



HAL
open science

La physicochimie au service des Ressources et de l'Énergie

Alexandre Chagnes

► **To cite this version:**

Alexandre Chagnes. La physicochimie au service des Ressources et de l'Énergie. Chimie théorique et/ou physique. Université d'Orsay, 2012. tel-02265239

HAL Id: tel-02265239

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02265239>

Submitted on 8 Aug 2019

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.



UNIVERSITE PARIS XI - ORSAY

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

Spécialité : Chimie

présenté par

Alexandre CHAGNES

Maître de Conférences au Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie (UMR 7575 – ChimieParisTech)

Soutenance prévue le 24 Septembre 2012 devant le jury composé de :

- Prof. Gérard Cote (Chimie Paristech)
- Dr. Michel Meyer (ICMUB, UMR CNRS n° 6302, Rapporteur)
- Prof. Moncef Stambouli (Ecole Centrale de Paris, Rapporteur)
- Prof. Nicole Morel-Desrosiers (Université de Clermont-Ferrand)
- Prof. Eric Simoni (Université Paris 11, Rapporteur)
- Prof. Daniel Lemordant (Université de Tours)
- Jacques Thiry (AREVA-SEPA, invité)

REMERCIEMENTS

Depuis ma thèse, j'ai eu la chance de rencontrer des personnes de qualité qui ont su me transmettre leur passion de la recherche et leurs connaissances. Je pense tout d'abord à Daniel Lemordant, Professeur à l'Université de Tours, et à Bernard Carré, Maître de Conférences à l'Université de Tours, qui m'ont initié à la recherche pendant mes trois années de thèse et qui ont su m'apporter les bases scientifiques et la rigueur.

Après l'obtention de mon doctorat, j'ai eu l'opportunité de partir pendant un an au Canada, dans le laboratoire d'Hugues Ménard, Professeur à l'Université de Sherbrooke. Je lui transmets toute ma gratitude pour son accueil chaleureux et pour m'avoir donné les moyens de m'épanouir dans un nouveau sujet de recherche passionnant.

Je souhaite également à remercier Gérard Cote, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, avec qui je collabore depuis ma nomination en tant que Maître de Conférences. C'est avec un grand plaisir que je travaille avec lui au quotidien et je le remercie de sa confiance en me laissant beaucoup d'autonomie pour gérer les contrats. Nos discussions, sa rigueur scientifique et son goût du détail exacerbé m'ont toujours profités.

Je remercie également le Chef du SEPA, les ingénieurs et techniciens du SEPA qui m'ont toujours bien accueilli lors de mes campagnes d'expériences à Bessines. En particulier, je remercie Bruno Courtaud qui m'a appris beaucoup de choses sur les procédés industriels appliqués à l'hydrométallurgie et avec qui je partage de très bons souvenirs lors nos différentes missions à l'étranger.

Je n'oublie pas Grégory Lefevre avec qui je partage mon bureau et qui tente depuis six ans de me transmettre son calme et sa sérénité.

C'est aussi avec un grand plaisir que je travaille avec Jolanta Swiatowska sur les batteries au lithium.

Bien entendu, je remercie également tous les étudiants qui ont contribué à ce travail au cours de leurs stages. Merci à Mansour Haddad et à Sylvain Jugé pour leur expertise en synthèse organique.

Enfin, je remercie les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE 1 LES BATTERIES LITHIUM-ION.....	7
1 FORMULATION DE NOUVEAUX ELECTROLYTES.....	8
1.1 FORMULATION D'UN ELECTROLYTE POUR LES APPLICATIONS SPATIALES	8
1.2 FORMULATION D'UN ELECTROLYTE A BASE DE LIQUIDES IONIQUES.....	10
1.3 FORMULATION D'UN ELECTROLYTE A BASE DE CARBONATES ASYMETRIQUES.....	12
2 INFLUENCE DE L'INTERFACE ELECTRODE-ELECTROLYTE SUR LES PERFORMANCES DES ELECTRODES NEGATIVES.....	13
3 CONCLUSION	18
4 REFERENCES	18
CHAPITRE 2 DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX MATERIAUX POUR L'HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE.....	20
1 L'HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE	20
1.1 PRINCIPE.....	20
1.2 LES ELECTRODES	21
1.2.1 <i>Les métaux utilisés</i>	21
1.2.2 <i>Les matrices absorbantes</i>	22
1.3 L'HYDROGENATION DU PHENOL	22
2 INFLUENCE DE L'HYDRODYNAMIQUE SUR L'HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE.....	23
2.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	23
2.1.1 <i>Design de la cellule électrochimique</i>	23
2.1.2 <i>Rendement d'hydrogénation</i>	24
2.1.3 <i>Modélisation de la répartition des particules de catalyseur dans l'électrode poreuse en carbone vitreux réticulé</i>	24
3 ETUDE DES CATALYSEURS DE NICKEL DEPOSE SUR DES PARTICULES DE SILICE GREFFEE	27
3.1 MATERIAU D'ELECTROCATALYSE	27
3.2 HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE	28
3.3 PHENOMENES D'ADSORPTION/DESORPTION SUR SILICE.....	29
3.3.1 <i>Isotherme d'adsorption</i>	29
3.3.2 <i>Modélisation des phénomènes d'adsorption/désorption sur silice</i>	30
4 CONCLUSION	32
5 BIBLIOGRAPHIE	33
CHAPITRE 3 AMELIORATION DES PROCEDES HYDROMETALLURGIE APPLIQUES AU NUCLEAIRE	34
1 PHYSICOCHIMIE DU VIEILLISSEMENT DU SOLVANT D'EXTRACTION D'UNE USINE DE PRODUCTION D'URANIUM	36
1.1 PRESENTATION DU PROCEDE	36
1.1.1 <i>Préparation du minerai</i>	36
1.1.2 <i>Extraction</i>	36
1.1.3 <i>Précipitation</i>	37
1.2 ETUDE DE LA DEGRADATION	37
1.2.1 <i>Origines et conséquences de la dégradation</i>	37
1.2.2 <i>Physicochimie du vieillissement du solvant d'extraction</i>	40
1.2.3 <i>Cinétique de dégradation</i>	45
1.3 LES MOYENS POUR LUTTER CONTRE LA DEGRADATION.....	48
1.3.1 <i>Retarder la dégradation en jouant sur la chimie</i>	48
1.3.2 <i>Retarder la dégradation en jouant sur les schémas de procédé</i>	50

2	DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX EXTRACTANTS.....	51
2.1	STRATEGIE.....	51
2.2	EXTRACTANTS POUR LE RETRAITEMENT DES DECHETS NUCLEAIRES : APPROCHE DFT.....	52
2.3	DEVELOPPEMENT DE MOLECULES ORGANOPHOSPHOREES POUR LA RECUPERATION DE L'URANIUM CONTENU DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE CONCENTRE OBTENU PAR VOIE HUMIDE.....	56
2.3.1	<i>Etat de l'art</i>	56
2.3.2	<i>Description thermodynamique des systèmes d'extraction</i>	59
2.3.3	<i>Vers de nouvelles molécules extractantes</i>	64
3	CONCLUSION.....	69
4	REFERENCES.....	70
	CHAPITRE 3 PROJET DE RECHERCHE.....	73
1	ETAT DE L'ART.....	73
1.1	FUTURES TECHNOLOGIES POUR LES BATTERIES LITHIUM-ION.....	73
1.2	METAUX VALORISABLES.....	74
1.2.1	<i>Cobalt</i>	74
1.2.2	<i>Nickel</i>	74
1.2.3	<i>Manganese</i>	75
1.2.4	<i>Lithium</i>	75
1.3	CHIMIE DU PROCEDE DE RECYCLAGE DES BATTERIES.....	75
1.3.1	<i>Principe général</i>	75
1.3.2	<i>Lixiviation et extraction solvant</i>	76
2	ARTICULATION DU PROJET.....	78
2.1	LIXIVIATION DES ELECTRODES.....	78
2.2	IDENTIFICATION D'UN SYSTEME D'EXTRACTION SOLVANT.....	78
2.3	PLANIFICATION DU PROJET.....	79
3	REFERENCES.....	80
	CONCLUSION GENERALE.....	83
	ANNEXE.....	86

Introduction

J'ai commencé mes activités de recherche par une thèse de doctorat à l'Université de Tours dans le Laboratoire de Physicochimie des Interfaces et des Milieux Réactionnels (PIMIR, EA 2098) sur l'étude des électrolytes organiques concentrés dipolaires aprotiques pour les batteries rechargeables au lithium. Le premier volet de cette thèse avait pour objectif de modéliser la viscosité et la conductivité ionique des électrolytes organiques concentrés afin de développer des outils facilitant la formulation des électrolytes pour les batteries au lithium. Dans le deuxième volet de cette thèse, je me suis intéressé à la formulation d'un électrolyte utilisable aux basses températures dans les batteries lithium-ion pour les applications spatiales. Cette thèse m'a permis d'acquérir des compétences et des connaissances en thermodynamique, en physicochimie, en chimie des solutions et en électrochimie qui m'ont par la suite aidé à mieux appréhender les phénomènes physicochimiques rencontrés au cours de mes travaux de recherche.

Après l'obtention de ma thèse en 2002, je suis parti pendant un an au Centre de Recherche en Electrochimie et Electrocatalyse (CREE) de l'Université de Sherbrooke (Québec, Canada) pour réaliser un stage postdoctoral sur l'étude, la conception et la caractérisation de matériaux pour l'électrocatalyse de molécules organiques. Au cours de ces travaux, je me suis intéressé à modéliser les écoulements dans la cellule électrochimique utilisée pour l'hydrogénation électrocatalytique. J'ai ensuite caractérisé et testé de nouveaux matériaux électrocatalytiques. Ces matériaux étaient constitués d'une matrice absorbante non conductrice en silice sur laquelle des phases organiques de type alkyle, méthyle, diol ou phényle sont greffées et dont la surface est recouverte en partie de nano-aggrégats de nickel déposés par PVD (Physical Vapor Deposition). Les fonctions greffées permettent de contrôler le caractère hydrophobe de la surface des poudres et ainsi l'adsorption des molécules à hydrogéner à la surface du catalyseur qui est un paramètre clé pour réaliser des électrocatalyses sélectives. L'efficacité de ces matériaux pour l'hydrogénation électrocatalytique a été expliquée par les phénomènes d'adsorption et de désorption à la surface des poudres à l'échelle macroscopique d'une part, et à l'échelle moléculaire d'autre part, en réalisant une modélisation moléculaire des interactions entre les molécules à hydrogéner, les molécules hydrogénées et la surface des matériaux catalytiques.

Après mon année passée à l'Université de Sherbrooke, j'ai été Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'Université de Tours pendant un an. Parallèlement à mes enseignements de thermodynamique, d'électrochimie et de chimie des solutions pour des étudiants de DEUG de Sciences de la Matière, de DEUG de Sciences de la Vie et de Licence de Chimie, je me suis intéressé à l'utilisation de mélanges de liquides ioniques et de solvants organiques dipolaires aprotiques pour les batteries au lithium. J'ai également développé un enseignement de Travaux Pratiques publié dans l'Actualité Chimique sur la détermination par calorimétrie de l'enthalpie de formation de l'anion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. J'ai ensuite travaillé pendant un an au Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay dans le Laboratoire de Spéciation des Radionucléides et des Molécules (LSRM) sur le développement d'une nouvelle génération d'autoclaves instrumentés pour l'étude physicochimique des milieux aqueux sous haute pression et haute température dans le but de mieux comprendre les phénomènes de corrosion dans les réacteurs nucléaires.

En 2005, j'ai été nommé Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP) dans le laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie (LECIME, UMR 7575) avec pour mission le développement d'une recherche

fondamentale et appliquée dans le domaine de l'hydrométallurgie et des enseignements en relation avec ce domaine. Après mon arrivée à l'ENSCP, Areva NC est venu nous solliciter pour travailler sur les procédés hydrométallurgiques appliqués à la production de l'uranium. Cette collaboration fructueuse et enrichissante sur la physicochimie du vieillissement d'un solvant d'extraction et la formulation de nouveaux solvants d'extraction dure depuis six ans. Une première thèse financée par Areva a débuté en juillet 2010 sur l'extraction de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique concentré obtenu par voie humide. A ce jour, mon champ d'expertise en hydrométallurgie s'est développée avec l'arrivée de nouvelles collaborations industrielles comme celle débutée avec Prayon sur la purification par extraction solvant de l'acide phosphorique concentré obtenu par voie humide ou encore celle avec Saint Gobain sur la purification des oxydes de lanthanes. Parallèlement à mes activités de recherche à l'ENSCP, je suis Conseiller Scientifique auprès d'Eramet Research. Cette fonction me permet de travailler avec les ingénieurs du groupe sur le développement des nouveaux procédés hydrométallurgiques imaginés par Eramet.

Ainsi, mes activités de recherche sont principalement centrées autour de la chimie des solutions et de l'électrochimie avec comme objectif principal la compréhension des phénomènes physicochimiques impliqués dans des procédés dans le but de lever des verrous technologiques proches des préoccupations industrielles. Pour cela, j'ai tout au long de mes recherches travaillé étroitement avec des industriels sur la base de contrats de collaboration dont j'avais la responsabilité. Ces recherches m'ont également conduit à co-animer une équipe constituée d'étudiants de mastère, de doctorants et de post-doctorants (voir annexe). Je souhaite donc naturellement évoluer en présentant mon Habilitation à Diriger des Recherches.

Ce manuscrit développera successivement les trois domaines sur lesquels j'ai travaillé, à savoir, les batteries au lithium, l'électrocatalyse et l'hydrométallurgie. Je souhaite aujourd'hui faire émerger une activité *cycle de vie des matériaux* avec prise en charge du recyclage des ressources. C'est dans ce contexte que je développe à la fin de ce mémoire un projet de recherche sur le recyclage des électrodes positives qui équiperont probablement les prochaines générations de batteries Li-ion.

Chapitre 1

Les Batteries Lithium-ion

L'approvisionnement et la gestion de l'énergie sont plus que jamais au centre de nos préoccupations quotidiennes et représentent une priorité socio-économique majeure. En effet, alors que l'automobile utilise depuis plus d'un siècle les énergies fossiles comme principales sources d'énergie, l'épuisement progressif des réserves de pétrole, allié à une forte volonté de réduire les émissions de dioxyde de carbone, stimulent considérablement le développement des véhicules électriques. Ainsi, Renault a décidé de commercialiser dès 2012 des voitures hybrides et à plus long terme des véhicules 100% électrique. De tels véhicules utiliseront des batteries de nouvelle technologie (Li-ion) pour stocker l'énergie sous forme chimique et la restituer sous forme électrique.

Ainsi, le développement de nouvelles technologies pour le stockage électrochimique de l'énergie est un des principaux défis des prochaines décennies. De nombreux espoirs reposent aujourd'hui sur les accumulateurs aux ions lithium qui ont envahi le marché des portables et qui apparaissent comme étant le meilleur choix à court terme pour les véhicules électriques, et, peut-être pour les applications réseaux (stockage d'électricité issu des éoliennes ou des cellules photovoltaïques par exemple).

Même si la technologie lithium-ion a connu, durant les deux dernières décennies, des avancées remarquables avec notamment l'arrivée des nanomatériaux qui ont permis de doubler la densité d'énergie, une rupture technologique semble nécessaire pour accroître davantage les densités d'énergie, la vitesse de charge et la longévité [1]. Différentes technologies ont été imaginées ces dernières années comme les batteries lithium-air [2] ou les systèmes tout-solide [3] garantissant la stabilité des matériaux et des interfaces ainsi que la sécurité. Parallèlement aux systèmes lithium-ion, les systèmes au sodium conviennent parfaitement pour les applications où la densité d'énergie n'est pas critique mais où le prix est une des préoccupations car le sodium est abondant et peu coûteux.

La batterie lithium-ion fonctionne sur le principe d'un échange réversible des ions lithium entre une électrode positive, le plus souvent un oxyde de métal de transition lithié (dioxyde de cobalt ou de manganèse, par exemple) et une électrode négative en graphite :

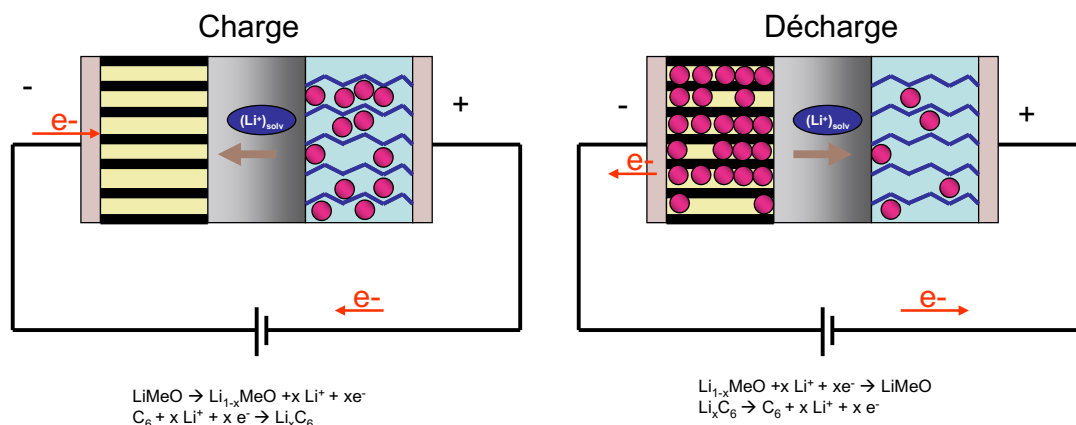


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion.

Les performances des batteries peuvent être améliorées soit en optimisant l'électrolyte, soit en élaborant des matériaux d'électrodes plus performants en terme de densité d'énergie et de cyclabilité.

1 Formulation de nouveaux électrolytes

Les électrolytes utilisés dans les batteries rechargeables au lithium sont généralement constitués d'un mélange binaire ou ternaire de solvants organiques dipolaires aprotiques et d'un sel de lithium. Par exemple, l'électrolyte de référence actuel est constitué de carbonate d'éthylène (EC) mélangé avec du carbonate de diméthyle (DMC) dans les proportions 1:1 en présence d'une mol/L d'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆).

L'objectif est d'améliorer les performances des batteries en agissant sur la formulation de l'électrolyte de manière à mieux remplir le cahier des charges suivant :

- Faible viscosité pour faciliter la mobilité des ions.
- Conductivité élevée à température ambiante et suffisante à froid pour diminuer la chute ohmique.
- Liquide dans une large gamme de température (température de cristallisation basse et température d'ébullition élevée).
- Résistant à l'oxydation à l'électrode positive.
- Pouvoir solubilisant pour les sels de lithium.
- Formation d'une couche de passivation pour éviter l'exfoliation dans le cas d'une électrode négative en graphite.
- Produit écologiquement acceptable et ne présentant pas de danger de manipulation.

L'électrolyte doit aussi s'adapter aux matériaux utilisés dans la batterie, c'est-à-dire qu'il doit avoir un potentiel d'oxydation élevé pour les matériaux d'électrodes positives fonctionnant à des potentiels supérieurs à 5V par rapport au lithium et avoir une faible réactivité avec la surface de l'électrode positive.

1.1 Formulation d'un électrolyte pour les applications spatiales

Les électrolytes utilisables dans les batteries rechargeables pour les applications spatiales doivent rester liquides jusqu'à des températures inférieures à -50°C tout en restant suffisamment conducteurs. La γ -butyrolactone (BL) possède ces deux propriétés en plus d'une stabilité électrochimique à l'oxydation supérieure à 5V par rapport au lithium mais elle ne peut pas être utilisée sans co-solvant car sa réduction à la surface du graphite ne conduit pas à une couche de passivation de qualité suffisante pour permettre de réaliser des cycles de charge et de décharge.

La BL a donc été étudiée en mélange avec du carbonate d'éthylène afin d'améliorer la qualité de la couche de passivation [4, 5]. L'optimisation des propriétés physicochimiques (conductivité ionique élevée, viscosité faible, température de fusion du mélange de solvant le plus bas possible) a montré que le mélange BL-EC dont la fraction molaire en EC $x_{EC} = 0,1$ est la formulation optimale. Par exemple, la figure ci-dessous montre le diagramme de phases du mélange BL-EC obtenu par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) couplée à la diffraction des rayons X aux basses températures. Ce diagramme de phases est caractérisé par un point eutectique à $x_{EC} = 0,1$ et à une température de -56,3 °C suffisamment basse pour une utilisation comme électrolyte dans les batteries lithium-ion pour les applications spatiales.

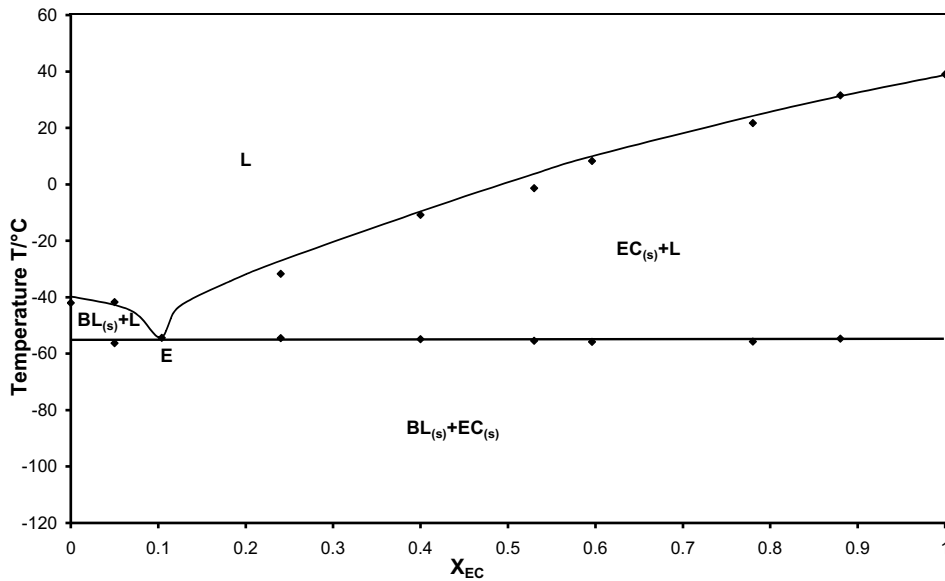
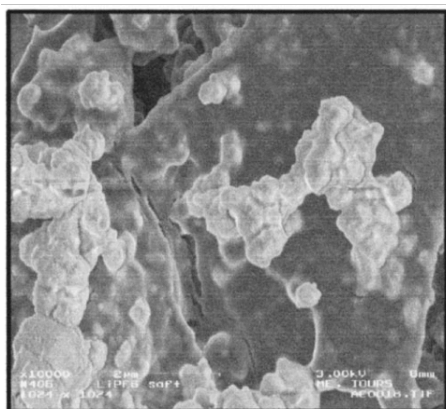


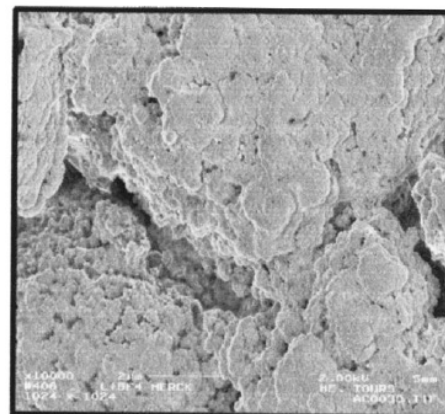
Figure 2 : Diagramme de phases du mélange BL-EC (L : phase liquide, s : solide) [4].

Les propriétés électrochimiques du mélange optimisé ont ensuite été étudiées en présence de différents sels de lithium [4]. Il s'est avéré que l'utilisation de tétrafluoroborate de lithium à 1 mol/L (LiBF_4) dans le mélange BL-EC $x_{\text{EC}}=0,1$ permet d'obtenir une stabilité électrochimique remarquable en oxydation et une couche de passivation sur l'électrode de graphite de qualité comparable à celle obtenue avec les mélanges utilisés actuellement comme EC-DMC+ LiPF_6 .

La couche de passivation à l'électrode de graphite a été étudiée par différentes méthodes (XPS, impédance complexe, microscopie électronique à balayage). Cette étude a démontré que seuls les mélanges utilisant LiBF_4 peuvent conduire à une couche de passivation homogène, couvrante et perméable aux ions lithium. A titre d'exemple, des clichés au microscope électronique à balayage (MEB) de la couche de passivation formée lors de la réduction du mélange BL-EC en présence de LiPF_6 et de LiBF_4 sont rassemblés dans la Figure 3.



(a)



(b)

Figure 3 : Clichés au MEB de la couche de passivation formée après cinq cycles de charge/décharge (C/20) sur électrode en graphite en présence de BL-EC $x_{\text{EC}}=0,1$ + (a) LiPF_6 1M ; (b) LiBF_4 (1M) [5].

On voit clairement sur la Figure 3 que la couche de passivation formée avec l'électrolyte à base de LiBF_4 (Figure 3a) est très homogène et probablement moins épaisse que celle obtenue à partir de l'électrolyte constitué de LiPF_6 qui conduit à un nappage recouvrant la totalité de la surface du graphite (Figure 3b). Les analyses XPS conduisent à la représentation suivante de la couche de passivation pour chacun des deux électrolytes étudiés :

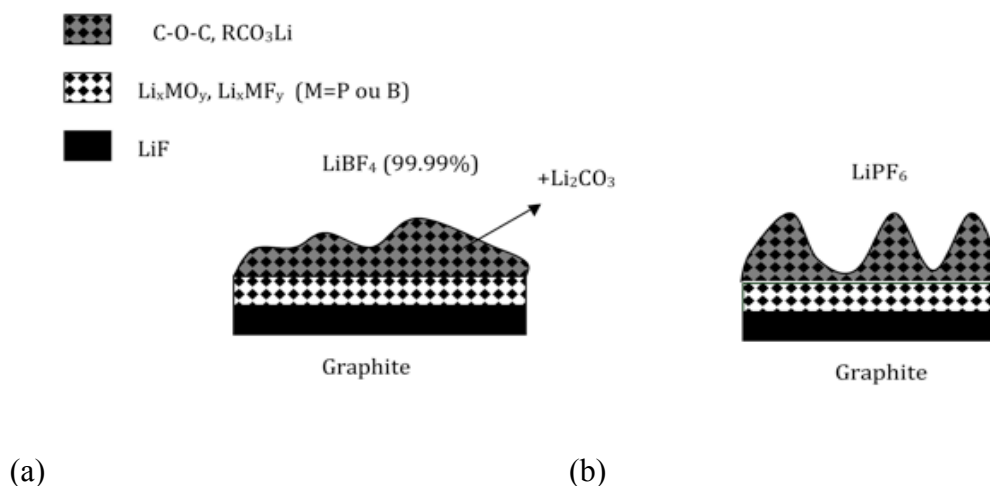


Figure 4 : Représentation schématique de la composition et de la morphologie de la couche de passivation après 5 cycles de charge-décharge (C/20) sur électrode en graphite en présence de BL-EC $x_{\text{EC}}=0,1$ + (a) LiBF_4 1M ; (b) LiPF_6 (1M) [5].

La structure de la couche de passivation est en accord avec le modèle SEI (*Solid Electrolyte Interphase*), c'est à dire qu'elle est constituée d'une couche minérale sur la surface du graphite puis d'une couche organo-minérale [6]. La présence de LiF a été détectée sur toute l'épaisseur de la couche de passivation dans les deux cas. La couche de passivation formée dans l'électrolyte contenant LiPF_6 est également caractérisée par la présence de composés de type Li_xPO_y et Li_xPF_y alors que celle obtenue à partir de l'électrolyte à base de LiBF_4 est constituée de Li_xBO_y et Li_xBF_y . Etant donné que les phosphates peuvent facilement polymériser, il est envisageable que les problèmes de cyclabilité observés lorsque LiPF_6 est utilisé à la place de LiBF_4 soient liés à la présence de polymères inorganiques phosphatés qui bloqueraient le passage des ions Li^+ à l'intérieur des plans de graphène.

Les résultats en cyclage se sont révélés satisfaisants de $60\text{ }^\circ\text{C}$ à $-15\text{ }^\circ\text{C}$ aussi bien en demi-cellules (graphite/Lithium et Li_xCoO_2 /Lithium) qu'en cellule complète (graphite/ Li_xCoO_2) après avoir résolu des problèmes de mouillabilité du séparateur en Celgard® et des électrodes aux basses températures en ajoutant un tensioactif (TEAFOS, perfluorooctanesulfonate de tétraéthylammonium). Il s'avère que le TEAFOS ne modifie pas les propriétés de l'électrolyte et de la couche de passivation. Pour des températures inférieures à $-15\text{ }^\circ\text{C}$, les problèmes de mouillabilité surviennent malgré l'utilisation de TEAFOS.

1.2 Formulation d'un électrolyte à base de liquides ioniques

Ces dernières années, les liquides ioniques apparaissent comme une alternative crédible aux solvants organiques conventionnels jusque là utilisés comme solvants dans des domaines variés de la chimie : synthèse organique ou extraction liquide-liquide [7]. L'intérêt suscité par l'utilisation en électrochimie des liquides ioniques de type imidazolium provient de leur nature liquide à température ambiante, leur bonne tenue thermique mais aussi leur inertie vis-à-vis des réactions chimiques ou électrochimiques. Cependant, les liquides ioniques sont

beaucoup trop visqueux pour remplacer les solvants organiques utilisables dans les batteries au lithium. Il est par contre envisageable de les mélanger avec un solvant organique dipolaire aprotique afin d'abaisser significativement la viscosité et obtenir une conductivité élevée ainsi que des propriétés thermiques intéressantes pour les batteries (basse température de fusion et température d'ébullition élevée). Je me suis donc intéressé aux propriétés de transport (conductivité et viscosité), aux propriétés thermiques et électrochimiques de mélanges de solvants organiques dipolaire aprotiques (principalement BL), de sels d'imidazolium (tétrafluoroborate ou d'hexafluorophosphate de 1,3-butylméthylimidazolium notés respectivement BMIBF₄ et BMIPF₆) et de sel de lithium (LiPF₆ ou LiBF₄) [8-10].

La plus faible viscosité, la plus haute conductivité, la meilleure stabilité thermique et électrochimique sont obtenues pour le mélange BMIBF₄/BL (40/60) (v/v) en présence de LiBF₄ à une concentration de 1 mol.L⁻¹.

L'étude des propriétés thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) couplée avec la diffraction des rayons X aux basses températures (DRX) des mélanges BMIBF₄-BL et BMIPF₆-BL conduit à des diagrammes de phases similaires dont un exemple est donné dans la Figure 5.

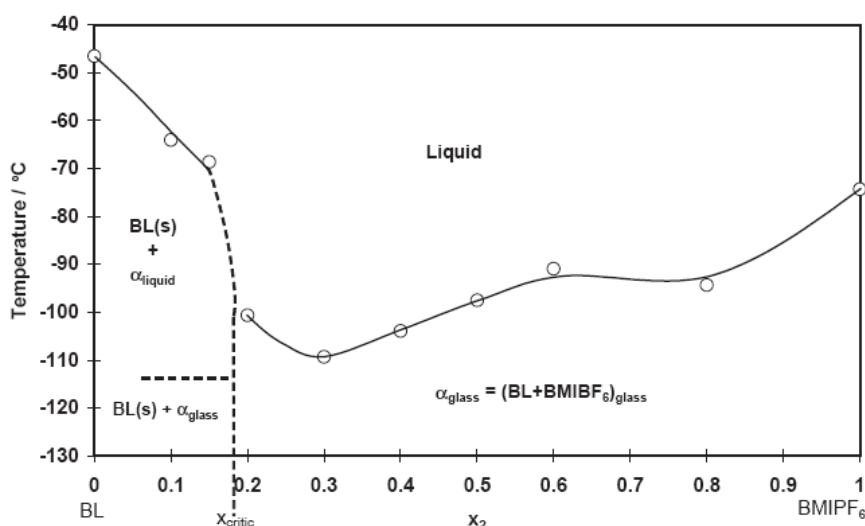


Figure 5 : Diagramme de phases du mélange BL-BMIPF₆ obtenu par DSC (20 °C/min) [8].

Lorsque la BL est en excès, on observe la présence d'une phase amorphe (verre) et d'une phase cristalline dont les paramètres de maille calculés à l'aide du programme DICVOL correspondent à ceux de la BL pure. Lorsque la BL est en défaut par rapport au liquide ionique, toutes les molécules de BL solvatent le liquide ionique et on note alors uniquement la présence d'une phase vitreuse contenant le liquide ionique et la BL. La valeur de la fraction molaire critique en liquide ionique à partir de laquelle aucune zone amorphe n'est observée nous a permis d'évaluer le nombre de molécules de BL solvatant l'ion BMI⁺. Il semblerait que quatre et cinq molécules de BL entourent le cation BMI⁺ dans les mélanges BL-BMIBF₄, et BL-BMIPF₆, respectivement.

L'étude de la cyclabilité sur graphite de ces mélanges est impossible à cause d'une réduction trop importante des sels d'imidazolium vers 1,2 V par rapport au lithium. Nous avons donc étudié la cyclabilité de ces mélanges sur une électrode de titanate à plus haut potentiel d'insertion (Li₅Ti₄O₁₂). Des résultats encourageants ont été obtenus sur Li₅Ti₄O₁₂ mais des problèmes d'oxydation de l'électrolyte sur l'électrode positive Li_xCoO₂ ont été

rencontrés bien que le potentiel d'oxydation sur électrode de platine soit suffisamment élevé. Par la suite, il est donc envisageable d'étudier des liquides ioniques sans délocalisation de charge afin d'accroître leur stabilité en oxydation et en réduction. L'utilisation d'une électrode de vanadate de type V_2O_5 (β) à la place de l'électrode de cobalt serait possible mais la tension de la batterie en serait fortement diminuée.

1.3 Formulation d'un électrolyte à base de carbonates asymétriques

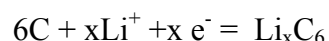
La recherche d'électrolytes performants pour les batteries au lithium nous a conduit à nous intéresser à des électrolytes à base de carbonates asymétriques car ils ont un large domaine d'électroactivité, une température de fusion faible, une température d'ébullition élevée et une fonction carbonate permettant de former une couche de passivation de bonne qualité à la surface de l'électrode négative en carbone. Nous avons donc synthétisé des carbonates asymétriques afin de déterminer leurs propriétés physicochimiques (Tableau 1) [11].

Tableau 1 : Propriétés physicochimiques des carbonates asymétriques synthétisés (ϵ_r : constante diélectrique à 25 °C, M : masse molaire, T_f : température de fusion, T_{eb} : température d'ébullition à pression atmosphérique, ρ : masse volumique à 25 °C, moment dipolaire calculé avec la méthode semi-empirique PM3).

Solvant	Formule	M (g.mol ⁻¹)	ϵ_r	ρ (g.cm ⁻³)	t_f (°C)	T_{eb} (°C)	μ (D)
MPC	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	≈5	0.9795	-49	130	4.839
MiPC	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	≈5	0.9698	-76	117	4.919
EPC	C ₆ H ₁₂ O ₃	132	≈5	0.9502	-81	148	5.246
EiPC	C ₆ H ₁₂ O ₃	132	≈5	0.9369	-132	135	–
EC	C ₃ H ₄ O ₃	88	89	1.3214	36.4	238	4.87

Le domaine d'électroactivité des solvants rapportés dans le tableau 1 en mélange équimolaire avec EC et en présence de LiPF₆ à 1 M sur une électrode de platine tournant à 1000 tours par minute est compris entre 0,7 V et 5,5 V par rapport au lithium.

La Figure 6 montre un exemple d'un voltampérogramme typique sur le graphite et sur Li_xCoO₂. La Figure 6(a) met en évidence des pics qui correspondent à l'insertion du lithium dans le graphite selon l'équation suivante [12, 13] :



Le pic à 0,7 V vs. Li/Li⁺ correspond à la réduction de l'électrolyte c'est à dire à la formation de la couche de passivation.

La Figure 6(b) montre que l'insertion du lithium dans Li_xCoO₂ est comprise entre 3,90 et 4,2 V par rapport au lithium :



L'oxydation de l'électrolyte sur Li_xCoO₂ a lieu autour de 5V vs. Li/Li⁺. Cette valeur est inférieure à celle obtenue sur platine certainement à cause de réactions catalytiques ayant lieu à la surface de l'oxyde de cobalt et favorisant l'oxydation de l'électrolyte.

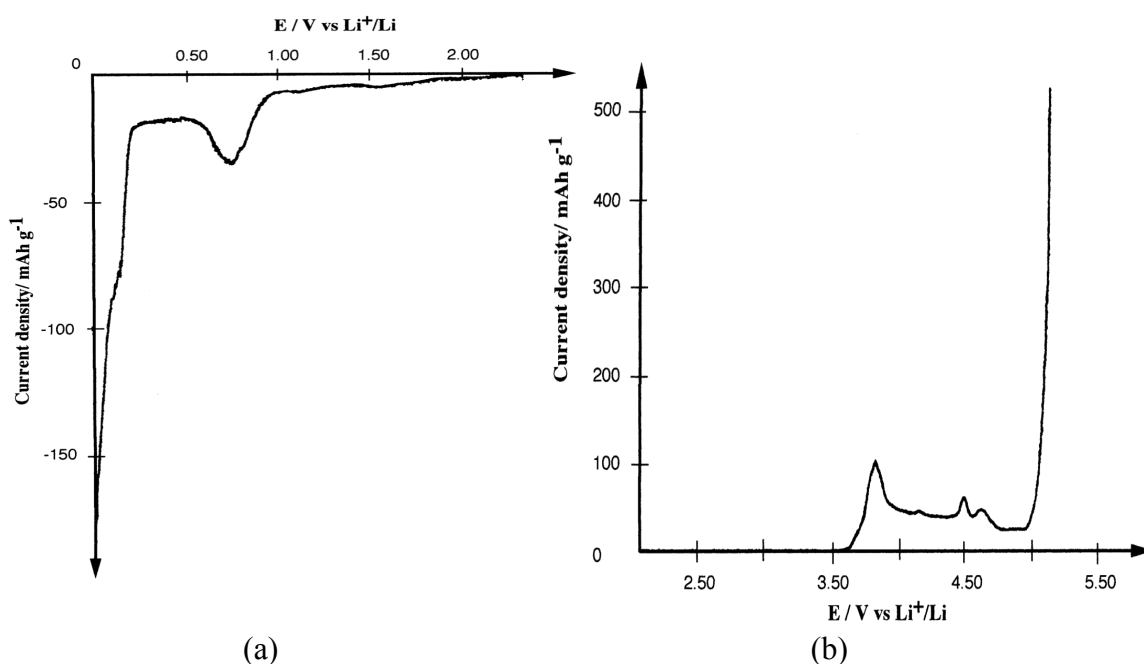


Figure 6 : Voltampérométrie (a) sur graphite et (b) sur Li_xCoO_2 en présence de EiPC/EC (1/1) + LiPF_6 (1M). Référence=Lithium ; contre-électrode=Platine ; vitesse de balayage=0,05 mV/s pour (a) et 0,01 mV/s pour (b).

Les tests réalisés en cyclage montrent que ces électrolytes peuvent être utilisés avec le graphite et Li_xCoO_2 dans les batteries au lithium puisque aucun fadding n'est observé à des régimes de charge et de décharge de 20 heures lorsque 15 cycles sont réalisés. De plus, à un régime de décharge élevé (2 heures), les électrodes affichent 96,4% de leur capacité maximale.

2 Influence de l'interface électrode-électrolyte sur les performances des électrodes négatives

L'amélioration des performances des batteries lithium-ion passe par la maîtrise de chaque constituant des batteries. L'élaboration de nouveaux matériaux d'électrode est donc un thème de recherche complémentaire à la formulation de nouveaux électrolytes mais il est bien connu que l'interface électrode-électrolyte joue un rôle primordial sur les performances en cyclage des électrodes. Par exemple, comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas des électrodes en graphite, la cyclabilité dépend fortement de la morphologie, de la composition et de l'adhésion de la couche de passivation formée à la surface du graphite par réduction de l'électrolyte.

Dans cette partie, nous allons nous étudier le rôle de l'interface électrode-électrolyte sur les performances des batteries. Je me suis intéressé à la modification de la surface des électrodes en graphite afin de diminuer la réactivité de la surface en la recouvrant d'une couche de cérine par électro-précipitation. Un autre projet avec Renault est actuellement en cours sur la caractérisation de l'interface silicium-électrolyte pour une électrode de nanofils de silicium en contact avec du carbonate de propylène en présence de LiPF_6 .

Les récents travaux publiés sur la modification de la surface des électrodes en graphite par des milieux oxydants [14, 15], ou en réalisant des dépôts d'oxydes de métaux [16-18], de polymères [19, 20] ou d'autres formes de carbones [21] ont montré des effets importants sur la

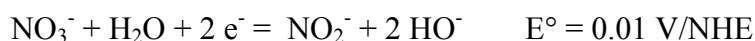
formation de la couche de passivation et par conséquent sur les performances électrochimiques des matériaux. En effet, le dépôt de métaux ou d'oxydes métalliques améliore la capacité réversible des électrodes en limitant l'exposition des sites actifs réactifs vis-à-vis de l'électrolyte [22].

Une autre approche consiste à élaborer un matériau sur lequel une couche de passivation « synthétique » est déposée plutôt que de jouer sur la formulation de l'électrolyte pour former une couche de passivation de qualité optimale. Cette couche de passivation doit permettre le passage des ions lithium tout en bloquant les molécules de solvant. Cette couche doit être particulièrement adhérente, son épaisseur doit être contrôlée et elle doit être peu réactive vis-à-vis de l'électrolyte et isolante électroniquement pour éviter la réduction de l'électrolyte consommateur d'électron.

La cérine (CeO_2) est un bon candidat car elle peut être facilement électro-précipitée sur le graphite et parce-que c'est un matériau électroniquement isolant dont l'épaisseur peut être contrôlée, en théorie, par la durée de l'électro-précipitation. Cependant, ce travail montre que les paramètres conduisant à un dépôt de qualité sont difficilement contrôlables. L'objectif de cette étude préliminaire était de démontrer la faisabilité de l'élaboration d'un tel matériau par électro-précipitation, d'étudier l'insertion du lithium dans le graphite à travers la couche de cérine et d'étudier la réactivité de la couche de cérine vis-à-vis de l'électrolyte, c'est-à-dire de s'assurer qu'aucune réduction de l'électrolyte n'a lieu au cours des cycles de charge et de décharge [23].

Des dépôts chimiques de sulfate de cérium (IV) sur graphite ont déjà été rapportés dans la littérature afin d'éliminer les imperfections du graphite liées à la présence de sites de surfaces hyper-réactifs. Ces dépôts ont été réalisés en plongeant une électrode de graphite dans une solution de sulfate de cérium (IV) [24-27]. Cette méthode conduit à la formation d'une couche d'oxyde de cérium sur le graphite qui augmente le nombre de nano-canaux et la microporosité du matériau permettant ainsi de limiter les mouvements des plans de graphène selon l'axe (a) mais aussi d'éliminer les imperfections liées à la présence d'atomes de carbones hybridés sp^3 et de carbones radicalaires à la surface et à l'intérieur du graphite. Ceci a pour effet une amélioration notable des performances électrochimiques du matériau [28].

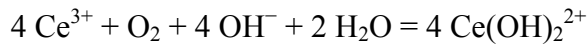
L'électroprécipitation de la cérine ne se fait pas par un changement direct de l'état d'oxydation de la cérine mais par l'intermédiaire de réactions électrochimiques faisant intervenir des ions hydroxydes obtenus par la réduction du dioxygène, de l'eau ou des nitrates (provenant de l'électrolyte support) selon les équations suivantes :



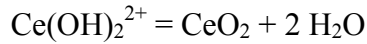
La formation des ions hydroxydes au voisinage de l'électrode est responsable d'une augmentation locale du pH de la solution entraînant la précipitation de l'oxyde de cérium ou de son hydroxyde à la surface de l'électrode.

