Etude de la réduction électrochimique d'oxydes d'actinides en milieu sels fondus

Benoît Claux

▶ **To cite this version:**

Benoît Claux. Etude de la réduction électrochimique d'oxydes d'actinides en milieu sels fondus. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI014 . tel-00680359

HAL Id: tel-00680359

https://theses.hal.science/tel-00680359

Submitted on 19 Mar 2012

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Benoît CLAUX

Thèse dirigée par **Jacques FOULETIER** et
codirigée par **Jérôme SERP**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces**
dans **l'École Doctorale Ingéniérie-Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production**

Etude de la réduction électrochimique d'oxydes d'actinides en milieu de sels fondus

Thèse soutenue publiquement le **25 Février 2011**,
devant le jury composé de :

M. Michel CASSIR
Professeur et Directeur d'Unité à l'ENSCP de Paris, Président
M. Pierre CHAMELOT
Professeur à L'Université Paul Sabatier de Toulouse, Rapporteur
M. Jean-Paul GLATZ
Chef de Département à l'ITU de Karlsruhe, Rapporteur
Mme Concepcion Caravaca MORENO
Ingénieur au CIEMAT de Madrid, Membre

Sommaire

Introduction générale 1

1 Bibliographie 5

1.1 La réduction électrochimique dans les chlorures fondus 7

1.1.1 Description et comparaison des procédés FFC et OS 7

1.1.2 Application de l'électro-réduction à d'autres oxydes métalliques 9

1.1.3 Les sels fondus utilisés 10

1.1.4 Cathode et mise en forme de l'oxyde 12

1.1.5 Les matériaux d'anode 13

1.1.6 Existence de composés intermédiaires lors de la réduction 15

1.1.7 Rendement faradique de réduction 17

1.1.8 Influence de paramètres expérimentaux de l'électro-réduction 25

1.2 Simulation des couples AnO_2/An(0) 30

1.3 Conclusions du chapitre 1 34

2 Techniques et dispositifs expérimentaux 38

2.1 Montage expérimental 39

2.1.1 Montage : cellules de travail 39

2.1.2 Céramiques 40

2.1.3 Electrodes 41

2.1.4 Réactifs utilisés 45

2.2 Sels fondus 46

2.2.1 Caractéristiques et choix des sels fondus pour l'électro réduction 46

2.2.2 Préparation des sels 47

2.3 Electrochimie : techniques et théorie 51

2.3.1 Potentiel de référence 51

2.3.2 Voltampérométrie cyclique et potentiels d'équilibre 53

2.3.3 Voltampérométrie à vagues carrées 55

2.3.4 Electrolyse à courant ou potentiel imposé - Loi de Faraday 57

2.4 Méthodes d'analyse 58

2.4.1 Diffraction des rayons X 58

2.4.2 Microscopie électronique à balayage et microsonde dispersive 59

2.4.3 Analyse par spectroscopie photoélectronique X 59

2.4.4 Dosage par torche plasma (ICP) couplée à un spectromètre à émission atomique (AES) ou à un spectromètre de masse (MS) 59

2.4.5 Titrage des ions oxyde 60

2.4.6 Evaluation du taux de réduction 68

3 Comportement électrochimique d'espèces du cérium dans $CaCl_2$-KCl 77

3.1 Bibliographie sur le comportement du cérium en chlorures fondus et l'observation du mécanisme de réduction d'oxydes (TiO_2, SiO_2) par électrochimie analytique 78

3.1.1 Etudes des espèces de cérium en chlorures fondus 78

3.1.2 Etudes sur le mécanisme de réduction d'un oxyde métallique en chlorures fondus 82

3.2 Influence de la concentration en O^{2-} sur le signal d'une électrode en W, Mo ou Ta 83

3.2.1 Comportement du tantale dans $CaCl_2$-KCl 84

3.2.2 Comportement du molybdène dans $CaCl_2$-KCl 85

3.2.3 Comportement du tungstène dans $CaCl_2$-KCl 86

3.2.4 Choix du matériau pour l'électrode de travail en électrochimie analytique 87

3.3 Etude électrochimique du cérium (III et 0) dans $CaCl_2$-KCl 87

3.3.1 Sur un fil de cérium métallique 87

3.3.2 Par ajouts dosés de $CeCl_3$: observation du couple $Ce^{3+}/Ce(0)$ 88

3.3.3 Ajouts dosés d'ions O^{2-} dans un sel $CaCl_2$-KCl-$CeCl_3$ pour l'attribution du second signal 93

3.4 Etude électrochimique du mécanisme de réduction de CeO_2 dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl 98

3.4.1 Contact direct entre l'électrode de W et la poudre de CeO_2 98

3.4.2 Lingot de cérium métallique oxydé 99

3.4.3 Pastille de CeO_2 frittée 101

3.4.4 Dépôts de cérine sur des fils métalliques 105

3.5 Conclusions du chapitre 3 108

4 Etude de la réduction électrolytique d'un simulant d'oxydes d'actinides dans des sels à base de $CaCl_2$ 111

4.1 Montage choisi pour l'étude de l'électro-réduction de CeO_2 112

4.2 Produits obtenus après électro-réduction de CeO_2 dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl 113

4.3 Essais d'électro-réduction de CeO_2 117

4.3.1 Courbes de potentiels et de concentration en CaO pendant une électro-réduction 117

4.3.2 Nature de l'anode et dissolution des gaz anodiques 120

4.3.3 Influence du solvant 127

4.3.4 Réactions secondaires 135

4.3.5 Densité de courant cathodique 139

4.3.6 Augmentation de la quantité en ions oxyde du bain 141

4.3.7 Variation du taux de réduction avec la quantité de courant 144

4.4 Conclusions du chapitre 4 146

5 Discussion sur l'électro-réduction de CeO_2 à l'échelle de centaines de grammes .. 151

5.1 Montages proposés pour la réduction de centaines de grammes de CeO_2 152

5.1.1 Limites connues du montage 152

5.1.2 Schémas des deux montages proposés 152

5.2 Fonctionnement de l'anode 154

5.2.1 Transport des ions oxyde à l'anode 154

5.2.2 Densité de courant limite à l'anode 156

5.2.3 Concentration en O^{2-} : mesure et ajouts éventuels 158

5.3 Fonctionnement de l'électro-réduction 159

5.3.1 Paramètres expérimentaux 159

5.3.2 Réduction finale du CeO_2 résiduel 161

5.4 Déroulement de l'électrolyse-Estimation des résultats 162

5.4.1 Résultats estimés 162

5.4.2 Bilan matière 164

5.4.3 Avantages et inconvénients de chaque montage 165

5.5 Problèmes et améliorations possibles 166

5.5.1 Corrosion de la cellule de travail *166*

5.5.2 Variation de la concentration en CaO *168*

5.5.3 Agitateur *170*

5.5.4 Anode secondaire *171*

5.6 Conclusions du chapitre 5 173

Conclusion générale 175

Annexe : Préparation d'électrodes spécifiques pour l'étude électrochimique de la cérine i

I Préparation des pastilles d'oxyde de cérium par pressage et frittage i

I.A Etapes de la fabrication d'une pastille ..... *i*

I.B Protocole expérimental de fabrication et caractéristiques des pastilles de CeO_2 ..... *iv*

II Préparation des dépôts de cérine par CVD et voie sol-gel vii

II.A Utilisation de la CVD (Chemical Vapor Deposition) ..... *vii*

II.B Réalisation par dip-coating ..... *ix*

II.C Analyse des dépôts de cérine ..... *x*

Introduction générale

Dans l'industrie métallurgique, un certain nombre de métaux réactifs sont produits par réduction chimique de leur(s) oxyde(s) ou de leur(s) chlorure(s) en sels fondus. En effet, ces réactions ne sont pas possibles en utilisant l'eau comme solvant et aux températures ordinaires. Les sels fondus sont des solvants disposant de propriétés spécifiques, notamment leur point de fusion généralement élevé et leur large fenêtre électrochimique. A titre d'exemple, le procédé Kroll consiste à réduire TiO_2 en Ti par une chloration suivie d'une réduction chimique à l'aide de magnésium métallique [1] selon l'ensemble de réactions suivant :

$$TiO_2 \xrightarrow{Cl_2} TiCl_4 \xrightarrow{Mg,1000K} Ti + 2MgCl_2 \xrightarrow{distillation,1200K} Ti \qquad (1)$$

Une autre solution peut être envisagée : l'électrolyse de l'oxyde. Elle a été utilisée avec succès pour produire de nombreux métaux à partir de leurs oxydes (Ti [2, 3], Ta [4, 5], Nb [4, 6], Cr [7],Si [8], U à l'échelle de 20 kg [9], U-Pu [10, 11], …) dans différents sels (LiCl [5, 6, 9-11], $CaCl_2$ [2] ou binaires à base $CaCl_2$ ou LiCl [7, 12]). L'oxyde est réduit à la cathode pendant que les ions O^{2-} sont oxydés à l'anode, en O_2 sur anode inerte ou en CO_2/CO sur graphite. Deux mécanismes de réaction à la cathode ont été proposés par les différents auteurs selon le métal d'étude (M):

- une réduction directe [2]:

$$MO_2 + 4e^- \rightarrow M^0 + 2O^{2-} \qquad (2)$$

- une réduction indirecte (production du réducteur *in-situ*) [3, 13]:

$$\begin{cases} Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca^0 \\ MO_2 + 2Ca \xrightarrow{CaCl_2} M + 2CaO \end{cases} \qquad (3)$$

Les ions oxyde sont transformés en fonction du matériau d'anode en :

- O_2 pour les matériaux dits « inertes » (métaux nobles, SnO_2, …) :

$$2O^{2-} \rightarrow O_{2(g)} + 4e^- \qquad (4)$$

- CO/CO_2 sur graphite ou carbone vitreux (anode consommable) :

$$\begin{cases} 2O^{2-} \xrightarrow{C} CO_{2_{(g)}} + 4e^- \\ O^{2-} \xrightarrow{C} CO_{(g)} + 2e^- \end{cases} \quad (5)$$

Cette technique permettrait dans l'absolu de pouvoir réutiliser le sel pour plusieurs électrolyses et donc de limiter la quantité de déchets liés au procédé. Cette technique présente donc un vif intérêt vis-à-vis des déchets salins dans l'industrie nucléaire. Au cours du traitement du combustible irradié par la voie pyrochimique, l'oxyde mixte doit être transformé en métal afin de pouvoir subir une étape de séparation des actinides mineurs : l'électroraffinage. En effet, les oxydes sont peu ou pas solubles dans les chlorures fondus utilisés pour électroraffiner le combustible. Dans le cadre de cette étude, il a été tenté d'adapter un tel procédé à la conversion de l'oxyde de cérium en cérium métal où le cérium joue le rôle de simulant des actinides. Ce mémoire sur le sujet se répartit en cinq chapitres.

Dans un premier chapitre, une bibliographie présente les procédés de réduction électrochimique d'oxydes en sels fondus. Seul le procédé Hall-Héroult, réalisé en fluorures fondus, est utilisé industriellement. Peu matures en chlorures fondus, ces procédés présentent de nombreux intérêts, applicables dans le cadre de la conversion d'oxydes d'actinides en métal.

Dans cette partie, le choix d'un simulant des actinides est réalisé afin d'effectuer les expériences en milieu non radioactif. Ce choix est expliquée à l'aide des propriétés physico-chimiques de certains actinides ainsi que de divers métaux de transition et du cérium.

Une seconde partie est consacrée aux dispositifs expérimentaux classés en quatre catégories :

- le montage expérimental d'études des sels fondus,
- les caractéristiques des sels fondus utilisés ainsi que leur préparation,
- les méthodes électrochimiques utilisées pour observer les réactions, réaliser des réactions (électrolyses) ou suivre des concentrations par capteur,
- les méthodes d'analyses utilisées pour déterminer la nature et la quantité des produits de réactions.

Le troisième chapitre présente une étude bibliographique sur l'étude du mécanisme de réduction de certains oxydes métalliques, essentiellement TiO_2, ainsi que diverses études électrochimiques sur les espèces du cérium en chlorures fondus. Ce chapitre présente les

résultats obtenus sur l'oxydation du cérium métallique dans $CaCl_2$-KCl et lors de l'étude du mécanisme de réduction de l'oxyde de cérium (IV) dans $CaCl_2$-KCl et $CaCl_2$. Ceux-ci sont comparés avec la littérature.

Le quatrième chapitre est consacré aux essais de réduction effectués sur CeO_2 dans les sels $CaCl_2$-KCl et $CaCl_2$. Ces essais ont pour but de vérifier la possibilité de produire du cérium métal par l'électrolyse de CeO_2 dans ces sels. Ils permettent aussi de comprendre l'influence de différents paramètres (comme le placement des électrodes, la concentration en O^{2-}, les densités de courant,…) sur le taux de réduction de l'oxyde de cérium en cérium métallique.

Enfin, le dernier chapitre est une discussion sur la possibilité de réaliser des électrolyses visant à réduire plusieurs centaines de grammes de CeO_2. Ce changement d'échelle permet d'envisager l'application du procédé en conditions réelles de production de métal. Différents dispositifs de cellules sont proposés d'après les résultats obtenus au chapitre précédent et sont comparés. Les résultats attendus et les problèmes envisagés sont exposés.

[1] W.J. Kroll, Transactions of American Electrochemical Society, 78 (1940) 35-47.

[2] G.Z. Chen, D.J. Fray, T.W. Farthing, Nature, 407 (2000) 361-364.

[3] K. Ono, R.O. Suzuki, Journal of the Minerals Metals and Materials Society, 54 (2002) 59-61.

[4] M. Baba, Y. Ono, R.O. Suzuki, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (2005) 466-470.

[5] S.M. Jeong, J.-Y. Jung, C.S. Seo, S.-W. Park, Journal of Alloys and Compounds, 440 (2007) 210-215.

[6] S.M. Jeong, H.Y. Yoo, J.-M. Hur, C.S. Seo, Journal of Alloys and Compounds, 452 (2008) 27-31.

[7] E. Gordo, G.Z. Chen, D.J. Fray, Electrochimica Acta, 49 (2004) 2195-2208.

[8] K. Yasuda, T. Nohira, K. Takahashi, R. Hagiwara, Y.H. Ogata, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2005) D232-D237.

[9] S.M. Jeong, S.-B. Park, S.-S. Hong, C.S. Seo, S.-W. Park, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 268 (2006) 349-356.

[10] M. Iizuka, Y. Sakamura, T. Inoue, Journal of Nuclear Materials, 359 (2006) 102-113.

[11] M. Kurata, I. Tadashi, J. Serp, M. Ougier, J.-P. Glatz, Journal of Nuclear Materials, 328 (2004) 97-102.

[12] K. Yasuda, T. Nohira, Y.H. Ogata, Y. Ito, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2005) D208-D212.

[13] R.O. Suzuki, K. Teranuma, K. Ono, Metallurgical and Materials Transactions B : Processing Metallurgy and Materials Processing Science, 34B (2003) 287-295.

1 Bibliographie

Les éléments du groupe des métaux de transition sont obtenus par extraction du minerai où ils sont présents en majorité sous forme d'oxyde. La préparation du métal pur à partir de l'oxyde une fois purifié est généralement effectuée par réduction à l'aide d'un réducteur chimique comme le calcium [1] ou le magnésium [2]. D'autres métaux sont produits par électrolyse du chlorure fondu notamment les alcalins et alcalino-terreux (Na(0) par électrolyse de NaCl-$CaCl_2$ [3] ou NaCl-$BaCl_2$-$CaCl_2$ ou Li(0) à partir de LiCl-KCl [4]), ou encore par électrolyse de l'oxyde dissous dans un bain de fluorures fondus (procédé Hall-Héroult : production de Al(0) à partir de Al_2O_3 dissous dans un bain de cryolithe [5]).

La réduction électrochimique (ou électro-réduction) d'un oxyde en chlorures fondus diffère notablement de la production d'aluminium par le procédé Hall-Héroult, réalisé en fluorures fondus, car les oxydes sont plus faiblement solubles dans les chlorures fondus, voire insolubles [6]. Cette remarque n'est pas valable pour les oxydes d'alcalins ou alcalino-terreux [7] et notamment celui correspondant au solvant (par ex. : CaO est soluble dans $CaCl_2$ [8] mais pas CeO_2 [9]). Cette technique consiste à réduire un oxyde métallique, solide, à la cathode ; les ions oxyde produits se dissolvent et migrent à l'anode où ils sont oxydés (en O_2 sur anode inerte ou CO/CO_2 sur graphite).

Le procédé de réduction électrochimique d'oxydes en milieu de chlorures fondus est réalisé essentiellement à l'échelle du laboratoire (échelle usuelle : quelques grammes ; échelle maximale : quelques kilogrammes [10]). Ce procédé peut être décrit selon deux mécanismes de réduction : FFC (Fray, Farthing and Chen [11]) et OS (Ono et Suzuki [12]). Utilisés essentiellement pour la réduction de l'oxyde de titane, ils représentent une source d'information importante, tout comme les essais menés sur d'autres oxydes, tels que SiO_2 [13], Ta_2O_5 [14] ou encore UO_2 [15]. Les résultats obtenus par ces études sont présentés dans ce chapitre, notamment l'influence de différents paramètres (charge totale, concentration en ions oxyde, etc.) ainsi que les rendements faradiques obtenus.

Ce travail de thèse a pour but d'étudier la faisabilité de la réduction des oxydes d'actinides par électrolyse dans un chlorure fondu. Pour cela, les études sont réalisées sur des simulants non radioactifs. Différents couples oxyde/métal sont donc proposés comme

simulants des oxydes d'actinides (AnO_2) et de leurs métaux (An(0)). Leurs propriétés (points de fusion, nombres d'oxydation, etc.) sont présentées et permettent de choisir un élément qui sera utilisé comme simulant des actinides pour cette étude.

1.1 La réduction électrochimique dans les chlorures fondus

Les travaux de Hirota et al. consistent à réduire la concentration en oxygène de 2000-10000 ppm à 10-300 ppm dans un métal (Gd, Tb, Er, Dy et Y) en polarisant cathodiquement une tige de ce métal dans $CaCl_2$ à 915°C [16]. Une anode en graphite permet la réaction d'oxydation des ions chlorure en chlore, gazeux.

A la suite de ces travaux sur la « désoxygénation » de métaux, de nombreuses études ont été menées sur la réduction d'un oxyde en métal, par électrolyse en milieu chlorure fondu. Deux mécanismes différents ont été proposés concernant la réduction électrolytique de TiO_2 dans $CaCl_2$ à 850°C : le procédé Fray, Farthing et Chen (FFC) [11] et le procédé Ono et Suzuki (OS) [12]. Ces travaux ont initié la recherche sur la réduction électrochimique d'oxydes en chlorures fondus. Leurs résultats sont présentés et les mécanismes proposés comparés.

D'autres travaux traitent de la réduction d'oxydes en leurs métaux, notamment SiO_2 [17], ZrO_2 [18], UO_2 [10, 15, 19], Nb_2O_5 [20] et Ta_2O_5 [14, 21]. Certains travaux portent aussi sur la réaction d'un mélange d'oxydes afin de former des alliages, notamment Ti-W [22], Ce-Ni [23] et U-Pu [24, 25].

Enfin, ces différentes études permettent de définir les paramètres expérimentaux utilisés dans cette étude, notamment :

- la nature du sel,
- la géométrie et la nature du montage cathodique,
- la nature de l'anode,
- ainsi que d'autres paramètres comme la concentration initiale en ions O^{2-}, la quantité de courant utilisée, etc.

1.1.1 Description et comparaison des procédés FFC et OS

Deux brevets sur la production de titane à partir de TiO_2 ont initié la recherche sur ce procédé : le procédé FFC Cambridge [11] et le procédé OS [12, 26].

Ces deux équipes ont proposé des montages voisins où TiO_2 est réduit à la cathode et où l'anode en graphite permet l'oxydation des ions oxyde en $CO_{(g)}$ et $CO_{2(g)}$ dans $CaCl_2$-CaO (1 %mol) fondu à 850°C par électrolyse à potentiel imposé (cf. Figure 1-1) :

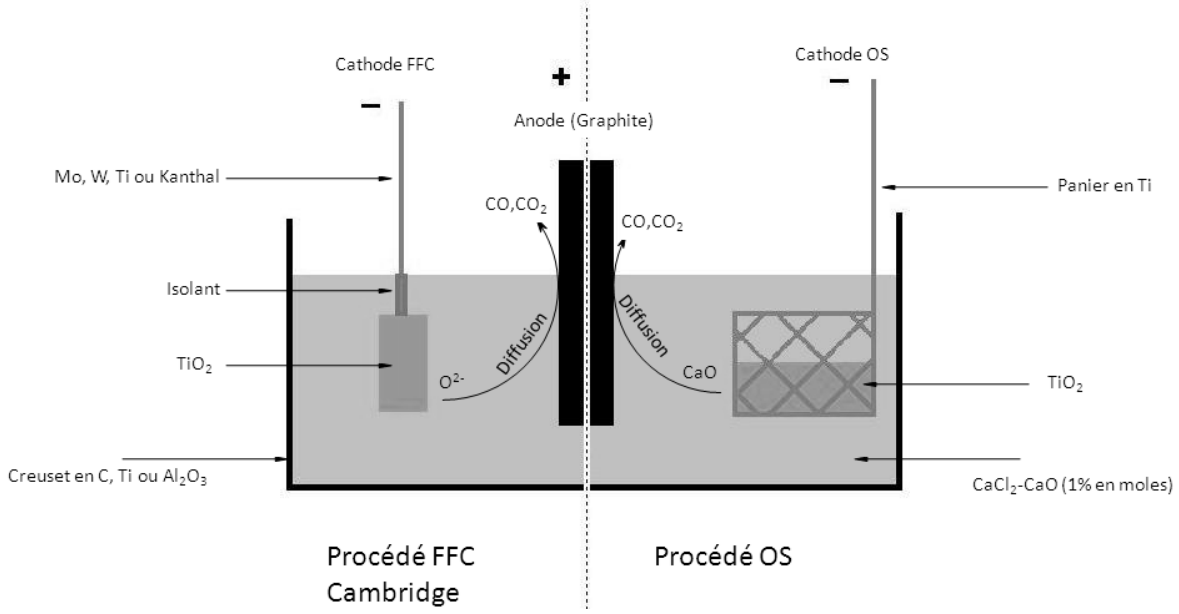

Figure 1-1 : Schéma comparatif des deux principales méthodes de réduction d'un oxyde métallique en métal pur [27]

Le graphite est un matériau peu cher et qui facilite la libération de l'oxygène sous forme de gaz en limitant la surtension à appliquer [28].

