en 2017), S. Georg (AI, ETP : 0.5 en 2014-2015), M. Petrova (post-doc, 2013-2014), N. Gnali (M1, 2014), G. Hazan (M2, 2014).

IPNL : C. Gaillard (CR, ETP : 0.8 en 2014-2017), N. Bererd (MC, 0.1 en 2014-2015), M. Galet (M1, 2014), L. Sarrasin (M2, 2014), Y. Xi (M2, 2015), A. Lesage (M1, 2015).

IPNO : C. Cannes (CR, ETP : 0.5 de 2014 à 2017), V. Zinovyeva (MCF, ETP 0.3 en 2014 et 0.5 de 2015 à 2017), C. Le Naour (CR, ETP : 0.2 de 2014 à 2017), N. Barré (IR, ETP : 0.1 en 2016 et 2017), S. Lopez (Post-doc, 2013-2015), G. Hernandez (doctorant, ETP : 0.25 en 2014 ; 0.5 en 2015), L. Millot (M2 en 2014), W. Cui (M2, 2016), J. Bordin (IUT, 2015).

²⁵ T. Sukhbaatar, S. Dourdain,* R. Turgis, J. Rey, G. Arrachart and S. Pellet-Rostaing, Chem. Commun., (2015) 51, 15960.

²⁶ A. Rout, K. Binnemans, Phys.Chem. Chem. Phys., (2016) 18, 16039.

²⁷ P. Berton, S.P. Kelley, and R.D. Rogers, Ind. Eng. Chem. Res., (2016) 55, 4321.

²⁸ J.L.Wankowski, M. L. Dietz, Solvent Extr. Ion Exch., (2016) 34, 48.

²⁹ E. Wanigasekara, J.W. Freiderich, X.-G. Sun, R. Meisner, H. Luo, L.H. Delmau, S. Dai and B. A. Moyer, Dalton Trans., (2016) 45, 10151.

³⁰ I.A. Shkrob, T.W. Marin, and M.P. Jensen, Ind. Eng. Chem. Res., (2014) 53, 3641.

³¹ A. Rout, K.A. Venkatesan, M.P. Antony, P.R. Vasudeva Rao, Sep. Purif. Technol., (2016) 158, 137.

Année	Budget (k€)	Source
2013-14	15	Bourse Marie Curie
	55	USIAS (2013-2014) : fonctionnement + missions
2013-15		Deux ans de post-doc à l'IPNO financé par le labex P2IO
2014	3	Master 2, gratification payée par l'IPNL
	3	Master 2, gratification payée par l'IPHC
	3	Master 2 à l'IPNO, gratification payée par la division Recherche de l'IPNO
	30	PHENOM, Mission pour l'Interdisciplinarité du CNRS : fonctionnement + missions
	20	DALLI, Projet Needs-blanc
	25	AP IN2P3, financement d'un densimètre-viscosimètre à l'IPNO
2015	2	Stage ingénieur INSA, gratification payée par l'IPNL
	3	Master 2, gratification payée par l'IPNL
2015-19	4.6/an	ECOS, échange IPNO-CIDETEQ (Mexique) financement de 2 mois de mission d'un doctorant et deux semaines d'un chercheur.
2016	3	Master 2 à l'IPNO, gratification payée par le MNE de l'Université d'Orsay
	18	MELAC, projet Needs-systèmes nucléaires

Ce tableau ne mentionne pas le soutien de base récurrent de l'IN2P3 d'environ 1.5 k€/(permanent+doctorant)/an à l'IPNO et de 6 k€/an pour IPHC et IPNL

6. Réalisations techniques

Comme expliqué plus haut, le projet « liquide ionique » implique la synthèse de nouveaux LI. Dans ce but, l'IPHC souhaite recruter un ingénieur de recherches, spécialiste en chimie organique, pour le développement et la synthèse des nouveaux liquides ioniques.

7. Auto-analyse SWOT : projet Liquides Ioniques

<p>FORCES Connaissances de ces nouveaux solvants, savoir-faire expérimental et équipements acquis depuis une dizaine d'années.</p>	<p>FAIBLESSES Financements très dépendants de la réussite d'appels à projet. Coût élevé des liquides ioniques Peu de liquides ioniques commercialisés Absence de modèle prédictif «structure moléculaire-propriétés physico-chimique », donc choix intuitif du liquide ionique le plus approprié Peu de données sur la toxicologie, la biodégradabilité et la sécurité des liquides ioniques.</p>
<p>OPPORTUNITES Collaboration Nouveaux projets (cellules thermogalvaniques)</p>	<p>MENACES Difficulté d'obtenir des financements de thèse par le biais de l'université ou du CNRS</p>