Cette technique a largement été employée pour préparer électrochimiquement de l'oxyde de zinc [29] mais les mécanismes de dépôt ne sont pas totalement compris puisque l'oxydation du cérium (III) en cérium (IV) peut avoir lieu dans la solution avant la précipitation [30] ou au cours du séchage à l'air [31].

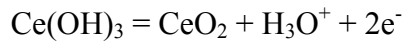
Récemment, différents auteurs ont suggéré que le cérium (III) est oxydé par le dioxygène dissous dans la solution électrolytique selon l'équation suivante [32-34] :



La précipitation de la cérine peut ensuite avoir lieu à un pH alcalin au voisinage de l'électrode et/ou par déshydratation :



La précipitation de l'hydroxyde de cérium (III) puis son oxydation peuvent aussi avoir lieu :



Il est clair que les mécanismes d'électro-précipitation de la cérine à la surface d'une électrode sont encore mal-connus. Au cours de mes travaux, je n'ai pas tenté d'élucider ces mécanismes mais j'ai utilisé cette technique pour déposer de la cérine, caractériser le film de cérine précipité sur l'électrode et enfin étudier la migration des ions lithium à travers cette couche.

Les analyses en diffraction des rayons X du graphite après électro-précipitation confirment la présence de cérine à la surface du graphite. Une cartographie EDX du carbone et du cérium montre que le dépôt n'est pas homogène (Figure 7). Cependant, des analyses plus approfondies en EDX focalisées sur les zones bleues (carbone) confirment la présence de cérium dans ces zones mais l'épaisseur est trop faible pour que le cérium puisse apparaître sur la cartographie EDX.

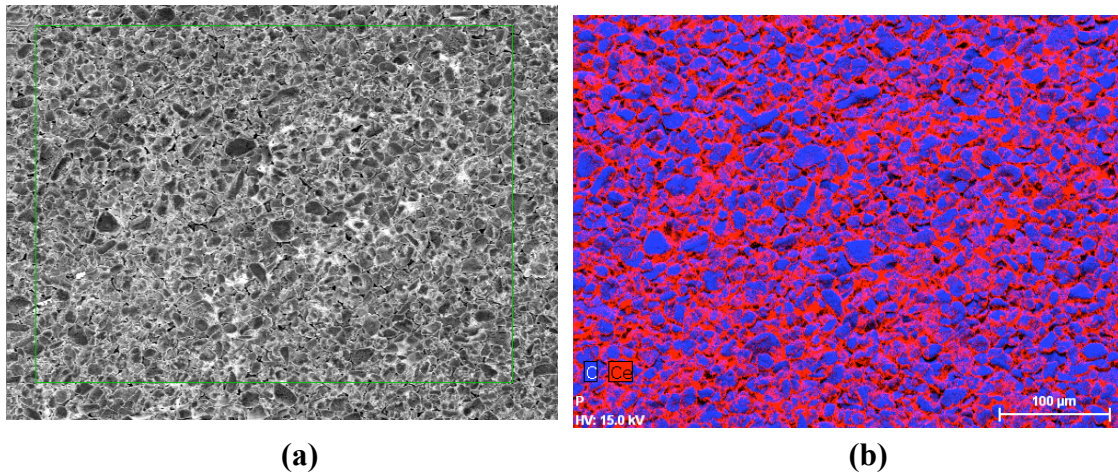


Figure 7 : (a) Image au MEB et (b) cartographie EDX du cérium (rouge) et du graphite (bleu) après électro-précipitation de cérium sur une électrode de graphite.

La Figure 8 montre la morphologie du dépôt de cérine à la surface du graphite avant et après deux cycles d'insertion et de désinsertion du lithium. On peut noter que le dépôt de la cérine est lisse et couvre les particules de graphite malgré la présence de craquelures. Il est difficile de savoir si ces craquelures sont apparues lors de la mise sous vide de la chambre du MEB ou bien si elles se sont formées pendant l'électro-précipitation.

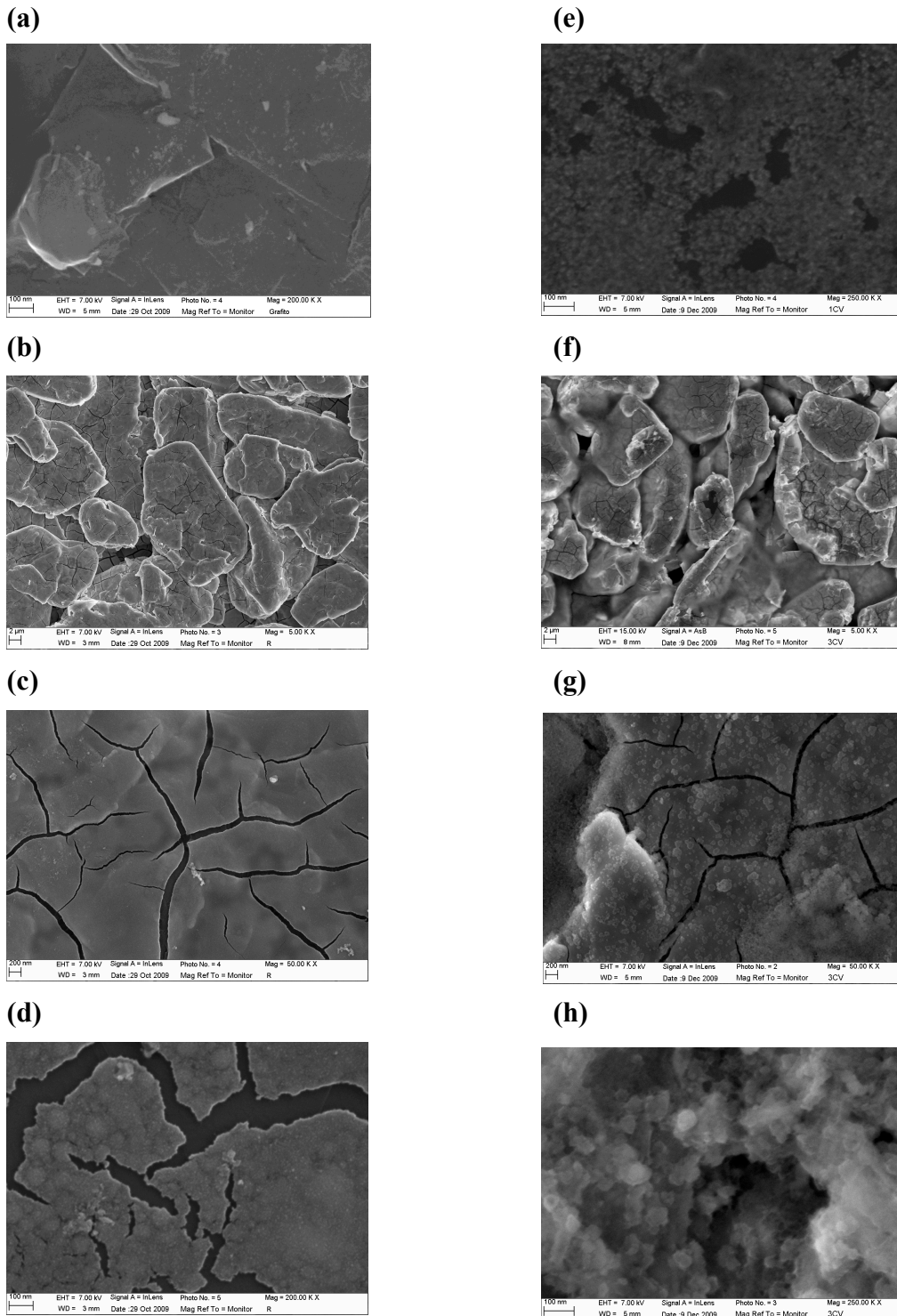


Figure 8 : Clichés au MEB de (a) graphite avant électro-précipitation; (b)-(d) graphite après électro-précipitation à $-0.8\text{ V vs. Ag/AgCl}$ pendant 90 min. à 300 tours par minute; (e) graphite avant électro-précipitation après deux cycles d'insertion-désinsertion de lithium dans EC/DMC (1/1)+LiPF₆ (1M); (f)-(h) graphite+CeO₂ (électroprécipité à $-0.8\text{ V vs. Ag/AgCl}$ pendant 90 min. à 300 tours par minute) après deux cycles d'insertion-désinsertion de lithium dans EC/DMC (1/1)+LiPF₆ (1M).

Les Figures 8(f)-8(h) semblent montrer qu'une couche de passivation s'est formée à la surface de l'électrode après deux cycles d'insertion-désinsertion de lithium. Le film semble poreux et des nucléus semblent avoir poussé à la surface de la cérine.

La cérine est un isolant électrique à température ambiante mais des analyses en XPS de la cérine électro-précipitée sur le graphite montrent qu'il y a en fait un mélange de Ce (III) et de Ce (IV) qui rend la couche de cérine conductrice. Cette conduction électrique est responsable de la formation d'une couche de passivation à la surface de la cérine par réduction de l'électrolyte. Les analyses XPS confirment d'ailleurs la présence de cette couche de passivation.

La Figure 9 montre un voltampérogramme cyclique réalisé sur le graphite sur lequel de la cérine a été déposée par électro-précipitation.

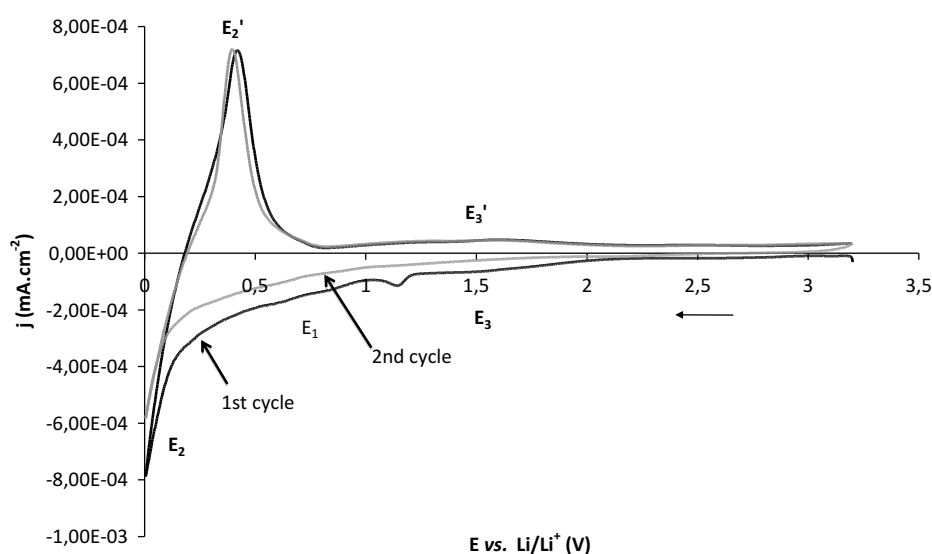


Figure 9 : Voltampérométrie cyclique réalisée sur le graphite sur lequel de la cérine a été déposée par électro-précipitation (-0.8 V vs. Ag/AgCl pendant 90 min. à 300 tours par minute) dans un électrolyte constitué de EC/DMC (1/1) en présence de LiPF₆ (1M). Vitesse de balayage : 0.1 mV.s⁻¹.

Pour des potentiels inférieurs à 0,7 V vs. Li/Li⁺, le voltampérogramme de la Figure 9 a la même allure que celui obtenu sur des électrodes de graphite dont la surface n'est pas recouverte de cérine. Un courant cathodique apparaît à 0,2 V vs. Li/Li⁺ (E₂) ainsi qu'un pic anodique à 0,39 V vs. Li/Li⁺ (E₂') qui correspondent respectivement à l'insertion et à la désinsertion du lithium à travers le graphite après avoir traversé la couche de cérine. Un faible courant cathodique pouvant être attribué à la formation d'une couche de passivation est observé vers 0,7 V vs. Li/Li⁺ (E₁). Un courant anodique et un courant cathodique apparaissent à partir de 1 V vs. Li/Li⁺ (E₃ et E₃', respectivement). Ils peuvent être dus à des réactions électrochimiques entre le lithium et la cérine puisque ce courant n'est pas observé lorsque le graphite n'est pas recouvert de cérine. Des tests en cyclage galvanostatique à un régime de charge et de décharge de 20h ont montré qu'il est possible de charger et de décharger le graphite à travers la couche de cérine réversiblement.

3 Conclusion

Depuis la première batterie lithium-ion développée par Sony dans les années 1990, aucune réelle rupture technologique n'a été réalisée. Jusqu'à présent les recherches effectuées dans ce domaine se sont focalisées sur l'amélioration des performances des batteries en jouant sur les électrodes, le séparateur ou l'électrolyte. De nombreux matériaux d'électrodes ont été élaborés en optimisant leur composition ou leur structure nanométrique et de nouveaux systèmes ont été imaginés comme les batteries tout-solide à base de polymère, les batteries lithium-air, *etc.*

Mes recherches ont été essentiellement axées sur la description de l'interface électrode-électrolyte et sur l'amélioration des systèmes existants soit en modifiant la formulation des électrolytes, soit en réalisant un traitement de surface sur l'électrode en graphite. Pour la partie électrolyte, mon travail a été centré sur la compréhension des interactions dans les électrolytes concentrés afin de modéliser les propriétés de transport, ou encore sur la recherche de nouveaux solvants pouvant entrer dans la composition d'électrolytes permettant de former une couche de passivation sur graphite de bonne qualité et pouvant permettre des cyclages aux basses températures.

Pour la partie interface électrode-électrolyte, je me suis intéressé à l'électroprécipitation d'une couche de passivation « synthétique » de cérine pour améliorer les propriétés de cyclage du graphite et des travaux sont en cours sur la caractérisation de l'interface électrode-électrolyte d'une électrode de nanofils de silicium en contact avec du carbonate de propylène en présence de LiPF_6 . L'électro-précipitation de cérine sur graphite pour former une couche de passivation « synthétique » pour des applications dans les batteries au lithium est une approche nouvelle qui mériterait d'être approfondie. Notamment, il me semble important d'améliorer la morphologie et l'homogénéité du dépôt de cérine en utilisant d'autres techniques de dépôts comme l'ALD (*Atomic Layer Deposition*).

La collaboration récente avec Renault dans le cadre de l'Institut de la Mobilité Durable est un moyen pour moi de continuer à développer des recherches sur les batteries au lithium. Cette collaboration m'a permis de monter un nouveau laboratoire dédié à l'étude des batteries lithium-ion.

4 Références

1. A. Ritchie, W. Howard, J. Power Sources 162 (2), 809-812 (2005).
2. S.J. Viscoa, E. Nimon, L.C. De Jonghe, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier (Eds), 2009, pp. 376-383.
3. K. Murata, S. Izuchi, Y. Yoshihis, Electrochimica Acta, 45 (8-9) 1501-1508 (2000).
4. A. Chagnes, H. Allouchi, B. Carré, G. Oudou, P. Willmann, D. Lemordant, J. Appl. Electrochem. 33, 589-595 (2003).
5. A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, R. Dedryvère, D. Gonbeau, D. Lemordant, J. Electrochem. Soc. 159 (9), A1255-A1261 (2003).
6. D. Aurbach, J. Power Sources 68 (1) 91 (1997).
7. A. Lewandowski, A. Świdarska-Moceka, J. Power Sources 194 (2), 601-609 (2009).
8. A. Chagnes, H. Allouchi, B. Carré, D. Lemordant, Solid State Ionics 176, 1419-1427 (2005).
9. A. Chagnes, M. Diaw, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, J. Power Sources 145, 82-88 (2005).

10. M. Diaw, A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, J. Power Sources 146, 682-684 (2005).
11. I. Geoffroy, A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Biensan, S. Herreyre, J. Power Sources 112 (1), 191-198 (2002).
12. A. Herold, Bull.Soc.Chim, 187, 999 (1995).
13. D. Guérard, A. Hérol, Carbon 13, 337 (1975).
14. H. Buka, P. Golob, M. Winter, J.O. Bensenhard, J. Power Sources, 97-98, 122 (2001).
15. Y. P. Yu, C. Y. Jiang, C. R. Wan, E. Tsuchida, Electrochem. Commun. 2, 272 (2000).
16. J. Lee, R. Zhang, Z. Liu, J. Power Sources 90, 70 (2000).
17. H. Momose, H. Honbo, S. Takeuchi, K. Nishimura, T. Horiba, Y. Mulranaka, Y. Kozono, J. Power Sources 90, 70 (2000).
18. S. Kim, Y. Kadoma, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, Electrochem. Solid State Lett. 4, A109 (2001).
19. Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, J. Power Sources 114, 228 (2003).
20. S. Kuwabata, N. Tsumura, S. Goda, C.R. Martin, H. Yoneyama, J. Electrochem. Soc. 145, 1415 (1998).
21. H. Wang, M. Yoshio, T. Abe, Z. Ogumi, J. Electrochem. Soc. 149, A499 (2002).
22. Y. Ein-Eli, V.R. Roch, J. Electrochem. Soc. 144, 2968 (1997).
23. J. Swiatowska, V. Lair, C. Pereira-Nabais, G. Cote, P. Marcus, A. Chagnes, App. Surface Science 257 (2011) 9110– 9119.
24. Y.P. Wu, C. Jiang, C. Wan, R. Holze, J. Power Sources 111, 329 (2002).
25. Y.P. Wu, C. Jiang, C. Wan, R. Holze, J. Appl. Electrochem. 32, 1011 (2002).
26. Y.P. Wu, C. Jiang Wan, E. Tsuchida, J. Mater. Chem. 11, 1233 (2001).
27. Y.P. Wu, C. Jiang Wan, R. Holze, Electrochem. Commun. 4, 483 (2002).
28. Y. P. Wu, R. Holze, in : 53rd International Meeting of Electrochemical Society, Düsseldorf, Germany, Sep. 15-20, 2002, p. 278.
29. S. Peulon, D. Lincot, J. Electrochem. Soc. 145, 864 (1998).
30. P.L. Chen, I.W. Chen, J. Am. Ceram. Soc. 76, 1577 (1993).
31. Y. Zhou, J.A. Switzer, J. Alloys and Compounds 237, 1 (1996).
32. L. Arurault, B. Daffos, F. X. Sauvage, Materials Research Bulletin 43, 796 (2008).
33. Y. Hamloui, F. Pedraza, C. Remazeilles, S. Cohendoz, C. Rebere, L. Tifouti, J. Creus, Materials Chemistry and Physics 113, 650 (2009).
34. W.F. Ng, M.H. Wong, F.T. Cheng, Materials chemistry and Physics 119, 384 (2009).

Chapitre 2

Développement de Nouveaux Matériaux pour l'Hydrogénation Électrocatalytique

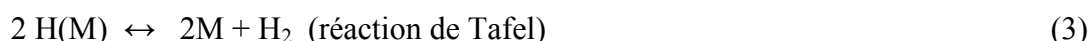
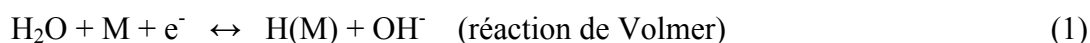
Les procédés électrocatalytiques peuvent être utilisés pour dépolluer des effluents ou synthétiser des composés dans des conditions douces. L'abaissement de l'énergie d'activation des réactions électrochimiques liée aux propriétés des matériaux d'électrode et de leur surface conduit à des réactions dites électrocatalytiques. On attend donc d'un électrocatalyseur une augmentation de la densité de courant pour une surtension donnée et une sélectivité pour la réaction considérée.

Au cours de ces travaux, je me suis intéressé à un système électrocatalytique utilisant des poudres de catalyseur qui circulent à travers la porosité d'une cathode où a lieu l'hydrogénation électrocatalytique d'une molécule test (cyclohexanone ou phénol). Après avoir relié le rendement d'hydrogénation avec la proportion des particules de catalyseur dans la cathode poreuse, je me suis intéressé à l'influence de la nature des phases organiques greffées à la surface des particules de catalyseurs sur le rendement d'hydrogénation de la cyclohexanone.

1 L'hydrogénation électrocatalytique

1.1 Principe

L'hydrogénation électrocatalytique est un autre moyen d'hydrogéner des molécules organiques avec un haut rendement. L'électricité est utilisée pour générer *in-situ* de l'hydrogène atomique à température ambiante et à pression standard. Il a été démontré dans la littérature [1, 2] que la génération d'hydrogène atomique (H(M)) et d'hydrogène moléculaire (H₂) sur un métal (M) dans une solution alcaline a lieu selon les réactions suivantes :



Le rendement de l'hydrogénation électrocatalytique est déterminé par les réactions précédentes, le pouvoir adsorbant et désorbant du substrat vis-à-vis des molécules organiques et d'autres propriétés telles que la nature de l'électrode, la densité de courant, le pH, la composition du solvant [3], *etc.* Les réactions d'Heyrovsky et de Tafel sont des réactions compétitives pour l'hydrogénation des composés organiques. Cinétiquement, le dégagement d'hydrogène engendré par ces réactions dépend beaucoup du catalyseur. De plus, quand le courant est élevé, le dégagement d'hydrogène est favorisé au détriment de l'hydrogénation. La facilité pour un métal à générer de l'hydrogène est définie par sa surtension au dégagement d'hydrogène.

L'hydrogénation électrocatalytique d'une molécule organique est illustrée par la figure suivante :

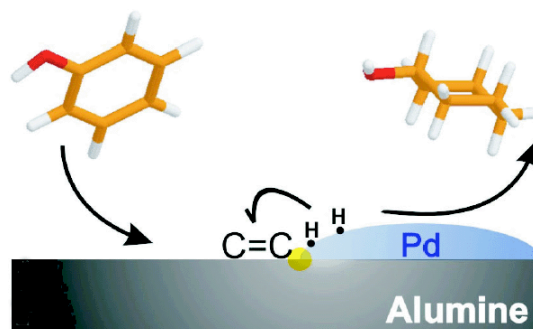


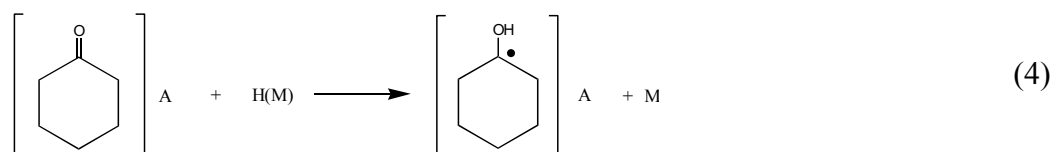
Figure 1 : Principe de l'hydrogénation électrocatalytique.

La molécule organique doit préalablement être adsorbée et c'est le choix de l'adsorbant (A) qui permettra la reconnaissance moléculaire d'une molécule par rapport à une autre, c'est-à-dire que c'est l'adsorbant qui permettra d'obtenir une hydrogénation électrocatalytique sélective.

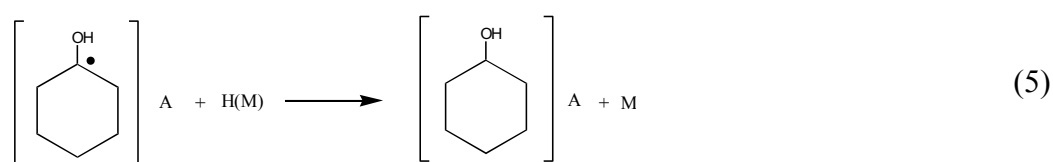
L'hydrogénation des composés organiques est une étape limitante qui peut être réalisée uniquement si l'hydrogène adsorbé (H(M)) et la molécule adsorbée sur le site d'adsorption A sont proches ou si le déplacement de l'hydrogène (*spill-over*) est possible.

L'hydrogénation se fait en deux étapes :

1. Transfert d'un hydrogène qui brise la double liaison.



2. Transfert du second hydrogène sur le radical carbonyle formé (cette étape est plus facile que l'étape précédente).



Il y a ensuite désorption de la molécule hydrogénée. Un bon catalyseur doit donc avoir des interactions plus faibles avec la molécule hydrogénée qu'avec la molécule à hydrogéner afin de favoriser la désorption et de libérer les sites actifs pouvant recevoir de nouvelles molécules à hydrogéner.

1.2 Les électrodes

1.2.1 Les métaux utilisés

Il existe différents matériaux d'électrodes utilisés pour l'hydrogénation électrocatalytique :

- Les poudres de catalyseurs non-conductrices constituées d'une base d'alumine sur laquelle un métal est dispersé. Cette poudre est mise en solution puis s'agglomère sur une électrode verticale en carbone vitreux réticulé (CVR) pour obtenir une grande surface catalytique active.

- Les métaux de Raney déposés sous forme de poudre sur une plaque de nickel ou enrobés dans une matrice de nickel métallique par co-déposition cathodique.
- Des matériaux divisés (Pt, Pd, Rh) déposés sur différents supports (elles sont moins coûteuses et plus actives que les électrodes massives) ou des particules de métaux (Pt, Pd, Rh, Ru) dispersées dans des polymères conducteurs comme par exemple les polypyroles.

La catalyse et l'électrocatalyse permettent d'hydrogéner de façon sélective et avec de hauts rendements certaines fonctions organiques selon le catalyseur utilisé. Par exemple, le platine permet de réduire les cétones, les aldéhydes et les liaisons éthyléniques alors que le palladium permet de réduire les fonctions aldéhydes et nitriles. Le rhodium est meilleur catalyseur que le palladium pour la réduction des oléfines alors qu'il est moins efficace que le platine pour l'hydrogénation des cétones.

1.2.2 Les matrices absorbantes

Les matrices adsorbantes influencent beaucoup l'activité électrocatalytique de l'hydrogénation en modifiant le pouvoir adsorbant du matériau électrocatalytique vis-à-vis de la molécule à hydrogéner.

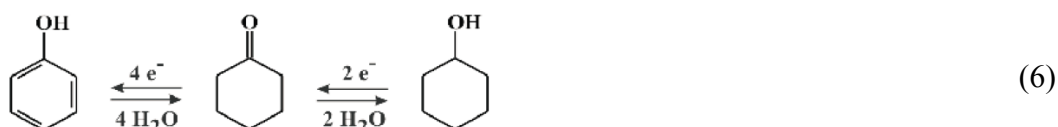
Les principales matrices adsorbantes sont les suivantes :

- L'alumine de type α ($\text{Al}(\text{OH})_3$ chauffé à 1000°C) où l'adsorption des molécules organiques peut se faire par l'intermédiaire de ponts d'hydrogène ou par l'intermédiaire de l'orbitale d vide de l'aluminium.
- Le charbon activé préparé à partir de charbon de bois, de déchets agricoles qui sont carbonisés ($600\text{-}1000^\circ\text{C}$) puis activés par oxydation ménagée (air, CO_2 , vapeur d'eau ou acide nitrique). L'activation augmente la surface spécifique et détruit les hydrocarbures qui sont restés adsorbés sur la surface (les groupements carbonyle, phénolique, quinoléique à la surface du carbone influencent beaucoup l'adsorption).

1.3 L'hydrogénation du phénol

La réaction d'hydrogénation du phénol en cyclohexanone et en cyclohexanol possède un intérêt industriel puisque la cyclohexanone est utilisée dans la production du nylon et le phénol est un polluant des eaux qui doit être éliminé. Le phénol nous servira de molécule test pour étudier les performances des matériaux synthétisés pour l'hydrogénation catalytique car les mécanismes d'hydrogénation de cette molécule sont bien connus.

En électrocatalyse, l'hydrogénation du phénol par un catalyseur comme le platine a lieu selon le mécanisme suivant:



Le choix du matériau et sa mise en forme sont importants pour hydrogéner une molécule par catalyse ou par électrocatalyse, mais l'efficacité de l'hydrogénation dépend également du procédé utilisé. Dans le cas de l'hydrogénation électrocatalytique à l'aide d'une électrode en carbone vitreux réticulé (CVR) dans lequel circulent les particules de catalyseur, le contact électrique des particules de catalyseur avec l'électrode en CVR dépend du *design* de la cellule et de l'électrode mais également de la convection dans la cellule.

2 Influence de l'hydrodynamique sur l'hydrogénation électrocatalytique

2.1 Résultats expérimentaux

2.1.1 Design de la cellule électrochimique

Nous nous sommes intéressés à l'hydrogénation électrocatalytique du phénol en cyclohexanol par du platine déposé sur des particules d'alumine. La cellule électrochimique utilisée pour cette étude est représentée dans la Figure 2.

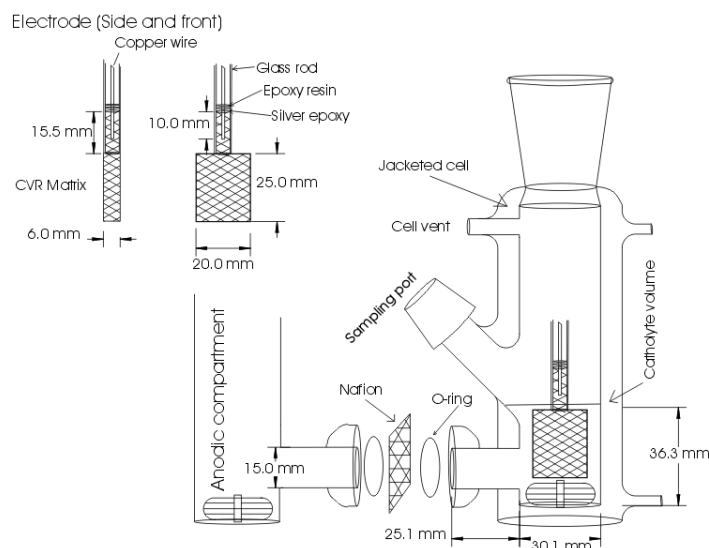


Figure 2 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour l'hydrogénation électrocatalytique.

Cette cellule est constituée d'un compartiment anodique dans lequel plonge une anode en platine et d'un compartiment cathodique séparé du compartiment anodique par une membrane en Nafion[®]. Le compartiment cathodique est constitué d'une cathode en carbone vitreux réticulé (CVR) qui sert de conducteur électrique entre le potentiostat et des poudres de catalyseur (structure de base non-conductrice - alumine - sur laquelle est déposé le catalyseur). Ces poudres, sous agitation, sont forcées à s'agglomérer dans les pores du CVR et à y rester durant toute l'électrolyse afin d'hydrogéner électrochimiquement les molécules organiques.

Lorsqu'un courant circule à travers l'électrode en CVR et sous certaines conditions d'agitation et de porosité de l'électrode en CVR, les particules de catalyseur peuvent s'agglomérer dans l'électrode en CVR (Figure 3) et conduire à des rendements d'hydrogénation élevés puisque le contact électrique est alors permanent.

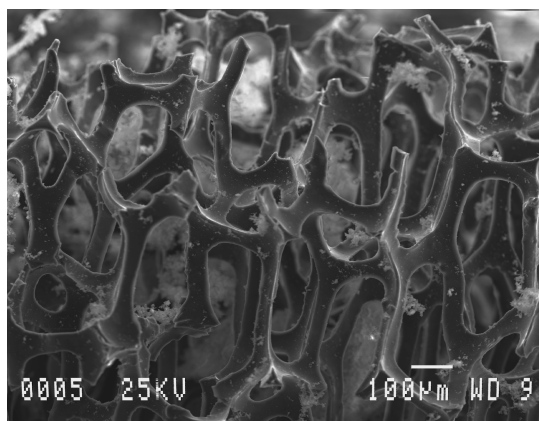


Figure 3 : Particules de catalyseur piégées dans le CVR observé au MEB.

2.1.2 Rendement d'hydrogénation

Comme on pouvait s'y attendre, la Figure 4 montre que l'efficacité de l'hydrogénation dépend fortement de la porosité de l'électrode en CVR et de l'agitation à l'intérieur du compartiment cathodique de la cellule électrochimique.

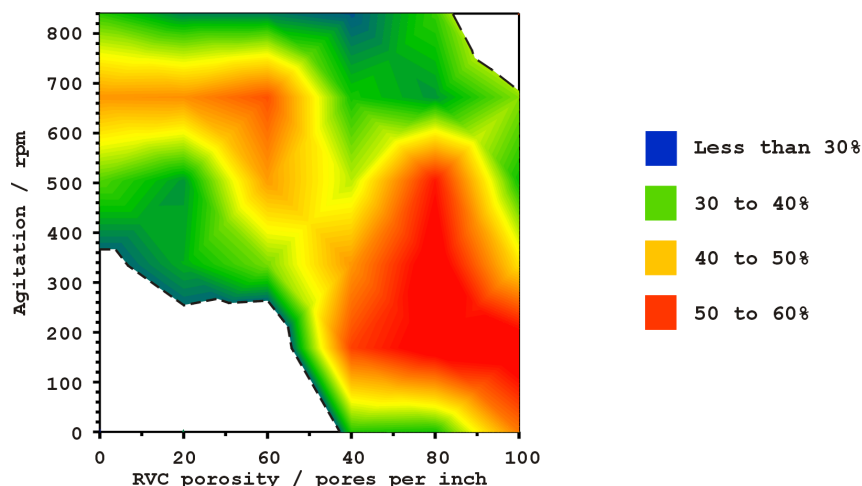


Figure 4 : Rendement de l'hydrogénation électrocatalytique de la cyclohexanol en phénol avec le catalyseur Pd/alumine 5% (w/w) pour différentes porosités et vitesse d'agitation.

On peut noter qu'aucune hydrogénation n'est observée pour les faibles porosités et les faibles vitesses d'agitation ou les porosités élevées et les fortes vitesses d'agitation. En absence d'agglomération dans l'électrode, il est clair que le rendement d'hydrogénation va être d'autant meilleur que les particules de catalyseur sont régulièrement en contact avec l'électrode en CVR et c'est pourquoi l'hydrodynamique dans la cellule électrochimique joue un rôle important. Par la suite, nous allons tenter de comprendre l'influence de la porosité et de la vitesse d'agitation sur l'hydrogénation en réalisant une simulation CFD (*Computational Fluid Dynamic*) de la répartition des particules de catalyseur dans l'électrode en CVR.

2.1.3 Modélisation de la répartition des particules de catalyseur dans l'électrode poreuse en carbone vitreux réticulé

La répartition des particules de catalyseur constituées de palladium déposé sur de l'alumine dans la cathode en CVR a été modélisée par simulation CFD (*Computational Fluid Dynamic*) à l'aide des logiciels *Gambit* (création de la géométrie 3D de la cellule) et *Fluent 6*

(résolution numérique). La Figure 5 montre le compartiment cathodique créé sous Gambit qui servira de base aux calculs CFD.

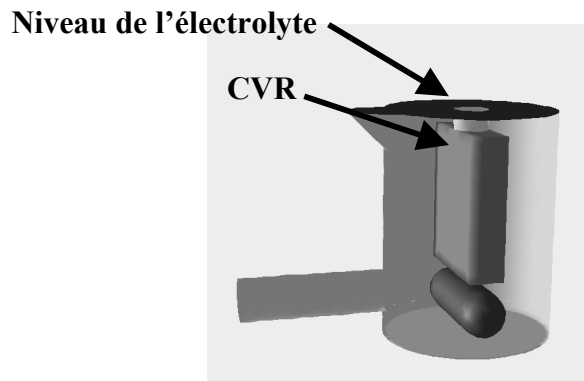


Figure 5 : Compartiment cathodique modélisé par Gambit pour la simulation numérique par CFD de la répartition des poudres de catalyseur dans l'électrode poreuse en CVR.

Les techniques de résolution numérique nécessitent de réaliser un maillage de la géométrie de la cellule, c'est à dire la subdivision en éléments de volume élémentaire fins afin de pouvoir discrétiser pour chaque cellule les équations différentielles partielles gouvernant les phénomènes simulés (équations de *Navier-Stokes*). Ces équations sont résolues par itération jusqu'à ce que le programme converge vers la solution.

Les techniques mathématiques sont basées sur les solutions des équations de *Navier-Stokes* dans un modèle eulérien granulaire multiphasique utilisant le modèle de turbulence $k-\varepsilon$. Plusieurs systèmes de coordonnées et un modèle de porosité sont utilisés pour modéliser l'agitation et la cathode poreuse en carbone vitreux réticulé (CVR). Pour plus d'informations concernant le modèle et les paramètres utilisés dans ces travaux, le lecteur pourra se reporter à l'article publié dans *Canadian Journal of Chemistry* [4].

Précédemment, nous avons vu que les particules de catalyseur s'agglomèrent dans la porosité de l'électrode en CVR lorsqu'un courant est appliqué à travers cette électrode pour certaines vitesses d'agitation et certaines porosités de l'électrode en CVR (Figure 4). Une simulation CFD prenant en compte les forces électrostatiques a été réalisée afin de tenter d'expliquer ce phénomène par la présence d'un gradient de potentiel dans l'électrode en CVR.

La distribution du potentiel (ϕ) dans le compartiment cathodique a été implémentée dans FLUENT 6.0.1 en considérant un potentiel égal à zéro sur les parois de la cellule électrochimique et un potentiel de -1 V dans l'électrode en CVR (figure 6). Le champ électrique dans la cellule est calculé à partir de la distribution du potentiel : $\frac{\partial^2 \phi}{\partial^2 x} = 0$.

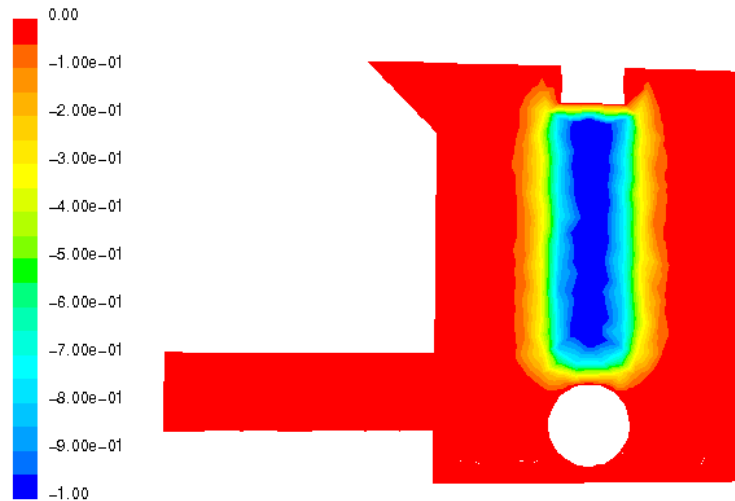


Figure 6 : Distribution du potentiel dans la cellule électrochimique.

En considérant la charge portée par les particules comme un paramètre ajustable, nous avons pu observer lors de la simulation une agglomération des particules de catalyseur lorsque la charge des particules est supérieure à 5.10^{-7} C/m^2 (figure 7) alors qu’aucune agglomération n’est observée par le modèle en absence de gradient de potentiel.

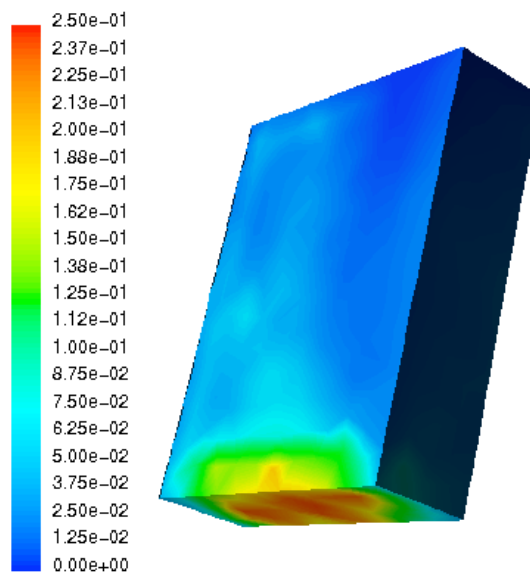


Figure 7 : Distribution de la fraction volumique des particules en présence d’un champ électrique pour $q=5.10^{-7} \text{ C/m}^2$.

Cette simulation est en parfait accord avec les observations expérimentales et confirme donc que les forces électrostatiques sont responsables de l’agglomération des particules dans l’électrode.

La simulation numérique et l’expérience montrent que ce phénomène d’agglomération n’est pas observé lorsque la vitesse d’agitation et la porosité de l’électrode en CVR sont élevées. En effet, dans ce cas, les forces hydrodynamiques qui ont tendance à disperser les particules sont supérieures aux forces électrostatiques qui favorisent l’agglomération. Ainsi, dans ces conditions hydrodynamiques, le temps de contact des particules de catalyseur avec l’électrode en CVR est faible et le rendement d’hydrogénation est par conséquent faible (Figure 4).

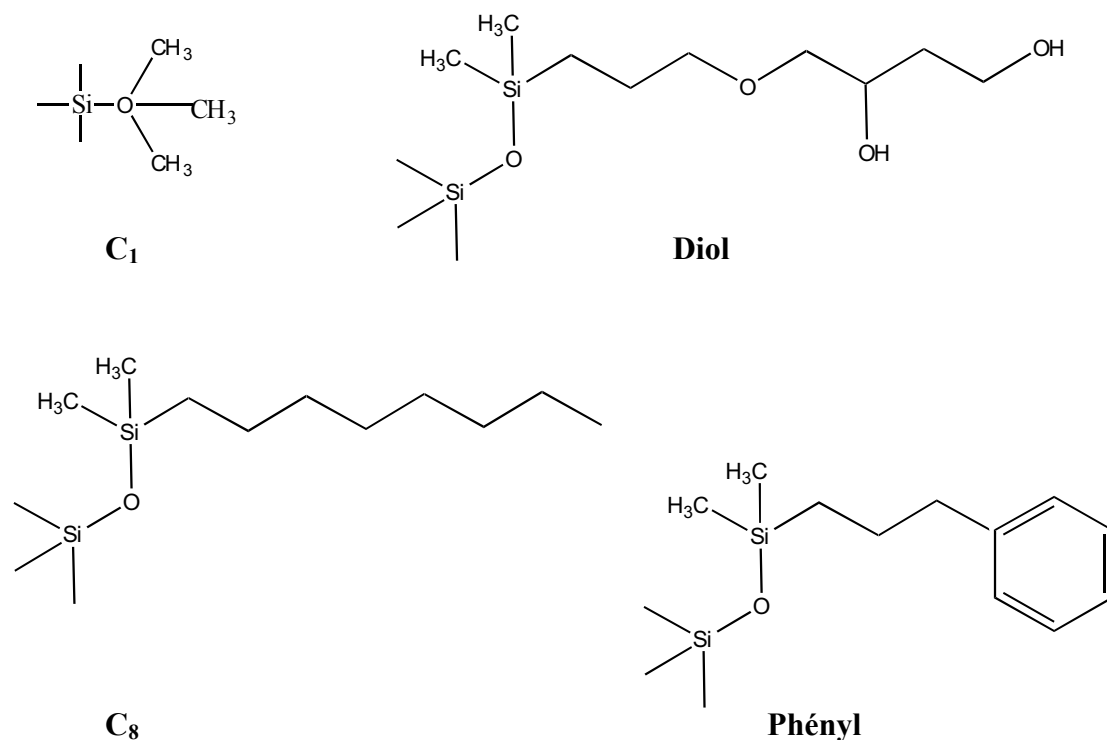
De la même façon, lorsque la vitesse d'agitation est trop faible et la porosité de l'électrode est faible, la fraction volumique de particule dans l'électrode en CVR est trop faible pour que le rendement d'hydrogénation soit élevé (Figure 4).

3 Etude des catalyseurs de nickel déposé sur des particules de silice greffée

Je me suis ensuite intéressé à l'activité électrocatalytique du nickel déposé sur des particules de silice sur lesquelles des fonctions organiques sont greffées. L'activité électrocatalytique de ces matériaux et l'influence des fonctions organiques greffées sur la silice ont été évaluées en étudiant l'hydrogénation de la cyclohexanone en cyclohexanol [5].