La seule différence entre les montages concerne la mise en forme de la cathode. Fray et al. utilisent une simple amenée de courant sous la forme d'une tige permettant de tenir une pastille de TiO_2. Ono et al., quant à eux, disposent d'un panier en fil de titane contenant la poudre de TiO_2. Cette différence de montage cathodique a un impact important sur les contacts « amenée de courant/oxyde » et « amenée de courant/sel fondu ». Cette différence explique vraisemblablement la différence d'interprétation du mécanisme à l'origine de la réduction de l'oxyde de titane [29].

En effet, dans le procédé FFC, les auteurs proposent un mécanisme de réduction directe (cf. réaction (1-1)) favorisé par la création de points triples « sel/oxyde/amenée de courant ». En effet, lorsque TiO_2 est partiellement réduit, des phases de Magnelli se forment et TiO_{2-x} devient un meilleur conducteur électronique que TiO_2 [11].

$$TiO_x + 2ne^- \longrightarrow TiO_{x-n} + nO^{2-} \qquad (1\text{-}1)$$

Dans le procédé OS, le mécanisme suggéré est une réduction indirecte où du calcium métal est produit à la cathode par réduction du solvant. Ce calcium réagit ensuite avec l'oxyde de titane pour former Ti(0) selon la réaction (1-2). En effet, le contact « amenée de courant/sel fondu » est prépondérant dans le procédé OS, l'amenée de courant est donc essentiellement en

contact avec le sel. Le potentiel est suffisant pour réduire Ca^{2+}, ce explique ce mécanisme avec Ca(0) comme intermédiaire.

$$\begin{aligned} nCa^{2+} + 2ne^{-} &\longrightarrow nCa(0) \\ nCa(0) + TiO_x &\longrightarrow TiO_{x-n} + nCa^{2+} + nO^{2-} \end{aligned} \qquad (1\text{-}2)$$

Les deux variantes du procédé permettent d'obtenir du titane métal. Il est intéressant de noter que les concentrations en oxygène dans le métal produit par le procédé OS sont de l'ordre de 1000-2000 ppm avec un rendement faradique maximal de 25 % [12, 30, 31]. Cependant, ce procédé pourrait permettre, sur la base de calculs thermodynamiques, de diminuer la concentration de l'oxygène dans le titane métal jusqu'à 200 ppm [11] ou 300 ppm [12].

1.1.2 Application de l'électro-réduction à d'autres oxydes métalliques

En dehors de l'uranium et du zirconium, les métaux, déjà réduits pas ce procédé, possèdent tous des potentiels de réduction éloignés de celui du calcium d'au moins 0,6 V (cf. Tableau 1-1).

Oxyde	CaO	PuO_2	UO_2	U_3O_8	CeO_2	ZrO_2
Δ_fG^0 (kJ/mol de métal)	-487,7	-835,1	-883,6	-935,1	-848,8	-879,4
E^0 (V vs O_2/O^{2-})	-2,53	-2,16	-2,29	-1,82	-2,2	-2,28
Oxyde	TiO_2	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Cr_2O_3	V_2O_3	SiO_2
Δ_fG^0 (kJ/mol de métal)	-733,9	-768,8	-697,3	-415,2	-458,7	-702
E^0 (V vs O_2/O^{2-})	-1,9	-1,59	-1,44	-1,43	-1,58	-1,82

Tableau 1-1 : Enthalpies libres standard de formation et potentiels standard à 890°C de différents oxydes réduits par électro-réduction dans la littérature [32]

Des éléments difficilement réductibles, seuls U [15, 19] et Zr [18] ont été étudiés. Les seules études mentionnant la réduction de PuO_2 [24 , 25, 33] ou de CeO_2 par exemple [23] utilisent l'oxyde dans des mélanges avec d'autres oxydes (UO_2-PuO_2, NiO-CeO_2), et dans des proportions faibles, au maximum 10 %mol pour PuO_2 et 20 %mol pour CeO_2. Aucune étude n'a été réalisée sur la réduction électrolytique de ces éléments seuls. En effet, une différence notable apparaît dans l'utilisation d'un mélange d'oxydes. Les auteurs s'accordent sur le fait

que l'oxyde le plus facilement réductible est réduit en premier. La conductivité augmente alors par la présence de métal, ce qui augmente la surface de l'électrode et diminue la chute ohmique présente au début de l'électrolyse à cause de la faible conductivité électrique de l'oxyde. Un autre effet apparaît en présence de métal (U ou Ni) : la dépolarisation, c'est-à-dire que l'oxyde n'est pas réduit en métal mais sous la forme d'un composé défini Pu-U ou Ce-Ni. Dans l'équation de Nernst (cf. équation (1-3)), le terme logarithmique est négatif quand l'activité de Ce est inférieure à 1. Le potentiel de la réduction de CeO_2 en Ce-Ni est inférieur à celui de la réduction de CeO_2 en Ce métal car dans le composé défini, l'activité de Ce est inférieure à son activité dans le métal pur, qui vaut 1.

$$E_{CeO_2/Ce} = E^0_{CeO_2/Ce} + \frac{RT}{4F}\ln\left(\frac{a_{CeO_2}}{a_{Ce}}\right) \quad (1\text{-}3)$$

Avec E : potentiel d'équilibre (en V)

E^0 : potentiel standard à une température T (en V)

a_i : activité de l'espèce i

Concernant la réduction de UO_2-PuO_2, Iizuka et al. n'observent jamais de plutonium métallique mais uniquement de l'uranium et un composé défini U-Pu [25].

De la même façon, Barnes et al. expliquent que, lors de l'électro-réduction de UO_2 contenant des oxydes de terres rares (Nd, Sm, Y) dans LiCl-Li_2O à 650°C, la formation d'une solution solide avec l'uranium facilite la réduction des oxydes de terres rares [34].

Zhao et al. comparent la réduction d'une pastille de CeO_2 pur et d'une pastille de NiO-CeO_2 (20 %mol CeO_2) dans l'équimolaire $CaCl_2$-NaCl à 820°C à une tension d'électrolyse égale ou inférieure à 3,2 V. Avec de l'oxyde de cérium pur, ils n'observent pas de cérium métal. A l'aide d'une même quantité de courant, à une tension d'électrolyse de 3,1 V, ils réduisent une pastille d'un mélange NiO-CeO_2 jusqu'à obtenir $CeNi_5$. Ceci met donc bien en évidence le phénomène de dépolarisation pour la réduction d'oxydes en métaux très électronégatifs. De plus, cette étude laisse à supposer que la réduction directe, par échange d'électrons, de CeO_2 en milieu chlorure fondu n'est pas possible et qu'il faut réaliser une électrolyse indirecte (comme Ono et al.).

1.1.3 Les sels fondus utilisés

Le sel utilisé pour l'électro-réduction est essentiellement $CaCl_2$ pur [11, 12] mais aussi sous forme de binaires [35] ou de ternaires [36] avec KCl, NaCl, etc. Néanmoins, certaines

études ont été effectuées dans LiCl (pur ou binaires) notamment pour la réduction de UO_2 [14, 25]. L'utilisation de binaires (ou ternaires) engendre deux types de modifications :

- le point de fusion est abaissé [37] et donc la consommation d'énergie pour le maintien de la température de travail est plus faible mais les cinétiques des réactions sont plus lentes,
- la solubilité de certains éléments (oxydes, métaux) peut varier de façon importante (par exemple, CaO dans $CaCl_2$ et ses différents binaires : cf. Figure 1-2).

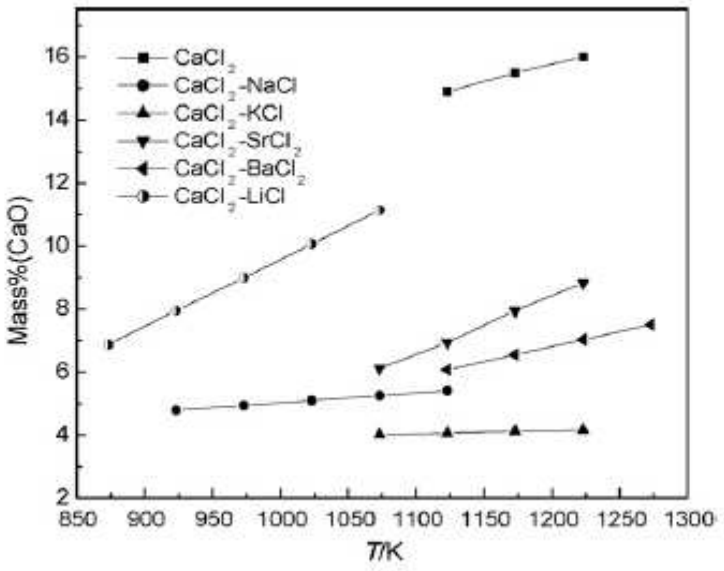

Figure 1-2 : Solubilité de CaO dans différents binaires à base de $CaCl_2$ et dans $CaCl_2$ pur [38]

Certains auteurs ont donc comparé les deux solvants de base de l'électro-réduction que sont $CaCl_2$ et LiCl [19, 25]. Tout d'abord, LiCl possède un point de fusion plus bas que $CaCl_2$, 605°C contre 772°C [39].

Dans le cadre de la réduction de UO_2-PuO_2, Iizuka et al. observent la concentration en U, Pu et Am dans des bains de LiCl ou de $CaCl_2$ ayant servi à la réduction de plusieurs pastilles de MOX [25]. Dans LiCl contenant 0,1 à 0,5 %mass Li_2O, la concentration en U varie peu, autour de 1 à 2 ppm, la limite de solubilité en U métal dans le sel semble donc atteinte dès la première expérience. Les concentrations des autres éléments varient entre 0,1 et 0,4 ppm pour Am et de 1 à 4 ppm pour Pu. Les auteurs utilisent le même bain pour réaliser 7 électrolyses ; dans $CaCl_2$ contenant 0,2 à 1 %mass CaO, les concentrations en U, Pu et Am varient peu avec le nombre d'expériences. La concentration moyenne est 2 ppm pour U, 15 ppm pour Pu et 0,5 ppm pour Am. LiCl semble donc dissoudre moins de métal (notamment Pu) que $CaCl_2$.

Sakamura et al. étudient la réduction de UO_2 dans $CaCl_2$ et LiCl. Ils préconisent l'utilisation de LiCl pour l'électro-réduction de UO_2 car ils observent lors de la réduction, la formation d'une couche cohérente d'uranium métal à la surface de la pastille [19, 40]. La forte température de travail demandée par $CaCl_2$ (820°C) engendre un changement de phase de l'uranium métal vers une phase moins dense. Ceci conduit à une diminution de la porosité de la pastille et empêche d'extraire l'oxygène de l'intérieur et donc la réduction de progresser.

D'autres auteurs ont montré que l'utilisation d'un mélange binaire à base de $CaCl_2$, bénéficiant d'un point de fusion plus faible que le sel pur, permettait aussi d'obtenir le métal avec des rendements similaires à ceux obtenus dans $CaCl_2$ pur (Si [36], Cr [35]) malgré les cinétiques réduites. Néanmoins, selon Sakamura et al. [40], la plus faible solubilité des ions O^{2-} dans LiCl-KCl par rapport à LiCl pur, est responsable de la réduction uniquement en surface de UO_2.

L'utilisation de $CaCl_2$, de LiCl ou d'un binaire peut donc permettre de changer la température de travail et les propriétés chimiques (réactivité, solubilité, etc.) mais ces changements de propriétés peuvent s'accompagner d'effets indésirables (diminution de la solubilité de O^{2-}, diminution de cinétiques de réaction, changement d'état, etc.). L'influence de la solubilité de O^{2-} et de sa concentration est discutée ultérieurement (cf. §1.1.7.4).

1.1.4 Cathode et mise en forme de l'oxyde

Lors de l'électro-réduction, les différents auteurs utilisent essentiellement l'oxyde à réduire sous la forme de pastilles de densité comprise entre 40 et 98 % de la densité théorique (par ex. : 40 à 60 % pour TiO_2 [11], 55 à 60 % pour Ta_2O_5 [21], 65 à 70 % pour TiO_2 [41], 83 à 98 % pour UO_2 [19]) . Certains auteurs utilisent l'oxyde sous forme de poudre [14, 20, 35, 42]. Néanmoins aucune étude n'a comparé l'influence de la mise en forme (poudre ou pastille) sur les rendements et la teneur en oxygène d'un métal obtenu lors d'électro-réductions identiques. Du point de vue procédé, la mise en forme d'une poudre d'oxyde en pastille ajoute des étapes.

De plus, les matériaux servant d'amenée de courant diffèrent. Parmi eux, le molybdène [13, 35] et le tantale [25, 33] sont utilisés car ils ne forment pas de composé défini avec le métal recherché. D'autres auteurs utilisent des amenées de courant fabriquées dans le même métal qu'ils cherchent à produire, notamment pour le titane [12, 28]. Un dernier type d'amenée de courant est aussi utilisé. Il s'agit d'aciers résistant à l'oxydation [15, 35]. Ce dernier type est peu recommandé car il risque de former des composés définis. En effet, les

éléments d'un acier inoxydable tels que Fe, Cr ou Ni sont très enclins à former des composés définis avec de très nombreux matériaux, tels que le plutonium ou le cérium métalliques [43].

1.1.5 Les matériaux d'anode

Différents matériaux sont utilisés comme anode et sont classés en deux types :

- ceux produisant CO_2 et CO (anodes consommables),
- ceux produisant O_2 (anodes inertes).

Le premier type comprend le graphite et le carbone vitreux. Ces matériaux permettent de dépolariser l'oxydation de O^{2-} en formant CO et CO_2. Le graphite, moins cher et plus aisément usinable que le carbone vitreux, est le plus utilisé [11, 13]. La plupart des auteurs n'indiquent aucun problème particulier lors de l'usage du graphite. D'autres, en revanche, font état d'une forte présence de graphite à la cathode ainsi que de la formation de carbures [12, 18, 44]. La présence de graphite est attribuée à l'existence d'un cycle dit « carbonate », dont le schéma de principe est illustré sur la Figure 1-3. Ce graphite peut conduire, à la cathode et selon le métal, à la formation de carbures. Il ne serait donc pas possible de produire un métal de bonne qualité dans ces conditions. De plus, ce cycle est consommateur en électrons, il peut donc réduire les rendements faradiques.

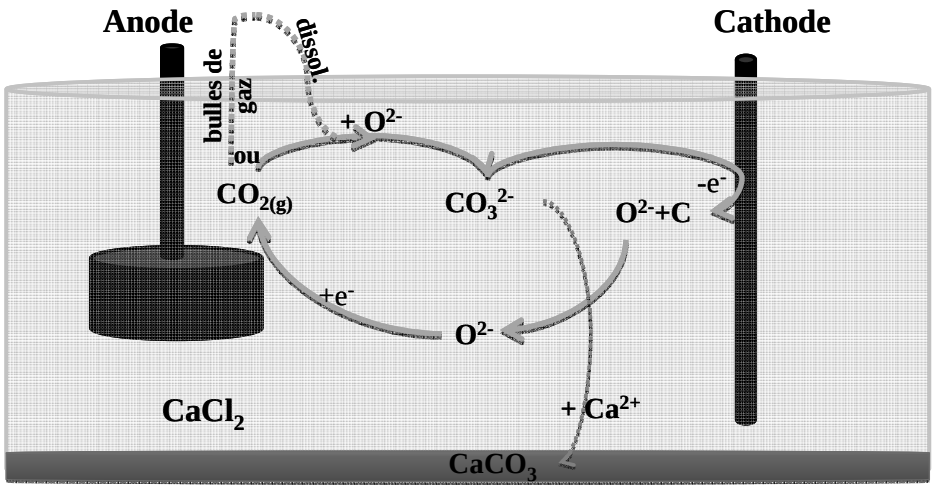

Figure 1-3 : Schéma du cycle carbonate lors de l'électro-réduction [12, 18, 44]

Concernant les électrodes inertes, il existe différents matériaux :

- les métaux et alliages,
- les céramiques,

- les cermets, constitués d'une phase céramique (cer) et d'une phase métallique (met).

Les métaux ont une forte conductivité électrique et une bonne résistance aux chocs thermiques. Cependant, hormis les métaux nobles comme le platine ou l'or, la plupart des métaux et alliages subissent une corrosion importante due à la présence d'oxygène à haute température. Ce phénomène donne lieu à des couches d'oxydes isolantes en surface, volatiles ou solubles dans le bain de sel fondu dans le cas de l'électrolyse de l'aluminium [45]. La couche d'oxyde se dégrade et laisse la couche de métal sous-jacente subir, elle aussi, une oxydation. Lorsque des inconels sont utilisés (alliages à base Cu-Ni), une couche d'oxydes CuO/Cu_2O se forme en surface. Cette couche stable en chlorures fondus rend l'utilisation d'inconel intéressante.

Les céramiques sont déjà oxydées et donc résistantes à l'oxydation mais présentent une conductivité souvent faible et sont sensibles aux chocs thermiques [46]. L'oxyde d'étain est, entre autres, cité comme étant un des rares matériaux à pouvoir être utilisé car il peut être aisément dopé pour augmenter sa conductivité électrique [45]. D'autres céramiques plus complexes ont été étudiées en remplacement du graphite dans le procédé Hall-Héroult de production d'aluminium en milieu fluorure fondu : les ferrites de nickel ou cobalt [45]. Elles sont très peu solubles dans la cryolithe à 1000°C et présentent une conductivité électrique proche du graphite (seulement à 1000°C). Par contre, elles gardent, comme toutes les céramiques, une faible tenue mécanique aux chocs thermiques et leur solubilité en chlorure fondu n'est pas connue.

Les cermets permettent de combiner les avantages des céramiques (résistance à l'oxydation) et des métaux (conductivité électrique). Ils comprennent une phase métallique sur laquelle est frittée une phase céramique. Malgré tout, la pollution du métal produit reste forte dans le cas de l'aluminium par le procédé Hall-Héroult pour lequel ces recherches sont les plus avancées.

Seuls le platine [14, 20, 25, 33, 47, 48], l'or [48], l'oxyde d'étain [21] et le diamant dopé bore [49] ont été utilisés comme anode inerte, pour l'oxydation de O^{2-} en $O_{2(g)}$, en chlorures fondus.

Le problème du platine et de l'or sont leur prix élevé. De plus, dans $LiCl\text{-}Li_2O$ à 650°C, Jeong et al. [50] ainsi que Iizuka et al. [25] observent la formation de $LiPtO_3$. Selon les auteurs, ce composé conduit au délitement progressif de l'anode. Jeong et al. précisent que

l'oxydation du platine en ions Pt^{2+} existe aussi ; elle est en concurrence avec la formation de $LiPtO_3$. Les ions Pt(II) peuvent diffuser à la cathode et s'y réduire, voire former des composés définis avec le métal formé.

Concernant l'oxyde d'étain, Barnett et al. précisent qu'il permet d'obtenir des taux de réduction de Ta_2O_5 en Ta(0) identiques voire meilleurs qu'avec une anode en graphite [21], c'est-à-dire :

- faible taux d'impureté (carbure Ta_2C avec le graphite, composé défini Ta_3Sn_2 à base d'étain avec l'oxyde d'étain),
- rendement faradique plus élevé avec l'oxyde d'étain (40 % contre 24 % avec le graphite), amélioration expliquée par les auteurs par l'absence des réactions secondaires dues aux carbonates.

Une faible réduction de l'oxyde d'étain (en SnO, Sn_3O_4) ainsi que la formation de $CaSnO_3$ sont observées mais ces composés restent à la surface de l'anode. Ces composés sont formés par réaction avec du calcium métal dissous dans le sel. L'étain métal produit à la surface de l'électrode par réduction totale de SnO_2 se dissout dans le sel et migre à la cathode où il forme alors le composé défini Ta_3Sn_2.

Le diamant dopé bore a permis d'extraire des ions oxyde d'un bain LiCl-KCl-Li_2O à 450°C. Les auteurs n'observent aucune dégradation de l'anode après 60 min d'électrolyse à 25-30 $mA.cm^{-2}$. Néanmoins, selon les fournisseurs de ce matériau, il n'est pas possible de l'utiliser pour des températures supérieures à 600°C, température à partir de laquelle il se décompose.

1.1.6 Existence de composés intermédiaires lors de la réduction

Les produits intermédiaires d'une réduction possèdent des propriétés qui peuvent être différentes de l'oxyde initial et du métal. En effet, celui-ci peut être plus stable que l'oxyde à réduire, ce qui rend sa réduction plus difficile, voire impossible. Il peut aussi être soluble dans le sel, ce qui engendre une perte de matière autour de la cathode et la réduction ne peut plus progresser. Pour ces raisons, il est important de connaître les composés pouvant être produits pendant l'électro-réduction d'un oxyde.

Quel que soit le mécanisme proposé, les auteurs précisent que la réduction de TiO_2 dans $CaCl_2$ (1 %mol CaO) à 850°C passe par la formation de composés intermédiaires, notamment $CaTiO_3$, Ti_2O_3, TiO [12, 29, 41]. L'existence de composés intermédiaires rend

plus difficile la réduction de TiO_2 car si TiO_2 est facile à réduire (1,32 V vs Ca^{2+}/Ca(0)), les potentiels de Ti_2O_3 et TiO sont plus proches de celui du solvant, respectivement 0,92 et 0,43 V vs Ca^{2+}/Ca(0) [28], tout comme $CaTiO_3$ [22, 51]. Dans le composé mixte $CaTiO_3$, le titane est au nombre d'oxydation IV. La formation d'oxydes mixtes où le titane est de nombre d'oxydation inférieur à IV a aussi été montrée, comme $CaTi_2O_4$ [22]. Qiu et al. évoquent même l'impossibilité de réduire TiO_2 dans LiCl à 650°C à cause de la formation de $LiTiO_2$ qui serait une espèce plus stable que LiCl [51].

Gourishankar et al. suggèrent que la formation de ces oxydes mixtes peut augmenter la conductivité de l'oxyde à réduire, favorisant ainsi la réduction directe de l'oxyde [47]. Cet effet a été observé, notamment pour les structures pérovskite (comme $CaTiO_3$) [52]. La formation de ces oxydes mixtes, si elle est possible sans passage du courant, peut donc être favorable dans le cadre d'une réduction directe.

Certains produits intermédiaires peuvent être solubles dans le sel, comme TiO dont la solubilité dans $CaCl_2$ à 900°C est de 0,5 %mass [28]. La formation d'oxydes mixtes est aussi responsable de la solubilisation des oxydes dans LiCl à 650°C (solubilité inférieure de 10^{-3} à 10^{-4} mol par mol de sel) [53, 54]. Si un élément se solubilise dans le sel, il peut migrer à l'anode et s'oxyder conduisant à une perte de matériel et de rendement faradique.