3.1 Matériau d'électrocatalyse

Les poudres de catalyseurs utilisées sont constituées de nickel déposé par PVD (*Physical Vapor Deposition*) sur une matrice absorbante non-conductrice en silice sur laquelle sont greffées des phases organiques de type alcane en C₈, méthyl, amine, diol :



La surface de la silice est caractérisée par deux types distincts de fonctions chimiques actives : les silanols (Si-OH) et les siloxanes (Si-O-Si). Les premières citées constituent les principaux sites d'adsorption et sont par ailleurs les fonctions les plus réactives de la silice. La concentration totale en silanols sur du gel de silice amorphe est d'environ 8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ soit cinq groupes par 100 \AA^2 . La grande réactivité chimique des silanols permet de modifier le support et d'obtenir des silices greffées qui possèdent des propriétés différentes. Selon la fonctionnalité du silane de greffage utilisé, le matériau obtenu est susceptible d'avoir des propriétés d'adsorption différentes. Enfin, il a été montré que, pour des raisons stériques, un maximum de 50% de silanols peuvent être greffés sur la silice. L'end-capping qui est un deuxième greffage avec une fonction de petite taille (C₁ c'est à dire methyl) permet de diminuer la quantité de silanols non greffés.

L'utilisation de matériaux greffés permet de contrôler l'adsorption de la molécule organique en faisant varier le caractère hydrophobe à la surface des poudres. Les mécanismes d'adsorption sont alors similaires à ceux observés en chromatographie (Figure 7) : La molécule à hydrogéner est adsorbée sur la silice greffée puis elle se déplace à travers la phase organique greffée jusqu'à rencontrer un nano-agrégat de catalyseur métallique sur lequel sont adsorbés des atomes d'hydrogène atomique.

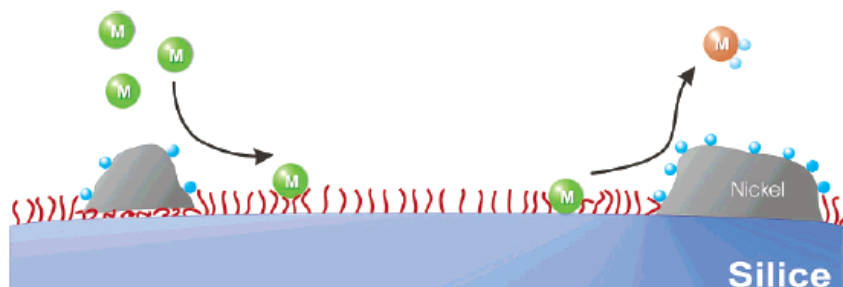


Figure 7 : Représentation de l'hydrogénation électrocatalytique sur un catalyseur greffé.

Ces poudres sont placées dans une cellule électrochimique du même type que celle décrite précédemment. La surface des particules de catalyseur se recouvre d'hydrogène lorsque les poudres sont en contact avec l'électrode en CVR ou agglomérées à l'intérieur, et l'hydrogénation électrocatalytique des molécules organiques en solution peut alors avoir lieu.

Le cliché en microscope électronique à transmission correspondant à une coupe de silice sur laquelle est déposé du nickel par PVD montre la présence de nano-agrégats répartis de façon homogène sur une épaisseur d'une cinquantaine de nanomètres :

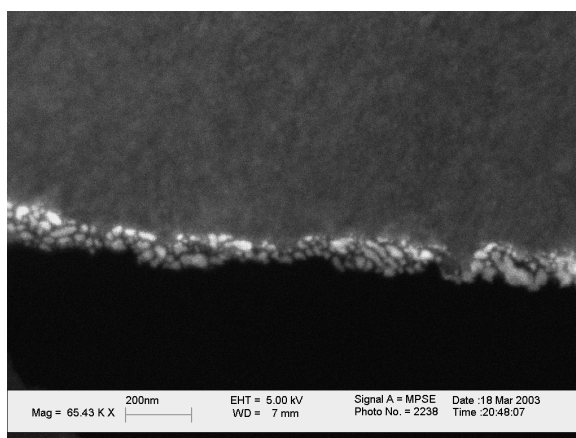


Figure 8 : Coupe de silice sur laquelle est déposé du nickel par PVD.

La caractérisation de ces matériaux par spectroscopies infra-rouge et Raman et thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse confirme que le dépôt de nickel par PVD ne détruit pas les fonctions greffées sur la silice.

3.2 Hydrogénation électrocatalytique

L'hydrogénation a été effectuée en présence d'un mélange d'acide acétique et de soude à une faible concentration (0.025 M) afin d'éviter une compétition entre l'acide acétique et la cyclohexanone lors de l'adsorption sur la silice greffée. Pendant toute l'électrocatalyse, le pH a été maintenu aux alentours de 7.5. La figure ci-dessous regroupe les résultats de l'hydrogénation électrocatalytique de la cyclohexanone en cyclohexanol sur différents supports de silice (non greffé, greffé avec un diol, une C₈ et un phényle) en présence de nickel

déposé par PVD. La quantité de courant théoriquement nécessaire pour hydrogéner la totalité de la cyclohexanone est de 48 Faradays.

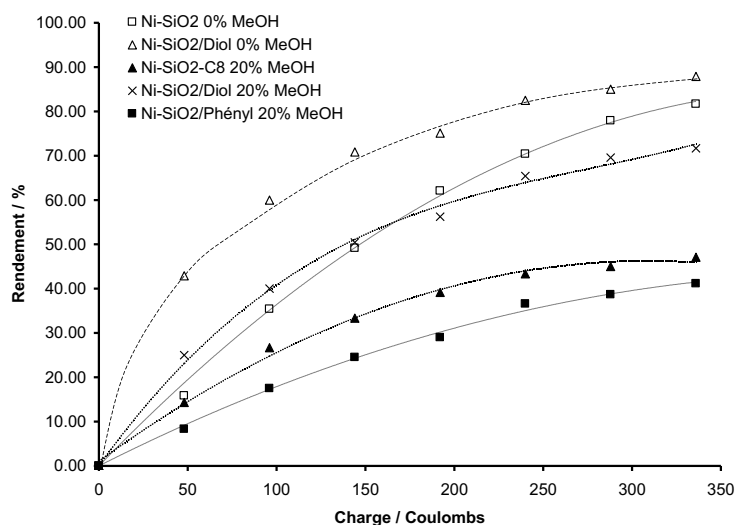


Figure 9: Pourcentage de cyclohexanol formé lors de l'électrohydrogénation de la cyclohexanone sur SiO₂-Ni greffée.

On peut observer que la phase greffée et la nature du solvant (eau ou eau/méthanol 80/20) influencent beaucoup le rendement en hydrogénation. Le support SiO₂-Diol dans l'eau permet d'hydrogéner la cyclohexanone avec un très bon rendement. On retrouve un comportement voisin pour la silice non greffée et la silice greffée avec une fonction diol. L'ajout de 20% de méthanol à l'eau entraîne une diminution du rendement d'hydrogénation comme nous pouvons le voir avec SiO₂-Diol. Le méthanol diminue la polarité du liquide et favorise la désorption de la cyclohexanone ce qui diminue l'efficacité de l'hydrogénation. En absence de méthanol, aucune hydrogénation n'est obtenue avec SiO₂-C₈ alors qu'une hydrogénation est observée lorsque 20% de méthanol est ajouté à l'eau (Figure 9). Si on compare les rendements d'hydrogénation dans le milieu méthanol/eau (80/20) pour les différentes phases greffées, on s'aperçoit que l'efficacité en hydrogénation suit l'ordre suivant : SiO₂-Diol > SiO₂-Phényl > SiO₂-C₈. Il y a donc un effet important de la nature des phases organiques et de la polarité du solvant sur l'efficacité de l'hydrogénation.

3.3 Phénomènes d'adsorption/désorption sur silice

3.3.1 Isotherme d'adsorption

Les réactions catalytiques sont généralement fortement reliées aux phénomènes d'adsorption et de désorption de la molécule à hydrogéner sur le catalyseur. Les isothermes vont nous permettre d'expliquer les résultats observés en hydrogénation électrocatalytique en tenant uniquement compte de ces phénomènes.

Sur la figure 10, nous avons rassemblé les isothermes d'adsorption de la cyclohexanone sur de la silice greffée avec des fonctions C₈, diol et phényl en présence de nickel déposé par PVD avec un éluant constitué de 20% de méthanol dans l'eau ou de l'eau pure. On peut remarquer sur la figure 10 qu'en diminuant la polarité de la solution en ajoutant du méthanol, il y a diminution de l'adsorption de la cyclohexanone sur tous les supports étudiés. Le méthanol favorise la désorption de la molécule.

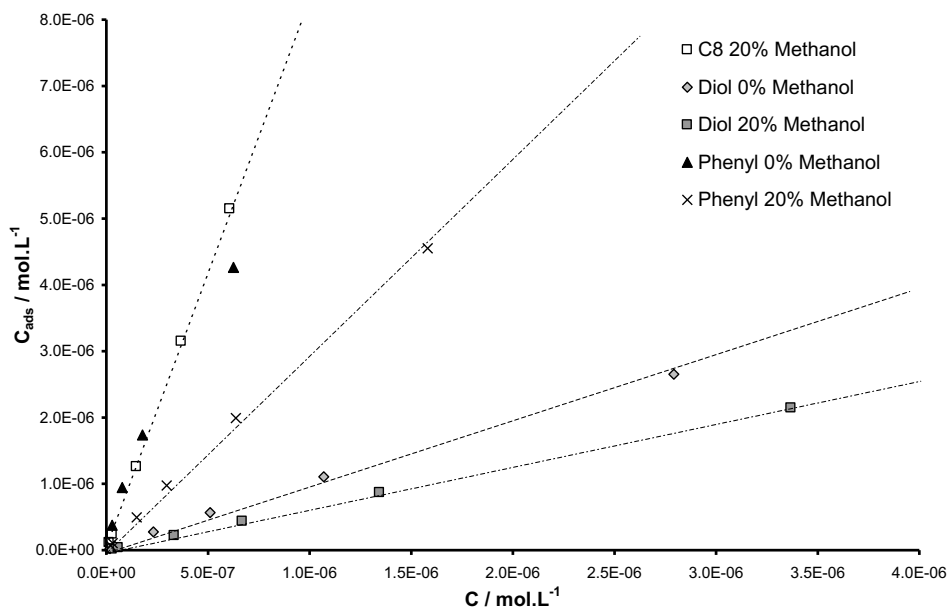


Figure 10 : Isothermes d'adsorption de la cyclohexanone sur silice greffée avec une fonction C₁ ou C₈ en présence de nickel déposé par PVD pour différents teneurs en méthanol.

Dans l'eau, la cyclohexanone est fortement adsorbée à la surface de la silice greffée avec une fonction C₈ ce qui implique qu'aucune hydrogénation n'est observée. L'hydrogénation dépendant de l'aptitude du support à adsorber ou désorber la molécule à hydrogéner, on comprend que l'hydrogénation est faible voire nulle si l'adsorption est trop forte ou si la désorption est trop importante. Il existe donc une zone sur l'isotherme où l'adsorption est défavorable à l'hydrogénation électrocatalytique (trop d'adsorption ou pas assez d'adsorption). Ainsi, les isothermes donnent des informations intéressantes pour optimiser les conditions d'hydrogénation électrocatalytique.

3.3.2 Modélisation des phénomènes d'adsorption/désorption sur silice

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la modélisation moléculaire de l'adsorption de la cyclohexanone et de la désorption du cyclohexanol sur de la silice greffée avec les fonctions précédemment étudiées. Cette modélisation sera corrélée avec l'activité électrocatalytique observée précédemment pour les différentes phases organiques greffées sur la silice.

a) Structure des matériaux à base de silice

Pour modéliser la surface de la silice nous avons utilisé la structure du α -quartz sur laquelle nous avons disposé des groupements hydroxyles. La structure du α -quartz appartient au groupe de symétrie P3₂21 [6]. A partir de la silice greffée avec une fonction C₁ et après optimisation de la géométrie avec un champ de force de type MM3 [7, 8], nous avons pu construire les différentes silices greffées avec les fonctions organiques souhaitées (phényl et diol). La Figure ci-dessous représente la structure optimisée de la silice greffée avec une fonction C₁ (triméthyl).

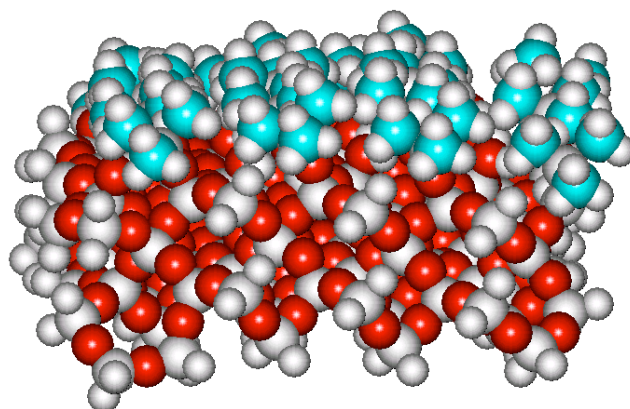


Figure 11 : Silice greffée avec une fonction C₁.

b) Calcul des énergies d'interaction soluté/solvant et soluté/matériau

Lors de l'hydrogénation de la cyclohexanone en cyclohexanol, la cyclohexanone va s'adsorber à la surface de la silice greffée puis pénétrer dans la phase greffée. L'énergie d'adsorption de la cyclohexanone jouera un rôle important dans l'hydrogénation puisque la cinétique d'adsorption dépendra de l'énergie d'interaction entre la cyclohexanone et le support. L'énergie devra être ni trop importante ni trop faible de façon à ce que la molécule s'adsorbe sans que ce soit irréversible et pour faciliter sa diffusion jusqu'au nanoagrégat de catalyseur. Concernant le produit d'hydrogénation – le cyclohexanol – l'énergie de désorption ne doit pas être trop élevée afin que le cyclohexanol ne soit pas adsorbé irréversiblement. Les calculs des énergies d'interaction soluté/matériau sont donc importants pour mieux comprendre les différences d'hydrogénation observées selon la phase greffée utilisée. Les énergies calculées nous permettront de connaître le degré d'affinité de la molécule avec le matériau.

Nous avons ainsi minimisé l'énergie en phase gaz des systèmes étudiés par la méthode de Monte Carlo en utilisant la méthode MM3 dont les paramètres de champ de force de la silice ont été modifiés [7, 8]. Les calculs ont été réalisés sur un matériau de dimension 20 Å x 20 Å x 20 Å. Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs des énergies moyennes entre les molécules organiques et les matériaux étudiés.

Tableau 1 : Énergie d'interaction entre la silice greffée et la molécule considérée (cyclohexanone ou cyclohexanol) en kJ/mol.

	Cyclohexanone	Cyclohexanol
SiO ₂ -C ₈	-57.8	-25.5
SiO ₂ -Phenyl	-51.9	-46.9
SiO ₂ -Diol	-33.9	-22.2

La Figure 12 représente une molécule de cyclohexanone ayant pénétré à l'intérieur de la phase greffée de type C₈ après minimisation de l'énergie en phase gaz.

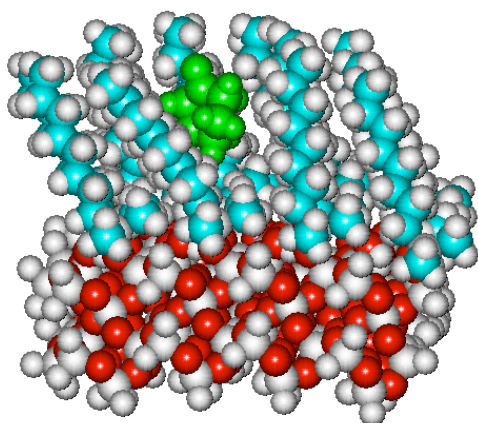


Figure 12 : Molécule de cyclohexanone (couleur verte) insérée dans la phase organique (C₈) greffée sur de la silice (simulation de Monte Carlo).

Les valeurs des énergies d'interaction entre les phases greffées et la cyclohexanone sont élevées, ce qui montre que la cyclohexanone possède une bonne affinité pour les matériaux étudiés. Excepté avec le phényl, les énergies d'interaction cyclohexanol/matériaux sont bien inférieures aux énergies cyclohexanone/matériaux. L'adsorption de la cyclohexanone sur la silice avec un diol est moins importante qu'avec la silice greffée avec des fonctions phényl ou C₈ (tableau 1). Les énergies d'interaction entre le cyclohexanol et les matériaux greffés montrent que la désorption du cyclohexanol est plus facile avec SiO₂-diol ou SiO₂-C₈ par rapport à SiO₂-phényl.

La faible énergie d'interaction entre le cyclohexanol et la silice greffée avec une fonction diol favorise une désorption rapide du produit d'hydrogénation qui libère les sites d'adsorption et permet ainsi l'hydrogénation d'une autre molécule de cyclohexanone. Une énergie modérée entre la cyclohexanone et SiO₂-diol et une faible énergie entre le produit d'hydrogénation et SiO₂-diol semblent donc permettre une augmentation des rendements d'hydrogénation (Figure 9). Au contraire, la forte énergie d'interaction entre la cyclohexanone et la silice greffée avec une fonction C₈ entraîne une adsorption irréversible en milieu aqueux ce qui diminue le rendement d'hydrogénation. Dans le mélange méthanol/eau, le rendement d'hydrogénation de la cyclohexanone en présence de SiO₂-phényl est plus faible que celui obtenu avec SiO₂-C₈. Ceci peut être expliqué par la forte interaction entre le cyclohexanol et SiO₂-phenyl qui rend l'étape de désorption limitante pour l'hydrogénation.

4 Conclusion

La première partie de ces travaux concerne l'influence de la porosité de l'électrode en carbone vitreux réticulé (CVR) sur l'hydrogénation électrocatalytique du phénol en utilisant de la poudre d'alumine sur laquelle du palladium est déposé. Les résultats obtenus dans une cellule électrochimique dite en « H » ont été corrélés à l'hydrodynamique de la cellule électrochimique par simulation CFD. Il a ainsi été démontré que l'agitation et la porosité jouent un rôle primordial dans la distribution des particules à l'intérieur de l'électrode poreuse en CVR, et par conséquent, sur le rendement d'hydrogénation. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour de fortes porosités (entre 60 et 100 ppi) et une agitation modérée.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons démontré que la nature du support joue un rôle important sur l'hydrogénation par le biais des phénomènes d'adsorption et de désorption. L'étude du nickel sur silice greffée avec différents groupements ainsi que la modélisation des énergies d'interactions soluté/support ont montré l'importance des phénomènes d'adsorption et de désorption des molécules sur le catalyseur : la molécule à hydrogéner doit être modérément adsorbée à la surface du support du catalyseur tandis que la molécule hydrogénée doit avoir la plus faible énergie d'adsorption possible avec le support du catalyseur. Il semble donc envisageable de réaliser des hydrogénations électrocatalytiques sélectives en jouant sur les énergies d'adsorption et de désorption entre les molécules hydrogénées et à hydrogéner et le support du catalyseur.

5 Bibliographie

1. J.O'M Bockris, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. New York: B.E. Conway, J. O'M Bockris, E. Yeager, R.E. White, Plenum Press. Vol. 3, 1-505 (1981).
2. M. Enyo, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. New York: B.E. Conway, J. O'M Bockris, E. Yeager, R.E. White, Plenum Press. Vol. 7 p. 241 (1988).
3. A. Martel, B. Mahdavi, J. Lessard, L. Brossard, H. Ménard, *Can. J. Chem.* 75 (12), 1862-1867 (1997).
4. A. Chagnes, F. Laplante, F. Kerdouss, P. Proulx, H. Ménard, *Canadian Journal of Chemistry* 82 (5), 641-648 (2004).
5. G. Saint Pierre, A. Chagnes, N-A. Bouchard, P. Harvey, L. Brossard, H. Ménard, *Langmuir* 20 (15) (2004) 6365-6373. Levien L., C. T. Prewitt, D.J. Weidner, *American Mineralogist* 65, 920-930 (1980).
6. Hill J.-R. et J. Sauer, *J. Phys. Chem* 99, 9536-9550 (1995).
7. N.L. Allinger, Z.-Q. S. Zhu, K.J. Chen *Am. Chem. Soc.* 114, 6120 (1992).
8. J.O. Hill, J. Sauer, *J. Phys. Chem.* 99, 9536-9550 (1995).

Chapitre 3

Amélioration des procédés Hydrométallurgie Appliqués au Nucléaire

La demande mondiale en énergie est de plus en plus forte et l'énergie d'origine nucléaire est amenée à se développer davantage avec l'émergence des pays en voie de développement comme la Chine ou l'Inde. A titre d'exemple, la Figure 1 montre l'évolution de la consommation en énergie et l'émission de carbone en Chine, aux Etats-Unis et plus globalement dans le monde.

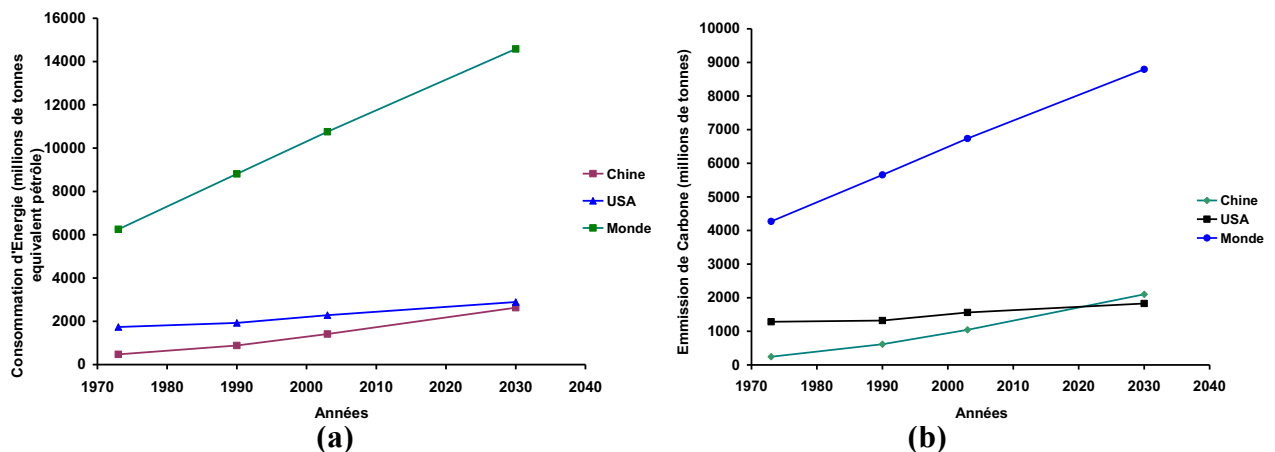


Figure 1 : Evolution de la consommation d'énergie et de l'émission de carbone dans le monde, en Chine et aux Etats-Unis [1].

En 2006, l'électricité représentait 16,7% de la consommation totale en énergie dans le monde contre 43,1% pour le pétrole, 8,6% pour le charbon et 12,9% pour les biomasses [2]. Entre 1973 et 2006, la consommation d'électricité dans le monde a quasiment été multipliée par trois. Une augmentation de la production d'énergie dans le respect de l'environnement, une meilleure gestion des ressources naturelles et une prise de conscience de la population de l'importance de consommer intelligemment semblent être les points clés pour faire face aux besoins mondiaux.

La Figure 2 montre que jusqu'en 1991, l'offre primaire a dépassé les besoins en uranium pour alimenter les réacteurs, mais depuis 1991, l'écart entre l'offre primaire et les besoins en uranium a été comblé par l'offre secondaire provenant de l'uranium militaire, de l'uranium de retraitement et du combustible à mélange d'oxydes. En 2003, les besoins ont été satisfaits pratiquement à parts égales par l'offre primaire et l'offre secondaire [3]. Cependant, pour faire face à une demande mondiale croissante et stabiliser le cours de l'uranium, il est important d'augmenter les capacités de production en construisant de nouvelles usines ou en optimisant les procédés existants pour qu'ils produisent davantage tout en étant moins coûteux. Par exemple, de nouvelles usines de production sont en construction au Niger (Imouraren) et en Namibie et d'autres usines sont actuellement en train d'être modifiées afin d'augmenter leur capacité de production comme en Australie à Olympic Dam.

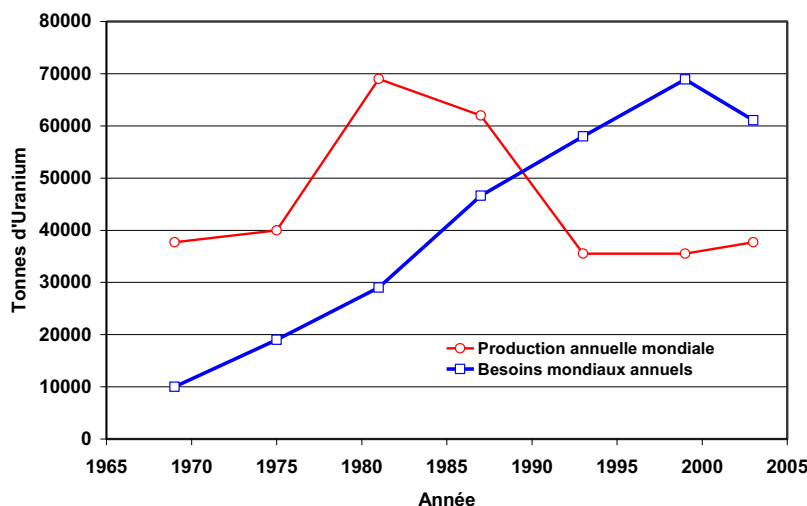


Figure 2 : Production annuelle d'uranium et besoins liés aux réacteurs (1965-2003) [3].

Dans les usines de production d'uranium (Niger, Kazakhstan, Canada, Australie, *etc.*), l'extraction par solvant, associée à des procédés de lixiviation et de précipitation, est une technologie de choix [4]. En soi, l'extraction par solvant est une technologie simple qui repose sur la mise en contact de deux phases liquides non miscibles permettant le transfert sélectif d'un soluté d'une phase à l'autre. Dans le domaine de l'hydrométallurgie, la phase d'alimentation est aqueuse, tandis que la phase réceptrice est organique. Une fois le transfert effectué, les deux phases liquides sont séparées et le soluté présent en phase organique est désextrait dans une nouvelle phase aqueuse, la phase organique étant alors recyclée. Ce recyclage est essentiel à la viabilité des procédés d'extraction liquide-liquide. A l'échelle industrielle, la chimie doit tenir compte des contraintes technologiques, économiques et environnementales. Dans les procédés hydrométallurgiques, les solutions d'alimentation qui contiennent les métaux à valoriser sont obtenues après plusieurs étapes de broyage et de lixiviation oxydante qui sont contrôlées par de nombreux paramètres comme la maille de libération, la nature de la phase aqueuse (sulfate, chlorure, nitrate, phosphate, *etc.*), le potentiel redox, le niveau d'acidité et la force ionique. Les performances d'un procédé d'extraction reposent également sur la nature de la phase organique qui doit être formulée avec des extractants/co-extractants, diluants et modificateurs de phases appropriés. Au cours de leur fonctionnement, les procédés d'extraction par solvant se trouvent altérés par le vieillissement du solvant, les pertes de phase organique par solubilité, par entraînement mécanique ou par évaporation, ou encore par la modification de la composition et de la charge des minerais exploités. Tout cela a pour conséquence une perturbation des performances du procédé en termes de rendement et de sélectivité de l'extraction vis-à-vis du ou des soluté(s) ciblé(s), de formation de crasses, de recyclage de la phase organique (certains solutés ne sont pas désextractibles et peuvent bloquer l'extractant) [5]. L'ensemble de ces phénomènes doit donc être contrôlé pour éviter une chute de la production de l'usine [6].

Les usines de production d'uranium reposent donc sur une chimie complexe, mais suffisamment maîtrisée pour permettre une production constante d'uranium, en tonnage et en qualité. Cependant, les besoins en ressources minérales comme l'uranium, peuvent conduire à exploiter des ressources dont les caractéristiques s'écartent fortement des valeurs nominales sur lesquelles les procédés d'exploitation ont été initialement conçus. Dans ce cas, on peut se heurter à des lacunes de connaissances sur la chimie des procédés et arriver à une détérioration grave des performances de production.

Dans la première partie de ce chapitre, je me suis focalisé sur la physicochimie du vieillissement d'un solvant d'extraction utilisé dans l'usine de *Cominak* (Niger), puis dans une deuxième partie, je présenterai les travaux que je réalise actuellement avec Denis Beltrami (doctorant financé par Areva) sur le développement de nouveaux extractants pour récupérer l'uranium contenu dans l'acide phosphorique concentré obtenu par voie humide qui est une ressource non conventionnelle attractive pour les producteurs d'uranium.

1 Physicochimie du vieillissement du solvant d'extraction d'une usine de production d'uranium

1.1 Présentation du procédé

L'usine *Cominak* (Compagnie Minière d'**Akoota**) est localisée dans la vallée de *Lair* au Nord du Niger. Elle exploite un gisement uranifère depuis 1978 et sa production en 2005 était de 1781 tonnes d'uranium. Le procédé se divise en trois étapes : la préparation du minerai, la purification puis la précipitation afin d'obtenir un produit fini de haute pureté pouvant être envoyé par bateau à *Comhurex* pour être enrichi.

1.1.1 Préparation du minerai

Après extraction du minerai de la mine souterraine dont la profondeur atteint par endroit 250 mètres, le minerai est concassé puis broyé en fines particules de diamètre inférieur à 250 μm puis séché en vue de l'étape de lixiviation.

L'uranium existe dans le minerai sous les degrés d'oxydation +4 et +6. Afin de porter l'uranium sous le degré d'oxydation +6 pour qu'il puisse être récupéré par extraction liquide-liquide, le minerai subi une étape de lixiviation oxydante par un mélange d'acide sulfurique, d'acide nitrique et de chlorate.

La dissolution de l'uranium (VI) par l'acide sulfurique a lieu selon l'équation suivante:



Les sulfates complexent alors le cation uranyl pour former des espèces anioniques qui sont extraites par un échange anionique à l'aide de la tri-*n*-octylamine protonnée :



Le lixiviat, sous forme d'une pâte foncée, muri alors pendant deux heures au soleil sur des tapis roulants avant de subir deux lavages successifs à l'eau. Le jus uranifère récupéré contient environ 1700 mg/L d'uranium et la concentration en acide sulfurique est d'environ 15 g/L. Du chlorate est alors ajouté à la solution de lixiviation afin de contrôler le potentiel redox de la solution. Le solvant d'extraction peut se dégrader si l'ajout de chlorate est trop important alors que des précipités constitués de molybdène et de tri-*n*-octylamine se forment à cause de la présence de molybdène de degré d'oxydation inférieur à +6 si la quantité de chlorate ajoutée n'est pas suffisante.

1.1.2 Extraction

Le jus uranifère contient à peu près tous les éléments du tableau périodique et il est donc important de pouvoir extraire sélectivement l'uranium par extraction liquide-liquide en

utilisant un extractant approprié. Quatre mélangeurs-décanteurs en série sont utilisés pour faire passer à contre-courant la solution d'alimentation et le solvant d'extraction.

Le solvant d'extraction constitué de tri-*n*-octylamine diluée dans du kérosène modifié par du 1-tridécanol pour éviter la formation d'une troisième phase est mis en contact en contre-courant avec le jus uranifère.

L'extraction de l'uranium a lieu selon le mécanisme d'échange anionique suivant :



où les indices "aq" et "org" signifient en phase aqueuse et en phase organique, respectivement.

En plus de l'uranium, le solvant d'extraction utilisé à *Cominak* extrait le molybdène et le zirconium. L'uranium, le molybdène et le zirconium sont désextrait à l'aide d'une solution de chlorure de sodium. La solution de désextraction entre en contact à contre-courant avec le solvant d'extraction chargé en uranium à travers trois mélangeurs-décanteurs placés en série. Le solvant d'extraction est ensuite régénéré avec une solution de carbonate de sodium puis lavé avec de l'eau acidifiée avant d'être réutilisé pour un autre cycle d'extraction.

1.1.3 Précipitation

Une première précipitation à la magnésie du jus uranifère est réalisée afin d'éliminer les impuretés co-extraites lors de l'extraction par solvant puis du flocculant est ajouté lors de la décantation :



La pulpe est reprise puis additionnée de soude pour solubiliser le molybdène résiduel à pH=9,5. Après décantation puis filtration, l'uranate de soude est alors lavé avec une solution de sulfate d'ammonium afin d'éliminer le sodium piégé dans le gâteau et éviter des pénalités.

Le yellow-cake ainsi obtenu est mis en fût après avoir été séché puis envoyé à *Comhurex* pour être enrichi.

1.2 Etude de la dégradation

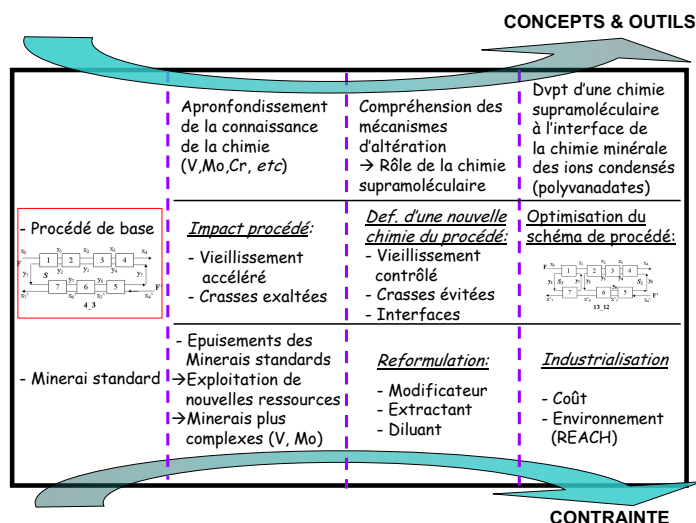
1.2.1 Origines et conséquences de la dégradation

La physicochimie de l'extraction liquide-liquide est complexe car elle fait intervenir de nombreux équilibres réactionnels dans la phase aqueuse et dans la phase organique mais également à l'interface liquide-liquide. On peut par exemple observer dans la phase aqueuse des réactions de complexation, d'hydrolyse, d'oxydo-réduction, de dissociation et de précipitation [7].

En phase organique, le transfert d'un soluté peut se faire par formation de chélates, de solvates, de complexes mixtes ou de paires d'ions [8]. La phase organique utilisée en extraction par solvant est généralement constituée d'un diluant à faible constante diélectrique comme le kérosène, qui favorise la formation d'agrégats et donc les équilibres d'association. Le caractère tensioactif des extractants contenus dans les solvants d'extraction rend la structure de la phase organique complexe de part son organisation supramoléculaire qui influence les propriétés d'extraction du solvant d'extraction [9]. De plus, alors que la thermodynamique de la phase aqueuse reste compliquée, celle de la phase organique l'est encore davantage avec une difficulté supplémentaire pour définir des modèles permettant de calculer les coefficients d'activité des espèces extraites en phase organique [10].

Au cours du fonctionnement d'un procédé d'extraction par solvant, ces systèmes complexes peuvent subir des contraintes extérieures pouvant perturber le procédé et entraîner la déformulation du solvant d'extraction avec généralement pour conséquence une baisse de l'efficacité du procédé.

Pour faire face à ces contraintes, il est nécessaire de développer une approche intégrée couplant chimie et génie des procédés et incluant de nouveaux outils et de nouveaux concepts :



Par exemple, une chute des capacités de production de l'uranium dans l'usine *Cominak* a été observée à cause de la dégradation du solvant d'extraction constitué de tri-*n*-octylamine diluée dans du kérosène modifié par du 1-tridécanol (Figure 3).

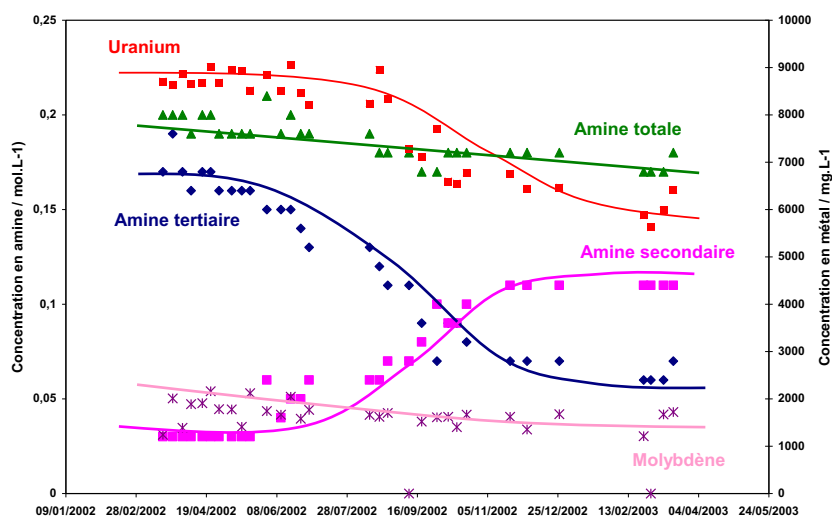


Figure 3 : Dégradation du solvant d'extraction utilisé dans l'usine *Cominak* au Niger. Evolution de la concentration en amine primaire, secondaire (di-*n*-octylamine) et tertiaire (tri-*n*-octylamine) et variation de la teneur en uranium (VI) et en molybdène (VI) au cours du fonctionnement de l'usine.

Le vieillissement du solvant d'extraction conduit principalement à la dégradation de la tri-*n*-octylamine en di-*n*-octylamine entraînant une diminution de la concentration en uranium extrait dans le solvant d'extraction, c'est-à-dire d'une diminution de l'efficacité du procédé d'extraction. La Figure 3 montre également une légère diminution de la concentration en

amine totale à cause des pertes par solubilité. Généralement, la dégradation d'un solvant d'extraction est reliée à des réactions d'hydrolyse ou à des réactions d'oxydo-réduction. Les réactions d'oxydation font intervenir des espèces fortement oxydant comme celles que l'on retrouve dans les jus de lixiviation (Tableau 1).

Tableau 1: Composition typique du jus uranifère de *Cominak* issu du procédé de lixiviation oxydante.

Species	Concentration (mg/L)	Species	Concentration (mg/L)
U	3765	Ti	220
Mo	885	Si	101
Zr	82	K	206
V	235	Mg	2.5
Fe	8520	Na	2120
Ni	16.2	P	540
Cr	19.7	SO ₄ ²⁻	98000
Mn	198	NO ₃ ⁻	154
Pb	15.2		

L'usine de production d'uranium *Somaïr* localisée à 15 km de celle de *Cominak* est basée sur un procédé similaire à celui de *Cominak* mais cette usine ne connaît pas de dégradation du solvant. Une étude montre que la faible teneur en vanadium (V) dans le jus de lixiviation est la principale différence entre *Somaïr* et *Cominak*.

La lixiviation du minerai est réalisée en utilisant un mélange d'acide nitrique, d'acide sulfurique et de chlorate afin d'oxyder l'uranium (IV) en uranium (VI) et permettre l'extraction de l'uranium par la tri-*n*-octylamine. Le potentiel du jus de lixiviation est alors suffisamment élevé (environ 800 mV vs. ENH) pour que la totalité du vanadium se trouve sous le degré d'oxydation +5. Etant donné que le vanadium (V) est un puissant oxydant et que sa concentration dans le jus de lixiviation est beaucoup plus élevée à *Cominak* qu'à *Somaïr*, on peut émettre l'hypothèse que la dégradation a lieu par l'intermédiaire de réactions d'oxydation faisant intervenir le vanadium (V).

La dégradation du solvant d'extraction a pour conséquences :

- une chute du rendement d'extraction de l'uranium car la di-*n*-octylamine possède des capacités d'extraction inférieures à celles de la tri-*n*-octylamine,
- des problèmes de formation de crasses provenant de la complexation du molybdène par la di-*n*-octylamine (Figure 4) [11],



Figure 4 : Crasses observées dans l'usine de *Cominak* au Niger.

- des problèmes de formation de troisième phase à cause de la consommation de 1-tridécanol.

1.2.2 Physicochimie du vieillissement du solvant d'extraction

a) Spéciation du vanadium (V)

Afin de comprendre les mécanismes réactionnels responsables de la dégradation du solvant d'extraction par le vanadium (V), nous avons étudié la spéciation du vanadium (V) dans la phase aqueuse et dans la phase organique par spectroscopie infrarouge (IR) et résonance magnétique nucléaire du vanadium (RMN ^{51}V) [12].

La spéciation du vanadium en solution aqueuse est complexe puisque de nombreuses réactions d'hydrolyse et de polymérisation ont lieu [13-18]. En milieu sulfate, le vanadium (V) sous forme d'ion VO_2^+ interagit avec les ions sulfates selon l'équilibre suivant [19]:



Nous avons calculé le diagramme de spéciation du vanadium (V) en milieu sulfate à l'aide du logiciel de spéciation *Medusa* [20] et des constantes thermodynamiques rapportées dans le Tableau 2. La Figure 5 montre que le vanadium (V) existe à la fois sous la forme d'ions VO_2^+ et d'ions VO_2SO_4^- pour des pH inférieurs à 1,8. Pour des pH plus élevés, le vanadium (V) précipite sous forme de V_2O_5 puis se dissout en décavanadates pour des valeurs de pH supérieures à 3,5.

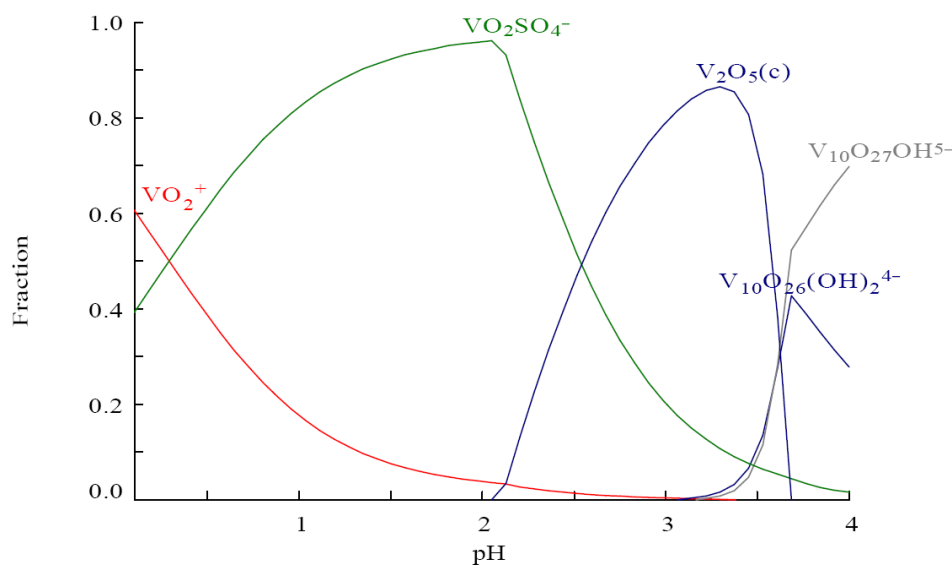


Figure 5 : Diagramme de spéciation de $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$ de vanadium (V) en présence de 1 mol.kg^{-1} d'ions sulfate.

Tableau 2 : Constantes thermodynamiques utilisées pour le calcul du diagramme de spéciation de la Figure 5. Toutes les constantes thermodynamiques proviennent de la base de données de Medusa, exceptée pour l'espèce VO_2SO_4^- [21].