L'existence d'oxydes mixtes a été montrée pour une partie des oxydes réduits par électro-réduction, comme $CaCr_2O_4$ [35], $CaHfO_3$ [55], $CaNb_2O_6$ [55] et $CaZrO_3$ [18] dans $CaCl_2$-CaO à 950°C (900°C pour $CaZrO_3$) respectivement et $LiTaO_3$ [14], $LiCeO_2$ [53, 54] et $LiNdO_2$ [53, 54] dans LiCl-Li_2O à 650°C.

Il a été montré, dans le cas de la réduction de Ta_2O_5 dans LiCl-Li_2O, que la formation de $LiTaO_3$ intervenait même sans passage du courant, la totalité de l'oxyde étant transformée en oxyde mixte au bout de 24 heures [14]. Pour Nb_2O_5, la transformation totale de l'oxyde en $LiNbO_3$ intervient au bout de 10 heures seulement [20].

Dans le cas des actinides, la formation d'oxydes mixtes n'a pas été observée mais a été supposée pour U, Pu et Am dans $CaCl_2$ (0,4 à 2%mol CaO) à 850°C et LiCl (0,15 à 0,75 %mol Li_2O) à 650°C [25, 53]. En effet, les auteurs observent la présence de U, Pu et Am dissous dans le sel par ICP-MS (Induced Coupled Plasma-Mass Spectrometer : torche plasma couplée à un spectromètre de masse). Leur concentration est plus élevée après un ajout de Li_2O dans LiCl, ce que les auteurs attribuent à la formation de Li_2MO_3 (M=U, Pu, Am). Les concentrations en U, Pu et Am dans $CaCl_2$ sont respectivement de 6, 10 et 1 ppm. Les

concentrations de Pu et Am dissous dans le sel par rapport à leurs concentrations dans le MOX à réduire sont de 0,37 %mol et 5,2 %mol respectivement. Des études précédentes, regroupées par Cleveland [56], ont montré que des mélanges de SrO et PuO_2, ainsi que BaO et PuO_2, sous argon à des températures supérieures à 1300°C, permettaient de former $SrPuO_3$ et $BaPuO_3$. Par contre, la formation de $CaPuO_3$ ou $KPuO_3$ par cette technique n'a pas été mise en évidence.

Enfin, dans le cas du cérium, aucun oxyde mixte avec le calcium n'a été isolé [32]. Zhao et al. observent uniquement CeOCl comme composé intermédiaire de la réduction de NiO-CeO_2 dans $CaCl_2$-NaCl à 820°C [23].

1.1.7 Rendement faradique de réduction

Le rendement faradique est défini par l'équation (1-4). Dans ce paragraphe, l'évolution du rendement faradique au cours de la réduction d'oxydes est montrée. Les rendements faradiques observés par les auteurs à la suite d'électro-réductions dans LiCl ou $CaCl_2$ sur différents oxydes sont aussi présentés. Les raisons évoquées par les auteurs pour expliquer les pertes de courant ainsi que les solutions apportées sont discutées dans les paragraphes suivants.

$$\rho = \frac{n_{métal} F z}{i_{app} t} \qquad (1\text{-}4)$$

Avec ρ : rendement faradique

$n_{métal}$: quantité de métal produit (en mol)

F : constante de Faraday (96500 C)

z : nombre d'électrons échangés

Iapp : intensité du courant appliqué (en A)

t : durée (en s)

1.1.7.1 Concentration en oxygène dans le métal

Lors de l'électrolyse de V_2O_3 dans $CaCl_2$-CaO à 900°C, Suzuki et al. utilisent des quantités de courant de plus en plus élevées (jusqu'à 600 % de la charge théorique) et observent la nature des composés et la concentration en oxygène du métal produit (cf. Figure 1-4) [57]. La concentration en oxygène décroît rapidement jusqu'à une valeur comprise entre 6000 et 30000 ppm puis le taux de réduction ralentit de façon exponentielle jusqu'à atteindre une limite de 2000 ppm. Cette limite est supérieure à la teneur minimale atteignable selon les

calculs thermodynamiques (1 ppb pour le vanadium). En effet, selon Jacob et al., la limite inférieure de la concentration en O dans un métal M peut être calculée à partir des activités de CaO et Ca(0) dans l'équilibre (1-5) [58]. Le rendement faradique calculé est d'environ 35 % à 2000 ppm contre 75% à 6000 ppm.

$$M(0) + CaO \longleftrightarrow M(0) + O_{\text{dissous dans M}} + Ca(0) \quad (1\text{-}5)$$

De même, ils réduisent TiO_2 jusqu'à obtenir une teneur en oxygène de 2000 ppm avec un rendement faradique d'environ 10 %, alors que le rendement à une concentration en oxygène de 38000 ppm est de 25 %. La teneur minimale en oxygène dans Ti(0), calculée thermodynamiquement, est d'environ 300 ppm [30, 58].

Suzuki et al. expliquent la nette différence entre la valeur thermodynamique de la concentration en oxygène dans le métal et la valeur expérimentale par la mauvaise dissolution de CaO [57]. Si CaO est à saturation à proximité de la cathode, alors son activité est plus élevée à la cathode que dans le bain. L'équilibre thermodynamique entre l'oxygène dans le métal et CaO change en faveur d'une concentration en oxygène plus élevée dans le métal. Une raison de la saturation en CaO à proximité de la cathode est proposée par Baba et al. [59]. Lors de calciothermies de Ta_2O_5 et Nb_2O_5 dans $CaCl_2$ à 900-950°C, ils observent que la taille des grains augmente lors de la calciothermie et que la poudre métallique a tendance à fritter. Ils expliquent ce phénomène par le fait que la calciothermie est exothermique et que localement elle augmente suffisamment la température pour permettre le frittage de Ta(0) et Nb(0). La poudre frittée emprisonne de l'oxyde de calcium qui ne peut plus se solubiliser et empêche la réduction de se poursuivre car il augmente localement l'activité de CaO.

Les travaux sur l'électro-réduction d'un mélange $89Nb_2O_5$-$10HfO_2$-$1TiO_2$ dans $CaCl_2$,1 %mol CaO, à 950°C d'Abdelkader et al. sont aussi présentés dans la Figure 1-4 [55]. Les auteurs obtiennent une concentration finale en oxygène de 390 ppm.

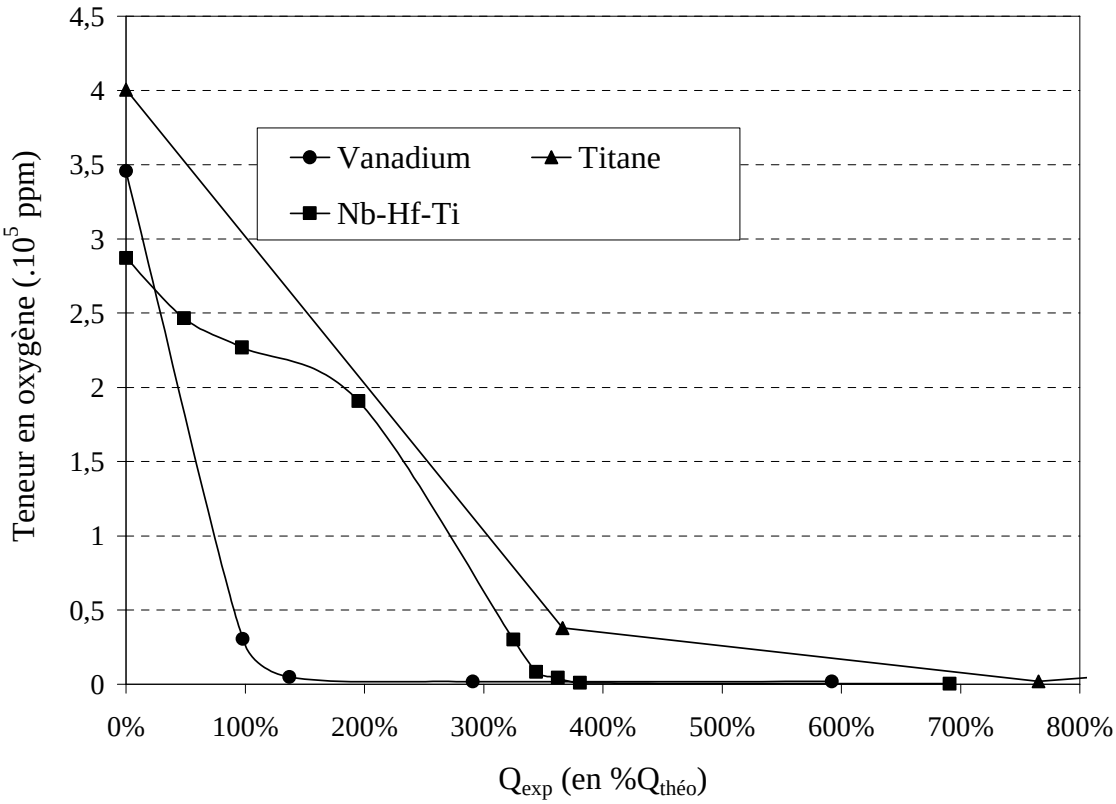

Figure 1-4 : Diminution de la teneur en oxygène dans le vanadium et le titane lors de l'électrolyse de V_2O_3 [57], TiO_2 [30] et NbO_2-HfO_2-TiO_2 [55] dans $CaCl_2$-CaO à 900°C

1.1.7.2 Valeurs de rendements faradiques dans la littérature

Le Tableau 1-2 permet d'observer les rendements obtenus par différents auteurs sur la réduction de nombreux oxydes (de 1 à 40 g) dans des sels $CaCl_2$ ou LiCl. Comme il a été vu dans le paragraphe précédent, les rendements ne peuvent être comparés que pour des concentrations en oxygène du même ordre. En effet, le Tableau 1-2 met en évidence une baisse du rendement faradique lorsque la teneur en oxygène est inférieure à 2.10^5 pour Nb-Hf-Ti ou 5.10^4 ppm pour V et Ti (soit des taux de conversion de 98 et 99,95%).

Concernant l'influence de la quantité de produit à réduire, seule une publication fait état de tests sur des quantités initiales d'oxyde plus élevées : de 40 g à 15 kg d'uranium [10] dans 500 g à 100 kg de sel fondu (LiCl-Li_2O). Les auteurs précisent qu'ils sont capables de réduire complètement (conversion supérieure à 99 %) de 40 g à 15 kg de U_3O_8 en U métal avec des rendements faradiques d'environ 30 à 35 % quelle que soit la quantité d'oxyde à réduire. Il est donc possible d'augmenter la quantité d'oxyde à réduire sans diminuer le rendement faradique si la cellule est optimisée.

Sel	Oxyde	Rendement faradique (%)	Teneur finale en O (ppm)	Références
$CaCl_2$	V_2O_3	35	2000	[57]
	Cr_2O_3	70	10000	[41]
	TiO_2	20-40	3000	[60]
	TiO_2	10-25	2000	[30]
	UO_2-PuO_2	35 / 75	2000 / 10000	[25]
	SiO_2	90	Réduction partielle	[61]
LiCl	UO_2-PuO_2	20 / 50	1000 / 5000	[25]
	U_3O_8	25	10000 / 60000	[15]
	Nb_2O_5	35	3800	[20]

Tableau 1-2 : Synthèse des rendements faradiques et des teneurs en oxygène donnés dans la littérature pour différents oxydes électro-réduits dans LiCl ou $CaCl_2$

1.1.7.3 Raisons proposées pour expliquer la perte de rendement faradique

Lebedev et al. réalisent des électrolyses de réduction de TiO_2 dans $CaCl_2$ (10 %mol CaO) à 880°C. Ils observent la présence d'un précipité de $CaCO_3$, de graphite et de carbure de titane à la cathode. Ils montrent ainsi l'existence d'un cycle carbonate (cf. Figure 1-3) dû à la formation de CO_2 sur l'anode en graphite. Mohandas et al. [18], Barnett et al. [21], Gordo et al. [35], observent aussi la présence de $CaCO_3$ et de carbures lors de la réduction de ZrO_2, TiO_2 et Cr_2O_3 dans des bains de sels à base de $CaCl_2$.

Sakamura et al. réduisent de l'oxyde d'uranium (IV) dans $CaCl_2$ (1,2 %mol CaO) à 820°C et dans LiCl (0,5%mol Li_2O) à 650°C (cf. §1.1.3) [19]. Ils expliquent la différence de rendement faradique entre les deux sels par la formation de calcium métallique qui migre vers l'anode où il se réoxyde (cf. réaction (1-6)).

$$Ca^{2+} + 2e^- \xrightarrow{\text{cathode}} Ca(0) \xrightarrow{\text{migration vers l'anode}} Ca(0) \xrightarrow{\text{anode}} Ca^{2+} + 2e^- \qquad (1\text{-}6)$$

Barnett et al. observent le phénomène de migration de calcium métallique à l'anode lors de la réduction de Ta_2O_5 dans $CaCl_2$-CaO à 900°C [21]. En effet, à la fin de l'électrolyse,

ils observent que l'anode est partiellement réduite en Sn(0) et SnO. Les auteurs attribuent cette réduction à du calcium métallique ayant migré depuis la cathode.

Schwandt et al. proposent que le calcium dissous dans le sel permet au courant d'être conduit partiellement de façon électronique plutôt que ionique conduisant ainsi à une perte de rendement faradique [41].

Cette même explication est fournie par Ma et al. lors d'électro-réductions de TiO_2 dans $CaCl_2$ à 900°C [60]. Ma et al. notent que les impuretés métalliques du sel sont responsables d'une certaine perte de courant. Les métaux de transition possédant plusieurs nombres d'oxydation, ils peuvent subir des cycles de réduction-oxydation consommant ainsi du courant.

Certains auteurs supposent la formation de Ca^+ (ou de son dimère Ca_2^{2+}) conjointement à Ca(0) lors de la réduction de $CaCl_2$ [60, 62-64]. Cette espèce, beaucoup plus soluble que Ca(0), peut migrer et se réoxyder à l'anode.

Herrmann et al., observent ce même phénomène, dans LiCl-Li_2O à 650°C, lors de la réduction électrolytique d'environ 40 g de UO_2 irradié (UO_2-PuO_2) [65]. Dans cette étude, le MOX est inséré dans une membrane en magnésie poreuse soutenue par un cadre en acier. Le lithium est produit à la cathode, se solubilise, migre puis s'oxyde à l'anode en platine (par oxydation électrochimique, ou chimique avec $O_{2(g)}$). De plus, selon les auteurs, il participe à la détérioration de l'anode en formant Li_2PtO_3. Pour éviter que le lithium métal ne parvienne jusqu'à l'anode, les auteurs utilisent un second générateur de courant et transforment le support en acier de la magnésie en anode secondaire. Le potentiel de cette anode est maintenu à une valeur très négative, afin que seul le lithium s'y oxyde. Le lithium métal produit à la cathode ne peut donc plus migrer jusqu'à l'anode. Herrmann et al. observent des rendements faradiques de l'ordre de 40 %, légèrement supérieurs aux rendements de 30 à 35 % obtenus sur un montage identique par Jeong et al. lors de la réduction de 40 g de U_3O_8 [10]. Ces résultats tendent à montrer que la part de la conductivité électrique due à Ca(0) ou Li(0) dissous dans le sel, dans la perte de rendement faradique, n'est pas très élevée.

Iizuka et al. réalisent des électrolyses de MOX dans LiCl-Li_2O à 650°C à l'aide d'une anode en platine [25, 33]. A l'instar du cycle carbonate lors de l'utilisation d'une anode en graphite, les auteurs proposent que l'oxygène puisse se dissoudre et se réduire à la cathode, conduisant à une perte de rendement faradique.

La première réaction parasite observée est la formation de calcium métallique (ou Li) dans des sels à base de $CaCl_2$ (ou LiCl) qui se dissout dans le sel fondu, migre à l'anode et s'y oxyde. La deuxième est la formation de carbonates dissous dans le bain lorsqu'une anode en graphite est utilisée. La formation de carbonates est plus gênante dans la mesure où elle peut conduire à une pollution du métal produit. Ces deux réactions peuvent être limitées par, notamment :

- la mise en place d'une membrane poreuse (magnésie) [10, 14, 20, 66] ou sélective aux ions O^{2-} (Yttria-Stabilised Zirconia) [67, 68] (cf. §1.1.7.4),
- la géométrie de la cathode (cf. §1.1.4),
- l'agitation du bain ou de la cathode (cf. §1.1.8.3).

1.1.7.4 Utilisation d'une membrane poreuse ou sélective

Afin d'éviter les problèmes rencontrés lors de l'électro-réduction, notamment la formation de calcium métallique, solubilisé ou non, l'utilisation de membranes a été proposée. On retrouve deux types de membranes :

- les membranes poreuses laissant traverser toutes les espèces solubilisées dans le bain tout en retenant les éléments insolubles, grâce à une taille de pores faible (de l'ordre du µm),
- les membranes sélectives, conductrices ioniques par un seul ion, permettent donc la diffusion de ce seul ion, O^{2-} dans le cas présent.

* ***Membrane poreuse***

Les premières membranes utilisées sont les membranes poreuses dans le cadre de la régénération de sels CaO-$CaCl_2$ à environ 850°C pour former un sel $CaCl_2$ et du calcium métallique [69, 70]. Ces membranes doivent répondre à certains critères pour fonctionner de façon optimale, notamment :

- faible épaisseur,
- grande porosité (seule la part de porosité ouverte est utile, exprimée en %vol.),
- bonne résistance thermomécanique,
- faible interaction chimique (notamment avec le calcium métal).

La membrane la plus courante est en magnésie, MgO, car le magnésium est fortement réducteur. Ainsi la réduction de MgO par le calcium quoique thermodynamiquement possible n'est pas trop favorable car la magnésie est sous forme dense. Le calcium métal, de densité plus faible que le sel fondu (1,5 $g.cm^{-3}$ contre environ 2 $g.cm^{-3}$), flotte à la surface du bain et ne peut pas diffuser à travers la membrane. Cette membrane empêche les éléments (Ca métal, composés issus de la dégradation de l'anode, gaz anodiques, etc.) de passer et donc de dégrader l'anode, de polluer la solution ou de réagir entre eux tout en laissant les ions (Ca^{2+}, O^{2-}, Cl^{-}) circuler librement.

L'étape limitante lors de l'utilisation d'une telle membrane est la diffusion des ions O^{2-} [70]. Ferro et al. [69] proposent une expression théorique reliant les caractéristiques d'une telle membrane afin d'optimiser la réduction de CaO. Ferro et al. restent confrontés au problème de la stabilité mécanique de la membrane. Ils préconisent ainsi de garder la porosité inférieure à 40% et une épaisseur supérieure au millimètre. Pour une porosité supérieure à 40 %, les auteurs notent une dégradation macroscopique importante, voire la rupture de la membrane. D'autres auteurs préconisent différentes caractéristiques pour leur membrane en magnésie poreuse (selon utilisation) :

- Jeong et al. réalisent des électro-réductions de Ta_2O_5 dans LiCl-Li_2O à 650°C. Pour cela, ils utilisent une membrane d'une porosité ouverte de 25-27 % soutenue par un support en inox percé pour limiter la dégradation mécanique (cf. Figure 1-5) [14].
- Iizuka et al. présentent les résultats d'électrolyses de MOX dans LiCl-Li_2O à 650°C. Dans leur montage, ils proposent une membrane d'épaisseur 4 mm, de porosité d'environ 30 % [25, 33]. Ils ne notent pas de dégradation macroscopique, la diffusion des ions O^{2-} semble suffisamment rapide et la membrane retient bien les gaz anodiques à proximité de l'anode pour éviter leur réduction à la cathode.
- Cannette utilise une membrane de porosité 20 % (épaisseur 5 mm) afin d'électrolyser CaO-$CaCl_2$ à 850°C [48]. L'auteur note que la concentration en ions oxyde ne baisse que du côté anodique. L'auteur suppose que la vitesse de diffusion est trop lente à cause de la faible porosité de la membrane, ou que la membrane s'est colmatée.

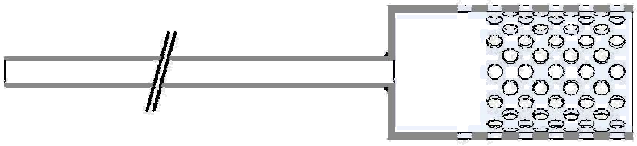

Figure 1-5 : Dessin du support utilisé par Jeong et al. pour maintenir la membrane en MgO poreuse et limiter sa dégradation mécanique. Des trous sont percés pour laisser les éléments diffuser à travers le support.

En conséquence, trouver un compromis entre diffusion des ions oxyde et fragilité de la membrane en magnésie poreuse est difficile. C'est la limite de l'utilisation de telles membranes.

* ***Membrane sélective aux ions O^{2-}***

Le second type de membrane utilisable est un électrolyte solide laissant diffuser sélectivement les ions oxyde. De cette façon, le seul composé produit à l'anode sera le dioxygène si une anode en platine ou en or est utilisée. De plus, le gaz produit ne peut pas se dissoudre pour aller se réduire à la cathode car cette membrane est entièrement « étanche ». Une telle membrane éliminerait toutes les réactions secondaires mentionnées précédemment.

Les matériaux utilisables sont décrits par Etsell et al. [46]. De tous ces matériaux, la zircone dopée est retenue pour cette étude car elle est bien connue et déjà utilisée au laboratoire. La diffusion des ions dans cet électrolyte solide s'effectue par sauts d'ions oxyde dans des lacunes d'oxygène (cf. Figure 1-6). Ces lacunes sont créées par un dopage avec de l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) ou d'autres oxydes (CaO, MgO, …). Un dopage à 7-9% en moles en Y_2O_3 permet d'obtenir une conductivité maximale. On parle alors de zircone stabilisée : Yttria Stabilised Zirconia (YSZ) ou Calcia Stabilised Zirconia (CSZ). La zircone est alors présente sous une seule forme cristalline cubique et ne subit plus de transformations cristallines avec la température (notamment à 1473 K : passage de la forme monoclinique à tétragonale). La stabilisation à la chaux produit plus de lacunes (6% contre 4,1% pour le dopage à l'oxyde d'yttrium). Les membranes CSZ sont fabriquées à partir de chaux, un produit abondant mais généralement de faible pureté. Pour cette raison, les membranes YSZ sont utilisées ici.

La conductivité ionique de cette membrane aux températures utilisées (800 à 900°C) est relativement élevée (10^{-6} $cm^2.s^{-1}$ [71]) autorisant une vitesse de diffusion des ions O^{2-} du même ordre que pour la magnésie poreuse à 30 %.