Equilibre	Constantes thermodynamiques (25 °C)
$\text{VO}_2^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{VO}_2\text{SO}_4^-$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
$10 \text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 14\text{H}^+ + \text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$
$10 \text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{H}^+ + \text{V}_{10}\text{O}_{27}\text{OH}^{5-}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$
$2 \text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + \text{V}_2\text{O}_5$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
$\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	10^{-2}

La RMN du ^{51}V pour des concentrations en vanadium (V) comprises entre 0,02 et 0,1 mol.kg⁻¹ dans de l'acide sulfurique dont la concentration varie entre 0,2 et 1 mol.kg⁻¹ montre un pic fin à -545 ppm (largeur à mi-hauteur = 6 Hz) qui est caractéristique de la présence d'ions VO_2^+ mais la RMN ne nous permet pas de discriminer l'ion VO_2^+ de l'ion VO_2SO_4^- [16]. L'extraction du vanadium (V) par la tri-*n*-octylamine a lieu selon un mécanisme d'échange anionique du même type que celui mis en jeu dans l'extraction de l'uranium (VI) dissous en milieu sulfate [équation (7)] et faisant intervenir l'anion VO_2SO_4^- .

L'étude de la spéciation du vanadium (V) extrait dans le solvant constitué de tri-*n*-octylamine diluée dans du *n*-dodécane modifié par du 1-tridécanol montre que le vanadium (V) ne se trouve pas sous la forme d'ions VO_2SO_4^- . Le spectre RMN ^{51}V montre un pic à -564 ppm beaucoup plus large (largeur à mi-hauteur = 3800 Hz) que celui observé en phase aqueuse et qui s'affine lorsque la température augmente. Cela suggère que le vanadium (V) existe en phase organique sous la forme d'une seule espèce majoritaire dont la mobilité est plus faible que dans la phase aqueuse. Le déplacement chimique de ce pic ne correspond ni aux espèces VO_2^+ ou VO_2SO_4^- , ni à des décavanadates en phase aqueuse (-409 à -525 ppm) [Tableau 3].

Tableau 3 : Déplacements chimiques en RMN ^{51}V (δ) du vanadium (V) en milieu aqueux (largeur à mi-hauteur entre parenthèse) [14, 21-23].

pH	δ / ppm	Species
2	-541.0 (582 Hz)	VO_2^+
3 < pH < 7	-409.0 to -421.0 (m), -495.0 to -505 (br), -509 to -525 (br)	$[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$
pH = 4	-427.0 (504 Hz), -513.0 (329 Hz), -520.0 (232 Hz)	$[\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{n-6}$
pH = 5	-420.0 (582 Hz), -498.0 (59 Hz), 510.3 (194 Hz)	$[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$
pH = 5.5	-426.0 (485 Hz), -495.0 (291 Hz), -511.0 (194 Hz)	$[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$
pH=7	-581.0 (?), -591.0 (?)	$[\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$
6 < pH < 9	-577.6 (130 Hz)	$[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$
	-589.4 (130 Hz)	$[\text{V}_5\text{O}_{15}]^{5-}$
pH = 9	-561.0 (130 Hz)	$[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$
pH = 12	-538.8 (100 Hz)	$[\text{HVO}_4]^{2-}$
pH=14	-536.0 (38 Hz)	VO_4^{3-}

Cependant, les déplacements chimiques sont fortement influencés par l'environnement. En particulier, il est impossible de comparer directement le déplacement chimique d'une espèce en phase aqueuse et dans le cœur des micelles inverses [24]. Ainsi, la RMN ^{51}V ne nous permet pas de conclure sur la formation de décavanadates dans le solvant d'extraction

mais elle ne permet pas non plus d'éliminer cette éventualité. Par la suite, nous avons donc réalisé des spectres IR de la phase aqueuse et du solvant d'extraction.

Le spectre IR d'une solution aqueuse contenant $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$ de vanadium (V) dans une solution d'acide sulfurique à 1 mol.kg^{-1} montre une bande de faible intensité à 998 cm^{-1} alors que celui de la phase organique chargée en vanadium (V) montre trois bandes localisées à 997 cm^{-1} , 958 cm^{-1} et 892 cm^{-1} (Figure 6).

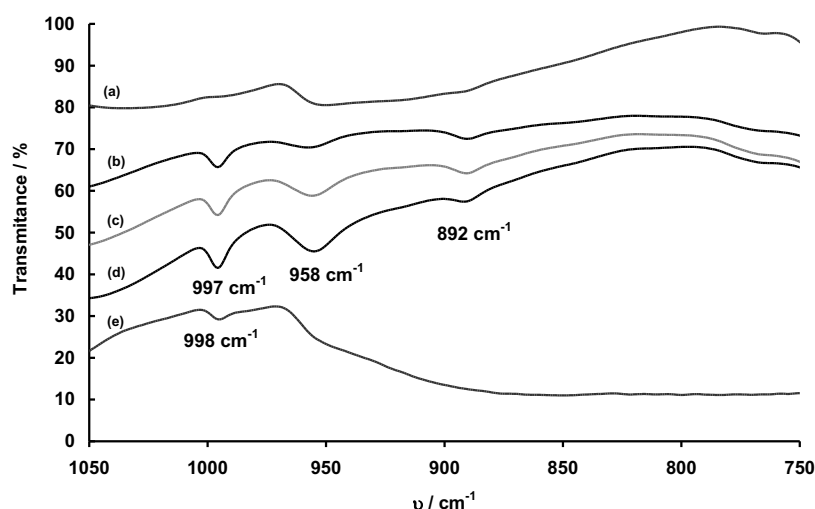


Figure 6 : Spectres IR du solvant d'extraction constitué de $0,2 \text{ mol.kg}^{-1}$ de tri-*n*-octylamine protonée dans le *n*-dodécane modifié par 5% (masse) de 1-tridécanol. Concentrations en vanadium (V) dans la phase organique = (a) 0 mg.L^{-1} ; (b) 79 mg.L^{-1} ; (c) 184 mg.L^{-1} ; (d) 328 mg.L^{-1} , respectivement; (e) spectre ATR de $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$ de vanadium (V) dans de l'acide sulfurique à 1 mol.kg^{-1} .

Les deux dernières bandes n'apparaissent pas en absence de vanadium (V) et l'intensité de la bande à 958 cm^{-1} dépend de la concentration en vanadium (V). De plus, le tableau 4 suggère que la bande à 958 cm^{-1} correspond à la vibration V-O-V des décavanadates. La bande à 997 cm^{-1} pourrait correspondre à la vibration V=O d'une fraction du vanadium (V) restée sous la forme d'ions VO_2SO_4^- .

En considérant que l'extraction a lieu au voisinage de pH 0, il est surprenant que le vanadium (V) puisse exister dans le solvant d'extraction sous forme de décavanadates. En réalité, les amines protonnées à longues chaînes forment des micelles inverses dans les solvants de type kérosène [25-27]. Palant *et al.* [25] a estimé que l'association de la di-*iso*-dodécylamine dans des diluants non polaires comme le kérosène conduit à la formation de micelles pouvant contenir jusqu'à 126 monomères et que le rayon des micelles pouvait atteindre 2 nm selon les conditions expérimentales. L'environnement dans le cœur des micelles est caractérisé par une force ionique, un pH et une constante diélectrique très différents de ceux rencontrés dans une solution. De plus, les potentiels chimiques des espèces à l'intérieur des micelles inverses sont différents des potentiels chimiques des mêmes espèces solubilisées en solution aqueuse puisqu'il faut ajouter un terme électrostatique provenant du champ électrique généré par les charges présentes à la surface interne des micelles [28, 29]. Tout cela fait que des réactions de polycondensations peuvent avoir lieu dans les micelles inverses alors qu'elles ne peuvent pas avoir lieu en solution aqueuse [30].

Tableau 4 : Bandes de vibration IR (ν) des espèces de vanadium (V) [25-27 ; 31-35].

ν / cm^{-1}	Commentaire
830 (w)	decavanadate en solution aqueuse ($4 < \text{pH} < 6$)
850 (w)	$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ en solution aqueuse ($8 < \text{pH} < 12$)
892 (vw)	vanadium (V) extrait en phase organique, travaux actuels
905 (w)	$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ en solution aqueuse ($8 < \text{pH} < 12$)
910 (s)	$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ en solution aqueuse ($6 < \text{pH} < 8$), decavanadate ($4 < \text{pH} < 6$)
940 (w)	$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ en solution aqueuse ($6 < \text{pH} < 8$)
958 (w)	vanadium (V) extrait en phase organique, travaux actuels
960 (s)	decavanadates en solution aqueuse ($4 < \text{pH} < 6$); vanadium (V) extrait en phase organique selon Palant <i>et al.</i>
970 (?)	VO_2^+ en solution aqueuse (vibration V=O, $\text{pH} < 3$)
990 (?)	vanadium (V) extrait en phase organique selon Palant <i>et al.</i> [26]
997 (w)	vanadium (V) extrait en phase organique, travaux actuels
998 (w)	vanadium (V) dissous dans $1 \text{ mol.kg}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

Ainsi, après l'extraction du vanadium (V) sous forme d'anion VO_2SO_4^- par la tri-*n*-octylamine protonée, les propriétés physicochimiques dans le cœur des micelles inverses semblent favoriser la polymérisation de l'ion VO_2SO_4^- en polyvanadates selon l'équilibre d'oxolation suivant :



Les mécanismes de dégradation du solvant d'extraction constitué de tri-*n*-octylamine diluée dans du kérosène modifié par du 1-tridécanol font donc certainement intervenir les polyvanadates qui sont des espèces fortement oxydantes.

b) Mécanismes de dégradation

Afin d'étudier les mécanismes conduisant à la dégradation du solvant, nous avons identifié les produits de dégradation majoritaires en réalisant des analyses en chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS).

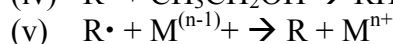
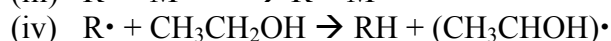
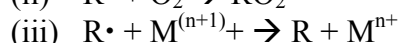
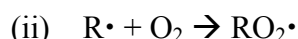
Ces analyses montrent que la dégradation par le vanadium (V) de la tri-*n*-octylamine et du 1-tridécanol dilués dans du *n*-dodécane conduit à la formation de di-*n*-octylamine, de tridécanal, d'une amine tertiaire insaturée (N,N,N-octen-1-yl-di-*n*-octylamine) et d'une amine tertiaire oxygénée (N,N-dioctylformamide).

Un autre composé contenant une fonction carboxylique a également été identifié mais la structure exacte de ce produit de dégradation n'a pas pu être identifiée. La base de donnée NIST indique que le spectre pourrait correspondre au dodécène mais cela semble peu probable puisque les temps de rétention ne peuvent pas être attribués au dodécène mais plutôt à un acide carboxylique ($t_{R0} = 10.40$ min proche du temps de rétention de l'acide tridécanoïque $t_{R0}' = 11.15$ min). Le spectre de masse de ce composé montre des pics à $m/z = 41$, 55 et 69 mettant en évidence la présence d'une double liaison. Un autre pic à $m/z = 73$ pourrait correspondre à un fragment oxygéné comme un acide carboxylique ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$). Le pic situé à $m/z = 168$ pourrait correspondre à la perte de CO_2 ($m/z = 44$). Cependant, habituellement, le spectre de masse de l'acide tridécanoïque est caractérisé par un pic à $m/z = 60$ que nous n'observons pas ce qui ne nous permet d'affirmer que ce composé correspond à un acide carboxylique insaturé comme l'acide tridécanoïque. Ainsi, il est impossible de conclure de façon sûre sur la nature de ce produit de dégradation.

Sur la base des produits de dégradation identifiés précédemment, il est maintenant possible de proposer des mécanismes de dégradation. Ces mécanismes peuvent être radicalaires ou non radicalaires. L'ajout de méthacrylate de méthyle dans le solvant d'extraction en cours de dégradation engendre la polymérisation du solvant d'extraction, ce qui suggère que la dégradation du solvant d'extraction S conduisant au produit de dégradation P génère des radicaux libres (R•) :



En général, les radicaux libres sont capables de réagir avec d'autres espèces selon une ou plusieurs des équations suivantes [36, 37] :



(vi) Dimérisation du radical

(vii) Polymérisation de composés organiques comme le méthacrylate de méthyle ou l'acrylonitrile

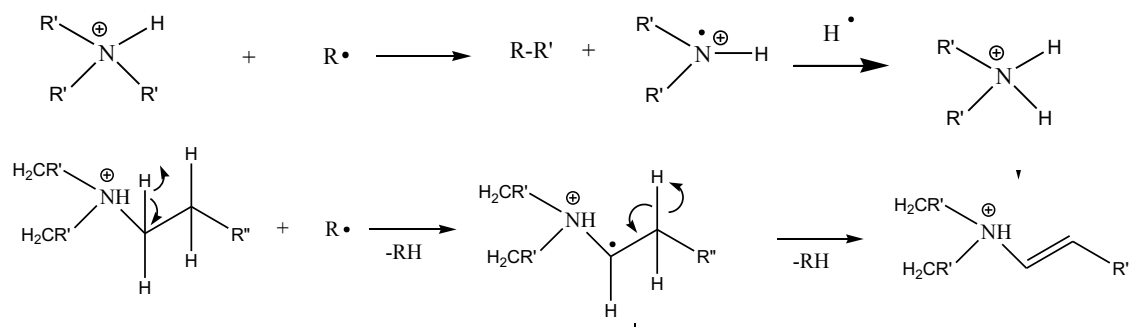
L'identification des produits de dégradation par GC-MS, l'étude de la spéciation du vanadium (V) en phase aqueuse et en phase organique et la présence de radicaux libres pendant la dégradation permettent de proposer le mécanisme de dégradation suivant :

(1) Le vanadium (V) sous forme d'anion $VO_2SO_4^-$ est extrait par la tri-*n*-octylamine protonnée. Les ions $VO_2SO_4^-$ sont solubilisés à l'intérieur des micelles et subissent des réactions d'oxolation conduisant à la formation de polyvanadates, probablement des décavanadates.

(2) Les polyvanadates oxydent alors le 1-tridécanol constituant les micelles inverses en 1-tridécane.

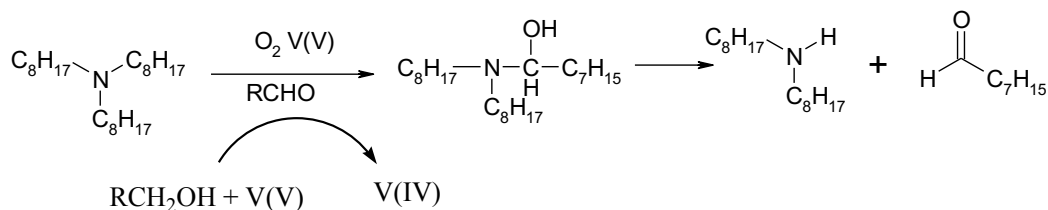
La forme réduite du V(V), c'est à dire le V(IV), est spontanément transférée de la phase organique vers la phase aqueuse car la tri-*n*-octylamine n'a aucune affinité pour le V(IV).

(3) Les radicaux libres réagissent avec la tri-*n*-octylamine protonnée pour former la di-*n*-octylamine protonnée et une tri-*n*-octylamine mono-insaturée :

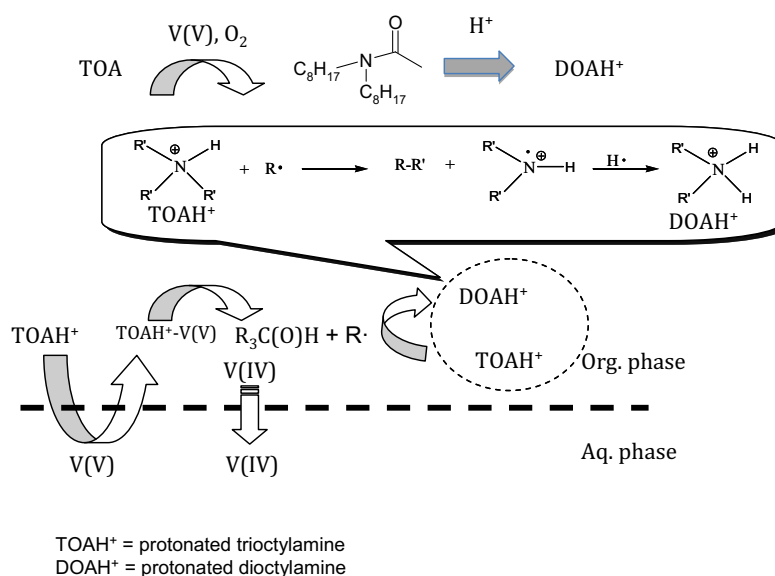


Il est connu qu'un grand nombre de métaux de transition sont capables de former un complexe avec le dioxygène dissous et de catalyser des réactions d'oxydation de composés organiques comme les amines [38-40]. Un tel mécanisme de dégradation aurait lieu parallèlement au mécanisme cité précédemment. D'ailleurs, comme nous le verrons dans l'étude cinétique de la dégradation du solvant d'extraction, l'inertage du solvant d'extraction par du diazote afin de baisser la concentration en dioxygène dans le solvant d'extraction

permet de diminuer la vitesse de dégradation. Ce deuxième mécanisme faisant intervenir le dioxygène dissous dans le solvant d'extraction permet d'expliquer la présence d'une amine tertiaire oxygénée capable de se dégrader en di-*n*-octylamine et en amine tertiaire insaturée :



Ainsi, la dégradation du solvant d'extraction en présence de vanadium (V) peut être expliquée par une voie directe faisant intervenir le dioxygène dissous dans le solvant d'extraction et par une voie indirecte impliquant l'oxydation du 1-tridécanol générant des radicaux libres capables de dégrader la tri-*n*-octylamine en di-*n*-octylamine [41] :



1.2.3 Cinétique de dégradation

a) Modèle mathématique

Nous avons modélisé la vitesse de dégradation du solvant d'extraction en utilisant le mécanisme de *Michaelis-Menten* [42, 43]. Selon ce mécanisme, l'oxydation d'une substance organique S par le vanadium (V) extrait en phase organique peut être décrite par l'équation suivante :



où C* est un complexe de transition, P est le produit de l'oxydation et les indices "aq" et "org" représentent respectivement la phase aqueuse et la phase organique.

La phase aqueuse contrôle la distribution du vanadium (V) entre la phase organique et la phase aqueuse :



Etant donné que le V(IV) est spontanément et totalement déséxtrait de la phase organique, on peut considérer que la cinétique de dégradation peut être suivie en étudiant la variation de la concentration en V(IV) dans la phase aqueuse. Nous avons donc enregistré à intervalle régulier l'absorbance à 760 nm (longueur d'onde correspondant au V(IV) dissous en milieu sulfate) au cours de la dégradation. A partir de l'équation (13), il est alors possible de calculer la constante de vitesse de dégradation (k_{obs}) :

$$\text{Ln} \left(\frac{A_{\infty}^{V(IV)} - A^{V(IV)}}{A_{\infty}^{V(IV)}} \right) = -k_{obs} t \quad (13)$$

où $A_{\infty}^{V(IV)}$ est l'absorbance à 760 nm de la solution aqueuse contenant du V(IV) après contact avec le solvant d'extraction pendant un temps infini c'est-à-dire lorsque l'absorbance reste constante au cours du temps et $A^{V(IV)}$ correspond à l'absorbance à 760 nm de la solution aqueuse contenant du V(IV) à un instant t .

a) *Influence de la formulation du solvant d'extraction et de la composition de la solution d'alimentation sur la cinétique de dégradation*

Nous avons étudié l'influence de la composition de la phase aqueuse et de la phase organique sur la constante de vitesse de dégradation (k_{obs}). Les constantes de dégradation ont été obtenues à partir des mesures d'absorbance à 760 nm de la phase aqueuse au cours de la dégradation en utilisant la relation (13). A titre d'exemple, la Figure 6 montre l'influence de la concentration en vanadium (V) sur la dégradation et les courbes calculées à partir de la relation (13).

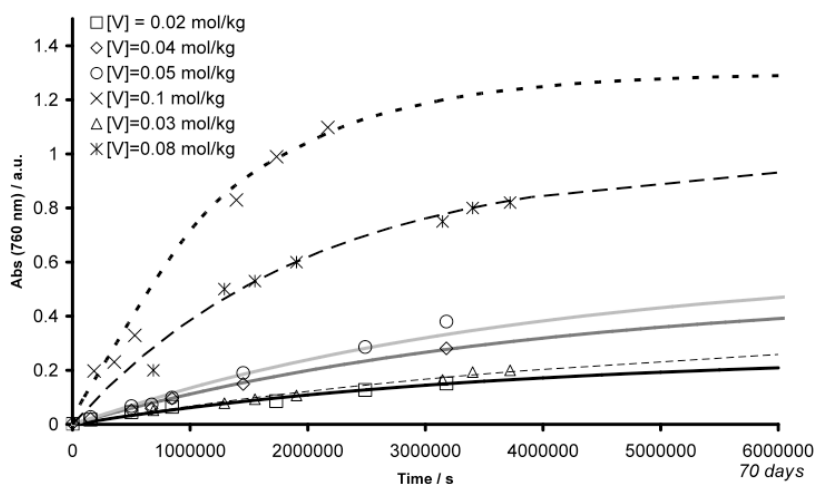


Figure 6: Variation de l'absorbance à 760 nm au cours de la dégradation de $0,2 \text{ mol.kg}^{-1}$ de tri-*n*-octylamine diluée dans du *n*-dodécane modifié avec 5% (masse) de 1-tridécanol en contact avec une phase aqueuse contenant différentes concentration de vanadium (V) dissous dans 1 mol.kg^{-1} d'acide sulfurique. $T=50 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Courbes calculées avec l'équation (13).

En résumé, on observe :

- Une augmentation de la constante de vitesse de dégradation quand la concentration initiale en vanadium (V) augmente.
- Une diminution rapide de la vitesse de dégradation quand la concentration en acide sulfurique augmente jusqu'à $0,5 \text{ mol.kg}^{-1}$. Au-delà, la constante de vitesse ne varie plus.

La diminution de la constante de vitesse de dégradation peut être expliquée par la diminution de la constante de distribution du vanadium (V) quand la concentration en acide sulfurique augmente à cause d'un effet de compétition entre l'extraction du vanadium et la co-extraction des sulfates ($K_D=0.310$ et $K_D=0.075$ pour 0.1 mol.kg^{-1} et $1 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, respectivement).

- Aucune influence de la concentration en 1-tridécanol dans la phase organique sur la constante de vitesse de dégradation lorsque la concentration en 1-tridécanol est comprise entre $0,2$ et $0,35 \text{ mol.kg}^{-1}$.
- Une augmentation par trois de la constante de vitesse de dégradation quand la concentration en tri-*n*-octylamine varie entre $0,2$ et $0,4 \text{ mol.kg}^{-1}$ alors que la constante de vitesse de dégradation diminue quand la concentration en tri-*n*-octylamine est supérieure à $0,4 \text{ mol.kg}^{-1}$.

Cette étude cinétique montre qu'il est envisageable d'augmenter la concentration en acide sulfurique dans le procédé de lixiviation pour diminuer la vitesse de dégradation. Des essais réalisés dans l'usine de *Cominak* au Niger vont dans ce sens.

b) Influence de la dégradation sur la cinétique de dégradation

Il y a déformulation du solvant d'extraction au fur et à mesure que le solvant se dégrade et il est donc intéressant d'étudier l'influence de la dégradation, c'est-à-dire la teneur en di-*n*-octylamine dans le solvant d'extraction, sur la cinétique de dégradation. La Figure 7 montre que la présence de di-*n*-octylamine accélère la dégradation du solvant d'extraction. Cette augmentation de la vitesse de dégradation en présence di-*n*-octylamine n'est pas due à une augmentation des capacités d'extraction du vanadium (V) par le solvant dégradé car nous avons pu montrer qu'une augmentation de la concentration en di-*n*-octylamine dans le solvant d'extraction entraîne une diminution de l'extraction du vanadium (V).

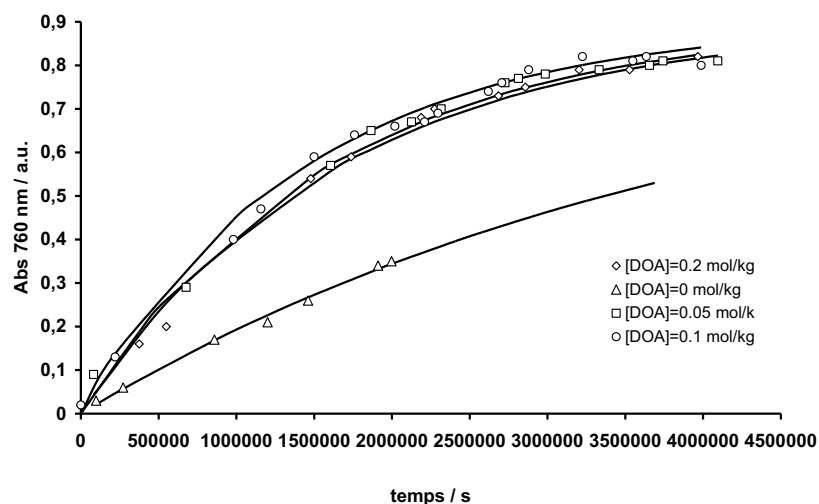


Figure 7 : Absorbance à 760 nm de la phase aqueuse ($0,05 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ V(V)}$) dans $1 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ en fonction du temps de contact avec le solvant d'extraction ($0,2 \text{ mol/kg}$ tri-*n*-octylamine + 5% (masse) tridécane + di-*n*-octylamine à concentration variable comprise entre 0 et $0,2 \text{ mol/kg}$ + *n*-dodécane).

Ce phénomène pourrait s'expliquer par un effet de milieu. Il est par exemple possible que la présence de di-*n*-octylamine modifie les lois cinétiques ou bien que la di-*n*-octylamine déstabilise les micelles inverses qui jouent le rôle de nanoréacteurs dans lesquels la dégradation a lieu. Une déstabilisation des micelles pourraient entraîner une diminution du nombre de micelles dans la phase organique et ainsi diminuer la vitesse de dégradation. Des

travaux sont prévus pour mieux comprendre l'origine de l'accélération de la vitesse de dégradation en présence de di-*n*-octylamine. Des ajouts ponctuels de tri-*n*-octylamine pour compenser la dégradation ne permettront donc jamais de retrouver les performances initiales de l'usine tant que la di-*n*-octylamine ne sera pas éliminée du solvant d'extraction par un traitement en queue de procédé. Les observations réalisées en usine vont dans ce sens.

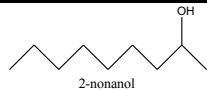
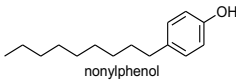
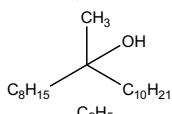
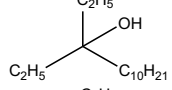
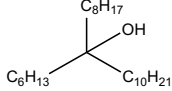
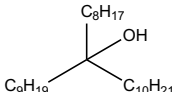
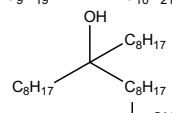
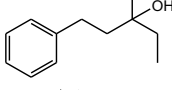
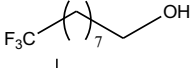
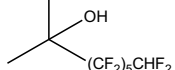
1.3 Les moyens pour lutter contre la dégradation

1.3.1 Retarder la dégradation en jouant sur la chimie

Nous avons montré que l'oxydation du 1-tridécanol par le vanadium (V) est indirectement responsable de la dégradation de la tri-*n*-octylamine et que la présence de dioxygène et de vanadium (V) dans le solvant d'extraction accélère la dégradation du solvant d'extraction. Il est donc envisageable de retarder ou d'éviter la dégradation en remplaçant l'extractant par une molécule plus résistante. Une étude couplant des calculs DFT pour prédire la résistance à la dégradation et les propriétés d'extraction, des synthèses organiques et des études physicochimiques est actuellement en cours. Cet axe de recherche n'est pas encore suffisamment avancé pour qu'il soit développé dans ce mémoire.

Il est également envisageable de remplacer le 1-tridécanol par un modificateur de phase plus résistant à l'oxydation ou de reformuler le solvant d'extraction afin d'éviter l'utilisation de modificateur de phase. C'est dans ce but que les modificateurs suivants ont été étudiés:

Tableau 5 : Modificateurs de phase de la famille des alcools.

Code	Nom	Formule développée
–	2-nonanol	
–	Nonylphénol	
LJ ₁	9-méthyl-nonadécane-9-ol	
LJ ₂	3-éthyl-tridécan-3-ol	
LJ ₄	9-hexyl-nonadécane-9-ol	
LJ ₅	9-octyl-nonadécane-9-ol	
LJ ₆	9-octyl-9-heptadécane-9-ol	
LJ ₇	3-méthyl-1-phényl-3-pentanol	
F ₃	8-trifluoréthyle-nonan-1-ol	
F ₁₂	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-dodécafluoro-2-méthyl-2-octanol	

Il est également envisageable que le diluant soit un kérosène aromatique à la place d'un kérosène aliphatique pour éviter d'utiliser un modificateur de phase. Les études réalisées sur site dans l'usine *Cominak* ont montré que l'utilisation de kérosène aromatique permet d'éviter la dégradation du solvant d'extraction à condition que la proportion de la coupe aromatique dans le kérosène soit supérieure à 20% en volume. Malheureusement, une telle proportion d'aromatique dans le solvant entraîne une détérioration des joints des mélangeurs-décanteurs.

L'ajout d'un anti-oxydant comme le BHT (2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol) permet de retarder la dégradation en réagissant avec les radicaux libres générés par l'oxydation du 1-tridécanol à la place de la tri-*n*-octylamine mais la consommation de 1-tridécanol et les produits de dégradation du BHT sont responsables de la formation de crasses.

Parmi les molécules reportées dans le tableau 5, certains alcools tertiaires ne sont pas commerciaux et ont été synthétisés au laboratoire. Les alcools tertiaires semblent prometteurs car ils sont connus pour être plus résistants à la dégradation que les alcools primaires. Il est à noter que la séparation des phases est plus rapide lorsque les alcools tertiaires à longues chaînes aliphatiques sont utilisés à la place du 1-tridécanol.

On observe que les alcools tertiaires sont plus résistants que le 1-tridécanol (Figure 8). Le calcul des constantes de vitesse montre que la vitesse de dégradation est divisée par 2 en utilisant LJ₆ à la place du 1-tridécanol.

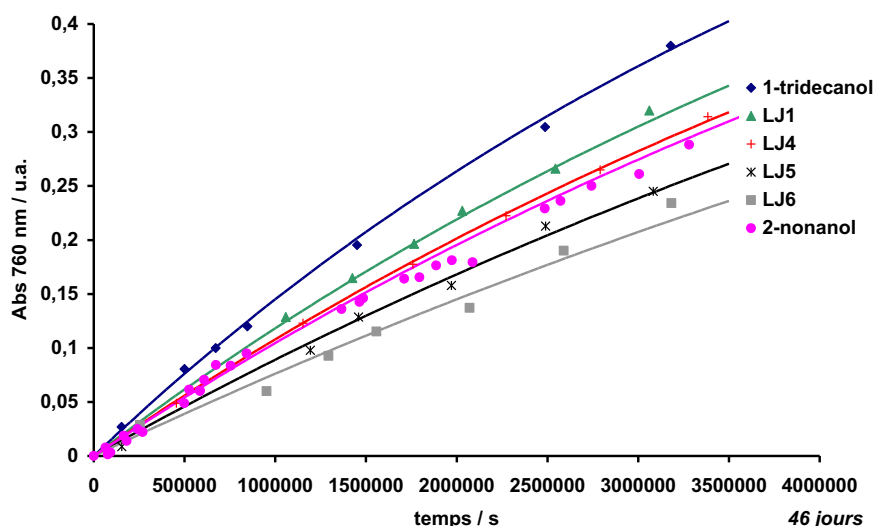


Figure 8 : Evolution de l'absorbance à 760 nm de la phase aqueuse constituée initialement d'acide sulfurique à 1 mol.kg^{-1} et de vanadium (V) à $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$ après mise en contact avec une solution de tri-*n*-octylamine ($0,12 \text{ mol.kg}^{-1}$) dans du *n*-dodécane, en présence des différents modificateurs de phase à 5% en masse. Température = 50°C .

Par contre, les résultats des tests à la dégradation montrent que la présence d'atomes de fluor dans les modificateurs F₃ et F₁₂ rend la molécule plus fragile à l'oxydation tout comme la présence d'un groupement aromatique dans LJ₇. Par exemple, la vitesse de dégradation est multipliée par 10 ou par 60 lorsque LJ₇ ou le nonylphénol est utilisé comme modificateur de phase à la place du 1-tridécanol, respectivement.

De plus, le barbotage de diazote permet de diminuer la cinétique d'extraction en abaissant la concentration en dioxygène dans le solvant d'extraction.

L'utilisation de LJ₆ à la place de 1-tridécanol semble donc diminuer de façon non négligeable la cinétique de dégradation du solvant d'extraction. Des essais en pilote sont prochainement prévus.

1.3.2 Retarder la dégradation en jouant sur les schémas de procédé

Les rendements d'extraction des procédés de production hydrométallurgiques peuvent être améliorés en modifiant les schémas de procédés et en optimisant les débits des solutions d'alimentation, de dés extraction et du solvant d'extraction [44]. Ainsi, il est envisageable de contre-balancer la chute du rendement d'extraction observée à cause de la dégradation du solvant d'extraction en modifiant les schémas de procédés, c'est-à-dire en modifiant la façon dont les mélangeurs-décanteurs sont raccordés entre-eux [45]. Dans l'usine *Cominak*, quatre mélangeurs-décanteurs sont placés en série dans la boucle d'extraction et trois mélangeurs-décanteurs sont branchés en série dans la boucle de dés extraction (schéma noté 4_3 dans la figure 9). La Figure 9 montre deux autres exemples de schémas de procédé qui peuvent remplacer le schéma classique 4_3.

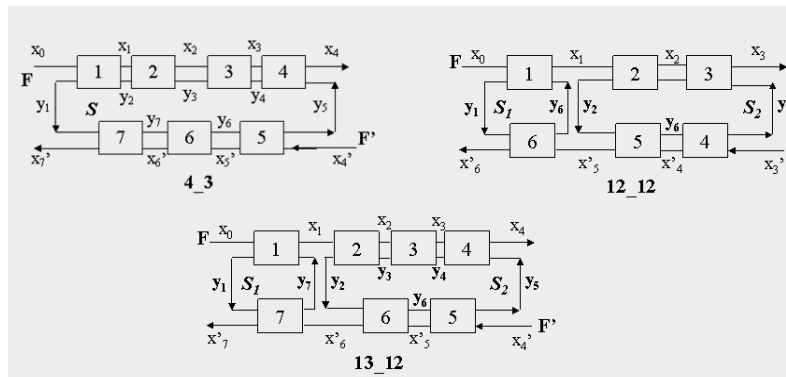


Figure 9 : Schémas de procédés étudiés. x_0 : concentration en U(VI) dans la solution d'alimentation. F et F' sont respectivement les débits des solutions d'alimentation et de dés extraction, S, S₁ and S₂ sont les débits du solvant d'extraction.

Nous avons calculé l'évolution de la fraction résiduelle (rapport entre la concentration en uranium en sortie du schéma procédé et celle en entrée du schéma de procédé) en fonction de la fraction molaire en di-*n*-octylamine dans le solvant d'extraction, c'est-à-dire en fonction du degré d'avancement de la dégradation (Figure 10).

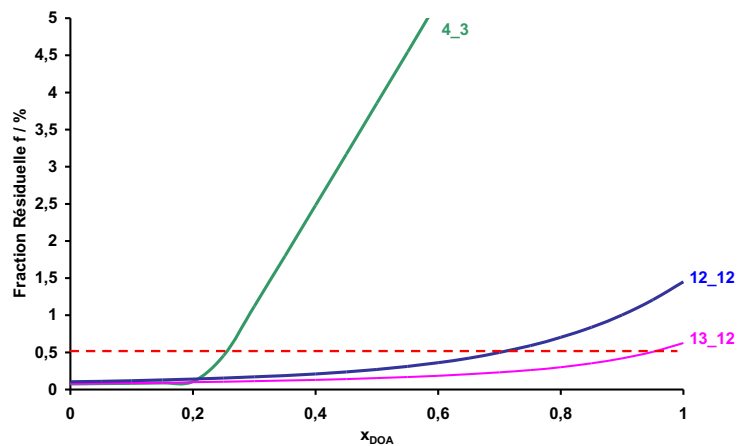


Figure 10 : Variation de la fraction résiduelle (f) en fonction de la fraction molaire en di-*n*-octylamine. F = 115 m³ h⁻¹, F' = 4.80 m³ h⁻¹, S = 29 m³ h⁻¹, [amine]_{totale} = 0.146 mol L⁻¹, x₀ = 1800 mg L⁻¹.

Pour ces calculs, nous avons utilisé comme données d'entrée les isothermes d'extraction de la tri-*n*-octylamine et de la di-*n*-octylamine et nous avons considéré qu'il n'y a aucun effet de synergie ou d'antagonisme sur l'extraction de l'uranium dans le mélange di-*n*-

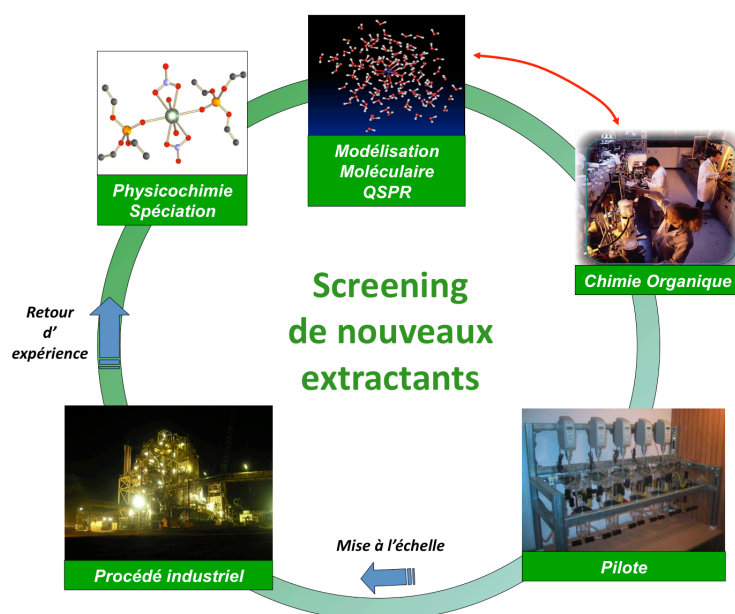
octylamine/tri-*n*-octylamine. Pour plus de détails sur l'algorithme, le lecteur peut se référer à l'article publié dans *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* [46]. La Figure 10 montre que pour le schéma classique 4_3 mis en place dans l'usine *Cominak*, la fraction résiduelle augmente de façon importante lorsque la fraction molaire en di-*n*-octylamine dans le solvant d'extraction dépasse 0,2.

Les deux autres schémas de procédé qui contiennent deux boucles à la place d'une seule boucle (Figure 9) permettent de retarder considérablement la fraction molaire limite en di-*n*-octylamine à partir de laquelle la fraction résiduelle augmente de façon importante. Ces deux schémas permettent donc de retarder les effets de la dégradation sur les capacités d'extraction du système en répartissant mieux les flux dans les deux boucles et en retardant la saturation du solvant d'extraction (pour plus de détails, se reporter à l'article [46] publié dans *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*).

2 Développement de nouveaux extractants

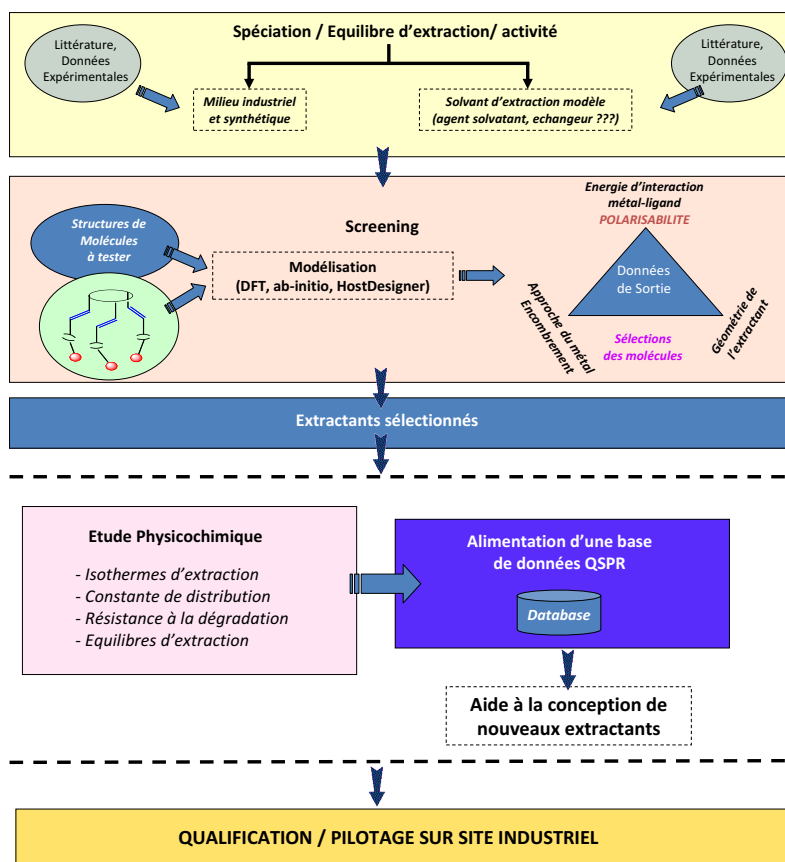
2.1 Stratégie

Les parades proposées précédemment ne permettent pas d'éviter totalement la dégradation mais seulement de la retarder. Le remplacement de la tri-*n*-octylamine par un autre extractant plus résistant à la dégradation et plus performant en termes de capacité d'extraction et de sélectivité est un challenge. La modélisation moléculaire semble être l'outil de choix pour aider le physicochimiste à concevoir de nouveaux extractants. En effet, la synthèse organique est coûteuse en temps et en énergie, et il n'est pas efficace d'élaborer de nouvelles molécules sans avoir au préalable des idées sur l'intérêt que peut avoir une structure par rapport à une autre. Il faut donc rationaliser la recherche de nouveaux extractants et coupler la modélisation moléculaire, la physicochimie, la synthèse organique et le génie des procédés :



Le choix de la famille d'extractant (agent solvant, échangeur anionique, échangeur cationique) repose sur la connaissance de la spéciation de l'espèce à extraire et des impuretés présentes dans la solution à traiter. Connaissant la famille d'extractant qu'il faut viser, il est alors possible de générer de nouvelles structures d'extractants qui pourront être testées *in-*

silico afin de sélectionner les structures les plus prometteuses avant de les synthétiser et de les caractériser. Le choix des molécules devra bien entendu prendre en compte le coût de production et la faisabilité technique. La stratégie de screening est résumée dans le schéma suivant :



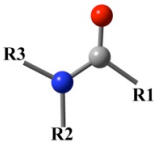
2.2 Extractants pour le retraitement des déchets nucléaires : approche DFT

La modélisation moléculaire s'avère être un allié puissant dans la recherche de nouveaux extractants mais il reste beaucoup de travail pour prévoir avec un degré de précision suffisant les constantes de complexation ou les constantes d'extraction, notamment parce que les théoriciens se heurtent à des difficultés pour calculer l'entropie [47]. Au delà de cet aspect, la modélisation moléculaire peut apporter des informations précieuses pour mieux comprendre les origines de la sélectivité et étudier les interactions métal-ligand à l'origine de l'affinité d'un ligand pour un métal donné.

Dans le cadre de l'ANR *AMPLI (Approche multi-échelle du partage entre deux phase liquide)* et en collaboration avec Carlo Adamo, nous nous sommes intéressés à la nature des interactions entre l'uranium et des monoamines. Les monoamines sont des molécules extractantes étudiées pour la séparation des lanthanides et des actinides pour l'aval du cycle nucléaire. Les monoamides ont l'avantage d'être totalement incinérables car elles ne possèdent pas de phosphore et parce qu'il est facile d'éliminer les produits de radiolyse par un simple lavage [48-50].

Les complexes de monoamide d'uranium (VI) ont pour stœchiométrie $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2L$ avec L, un des monoamides reportés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Liste des monoamides étudiés.

	AMIDE	R ₁	R ₂	R ₃
	N,N-formamide (FA)	H	H	H
	N,N-dimethylformamide (DMFA)	H	CH ₃	CH ₃
	N,N-dibutylformamide (DBFA)	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
	N,N-dicyclohexylformamide (DcHFA)	H	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁
	N,N-dicyclooctylformamide (DcOFA)	H	C ₈ H ₁₅	C ₈ H ₁₅
	N,N-dibutylacetamide (DBAA)	CH ₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
	N,N-dicyclohexylacetamide (DcHAA)	CH ₃	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁
	N,N-dicyclohexylbutanamide (DcHBA)	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁
	N,N-dicyclohexylcyclohexylamide (DcHcHA)	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁

Leur géométrie a été optimisée par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en utilisant la fonction B3LYP et la base 6-31G(d, p) en prenant en compte l'effet de solvant (toluène ou acétone) avec le modèle CPCM (*Conductor-like Polarizable Continuum Model*) [Figure 11].

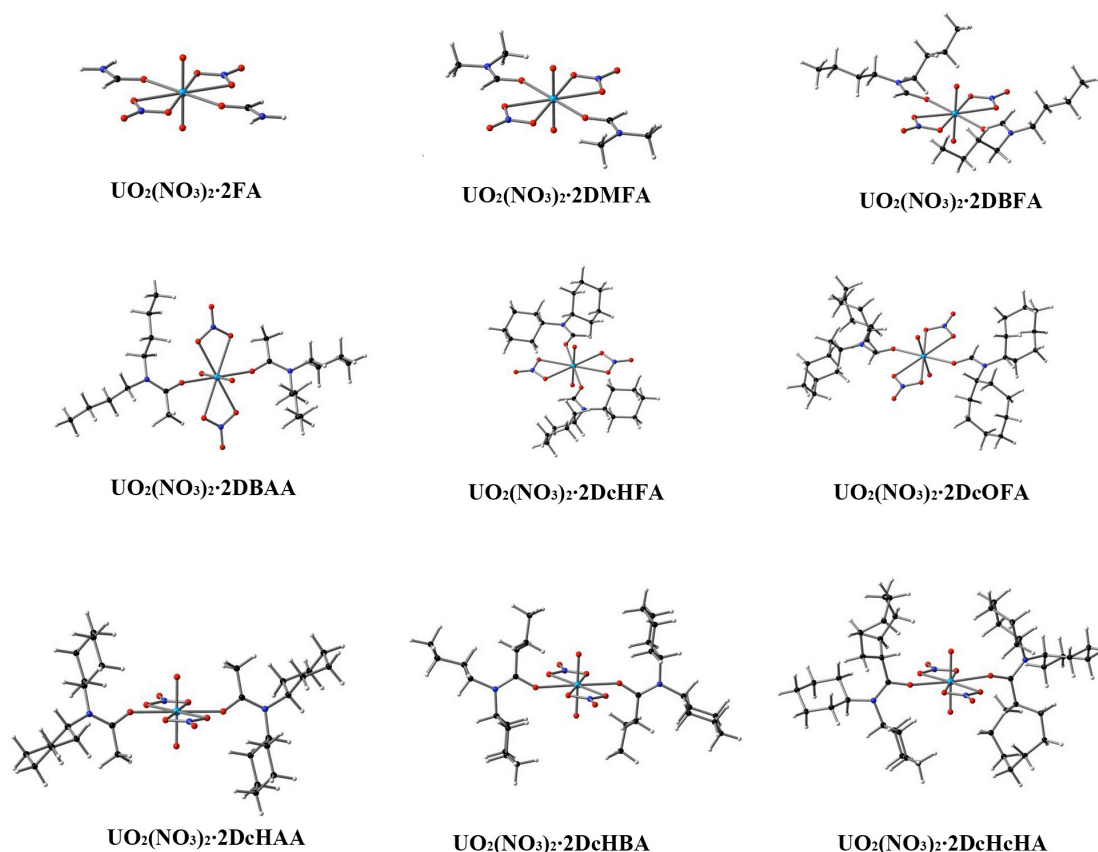


Figure 11 : Complexes de monoamide d'uranium (VI) optimisés par DFT.

Les calculs DFT ont été validés en comparant les spectres infrarouges des complexes de la Figure 11 avec les spectres expérimentaux : un bon accord a été obtenu. Toutes les bandes spectrales ont ainsi pu être attribuées.

Afin de mieux comprendre les phénomènes à l'échelle moléculaire qui sont à l'origine de l'extraction de l'uranium par les monoamides, nous nous sommes intéressés au calcul de l'énergie d'interaction métal-ligand et à la détermination de la dureté des ligands initialement définie dans la théorie HSAB (*Hard Soft Acid Base theory*) [51]. Cette théorie décrit l'affinité d'un ligand pour une espèce de même catégorie (dur/dur, mou/mou) et la répulsion d'un ligand pour une espèce de catégorie différente (dur/mou).

Les calculs d'énergie d'interaction métal-ligand et de dureté montrent que la dureté augmente avec la polarisabilité comme prévu par la théorie HSAB. La Figure 12 montre que la polarisabilité et la mollesse des ligands augmentent également linéairement avec l'interaction métal-ligand des complexes étudiés à l'exception de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DcHcHA}$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DcHBA}$. En effet, pour ces deux complexes, l'énergie d'interaction est sous-estimée car elle devrait être de -283 kJ/mol pour $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DcHcHA}$ et de -249 kJ/mol pour $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DcHBA}$ alors que les calculs aboutissent à des énergies respectivement égales à -257 kJ/mol et -249 kJ/mol. Ces différences proviennent de l'encombrement stérique dû au volume important des groupements alkyles C_6H_{11} et C_4H_9 en position R_1 (Tableau 6).

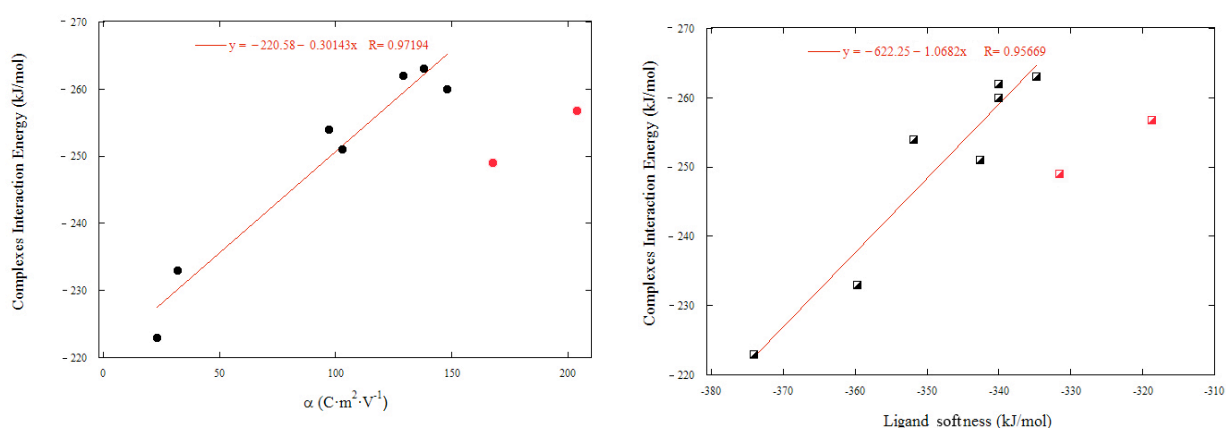


Figure 12 : (a) Energie d'interaction uranium-ligand vs. polarizabilité (α); (b) Energie d'interaction uranium-ligand vs. mollesse du ligand. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DcHcHA}$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DcHBA}$ ne sont pas pris en compte dans la régression linéaire.

Une étude topologique de la densité d'électron (ρ) associée à une analyse de la distribution des charges et du potentiel électrostatique calculés par DFT ont été réalisées afin de mieux décrire les interactions métal-ligand. Cette étude montre que les interactions entre l'uranium (VI) et les atomes d'oxygène du ligand et des nitrates sont purement électrostatiques. La formation du complexe est donc contrôlée par la basicité du ligand et l'acidité de l'uranyle. Ces interactions sont caractérisées par un transfert d'électron du ligand vers le métal sans aucun effet de rétro-donation quel que soit le complexe étudié. Ce transfert de charge compris entre 0,28 et 0,30 électron traduit une réorganisation de la répartition des charges dans le complexe à cause des interactions électrostatiques ion-dipôle.

Le transfert de charge intermoléculaire (ligand \rightarrow uranium) est simplement la conséquence d'une polarisation élevée mais ne participe pas à la stabilité des complexes. En effet, il a été calculé que le degré de polarisation des ligands dépend à la fois de la géométrie, des effets d'encombrement stérique et de la topologie des ligands.

Cependant, ce transfert de charge ne peut pas expliquer complètement la stabilité des complexes. Il y a des effets de polarisation intermoléculaire de la charge qui apparaissent pendant la formation du complexe, c'est-à-dire que l'augmentation de la stabilité des complexes est liée au degré de polarisation entre les ligands et le cation uranyle.

Les ligands ont des degrés de polarisation différents qui dépendent probablement de la géométrie, de l'encombrement stérique et de la topologie des ligands (Figure 13).

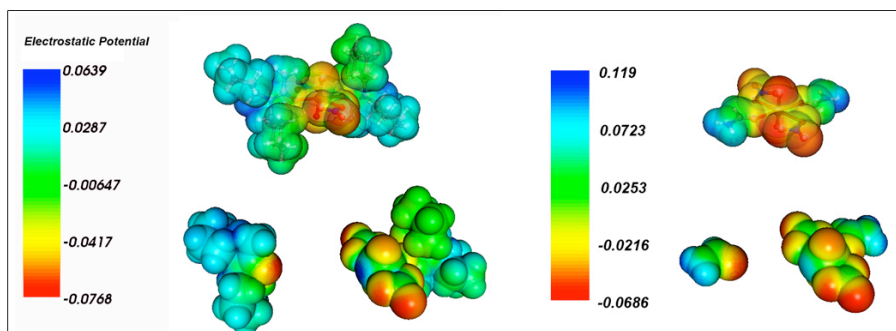


Figure 13 : Potentiel électrostatique de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DcHAA}$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{FA}$.

Par exemple, le plus stable des complexes ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DcHAA}$) [Figure 14] possède des ligands dont la polarisation est la plus élevée et la délocalisation de charge sur la partie externe du ligand la plus importante alors que le complexe le moins stable ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{FA}$) est moins polarisé et possède une concentration de charge autour de l'ion uranyle plus importante.

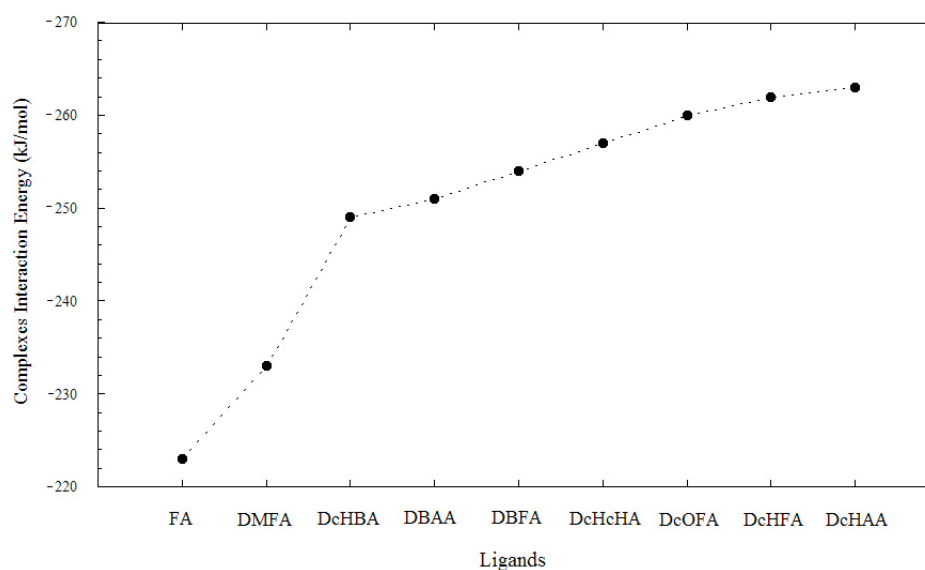


Figure 14 : Energie d'interaction des complexes étudiés.

Cette étude montre clairement que le transfert de charge, l'effet de polarisation et l'encombrement stérique des ligands jouent un rôle important sur la stabilité des complexes et que les énergies d'interaction dépendent fortement du degré de polarisation des ligands et des interactions ion-dipôle dont l'origine est purement électrostatique.

Il semblerait donc que les meilleures performances pour l'extraction de l'uranium (VI) puissent être atteintes si les monoamides sont fortement polarisables et possèdent des substituants suffisamment gros pour être peu solubles en phase aqueuse sans pour autant entraîner un encombrement stérique trop important.

2.3 Développement de molécules organophosphorées pour la récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique concentré obtenu par voie humide

La récupération de l'uranium présent dans l'acide phosphorique a suscité un grand intérêt dans les années 70 et 80, toutefois sans continuité industrielle et revient aujourd'hui sur le devant de la scène en raison du prix élevé de l'uranium. A l'époque divers systèmes d'extraction liquide-liquide ont été envisagés et plusieurs unités industrielles ont été construites aux Etats-Unis, puis abandonnées. On peut citer par exemple les systèmes :

- DEPA-TOPO (DEHPA-TOPO, D2EHPA-TOPO) – [acide di(2-éthylhexyl) phosphorique et oxyde de trioctyl phosphine] (procédé ORNL)
- OPAP [mélange d'acide mono et di-octyl phenyl phosphorique] (procédé ORNL)
- OPPA [acide octyl pyro phosphorique] (procédé Dow)

Potentiellement, la récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique obtenu par voie humide permettrait de produire environ 4000 t d'uranium par an sur un marché mondial de 40000 tonnes en 2006.

Les considérations précédentes montrent des facettes variées et des degrés d'avancement variés des procédés d'extraction de l'uranium. Dans le cas de l'extraction à partir d'acide phosphorique obtenu par voie humide qui nous intéresse plus spécifiquement ici, les exemples rapportés ci-dessus démontrent la faisabilité technique d'une telle extraction à l'échelle industrielle. Néanmoins, ils démontrent aussi les difficultés d'exploitation, probablement de nature économique qui ont conduit à la fermeture des unités implantées aux Etats-Unis.

Le défi est donc de concevoir un système d'extraction robuste et économiquement viable permettant de récupérer l'uranium présent dans l'acide phosphorique industriel (solutions à 25% - soit 4,41 M ou à 45% - soit 8,5 M). Une connaissance fine de la phase aqueuse et du solvant d'extraction de référence est un prérequis indispensable à la conception de nouveaux systèmes d'extraction. Ainsi, nous nous sommes intéressés à la spéciation de l'uranium (VI) dans l'acide phosphorique concentré ainsi qu'à la spéciation et aux équilibres impliqués dans le mélange de référence D2EHPA-TOPO en contact avec une solution uranifère d'acide phosphorique concentré. En collaboration avec l'ICMUB (Institut Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne), un certain nombre de molécules organophosphorées ont été synthétisées afin d'acquérir un retour d'expérience sur l'influence de la structure des molécules sur leurs propriétés extractantes. Ce travail fait l'objet de la thèse de Denis Beltrami dont je suis co-directeur et qui se terminera en juillet 2013.

2.3.1 Etat de l'art

a) Spéciation de l'uranium (VI) dans l'acide phosphorique

Sous conditions réductrices, l'uranium (IV) est stable et peut être complexé par H_3PO_4 à pH acide. Dans l'acide phosphorique dilué (10^{-3} M) et pour un pH de 1, des études de spéciation par Spectroscopie de Luminescence Résolue en Temps (SLRT) ont permis de montrer que l'uranium (IV) existe sous sa forme libre U^{4+} et sous sa forme complexée $UH_2PO_4^{3+}$ [52, 53].

Il a été rapporté dans la littérature que l'uranium (VI) dans l'acide phosphorique existe sous forme de complexes chargés ou neutres tels que $UO_2H_3PO_4^{2+}$, $UO_2H_2PO_4^+$, $UO_2(H_2PO_4)_2$, $UO_2(H_2PO_4)H_3PO_4^+$, $UO_2(H_2PO_4)_2H_3PO_4$, $UO_2(H_2PO_4)(H_3PO_4)^{2+}$,

$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$, $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4^{2-}$ selon le pH et la concentration en acide phosphorique [54-62]

Dans de l'acide phosphorique dont la concentration varie entre 0,1 et 4 mol.L⁻¹, l'uranium (VI) semble exister sous les formes $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{H}_3\text{PO}_4^+$. Certains auteurs ont rapportés que présence de $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)$ et d'espèces anioniques comme $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$ [63, 64]. Cependant, la présence de $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$ fut controversé par Tripathi [65]. Plus récemment, Elyahyaoui [58, 67] a identifié la présence de $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)^+$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$ et $\text{UO}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^{2-}$ dans de l'acide phosphorique à 4 mol L⁻¹ et a conclu que les espèces principales dans l'acide phosphorique industriel obtenu par voie humide devraient probablement être $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)^{2+}$ et $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_3\text{PO}_4$.

Les valeurs des différentes constantes de formation déterminées par Guillaumont *et al.* sont reportées dans le Tableau 7. Les équilibres réactionnels associés à ces constantes d'équilibre sont définis par :

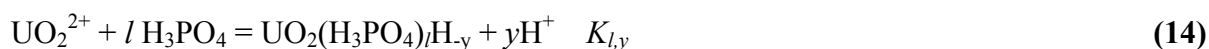


Tableau 7 : Constantes d'équilibre du système $\text{UO}_2^{2+}/\text{H}_3\text{PO}_4$ (0,1 -4 M). Les constantes ont été déterminées par extraction liquide-liquide de l'uranium contenu dans H_3PO_4 , HClO_4 , LiOH , en utilisant comme extractant du D2EHPA dilué dans le benzène (I=0,2 M, T=25°C) [66, 67].

	k_{1x}	complexes
k_{11}	50	$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$
k_{21}	60	$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)^+$ $\text{UO}_2(\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8)^+$
k_{22}	25	$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
k_{31}	3700	$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)_2^+$ $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8)^+$ $\text{UO}_2(\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8)(\text{H}_3\text{PO}_4)^+$
k_{32}	110	$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)$
k_{33}	6,6	$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$
k_{34}	0,01	$\text{UO}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^{2-}$

Des études de solubilité ont été réalisées sur des systèmes acide phosphorique-uranium(VI). Trois phases solides ont pu être identifiées : $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [67]. Leurs constantes de solubilité sont données dans le Tableau 8. Les équilibres chimique associés à ces constantes de solubilité sont définis par :

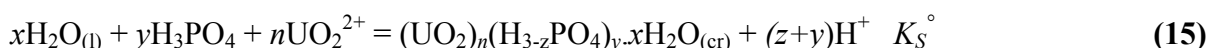


Tableau 8 : Constantes de solubilité de l'uranium(VI) dans l'acide phosphorique (25°C, I=0) [68].

espèces solides	$\log_{10} K_s^\circ$
$(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-5.96 ± 0.30
$\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-2.50 ± 0.09
$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-1.7

La Figure 15 représente le diagramme de spéciation de l'uranium (VI) calculé dans de l'acide phosphorique concentré (5 M) à l'aide du logiciel *Medusa* et de sa base de données (sans prise en compte de la non-idéalité).

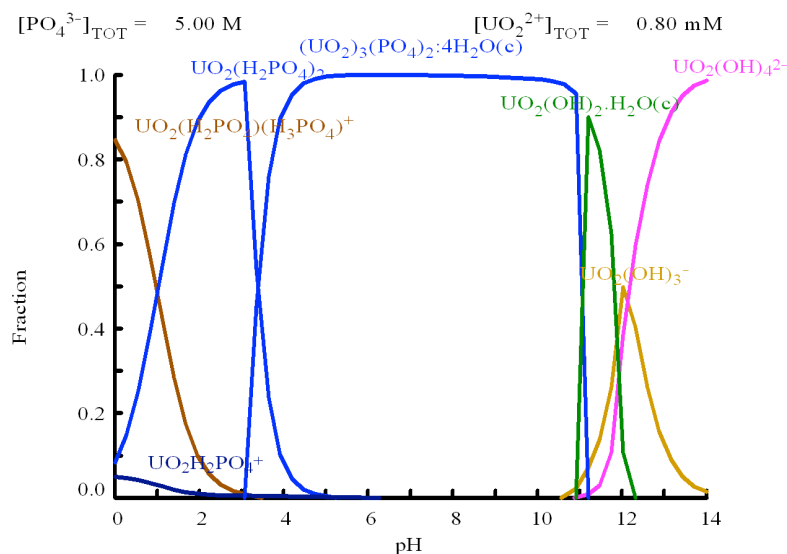


Figure 15 : Diagramme de spéciation de l'uranium(VI) en milieu acide phosphorique et phosphate calculé à l'aide du logiciel *Medusa* ($T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{PO}_4^{3-}] = 5 \text{ M}$, $[\text{U}] = 0.8 \text{ mM}$).

Ce diagramme montre la présence majoritaire de l'espèce cationique $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)^+$ et de l'espèce neutre $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ à un pH de 0 - 1 qui correspond au pH de l'acide phosphorique industriel. Une autre simulation réalisée avec le logiciel *Medusa* permet de constater que lorsque la concentration en phosphate totale diminue, la proportion de l'espèce $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)^+$ diminue alors que la proportion de $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ augmente et qu'une nouvelle espèce $\text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2+}$ apparaît.

Les résultats obtenus avec le logiciel de spéciation *Medusa* sont différents de ceux de Guillaumont car les bases de données sont différentes : la base de donnée de *Medusa* n'inclut pas les espèces décrites par Guillaumont (Tableau 7). Malheureusement, il n'a pas été possible d'ajouter ces espèces à la base de données de *Medusa* car aucune constante thermodynamique pour une force ionique nulle n'a été reportée dans la littérature. Il y a un manque de données flagrant concernant la spéciation de l'uranium dans l'acide phosphorique concentré, les constantes thermodynamiques correspondantes et les coefficients d'activité. Néanmoins, les différentes études convergent vers la présence d'espèces majoritaires d'uranium (VI) cationiques.

b) Extractants de l'uranium en milieu phosphorique concentré

La recherche d'extractants performants pour la récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique a conduit à de nombreux travaux publiés dans la littérature [69, 70] L'acide bis-(2-butoxy-1-butoxyméthyl-éthyl) phosphorique (BIDIBOP) et l'oxyde de di-*n*-hexyl-méthoxyoctyl-phosphine (DinHMOPO) sont des molécules extractantes qui ont été synthétisées dans les années 1980 mais, à notre connaissance, aucune étude sur leurs propriétés extractantes n'a été publiée dans des journaux.

D'autres extractants ont été étudiés pour la récupération de l'uranium dans l'acide phosphorique. Ces extractants pourront nous servir de base de réflexion pour élaborer de nouvelles molécules extractantes. Par exemple, le PN-1200 ($-(\text{N}=\text{P}(\text{OR})\text{OH})_n-$ avec $n=2,3$ à $2,7$ et $\text{R}=\text{groupe alkyle}$) est un polyalkylphosphazène ($-\text{P}=\text{N}-$) avec des groupements alkykoxy et hydroxy liés au phosphore. L'utilisation de 10% en volume de PN-1200 dans du kérosène permet d'extraire l'uranium de l'acide phosphorique avec un meilleur rendement que les

mélanges synergiques constitués de DEHPA+TOPO ou de DEHPA+Cyanex 923 [71]. Les composés de type sulfoxyde sont de très bons extractants car ils contiennent des groupements polaires S=O qui ont un fort pouvoir de coordination pour les ions métalliques [72, 73]. Ce sont des composés qui résistent bien à l'hydrolyse et à la radiolyse. Le phényl-N,N-dibutylcarbamoylméthyl sulfoxyde (PCMSO) fait partie de cette famille d'extractants [74-76].

Une première recherche bibliographique non exhaustive montre que la spéciation de l'uranium dans l'acide phosphorique concentré et les équilibres d'extraction impliqués dans la récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique ne sont pas parfaitement connus [77-79]. Il est donc important d'étudier la spéciation en phase aqueuse et en phase organique ainsi que les équilibres d'extraction avant le screening.

2.3.2 Description thermodynamique des systèmes d'extraction

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à la description des équilibres d'extraction de l'uranium (VI) dans l'acide phosphorique concentré à 5,3 mol L⁻¹ par le système D2EHPA-TOPO.

La concentration en uranium (VI) dans la phase aqueuse notée C_{U(VI)} peut être exprimée ainsi :

$$C_{U(VI)} = [UO_2^{2+}] \left(1 + \sum_i f([X_i], \beta_i) \right) = [UO_2^{2+}] \alpha \quad (16)$$

où [X_i] et β_i représentent respectivement la concentration en ligand qui complexe l'uranium (VI) en phase aqueuse (*i.e.*, H₃PO₄, H₂PO₄⁻) et la constante de formation des complexes uranium (VI)-ligand.

Ainsi, le coefficient de distribution de l'uranium (VI) [D_{U(VI)}] entre le solvant d'extraction et l'acide phosphorique est égal à :

$$D_{U(VI)} = \frac{\overline{C_{U(VI)}}}{[UO_2^{2+}] \alpha} \quad (17)$$

où $\overline{C_{U(VI)}}$ représente la concentration totale en uranium (VI) dans le solvant d'extraction en équilibre avec l'acide phosphorique. α peut être considéré constant tant que la concentration en acide phosphorique et le pH à l'équilibre ne varient pas ou peu (pH=3 and [H₃PO₄]=5.3 mol L⁻¹). Par conséquent, la variation de D_{U(VI)} en fonction de la composition de la phase organique peut être estimée à α près puisque la concentration en acide phosphorique et le pH à l'équilibre restent constants dans ce travail.

Des mesures isopiesticques et de spectroscopie infra-rouge ont souligné que des interactions existent entre le D2EHPA et le TOPO [80-83]. Baker et Baes [81] ont suggéré l'existence des équilibres (22) et (23) du Tableau 9. En plus de ces équilibres, nous avons dû intégrer dans les modèles les équilibres (24) et (25) et les équilibres d'extraction de l'uranium (VI) (26) à (28) [Tableau 9] pour que le modèle soit en accord avec les résultats expérimentaux.

Tableau 1 : Equilibres d'extraction pris en compte dans le modèle thermodynamique.

<i>Equilibres</i>	
$HL = \overline{HL}$	(18)
$2\overline{HL} = (\overline{HL})_2$	(19)
$HL = L^- + H^+$	(20)
$TOPO = \overline{TOPO}$	(21)
$\overline{HL} + \overline{TOPO} = \overline{HL} - \overline{TOPO}$	(22)
$\overline{(HL)}_2 + \overline{TOPO} = \overline{(HL)}_2 - \overline{TOPO}$	(23)
$\overline{(HL)}_2 + 2\overline{TOPO} = \overline{(HL)}_2 - \overline{(TOPO)}_2$	(24)
$\overline{HL} + 2\overline{(HL)}_2 + \overline{TOPO} = \overline{(HL)}_5 - \overline{TOPO}$	(25)
$UO_2^{2+} + 2(\overline{HL})_2 = \overline{UO_2L_2(HL_2)_2} + 2H^+$	(26)
$UO_2^{2+} + 2(\overline{HL})_2 + \overline{TOPO} = \overline{UO_2(HL)_2L_2TOPO} + 2H^+$	(27)
$UO_2^{2+} + (\overline{HL})_2 + \overline{TOPO} = \overline{UO_2L_2TOPO} + 2H^+$	(28)

Les coefficients de distribution de l'uranium (VI) ont pu être calculés en résolvant le système d'équation non linéaire (29) à (31) déduit des équations de bilan de masse. La résolution a été effectuée sous *Scilab* par la méthode de *Newton-Raphson* couplée à la méthode des moindres-carrés.

$$[\overline{HL}]_0 = [\overline{HL}] \times \left(1 + \frac{1}{P} + 2k_2[\overline{HL}] + \frac{k_a}{P[H^+]} + k_{11}[\overline{TOPO}] + 2k_{21}k_2[\overline{TOPO}][\overline{HL}] + 5k_{51}k_2^2[\overline{HL}]^4[\overline{TOPO}] + 2k_{22}k_2[\overline{TOPO}]^2[\overline{HL}] + 4\frac{k_{ex,1}}{\alpha}k_2^2\frac{C_{U(VI)}}{[H^+]^2}[\overline{HL}]^3 + 4\frac{k_{ex,2}}{\alpha}k_2^2\frac{C_{U(VI)}}{[H^+]^2}[\overline{TOPO}][\overline{HL}]^3 + 2\frac{k_{ex,3}}{\alpha}k_2\frac{C_{U(VI)}}{[H^+]^2}[\overline{TOPO}][\overline{HL}] \right) \quad (29)$$

$$[\overline{TOPO}]_0 = [\overline{TOPO}] \times \left(1 + \frac{1}{k_{D,T}} + k_{11}[\overline{HL}] + k_{21}k_2[\overline{HL}]^2 + k_{51}k_2^2[\overline{HL}]^5 + k_{22}k_2[\overline{TOPO}][\overline{HL}]^2 + \frac{k_{ex,2}}{\alpha}k_2^2\frac{C_{U(VI)}}{[H^+]^2}[\overline{HL}]^4 + \frac{k_{ex,3}}{\alpha}k_2\frac{C_{U(VI)}}{[H^+]^2}[\overline{HL}]^2 \right) \quad (30)$$

$$[U]_0 = C_{U(VI)} \times \left(1 + \frac{k_{ex,1}}{\alpha} k_2^2 \frac{[HL]^4}{[H^+]^2} + \frac{k_{ex,2}}{\alpha} k_2^2 \frac{[TOPO][HL]^4}{[H^+]^2} + \frac{k_{ex,3}}{\alpha} k_2 \frac{[TOPO][HL]^2}{[H^+]^2} \right) \quad (31)$$

La Figure 16 montre la superposition des points expérimentaux et des courbes calculées par le modèle.

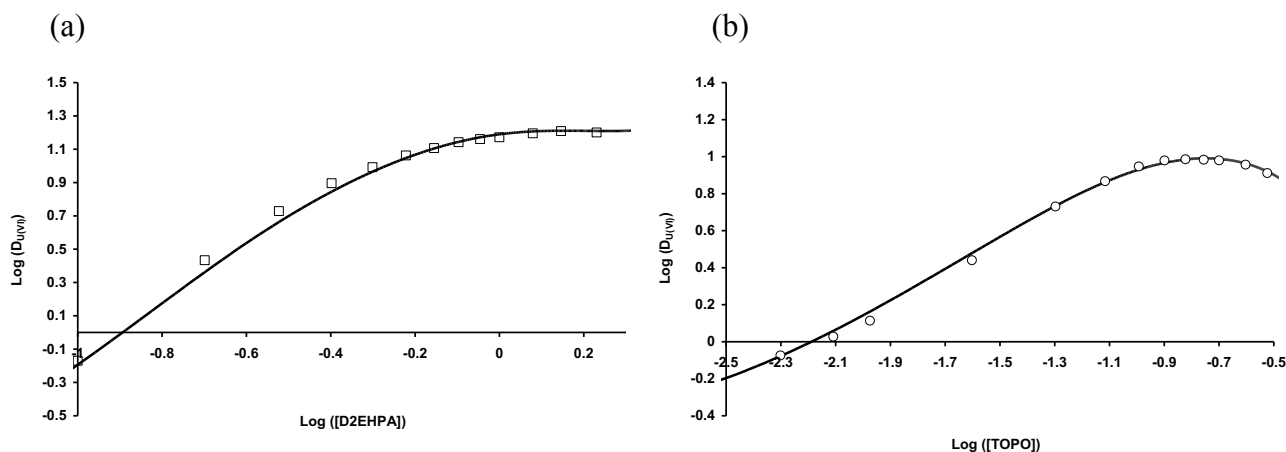


Figure 16 : Logarithme décimal du coefficient de distribution de l'uranium(VI) entre une phase aqueuse à 5,3 M d'acide phosphorique et une phase organique contenant un mélange D2EHPA/TOPO. (□) Logarithme décimal du coefficient de distribution de l'uranium (VI) en fonction du logarithme décimal de la concentration en D2EHPA à concentration en TOPO constante (0,125 M). (o) Logarithme décimal du coefficient de distribution de l'uranium (VI) en fonction du logarithme décimal de la concentration en TOPO à concentration en D2EHPA constante (0,5 M). Phase aqueuse : 340 mg/L d'uranium dans H_3PO_4 à 5,3 M, $t=25^\circ C \pm 0.2$. —: valeurs calculées à partir du modèle thermodynamique et des constantes associées reportées dans le Tableau 10.

Les constantes thermodynamiques correspondant aux différents équilibres sont reportées dans le Tableau 10. P , $k_{D,T}$, k_2 ou encore k_a ont été tirées de la littérature alors que la valeurs des constantes k_{ex1}/α , K_{ex2}/α , $k_{ex,3}/\alpha$, k_{11} , k_{21} , k_{22} et k_{51} ont été optimisées en minimisant les différences entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

Le modèle thermodynamique permet donc de décrire de façon très satisfaisante la variation du coefficient de distribution de l'uranium (VI) en fonction de la composition du solvant d'extraction.

Ce modèle a également été utilisé pour décrire l'extraction de l'uranium (VI) contenu dans l'acide phosphorique 5,3 M par les systèmes BiDiBOPP/TOPO et BiDiBOPP/di-n-HMOPO. Afin de minimiser le nombre de paramètres ajustables, nous avons considéré que les constantes thermodynamiques apparentes des équilibres (18) à (22) sont identiques puisque les molécules impliquées dans ces systèmes d'extraction sont de la même famille. Par contre, un bon accord entre les données expérimentales et le modèle est obtenu uniquement si les constantes thermodynamiques apparentes de l'équilibre (23) sont différentes d'un système à l'autre. Pour ces trois systèmes, le modèle est en parfait accord avec les données expérimentales. Les différentes constantes thermodynamiques apparentes sont rassemblées dans le Tableau 10.

Nous avons pu déduire du modèle thermodynamique la spéciation dans le solvant d'extraction D2EHPA-TOPO en fonction de la composition du solvant d'extraction. La Figure 17a montre que le D2EHPA existe majoritairement sous sa forme dimérique $(HL)_2$ et

sous sa forme associée avec le TOPO. Lorsque $\log ([D2EHPA]) < -0.7$, le TOPO est principalement sous sa forme dissociée dans la phase organique. La concentration en complexe HL-TOPO est négligeable dans toute la gamme de concentration en D2EHPA. Les concentrations en dimère $(HL)_2$ et en complexe $(HL)_2TOPO$ sont supérieures à celles des complexes $(HL)_2-(TOPO)_2$, $(HL)_5-TOPO$ lorsque $-0.6 < \log ([D2EHPA]) < -0.1$. Pour des valeurs $\log ([D2EHPA]) > -0.1$, l'espèce prédominante en phase organique est le complexe supramoléculaire $(HL)_5-TOPO$.

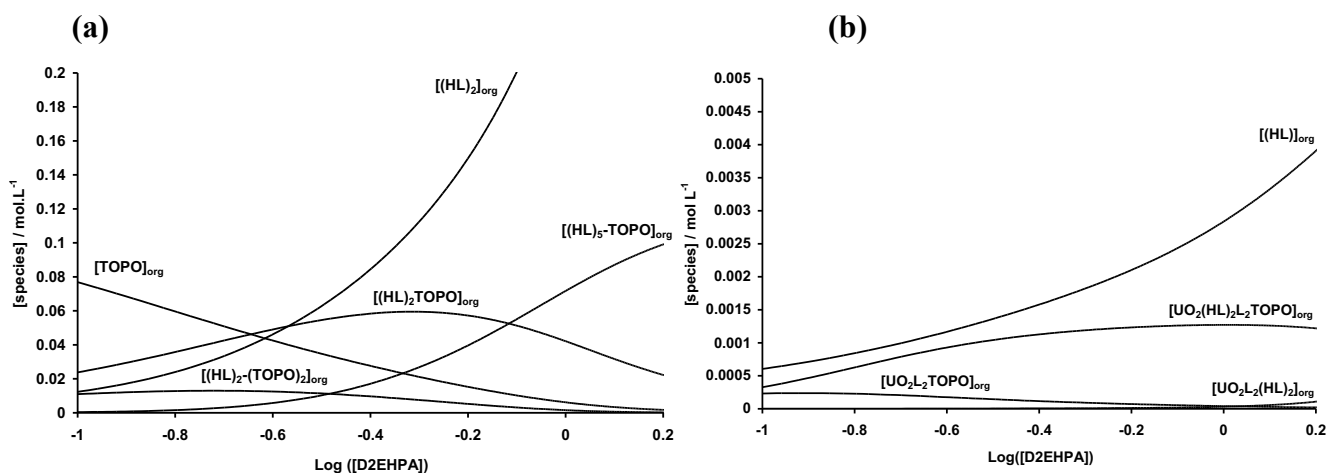


Figure 17: Diagramme de spéciation du solvant d'extraction dilué dans l'Isane vs le logarithme décimal de la concentration en D2EHPA à concentration fixe en TOPO à 0,125 M.

L'uranium (VI) est principalement extrait sous sa forme $UO_2(HL)_2L_2TOPO$ dans toute la gamme de concentration en D2EHPA étudiée (Figure 17b). Pour les faibles concentrations en D2EHPA, environ un tiers de l'uranium (VI) présent en phase organique est sous la forme de UO_2L_2TOPO . Cependant la concentration de ce complexe décroît lorsque la concentration en D2EHPA augmente.

L'augmentation de la concentration en TOPO, lorsque la concentration en D2EHPA est fixée à 0,5 M entraîne une dissociation du dimère du D2EHPA $(HL)_2$ et la formation de complexes mixtes entre le D2EHPA et le TOPO tels que HL-TOPO, $(HL)_2-TOPO$, $(HL)_2-(TOPO)_2$ and $(HL)_5-TOPO$ (Figure 18a). Par ailleurs, cette augmentation de la concentration en TOPO entraîne une diminution de la concentration du complexe $UO_2(HL)_2L_2$ et une augmentation de la concentration en $UO_2(HL)_2L_2TOPO$ dans la phase organique (Figure 18b). La concentration en $UO_2(HL)_2L_2TOPO$ double lorsque la concentration en TOPO est multipliée par dix.

Tableau 10 : Equilibres et constantes thermodynamiques correspondantes prises en compte dans le modèle thermodynamique de l'extraction du l'uranium(VI) contenu dans de l'acide phosphorique à 5,3 M par le système D2EHPA/TOPO. * Valeurs déduites en minimisant l'écart entre les valeurs données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle thermodynamique.

		D2EHPA/TOPO	BiDiBOPP/TOPO	BiDiBOPP/di-n-HMOPO
$HL = \overline{HL}$	$P = \frac{[\overline{HL}]}{[HL]}$	3467	3467	3467
$2\overline{HL} = (\overline{HL})_2$	$k_2 = \frac{[(\overline{HL})_2]}{[HL]^2}$	$3.39 \cdot 10^4$	$3.39 \cdot 10^4$	$3.39 \cdot 10^4$
$HL = L^- + H^+$	$k_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]}$	0,0199	0,0199	0,0199
$TOPO = \overline{TOPO}$	$k_{D,T} = \frac{[\overline{TOPO}]}{[TOPO]}$	10^4	10^4	10^4
$\overline{HL} + \overline{TOPO} = \overline{HL - TOPO}$	$k_{11} = \frac{[\overline{HL - TOPO}]}{[\overline{TOPO}][HL]}$	30 (*)	30 (*)	30 (*)
$(\overline{HL})_2 + \overline{TOPO} = (\overline{HL})_2 - \overline{TOPO}$	$k_{21} = \frac{[(\overline{HL})_2 - \overline{TOPO}]}{[\overline{TOPO}][(\overline{HL})_2]}$	25 (*)	25 (*)	25 (*)
$(\overline{HL})_2 + 2\overline{TOPO} = (\overline{HL})_2 - (\overline{TOPO})_2$	$k_{22} = \frac{[(\overline{HL})_2 - (\overline{TOPO})_2]}{[(\overline{HL})_2][\overline{TOPO}]}$	150(*)	100 (*)	0 (*)
$\overline{HL} + 2(\overline{HL})_2 + \overline{TOPO} = (\overline{HL})_5 - \overline{TOPO}$	$k_{51} = \frac{[(\overline{HL})_5 - \overline{TOPO}]}{[HL](\overline{HL})_2^2[\overline{TOPO}]}$	55 000 (*)	110 000 (*)	100 000 (*)
$UO_2^{2+} + 2(\overline{HL})_2 = \overline{UO_2L_2(HL_2)_2} + 2H^+$	$\frac{k_{ex,1}}{\alpha} = \frac{[\overline{UO_2L_2(HL_2)_2}][H^+]^2}{[(\overline{HL})_2] C_{U(VI)}}$	1.2(*)	25 (*+)	25 (*)
$UO_2^{2+} + 2(\overline{HL})_2 + \overline{TOPO} = \overline{UO_2(HL)_2L_2TOPO} + 2H^+$	$\frac{k_{ex,2}}{\alpha} = \frac{[\overline{UO_2(HL)_2L_2TOPO}][H^+]^2}{[\overline{TOPO}][(\overline{HL})_2]^2 C_{U(VI)}}$	$8 \cdot 10^3$ (*)	$2,7 \cdot 10^4$ (*+)	$3,2 \cdot 10^4$ (*)
$UO_2^{2+} + (\overline{HL})_2 + \overline{TOPO} = \overline{UO_2L_2TOPO} + 2H^+$	$\frac{k_{ex,3}}{\alpha} = \frac{[\overline{UO_2L_2TOPO}][H^+]^2}{[\overline{TOPO}][(\overline{HL})_2] C_{U(VI)}}$	70 (*)	300 (*+)	300 (*)

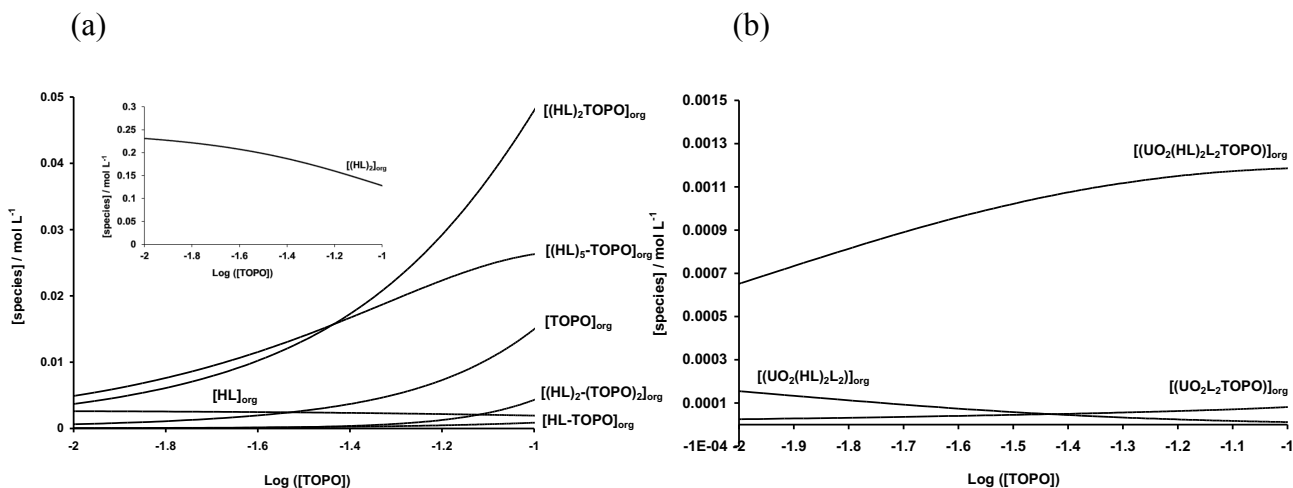


Figure 18 : diagramme de spéciation du solvant d'extraction dilué dans l'Isane vs le logarithme décimal de la concentration en TOPO à concentration fixe en D2EHPA à 0,5 M. Diagramme calculé à partir du modèle thermodynamique développé dans la partie précédente.