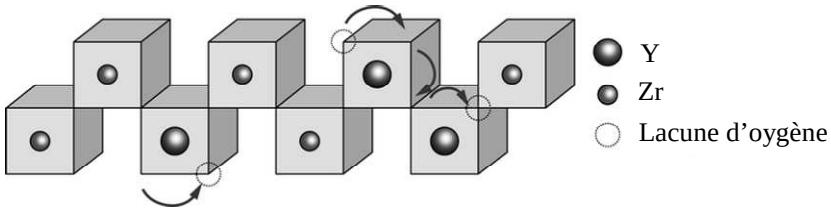

Figure 1-6 : Schéma de diffusion des ions oxyde dans une membrane de type YSZ

Martin décrit le comportement de la membrane YSZ (8% en moles Y_2O_3) dans un milieu CaO-$CaCl_2$ à 850°C [64]. Elle est recouverte d'une couche poreuse de platine qui sert d'anode. L'oxygène se réduit aux « point triples » de contact Pt/YSZ/air (d'où l'importance de la porosité de la couche de platine) et l'oxygène est évacué directement (cf. Figure 1-7). Martin et al. notent une dégradation rapide de la zircone yttriée qu'ils attribuent à la conjonction de facteurs chimiques, électrochimiques et mécaniques [67]. La zircone est partiellement réduite par le calcium, ce qui crée des fissures dans lesquelles le sel s'infiltre. Ce sel dissout une partie de l'oxyde d'yttrium, ce qui conduit à une déstabilisation de la zircone et enfin à sa rupture mécanique.

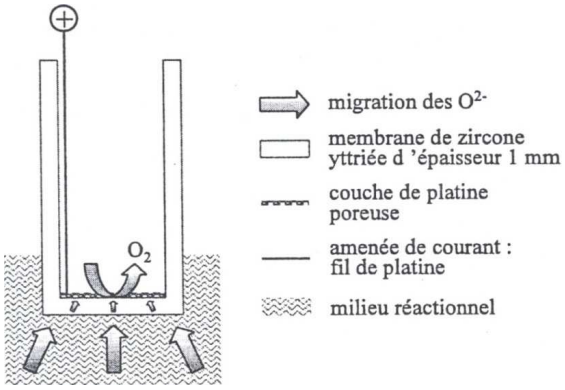

Figure 1-7 : Schéma de l'utilisation de la membrane YSZ dans le montage de Martin [64]

L'utilisation d'une membrane semble pouvoir diminuer, voire supprimer les réactions secondaires observées par les auteurs. Néanmoins, leur utilisation paraît pour l'instant limitée en raison de problèmes de dégradation ou de mise en œuvre.

1.1.8 Influence de paramètres expérimentaux de l'électro-réduction

L'influence des paramètres tels que la température, la concentration initiale en ions O^{2-} ou la densité de courant cathodique, etc. sur le déroulement de l'électro-réduction a été assez peu étudiée. Connaître ces diverses influences permettrait de fixer certains paramètres de l'électrolyse afin d'obtenir des rendements élevés, et d'identifier les paramètres critiques à contrôler dans l'optique finale du procédé. Les résultats sont résumés dans les paragraphes suivants.

1.1.8.1 Concentration en ions O^{2-}

La concentration en O^{2-} ainsi que la solubilité de CaO dans le sel sont des paramètres importants. Ainsi, il faut que la solubilité des ions O^{2-} soit la plus élevée afin de les évacuer rapidement de la cathode car cette étape est vraisemblablement l'étape limitante de la réduction directe d'un oxyde en milieu chlorure fondu (parce qu'elle est lente [8]). De plus, en augmentant la concentration initiale en ions O^{2-}, il est possible de réduire la surface de l'anode ou la durée d'électrolyse. En effet, le courant maximal applicable à l'anode pour que la seule oxydation soit celle de O^{2-} en O_2 est exprimé par l'équation (1-7) et la loi de Faraday, donnant la relation entre courant et durée, par l'équation (1-8).

$$\frac{i_{\text{lim}}}{S} = \frac{2FD_{O^{2-}}C_{O^{2-}}}{\delta} \qquad (1\text{-}7)$$

Avec i_{lim} : courant limite pour que l'oxydation à l'anode soit uniquement celle d'O^{2-}

S : surface de l'anode (en cm^2)

F : constante de Faraday (vaut 96500 C)

D_{O2-} : coefficient de diffusion des ions O^{2-} dans le chlorure fondu à la température choisie

C_{O2-} : concentration en ions O^{2-} (en $mol.cm^{-3}$)

δ : épaisseur de la couche de diffusion des ions O^{2-} (en cm)

$$i_{app}t = n_{oxyde}Fz \qquad (1\text{-}8)$$

Avec i_{app} : courant appliqué (en A)

t : durée de l'électrolyse (en s)

n_{oxyde} : quantité d'oxyde à réduire (en mol)

z : nombre d'électrons échangés pour la réduction d'une molécule d'oxyde

Ainsi, en augmentant la concentration en ions O^{2-}, il est possible de réduire la surface minimale à utiliser pour l'anode ou d'augmenter le courant appliqué (et donc diminuer le temps d'une électro-réduction à charge constante).

De plus, il a été montré que la solubilité de CaO dans $CaCl_2$ fondu pouvait diminuer avec les ajouts de calcium métallique [8]. La variation de la solubilité de CaO dans $CaCl_2$, en fonction de la quantité de calcium dissous, est présentée sur la Figure 1-8. Lors du procédé de réduction indirecte (type OS), la solubilité des ions oxyde à la cathode peut être diminuée par la présence de calcium dissous et rendre la réduction de l'oxyde plus difficile.

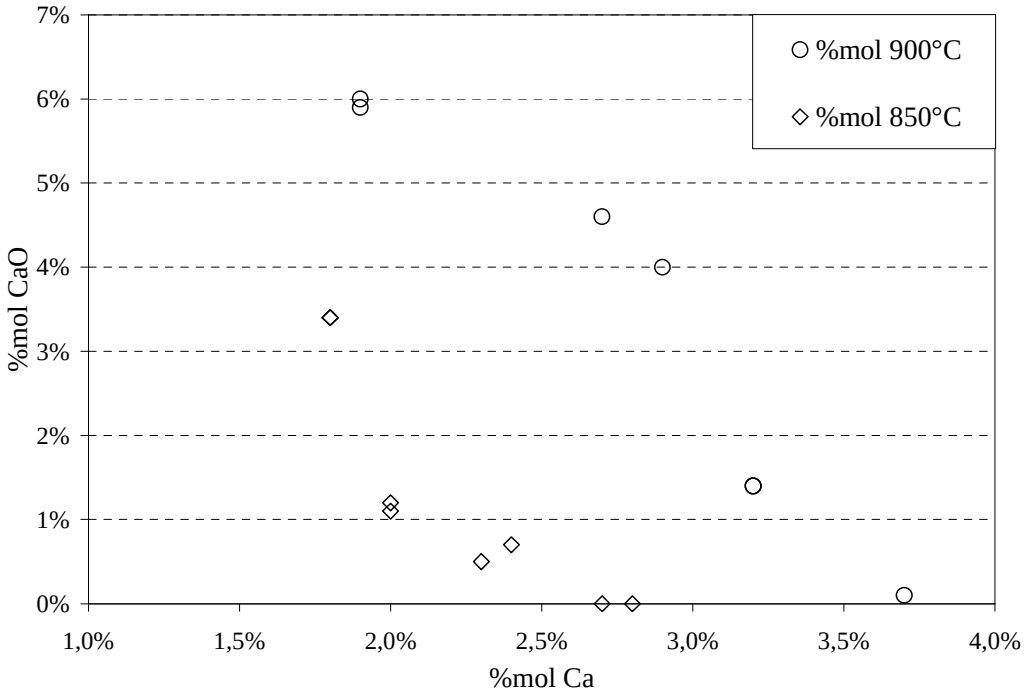

Figure 1-8 : Variation de la solubilité de CaO dans $CaCl_2$ à 850 et 900 °C selon la quantité de calcium métallique dissous [8]

Suzuki et al. réalisent des électrolyses de 0,5 à 3 g de TiO_2 (ou 2 g de V_2O_3) dans un panier en titane dans 800 g (ou 300 g pour le vanadium) de $CaCl_2$ pur ou contenant 0,5 à 15 %mol de CaO [12, 57]. Ils convertissent entièrement l'oxyde en métal (rendements faradiques d'environ 13 %) dans $CaCl_2$ pur et pour des concentrations en CaO comprises entre 0,5 et 1 %mol. Lorsque la concentration est de 15 %mol en CaO, la conversion de TiO_2 en Ti(0) n'est pas totale pour une même charge utilisée. Les auteurs ne donnent pas d'explication mais notent qu'une plus grande quantité de graphite, de $CaCO_3$ et de Ca(0) recouvre le sel quand la concentration en CaO est plus élevée. Il semble donc que l'augmentation de la concentration en CaO engendre un cycle carbonate plus prépondérant, probablement en aidant à la dissolution de CO_2. Néanmoins, aucune électro-réduction entre 1 et 15 %mol en CaO n'a été menée et aucun rendement faradique n'est donné afin de connaître plus précisément la variation du rendement faradique en fonction de la concentration en ions oxyde.

Lebedev et al. ont réalisé des électrolyses de TiO_2 dans $CaCl_2$ seul à 860°C ou contenant 20 %mol CaO à 880°C [44]. Dans $CaCl_2$ seul, ils observent la formation de Cl_2 à l'anode alors que dans $CaCl_2$-CaO, la réaction anodique produit CO et CO_2. Ils observent qu'en présence de CaO, le rendement faradique décroît fortement et l'attribuent à la présence

du cycle carbonate confirmé par la présence de $CaCO_3$ au fond du creuset et de graphite à l'anode (cf. Figure 1-3).

Néanmoins, Kato et al. ont montré que la solubilité des oxydes dans LiCl à 650°C, notamment PuO_2 et CeO_2, augmentait avec la concentration en Li_2O en formant des oxydes mixtes (cf. §1.1.6) [53]. Les concentrations sont de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mole d'oxyde par mole de sel.

Le rendement faradique semble donc diminuer fortement avec l'augmentation de la concentration en ions oxyde. Des électro-réductions réalisées à des concentrations intermédiaires en CaO (de 1 à 15 %mol) permettraient de choisir la concentration en ions oxyde, afin de réaliser un compromis entre la surface de l'anode, la durée de l'électrolyse et le rendement faradique, tout en évitant une solubilisation trop importante de l'espèce à réduire.

1.1.8.2 Influence de la tension d'électrolyse et de la densité de courant

Suzuki et al. réalisent des électrolyses dans $CaCl_2$ à 850°C visant à réduire quelques grammes de TiO_2 [12]. Les auteurs comparent deux gammes de tensions d'électrolyse fixées différentes. Dans un premier temps, ils utilisent une tension supérieure à la tension de décomposition de $CaCl_2$ (3,4-3,8 V). Dans un second temps, une tension plus faible, mais supérieure à la tension de décomposition de CaO (2,6-2,9 V). Ils observent, comme attendu, la formation de Cl_2 pour les tensions élevées (supérieures à 3,4 V) et de CO_2 pour les tensions plus faibles (inférieures à 2,9 V). Lorsque l'électrolyse à tension élevée est arrêtée après 18000 C, seul du titane métal est formé. Par contre, lorsque l'électrolyse à tension plus faible est stoppée après 25000 C, seul l'oxyde $TiO_{0,325}$ est trouvé. Les auteurs expliquent cette différence par la faible solubilité de CaO dans un sel contenant du calcium métallique dissous et la faible vitesse de dissolution de CaO. Néanmoins, il semble plutôt que la différence puisse s'expliquer dans cette étude par la différence de densité de courant entre les deux électrolyses.

En effet, Kobayashi et al. étudient l'influence de la densité de courant lors d'électrolyses de TiO_2 dans $CaCl_2$, contenant 0,5 %mol CaO, à 950°C [73]. Ils observent qu'avec une densité de courant de 0,65 A/cm^2, la réduction progresse plus lentement qu'avec une densité de courant de 0,33 A/cm^2. Ils expliquent ce phénomène par le fait que la vitesse de fabrication du calcium à la cathode excède la vitesse de la réaction de calciothermie. Le calcium en excès peut alors se dissoudre, être transporté et se réoxyder à l'anode. Néanmoins,

Suzuki a montré que le calcium dissous dans $CaCl_2$-CaO à 900°C peut réduire TiO_2 [30]. La proportion du calcium dissous n'induit donc pas forcément une perte de rendement faradique.

Dans l'étude de Suzuki et al. [12], vue dans le paragraphe précédent, l'influence de la densité de courant permet d'expliquer la différence entre les produits obtenus. En effet, lorsque la tension d'électrolyse est supérieure à 3,3 V, le courant est plus élevé, pour une même surface cathodique, que lorsque la tension d'électrolyse est inférieure à 3 V (4-5 A contre 2-3 A). Ainsi, la perte de rendement observée se justifie par l'existence d'un cycle « calcium » plus influent pour les densités de courant plus élevées.

Dans ces études, l'augmentation de la densité de courant a une influence négative sur le rendement faradique mais cette influence est masquée dans l'étude de Suzuki et al. [12] par l'augmentation de la concentration en O^{2-} qui a aussi un effet négatif sur le rendement faradique.

1.1.8.3 Agitation de la cathode

Suzuki compare la concentration en oxygène dans le métal produit après des électrolyses de TiO_2 effectuées dans $CaCl_2$-CaO à 900°C avec deux cathodes identiques (panier) mais dont l'une est agitée (24 tours/min), il constate que la réduction est bien meilleure lorsqu'il n'y a pas d'agitation [30]. En effet, selon l'auteur, l'agitation tend à faciliter la dissolution du calcium métallique, et donc sa ré-oxydation à l'anode limitant ainsi la quantité de calcium métal disponible pour la réaction de calciothermie de TiO_2.

Sakamura et al. étudient la réduction de UO_2 dans LiCl-Li_2O à 650°C [74]. La cathode utilisée est un panier percé en acier inoxydable contenant des pastilles d'UO_2 (cf. Figure 1-9). Cette cathode est agitée à 18 tours/min pendant l'électrolyse. Les auteurs observent que le rendement faradique chute de 67 % à 36 %. Ils l'expliquent par deux phénomènes :

- l'agitation facilite le transport d'O_2 dissous dans le bain jusqu'à la cathode où elle est réduite en ions oxyde,
- l'agitation facilite la dissolution du lithium métal dans le bain. Celui-ci s'oxyde alors à l'anode plutôt que de réduire l'oxyde.

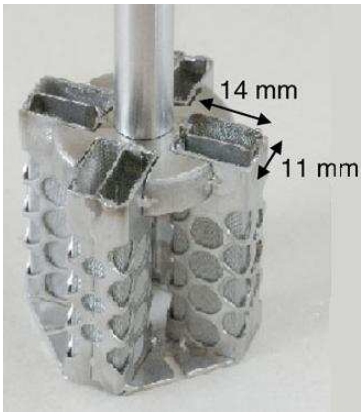

Figure 1-9 : Montage cathodique utilisé par Sakamura et al. lors de la réduction de UO_2 dans LiCl-Li_2O avec agitation de la cathode [74]

Il semble donc déconseillé d'utiliser une agitation même à faible vitesse car l'agitation conduit à la dissolution rapide du métal dans le sel fondu. Celui-ci est alors oxydé à l'anode ce qui conduit à une perte de rendement faradique. Le phénomène inverse avec O_2 est aussi possible. En effet, celui-ci peut se dissoudre dans le sel, être transporté à la cathode et oxyder le métal formé.

1.2 Simulation des couples AnO_2/An(0)

Pour étudier les paramètres relatifs à l'électro-réduction, il faut trouver un (ou plusieurs) élément pour simuler le comportement des oxydes d'actinides (AnO_2) et du métal (An(0)). Il faut pour cela déterminer les propriétés physico-chimiques qui auront un impact sur le procédé (cf. Tableau 1-3 pour les métaux et Tableau 1-4 pour les oxydes) :

	Masse molaire ($g.mol^{-1}$) [39]	Densité ($g.cm^{-3}$) [39]	Point de fusion (°C) [39]	Conductivité électrique à 20°C ($S.cm^{-1}$) [39]	Potentiel du couple M^{x+}/M (V vs Cl_2/Cl^-) à 900°C [32]
Pu	239	19,8 (s) 16,6 (l)	641	$6,8.10^3$	-2,48 (x=3)
U	238	19 (s)	1037	$3,3.10^4$	-2,12 (x=3)
Ce	140	6,7 (s)(l)	798	$1,3.10^4$	-2,71 (x=3)
Si	28,1	2,3 (s)	1410	$3,3.10^5$	-1,33 (x=4)
Ti	47,9	4,5 (s)	1670	$2,4.10^5$	-1,41 (x=4)

	Masse molaire ($g.mol^{-1}$) [39]	Densité ($g.cm^{-3}$) [39]	Point de fusion (°C) [39]	Conductivité électrique à 20°C ($S.cm^{-1}$) [39]	Potentiel du couple M^{x+}/M (V vs Cl_2/Cl^-) à 900°C [32]
Ta	180,9	16,7 (s)	3000	8.10^5	-2,14 (x=5)
Hf	178,5	13,3 (s)	2230	$2,8.10^4$	-1,74 (x=4)
Zr	91,2	6,5 (s)	1850	$2,5.10^4$	-1,70 (x=4)

Tableau 1-3: Principales propriétés physico-chimiques d'actinides et de certains éléments utilisés comme simulants des actinides

	Oxydes stables [32]	Densité de l'oxyde ($g.cm^{-3}$) [32]	Point de fusion (°C) [32]	Conductivité électrique à 1000°C ($S.cm^{-1}$)
Pu	IV (III)	11,5	2400	$2,5.10^{-4}$ [75]
U	IV (V, VI)	11	2900	$8,6.10^{-4}$ [76]
Ce	IV (III)	7,1	2100	$2,9.10^{-5}$ [77]
Si	IV	2,3	1700	$5,2.10^{-4}$ [39]
Ti	IV (III, II)	4,3	1800	$3,6.10^{-5}$ [76]
Ta	V	8,2	1900	2.10^{-5} [76]
Hf	IV	9,7	2750	$2,8.10^{-8}$ [76]
Zr	IV	5,6	2700	$1,7.10^{-4}$ [76]

Tableau 1-4 : Principales propriétés physico-chimiques d'oxydes d'actinides et de certains éléments utilisés comme simulants des actinides

Le silicium a été envisagé dans un premier temps car :

- il existe des études sur la réduction de son oxyde permettant ainsi une comparaison [17],
- il se réduit loin du solvant,
- la conductivité de son oxyde est très proche de celle des oxydes d'actinides.

Néanmoins, la formation de composés définis Ca-Si [43] ne permettrait pas d'observer la réduction indirecte de SiO_2 (cf. réaction (1-9)). En effet, la réduction de Ca^{2+} en Ca-Si (cf. réaction (1-10)) est thermodynamiquement plus favorable qu'en Ca métal à cause du phénomène de dépolarisation (cf. page 10).

$$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$$
$$SiO_2 + 2Ca \rightarrow Si + 2CaO \quad (1\text{-}9)$$

$$Ca^{2+} + 2e^- \xrightarrow{Si} Ca - Si$$
$$\Delta_f G_{800°C} = 502{,}8 \text{ kJ / mol de Ca} \quad (1\text{-}10)$$

$$ZrO_2 + 4e^- \rightarrow Zr + 2O^{2-}$$
$$\Delta_f G_{800°C} = 448 \text{ kJ / mol de O} \quad (1\text{-}11)$$

De la même façon, il est possible d'éliminer de nombreux éléments capables de former de tels composés avec le calcium tels que Ag, Pb, Sn,… De plus, ces éléments possèdent des potentiels très différents de ceux des actinides (-0,8 pour Ag(I), -1 V pour Pb(II) et Sn(II)).

Le titane, élément le plus étudié, n'est pas retenu en raison de ses nombreux nombres d'oxydation stables conduisant à la formation de plusieurs espèces intermédiaires lors de la réduction.

Ta, Zr, Ti et Hf présentent les mêmes caractéristiques communes avec les actinides (haut point de fusion des métaux et des oxydes, pas de composé défini avec Ca(0), densités des métaux et des oxydes plus élevées que celle du sel, conductivité électrique proche de celle des oxydes d'actinides et un seul oxyde stable identifié, sauf :

- HfO_2 dont la conductivité est plus faible (10^4 fois plus faible que UO_2 et PuO_2, cf. Figure 1-10),
- Ti qui possède plusieurs nombres d'oxydation stables (IV, III, II).

Cependant, l'élément hafnium possède la propriété intéressante de n'avoir que deux nombres d'oxydation stables a priori (aussi bien sous forme de chlorure que sous forme d'oxyde), les nombres d'oxydation 0 et IV, limitant les composés intermédiaires stables lors de l'électroréduction de son oxyde principal.

Le cérium est le simulant le plus utilisé car il est assez proche de Pu en terme de potentiel redox, de conductivité, mais aussi de propriétés physico-chimiques (densité élevée comparée au solvant, 2 $g.cm^{-3}$ pour $CaCl_2$, point de fusion bas, nombres d'oxydation).

Le cérium est donc retenu en premier choix pour réaliser cette étude, dans la mesure où l'état liquide peut, a priori, jouer un rôle important lors de la réduction de PuO_2

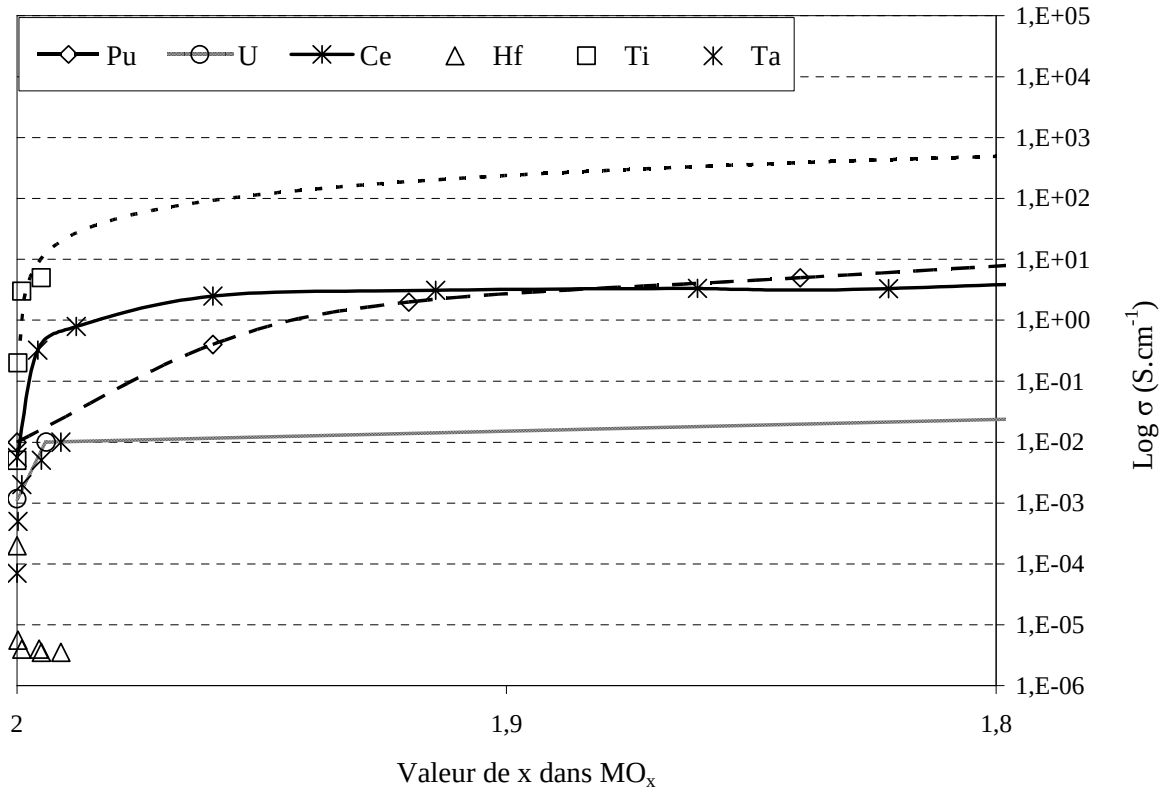

Figure 1-10 : Variation de la conductivité électrique (σ) des sous-oxydes de cérium [77], de plutonium[75], de titane [76], d'hafnium [76], de tantale [76] et d'uranium [76] à 1000°C.