2.3.3 Vers de nouvelles molécules extractantes

Nous avons synthétisé une variété de molécules phosphorées afin d'étudier l'influence de la structure des extractants sur l'extraction de l'uranium (VI). La Figure 19 confirme l'influence positive de l'atome d'oxygène de la fonction éther de la chaîne hydrophobe de l'acide dialkylphosphorique sur le coefficient de distribution de l'uranium (VI) entre une phase aqueuse d'acide phosphorique à 5,3 M et une phase organique constituée d'un échangeur cationique à 0,5 M et de 0,125 M de TOPO. En effet, la valeur du coefficient de distribution de l'uranium (VI) est de 9,2 pour le mélange à base de D2EHPA alors qu'il est de 26,4 en présence de BiDiBOPP (Figure 19). En revanche, l'ajout d'atomes d'oxygène dans la chaîne hydrophobe de l'acide dialkylphosphinique ne permet pas d'augmenter l'affinité de la molécule pour l'uranium(VI). De fait, les résultats obtenus avec le Cyanex[®] 272, BEHPA et le C-BiDiBOPP sont similaires (Figure 19).

L'absence d'atome d'oxygène lié à l'atome de phosphore joue également un rôle primordial. En effet, le Cyanex[®] 272 et le BEHPA montrent une très faible affinité pour l'uranium (VI) comparé au D2EHPA. Le remplacement des deux atomes d'oxygène de la fonction acide de l'extractant par deux atomes de soufre entraîne une forte augmentation du coefficient de distribution de l'uranium (VI). En effet, nous observons une nette amélioration des propriétés extractantes de l'uranium (VI) lorsque nous remplaçons le D2EHPA par le D2EHDTPA [84] ou le Cyanex[®] 272 par le Cyanex[®] 301 (Figure 19).

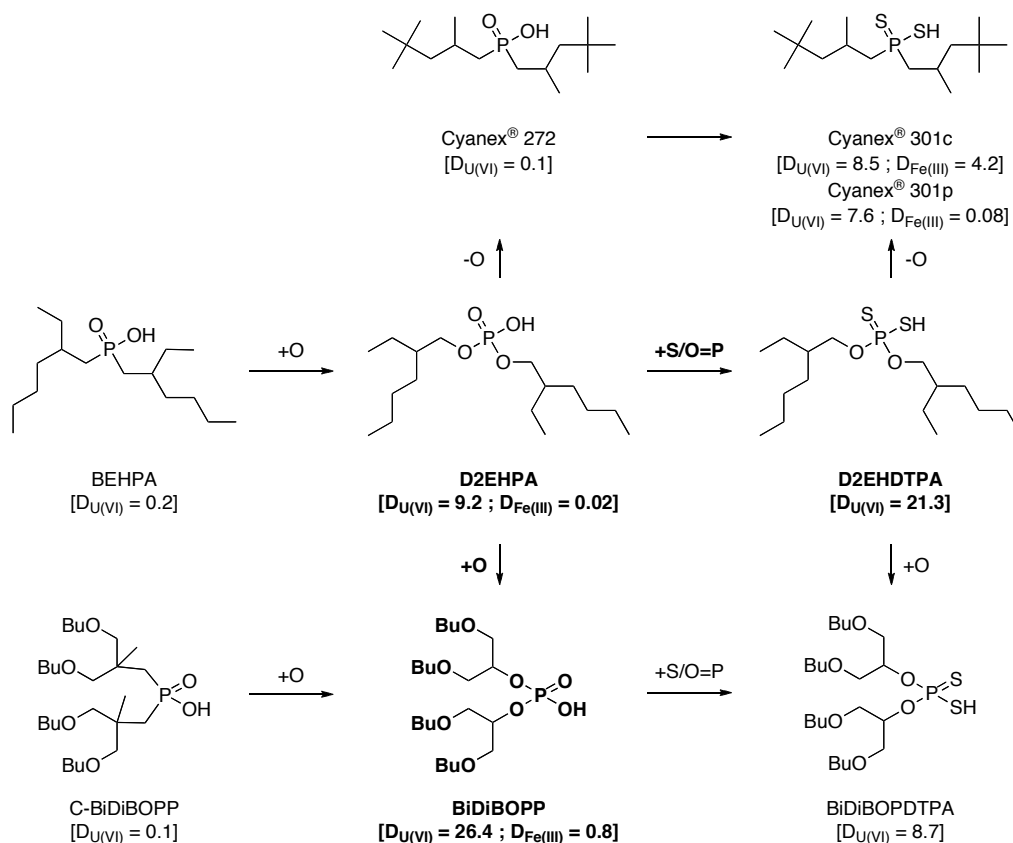


Figure 19 : Coefficients de distribution de l'uranium(VI) ($D_{U(VI)}$) (initialement à 340 mg/L) et du fer(III) ($D_{Fe(III)}$) (initialement à 1 g/L) pris séparément, entre 5,3 M H_3PO_4 et une phase organique contenant 0,5 M d'extractant mélangé avec 0,125 M de TOPO dans l'Isane à 25°C (c =brut, p = purifié), Rapport des volumes de phases $V_O/V_A=1$.

Néanmoins, dans le cas du BiDiBOPP, le remplacement des deux atomes d'oxygène par deux atomes de soufre (BiDiBOPDTPA) ne conduit pas à une amélioration des propriétés extractantes de l'uranium (VI) mais à une chute spectaculaire du coefficient de distribution de l'uranium (VI) contrairement à ce qui pouvait être prévu.

Une étude de la stabilité chimique du BiDiBOPDTPA par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) montre que le BiDiBOPDTPA mélangé avec du TOPO dans de l'Isane subit une hydrolyse et se dégrade en alcool, en acide monothiophosphinique (a), en O,O,O-trialkylphosphorothioate (b) et en O,O-dialkylalkylphosphonothioate (c) lorsqu'il est mis en contact avec de l'acide phosphorique à 5,3 M ou lorsqu'il est stocké pendant deux mois à température ambiante :

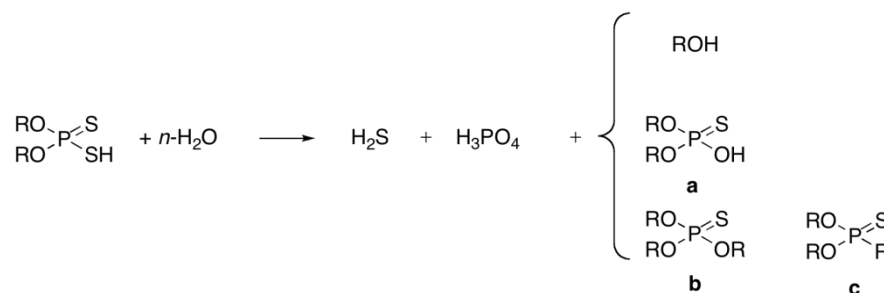


Figure 20 : Dégradation des dérivés d'acide dithiophosphorique [85].

Ainsi, la chute surprenante du coefficient de distribution de l'uranium (VI) lorsque le BiDiBOPP est remplacé par le BiDiBOPDTPA proviendrait non pas des propriétés intrinsèques de l'extractant mais de l'hydrolyse en milieu acide du BiDiBOPDTPA conduisant à des produits de dégradation ayant de faibles propriétés extractantes vis-à-vis de l'uranium (VI).

En terme de sélectivité, le Cyanex[®]301 purifié apparaît comme étant aussi sélectif vis-à-vis du fer (III) que le D2EHPA. Il est intéressant de noter que le Cyanex[®]301 brut n'est pas sélectif vis-à-vis du fer (III) probablement à cause de la présence d'impuretés telles que l'acide dialkylmonothiophosphinique (R_2PSOH) ayant une forte affinité pour le fer (III) [86]. Le coefficient de distribution du fer (III) obtenu avec le système Cyanex[®]301 brut/TOPO est comparable à celui rapporté dans la littérature concernant l'extraction du fer(III) contenu dans l'acide phosphorique par le Cyanex[®]301 brut.

Les molécules précédemment développées ont montré que la présence d'atomes d'oxygène ou de soufre modifie fortement les propriétés extractantes mais aucune de ces molécules ne possède une affinité vis-à-vis de l'uranium (VI) supérieure à celle du BiDiBOPP. Par la suite, nous avons donc étudié plus en détail l'influence des atomes de soufre ou d'oxygène sur les propriétés extractantes en synthétisant de nouveaux analogues soufrés et oxygénés de la molécule la plus prometteuse, c'est-à-dire le BiDiBOPP (Figure 21).

Comme précédemment, la Figure 21 confirme l'influence positive des atomes d'oxygène en tant que fonction éther dans la chaîne hydrophobe du dérivé d'acide d'ester dialkylphosphorique puisque le coefficient de distribution de l'uranium (VI) entre l'acide phosphorique à 5,3 M et une phase organique constitué de 0,5 M d'échangeur cationique (BiDiBOPP, DiDeHP ou BiBOHP) mélangé avec 0,125 M de TOPO dans de l'Isane diminue en absence d'atomes d'oxygène, c'est-à-dire lorsque le BiDiBOPP est remplacé par du DiDeHP ou lorsque le BiBOHP est remplacé par du DiDeHP (Figure 21).

La baisse du coefficient de distribution de l'uranium (VI) observée lorsque le D2EHPA est remplacé par le DiDeHP ou lorsque le BiDiBOPP est remplacé par le iBiDiBOPP (Figures 19 et 21) peut s'expliquer par un effet de gêne stérique. La diminution de la valeur du coefficient de distribution de l'uranium (VI) lorsque quatre atomes d'oxygène sont remplacés par quatre atomes de soufre, c'est-à-dire lorsque le BiDiBOPP est remplacé par le MHC, suggère que les effets électroniques des hétéroatomes sont encore importants dans la complexation de l'uranium (VI) même s'ils se situent en position γ de l'oxygène de la fonction phosphorique ou qu'ils participent à la complexation de l'uranium (VI). Une étude par DFT devrait nous apporter des informations intéressantes sur le rôle des atomes d'oxygène sur les propriétés électroniques et complexantes des extractants étudiés.

Nous avons vu précédemment que l'ajout d'atome d'oxygène au D2EHPA permettait d'améliorer les propriétés extractantes de l'uranium (VI). Au contraire, l'ajout d'un atome d'oxygène (O-BiDiBOPP) ou de deux atomes d'oxygène (O,O-BiDiBOPP) à la molécule de BiDiBOPP entraîne une diminution du coefficient de distribution de l'uranium(VI). Cet effet est à ce jour mal compris et mériterait d'être étudié par DFT, notamment en nous intéressant à l'influence des atomes d'oxygène et à l'effet de l'encombrement stérique sur les propriétés extractantes.

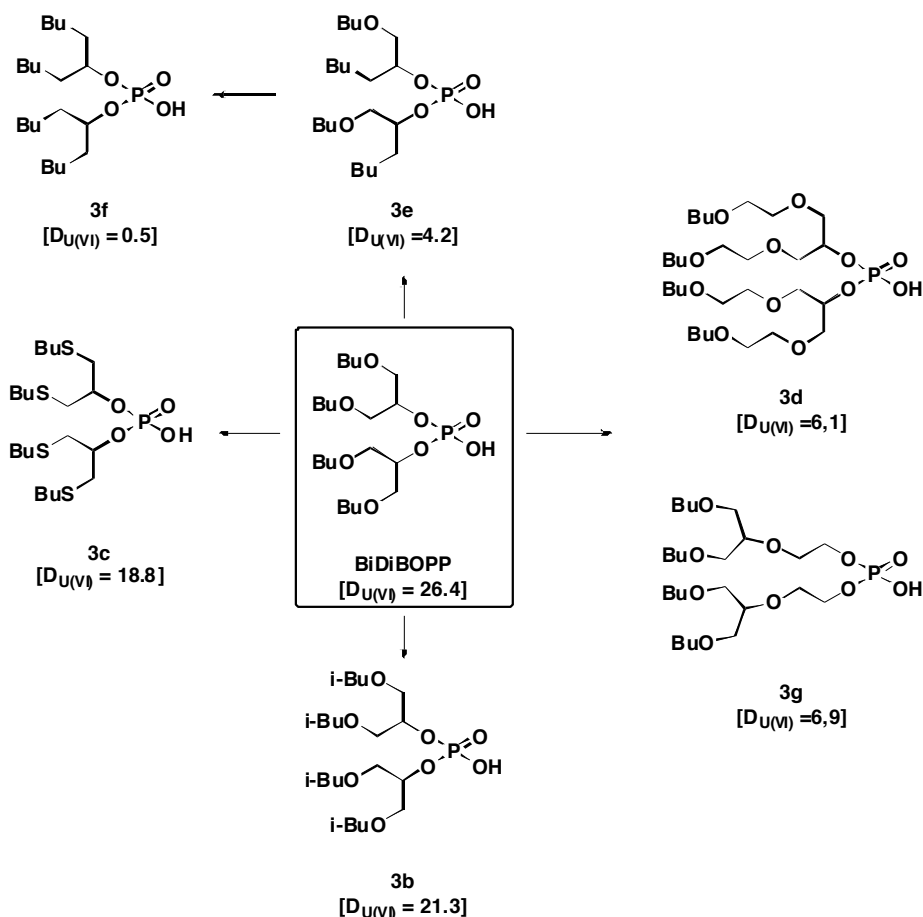


Figure 21 : Coefficients de distribution de l'uranium(VI) ($D_{U(VI)}$) (initialement à 340 mg/L) entre 5,3 M H_3PO_4 et une phase organique contenant 0,5 M d'extractant mélangé avec 0,125 M de TOPO dans de l'Isane à 25°. Rapport des volumes de phases $V_O/V_A=1$.

Les Figures 20 et 21 montrent clairement que le BiDiBOPP reste l'échangeur cationique le plus performant pour la récupération de l'uranium (VI) en milieu phosphorique fortement concentré lorsqu'il est mélangé avec un agent solvant comme le TOPO. Cependant, le MHC, i-BiDiBOPP et le D2EHDTPA permettent d'atteindre des coefficients de distribution de l'uranium (VI) proches de celui obtenu avec le BiDiBOPP ($D_{U(VI)} = 18.8, 21.3, 21.3$, respectivement, contre $D_{U(VI)} = 26.4$ pour le BiDiBOPP). Il sera intéressant d'étudier la sélectivité de ces molécules vis-à-vis du fer car même si les propriétés extractantes de ces molécules pour l'uranium (VI) sont voisines de celles du BiDiBOPP, une amélioration de la sélectivité vis-à-vis du fer et des autres espèces métalliques présentes dans l'acide phosphorique obtenu par voie humide pourrait rendre ces molécules attrayantes.

Les molécules bidentes biphosphorées possédant à la fois une fonction acide et une fonction solvatante appartiennent à une autre classe d'extractant qu'il nous semble intéressant d'étudier car leur structure devrait permettre de former une pince complexante mais également parce qu'elles pourraient conduire à un phénomène d'autosynergisme puisqu'elles possèdent à la fois une fonction appartenant aux agents solvatants et une fonction acide que l'on retrouve dans les échangeurs cationiques entrant dans la composition des mélanges synergiques. Les premiers résultats montrent que ces molécules sont prometteuses mais je ne développerai pas cette partie dans ce mémoire pour des raisons de confidentialité.

Nous sommes actuellement en train de réaliser des calculs DFT afin de tenter d'expliquer les résultats observés en estimant les énergies d'interaction métal-ligand. Pour cela, nous

considérons que la structure des complexes dans le solvant d'extraction peut être dérivée des trois modèles suivants :

- Modèle de Kennedy : ce modèle suggère que l'uranium(VI) et le D2EHPA forment un complexe octacoordiné dans lequel deux anions monomériques du D2EHPA chélatent l'uranium dans le plan perpendiculaire à l'axe O-U-O et deux molécules neutre de D2EHPA, jouant le rôle d'extractant neutre, solvatent le complexe formé avec les anions dialkyl phosphates (Figure 22a). Dans le cas où des molécules de TOPO sont présentes en phase organique, celles-ci viennent remplacer les deux molécules de D2EHPA (Figure 22b).

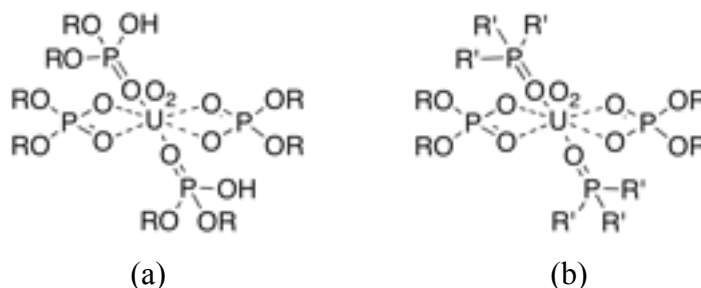


Figure 22 : Modèle de Kennedy pour les complexes $UO_2/D2EHPA$ et $UO_2/D2EHPA/TOPO$.

- Modèle de Blake et Baes : dans ce modèle, le complexe d'uranium (VI) extrait par le système D2EHPA/TOPO ne fait intervenir qu'une molécule de TOPO pour quatre molécules de D2EHPA contrairement au modèle de Kennedy. Ce rapport molaire aurait été mis en évidence par des études spectrophotométriques (Blake et Baes, 1958). Baes et Blake supposent un modèle dans lequel dans lequel l'uranium(VI), en présence de D2EHPA aurait une coordinence de 6 et en présence d'oxyde de trialkylphosphine, une coordinence de 7 (Figure 23).

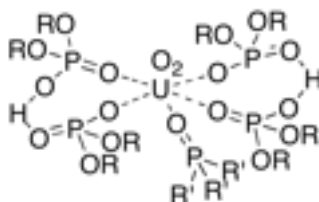


Figure 23 : Complexe $UO_2/D2EHPA/TOPO$ selon le modèle de Blake et Baes.

- Modèle de Zangen : dans ce modèle, basé sur des études infra-rouge, Zangen suppose que le complexe $UO_2(HL)_2T$ est en fait une paire d'ions:

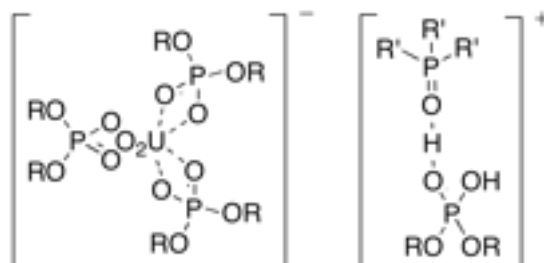


Figure 24 : Complexe $UO_2/D2EHPA/TOPO$ selon le modèle de Zangen.

3 Conclusion

Les procédés hydrométallurgiques reposent sur une physicochimie riche et complexe. La moindre perturbation de cette physicochimie par une contrainte extérieure comme par exemple les conditions opératoires du procédé (température, acidité, débits) ou la variation de la composition des gisements qui peut avoir des conséquences dramatiques et engendrer des chutes de production du procédé. Le vieillissement accéléré du solvant d'extraction utilisé dans l'usine *Cominak* au Niger (tri-*n*-octylamine diluée dans du kérosène modifié par du 1-tridécanol) en présence d'une quantité importante de vanadium (V) est un bon exemple. Ce vieillissement conduit principalement à la dégradation de la tri-*n*-octylamine en di-*n*-octylamine. La dégradation est responsable d'une chute du rendement d'extraction de l'usine, de la formation de crasse et de problèmes de désengagement de phases. Le travail que j'ai mené ces dernières années sur la physicochimie du vieillissement de ce solvant d'extraction a permis d'identifier les mécanismes de dégradation par le vanadium (V) et de proposer des parades pour la retarder.

Il est en effet possible d'agir soit sur le procédé soit sur la chimie. Une modélisation numérique a montré qu'il est possible de contre-balancer les effets de la dégradation sur l'extraction en mettant en place des schémas de procédé à double boucles. Les mécanismes de dégradation ont montré que l'oxydation du 1-tridécanol par le vanadium (V) et la présence de dioxygène solubilisé dans le solvant d'extraction sont à l'origine de la dégradation. Ainsi, l'utilisation d'un modificateur de phases plus résistant à l'oxydation comme un alcool secondaire (2-nonanol) ou un alcool tertiaire à longues chaînes alkyles associé à un inertage des mélangeurs-décanteurs semblent être une solution viable. Il a également été montré que l'augmentation de la concentration en acide sulfurique dans la solution d'alimentation permet de réduire efficacement la cinétique de dégradation. Cette solution a déjà été testée avec succès dans l'usine *Cominak*.

Il est clair que ces solutions permettent uniquement de retarder la dégradation. Cependant, pour s'affranchir totalement des problèmes de vieillissement accéléré, il semble judicieux de travailler en parallèle sur l'élaboration d'une molécule extractante plus résistante que la tri-*n*-octylamine et par la même occasion plus sélective et ayant idéalement des capacités d'extraction élevées. L'élaboration de nouvelles molécules extractantes nécessite de mettre en place une stratégie couplant la modélisation moléculaire pour réaliser un screening performant, la synthèse organique en prenant en compte le coût de la synthèse et la mise à l'échelle industrielle, la physicochimie pour comprendre les mécanismes d'extraction et s'assurer de la robustesse de la molécule et le génie des procédés pour les études de faisabilité en pilote. Un contrat est actuellement en cours pour concevoir de nouvelles molécules extractantes azotées robustes pour la récupération de l'uranium en milieu sulfate.

La demande de plus en plus importante en uranium rend exploitable économiquement des ressources jusqu'à présent inexploitées ou exploitées par le passé comme l'acide phosphorique concentré qui contient quelques centaines de ppm d'uranium. De telles ressources sont complexes et nécessitent de développer de nouveaux procédés et de nouveaux extractants. Un tel challenge nécessite de bien définir les systèmes étudiés et de comprendre les origines des propriétés d'extraction et en particulier de la sélectivité. C'est ce que nous tentons actuellement de faire durant la thèse de Denis Beltrami sur la récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique concentré en couplant chimie des solutions et modélisation moléculaire mais la tâche reste ardue.

L'hydrométallurgie a actuellement le vent en poupe car les besoins en matière première sont de plus en plus importants pour faire face à la demande des pays émergents, les ressources sont de plus en plus complexes et nécessitent de développer de nouveaux procédés

hydrométallurgiques et aussi parce-que la réglementation évolue et oblige les fabricants à recycler leurs produits. C'est dans ce contexte que de nouveaux contrats industriels sont en gestation dans notre équipe comme le développement de nouveaux systèmes d'extraction qui respectent la réglementation REACH pour purifier l'acide phosphorique (Prayon), la mise en place d'un procédé de purification des oxydes de lanthanes afin d'éliminer les traces (quelques ppb) d'éléments radioactifs (Saint Gobain) ou encore le développement de systèmes d'extraction permettant de récupérer les terres rares et de séparer le Niobium et le Tantale contenus dans des gisements très complexes (Eramet). C'est dans ce contexte que je souhaite développer une nouvelle activité « *cycle de vie des matériaux* » avec la prise en charge du problème du recyclage des ressources. Le projet que je vais présenter dans ce mémoire s'adresse au problème spécial et particulièrement urgent des batteries pour le véhicule électrique qui doivent être recyclées dans les années à venir. Un tel projet mettra à contribution mes compétences en hydrométallurgie, en chimie des solutions et dans le domaine des batteries lithium-ion.

4 Références

1. A. Maddison, *"L'économie chinoise: Une perspective historique"*, 2^{ème} édition, Études du Centre de Développement, éditions OCDE, pp. 960-2030 (2007).
2. OECD/IEA, International Energy Agency IEA (2008).
3. R. Pricen F. Barthel, J.-R. Blaise, J. Mc Murray, Faits et opinions, AEN Infos 24 (1), 4-6 (2006).
4. G. Cote, Techniques de l'ingénieur, vol. 2J2761, p. 1-14 (1998).
5. J. Rydberg, Solvent Extraction: Principles and Practices. 2nd Edition ed.; Marcel Dekker Inc: New York (2004).
6. A. Chagnes, G. Cote, B. Courtaud, J. Thiry, The International Solvent Extraction Conference ISEC 2008, Tucson, Arizona (USA), p.275-280 (2008).
7. G.M. Ritcey, *"Solvent Extraction - Principles and Applications to Process Metallurgy"*, 2nd Edition by Dr. Gordon M. Ritcey, published by G.M. Ritcey & Associates Incorporated, Ottawa, Canada, Vol. 1 (2006).
8. G. Cote, Les Techniques de l'Ingénieur, *"Extraction liquide-liquide - Bases physico-chimiques des procédés"*, J2761 (1998).
9. G. Cote, Radiochimica Acta 81, 639-644 (2003).
10. S. Belair, , A. Labet, C. Mariet, P. Dannus, Solvent Extraction and Ion Exchange **23** 481-499 (2005).
11. Y. Bal, K.E. Bal and G. Cote, A. Lallam, Hydrometallurgy 75, 123-134 (2004).
12. A. Chagnes, M.-N. Rager, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, Hydrometallurgy **104** 20-24 (2010).
13. J. Livage, Coord. Chem. Reviews 178-180, 999-1018 (1998).
14. J. Livage, L. Bouhedja, C. Bonhomme, J. Sol-Gel Sci. Technology 13, 65-70 (1998).
15. P. Blanc, C. Madic, J.P. Launay, Inorg. Chem. 21, 2923 (1982).
16. T. Pope, B.W. Dale, Q. Rev. Chem. Soc. 527-548 (1968).
17. C.F. Baes, R.E. Mesmer, The hydrolysis of cations. Wiley, New-York, pp. 193-210 (1976).
18. G.H. Kelsall, I. Thompson, P.A. Francis, J. Appl. Electrochem. 23, 417-426 (1993).
19. M. Rakib, G. Durand, Hydrometallurgy 43, 355-366 (1996).
20. I. Puigdomenech, Medusa software, KTH University, Sweden (2004).
21. R. Garth, R.J. Goodfellow, NMR and Periodic Table, Chap. 8, "The Transition Metals", p. 195-278, Harris and Mann (Ed.), Academic Press, London (1978).
22. A. Malliaris, J. Lang, R. Zana, J. Colloid Interface Sci. 110 (1), 237 (1986).

23. J. Sjöblom, B. Sjöblom, C. Nylander, I. Lundström, *J. Colloid Interface Sci.* 100, 27-32 (1984).
24. B. Alonso, R.K. Harris, A.M. Kenwright, *J. Coll. Interf. Sci.*, 251, 366-375 (2002).
25. A.A. Palant, V.A. Bryukvin, V.A. Petrova, *Russian J. Inorg. Chem.* 52 (6), 963-968 (2007).
26. A.A. Palant, V.A. Bryukvin, N.A. Yatsenki, *Russian J. Inorg. Chem.* 43 (2), 283 (1998).
27. A.A. Palant, V.A. Bryukvin, V.A. Petrova, *Hydrometallurgy* 48, 83 (1998).
28. J. Sjöblom, B. Sjöblom, C. Nylander, I. Lundström, *J. Colloid Interface Sci.* 100, 27-32 (1984).
29. C. Van Dijk, R. Spruut, C. Laane, C. Veeger, *Eur. Biochem.*, 207, 587-598 (1992).
30. O.A. El Seoud, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 30, 1-30 (1989).
31. B. Zeng, X. Zhu, S. Cai, Z. Chen, *Spectrochimica Acta Part. A*, 67, 202-207 (2007).
32. W.P. Griffith, P.J.B Lesniak, *J. Chem. Soc. (A)*, 1066-1071 (1969).
33. E. Heath, O.W. Howard, *J. Chem. Soc Dalton Trans* 1105 (1981).
34. J.P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, dans « De la solution à l'oxyde: condensation des cations en solution aqueuse-chimie des surfaces des oxydes », *Savoir Actuels, Inter-éditions, CNRS éditions, Paris* (1994).
35. R. Garth, R.J. Goodfellow, *NMR and Periodic Table*, Chap. 8, "The Transition Metals", p. 195-278, Harris and Mann (Ed.), Academic Press, London (1978).
36. A.Y. Drummond, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 2836 (1954).
37. A.Y. Drummond, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 2456 (1954).
38. S. Velusamy, T. Punniyamurthy, *Organic Letters* 6 (2). 217-219 (2004).
39. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalysed Oxidations of Organic Compounds: Mechanistic Principles and Synthetics Methodology Including Biomedical Processes.* Academic Press, New-York, Chap. 13, pp. 387-397 (1981).
40. S.I. Murashashi, *Angewandte Chemie International Edition*, 34, 2443-2465 (1995).
41. A. Chagnes, C. Fossé, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, *Hydrometallurgy*, **105** (3-4), 328-333 (2011).
42. L.S.A. Dikshitulu, V.H. Rao, P. Vani, *J. Indian Chem. Soc.*, 60 (2), 150-153 (1983).
43. M.F.C. Uedes Da Silva, J.A.L. Da Silva, J.J.R. Frausto Da Silva, A.J.L. Pombeiro, C. Amatore, J.-N. Verpeaux, *JACS* 118, 7568-7573 (1996).
44. S. Collet, A. Chagnes, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84 1331-1337 (2009).
45. A. Chagnes, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84 1899-1907 (2009).
46. A. Chagnes, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84 1899-1907 (2009).
47. G. Cote, A. Chagnes, *Proceeding of Symposium on Emerging Trends in Separation Science and Technology (SESTEC 2010)*, Indira Gandhi Centre for Atomic Research, I, Kalpakkam (Inde), p. 69-77 (2010).
48. G.M. Gasparini, G. Grossi, *Solv. Extr. Ion Exchange* 4, 1233 (1986).
49. P.B. Ruikar, M.S. Nagar, M.S.J. Subramanian, *Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 2, 473 (1991).
50. K.K. Gupta, V.K. Manchanda, M.S. Subramanian, R.K. Singh, *Sep. Science and technol.* 35, 1603 (2000).
51. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3533 (1963).
52. Hanna, A.A.; Youssef, N.S.; Ali, A.F.; *Egypt. J. Chem.* 38, 311-317 (1995).
53. Marcus, Y., Anion exchange of metal complexes: The uranyl phosphate system, in: *Proc. 2nd United Nations International Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, held 1-13 1958, in Geneva, Switzerland, Vol. 3, Geneva: United Nations, 1958, pp.465-471.

54. C.F. Baes, J.M. Schreyer, J.M. Lesser. The chemistry of uranium(VI) orthophosphatesolutions: Part I. A spectrophotometric investigation of uranyl phosphate complex formation in perchloric acid solutions, AECD-3596, US Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tennessee, USA, 1953.
55. C.F. Baes, *The Journal of Physical Chemistry* 60, 878-883 (1965).
56. M. Markovi'c, N. Pavkovi'c, *Inorganic Chemistry*, 22, 978-982 (1983).
57. J.N. Mathur, *Polyhedron* 10, 47-53 (1991).
58. A. Elyahyaoui, S. Bouhlassa, M. Hussonois, L. Brillard, R. Guillaumont, *Journal of the less common metals* 143, 195-206 (1998).
59. B.J. Thamer, *Journal of The American Chemical Society* 79, 4298-4305 (1957).
60. J.M. Schereyer, C.F. Baes, *Journal of The American Chemical Society* 76, 354-357 (1954).
61. F. Habashi, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 13, 125-137 (1960).
62. I.M. Issa, M. Tharwat, Y.A. Elewady, *Electrochemica Acta* 17, 1065-1073 (1972).
63. A.I. Moskvina, A.M. Shelyakina, P.S. Perminov, *Journal of Inorganic Chemistry* 12, 1756-1760 (1967).
64. G. Dongarra, D. Nagmuir, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1747-1751 (1980).
65. V. Tripathi, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 2001-2004 (1982).
66. A. Elyahyaoui, S. Bouhlassa, M. Hussonois, L. Brillard, R. Guillaumont, *Journal of the Less-Common Metals* 135, 147-160 (1987).
67. F.J. Alguacil, F.A. Lopez, *Hydrometallurgy* 42 245-255 (1996).
68. Y. Marcus, L.E. Asher, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39, 2035-2040 (1977).
69. Y. Yan-Zhao, S. Si-Xiu, Y. Yong-Hui, L. Hong-Bin, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 246 (2) 263-266 (2003).
70. H. Jing-Tian, S. Guo-Xin, S. Hua, C. Shu-Feng, B. Bo-Rong, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 242 (3) 821-824 (1999).
71. K. Nazari, M. Ghannadi Maragheh, A. Jabbari Rad, *Hydrometallurgy* 71 371 (2004).
72. J.P. Shukla, S.A. Pai, M.S. Subramanian, *Sep. Sci. Technol.* 14 (1979) 883.
73. Y. Yan-Zhao, S. Si-Xiu, Z. Lei, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 240 383 (1999).
74. H. Jing-Tian, S. Guo-Xin, S. Hua, C. Shu-Feng, B. Bo-Rong, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 242 821 (1999).
75. Y. Yan-Zhao, S. Si-Xiu, Y. Yong-Hui, L. Hong-Bin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (2) 263 (2000).
76. Y. Yan-Zhao, S. Si-Xiu, Y. Yong-Hui, L. Hong-Bin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 258 (2) 403 (2003).
77. A.M. Ali, J.A. Daoud, M.M. Zeid, H.F. Aly, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 254 (2) 263-269 (2002).
78. (a) M. Krea, H. Khalaf, *Hydrometallurgy* 58 215-225 (2000); (b) M. Sujata Mishra, V. Chakravorty, *Hydrometallurgy* 4 371-376 (1997).
79. K. M. Rawajfeh, A. Kh. Al-Matar, *Hydrometallurgy* 56 309-322 (2000).
80. C.F. Baes, *The Journal of Physical Chemistry*, 66, 1629-1634 (1962).
81. H.T. Baker, C.F. Baes, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 24, 1277-1286 (1962).
82. K.B. Brown, C.F. Coleman, D.J. Crouse, A.D. Ryon, "Progress Report on raw materials for October", ORNL-2451, 22-25 (1957).
83. K. Staszak, K. Prochaska, *Hydrometallurgy*, 90, 75-84 (2008).
84. R. Fitoussi, C. Musikas, *Separation Science and Technology*, 15 (4), 845 (1980).
85. G. Cote, D. Bauer, *Anal. Chem.* 56 (12), 2153 (1984).
86. K.C. Sole, J.B. Hiskey, *Hydrometallurgy* 30 (1-3), 345 (1992).

Chapitre 4

Projet de Recherche

Développement d'un procédé de recyclage des électrodes positives des batteries lithium-ion pour le véhicule électrique

L'approvisionnement et la gestion de l'énergie sont plus que jamais au centre de nos préoccupations quotidiennes avec l'épuisement progressif des réserves de pétrole et la volonté de réduire les émissions de CO₂. Ainsi, un des principaux défis des prochaines décennies est sans aucun doute le développement de nouvelles technologies pour le stockage électrochimique de l'énergie. De nombreux espoirs reposent aujourd'hui sur les accumulateurs lithium-ion qui apparaissent comme étant le meilleur choix à court terme pour les véhicules électriques car ils permettent d'atteindre des densités d'énergie élevées. La production de batteries lithium-ion devrait donc progresser fortement dans les prochaines années. En effet, il est prévu que 3,2 millions de véhicules hybrides et de véhicules électriques soient vendues d'ici 2015 [1]. Parallèlement à la production de ces batteries, il apparaît important de développer une filière de recyclage aussi bien d'un point de vue économique car les batteries contiennent des métaux valorisables, que d'un point de vue sanitaire car elles utilisent des solvants et un sel de lithium dangereux pour l'homme et l'environnement.

La plupart des batteries lithium-ion sont constituées d'une électrode négative en graphite, d'une électrode positive de type LiCoO₂, LiNiO₂ ou encore LiMn₂O₄ et d'un électrolyte contenant un sel de lithium - hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆) ou tétrafluoroborate de lithium (LiBF₄) - dissous dans un solvant organique dipolaire aprotique (carbonates, lactones, etc.) [2-6]. Recycler l'électrolyte et l'électrode positive des batteries lithium-ion est particulièrement intéressant puisque la matière active qui y est contenue représente respectivement 41% et 8,5% du poids ou encore 48,8% et 23,4% du prix d'une batterie de haute énergie (100 Ah) [7].

La conception de batteries de haute densité d'énergie pour le transport implique de développer de nouveaux matériaux d'électrode positive capables de fonctionner à des tensions proches de 5 V. Les procédés de recyclages devront donc s'adapter pour pouvoir recycler les nouvelles générations d'électrodes. C'est dans ce contexte que nous proposons dans le présent projet de développer un procédé hydrométallurgique économique permettant de recycler les métaux non ferreux (cobalt, nickel, lithium, vanadium and manganèse) contenus dans les prochaines générations de batteries lithium-ion qui équiperont les futurs véhicules électriques.

1 Etat de l'art

1.1 Futures technologies pour les batteries lithium-ion

Les prochaines générations de batteries lithium-ion devront être le moins dangereuses possible pour l'homme et l'environnement et avoir une densité d'énergie la plus élevée possible. Les alliages d'étain ainsi que le silicium semblent être des matériaux d'électrode négative intéressants pour les prochaines générations de batterie lithium-ion à condition que la cyclabilité de ces matériaux soit améliorée [8, 9].

Concernant les électrodes positives, les oxyfluorures d'olivine et les oxydes de vanadium pourraient avantageusement remplacer les électrodes positives actuelles d'ici 2021 [10]. D'autres électrodes positives contenant nickel-cobalt-aluminium ou nickel-cobalt-manganèse

ont été développées et étudiées parce qu'elles ont une densité d'énergie relativement élevées [10]. Par exemple, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, ($x=0,8$) a l'avantage d'avoir une capacité et un coût semblable à LiNiO_2 en plus d'une meilleure stabilité en cyclage. De même, les électrodes de type $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ comme $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ sont des électrodes positives prometteuses pour les batteries lithium-ion équipant les véhicules électriques car la capacité et la cyclabilité de ces matériaux sont généralement élevées et le potentiel de charge/décharge est proche de 4.3 V vs. Li/Li^+ , c'est-à-dire plus élevé que celui de LiCoO_2 qui est de 3.9 V vs. Li/Li^+ [11].

LiMn_2O_4 est aussi un matériau prometteur car il est peu coûteux et sûr. L'ajout de nickel et/ou de cobalt au manganèse permet d'augmenter la capacité et d'améliorer la stabilité comme cela a été démontré avec $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ et $\text{LiMn}_{1,42}\text{Ni}_{0,42}\text{Co}_{0,16}\text{O}_4$ [11].

Les matériaux d'électrode positive à base de vanadium comme V_2O_5 ou LiV_3O_8 [12-16] sont potentiellement intéressants pour le véhicule électrique car ils ont une tension et une capacité élevées. L'utilisation de phosphate de vanadium comme $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ permet d'augmenter la force électromotrice [17, 18]. Parmi les électrodes de phosphate, LiFePO_4 reste l'électrode la plus intéressante d'un point de vue économique malgré son faible potentiel de charge/décharge mais le remplacement du fer par du manganèse (LiMnPO_4) ou du cobalt (LiCoPO_4) permet d'augmenter significativement leur potentiel de travail (4.1 V pour LiMnPO_4 et 4.8 V pour LiCoPO_4 contre 3.5 V vs. Li/Li^+ pour LiFePO_4) [10-12].

1.2 Métaux valorisables

Parmi les métaux contenus dans les électrodes positives précédemment citées, tous ne sont pas valorisables. Cette partie a pour but de dresser une liste des métaux potentiellement intéressants à recycler.

1.2.1 Cobalt

Le cobalt est considéré comme un métal stratégique car il a de nombreuses applications industrielles et militaires. Les ressources mondiales identifiées en cobalt sont estimées à environ 15 millions de tonnes. La production mondiale en 2011 était de 88000 tonnes et le cobalt recyclé représentait 24% de la consommation de cobalt en 2010 [19]. L'augmentation du nombre de véhicules électriques engendre une demande de plus en plus importante en cobalt puisque 81,4 kg de cobalt est contenu dans une batterie lithium-ion dont les électrodes positives sont des électrodes en oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2) [19].

Le cobalt est moins disponible et donc plus coûteux que les autres métaux de transition comme le manganèse, le fer ou le nickel. Les données de la *London Metal Exchange* montrent que le prix du cobalt est environ deux fois plus élevé que celui du nickel et quinze fois supérieur à celui du cuivre. Le prix moyen du cobalt en novembre 2011 était de US \$30000 par tonne de cobalt. De plus, le recyclage des matériaux contenant du cobalt est particulièrement important d'un point de vue environnemental mais aussi d'un point de vue sanitaire puisque le cobalt est classé CMR (Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique).

1.2.2 Nickel

Le nickel est utilisé pour produire des aciers inox, des aciers non ferreux et des super-aciers utilisables dans les batteries nickel-cadmium. La production mondiale en 2011 était de 1,55 million de tonnes tandis que 100000 tonnes de nickel provenait du recyclage [20]. L'industrie automobile est amenée à utiliser de plus en plus de nickel avec le développement du marché des véhicules électriques et des véhicules hybrides. En mars 2010, le cours du nickel a atteint US \$19000 par tonne [20]. De plus, tout comme pour le cobalt, le recyclage

des matériaux d'électrodes positives à base de nickel est particulièrement important d'un point de vue environnemental et sanitaire puisque que le nickel est classé CMR.

1.2.3 Manganese

Le manganèse est principalement utilisé pour la production d'acier [20]. La production mondiale était de 13000 tonnes en 2010 et le recyclage reste négligeable [20]. Actuellement, le cours du manganèse n'est pas suffisamment élevé pour envisager de le recycler.

1.2.4 Lithium

Le lithium n'a pas besoin d'être produit sous sa forme métallique pour les batteries lithium-ion mais sous forme de carbonate de lithium. Jusqu'en 1976, les Etats-Unis étaient le plus important producteur de lithium au monde puisqu'ils fournissaient 80% du marché mondial. Aujourd'hui, la production de lithium aux Etats-Unis a chuté et la plupart provient d'Amérique du Sud. Le Chili est le principal fournisseur de lithium suivi de la Chine, la Russie puis les Etats-Unis. La production de lithium contenu dans les saumures par évaporation solaire est plus économique que l'exploration de gisements minéraux riches en lithium. Pour produire du lithium à partir des saumures qui contiennent jusqu'à 300 ppm de chlorure de lithium, le lithium est concentré jusqu'à 6000 ppm par évaporation solaire pendant 12 à 18 mois puis le concentré est précipité sous forme de carbonate de lithium avant de subir un lavage intense à l'eau. Le sel obtenu est ensuite purifié par extraction solvant afin d'obtenir un sel de carbonate de qualité dite « *battery-grade* ».