1.3 Conclusions du chapitre 1

L'électro-réduction a été appliquée avec succès pour la formation de nombreux métaux ou métalloïde, tels que le titane, l'uranium ou le silicium. La majorité des oxydes utilisés possède des enthalpies libres de formation inférieures d'environ 1 V à celle du solvant (TiO_2, Ta_2O_5, Nb_2O_5, SiO_2, Cr_2O_3, U_3O_8), ils sont donc aisément réductibles sans électrolyser le solvant. Pour cette raison, la technique employée est l'électrolyse potentiostatique. Néanmoins, peu d'études s'intéressent à la réduction d'un oxyde dont l'enthalpie libre de formation est proche de celle du solvant, en dehors d'UO_2 ou ZrO_2.

Les différents montages proposés par les auteurs ont été comparés afin d'observer l'impact de la mise en forme de l'oxyde à réduire, l'influence du solvant sur la réduction et la nature des matériaux d'anode. Les auteurs ont montré qu'il était possible d'obtenir des taux de réduction supérieurs à 99 % avec des rendements faradiques compris entre 20 et 50 %, selon le sel utilisé et l'oxyde à réduire. Des réactions secondaires, comme les cycles « carbonate » et « calcium », ont été mis en évidence. Les solutions proposées par les auteurs sont discutées.

L'influence de paramètres expérimentaux sur l'efficacité de la réduction est montrée. L'influence des paramètres, tels que la concentration initiale en ions O^{2-}, la densité de courant cathodique ou l'agitation de la cathode dépend de la géométrie du montage et devra être observée sur le montage choisi pour cette étude afin de trouver un optimum.

Références du chapitre 1

[1] W.Z. Wade, T. Wolf, The production of plutonium metal by the direct reduction of the oxide, in, US Atomic Energy Commission, 1968, pp. 16.

[2] W.J. Kroll, Transactions of American Electrochemical Society, 78 (1940) 35.

[3] G. Rodriguez, Le caloporteur sodium, Techniques de l'ingénieur, 2004.

[4] C. Lefrou, P. Fabry, J.-C. Poignet, L'électrochimie, EDP Sciences, 2009.

[5] R. Gitter, Aluminum Electrolysis: Fundamentals and Applications, Lavoisier, 2001.

[6] P. Chamelot, J.-C. Poignet, Expérimentation et électrochimie dans les sels fondus, Sels fondus à haute température, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009.

[7] V.L. Cherginets, Electrochimica Acta, 42 (1997) 3619.

[8] K.M. Axler, G.L. DePoorter, Materials Science Forum, 73-75 (1991) 19.

[9] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, R. Pardo, A.M. Martinez, Journal of Electroanalytical Chemistry, 522 (2002) 124.

[10] S.M. Jeong, S.-B. Park, S.-S. Hong, C.S. Seo, S.-W. Park, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 268 (2006) 349.

[11] G.Z. Chen, D.J. Fray, T.W. Farthing, Nature, 407 (2000) 361.

[12] R.O. Suzuki, K. Teranuma, K. Ono, Metallurgical and Materials Transactions B : Processing Metallurgy and Materials Processing Science, 34B (2003) 287.

[13] K. Yasuda, T. Nohira, K. Amezawa, Y.H. Ogata, Y. Ito, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2005) D69.

[14] S.M. Jeong, J.-Y. Jung, C.S. Seo, S.-W. Park, Journal of Alloys and Compounds, 440 (2007) 210.

[15] J.-M. Hur, 7th Information Exchange Meeting on Actinides and Fission Product Partitioning and Transmutation, Jeju, Korea, 2002.

[16] K. Hirota, T.H. Okabe, F. Saito, Y. Waseda, K.T. Jacob, Journal of Alloys and Compounds, 282 (1999) 101.

[17] K. Yasuda, T. Nohira, K. Takahashi, R. Hagiwara, Y.H. Ogata, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2005) D232.

[18] K.S. Mohandas, D.J. Fray, Metallurgical and Materials Transactions B : Processing Metallurgy and Materials Processing Science, 40B (2009) 685.

[19] Y. Sakamura, M. Kurata, T. Inoue, Journal of the Electrochemical Society, 153 (2006) D31.

[20] S.M. Jeong, H.Y. Yoo, J.-M. Hur, C.S. Seo, Journal of Alloys and Compounds, 452 (2008) 27.

[21] R. Barnett, K.T. Kilby, D.J. Fray, Metallurgical and Materials Transactions B : Processing Metallurgy and Materials Processing Science, 40B (2009) 150.

[22] K. Dring, R. Bhagat, M. Jackson, R. Dashwood, D. Inman, Journal of Alloys and Compounds, 419 (2006) 103.

[23] B. Zhao, L. Wang, L. Dai, G. Cui, H. Zhou, R.V. Kumar, Journal of Alloys and Compounds, 468 (2009) 379.

[24] M. Kurata, I. Tadashi, J. Serp, M. Ougier, J.-P. Glatz, Journal of Nuclear Materials, 328 (2004) 97.

[25] M. Iizuka, T. Inoue, M. Ougier, J.-P. Glatz, Journal of Nuclear Science and Technology, 44 (2007) 801.

[26] K. Ono, R.O. Suzuki, Method and Apparatus for Smelting Titanium Metal, in, USA, 2007.

[27] K. Dring, R. Dashwood, D. Inman, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2005) D184.

[28] K. Dring, R. Dashwood, D. Inman, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2005) E104.

[29] K. Dring, M. Jackson, R. Dashwood, H. Flower, D. Inman, EUCHEM, 2004.

[30] R.O. Suzuki, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (2005) 461.

[31] R.O. Suzuki, H. Ishikawa, ECS 210th Meeting, Cancun, Mexico, 2006.

[32] Logiciel *HSC Chemistry*, 6.0, Outo Kumpu Research, (2006).

[33] M. Iizuka, Y. Sakamura, T. Inoue, Journal of Nuclear Materials, 359 (2006) 102.

[34] L.A. Barnes, M.A. Williamson, International Pyroprocessing Research Conference, Korea, 2008.

[35] E. Gordo, G.Z. Chen, D.J. Fray, Electrochimica Acta, 49 (2004) 2195.

[36] K. Yasuda, T. Nohira, Y.H. Ogata, Y. Ito, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2005) D208.

[37] Logiciel *FT Salt Database*, 6.0, FactSage, (2006).

[38] S. Wang, F. Zhang, X. Liu, L. Zhang, Thermochimica Acta, 470 (2008) 105.

[39] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58 ed., 1977.

[40] Y. Sakamura, M. Iizuka, T. Inoue, Global 2009, Paris, 2009.

[41] C. Schwandt, D.J. Fray, Electrochimica Acta, 51 (2005) 66.

[42] I. Park, T. Abiko, T.H. Okabe, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (2005) 410.

[43] Logiciel *Binary Alloy Phase Diagram*, ASM International.

[44] V.A. Lebedev, V.I. Sal'nikov, I.A. Sizikov, D.A. Rymkevich, Russian Journal of Applied Chemistry, 80 (2007) 1503.

[45] L. Cassayre, Mécanismes de dégradation électrochimique de matériaux d'anodes pour l'électrolyse de l'aluminium, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2005.

[46] T.H. Etsell, S.N. Flengas, Chemical Review, 70 (1970) 339.

[47] K. Gourishankar, L. Redey, M. Williamson, Light Metals, (2002) 1075.

[48] S. Cannette, Etude de la Régénération des Sels Issus du Procédé de Réduction Directe des Oxydes de Plutonium, Document, CEA Valduc, 2007.

[49] T. Goto, Y. Araki, R. Hagiwara, Electrochemical and Solid State Letters, 9 (2006) D5.

[50] S.M. Jeong, H.-P. Shin, S.-H. Cho, J.-M. Hur, H.S. Lee, Electrochimica Acta, 54 (2009) 6335.

[51] G. Qiu, K. Jiang, M. Ma, D. Wang, X. Jin, G.Z. Chen, Zeitschrift für Naturforschung, 62a (2007) 292.

[52] P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson et C^{ie}, Paris, 1963.

[53] T. Kato, Y. Sakamura, T. Iwai, Y. Arai, Radiochimica Acta, 97 (2009) 183.

[54] K. Gourishankar, G.K. Johnson, I. Johnson, Metallurgical and Materials Transactions B : Processing Metallurgy and Materials Processing Science, 28B (1997) 1103.

[55] A.M. Abdelkader, D.J. Fray, Electrochimica Acta, 55 (2010) 2924.

[56] J.M. Cleveland, The Chemistry of Plutonium, American Nuclear Society, 1979.

[57] R.O. Suzuki, H. Ishikawa, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 117 (2008) 108.

[58] K.T. Jacob, S. Gupta, JOM, 61 (2009) 56.

[59] M. Baba, Y. Ono, R.O. Suzuki, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (2005) 466.

[60] M. Ma, D. Wang, W. Wang, X. Hu, X. Jin, G.Z. Chen, Journal of Alloys and Compounds, 420 (2006) 37.

[61] K. Yasuda, T. Nohira, Y. Ito, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (2005) 443.

[62] A.S. Dworkin, H.R. Bronstein, M.A. Bredig, Journal of Physical Chemistry, 70 (1966) 2384.

[63] V. Dosaj, C. Aksaranan, D.R. Morris, Journal of The Chemical Society: Faraday Transactions, 71 (1975) 1083.

[64] A. Martin, Réduction d'oxydes métalliques en milieu de chlorures fondus. Régénération du solvant salin par électrochimie, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2005.

[65] S.D. Herrmann, S.X. Li, M.F. Simpson, Global, Tsukuba, Japan, 2005.

[66] B.H. Park, S.-B. Park, S.M. Jeong, C.S. Seo, S.-W. Park, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 270 (2006) 575.

[67] A. Martin, J.-C. Poignet, J. Fouletier, M. Allibert, D. Lambertin, G. Bourgès, Journal of Applied Electrochemistry, 40 (2010) 533.

[68] U.B. Pal, A.C. Powell, JOM, 59 (2007) 44.

[69] P.D. Ferro, B. Mishra, D.L. Olson, W.A. Averill, Waste Management, 17 (1997) 451.

[70] B. Mishra, D.L. Olson, P.D. Ferro, Actinide Processing : Methods and Materials, 1994.

[71] T. Suemoto, M. Ishigame, Solid State Ionics, 21 (1986) 225.

[72] K. Kobayashi, Y. Oka, R.O. Suzuki, Journal of the Japan Institute of Metals, 72 (2008) 916.

[73] Y. Sakamura, T. Omori, T. Inoue, Nuclear Technology, 162 (2008) 169.

[74] C.E. Mc Neilly, Journal of Nuclear Materials, 11 (1964) 53.

[75] P. Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, Robert E. Krieger Publishing Company, 1983.

[76] R.N. Blumenthal, R.L. Hofmaier, Journal of the Electrochemical Society, 121 (1974) 126.

2 Techniques et dispositifs expérimentaux

La première partie de ce chapitre présente les montages expérimentaux utilisés pour réaliser les différentes études en chlorures fondus, c'est-à-dire :

- le four,
- les cellules de travail, permettant de fonctionner en enceinte fermée,
- les céramiques, servant de conteneur pour les sels ou de gaines pour maintenir les électrodes,
- les électrodes (matériaux utilisés et fabrication).

Ensuite, les caractéristiques des différents sels utilisés durant cette étude sont présentées. Ces sels sont hygroscopiques et leur utilisation est donc contraignante. Les solutions proposées pour leur déshydratation sont donc abordées.

Une troisième partie expose les différentes méthodes d'analyse qui ont été employées pour déterminer la nature et la quantité de chacun des produits. Les méthodes physiques classiques sont brièvement expliquées comme la diffraction de rayons X ou la microscopie électronique à balayage. Les méthodes chimiques de séparation et de dosage des composés sont plus largement décrites car elles sont spécifiques aux milieux de sels fondus, comme le dosage des ions oxyde dans un sel, ou spécifiques à cette étude, comme la séparation de différents composés du cérium (CeO_2, CeOCl et Ce métal).

Enfin, les techniques électrochimiques ayant permis d'étudier les mécanismes réactionnels, comme la voltampérométrie cyclique ou la chronopotentiométrie, sont expliquées. Une introduction à la thermodynamique électrochimique et aux notions de potentiels standards et formels est réalisée.

2.1 Montage expérimental

2.1.1 Montage : cellules de travail

Deux cellules de travail différentes ont été utilisées pour réaliser les expériences en sels fondus.

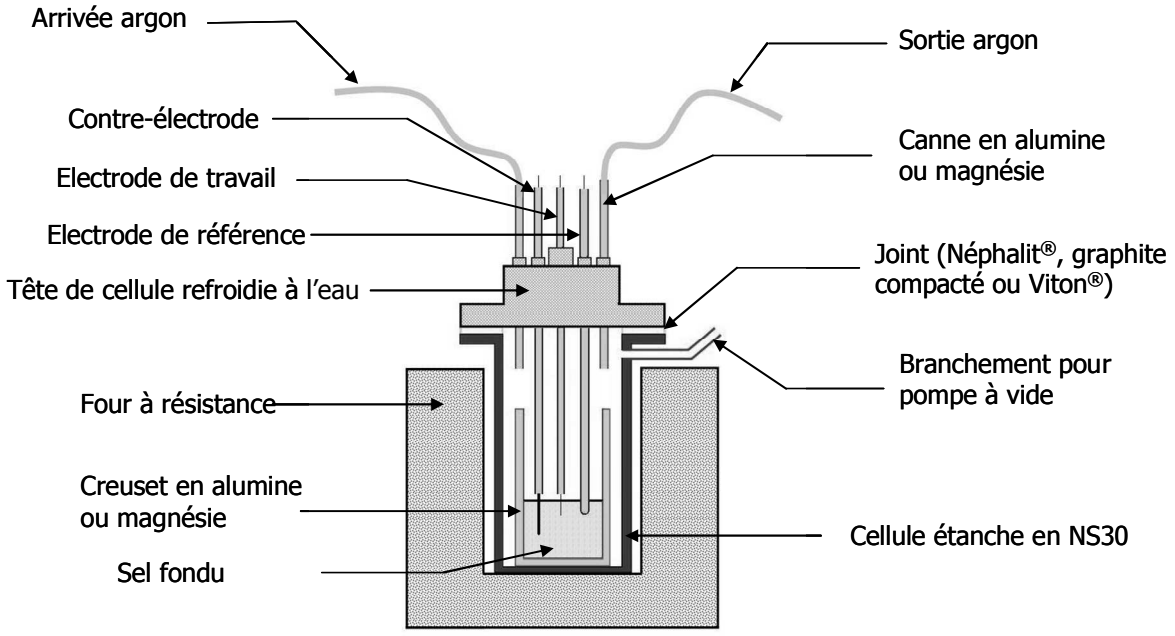

Figure 2-1: Schéma du montage expérimental avec la première cellule utilisée (cf. Figure 2-2)

Le premier montage expérimental (cf. Figure 2-1) comprend :

- un four à résistance pouvant chauffer jusqu'à 1100°C,
- un réacteur fermé en acier inox réfractaire NS30 (0,12%at. C, 23 à 26%at. Cr, 18 à 22%at. Ni),
- un joint plat en Néphalit® (laine de roche compactée, à usage unique) ou en graphite compacté (réutilisable) assurant l'étanchéité entre le corps et la partie supérieure du réacteur à l'aide d'une bride de serrage (cf. Figure 2-2),
- plusieurs passages munis de bouchons, étanches ou percés et munis de joints silicone-Téflon®, permettant l'introduction d'électrodes, l'entrée et la sortie de l'argon de balayage (cf Figure 2-1 et Figure 2-2),
- des creusets dont les matériaux sont principalement l'alumine et la magnésie,
- trois électrodes (travail, contre-électrode, référence).

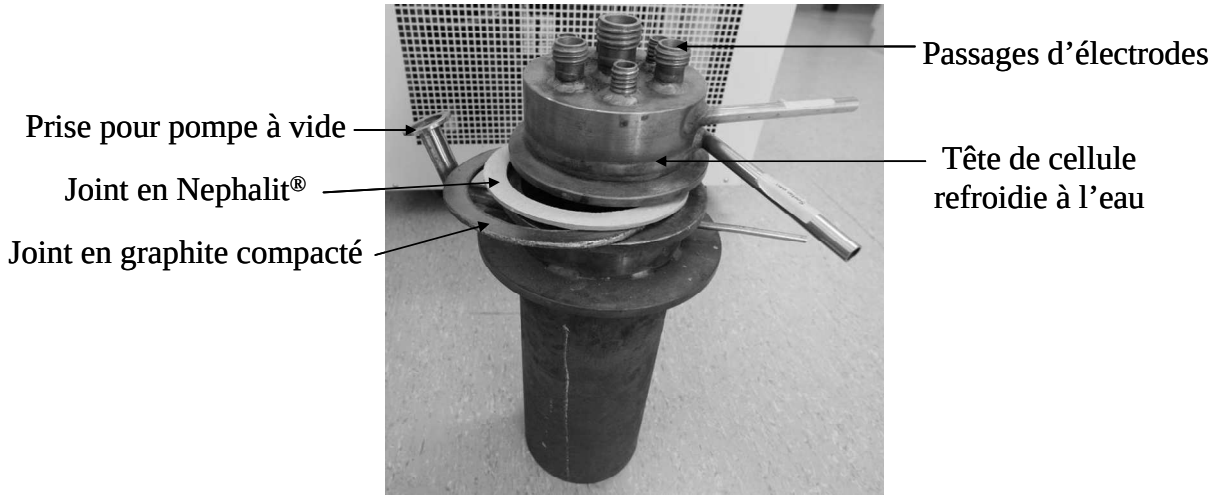

Figure 2-2 : Photo de la première cellule utilisée dans cette étude. Les deux joints utilisés sont représentés

Une seconde cellule de travail a été mise au point pour permettre l'utilisation d'un vide plus important (10^{-2} bar contre 4.10^{-1} bar auparavant) lors de la chauffe du sel. En effet, cette étape est réalisée sous vide afin de déshydrater les sels qui sont hygroscopiques. Un vide plus poussé permet de diminuer la pression partielle de vapeur d'eau et donc la teneur en ions O^{2-} résiduels, issus de la décomposition de l'eau, dans le bain. Seule la réfrigération de la cellule est changée pour permettre l'utilisation de joints toriques en Viton® (T_{max} = 200°C). Cette cellule est présentée sur la Figure 2-3. Le montage général et les matériaux utilisés sont les mêmes que précédemment.

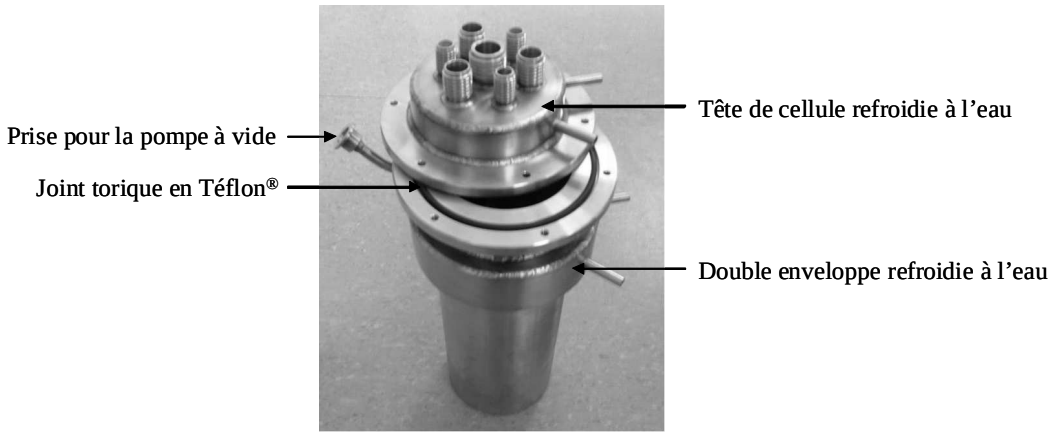

Figure 2-3 : Photographie de la seconde cellule permettant l'utilisation d'un vide plus poussé

2.1.2 Céramiques

Les sels sont fondus dans des creusets en céramiques, Al_2O_3 (Umicore, qualité AL23) ou MgO (MCSE). Les gaines servant à maintenir les électrodes sont fabriquées dans les mêmes matériaux. La magnésie est préférée en présence de calcium métallique, c'est-à-dire à

proximité de la cathode dans le cas d'une électrolyse ou pour le creuset contenant le sel dans le cas de l'ajout de granulés de calcium [1].

2.1.3 Electrodes

Les électrodes sont maintenues par des gaines en alumine ou en magnésie. Ces gaines permettent aussi de maintenir l'étanchéité au niveau du passage à travers la tête de cellule (à l'aide des joints silicone-Téflon®). Ces gaines sont fermées de façon étanche dans la partie supérieure par une colle céramique (Resbond 940 ZrO_2-SiO_2, Cotronics Corp.). Les contacts entre différents morceaux d'électrodes sont réalisés par simple vissage (graphite) ou par soudage (platine). L'oxyde d'étain (SnO_2) et le carbone vitreux sont difficilement usinables et sont donc collés à l'aide d'une colle conductrice Resbond 931C à base de graphite (Cotronics Corp.). Aucun problème de tenue du montage n'a été observé et l'usage de la colle ne diminue pas la conductivité électrique. La Figure 2-4 montre ces différentes électrodes.