L'utilisation du lithium dans les batteries a augmenté significativement ces dernières années car les batteries rechargeables au lithium ont eu un essor important avec les appareils électroniques portables. Cette demande devrait augmenter davantage avec le développement des véhicules électriques puisque chaque batterie lithium-ion équipant un véhicule électrique contient l'équivalent de 15 kg de lithium. La production mondiale en 2010 était de 25300 tonnes alors que la production en 2009 était de 18800 tonnes. La quantité de lithium recyclé étant négligeable, la demande en lithium pourra être pourvue à la fois en augmentant la production mondiale de lithium mais également en développant les filières de recyclage [20].

1.3 Chimie du procédé de recyclage des batteries

1.3.1 Principe général

La Figure 1 montre un procédé hydrométallurgique classique pour le recyclage des batteries lithium-ion [21-25]. L'électrolyte, l'électrode négative et l'électrode positive sont recyclés séparément. L'électrode positive et l'électrode négative subissent un traitement similaire tandis que l'électrolyte est purifié par distillation sous vide afin de séparer le sel du solvant. Le liant utilisé pour les électrodes positive et négative est solubilisé par un diluant adapté dans le but de séparer le matériau actif des collecteurs de courant. Les matériaux actifs sont alors mélangés avant le grillage et la lixiviation. La solution de lixiviation contenant le mélange de métaux issus de l'électrode positive et de l'électrode négative est alors purifiée par extraction solvant et/ou précipitation sélective.

Une autre voie est également envisageable. Les électrodes positives et négatives sont mélangées et broyées. Après la dissolution du liant, les collecteurs de courant sont séparés de la matière active par une séparation physique (comme par exemple une flottation) puis la matière active subit une lixiviation. Les métaux valorisables sont ensuite récupérés par extraction solvant et précipitation sélective. Des petites quantités de cuivre et d'aluminium

provenant du broyage des électrodes peuvent être présentes dans la matière active et c'est pourquoi l'étape de purification doit être la plus sélective possible vis-à-vis du cuivre et de l'aluminium provenant des collecteurs de courant.

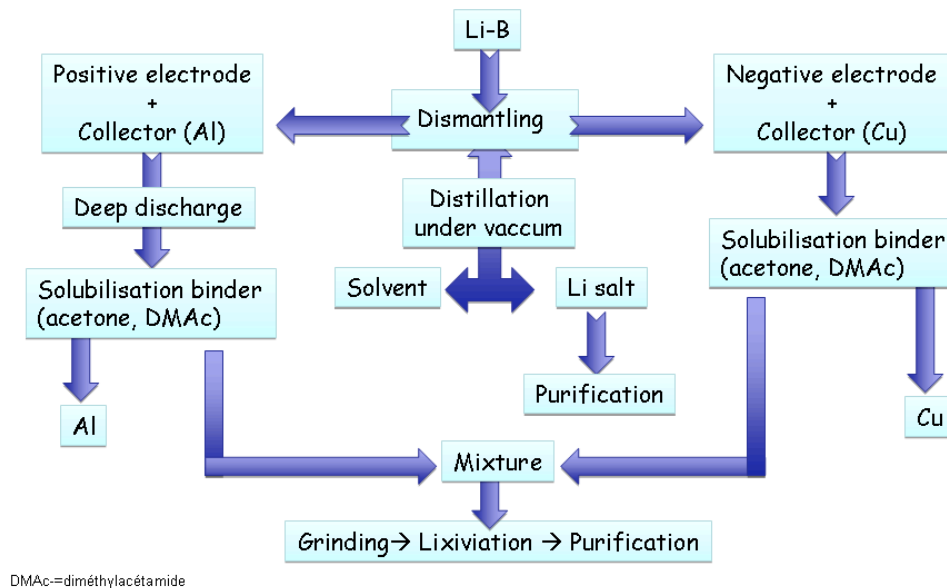


Figure 1 : Schéma de procédé pour le recyclage par voie humide des batteries lithium-ion.

1.3.2 Lixiviation et extraction solvant

Kang *et al.* [26] ont montré qu'une poudre dont la composition est typique de celle des électrodes positives utilisées dans les batteries lithium-ion (11,9% de cobalt, 1,3% de lithium, 4,6% de cuivre, 0,2% de fer, 0,04% de manganèse, 0,1% de nickel, 5,1% d'aluminium) peut être lixiviée par 2 mol L⁻¹ d'acide sulfurique (H₂SO₄) en présence de 6% en volume d'eau oxygénée (H₂O₂) selon la réaction suivante :



Les impuretés métalliques (Cu (II), Fe (III) and Al (III)) résultant de la lixiviation ont ensuite été précipitées en présence d'hydroxyde de sodium à un pH proche de 6,5 tandis que le Co (II) a été séparé du Li (I) et du Ni (II) par extraction solvant avec 0,4 mol L⁻¹ de Cyanex 272 (acide di(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique) saponifié dilué dans un kérosène. Dans ces conditions, les coefficients de sélectivité Co/Li et Co/Ni sont proches de 750.

Swain *et al.* [27] ont travaillé sur une voie hydrométallurgique pour le recyclage des batteries lithium-ion usagées. L'influence de la température, de la concentration en acide sulfurique et en eau oxygénée sur le rendement de lixiviation a été étudiée. Il a été observé que la lixiviation du cobalt et du lithium est significativement améliorée en augmentant la température et la concentration en réducteur. Ainsi, 93% de Co(II) et 94% de Li(I) sont solubilisés à 70 °C par une solution d'acide sulfurique à 2 mol L⁻¹ contenant 5% (v/v) d'eau oxygénée. La solution de lixiviation obtenue contient alors 44,72 g/L de Co(II) et 5,43 g/L de Li (I) à pH 5.

Nan *et al.* [28] ont étudié l'extraction du Co(II) et du Li(I) par l'Acorga M5640 et le Cyanex 272 après une lixiviation de LiCoO₂ par de l'acide sulfurique selon la réaction suivante :



Le procédé développé par ces auteurs permet de récupérer 90% du lithium et du cobalt.

La lixiviation de LiCoO_2 peut également être réalisée en milieu chlorure avec 4 mol L^{-1} d'acide chlorhydrique à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Après une heure, le rendement de lixiviation est de 99 %. Le Co(II) et le Li(I) peuvent ensuite être séparés par extraction solvant avec $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Cyanex 272 ou $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ de PC88A dilué dans un kérosène. Le lithium est ensuite précipité sous forme de carbonate de lithium avec un rendement de 80% [29].

En milieu nitrate, Lee et Rhee [30] ont montré que la lixiviation de LiCoO_2 par HNO_3 (1 mol L^{-1}) en présence de 1,7% (v/v) de H_2O_2 conduit à un rendement de lixiviation de 99% si la température est de $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les extractants généralement utilisés pour séparer le cobalt, le nickel et le lithium sont :

- l'acide di(2-ethylhexyl)-phosphorique (D2EHPA),
- l'acide di(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinique (Cyanex 272),
- l'acide di(2,4,4-trimethylpentyl)-dithiophosphinique (Cyanex 301),
- l'acide di(2,4,4-trimethylpentyl)-monothiophosphinique (Cyanex 302),
- l'acide (2-ethyl-hexyl)-phosphonic acid mono-2-ethyl-hexyl ester (PC-88A),
- les réactifs de la famille des oximes comme les LIX,
- les réactifs de la famille des Acorga.

Zhang *et al.* [31] ont montré que les mélanges de D2EHPA et de LIX 63 (mélange d'oximes) peuvent extraire efficacement le Ni(II) et le Co(II) contenus dans des solutions de pH inférieur à 3. Ils ont également montré que les cinétiques d'extraction et de dés extraction du Co(II) et du Ni(II) avec un mélange de D2EHPA et de LIX 860 (un autre extractant commercial à base d'un mélange d'oximes) sont plus rapides qu'avec les mélanges D2EHPA/LIX 63.

Pranolo *et al.* [32] ont étudié la séparation de Li(I) , Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Fe(III) et Al(III) en milieu sulfate. Un mélange de PC-88A et d'Acorga M5640 (5-nonylsalicylaldoxime) permet de séparer le Fe(III) , le Cu(II) et l' Al(III) du Co(II) , du Ni(II) et du Li(I) . La séparation du Co(II) , du Li(I) et du Ni(II) est ensuite réalisée à l'aide de Cyanex 272.

Sahu *et al.* [33] ont étudié l'extraction du cuivre contenu dans une solution de lixiviation dont la composition est la suivante : $2,47 \text{ g/L Cu}$, $5,98 \text{ g/L Ni}$, $0,14 \text{ g/L Co}$ et $0,035 \text{ g/L Fe}$. L'extraction du cobalt et du nickel a été réalisée par du Cyanex 272 saponifié et le cuivre restant a ensuite été récupéré avec la LIX 84 sans coextraire du fer.

Devi *at al.* [34] ont étudié la séparation de Mn(II) et de Co(II) en milieu sulfate par les sels de sodium du D2EHPA, du PC 88A et du Cyanex 272 dilué dans le kérosène. Le rendement d'extraction de ces ions métalliques augmente lorsque le pH augmente. Le manganèse est extrait efficacement et sélectivement par rapport au cobalt avec $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ Na-D2EHPA à pH 4,5.

Sarangi, Reddy et Das [35] ont étudié l'extraction du Co(II) et du Ni(II) contenus dans de l'acide chlorhydrique à 1 mol L^{-1} par un mélange de sels de sodium de Cyanex 272, de PC-88A (Na-PC88A) et de D2EHPA (Na-D2EHPA). L'efficacité d'extraction et la sélectivité augmentent avec le pH de la solution aqueuse, la concentration en extractant et la température suivant l'ordre ci-dessous :



Il apparait donc que les acides organophosphoriques sont les extractants privilégiés pour récupérer sélectivement le cobalt, le nickel et le lithium en milieu chlorure ou sulfate.

2 Articulation du projet

2.1 Lixiviation des électrodes

Cette partie du projet s'intéresse à l'optimisation des conditions de lixiviation des électrodes positives identifiées comme pouvant constituer les futures générations des batteries lithium-ion, c'est-à-dire $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_4$, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LiMnPO_4 , LiCoPO_4 . La lixiviation devra être la plus économique possible, c'est-à-dire consommer un minimum de réactifs et utiliser un minimum d'énergie et de temps.

Les procédés de recyclage des batteries lithium-ion font généralement appel à une lixiviation classique. La lixiviation des matériaux d'électrodes assistée par les micro-ondes semble être une technologie intéressante pour cette application puisqu'elle permet d'améliorer les rendements de lixiviation et la cinétique de lixiviation tout travaillant dans des conditions douces et peu gourmandes en énergie [36-40]. Quelques articles traitent de la lixiviation assistée par les micro-ondes mais uniquement dans le but de lixivier des minerais [41, 42]. Cependant, la faisabilité industrielle reste à être démontrée.

Les électrodes précédemment citées seront préparées au laboratoire par enduction sur une feuille d'aluminium de 200-250 μm d'épaisseur. Elles seront ensuite vieillies prématurément à 60 °C en réalisant des cycles de charge et de décharge à différentes profondeurs de charge et à différents régimes de charge et de décharge.

Les conditions de lixiviation seront recherchées afin de minimiser le coût de l'opération et la consommation d'énergie (pression atmosphérique, température la plus faible possible, concentration et volume de réactifs minimums). Des additifs pourront, le cas échéant être ajoutés, tels que des agents tensioactifs afin de favoriser la dispersion des poudres de matière active, des agents oxydants ou réducteurs pour faciliter la lixiviation ou encore des réactifs comme l'acétone pour dissoudre le liant utilisé dans la formulation des électrodes afin d'assurer la cohésion des particules de matière active.

Parallèlement à l'optimisation du procédé, les mécanismes et la cinétique de lixiviation seront étudiés par des techniques électrochimiques classiques utilisées dans les études de corrosion comme la voltampérométrie et la spectroscopie d'impédance dans le but de mettre en évidence les paramètres contrôlant la lixiviation.

2.2 Identification d'un système d'extraction solvant

Les étapes de purification devront permettre de séparer le lithium, le nickel, le cobalt des autres métaux considérés comme économiquement non valorisables (vanadium, manganèse) tout en étant sélectives vis-à-vis des traces de cuivre et d'aluminium provenant des collecteurs de courant lors du broyage. L'extractant est donc au cœur de la sélectivité du procédé. L'identification des extractants potentiellement intéressants repose sur une approche couplée intégrant thermodynamique, physicochimie, modélisation moléculaire, synthèse organique et chimie des procédés.

L'état de l'art a montré que les acides organophosphoriques comme le Cyanex 272 ou le D2EHPA permettent d'extraire le cobalt, le nickel ou le lithium en milieu chlorure ou sulfate. La modélisation moléculaire est un outil performant pour guider le chimiste dans le choix des extractants à synthétiser car il permet d'estimer précisément la dureté au sens de Pearson de molécules organiques et de calculer les énergies d'interactions métal-ligand qui sont deux bons indicateurs de l'affinité d'un ligand vis-à-vis d'une espèce métallique. Des calculs DFT seront donc préalablement réalisés sur des complexes de lithium, de cobalt et de nickel impliquant des molécules commerciales et des molécules non commerciales de la famille des

acide organophosphoriques, des acides organophosphoniques, des acides organophosphiniques et de leurs dérivées soufrés dans le but d'évaluer leur potentialité pour séparer efficacement le lithium, le cobalt, le nickel, l'aluminium et le cuivre par extraction solvant en un minimum d'étapes. A titre d'exemple, la Figure 2 rassemble quelques unes des molécules d'intérêt pour le présent projet.

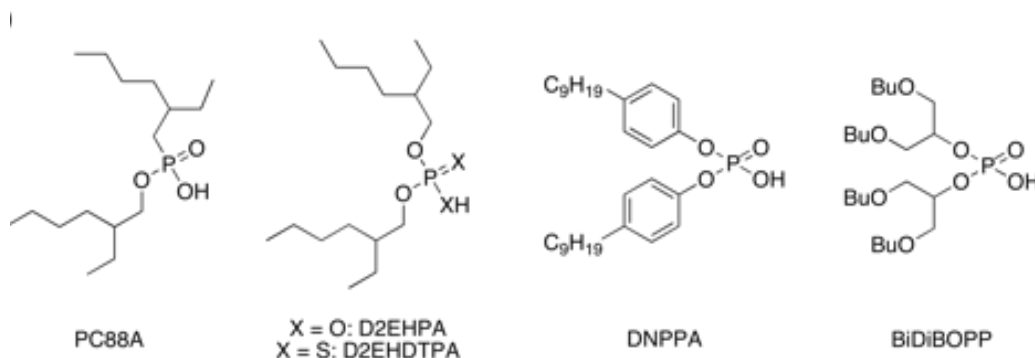


Figure 2 : Quelques molécules potentiellement intéressantes pour l'extraction du cobalt, du lithium, du nickel.

Il est également envisageable d'utiliser ces molécules en mélange avec un agent solvatant comme l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) ou le tributylphosphate (TBP) afin d'obtenir un effet de synergie. En particulier, nous nous intéresserons aux carbonates de dialkyles à longues chaînes aliphatiques car ces molécules sont capables de fortement solvater les ions lithium. Il est à noter qu'aucune étude n'a été rapportée dans la littérature quant à l'utilisation des carbonates de dialkyles à longues chaînes aliphatiques dans les procédés d'extraction solvant.

Un travail de formulation du solvant d'extraction sera réalisé après avoir identifié les molécules les plus intéressantes. Les conditions de désorption seront ensuite optimisées. Le procédé final intégrera une étape de lixiviation, des étapes d'extraction, de désorption, de lavage et de reconditionnement du solvant d'extraction, et des étapes de précipitation. Les sels métalliques issus des étapes de précipitation seront ensuite utilisés pour fabriquer de nouvelles électrodes positives. Les performances des électrodes recyclées seront évaluées en réalisant des cycles galvanostatiques à différents régimes de charge et de décharge. L'influence de la présence d'impureté sur les performances des électrodes sera également étudiée afin de définir à quel niveau de pureté les sels métalliques doivent être produits en queue de procédé sans impliquer une perte de performance des électrodes.

2.3 Planification du projet

Le projet se divise comme suit et la répartition des tâches est rapportée dans le tableau 1:

- **P1** : Synthèse des électrodes positives identifiées comme pouvant potentiellement équiper les futures batteries lithium-ion et caractérisations de leurs propriétés électrochimiques afin d'avoir une référence.
- **P2** : Lixiviation des électrodes positives : étude des mécanismes et détermination des conditions opératoires optimales de lixiviation.
- **P3** : Conception d'une cellule électrochimique étanche pour vieillir prématurément les électrodes positives.

- **P4** : Apport de la modélisation moléculaire à la caractérisation des systèmes d'extraction existants et études DFT des systèmes potentiellement intéressants.
- **P5** : Synthèse organique des extractants sélectionnés.
- **P6** : Caractérisation des systèmes d'extractants : spéciation et équilibres d'extraction.
- **P7** : Conception du schéma de procédé pour le recyclage des électrodes positives.
- **P8** : Fabrication des électrodes positives en queue de procédé à partir des électrodes recyclées, caractérisation des performances électrochimiques des électrodes recyclées et étude de l'influence des impuretés sur leurs propriétés électrochimiques.

Tableau 1 : Répartition des tâches du projet.

Mois	0	3	6	9	12
Année 1	<i>P1</i>	<i>P2</i>	<i>P2</i>	<i>P2</i>	<i>P3</i> <i>P4</i>
Année 2	<i>P4-P5-P6</i>		<i>P4-P5-P6</i>	<i>P4-P5-P6</i>	<i>P4-P5-P6</i>
Année 3	<i>P7</i>		<i>P8</i>	<i>Rédaction</i>	<i>Rédaction</i>

3 Références

1. B. Scrosati, J. Garche, J. Power Sources, 195 (2010) 2419-2430.
2. A. Chagnes, H. Allouchi, B. Carré, G. Oudou, P. Willmann, D. Lemordant, Journal of Applied Electrochemistry (2003) 33 589-595.
3. A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, R. Dedryvère, D. Gonbeau, D. Lemordant, Journal of The Electrochemical Society (2003) 159 (9) A1255-A1261.
4. I. Geoffroy, A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Biensan, S. Herreyre, Journal of Power Sources 112 (1) (2002) 191-198.
5. D. Lemordant, F. Blanchard, G. Bossier, M. Caillon-Caravannier, B. Carré, A. Chagnes, B. Montigny, R. Naejus, "Physicochemical properties of fluorine-containing electrolytes for lithium ion batteries" dans "Fluorinated Materials for Energy Conversion", Tsuyoshi Nakajima et Henri Groult (Ed.), Elsevier, Paris (2005) p.137-171.
6. A. Chagnes, J. Swiatowska, "Electrolyte and solid-electrolyte interphase layer in lithium-ion batteries" in Lithium Ion Batteries - New Developments", InTech Ed. (2011), ISBN 978-953-307-900-4 (in press, 2011).
7. L. Gaines, R. Cuenca, "Cost of Lithium-ion Batteries for Electric Vehicle", Argonne National Laboratory Report n° ANL/ESD-42, Argonne, 2000.
8. C. Pereira-Nabaisa, J. Swiatowska, A. Chagnes, F. Ozanam, C.-S. Cojocar, A. Gohier, M. Cassir, P. Marcus, « Silicium en couche mince comme modèle pour l'étude de l'interface électrode-électrolyte dans les nanofils de silicium », Groupe Français d'Étude des Composés d'Insertion, GFECI 2011, Au Domaine Cap Sensoria à Seine Port, 14-17 March 2011 (France).
9. J. Ma, B.H. Li, H.D. Du, C.J. Xu, F.Y. Kang, Electrochimica Acta 56 (21) 7385-7391.
10. J.W. Fergus, Journal of Power Sources 195 (2010) 939-954.
11. S.K. Martha, H. Sclar, Z.S. Framowitz, D. Kovacheva, N. Saliyski, Y. Gofer, P. Sharon, E. Golik, B. Marlovky, D. Aurbach, J. Power Sources 189 (2009) 248-255.

12. H. Huang, T. Faulkner, J. Barker, M.Y. Saidi, *J. Power Sources* 189 (2009) 748-751.
13. J. Światowska-Mrowiecka, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, P. Marcus, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5644–5653.
14. J. Światowska-Mrowiecka, V. Maurice, L. Klein, P. Marcus, *Electrochemistry Communications*, Volume 9, Issue 9 (2007) 2448-2455.
15. J. Światowska-Mrowiecka, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, E. Briand, I. Vickridge, P. Marcus, *Journal of Power Sources* 170 (2007) 160–172.
16. J. Światowska-Mrowiecka, F. Martin, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, J. Castle, P. Marcus, *Electrochimica Acta*, 58 (2008) 4257-4266.
17. F. Yu, J. Zhang, G. Song, *J. Solid State Electrochemistry* 14 (5) 883-888.
18. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, January 2011.
19. L. Gaines, R. Cuenca, "Cost of Lithium-ion Batteries for Electric Vehicle", Argonne National Laboratory Report n° ANL/ESD-42, Argonne, 2000.
20. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, January 2011.
21. J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, K.R. Lum, J. Wang, B. Liang, *J. Power Sources* 177 (2008) 512-527.
22. M. Contestabile, S. Panero, B. Scrossati, *Journal of Power Sources* 83, 75-78 (1999).
23. M. Contestabile, S. Panero, B. Scrossati, *Journal of Power Sources* 92, 65-69 (2001).
24. S. Castillo, F. Ansart, R. Labberty, J. Portal, *Journal of Power Sources* 112, 247-254 (2002).
25. M.J. Lain, Recycling of lithium ion cells and batteries, *Journal of Power Sources* 97-98, 736-738 (2001).
26. J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, S.M. Shin., *Hydrometallurgy* 100, 168-171 (2010).
27. B. Swain, J. Jeong, J. Lee, G.H. Lee, J. Sohn, *Journal of Power Sources* 167, 536-544 (2007).
28. J. Nan, D. Han, X. Zuo, *Journal of Power Sources* 152, 278-284 (2005).
29. P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T. Suzuki, K. Inoue, *Hydrometallurgy* 47, 259-271 (1998).
30. C.K. Lee, K. Rhee, *Hydrometallurgy*, 68 (2003) 5-10.
31. P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T. Suzuki, K. Inoue, *Hydrometallurgy* 47, 259-271 (1998).
32. Y. Pranolo, W. Zhang, C.Y. Cheng, *Hydrometallurgy* 102, 37-42 (2010).
33. S. Sahu, A. Agrawal, B.D. Pandey, V. Kumar, *Minerals Engineering* 17, 949–951 (2004).
34. B. Devi, K.C. Nathsarma, V. Chakravorty, "Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272", *Hydrometallurgy* 54, 117-131 (2000).
35. K. Sarangi, B.R. Reddy, R.P. Das, *Hydrometallurgy*" 52, 253-265 (1999).
36. M. Al-Harashsheh, W. Kingman, *Hydrometallurgy* 73(3-4) 189-203 2004.

37. Y.F. Chang, X.J. Zhai, Y. Fu, L.Z. Ma, B.C. Li, T.A. Zhang, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18 (4) 969-973 (2008).
38. J.W. Walkiewicz, G. Kazonich, S.L. McGill, *Minerals and Metallurgical Processing* 5 (1), 39-42 (1988).
39. S. Kuslu, M. Bayramoglu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (21), 5145–5150 (2002).
40. M. Al Harahsheh, S. Kingman, S. Bradshaw, *Hydrometallurgy* 84 (1-2) 1–13 (2006).
41. K.E. Haque, *International Journal of Mineral Processing* 57 (1) 1-24 (1999).
42. B.I. Whittington, J.A. Johnson, L.P. Quan, R.G. McDonald, D.M. Muir, *Hydrometallurgy* 70 (1-3), 47–62 (2003).

Conclusion Générale

La production et le stockage de l'énergie sont plus que jamais au centre de nos préoccupations avec l'épuisement des réserves de pétrole et la volonté de réduire les émissions de dioxyde de carbone. L'accroissement de la demande en énergie avec l'émergence des pays en voie de développement et l'apparition de technologies de plus en plus gourmandes en énergie rendent stratégique l'augmentation de la part du nucléaire dans la production d'électricité et le développement de nouveaux systèmes de stockage électrochimique. Les travaux de recherche que je développe sont centrés sur ces deux aspects et sur l'amélioration des procédés déjà existants. Pour cela, il est crucial de mieux comprendre la psychochimie impliquée dans ces systèmes.

L'augmentation de la production d'uranium pour faire face à la demande mondiale nécessite d'améliorer les procédés de production déjà existants et de résoudre les problèmes quotidiens rencontrés dans les usines. Par exemple, j'ai présenté dans ce mémoire le problème de la dégradation du solvant d'extraction utilisé pour la récupération de l'uranium issu des gisements du Niger (usine *Cominak*). Cet exemple illustre la complexité de la chimie associée à ces procédés. La dégradation du solvant d'extraction constitué de tri-*n*-octylamine diluée dans du *n*-dodécane modifié par du 1-tridécanol a lieu en présence de vanadium (V) dans la solution d'alimentation et de dioxygène dissous dans le solvant d'extraction. Le vanadium (V) est extrait par la tri-*n*-octylamine sous forme d'anion VO_2SO_4^- avant de subir des réactions de polycondensation à l'intérieur des micelles constituées de tri-*n*-octylamine et de 1-tridécanol. Les polyvanadates solubilisés dans la micelle peuvent alors oxyder le 1-tridécanol en 1-tridécanal et générer des radicaux libres capables de dégrader la tri-*n*-octylamine en di-*n*-octylamine. Parallèlement à ce mécanisme, la dégradation de la tri-*n*-octylamine en di-*n*-octylamine est catalysée par un complexe entre le vanadium (V) et le dioxygène dissous dans le solvant d'extraction. Il s'avère que l'organisation supramoléculaire du solvant d'extraction pourrait jouer un rôle important sur la vitesse de dégradation puisque les micelles peuvent être vues comme des nano-réacteurs catalysant la dégradation. Plus le nombre de micelles serait important et plus la dégradation pourrait être rapide.

La formation de di-*n*-octylamine est responsable d'une diminution des rendements d'extraction de l'uranium et de la formation de précipités solides constitués de molybdène, de di-*n*-octylamine et de tri-*n*-octylamine. Ces crasses contribuent de façon significative aux pertes de solvant. De plus, la dégradation est consommatrice de 1-tridécanol ce qui a tendance à favoriser la formation d'une troisième phase.

Diverses parades contre la dégradation ont été testées. Il est possible de jouer sur le procédé en modifiant les schémas de procédé de façon à compenser les chutes du rendement d'extraction causées par la dégradation ou encore de jouer sur la chimie du procédé. Pour cette dernière option, il semble que l'utilisation d'un modificateur de phase plus résistant à l'oxydation comme un alcool tertiaire à longues chaînes aliphatiques associée à un inertage des mélangeurs-décanteurs et une augmentation de l'acidité de la solution d'alimentation soit une solution prometteuse. Cependant, cette parade ne permet pas d'éviter la dégradation mais seulement la retarder. Le remplacement de la tri-*n*-octylamine par un extractant plus résistant semble donc indispensable.

Ainsi, la recherche de nouveaux extractants peu coûteux et plus performants en termes de capacité d'extraction, de sélectivité et de résistance à la dégradation est un des challenges

auquel je m'intéresse. Deux projets ont débuté sur ce sujet. L'un d'eux concerne la recherche de nouveaux extractants de la famille des acides alkylphosphoriques multidentés pour la récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique concentré obtenu par voie humide, tandis que l'autre concerne la recherche d'extractants azotés pour remplacer la tri-*n*-octylamine utilisée dans les usines d'Areva NC. La stratégie pour le screening de nouveaux extractants repose sur une approche couplant la modélisation moléculaire, la physicochimie, la synthèse organique et le génie des procédés. La modélisation moléculaire est un outil formidable pour guider le physico-chimiste dans l'élaboration de molécules performantes répondant à un cahier des charges précis. C'est aussi un outils permettant de mieux comprendre l'origine des propriétés d'extraction et de la sélectivité des molécules extractantes en étudiant la nature de la liaison métal-ligand, la topologie des ligands dans le complexe ou encore l'encombrement stérique. Par exemple, l'étude des complexes de monoamide d'uranium par la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT) a montré que les interactions métal-ligand sont d'autant plus fortes que la polarisabilité du ligand qui dépend de la géométrie, de l'encombrement stérique et de la topologie des ligands, est élevée. Un travail important reste à faire sur la compréhension de la sélectivité et la prévision des constantes de complexation qui sont des indicateurs cruciaux pour guider les physicochimistes dans l'élaboration de nouvelles molécules performantes.

L'uranium obtenu par des procédés hydrométallurgiques subit ensuite un enrichissement avant d'être utilisé dans les réacteurs nucléaires et produire de l'électricité. L'augmentation du nombre d'appareils mobiles et le développement des véhicules électriques rendent indispensable le stockage électrochimique de l'électricité par des systèmes fiables et performants. Un des principaux défis des prochaines décennies est donc le développement de nouvelles technologies pour le stockage électrochimique de l'énergie. De nombreux espoirs reposent aujourd'hui sur les accumulateurs aux ions lithium. L'amélioration de ces batteries passe par l'optimisation de chacun de ses composants (électrode, électrolyte, séparateur). Au cours de mes travaux, je me suis intéressé à la fois à l'optimisation des électrolytes et à l'amélioration des matériaux existants. Pour la partie électrolyte, j'ai contribué à une meilleure description des propriétés de transport dans les électrolytes organiques concentrés. La formulation de nouveaux électrolytes répondant à un cahier des charges strict a également été un de mes sujets de préoccupations. Je me suis principalement intéressé à des électrolytes constitués de γ -butyrolactone, de liquides ioniques mélangés à un solvant organique dipolaire aprotique ou de carbonates d'alkyles asymétriques. Ces études ont permis d'étudier le comportement électrochimique de ces systèmes et de mieux décrire la réactivité de l'électrolyte avec l'électrode, c'est-à-dire la formation de la couche de passivation sur une électrode négative en graphite qui est un point clé pour assurer une bonne cyclabilité de la batterie.

La formulation de nouveaux électrolytes doit impérativement prendre en compte la formation d'une couche de passivation de bonne qualité c'est-à-dire permettant le passage des ions lithium sans pour autant être perméable aux molécules de solvant. L'approche classique consiste à jouer sur la nature de l'électrolyte pour optimiser la couche de passivation. L'autre approche que j'ai commencé à développer consiste à électro-précipiter une couche de passivation « synthétique » électriquement isolante mais conductrice des ions lithium. La cérine me semblait un bon candidat car il est facile de l'électro-précipiter et parce que la cérine est non conductrice. J'ai donc élaboré de nouveaux matériaux hybrides graphite/cérine que j'ai caractérisés et dont j'ai étudié le comportement électrochimique. Les ions lithium migrent sans difficulté à travers la couche de cérine pour ensuite s'insérer dans les feuillets de graphite mais des analyses XPS ont montré qu'une réduction de l'électrolyte à la surface

de la cériine a lieu dès le premier cycle à cause de la présence de cérium de degré d'oxydation +3 et +4 rendant la couche électriquement conductrice.

Je souhaite actuellement faire converger mes compétences en hydrométallurgie et dans le domaine des batteries lithium-ion pour faire émerger une nouvelle activité « *cycle de vie des matériaux* » avec la prise en charge du problème du recyclage des ressources et en particulier au problème spécial et urgent des batteries pour le véhicule électrique. En effet, il existe tout une problématique sur les matériaux à recycler qui fera appel à de plus en plus d'hydrométallurgie d'une part et aux problèmes d'extraction et de séparation de matériaux coûteux ou toxiques. Notamment, il semble important de réfléchir aux procédés de recyclage dès la conception d'un nouveau matériau.

Annexe

Dr. CHAGNES Alexandre, *Maître de Conférences*, 36 ans

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP)

Laboratoire d'Electrochimie, Chimie aux Interfaces et Modélisation pour l'Energie (UMR 7575)
11 Rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05 (France).

(+33) 1-56-81-30-58 ; (+33) 1-56-81-30-59 (fax) ; alexandre-chagnes@ens.chimie-paristech.fr

DOMAINES DE RECHERCHE

Hydrométallurgie, batteries au lithium, chimie des solutions, chimie nucléaire, électrochimie, sciences de la séparation, thermodynamique.

CHIFFRES CLES

- 36 articles dans des revues avec comité de lecture, 6 articles soumis dans des journaux internationaux à comité de lecture, 7 articles dans des proceeding internationaux avec comité de lecture sur l'ensemble du texte, 3 chapitres de livre, 1 livre.
- 40 conférences et 26 présentations par affiche dans des congrès internationaux.

RAYONNEMENT NATIONAL ET INTERNATIONAL

- Conseiller scientifique de Eramet Research (2012-...).
- Expertises pour le ministère de la recherche et l'éducation supérieure Kazakhstan (2011-...), pour le comité français d'évaluation des projets scientifiques brésiliens COFECUB (2011-...), pour l'attribution des thèses CIFRE (2011-...), pour l'Agence Nationale pour la Recherche, ANR (2012-...).
- Expertises technico-economiques pour OSEO (Financement de l'innovation et de la croissance des PME)
- Reviewers de Chemical Engineering Journal, Desalination Water and Treatment, Industrial and Engineering Chemistry Research, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Hydrometallurgy, Journal of Physical Chemistry, Journal of Solution Chemistry, Separation Science and Technology, Solvent Extraction and Ion Exchange.
- Editeur associé, 18^{ème} International Solvent Extraction Conference 2008 (ISEC'08), Tucson, Arizona (USA).
- Membre du comité technique de la 19^{ème} International Solvent Extraction Conference (ISEC 2011), 3-7 Octobre 2011, Santiago, Chili.
- Organisation d'un symposium de l'American Chemical Society: Fundamentals & Applications in Hydrometallurgy: From the Molecule to the Process, 243^{ème} Spring 2012 ACS Meeting, San Diego, California, 25-29 Mars 2012.

FORMATION

- | | |
|----------|--|
| Doctorat | Université de Tours, France (chimie physique), Septembre 2002. <i>Etude thermodynamique et électrochimique d'électrolytes organiques pour les batteries lithium-ion.</i> |
| Master | Université de Poitiers, France (Catalyse, électrocatalyse, énergie et dépollution), Juin 1999. |
| Licence | Université de Tours, France (Chimie), Juin 1998. |

EMPLOIS

- 2005-...** **Maître de Conférences**, ENSCP (France).
Extraction par solvant pour l'hydrométallurgie et le nucléaire; chimie des solutions.
Développement de systèmes de rupture pour les batteries Lithium-ion.
- 2004-2005** **Chercheur**, Commissariat à l'Energie Atomique, Saclay (France).
Chimie des solutions dans les réacteurs.
- 2003-2004** **Attaché d'Enseignement et de Recherche**, Laboratoire de Physicochimie des Interfaces et des Milieux Réactionnels, Université de Tours (France).
Etudes thermodynamique et électrochimiques de liquides ioniques.
- 2002-2003** **Chercheur**, Centre de Recherche en Electrochimie et Electrocatalyse, Université de Sherbrooke (Québec, Canada).
Matériaux pour l'électrocatalyse.
- 1999-2002** **Doctorant**, Laboratoire de Physicochimie des Interfaces et des Milieux Réactionnels, Université de Tours (France).
Electrochimie et chimie des solutions pour les batteries lithium-ion.

RESPONSABILITES ADMINISTRATIVES ET COMMISSIONS

- Membre nommé de la CNU section 31 (2012-2016).
- Référent Handicap ENSCP (2008-...).
- Responsable d'année, ENSCP (2008-2010)
- Représentant au CEVE, ENSCP (2008-2010).
- Membre nommé de la Commission de Spécialiste, Université de Tours (2006-2009).
- Examineur au concours commun polytechniques d'entrée aux Grandes Ecoles (2007-...).

ENSEIGNEMENTS

- **1^{ère} année d'Université (équivalent TD)**
 - Chimie générale et minérale :
TP : 55h/an (2003-2004)
TD : 12h/an (2003-2004)
 - Physique :
TP : 43h/an (2000-2002)
 - Chimie organique :
TD : 8h/an (2000-2002)
- **2^{ème} année d'Université (équivalent TD)**
 - Chimie générale :
TP : 6h/an (2000-2002)
- **Licence (équivalent TD)**
 - Thermodynamique :
TP : 14h/an (2003-2004)
 - Electrochimie :
TP : 6h/an (2003-2004)
 - Informatique appliquée à la chimie :
TP : 7h/an (2003-2004)

- **1^{ère} année d'école d'ingénieur (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris) [équivalent TD]**
 - Thermodynamique, électrochimie et chimie des solutions :
TP : 160h/an (2005-2006), 140h/an (2006-2008), 76h/an (2008-2009), 67h/an (2009-2010)
 - Milieux Réactionnels :
TD : 6h/an (2005-2010)
 - Thermodynamique :
Cours : 4h/an (2008-2010)
TD : 13h/an (2006-2008), 14h/an (2008-2010)
- **2^{ème} année d'école d'ingénieur (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris) [équivalent TD]**
 - Génie Chimique :
TP : 22h/an (2009-2010)
- **3^{ème} année d'école d'ingénieur (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris) [équivalent TD]**
 - Stockage électrochimique : les batteries au lithium
Cours : 7h/an (2009-2010)
- **Master 1 (équivalent TD)**
 - Master Nucléaire franco-chinois (M1) : Procédés d'extraction
Cours : 14h (2005-2006)
- **Master 2 « Chimie de Paris Centre, spécialité Ingénierie Chimique » (équivalent TD)**
 - Recyclage des matériaux : des phénomènes aux procédés
TD: 6 h/an (2009-2010)
- **Master international « Nuclear Energy » (équivalent TD)**
 - Procédés hydrométallurgiques pour le nucléaire : de la molécule au procédé
Cours : 13h/an (2009-2010)
- **Master international « Renewable Energy and Sustainable Technology » (équivalent TD)**
 - Stockage d'énergie
Cours : 14h/an (2011-...)
- **Mise en place de travaux pratiques**
 - Détermination par calorimétrie de l'enthalpie standard de formation de l'ion tétrahydroxoaluminate (2006)

Le but de cette manipulation, publiée dans l'Actualité Chimique, est la mesure précise d'une grandeur thermodynamique standard. La grandeur mesurée est l'enthalpie de formation de l'ion tétrahydroxoaluminate ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) en milieu aqueux. Elle met l'accent sur la notion d'état standard en solution qui fait appel à l'utilisation d'une méthode d'extrapolation des mesures à dilution infinie.
 - Extraction liquide-liquide du Fe (III) en milieu nitrique par le Cyanex 272 (2007).

Ce TP, publié dans l'Actualité Chimique, a été mis en place afin d'illustrer le cours de chimie des solutions par un exemple concret tiré de l'industrie : l'extraction par solvant

d'un métal par un extractant industriel. Ce TP concerne en particulier l'utilisation du Cyanex 272 dilué dans le *n*-heptane pour l'extraction du Fe (III) en milieu chlorure. Les parties théorique et bibliographique présentent les bases de l'extraction par solvant pour l'hydrométallurgie, définissent les propriétés des différents constituants d'un solvant d'extraction et mettent l'accent sur les procédés d'extraction utilisés dans l'industrie hydrométallurgique. Ce TP fait également appel aux notions développées dans les cours de Risque Chimique, le cours de génie des procédés et de chimie des solutions.

- **Formation continue**





18 au 20 Avril 2007 : Formation continue à l'Extraction Liquide-Liquide pour ingénieurs et techniciens de l'industrie hydrométallurgique Managem (CTT-Unité Hydrométallurgie) du Groupe ONA sur le site de Guemassa BP 469 Marrakech (Maroc). 28 participants.

2010-... : Formation continue des ingénieurs et techniciens de Renault Automobile SA (6 heures). GRETA de Versailles, Lycée Jules Ferry de Versailles - 29, rue du Maréchal Joffre, 78000 Versailles.

2012-... : **Organisation** d'une formation continue sur les procédés hydrométallurgiques pour la société Eramet Research. Cette formation a pour objectif de former à l'hydrométallurgie les ingénieurs nouvellement recrutés de chez Eramet. En 2012-2013, trois sessions pour 15 ingénieurs chacune sont prévues. Cette formation associe des cours de thermodynamique, chimie des solutions, électrochimie et génie des procédés pour l'hydrométallurgie.

ANIMATION SCIENTIFIQUE ET ENCADREMENT D'EQUIPE

Etudiants de Mastère

- 1 Marine Pierre, Master Professionnel Chimie nucléaire, traitement des déchets radioactifs, ENSCP-INSTN-Université de Tsinghua (Chine), 1^{ère} année.
 « *Etude de la dégradation par le vanadium du solvant utilisé dans l'extraction de l'uranium* », avril-juillet 2006.
Taux d'encadrement : 100%.
Situation actuelle : ingénieur EDF.
- 2 Nian Huang, Master Professionnel Chimie nucléaire, traitement des déchets radioactifs, ENSCP-INSTN-Université de Tsinghua (Chine), 2^{ème} année.
 « *Etude de la dégradation par le chrome du solvant d'extraction utilisé dans l'extraction de l'uranium* », février-juillet 2007.
Taux d'encadrement : 100%.
Situation actuelle : ingénieur brevet, China patent agence Limited Corporation (Hong-Kong), Pékin.
- 3 Solène Collet, Master Recherche chimie, spécialité chimie fondamentale et appliquée : ingénierie chimique (ENSCP) 2^{ème} année.
 « *Simulation numérique de schémas de procédés atypiques d'extraction – Application à l'extraction de l'uranium* », février-juillet 2007.
Taux d'encadrement : 100%.
Situation actuelle : Ingénieur Programmation, Atos Origin Integration.
- 4 Sihal Messali, Master Recherche Chimie, spécialité radiochimie et physico-chimie des milieux complexes, du nucléaire à l'environnement (ENSCP-Orsay), 2^{ème} année.
 « *Spéciation et modélisation moléculaire des interactions métal-extractant en milieu nitrofluorhydrique pour l'optimisation de l'extraction du titane, du vanadium et*

- de l'aluminium* », février-juin 2007.
Taux d'encadrement : 100%.
Situation actuelle : Non communiquée.
- 5 Zhang Shadiang, Master Recherche Chimie, spécialité chimie fondamentale et appliquée (Paris6) : ingénierie chimique, 2^{ème} année.
📖 « *Identification de la spéciation du vanadium(V) coextrait en phase organique lors de l'extraction liquide-liquide de l'uranium pour la mise en place de parades contre la dégradation du solvant d'extraction* », février-juin 2008.
Taux d'encadrement : 100%.
Situation actuelle : doctorant.
- 6 Belkhir Tarik, Master Recherche Chimie, spécialité chimie fondamentale et appliquée : ingénierie chimique (Paris6), 2^{ème} année.
📖 « *Mise en place d'un mini-pilote sur site (Niger) pour tester des parades contre la dégradation du solvant d'extraction utilisé lors de l'extraction de l'uranium* », février-juin 2008.
Taux d'encadrement : 100%.
Situation actuelle : Ingénieur, Areva NC.
- 7 Souck Jenny Beatrice, Master Recherche Chimie, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, 2^{ème} année (bourse Erasmus).
📖 « *Physicochimie du vieillissement d'un solvant d'extraction utilisé pour la production d'uranium* », mars-juillet 2009.
Taux d'encadrement : 100%.
Situation actuelle : Etudiant.
- 8 Tarik Izouyar, Master Recherche Chimie, spécialité chimie fondamentale et appliquée (Paris6) : ingénierie chimique, 2^{ème} année.
📖 « *Développement d'une méthode électrochimique pour la compréhension des phénomènes de transfert à l'interface liquide-liquide pour les procédés d'extraction par solvant* », mars-juillet 2009.
Taux d'encadrement : 100%.
Situation actuelle: Inconnue.
- 9 Séverin Gutron, ENSCP 2^{ème} année
📖 « *Amélioration d'un procédé d'extraction de l'uranium : Application à l'usine de Somair au Niger* », mars-juillet 2009.
Taux d'encadrement : 100%.
Situation actuelle : Etudiant.
- 10 Sandra Mendoza Gonzales, Master 2^{ème} année, Université de Guanajuato (Mexique)
📖 « *Nouveaux matériaux d'électrode à base de cérine pour les batteries au lithium* », Septembre-Octobre 2009.
Taux d'encadrement : 50% (co-encadrant : Jolanta Swiatowska).
Situation actuelle : Doctorat.
- 11 Laila Dounas, ENSCP 3^{ème} année
📖 « *Physicochimie des procédés de recyclage des matériaux* », Octobre-Novembre 2009.
Taux d'encadrement : 100%.
Situation actuelle : Ingénieur, USA.
- 12 Denis Beltrami, Master international Nuclear Energy, 2^{ème} année
📖 « *Nouveaux extractants pour la récupération de l'uranium contenus dans l'acide phosphorique obtenu par voie humide* », Février-Juin 2010.
Taux d'encadrement : 100%.
Situation actuelle : Doctorant.