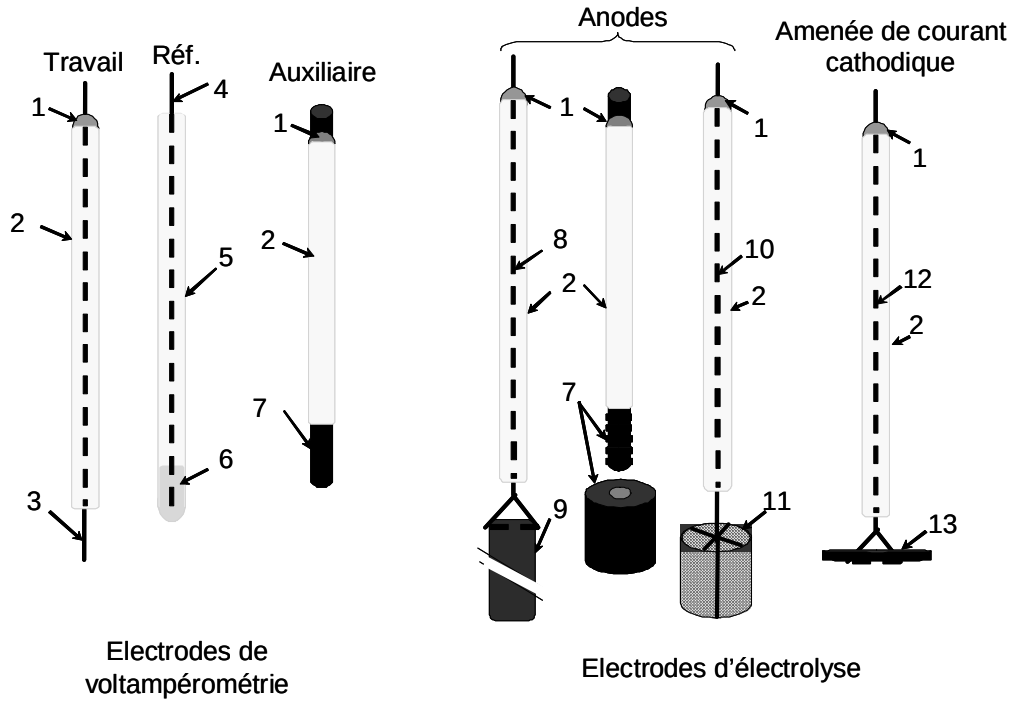

Figure 2-4 : Schéma des différentes électrodes utilisées : (1) Colle céramique (ZrO_2-SiO_2) ; (2) Canne en alumine ou magnésie ; (3) Fil métallique (W, Ta ou Mo) ; (4) Fil d'argent ; (5) Tube en alumine fermé au fond (« canne »); (6) Sel fondu identique à la solution étudiée mais contenant 0,75 mol/kg d'AgCl ; (7) Graphite ou carbone vitreux ; (8) Amenée de courant (Inconel 600, Hastelloy C22) ; (9) Barreau de SnO_2 ; (10) Fil de platine (Ø : 2 mm) ; (11) Grille de platine (S = 70cm^2) ; (12) Fil de tantale (Ø : 1-2 mm) ; (13) Plaque de tantale

2.1.3.1 Electrode de travail (WE)

L'électrode de travail utilisée en voltampérométrie (montage à trois électrodes) est composée d'un fil de tantale, de tungstène ou de molybdène (fournis par Goodfellow ou Alfa Aesar, pureté de 99,9 % min.). Ces trois métaux sont choisis car ils ne forment pas de composés définis avec le cérium [2].

Ce fil est plongé dans le sel de façon à obtenir une surface de 0,1 cm² (soit 3±1 mm pour 1 mm de diamètre). Avant chaque nouvelle utilisation, le fil est nettoyé à l'aide de papier de verre, rincé à l'eau distillée puis séché. Une fois plongé dans la solution, la mesure ne commence qu'à partir du moment où le potentiel libre de cette électrode par rapport à la référence est stable.

L'électrode de travail, pour les électrolyses (aussi appelée cathode dans ce cas), se présente sous la forme d'un fil de 1 à 2 mm de diamètre attaché à un disque de tantale de 2,5 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur.

2.1.3.2 Electrode de référence (RE)

Cette électrode permet de comparer les potentiels des réactions étudiées. La valeur de son potentiel doit être reproductible et stable dans le temps. L'électrode de référence utilisée est l'électrode d'argent (fonctionnant sur le couple $Ag^+/Ag(0)$).

Des pseudo-références, ou électrodes de comparaison, ont aussi été utilisées. Elles sont réalisées à partir d'un simple fil métallique, en tantale ou platine, plongeant dans la solution de sel fondu. Les électrodes de comparaison sont parfois préférées pour leur rapidité de préparation, notamment pour les électrolyses.

* ***Electrode de référence AgCl/Ag(0)***

Le sel de référence est préparé par fusion sous vide (cf. §2.2.2) d'un mélange d'AgCl (8,3 %mol soit 0,75 mol/kg dans $CaCl_2$) et du solvant, $CaCl_2$ ou $CaCl_2$-KCl, dans un creuset en alumine. Une fois le sel fondu, la température est maintenue pendant plusieurs heures afin de garantir l'homogénéité. Le sel est refroidi puis broyé finement en boîte à gants à l'aide d'un mortier. La poudre est ensuite conservée en boîte à gants, pour éviter sa réhydratation, et dans un conteneur opaque, pour empêcher la photolyse d'AgCl (formation d'argent métallique et diminution de la concentration en AgCl). L'homogénéité du sel a été vérifiée en solubilisant une partie du sel de référence et en pesant l'insoluble AgCl.

1 à 2 g de ce sel sont mis dans une gaine en alumine. Cette gaine est ensuite plongée dans le bain de sel. La conduction électrique à travers la membrane en alumine est assurée par perméation du sel. L'épaisseur de la membrane étant d'environ 1 à 2 mm à la flèche, la perméation prend au minimum 30 min à 1 h.

Le calcul du potentiel thermodynamique de cette électrode est expliqué dans le §2.3.1.1. La valeur du potentiel de réduction du solvant ($Ca^{2+}/Ca(0)$, dans notre cas) par rapport à la référence est vérifiée régulièrement pour observer l'éventuelle dérive du potentiel de l'électrode de référence. Cette dérive est due essentiellement :

- à la baisse de la concentration en Ag^{+} [3],
- à la précipitation de Ag_2O [4].

Une rupture du fil d'argent est observée au niveau de l'interface sel-atmosphère [5]. Pour l'éviter, un fil de platine est soudé entre deux fils d'argent de façon à ce que le fil de platine soit présent à l'interface sel-atmosphère. L'ajout du fil de platine ne change pas le potentiel de l'électrode de référence car la différence de potentiel induite par la jonction Ag/Pt est l'opposée de celle induite par la jonction Pt/Ag, son effet est donc nul.

* ***Electrode de comparaison***

Cette électrode est composée d'un fil métallique immergé dans la solution de manière similaire à une électrode de travail. Dans la littérature, ce fil est généralement composé d'un métal noble (ex. : Pt [6]) mais aussi parfois d'un métal de transition (ex. : Mo ou W [7], etc.). Ces électrodes constituent des électrodes de seconde espèce, par exemple le potentiel de référence du platine est défini par les couples Pt/PtO_x et PtO_x/O^{2-} [8]. Le potentiel de cette électrode est donc directement défini par la concentration en O^{2-}.

Ces électrodes sont sensibles à l'ajout d'espèces dans le bain et à leur concentration (Ce^{3+}, O^{2-}, etc) car elles peuvent affecter son potentiel d'équilibre. Il a été observé que leur potentiel est peu stable en fonction du temps (sur plusieurs heures). Leur potentiel est donc vérifié régulièrement (plusieurs fois par heure) par rapport à un potentiel connu, celui du solvant, $Ca^{2+}/Ca(0)$. Malgré leur grande facilité de mise en place et la possibilité de les réutiliser, ces électrodes peuvent fournir des mesures erronées si le potentiel du solvant n'est pas vérifié régulièrement. Dans cette étude, des fils de Mo, Pt ou Ta ont été utilisés.

2.1.3.3 Contre-électrode (CE)

Quatre types de CE sont utilisés : le graphite, le carbone vitreux, le platine et l'oxyde d'étain. Leur surface est comprise entre quelques cm², pour la voltampérométrie classique, et 150 cm², pour les électrolyses (où elle est aussi appelée anode).

Sur la Figure 2-4 (p. 41), trois types de CE sont représentés : la tige, le creuset et la grille.

L'oxyde d'étain (Dyson TT, qualité Stannex ELR, contenant 1% Sb_2O_3 et 0,5% CuO, dopant la conductivité électrique) est livré sous forme de barreaux de 10 ou 20 mm de diamètre et de longueur d'au moins 100 mm et sous forme de creusets ($Ø_{ext/int}$: 35/25 mm, h : 35 mm). Un trou est percé dans ces barreaux pour attacher une amenée de courant en Inconel 600, Hastelloy C (99,9 %, Goodfellow), en graphite ou en carbone vitreux.

Le graphite (Morgan AM&T, Grade EY307) est facilement usinable. Il est donc possible de fabriquer une électrode entièrement en graphite, composée d'un barreau en graphite taraudé, vissé sur un cylindre plein ou sur le fond d'un creuset.

Il n'a pas été possible de réaliser de taraudage sur du carbone vitreux, trop cassant. La fabrication d'une électrode en carbone vitreux (Carbone Lorraine, grade V25 ou HTW Gmbh, grade Sigradur G) est donc réalisée par collage à l'aide de la colle graphite 931C (cf. Figure 2-5).

Figure 2-5 : Electrode en carbone vitreux fabriquée à l'aide d'un creuset (Carbone Lorraine) et d'une tige (HTW) collés par la colle Resbond 931C

Les anodes en platine (Alfa Aesar, 99,99%) sont fournies sous la forme d'une grille attachée à un axe (Ø 2 mm,) en platine (cf. Figure 2-6) dont la surface du cylindre est de 70 cm^2 (données du fournisseur). Les soudures sont en platine afin d'éviter les points de fragilité (oxydation par $O_{2(g)}$).

Figure 2-6 : Electrode de platine

2.1.4 Réactifs utilisés

Différents éléments sont utilisés comme simulants des actinides : le cérium, le titane et l'hafnium. Ils sont fournis par Alfa Aesar et les caractéristiques de ces produits sont résumées dans le tableau suivant. Le calcium métal et l'oxyde de calcium sont fournis respectivement par Goodfellow et Fischer Scientific.

Composé	Forme	Pureté
Ce(0)	Lingot	99 %
	Fil	99,9 %
CeO_2	Poudre	99,5 %
$CeCl_3$	Poudre	99,5 %
Ca(0)	Granulés (< 5 mm)	99 %
CaO	Poudre	« General Purpose Grade »
TiO_2	Poudre	99 %
HfO_2	Poudre	99 %

Tableau 2-1 : Pureté et forme disponible des réactifs utilisés

Les métaux étant sensibles à l'air, ils sont stockés en boîte à gants. Les poudres sont toutes déshydratées à l'étuve (200°C, 10^{-2} bar) pendant un minimum de 24 h afin d'éliminer toute trace d'eau.

2.2 Sels fondus

2.2.1 Caractéristiques et choix des sels fondus pour l'électro réduction

$CaCl_2$ a été choisi préférentiellement à LiCl car son point de fusion est plus élevé (772°C contre 605°C) et limite l'évaporation du solvant lorsque la température de travail est supérieure au point de fusion de Ca(0) (842°C). De plus, $CaCl_2$ est utilisé couramment au laboratoire.

Lors de cette étude, $CaCl_2$ (Merck (déshydraté), 90% ou Sigma-Aldrich (dihydraté), 99%) ainsi qu'un binaire $CaCl_2$-KCl ont été utilisés.

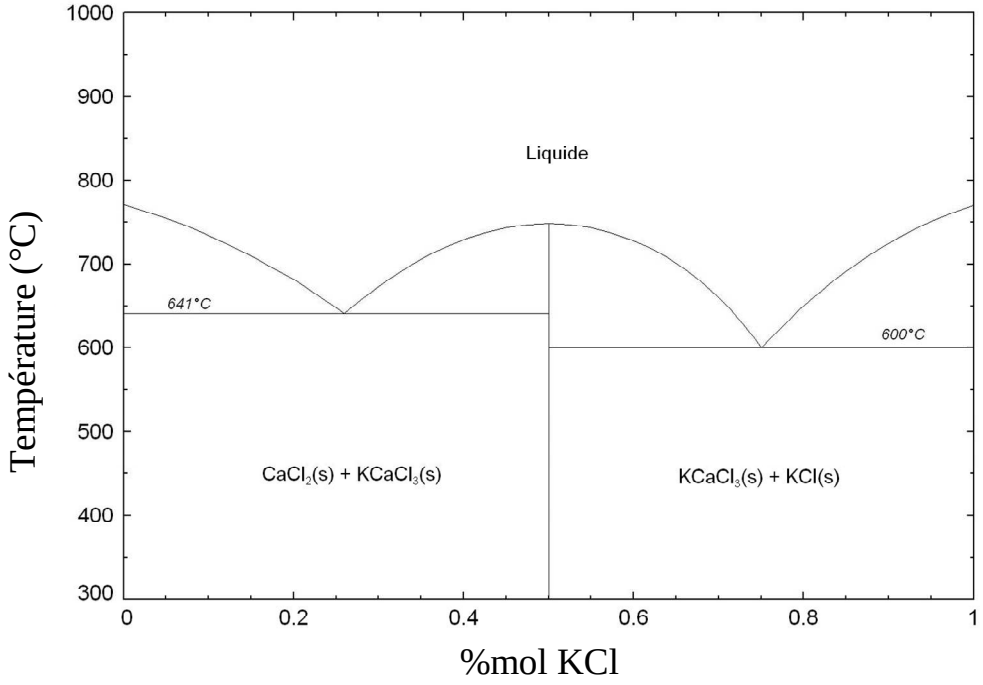

Figure 2-7: Diagramme de phases du système $CaCl_2$-KCl [9]

L'utilisation d'un binaire permet de baisser le point de fusion et donc la température de travail. De plus, en utilisant un sel peu hygroscopique comme KCl (Merck, 99,5%), il a été supposé que l'hygroscopie du binaire serait plus faible. KCl est le seul chlorure, utilisé communément et facilement disponible, à avoir un potentiel de dissociation plus élevé que $CaCl_2$. Ainsi, en première approche, il ne peut pas thermodynamiquement être réduit par le calcium. Le diagramme de phases de $CaCl_2$-KCl est montré sur la Figure 2-7. Seul le binaire $CaCl_2$-KCl de composition 74-26 %mol est utilisé dans cette étude. Le point de fusion de fusion de ce mélange est de 641°C [9] alors que le celui de $CaCl_2$ pur est de 772°C [10].Les propriétés physico-chimiques, intéressantes, à une température donnée, de ces deux sels sont résumées dans le Tableau 2-2.

	$CaCl_2$ (à 890°C)	$CaCl_2$-KCl (à 750°C)
Solubilité de Ca (en %mass.)	1 [11]	Pas de valeur dans la bibliographie
Solubilité maximale de CaO (en %mass.)	15 [11, 12]	Pas de valeur pour le binaire utilisé, mais seulement pour le mélange équimolaire : 4,1 % [12]
Potentiel standard de dissociation (V vs Cl_2/Cl^-), calculé par HSC [10] (cf. équation (2-9))	-3,23	-3,25 pour $CaCl_2$ -3,44 pour KCl
Densité (liquides)	2,08 [13]	1,93 [13]
Densité de Ca (g/cm^3)	1,38 [14]	Ca (solide)

Tableau 2-2 : Propriétés physico-chimiques principales de $CaCl_2$ à 890°C et $CaCl_2$-KCl à 750°C

2.2.2 Préparation des sels

Les sels de chlorures d'alcalins ou alcalino-terreux sont, pour la plupart, hygroscopiques. Ceci donne lieu à deux problèmes :

- présence d'eau lors de la fusion du sel, formation d'ions oxyde ou hydroxyde dissous dans le bain,
- hydratation du sel après l'expérience : formation d'un liquide corrosif et possibilité d'oxydation des métaux présents.

Les ions oxyde et hydroxyde dissous dans le sel peuvent compliquer l'étude en masquant les espèces étudiées, ou par leur interaction avec les espèces présentes (Ce^{3+} par exemple qui forme des oxychlorures ou des oxydes). Il faut donc éliminer toute trace d'eau présente dans les sels afin d'assurer une faible concentration en ions oxyde et hydroxyde et de pouvoir étudier uniquement les espèces recherchées.

2.2.2.1 Méthodes de déshydratation

Le Tableau 2-3 résume certaines méthodes de fusion et de déshydratation de $CaCl_2$ présentées dans la littérature :

Température (°C)	Durée (min)	Atmosphère	Durée totale (h)	Prétraitement par électrolyse	Référence
200	720	Vide	12	Non	[15]
0-150	75	Argon (0,2L/min)	15,4	DDP= 1,5V (3-4 h)	[16]
150	480				
150-300	75				
300	300				
200	4320	Vide	96	Non	[17]
327	2917	Vide	48,6	Non	[18]
100-300	2000	Argon (0,2L/min)	40,8	DDP= 2,75-2,95V (1-3h)	[19]
300	300				

Tableau 2-3: Principales méthodes de fusion et de déshydratation de $CaCl_2$ trouvées dans la littérature

La seule valeur de la concentration en ions O^{2-} résiduels, donnée dans la littérature, est celle de Schwandt et al. dans $CaCl_2$ pur, qui est de 0,5 %mass. CaO (soit 9.10^{-2} $mol.kg^{-1}$) [16].

Pour diminuer davantage la quantité d'ions O^{2-} ou OH^- dans le sel, certains auteurs réalisent, après fusion, un bullage de HCl, Cl_2 ou $COCl_2$ dans le sel pendant une durée de 20 minutes à 2 heures. Ensuite, ils éliminent le gaz chloré dissous dans le sel par bullage de gaz neutre. Ces méthodes sont dérivées de celle de Laitinen et al. [20]. Séon précise que ce type de traitement permet d'obtenir des concentrations en oxyde de l'ordre de 10^{-4} $mol.kg^{-1}$ dans LiCl-KCl, LiCl étant aussi hygroscopique que $CaCl_2$ [21]. Ce type de purification ne peut être effectué dans notre montage pour des raisons de sécurité et de toxicité des gaz chlorés. Seule la déshydratation sous vide est utilisée.

2.2.2.2 Méthode de déshydratation utilisée

Afin de limiter l'hydratation des sels avant utilisation, ceux-ci sont placés dans une étuve à 200°C sous vide.

Pour étudier, de façon sommaire, la déshydratation des sels à l'étuve, une quantité variable de sel tel que reçu (200 à 400 g) est placée à l'étuve dans un cristallisoir en verre. Après étuvage, il est refroidi en boîte à gants sous azote puis pesé. Ceci permet de mesurer la déshydratation du sel en fonction de la durée d'étuvage.

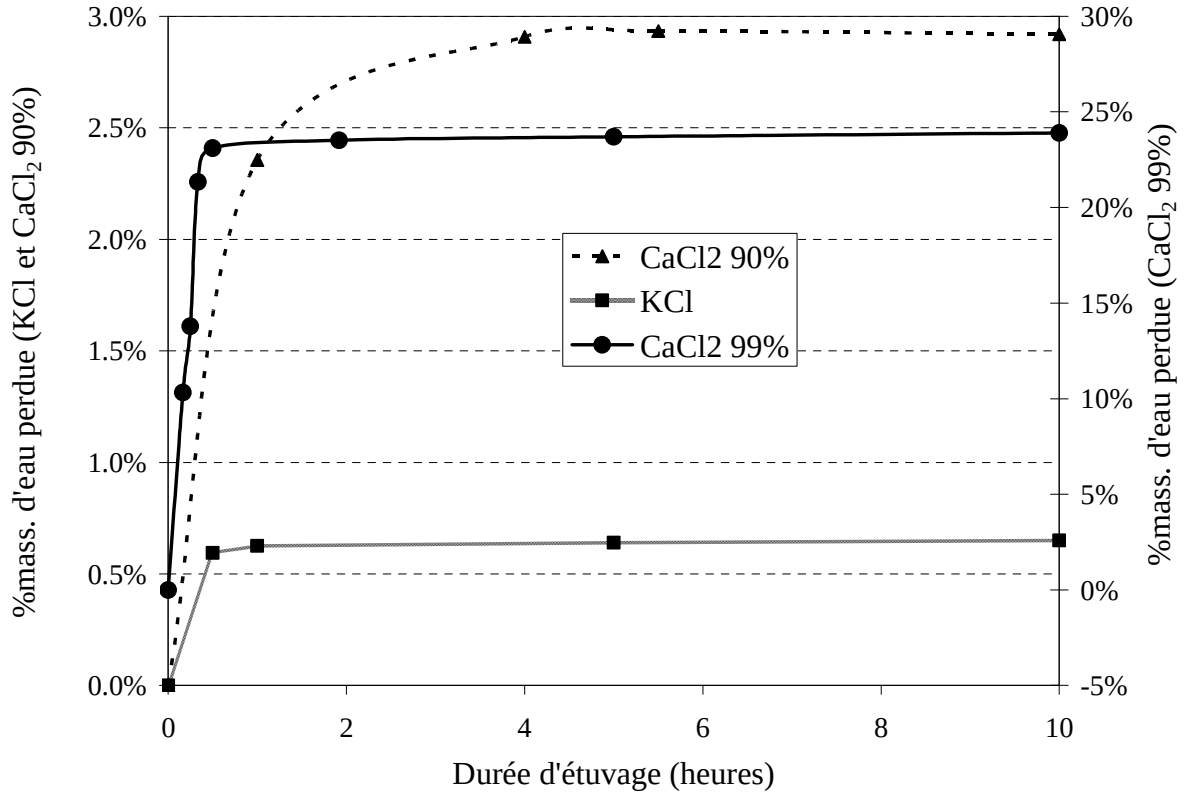

Figure 2-8: Déshydratation de $CaCl_2$ (Alfa 90 %déshydraté), $CaCl_2$ (Sigma 99% dihydraté) et KCl. Fraction massique de l'eau perdue lors de la déshydratation en fonction du temps des différents sels disponibles

La Figure 2-8 résume les résultats obtenus lors de la déshydratation des sels utilisés en fonction du temps. Elle montre qu'à 10^{-2} bar et 200°C, deux à trois heures suffisent à obtenir le maximum de déshydratation pour $CaCl_2$ et environ une heure pour KCl. Concernant $CaCl_2$ dihydraté, la quantité d'eau perdue correspond à la valeur théorique, soit 24,5 %mass.

Avec des sels à base de $CaCl_2$ prédéshydratés à l'étuve, contenant à la réception 0,04 %mass en CaO (mesuré par pHmétrie, cf. §2.4.5.1), on obtient après fusion dans la première cellule (cf. Figure 2-1), sous une dépression de 400 mbar, une concentration maximale de 0,1 %mass. CaO (soit $1{,}8.10^{-2}$ $mol.kg^{-1}$). Pour comparaison, la valeur maximale observée par Schwandt et al. dans $CaCl_2$ pur est 0,5 %mass. avec un sel contenant à la réception 0,05 %mass en CaO [16] (cf. Tableau 2-3). Séon et al. obtiennent une quantité 200 fois moindre [21]. Il est intéressant de noter que lorsque la montée en température est plus lente (augmentation du palier à 200°C ou diminution de la vitesse de la rampe de montée), la quantité en ions oxyde n'est pas plus faible dans ce montage.

La quantité d'ions oxyde dans le sel augmente au cours de la fusion de 0,04 à 0,1 %mass. En effet, l'eau résiduelle non dégagée, se dissocie en présence de $CaCl_2$ selon la

réaction (2-1) pour former CaO [22]. Cette réaction devient thermodynamiquement possible à partir de 280°C [10].

$$CaCl_2, H_2O \longrightarrow CaO + 2HCl_{(g)} \quad (2\text{-}1)$$

Lorsque la dépression est baissée jusqu'à obtenir un vide de 10^{-2} bar dans la seconde cellule (cf. Figure 2-3) et qu'un sel à faible teneur en CaO est utilisé ($CaCl_2.H_2O$ Sigma-Aldrich à 99% : 0,003 %mass en CaO, mesuré par pHmétrie), la quantité d'O^{2-} mesurée après fusion est inférieure à 0,01 %mass. Le vide plus poussé permet d'obtenir une pression partielle d'eau plus faible, ce qui limite la réaction (2-1).

La méthode de préparation des sels fondus à base de $CaCl_2$ retenue pour cette étude est :

- 6 heures à 200°C,
- Rampe de montée de 0,5°C/min jusqu'à 900°C,
- Maintien à 900°C pendant un minimum de 4 heures pour assurer la fusion totale et l'homogénéisation du sel dans le cas de binaires ou de mise en solution d'espèces (par ex. CaO),
- Descente à la température de travail, comprise entre 700 et 900°C.

Cette méthode permet d'atteindre des concentrations en ions oxyde inférieures à 0,1 %mass CaO avec la première cellule et inférieures à 0,01 %mass CaO (mesurées par pHmétrie) dans la seconde cellule.

2.2.2.3 Hydratation de $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl à l'air

Des galettes de ces deux sels ont été fusionnées en même temps dans des creusets en carbone vitreux (diamètre intérieur de 1,9 cm). Ces deux galettes ont ensuite été placées sous atmosphère ambiante afin d'étudier leur vitesse de réhydratation. Les résultats sont présentés dans la Figure 2-9**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. Contrairement à ce qui est attendu, la réhydratation de $CaCl_2$-KCl n'est pas plus lente que celle de $CaCl_2$, voire plus rapide.

Comme la température de travail pour les électro-réductions est fixée à 890°C et que $CaCl_2$-KCl possède un caractère hygroscopique au moins équivalent à celui de $CaCl_2$, il ne semble pas intéressant d'utiliser le binaire plutôt que le solvant pur. Les résultats de ces deux solvants pour l'électro-réduction de CeO_2 sont comparés dans la partie suivante.

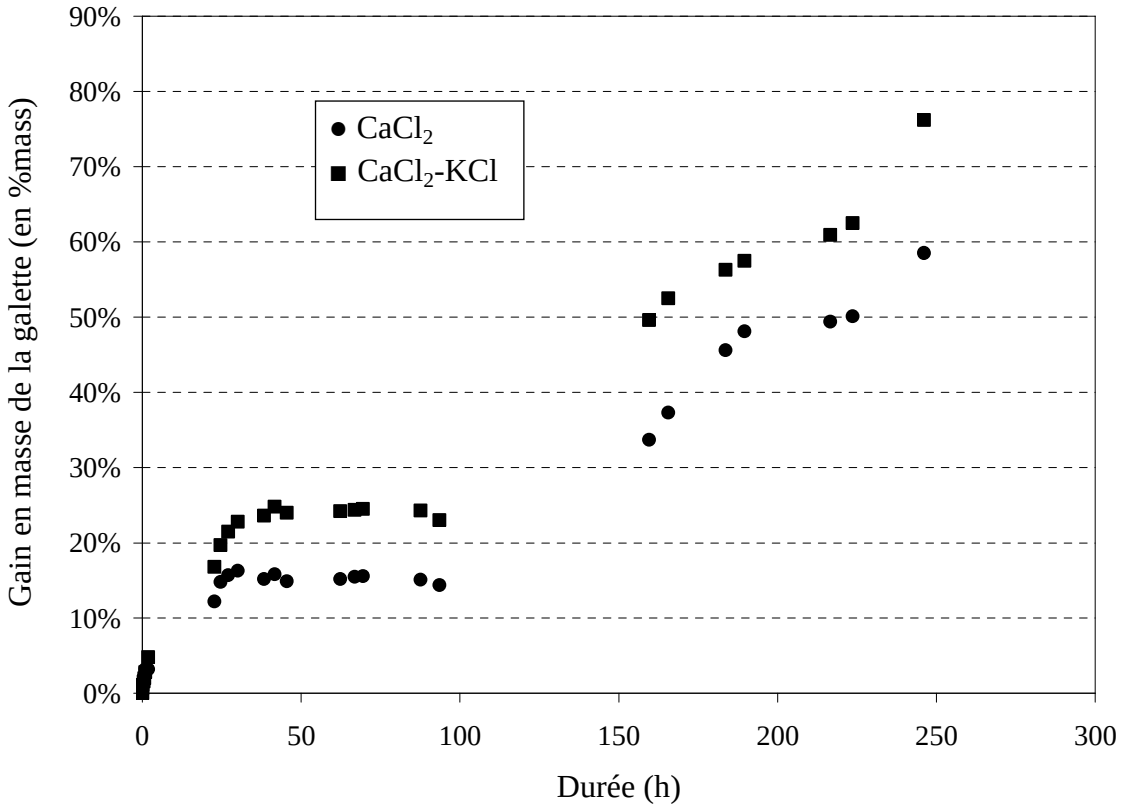

Figure 2-9 : Essais de réhydratation dans l'atmosphère ambiante de galettes de $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl après fusion (57,83 et 57,48 g respectivement)

2.3 Electrochimie : techniques et théorie

Lors de cette étude, différentes techniques électrochimiques ont été utilisées. Cette section sert de référence quant à l'utilisation de ces techniques, leurs principes ainsi que les calculs associés. Le montage se compose de trois électrodes (cf. §2.1.2) dont la fabrication a été décrite précédemment(cf. §2.1.3). Le système d'acquisition est constitué d'un potentiostat PGSTAT30 ou PGSTAT302 et des logiciels GPES (version 4.9) et Nova (version 1.5).

2.3.1 Potentiel de référence

2.3.1.1 Potentiel de l'électrode de référence AgCl/Ag(0)

Le potentiel de cette électrode est fixé par l'équilibre $Ag^+/Ag(0)$ et obéit à la loi de Nernst (cf. équation (1-3) réécrite pour Ag dans l'équation (2-2)).

$$E_{Ag^+/Ag(0)} = E^0_{Ag^+/Ag(0)} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag(0)}}\right) \qquad (2\text{-}2)$$

$$\text{où } E^{0}_{Ag^+/Ag(0)} = \frac{\Delta G^{0}_{AgCl}}{RT} \text{ et } a_{Ag^+} = \gamma_{AgCl} X_{AgCl}$$

Avec ΔG^0 : enthalpie libre standard d'oxydation du métal en chlorure à la température T (en J)

z : nombre d'électrons échangés lors de la réaction (ici z=1)

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i

X_i : fraction molaire de l'espèce i

Ag est un solide pur (Alfa Aesar, 99,9 %) et son activité vaut donc 1. L'activité des ions Ag^+ correspond à leur fraction molaire pondérée par un coefficient d'activité γ_{AgCl}. Lumsden traite de la valeur de ce coefficient d'activité pour des mélanges AgCl-XCl (ou X=K, Rb, Cs) [23]. Dans ces trois binaires, il montre par la mesure de l'enthalpie de mélange que γ_{AgCl} est proche de 1 (cf. équations (2-3) à (2-7)). Ces mélanges sont des solutions dites idéales. De la même façon, il montre que $CaCl_2$ forme des solutions idéales avec $PbCl_2$ et NaCl. La valeur de γ_{AgCl} dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl n'est pas donnée, et il n'existe aucune référence connue sur cette valeur, mais l'hypothèse est faite que ce mélange est lui aussi idéal, γ_{AgCl} est donc pris égal à 1.

AgCl-KCl $$\ln\left(\gamma_{Ag^+}\right) = -\frac{2200}{RT} X^2_{Ag^+} \quad (2\text{-}3)$$

AgCl-RbCl $$\ln\left(\gamma_{Ag^+}\right) = -\frac{3300}{RT} X^2_{Ag^+} \quad (2\text{-}4)$$

AgCl-CsCl $$\ln\left(\gamma_{Ag^+}\right) = -\frac{4000}{RT} X^2_{Ag^+} \quad (2\text{-}5)$$

$CaCl_2$-NaCl $$\ln\left(\gamma_{Ag^+}\right) = -\frac{2200}{RT} \frac{X^2_{Na^+}}{2 - X^2_{Na^+}} \quad (2\text{-}6)$$

$CaCl_2$-$PbCl_2$ $$\ln\left(\gamma_{Ag^+}\right) = -\frac{2200}{RT} X^2_{Pb^{3+}} \quad (2\text{-}7)$$

2.3.1.2 Utilisation d'une pseudo-référence et changement du potentiel de référence

Lorsqu'une pseudo-référence est utilisée, le potentiel de référence n'est plus AgCl/Ag(0). Afin de comparer des courbes tracées à l'aide d'électrodes de référence différentes, il faut pouvoir effectuer un changement de référence.

Il est toujours possible d'observer le potentiel du couple $Ca^{2+}/Ca(0)$ sur les voltampérogrammes. Cette valeur connue, il est aisé de retracer la courbe par rapport au couple $Ca^{2+}/Ca(0)$ (soit $Ca^{2+}/Ca(0) = 0$ V).

Il est possible d'exprimer le potentiel de $Ag^{+}/Ag(0)$ et de $Ca^{2+}/Ca(0)$ par rapport à Cl_2/Cl^- selon la loi de Nernst (cf. (2-2)) et donc de changer le potentiel de référence (cf. Figure 2-10).

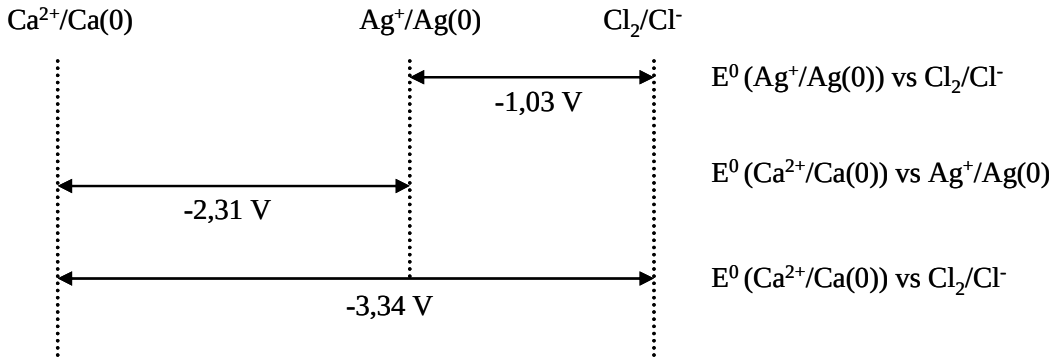

Figure 2-10 : Représentation visuelle du changement de référence. Les valeurs sont données pour $CaCl_2$-KCl à 750°C

2.3.2 Voltampérométrie cyclique et potentiels d'équilibre

Lorsqu'une réaction impliquant un échange d'électron(s) a lieu à la surface de l'électrode de travail, le courant augmente (en valeur absolue). Un courant négatif est associé à la consommation d'électron(s), c'est-à-dire une réduction et un courant positif correspond à une oxydation, ou libération d'électron(s). La valeur de l'intensité du pic résultant d'une réaction électrochimique s'exprime, en voltampérométrie cyclique par l'équation suivante [24]:

$$i_{pic} = kz^{\frac{3}{2}} S \left(\frac{\mathrm{v} DF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \left[M^{x+} \right] \qquad (2\text{-}8)$$

Avec : i_{pic} : intensité du signal en voltampérométrie cyclique (en A)

S : surface de l'électrode (en cm^2)

v : vitesse du balayage en potentiel (en $V.s^{-1}$)

D : coefficient de diffusion de l'espèce étudiée (en $cm^2.s^{-1}$)

$[M^{x+}]$: concentration en M^{x+} (en $mol.cm^{-3}$)

k : vaut 0,446 si le produit de la réaction est soluble et 0,61 s'il est insoluble

La voltampérométrie cyclique permet d'estimer la valeur du potentiel standard d'un couple M^{x+}/M^0, noté E^0. Ceci est possible en déterminant le potentiel d'équilibre, noté E_{eq}, à

courant nul, comme présenté sur la Figure 2-11. A ce potentiel particulier, la loi de Nernst (cf. équation (2-2)) s'applique.

Il a été démontré que le potentiel d'équilibre d'une espèce M^{x+} en solution s'exprime selon la loi de Nernst [24] (cf. équation (2-2)). En effet, c'est ce potentiel qui est observé sur les voltampérogrammes.

$$E_{M^{x+}/M(0)} = E^{0}_{M^{x+}/M(0)} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\gamma X_{M^{x+}}\right) \qquad (2\text{-}9)$$

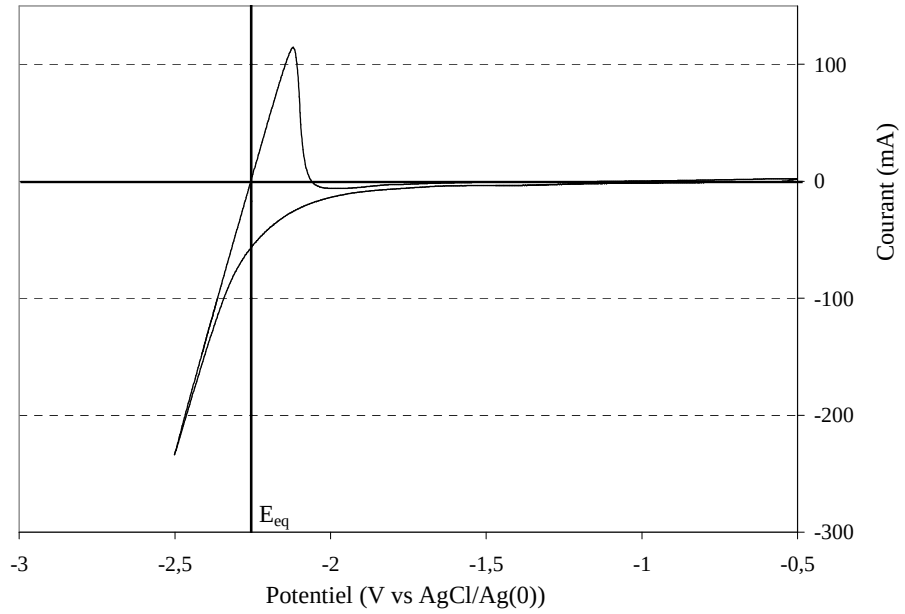

Figure 2-11 : Exemple de voltampérogramme présentant les signaux d'oxydo-réduction de Ca^{2+}/Ca(0) ainsi que la détermination de son potentiel d'équilibre.

De cette façon il est possible de calculer les potentiels de dissociation de $CaCl_2$ pur et de $CaCl_2$ dans $CaCl_2$-KCl. Dans $CaCl_2$, $CaCl_2$ est pur donc l'activité de Ca^{2+} est égale à 1 si on considère négligeable l'influence de l'effet de solvatation (chloroacidité du solvant). L'activité de $CaCl_2$ change dans le binaire car il ne s'agit pas d'un liquide pur, sa fraction molaire est 0,74, et son coefficient d'activité peut être différent de 1. L'hypothèse que le coefficient d'activité de $CaCl_2$ dans $CaCl_2$-KCl vaut 1 est faite de la même manière que pour le coefficient d'activité de AgCl (cf §2.3.1.1). Le coefficient d'activité de $CaCl_2$ dans $CaCl_2$-KCl peut aussi être calculé à l'aide du diagramme de phase et du logiciel FactSage [9]. La valeur trouvée est 0,647.

Le potentiel de la transition $Ca^{2+}/Ca(0)$ dans $CaCl_2$-KCl, par rapport à AgCl/Ag(0), est calculé par le logiciel HSC [10]. Ces calculs sont effectués à l'aide de l'équation (2-9), du changement du potentiel de référence (cf. §2.3.1.2) et pour un coefficient d'activité égal soit à 1, soit à 0,647. Cette transition est aussi observée par voltampérométrie cyclique à différentes températures dans $CaCl_2$-KCl. Ces valeurs sont comparées dans le Tableau 2-4.

Il semble, d'après les valeurs expérimentales, que le mélange $CaCl_2$-KCl ne soit pas idéal. Les potentiels mesurés sont mieux corrélés avec les calculs lorsque γ_{CaCl2} vaut 0,647.

Température (°C)	Potentiel d'équilibre sur les voltampérogrammes (V vs $Ag^+/Ag(0)$)	$E = \Delta G^0_{Ca^{2+}/Ca(0)} + \frac{RT}{zF}\ln(\gamma_{CaCl_2})$	
		E pour γ=1	E pour γ=0,647
750	-2,32	-2,31	-2,33
800	-2,30	-2,28	-2,30
850	-2,28	-2,25	-2,27
900	-2,27	-2,22	-2,24

Tableau 2-4 : Comparaison du potentiel d'équilibre expérimental avec ceux calculés thermodynamiquement pour différentes valeurs du coefficient d'activité

2.3.3 Voltampérométrie à vagues carrées

La voltampérométrie à vagues carrées permet de diminuer l'influence du courant capacitif sur le courant mesuré. De plus, les signaux mesurés sont de type gaussien, source de propriétés mathématiques facilitant les calculs, notamment celui du nombre d'électrons échangés lors de la réaction. Pour cela, cette méthode diffère de la voltampérométrie cyclique par plusieurs points :

- premièrement, la variation du potentiel n'est pas linéaire mais sous forme de paliers avec deux impulsions carrées de même amplitude, de même durée mais de signes opposés (cf. Figure 2-12). Le courant mesuré est la différence entre deux mesures, une faite avant l'impulsion et une réalisée après. Ceci permet de s'affranchir du courant capacitif.
- deuxièmement, la mesure du courant subit une transformée de Fourrier ce qui modifie les signaux observés sur la courbe intensité-potentiel en gaussiennes.

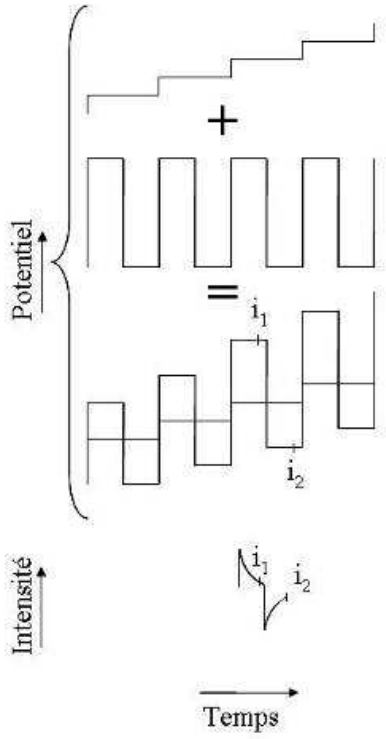

Figure 2-12 : Représentation du balayage en potentiel effectué ainsi que du courant mesuré lors de l'utilisation de la voltampérométrie à vague carrée

La valeur de l'intensité du pic d'une réaction électrochimique en voltampérométrie à vague carrée s'exprime par l'équation suivante [24] dont la validité en sels fondus a été examinée par Chamelot et al. [25]:

$$i_{pic} = zFS\left[M^{x+}\right]\left(\frac{Df}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1-\Omega}{1+\Omega} \quad \text{avec} \quad \Omega = \exp\left(\frac{zF\Delta E}{2RT}\right) \tag{2-10}$$

Avec : f : fréquence de l'impulsion (en s^{-1})

ΔE : amplitude de l'impulsion (en V)

- Le potentiel standard est toujours défini par la loi de Nernst (cf équation (2-2)). Par contre, il est possible de calculer d'autres données électrochimiques, comme par exemple le nombre d'électrons échangés lors d'une réaction électrochimique à l'aide de la largeur à mi-hauteur du pic gaussien (cf. équation (2-11)), si le système est considéré comme réversible.

$$W_{1/2} = 3{,}52\frac{RT}{zF} \tag{2-11}$$

Avec : $W_{1/2}$: Largeur du pic à mi-hauteur (en V)

2.3.4 Electrolyse à courant ou potentiel imposé - Loi de Faraday

L'électrolyse à courant fixé consiste à imposer un courant fixe et à enregistrer la variation du potentiel de la cathode et de l'anode en fonction du temps.

L'électrolyse à potentiel fixé permet d'imposer un potentiel à une électrode (par rapport à une référence) ou une différence de potentiel entre l'anode et la cathode. Le courant mesuré est lié aux réactions se déroulant à l'anode.

Le Tableau 2-5 présente les avantages et inconvénients de ces deux méthodes électrochimiques, permettant de réaliser une électrolyse.

	Avantages	Inconvénients
Potentiel imposé	Contrôle des réactions : pas de réaction non désirée si son potentiel est plus grand que celui appliqué	Contrôle des réactions uniquement s'il n'y a pas de chute ohmique trop importante
Courant imposé	Possibilité de travailler au courant limite (cinétique maximale)	Risque de réactions secondaires non désirées dès que le courant appliqué est supérieur au courant limite (sauf dissociation du solvant)

Tableau 2-5 : Avantages et inconvénients des électrolyses par chronopotentiométrie et chronoampérométrie

Une forte chute ohmique est présente à la cathode, due à la faible conductivité électrique de l'oxyde de cérium (jusqu'à 3 V). Cette chute ohmique n'est pas constante. Une électrolyse à potentiel contrôlé ne permet donc pas de s'assurer du potentiel réel de la cathode et donc des réactions mises en jeu. Il est donc choisi d'imposer le courant.