- 13 Christopher Rosiles Perez, Master, 2^{ème} année dans le cadre du programme Mexfitech
 📖 «*Etude de l'organisation supramoléculaire d'un solvant d'extraction constitué d'amines*», Février-Juin 2011.
 Taux d'encadrement : 100%.
 Situation actuelle : Doctorant.
- 14 Mohamed Ouchen, Master Recherche Chimie, spécialité chimie fondamentale et appliquée (Paris6) : ingénierie chimique, 2^{ème} année.
 📖 «*Etude des points de fragilité de nouvelles molécules extractantes : Approche expérimentale et ab-initio*», Février-Juin 2011.
 Taux d'encadrement : 100%.
 Situation actuelle : Etudiant (MBA).
- 15 Clément Chapelle, Master Nuclear Energy (Chimie Paristech), 2^{ème} année.
 📖 «*Etude de la chimie en solution du Niobium*», Avril-Septembre 2012.
 Taux d'encadrement : 100%.
 Situation actuelle : Etudiant.
- 16 Yu Lou, 2^{ème} année ENSCP
 📖 «*Etude des phénomènes d'association dans les solvants d'extraction utilisés en hydrométallurgie*», Avril-Juillet 2012.
 Taux d'encadrement : 100%.
 Situation actuelle : Etudiant.

Doctorants

- 17 Denis Beltrami, Doctorant
 📖 «*Nouveaux extractants pour la récupération de l'uranium contenus dans l'acide phosphorique obtenu par voie humide*», Juillet 2010-2013.
 Taux d'encadrement : 50% (co-direction de thèse avec Gérard Cote).
- 18 Elise Nanini-Maury, Doctorant
 📖 «*Elaboration de Matériaux d'Electrodes Positives à Régime de Charge Elevée pour les Batteries Lithium-ion : Application au véhicule électrique*», Janvier 2011-2014.
 Taux d'encadrement : 40% (co-encadrement de thèse avec Michel Cassir).
- 19 Diana Cholico Gonzales, Doctorant dans le cadre du programme CONACYT
 📖 «*Caractérisation physicochimique du Cyphos L 101 et Cyphos IL 104 pour l'extraction liquide-liquide du cobalt et du nickel*», Décembre 2009-Décembre 2011.
 Taux d'encadrement : 30% (1/3 de la thèse (10 mois de Janvier 2011 à Octobre 2011) est réalisé sous ma direction en France, 2/3 sous la direction de Mario Avila (Université de Guanajuato, Mexique).
 Situation actuelle : Recherche d'emplois.

Chercheurs Post-doctorants

- 20 Antonio Prestianni, postdoctorant
 📖 «*Etude théorique d'un solvant d'extraction pour le retraitement des déchets nucléaires : Approche ab-initio*», janvier 2009-janvier 2010.
 Taux d'encadrement : 50% (co-encadrant : Laurent Joubert).
 Situation actuelle: Maître de Conférences (Université de Lille).
- 21 Catarina Nabais, postdoctorant
 📖 «*Nanofilms et nanotubes de silicium comme électrode ngative pour les batteries lithium-ion*», juillet 2010-juillet 2013.
 Taux d'encadrement : 50% (co-encadrant : Jolanta Swiatowska).

Situation actuelle: postdoctorant.

COLLABORATIONS ET CONTRATS

- Airbus « *Procédés de récupération du titane issu des jus de lixiviation* » (Octobre 2006-Avril 2007). Responsable : M. Cassir.
- AREVA NC (SEPA) « *Etude physicochimique du vieillissement d'un solvant d'extraction utilise pour la production d'uranium* » (Avril 2006-Mars 2010). Responsables : A. Chagnes, G. Cote.
- AREVA NC (SEPA) « *Design, synthèse et caractérisation de nouvelles molécules extractantes pour la récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique obtenu par voie humide* » (Juillet 2010-Juin 2013). Responsables : A. Chagnes, G. Cote.
- AREVA NC (SEPA) « *Recherche de nouveaux extractants de la famille des amines sélectifs vis-à-vis de l'uranium et robustes à la dégradation pour l'usine de Cominak au Niger* » (Janvier 2011-Janvier 2013). Responsables : A. Chagnes, G. Cote.
- Renault S.A. dans le cadre de l'Institut de la Mobilité Durable (collaboration Renault-ParisTech). « *Caractérisation de l'interface silicium-électrolyte* » (Septembre 2011-Septembre 2013). Responsables : M. Cassir, P. Marcus.
- Renault S.A. dans le cadre de l'Institut de la Mobilité Durable (collaboration Renault-ParisTech). « *Elaboration d'électrolytes 5V pour les batteries lithium-ion* » (Septembre 2011-Septembre 2014). Responsables : M. Cassir, P. Marcus.
- Prayon, « *Purification de l'acide phosphorique obtenu par voie humide* » (2011-2012). Responsables : A. Chagnes, G. Cote.
- Saint Gobain Détecteurs et Cristaux Liquides, « *Purification des oxydes de lanthanes* » (2012). Responsables : A. Chagnes, G. Cote.
- Veolia, « *Récupération de métaux des catalyseurs usés* » (2008). Responsables : A. Chagnes, G. Cote.
- ANR AMPLI en collaboration avec CEA de Marcoule et l'Université de Paris 6, « *Approche multi-échelle du partage entre deux phase liquide* » (Septembre 2007-Septembre 2010). Responsable : G. Cote.
- Projet PCR GUTEC (Géologie de l'Uranium et du Thorium ; Extraction, Conversion), « *Etude de l'organisation supramoléculaire du système trioctylamine-tridécane-dodécane utilisé dans l'extraction de l'uranium en milieu sulfurique* » (Septembre 2010-Septembre 2011). Responsable : A. Chagnes.
- Projet PCR GUTEC (Géologie de l'Uranium et du Thorium ; Extraction, Conversion), « *Modélisation moléculaire du synergisme et de l'antagonisme dans le mélange tri-n-octylamine-acide di-n-butylphosphorique lors de l'extraction de l'uranium (VI) en milieu sulfurique* » (Septembre 2010-Septembre 2011). Responsables : C. Adamo, A. Chagnes.
- Collaboration dans le cadre des échanges CONACYT (CNRS) avec l'université de Guanajuato (Mexique), département de chimie. « *Extraction du cobalt et du nickel avec par des liquide ioniques* » (Décembre 2009-Décembre 2010). Responsables : A. Chagnes, M. Avila.
- Collaboration dans le cadre du programme d'échange d'étudiants Mexfitec avec l'université de Guanajuato (Mexique), département de chimie. Accueils d'étudiants mexicains de master 2 pour réaliser un stage en laboratoire (2010-...).

- Collaboration avec Oak Ridge Laboratory (Tennessee, USA) sur le criblage d'extractants pour l'hydrométallurgie par des calculs *in-silico*. Contact : Benjamin Hay (2010-...).

ENVELOPPES SOLEAU

- 1) Développement d'une nouvelle famille d'extractants dérivés [REDACTED] à pont phénylène pour l'extraction de l'uranium(VI) contenu dans l'acide phosphorique produit par voie humide.
Auteurs : AREVA SEPA (B. Courtaud, H. Mokhtari, J. Thiry) – ICMUB (J. Bayardon, S. Jugé, N. Khiri, E. Rémond) – ENSCP (D. Beltrami, A. Chagnes, G. Cote)
ENVELOPPE SOLEAU : 436906 déposée le 12 janvier 2012 à l'INPI (France)
- 2) Partie 1: Développement d'une nouvelle famille d'agents d'extraction à [REDACTED] pour l'extraction de l'uranium(VI) contenu dans l'acide phosphorique produit par voie humide.
Auteurs : AREVA SEPA (B. Courtaud, H. Mokhtari, J. Thiry) – ICMUB (J. Bayardon, H. Laureano, S. Jugé, E. Rémond) – ENSCP (D. Beltrami, A. Chagnes, G. Cote)
ENVELOPPE SOLEAU : 438069 déposée le 25 janvier 2012 à l'INPI (France)
- 3) Partie 2: Développement d'une nouvelle famille d'agents d'extraction à [REDACTED] pour l'extraction de l'uranium(VI) contenu dans l'acide phosphorique produit par voie humide.
Auteurs : AREVA SEPA (B. Courtaud, H. Mokhtari, J. Thiry) – ICMUB (J. Bayardon, H. Laureano, S. Jugé, E. Rémond) – ENSCP (D. Beltrami, A. Chagnes, G. Cote)
ENVELOPPE SOLEAU 440590 déposée le 20 février 2012 à l'INPI (France)

ARTICLES PUBLIES DANS DES REVUES INTERNATIONALES AVEC COMITE DE LECTURE

- A1 A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Willmann, "Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. $LiClO_4$ in γ -butyrolactone : The quasi lattice approach", *Electrochimica Acta* **46** 1783-1791 (2001).
A. Chagnes, C. Mialkowski, B. Carré, D. Lemordant, V. Agafonov, P. Willmann, "Phase diagram of Lactone - Carbonate mixture", *Journal de Physique IV*, **11** 10-27 (2001).
- A2 A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Willmann, "Modeling viscosity and conductivity of lithium salts in γ -butyrolactone. Application of the Quasi-Lattice theory", *Journal of Power Sources* **109** 203-213 (2002).
- A3 I. Geoffroy, A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Biensan, S. Herreyre, "Electrolytic characteristics of asymmetric alkyl carbonates solvents for lithium batteries", *Journal of Power Sources* **112** (1) 191-198 (2002).
- A4 C. Mialkowski, A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, "Excess thermodynamic properties of binary liquid mixtures containing dimethyl carbonate and γ -butyrolactone", *The Journal of Chemical Thermodynamics* **34** (11) 1845-1854 (2002).
- A5 A. Chagnes, S. Nicolis, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, "Ion-dipole interaction in concentrated organic electrolytes.", *ChemPhysChem* **4** 559-566 (2003).

- A6 A. Chagnes, H. Allouchi, B. Carré, G. Oudou, P. Willmann, D. Lemordant, " *γ -Butyrolactone-Ethylene carbonate based electrolytes for lithium batteries.*", Journal of Applied Electrochemistry **33** 589-595 (2003).
- A7 A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, R. Dedryvère, D. Gonbeau, D. Lemordant, " *Cycling ability of BL-EC based electrolytes.*", Journal of The Electrochemical Society **159** (9) A1255-A1261 (2003).
- A8 A. Chagnes, A. Tougui, B. Carré, N. Ranganathan, D. Lemordant, " *Temperature effect on the viscosity in binary liquid mixtures containing ethylammonium nitrate and methanol*", Journal of Solution Chemistry **33** (3) 247-255 (2004).
- A9 A. Chagnes, F. Laplante, F. Kerdouss, P. Proulx, H. Ménard, " *Experimental and computational investigation of the electrocatalytic hydrogenation of phenol in an electrochemical cell.*", Canadian Journal of Chemistry **82** (5) 641-648 (2004).
- A10 G. Saint Pierre, A. Chagnes, N-A. Bouchard, P. Harvey, L. Brossard, H. Ménard, " *Rational design of new materials for electrocatalytic hydrogenation reactions: concept, preparation, characterization and theoretical analysis*", Langmuir **20** (15) 6365-6373 (2004).
- A11 A. Chagnes, H. Allouchi, B. Carré, D. Lemordant, " *Phase diagram of imidazolium-butyrolactone binary mixtures*", Solid State Ionics **176** 1419-1427 (2005).
- A12 R. J. Papoular, H. Allouchi, A. Chagnes, A. Dzyabchenko, B. Carré, D. Lemordant, V. Agafonov, " *X-ray Powder Diffraction Structure Determination of γ -butyrolactone at 180 K. Phase problem solution from the lattice energy minimization with two independent molecules*", Acta Crystallography Section B, **B61** 312-320 (2005).
- A13 A. Chagnes, M. Diaw, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, " *Imidazolium-Organic Solvent Mixtures as Electrolytes for Lithium Batteries*", Journal of Power Sources **145** 82-88 (2005).
- A14 M. Diaw, A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, " *Mixed Ionic Liquid as Electrolyte for Lithium Batteries*", Journal of Power Sources **146** 682-684 (2005).
- A15 L. Gzara, A. Chagnes, B. Carré, M. Dhahbi, D. Lemordant, " *Is 3-Methyl-2-Oxazolidinone a suitable solvent for lithium-ion batteries?*", Journal of Power Sources **156** 634-644 (2006).
- A16 K. E. Bal, Y. Bal, H. Maachou, A. Chagnes, G. Cote, " *Sorption Equilibrium of Cu (II) by Chitin and Acid-Washed Shrimp Shells from Palinurus Elephas*", European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection **7** (2) (2007)
- A17 H. Maachou, K.E. Bal, Y. Bal, A. Chagnes, G. Cote, and D. Alliouche, " *Characterization and In Vitro Bioactivity of Chitosan/Hydroxyapatite Composite Scaffold Prepared by Freeze-Gelation Method*", Trends in biomaterials and artificial organs **22** (1) 15-24 (2008).
- A18 S. Collet, A. Chagnes, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, " *Solvent Extraction of Uranium from Acidic Sulfate Media by Alamine®336: Computer Simulation and Optimization of the Flowsheets*", Journal of Chemical Technology and Biotechnology **84** 1331-1337 (2009).
- A19 A. Chagnes, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, " *Computer Simulation of Flow Sheets for the Solvent Extraction of Uranium: A New Route to Delay the Effect of the Chemical Degradation of the Organic Phase on Uranium Recovery from Acidic*

Sulfate Media”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology **84** 1899-1907 (2009).

- A20 A. Chagnes, M-N. Rager, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, “*Speciation of vanadium (V) extracted from acidic sulfate media by trioctylamine in n-dodecane modified with 1-tridecanol*”, Hydrometallurgy **104** 20-24 (2010).
- A21 A. Prestianni, L. Joubert, A. Chagnes, G. Cote, M.N.Ohnet, C. Rabbe, M.C. Charbonnel, C. Adamo, “*IR fingerprints of uranium (VI) Nitrate Monoamides Complexes : a joint experimental and theoretical study*”. Journal of Physical Chemistry A. **114** 10878-10884 (2010).
- A22 A. Chagnes, C. Fossé, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, “*Chemical degradation of the mixture of trioctylamine (extractant) and 1-tridecanol (phase modifier) in acidic sulfate media in the presence of vanadium (V)*”, Hydrometallurgy, **105** (3-4), 328-333 (2011).
- A23 J. Swiatowska, V. Lair, G. Cote, P. Marcus, A. Chagnes, “*Modification of graphite electrode by ceria electroprecipitation as negative electrode for application in Li-ion batteries*”, Applied Surface Science **257** 9110-9119 (2011).
- A24 A. Prestianni, L. Joubert, A. Chagnes, G. Cote, C. Adamo, “*A Density Functional Theory Study of Uranium (VI) Nitrate Monoamides Complexes*”, Physical Chemistry Chemical Physics **13**, 19371-19377 (2011).
- A25 A. Chagnes, B. Courtaud, J. Thiry, J. Bayardon, S. Jugé, G. Cote, “*Influence of phase modifiers on the degradation of tri-n-octylamine/ dodecane extracting mixture by an acidic solution of vanadium (V)*”. Solvent Extraction and Ion Exchange **30**, 67-76 (2012).
- A26 D. Cholico Gonzalez, M. Avila-Rodriguez, J. Antonio Reyes-Aguilerad, G. Cote, A. Chagnes, “*Rheological behaviour of Cyphos IL101-Cyanex 272 binary mixtures between 288.15K and 343.15 K*”, accepté dans Journal of Molecular Liquids, Journal of Molecular Liquids **169**, 27-32 (2012).
- A27 K E Bal, Y Bal, A. Chagnes, G. Cote, “*Morphology and antimicrobial properties of Luffa cylindrica fibres/chitosan biomaterial as micro-reservoirs for silver delivery*”, accepté dans Materials Letters **79**, 238-241 (2012).
- A28 D. Beltrami, A. Chagnes, M. Haddadd, H. Laureano, H. Mokhtari, B. Courtaud, S. Jugé, G. Cote, “*Development of new cationic exchangers for the recovery of uranium (VI) from wet phosphoric acid*”, accepté dans Separation Science and Technology.
- A29 S. Zhang, A. Chagnes, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, “*Chemical degradation of trioctylamine and 1-tridecanol in uranium solvent extraction involving aqueous acidic sulfate solutions containing Cr(VI)*”, soumis à hydrometallurgy (HYDROM-S-12-00071).
- A30 G. Cote, A. Chagnes, “*In-Silico calculations as a helpful tool for designing new extractants in hydrometallurgy*”, soumis à Solvent Extraction and Ion Exchange.
- A31 B. P. Hay, A. Chagnes, G. Cote, “*On the Metal Ion Selectivity of Oxoacid Extractants*”, soumis à Solvent Extraction and Ion Exchange (N11-49).
- A32 C. Pereira-Nabais, J. Światowska, A. Chagnes, F. Ozanam, A. Gohier, C.-S. Cojocar, M. Cassir, P. Marcus, “*Si thin films as a model for the study of the Solid Electrolyte Interface (SEI) layer onto Si nanowires*”, soumis à Electrochimica Acta

(S-12-00586-1).

- A33 D. Beltrami, G. Cote, H. Mokhtari, B. Courtaud, A. Chagnes, “*Modelling of the extraction of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid by synergistic mixtures of bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid and tri-n-octylphosphine oxide*”, soumis à Hydrometallurgy (HYDROM-S-12-00204).

ARTICLES PUBLIES DANS DES REVUES NATIONALES AVEC COMITE DE LECTURE

- A34 A. Chagnes, G. Cote, “*Utilisation de Milieux Atypiques pour la Séparation de Cations Métalliques par Extraction par Solvant*”, La Technique de l’Industrie Minérale **32** (2) 6-8 (Décembre 2006).
- A35 A. Chagnes, D. Lemordant, “*Détermination par calorimétrie de l’enthalpie standard de formation de l’ion tétrahydroxoaluminate*” (article à but pédagogique), L’Actualité Chimique n°297 44-48 (mai 2006).
- A36 A. Chagnes, G. Cote, B. Courtaud, J. Thiry, “*Nouveaux Enjeux de la Chimie dans la Production d’Uranium Primaire*”, Chimie Paris, 325, 6-8 (Juin 2009).
- A37 A. Chagnes, G. Cote, “*Séparation du Cobalt et du Nickel à l’aide du Cyanex® 272 par extraction liquide-liquide*” (article à but pédagogique), L’Actualité Chimique N°346 29-347 (Novembre 2010).
- A38 A. Chagnes, “*La technologie Lithium-ion*”, accepté dans La Revue 3EI

ARTICLES PUBLIES DANS DES PROCEEDINGS AVEC COMITE DE LECTURE SUR L’ENSEMBLE DU TEXTE

- A39 A. Chagnes, G. Cote, B. Courtaud, J. Thiry, “*Role of Vanadium(V) on the Ageing of the Organic Phase in the Extraction of Uranium(VI) by Alamine®336 from Acidic Sulfate Leach Liquors*”, Proceedings of The International Solvent Extraction Conference ISEC 2008, Tucson, Arizona (USA), p.275-280 (2008).
- A40 A. Favre-Réguillon, D. Murat, A. Chagnes, G. Cote, J. Foos, M. Draye, “*Comparison of Cloud Point and Solvent Extraction of Gd(III) from Aqueous Solutions*”, Proceedings of The International Solvent Extraction Conference ISEC 2008, Tucson, Arizona (USA), p.1057-1062 (2008).
- A41 A. Chagnes, G. Cote, J. Thiry, B. Courtaud, “*Implementation of New Flowsheets in Uranium Solvent Extraction Plants: Enhancement of the Production and the Sturdiness against Extraction Solvent Ageing*”, Proceeding of The 11th International Mineral Processing Symposium, Belek-Antalaya (Turquie), p.573-578 (2008).
- A42 A. Chagnes, G. Cote, J. Thiry, B. Courtaud, “*Chemical Degradation of Trioctylamine in n-Dodecane modified by Tridecanol in Presence of Chromium(VI)*”, Proceeding of The 11th International Mineral Processing Symposium, Belek-Antalaya (Turquie), p.579-584 (2008).
- A43 Y. Bal, K.E. Bal, A. Chagnes, G. Cote, “*Biosorption Of Cu(II) Onto Encapsulated Streptomyces Biomass*”, Proceeding of The 11th International Mineral Processing Symposium, Belek-Antalaya (Turquie), p. 527-532 (2008).
- A44 G. Cote, A. Chagnes, “*Potentialities and limits of QSPR and molecular modeling*

in the design of the extraction solvents used in hydrometallurgy”, Proceeding of Symposium on Emerging Trends in Separation Science and Technology (SESTEC 2010), Indira Gandhi Centre for Atomic Research, I, Kalpakkam (Inde), p. 69-77 (2010).

- A45 A. Chagnes, G. Cote, B. Courtaud, N. P. Syna, J. Thiry, “*Influence of the chemical dégradation of trioctylamine dissolved in n-dodecane modified with tridecanol on uranium extraction procès in a plant located in Niger*”, Uranium 2010, 3rd conference on uranium, 40th Annual Hydrometallurgy Meeting, Saskatoon, Canada (SK), p. 15-18 (Août 2010).

LIVRES ET CHAPITRES DE LIVRES

- A46 D. Lemordant, B. Montigny, A. Chagnes, M. Caillon-Caravannier, F. Blanchard, G. Bosser, B. Carré et P. Willmann. “Viscosity-conductivity relationship in concentrated lithium salt organic solvent electrolytes” dans “*Material chemistry in Lithium Batteries*”, N. Kumagai et S. Komaba (Ed.), Research SignPost, Inde, p. 343-367 (2003).
- A47 D. Lemordant, F. Blanchard, G. Bosser, M. Caillon-Caravannier, B. Carré, A. Chagnes, B. Montigny, R. Naejus, “Physicochemical properties of fluorine-containing electrolytes for lithium ion batteries” dans “*Fluorinated Materials for Energy Conversion*”, Tsuyoshi Nakajima et Henri Groult (Ed.), Elsevier, Paris, p.137-171 (2005).
- A48 A. Chagnes, “Les batteries lithium-ion: formulation de l'électrolyte”, Editions Universitaires Européennes, Sarrebruck (Allemagne), 121 pages (2010)
- A49 A. Chagnes, J. Swiatowska, “Electrolyte and solid-electrolyte interphase layer in lithium-ion batteries” in *Lithium Ion Batteries - New Developments*, InTech Ed., p. 145-172, ISBN 978-953-307-900-4 (2012).

CONFERENCES DANS DES CONGRES NATIONAUX ET INTERNATIONAUX

- O1 A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, The 3rd of France - Japan meeting of lithium batteries (Mai 2000), Chamonix (France), “*New insights into ion transport theory of concentrated organic electrolytes*”.
- O2 A. Chagnes, C. Mialkowski, B. Carré, D. Lemordant, V. Agafonov, P. Willmann, Journée des équilibres entre phases (22-23 Mars 2001), Montpellier (France) “*Diagramme de phase du mélange lactone – carbonate*”.
- O3 A. Chagnes, C. Mialkowski, B. Carré, D. Lemordant, V. Agafonov, P. Willmann, - Journées électrochimiques 2001 (28 Mai–2 Juin 2001), Marrakech (Maroque), “*Application de la théorie du pseudo réseau ionique aux propriétés de transport des électrolytes organiques concentrés à base de sels de lithium*”.
- O4 A. Chagnes, C. Mialkowski, B. Carré, D. Lemordant, V. Agafonov, G. Oudou, P. Willmann, Journée scientifique de la section Centre Ouest (18 Janvier 2002), Limoges (France), “*Etude des diagrammes de phase γ -butyrolactone - Dimethyl Carbonate et γ -butyrolactone - Ethylene Carbonate*”.
- O5 A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Willmann, Journées des chercheurs du CNES (24-26 Avril 2002), Toulouse (France), “*Etude d'un électrolyte à base de γ -*

- butyrolactone pour accumulateur rechargeable au lithium*".
- O6 D. Lemordant, A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Gonbeau, 4th France - Japan meeting of lithium batteries (24-26 Novembre 2002), Atami (Japon), "*γ-butyrolactone-ethylene carbonate based electrolytes for Li-ion Secondary Batteries : an Overview*".
- O7 A. Chagnes, G. Cote, Hydrométallurgie et Biohydrométallurgie, Journées Techniques de la Société de l'Industrie Minérale (23 Mars 2006), Paris (France), "*Utilisation de Milieux Atypiques pour la Séparation de Cations Métalliques par Extraction par Solvant*".
- O8 A.Chagnes, G. Cote, ARS Separatoria 2006, XXI International Symposium on Physico-Chemical Methods of Separation (2-5 Juillet 2006), Torun (Pologne), "*Ionic Liquids and Supercritical Fluids as insight Extraction Systems in Hydrometallurgy*".
- O9 A. Chagnes, G. Cote, B. Courtaud, J. Thiry, XXII International Symposium on Physicochemical Methods of Separations, Ars Separatoria 2007 (10-14 Juin 2007), Szklarska Poreba (Pologne), "*Kinetic Aspects of the Degradation of Solvents in Hydrometallurgical Liquid-Liquid Processes*".
- O10 G. Cote, A. Chagnes, XXII International Symposium on Physicochemical Methods of Separations, Ars Separatoria 2007 (10-14 Juin 2007), Szklarska Poreba (Pologne), "*Solvent Extraction in Hydrometallurgy : Pragmatism and Science*".
- O11 K.E. Bal, Y. Bal, S. Keramat, M. Maalem, A. Lallam, A. Chagnes, G Cote, The 4th International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry, (24-26 Mars 2008), Ghardaia (Algérie), "*Preparation of antimicrobial activity luffa cylindrica fibers-chitosan-Ag⁺ as biomedical material (hygienic and dressing uses)*".
- O12 A. Chagnes, S. Collet, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, XXIII International Symposium on Physicochemical Methods of Separations, Ars Separatoria 2008 (6-9 Juillet 2008), Torun (Pologne) "*Computer Simulation of Flow Sheets for the Solvent Extraction of Uranium: A New Route to Delay the Effect of the Chemical Degradation of the Organic Phase on Uranium Recovery from Acidic Sulfate Media*".
- O13 G. Cote, A. Chagnes, B. Courtaud, J. Thiry, XXIII International Symposium on Physicochemical Methods of Separations, Ars Separatoria 2008 (6-9 Juillet 2008), Torun (Pologne) "*Troublesome phenomena encountered in hydrometallurgical solvent extraction plants : from the laboratory to the reality of the industrial scale*".
- O14 A. Chagnes, G. Cote, J. Thiry, B. Courtaud, 11th International Mineral Processing Symposium (21-23 Octobre 2008), Belek-Antalya (Turquie), "*Implementation of New Flowsheets in Uranium Solvent Extraction Plants: Enhancement of the Production and the Sturdiness against Extraction Solvent Ageing*".
- O15 A. Chagnes, G. Cote, B. Courtaud, J. Thiry, International Solvent Extraction Conference ISEC 2008 (15-19 Septembre 2008), Tucson (Arizona, USA) "*Study of the Aging of the Organic Phase in the Extraction of Uranium by Alamine 336 Sulphuric Acid Media*".
- O16 A. Chagnes, G. Cote, J. Thiry, B. Courtaud, ALTA 2009 International Uranium Conference, Annual Meeting place for the Global Uranium Ore Processing Industry

- 23-27 (Février 2009), Perth (Australie), "Physicochemical origin of the degradation of the trioctylamine-tridecanol-kerosene solvent for the recovery of uranium: a key for a parade".
- O17 G. Cote, A. Chagnes, J. Thiry, B. Courtaud, ALTA 2009 International Uranium Conference, Annual Meeting place for the Global Uranium Ore Processing Industry (23-27 Février 2009), Perth (Australie), "Computer Simulation of Flow Sheets for the Solvent Extraction of Uranium: A New Route to Delay the Effect of the Chemical Degradation of the Organic Phase on Uranium Recovery from Acidic Sulfate Media".
- O18 A. Chagnes, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, Ars Separatoria 2009, International Symposium on Physicochemical Methods of Separation '14-18 Juin 2009), Kudowa Zdroj (Pologne), "Overview on a Process Implemented in a Niger Plant for the Production of Uranium".
- O19 G. Cote, A. Chagnes, Proceeding of Symposium on Emerging Trends in Separation Science and Technology (SESTEC 2010), Indira Gandhi Centre for Atomic Research (01-04 March 2010), Kalpakkam (Inde), "Potentialities and limits of QSPR and molecular modeling in the design of the extraction solvents used in hydrometallurgy".
- O20 A. Chagnes, G. Cote, B. Courtaud, N. P. Syna, J. Thiry, Uranium 2010, 3rd conference on uranium, 40th Annual Hydrometallurgy Meeting (15-18 Août 2010), Saskatoon, Canada (SK), "Influence of the chemical degradation of trioctylamine dissolved in n-dodecane modified with tridecanol on uranium extraction process in a plant located in Niger".
- O21 A. Chagnes, G. Cote, B. Courtaud, J. Thiry, Meeting of French Geological Society, Uranium : Geology, geophysics, chemistry (29-30 November 2010), Université de Paris XI, Orsay (France), "L'Amont du Cycle Nucléaire : de la Molécule au Procédé".
- O22 A. Chagnes, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, XIX International Solvent Extraction Conference ISEC 2011 (03-07 October, 2011), Santiago du Chili (Chili) "Molecular modelling for designing new extractants in hydrometallurgy".
- O23 C. Pereira-Nabais, J. Światowska, A. Chagnes, François Ozanam, Costel-Sorin Cojocar, Aurélien Gohier, Michel Cassir, Philippe Marcus, Lithium Batteries Discussion 2011 (12-17 Juin 2011), Arcachon (France) « Study of electrode-electrolyte interface in silicon nanowires ».
- O24 D. Beltrami, A. Chagnes, H. Mokhtari, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, Colloque de Recherche de Recherche de la Fédération Gay-Lussac (22-24 Novembre 2011) ECPM, Strasbourg (France), "L'uranium issu des ressources non conventionnelles pour une énergie durable".
- O25 A. Chagnes, D. Beltrami, H. Mokhtari, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, 243th Spring 2012 American Chemical Society Meeting, Fundamentals & Applications in Hydrometallurgy: From the Molecule to the Process (25-29 Mars 2012), San Diego (Californie, USA), "Modelling of the extraction properties of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid by a synergistic mixture of bis-(-2-ethylhexyl)-phosphoric acid and trioctylphosphine oxide".
- O26 G. Cote, A. Chagnes, 243th Spring 2012 American Chemical Society Meeting,

Fundamentals & Applications in Hydrometallurgy: From the Molecule to the Process (25-29 Mars 2012), San Diego (Californie, USA), "*Cruds formation in solvent extraction systems*".

- O27 D. Beltrami, A. Chagnes, H. Mokhtari, B. Courtaud, G. Cote, Atalante 2012 : Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles (2-7 Septembre 2012), Montpellier (France), "*New extractants for the recovery of uranium from wet phosphoric acid*".
- O28 D. Beltrami, A. Chagnes, H. Mokhtari, B. Courtaud, G. Cote, XIII. International Mineral Processing Symposium, IMPS 2012 (10-12 Octobre 2012), Bodrum (Turquie), "*Revisiting the physicochemistry involved in the recovery of uranium (VI) from phosphoric acid by D2EHPA/TOPO*".
- O29 G. Cote, A. Chagnes, XIII. International Mineral Processing Symposium, IMPS 2012 (10-12 Octobre 2012), Bodrum (Turquie), "*Crud formation in solvent extraction systems*".
- O30 A. Chagnes, N. Syna, C. Adamo, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, XIII. International Mineral Processing Symposium, IMPS 2012 (10-12 Octobre 2012), Bodrum (Turquie), 10-12 Octobre 2012, "*Solvent extraction of uranium (VI) from sulfuric acid by tri-n-octylamine: experimental and DFT analysis to assess extraction properties and chemical degradation*".
- O31 D. Beltrami, A. Chagnes, H. Mokhtari, B. Courtaud, G. Cote, ATALANTE 2012 – Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles (2-7 Septembre 2012), Montpellier (France), "*New extractants for the recovery of uranium from wet phosphoric acid*".
- O32 D. Beltrami, A. Chagnes, Hamid Mokhtari, Bruno Courtaud, G. Cote, XIIIe journées nationales de radiochimie et de chimie nucléaire (4-5 Octobre 2012), Laboratoire SUBATECH, Nantes (France), "*Synthèse et caractérisation de nouveaux extractants pour la récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique obtenu par voie humide*".

SEMINAIRES

- O33 A. Chagnes, G. Cote, Société Cominak, Akokan (Niger), "*Processus de vieillissement du solvant d'extraction de l'usine du Niger*" (15 Mars 2008).
- O34 A. Chagnes, G. Cote, Société Somaïr, Arlit (Niger), "*Processus de vieillissement des solvants d'extraction*" (25 Avril 2008).
- O35 A. Chagnes, G. Cote, Département de Chimie, Centre de Recherche en Electrochimie et Electrocatalyse (CREE), Université de Sherbrooke (Québec, Canada), "*Processus de vieillissement des solvants d'extraction dans les usines de production d'uranium*" (6 Août 2008).
- O36 A. Chagnes, G. Cote, Département de Chimie, Université de Bourgogne, (Dijon, France), "*L'Amont du Cycle Nucléaire : de la Molécule au Procédé*" (5 Novembre 2008).
- O37 A. Chagnes, G. Cote, Ecole Polytechniques Fédérale de Lausanne (Lausanne, Suisse), Laboratoire d'électrochimie physique et analytique, "*Challenges in Solvent Extraction Processes – Application to a Process Implemented in a Niger Plant for the Production of Uranium*" (7 Septembre 2009).
- O38 A. Chagnes, Oak Ridge National Laboratory (Oak Ridge, Tennessee, USA)

“ *Challenges in Solvent Extraction Processes – Application to a Process Implemented in a Niger Plant for the Production of Uranium* ” (27 octobre 2010).

- O39 A. Chagnes, Université de Guanajuato (Mexique), Département de Chimie, "*Chemistry for the Energy : The physicochemistry involved in Hydrometallurgy and Li-ion Batteries* " (7 avril 2011).
- O40 A. Chagnes, Université de Guanajuato (Mexique), Département de Chimie, "*Modelling of the extraction properties of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid by a synergistic mixture of bis-(-2-ethylhexyl)-phosphoric acid and trioctylphosphine oxide* " (29 Mars 2011).
- O41 A. Chagnes, D. Beltrami, H. Mokhtari, B. Courtaud, J. Thiry, G. Cote, Université de Guanajuato (Mexique), Département de Chimie, "*Extraction properties of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid by a synergistic mixtures of D2EHPA and TOPO* " (6 Mars 2012).
- O42 G. Cote, A. Chagnes, Université de Guanajuato (Mexique), Département de Chimie, "*Cruds formation in solvent extraction systems* " (6 Mars 2012).
- O43 A. Chagnes, Eramet Research (Trappes, France), "*La chimie au service de l'énergie : hydrométallurgie et stockage d'énergie* » (26 Avril 2012).

PRESENTATIONS PAR AFFICHE

- P1 A. Chagnes, I. Geoffroy, B. Carré, D. Lemordant, P. Willmann, Journées d'électrochimie 1999 (1-4 Juin 1999), Toulouse (France), "*Etude thermodynamique d'un électrolyte pour accumulateur au lithium* " " "
- P2 A. Chagnes, I. Geoffroy, B. Carré, D. Lemordant, P. Willmann, colloque du CEA de Mont (16 Juin 1999), Tours (France), "*Electrolytes à base de lactone utilisables dans les accumulateurs au lithium à basse température* " " "
- P3 A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Willmann, Ecole Supérieure de l'Energie et des Matériaux, colloque sur l'Energie et l'environnement (19 Janvier 2000), Orléans (France), "*Conductivité des milieux électrolytiques, aspects énergétiques* " " "
- P4 A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Willmann, 10th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB) "Lithium 2000" (28 Juin - 2 Juillet 2000), Cosmes (Italie), "*Viscosities, conductivities and activation energies for transport process in liquid electrolytes. The quasi lattice approach* " " "
- P5 C. Mialkowski, A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Willmann, SFC 2000 (18-22 Septembre 2000), Rennes (France), "*Etude thermodynamique et électrochimique des mélanges de gamma-butyrolactone et de diméthyl carbonate en vue d'une utilisation comme électrolyte organique* " " "
- P6 A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Willmann, SFC 2000 (18-22 Septembre 2000), Rennes (France), "*Modélisation des propriétés de transport des électrolytes organiques concentrés destinés à être utilisés dans les générateurs lithium ion* " " "
- P7 C. Mialkowski, A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Willmann, Congrès G. Planté, CNAM (30-31 Octobre 2000), Paris (France), "*Electrolytes à bases de gamma-butyrolactone et de diméthyl carbonate pour accumulateur lithium ion.* " " "
- P8 C. Mialkowski, A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Willmann, Journée scientifique SFC : Aspects modernes des techniques d'analyses élémentaires et

- structurales (21-22 Juin 2001), La Rochelle (France), "*Analyse viscosimétrique et conductimétrique d'électrolytes organiques concentrés*"
- P9 C. Mialkowski, A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, V. Agafonov, P. Willmann, Journée scientifique SFC : Aspects modernes des techniques d'analyses élémentaires et structurales (21-22 Juin 2001), La Rochelle (France), "*Analyse par calorimétrie différentielle à balayage et diffraction des rayons X aux basses températures des mélanges butyrolactone - diméthyl carbonate*"
- P10 A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, Groupe Français d'Etude des Composés d'Intercalation (19-21 Mars 2002), Orléans (France), "*Etude d'un nouvel électrolyte à base de butyrolactone pour accumulateur au lithium*".
- P11 A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Willmann, Journées des Chercheurs du CNES (24-26 Avril 2002), Toulouse (France), "*Modélisation de la conductivité avec la température dans le modèle du pseudo réseau ionique*"
- P12 A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, 11th IMLB on Lithium Batteries (22-28 Juin 2002), Monterrey (Californie, USA), "*Cycling ability of LiBF₄ and LiPF₆ in γ -butyrolactone – ethylene carbonate based electrolytes.*"
- P13 A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, 11th IMLB on Lithium Batteries 22-28 (Juin 2002), Monterrey (Californie, USA), "*Electrolytic characteristics of γ -butyrolactone – ethylene carbonate based electrolytes*"
- P14 A. Chagnes, F. Laplante, F. Kerdouss, P. Proulx, H. Ménard, Electrochemical Society meeting: Material electrochemistry, composition, structure and properties (10-13 Mars 2003), Toronto (Canada), "*Experimental and computational investigation of the electrocatalytic hydrogenation of phenol in an electrochemical cell.*"
- P15 A. Chagnes, A. Tougui, B. Carré, D. Lemordant, Journée Scientifique de la Société Française de Chimie (20 Janvier 2004), Limoges (France), "*Comportement Atypique de la Viscosité des mélanges nitrate d'éthylammonium-Méthanol.*"
- P16 M. Diaw, A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, 12th IMLB Meeting On Lithium Batteries (27 Juin- 2 Juillet 2004), Nara (Japon), "*Mixed Ionic Liquid as Electrolyte for Lithium Batteries.*"
- P17 R. J. Papoular, H. Allouchi, A. Chagnes, A.V. Dzyabchenko, B. Carré, D. Lemordant, V. Agafonov, 19^{ème} Journées des équilibres entre phases (31 March au 1 Avril 2005), Barcelone (Espagne), "*X-ray Powder Diffraction Structure Determination of γ -butyrolactone at 180 K. Phase problem solution from the lattice energy minimization with two independent molecules*".
- P18 A. Chagnes, G. Cote, B. Carré, D. Lemordant, 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (27 Août-1^{er} Septembre 2006), Edimbourg (Ecosse), "*Solvent-Solvent and Ionic Liquid-Solvent Mixtures for Lithium Batteries*".
- P19 F. Rahmani, KE Bal, Y. Bal, A. Chagnes, G. Cote, 1st International Conference on Drug Design and Discovery (4-7 Février 2008), Dubai (Emirats Arabes Unis), "*Preparation Characterization and in-vitro Release of Gentamicin from Hydroxyapatite-Chitosan Biocomposite Bone Cement*".
- P20 Y. Bal, K.E. Bal, A. Chagnes, G. Cote, 11th International Mineral Processing Symposium (21-23 Octobre 2008), Belek-Antalya (Turquie), "*Biosorption Of*

Cu(II) Onto Encapsulated Streptomyces Biomass”.

- P21 A. Chagnes, L. Joubert, V. Lair, M. Cassir, C. Adamo, G. Cote, 11th International Mineral Processing Symposium (21-23 Octobre 2008), Belek-Antalya (Turquie), “*Thermodynamical and Ab-Initio Calculations Of The Solvent Extraction Of Ti(IV)*”
- P22 A. Chagnes, G. Cote, J. Thiry, B. Courtaud, 11th International Mineral Processing Symposium (21-23 Octobre 2008), Belek-Antalya (Turquie), “*Chemical Degradation of Trioctylamine in n-Dodecane modified by Tridecanol in Presence of Chromium(VI)*”.
- P23 A. Prestianni, L. Joubert, C. Adamo, G. Cote, A. Chagnes, Marie-Christine Charbonnel, P. Moisy, Very Heavy Metals 2009 (27 Mai-1^{er} Juin 2009), Canet-Plage (France), “*A combined experimental and density functional theory study of nitrate uranyl(VI) monoamide complexes in gas and liquid phases*”.
- P24 A. Chagnes, G. Cote, P. Willmann, D. Lemordant, LiBD 2009 (20-25 Septembre 2009), Arcachon (France), “*Solvent- Ionic Liquid Mixtures as Electrolyte for Lithium Batteries*”
- P25 T. Belkhir, A. Chagnes, G. Cote, B. Courtaud, J. Thiry, Symposium on Emerging Trends in Separation Science and Technology, SESTEC 2010 (1-4 Mars 2010), Indira Gandhi Centre for Atomic Research, Kalpakkam (Inde), “*The use of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol as additive for delaying the chemical degradation of Alamine® 336-tridecanol-kerosene during the recovery of Uranium from acidic sulfate media*”.
- P26 C. Pereira-Nabaisa, J. Swiatowska, A. Chagnes, F. Ozanam, C.-S. Cojocar, A. Gohier, M. Cassir, P. Marcus, Groupe Français d'Étude des Composés d'Insertion, GFECI 2011 (14-17 Mars 2011), Domaine Cap Sensoria à Seine Port (France) , “*Silicium en couche mince comme modèle pour l'étude de l'interface électrode-électrolyte dans les nanofils de silicium*”.