De plus, il semble que la réduction directe de l'oxyde de cérium en cérium métal soit trop proche de la réduction de Ca^{2+}. Il a donc été décidé d'électrolyser le solvant pour effectuer une calciothermie in-situ (type Ono et Suzuki). En électrolysant le solvant, il est possible de travailler à des cinétiques constantes et rapides alors que la réduction directe est limitée par le transport des ions O^{2-} hors du compartiment cathodique.

Si tous les électrons sont utilisés pour effectuer une réaction d'oxydation ou de réduction (rendement faradique de 100 %), il est possible de connaître la quantité de réactif réduit/oxydé pendant une électrolyse à l'aide de la loi de Faraday (cf équation (2-12)).

$$Q = it = nFz \qquad (2\text{-}12)$$

Avec Q : nombre de charges

i : intensité du courant (en A)

t : durée du passage du courant i (en s)

n : quantité théorique de matière transformée (en moles)

2.4 Méthodes d'analyse

Différentes méthodes sont utilisées pour analyser les échantillons : diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie photoélectronique X (XPS) pour les échantillons solides, torche plasma couplée à un spectromètre de masse ou d'émission atomique (ICP-MS ou AES) pour les échantillons liquides. Afin de suivre l'évolution de la concentration en ions O^{2-} pendant une électro-réduction, une méthode de dosage pHmétrique a été mise au point. Enfin, lorsque l'électro-réduction est terminée, un ensemble de réactions chimiques, de filtrations et de précipitations ont été mises en place afin de séparer les produits formés et de déterminer leurs natures et quantités.

2.4.1 Diffraction des rayons X

L'utilisation de la DRX permet d'identifier les composés présents dans les éléments récupérés à la fin de l'électrolyse : métaux, électrodes, poudres issues du lavage du produit réduit, etc. A cause du sel, l'échantillon est hygroscopique et a tendance à gonfler ce qui fausse les mesures. Ce dernier problème peut être réglé par l'encapsulation de l'échantillon dans une résine, le Rilsan®, ou un porte échantillon transparent et étanche.

Néanmoins, les cristaux de $CaKCl_3$ donnent lieu à de nombreux signaux qui compliquent l'interprétation des spectres. Les échantillons sont donc lavés à l'eau pour éliminer le sel. Le rétentat récupéré peut ainsi être étudié plus aisément. Cependant cette technique n'est pas applicable aux métaux réactifs à l'eau comme le cérium ou le calcium, ni au hafnium métal où l'étalonnage n'a pas fonctionné.

L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Advance (BRUKER-AXS) équipé d'un détecteur PSD (« Positive Sensitive Detector ») Braun ou LynxEye (BRUKER).

2.4.2 Microscopie électronique à balayage et microsonde dispersive

L'analyse par MEB et sonde EDS permet de déterminer la nature élémentaire des espèces présentes dans un échantillon et d'estimer la quantité de ces éléments dans l'échantillon à un endroit précis ou réaliser une cartographie sur toute la surface. Cette analyse permet, dans un premier temps, de confirmer les espèces trouvées en DRX et la composition de l'échantillon (au mieux semi-quantitatif par DRX). Le MEB, utilisé pour réaliser les analyses, est un LEO S 360, équipé d'un spectromètre PGT (résolution 123 eV).

2.4.3 Analyse par spectroscopie photoélectronique X

L'analyse par XPS est préférée à l'analyse MEB lorsque l'échantillon est trop petit (fils de faible diamètre), notamment lorsque seuls des composés de surface sont recherchés (par ex. : dépôts). Cette technique permet de connaître les atomes présents en surface, leur ratio atomique ainsi que leur(s) nombre(s) d'oxydation. Néanmoins, cette technique de surface (2-4 nm) révèle aussi la présence de gaz atmosphériques (CO_2, O_2).

Ces analyses sont réalisées à l'aide d'un système PHI Versaprobe 5000, utilisant une source Al monochromatée. La taille du spot est de 200 µm pour une énergie de passage de 100 eV. Les mesures sont réalisées sans décapage ionique afin de ne pas abîmer le dépôt s'il est trop fin.

2.4.4 Dosage par torche plasma (ICP) couplée à un spectromètre à émission atomique (AES) ou à un spectromètre de masse (MS)

L'analyse par ICP-AES ou ICP-MS s'applique essentiellement à des produits solubilisés. Cette technique permet de vérifier la présence de cérium (métal, oxychlorure, chlorure) dans le sel, une fois celui-ci dissous dans HCl.

La limite de détection de la MS utilisée est de 5 µg/L alors que celle de l'AES est de l'ordre de 1 mg/L. La seconde différence entre les deux détecteurs est qu'avec la MS, il est impossible d'observer les éléments légers, comme Ca ou K, à cause du gaz vecteur utilisé, l'argon.

2.4.5 Titrage des ions oxyde

La concentration en ions oxyde informe sur le déroulement des réactions lors d'une électro-réduction, puisque la réaction anodique consomme O^{2-} et la réaction cathodique recherchée en produit. Il faut donc des techniques capables d'évaluer à tout moment la concentration en O^{2-} dans le sel fondu.

Deux méthodes ont été développées :

- la prise d'un échantillon de sel et le dosage des ions OH^- formés lors de la dissolution de CaO dans de l'eau,
- l'utilisation d'un capteur spécifique (appelé YSZ, pour Yttria Stabilised Zirconia), plongé dans le sel, dont la réponse varie uniquement avec la concentration des ions oxyde.

2.4.5.1 Titrage des ions O^{2-} par dissolution du sel dans l'eau

Pour récupérer des échantillons de sel à chaud, une barre d'Hastelloy (alliage à base de Ni et de Mo, environ 70 et 20 % mol.) est plongée dans le sel et retirée rapidement pour figer le sel dessus. Un gramme de cet échantillon est dissous dans 200 mL d'eau. Le CaO s'hydrolyse alors selon la réaction (2-13) pour former l'hydroxyde de calcium.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \qquad (2\text{-}13)$$

La concentration en CaO (et donc en ions O^{2-}) est mesurée par titrage de OH^- dans la solution par pHmétrie ou dosage acide-base (A-B). Le Tableau 2-6 présente les données nécessaires au titrage des oxydes.

pK_b		Solubilité à 20°C (g/L)				Réf.
$Ca(OH)_2$		$Ca(OH)_2$	CaO	$CaCl_2$	KCl	
2,3	1,4	1,85	1,31	745	347	[26]

Tableau 2-6: Données utiles à la dissolution d'un sel $CaCl_2$-CaO(-KCl) et au dosage de la quantité de CaO

* ***Dosage A-B***

La quantité d'hydroxyde de calcium est aussi dosée à l'aide d'HCl 10^{-2} mol.L^{-1} selon la réaction (2-14).

$$OH^{-}_{Ca(OH)_2} + HCl \longrightarrow H_2O + Cl^{-}_{CaCl_2} \quad (2\text{-}14)$$

Il permet de doser CaO pour des concentrations dans le sel très variables, même si pour des quantités inférieures à 0,1% mass. CaO (soit 10^{-5} mol.L^{-1} $Ca(OH)_2$ en solution), le dosage est moins précis. Les dosages A-B sont réalisés à l'aide d'une solution HCl à 10^{-2} mol.L^{-1} et d'un titrimètre automatique (burette de 10 mL).

* ***Dosage pHmétrique***

Le titrage par mesure du pH est rapide et précis si la quantité de sel par rapport au volume d'eau est correctement ajustée (concentration en hydroxyde de calcium entre 10^{-4} et 10^{-3} mol/L). Le sel contient une forte quantité de Ca^{2+} et de K^{+} qui déplace l'équilibre théorique entre l'hydroxyde et ses formes dissociées, équilibre exprimé par K_b (valant K_1*K_2, cf. équations (2-15) et (2-16)). Il faut donc exprimer le pH théorique en fonction des quantités de CaO mais aussi de sel. Pour obtenir la variation du pH en fonction de la teneur en CaO de 1g de $CaCl_2$-KCl, il faut résoudre le système d'équations ci-dessous :

$$K_1 = \frac{[CaOH^+][OH^-]}{[Ca(OH)_2]} \quad (2\text{-}15)$$

$$K_2 = \frac{[Ca^{2+}][OH^-]}{[CaOH^+]} \quad (2\text{-}16)$$

$$K_e = [H^+][OH^-] \quad (2\text{-}17)$$

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] + [CaOH^+] + [K^+] = [OH^-] + [Cl^-] \quad (2\text{-}18)$$

$$[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [Ca(OH)_2] = [CaO] + [CaCl_2] \quad (2\text{-}19)$$

$$[Cl^-] = [KCl] + 2[CaCl_2] \quad (2\text{-}20)$$

La résolution de cet ensemble d'équations, à l'aide du logiciel Maple, permet d'obtenir une relation entre le pH et la concentration en CaO valable dans la gamme de concentration

de sels contenant jusqu'à 2 %mass. CaO (équation (2-21) pour un sel $CaCl_2$ et (2-22) pour un sel $CaCl_2$-KCl) :

$$\%mass.\ de\ \ CaO = 7.10^{-15}.e^{2,5883.pH} \tag{2-21}$$

$$\%mass.\ de\ \ CaO = 5.10^{-15}.e^{2,5915.pH} \tag{2-22}$$

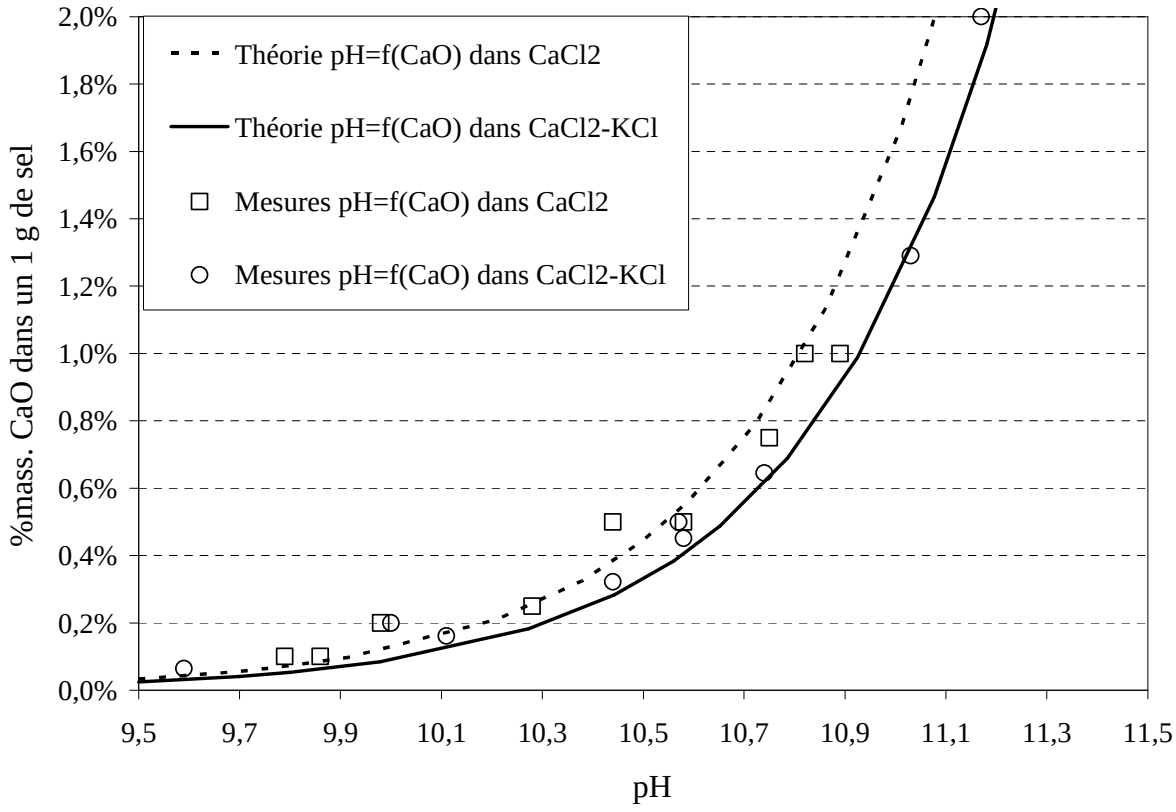

Figure 2-13 : Variation de la concentration en CaO (en %mass.) dans les sels $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl en fonction du pH

La Figure 2-13 présente la variation théorique du pH d'une solution de 200 mL d'eau contenant 1 g de $CaCl_2$ ou 1 g de $CaCl_2$-KCl en fonction de la quantité de CaO ajoutée. Celle-ci est comparée à des gammes d'étalonnage de sels $CaCl_2$-CaO et $CaCl_2$-KCl-CaO simulés (c'est-à-dire par mélange de poudres non fondues). Le pH varie rapidement pour des faibles concentrations en CaO, une bonne précision peut donc être obtenue pour des concentrations correspondant à la gamme de concentrations des sels titrés (jusqu'à 2 %mass. CaO) en dissolvant 1 g de sel dans 200 mL d'eau. Dans cette gamme de concentration, une bonne corrélation est montrée.

Dans un second temps, des échantillons réels contenant des quantités inconnues de CaO sont titrés par les deux méthodes (cf. Figure 2-14). La concentration en O^{2-} dosée par pHmétrie ne diffère pas de plus de 10 % de celle par titrage A-B. Un titrage pHmétrique est donc possible, rendant l'analyse plus rapide en respectant les conditions de masse du sel (1 ± 0,01 g), de volume d'eau (200 ± 2 mL). L'erreur de mesure sur le pH est estimée à 0,05 unité pH soit environ 10 % en mass CaO.

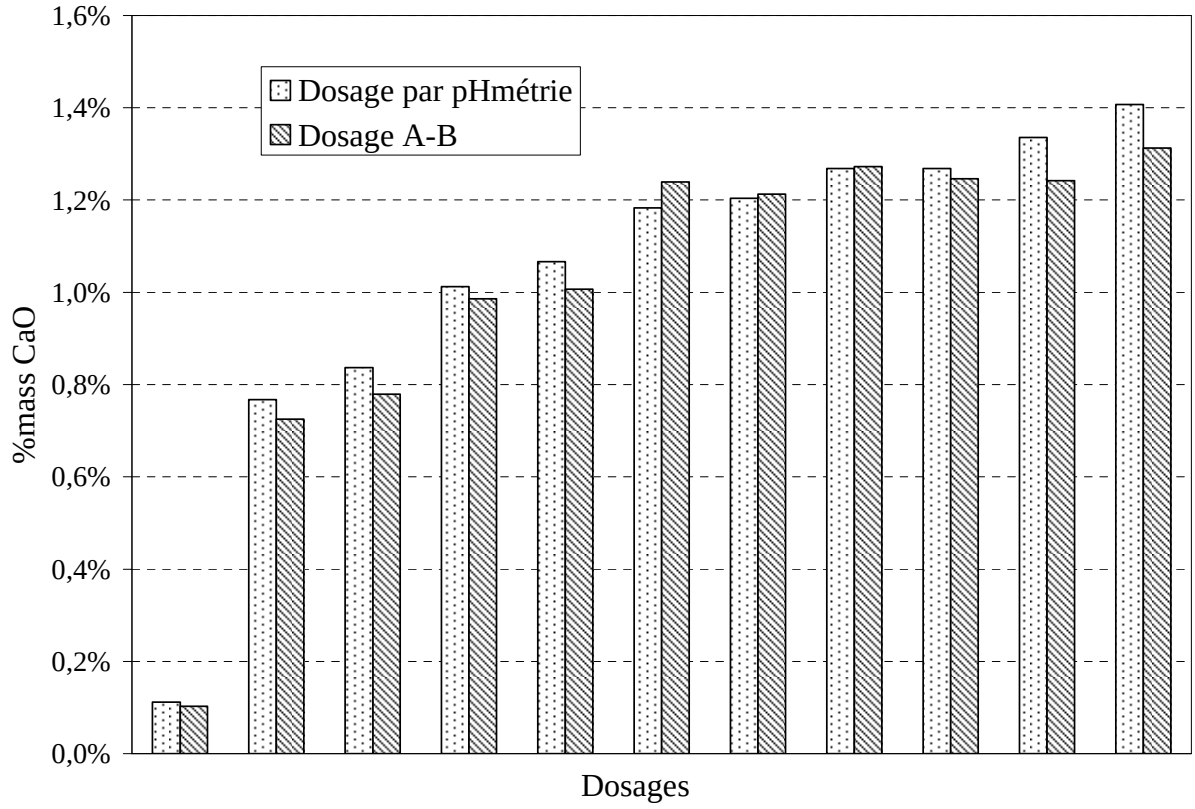

Figure 2-14 : Comparaison entre le dosage par pHmétrie et Acide-Base pour la détermination de la concentration en CaO d'échantillons de sels pris au cours d'électrolyses.

2.4.5.2 Titrage en continu par capteur YSZ

La prise d'échantillons régulièrement dans le sel oblige l'ouverture de la cellule. Ceci implique l'entrée d'une faible quantité d'air qui peut se solubiliser dans le sel, oxyder les métaux présents et former des ions oxyde en solution. Une technique permet de mesurer la concentration d'un ion spécifique, ici O^{2-}, en utilisant une membrane conductrice spécifique de cet ion. La membrane choisie est la zircone yttriée (YSZ), déjà étudiée au laboratoire pour cette application [27]. De plus, cette technique est non intrusive et plus rapide car la prise d'échantillons n'est pas nécessaire (sauf une fois pour l'étalonnage).

Le montage est montré sur la Figure 2-15. L'atmosphère à l'intérieur du tube est l'air extérieur qui sert de référence, la concentration en O_2 y étant fixée et constante. On mesure alors la différence de potentiel entre cette électrode et une référence stable, ici l'électrode d'argent (cf. §2.1.3.2).

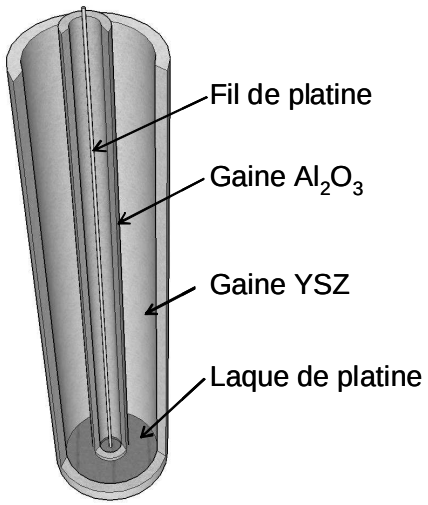

Figure 2-15 : Schéma d'une électrode à membrane YSZ pour la mesure de la concentration en ions oxyde dans le bain de sel fondu

* ***Calcul de la force électromotrice (f.e.m.)***

Le schéma de la chaîne galvanique de mesure de l'activité des ions O^{2-} dans les sels utilisés est présenté sur la Figure 2-16. Les lettres grecques représentent les interfaces et les chiffres les différentes phases. La présence du cuivre, de part et d'autre de la chaîne galvanique correspond aux fils menant au voltmètre.

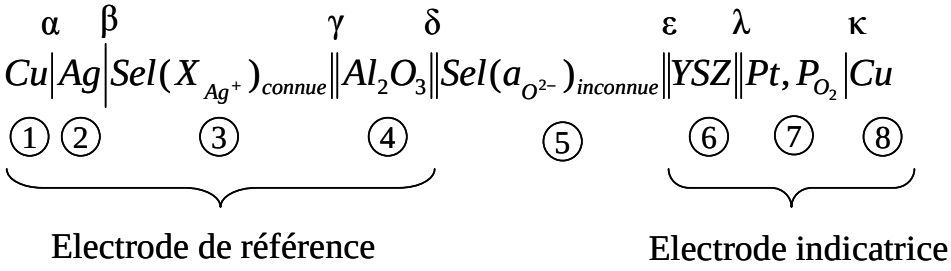

Figure 2-16 : Schéma de chaîne électrochimique permettant la mesure de l'activité des ions O^{2-} dans les sels fondus

La chaîne électrochimique est constituée :

- d'une électrode de référence de première espèce ($Ag^+/Ag(0)$) (interface β) obtenue en dissolvant 0,75 $mol.kg^{-1}$ de AgCl dans le sel fondu, notée « réf.»,

- d'une électrode de référence à gaz (interface λ) obtenue par dépôt de laque de platine ⑦ à l'intérieur d'un tube de zircone stabilisée (YSZ), en contact avec l'air ambiant,
- de la membrane de zircone stabilisée ⑥, sensible aux ions O^{2-} (interface ε),
- d'une jonction liquide entre le sel de référence ③ et le sel étudié ⑤ constituée d'un tube d'alumine poreuse ④.

La f.e.m.. de la chaîne est égale à :

$$E = \phi^8 - \phi^1 \qquad (2\text{-}23)$$

Avec ϕ^i : potentiel électrique de la phase ⑧

Le calcul de la f.e.m.. de la chaîne, à courant nul, peut être effectué à partir des hypothèses suivantes :

- il y a équilibre à chacune des interfaces, en prenant en compte les porteurs majoritaires,
- au sein de chaque phase solide, conductrice par une seule espèce (électrons ou ions), le potentiel électrochimique de cette espèce est constant,
- la zircone stabilisée est considérée comme un conducteur strictement ionique,
- la jonction ionique entre les phases ③ et ⑤ est réalisée avec de l'alumine poreuse ④. Les sels fondus de part et d'autre de la membrane en alumine sont de compositions très voisines et leurs concentrations en ions sont élevées. On peut donc considérer que la différence de potentiel de jonction (ϕ^5 - ϕ^3) est négligeable.

Les équilibres à chacune des interfaces et les équations correspondantes sont rassemblés ci-après :

- Equilibre électronique à l'interface α et dans la phase ② :

$$\tilde{\mu}_e^{\alpha,Cu} = \tilde{\mu}_e^{\alpha,Ag} = \tilde{\mu}_e^{\beta,Ag} \text{ soit } \mu_e^{Cu} - F\phi^1 = \mu_e^{Ag} - F\phi^2 \qquad (2\text{-}24)$$

Avec $\tilde{\mu}_e^{\alpha}$: Potentiel électrochimique des électrons à l'interface α (en V)

μ_i : Potentiel chimique de i (en J.mol^{-1})

- Equilibre électrochimique à l'interface β : $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(0)$

$$\tilde{\mu}_{Ag^+}^{réf.}+\tilde{\mu}_e^{\beta,Ag}=0 \text{ soit } \mu_{Ag^+}^{réf.}+F\phi^3=-\mu_e^{Ag}+F\phi^2 \quad (2\text{-}25)$$

- Equilibre ionique à l'interface ε et dans la phase ⑤ :

$$\tilde{\mu}_{O^{2-}}^{\varepsilon,sel}=\tilde{\mu}_{O^{2-}}^{\varepsilon,YSZ}=\tilde{\mu}_{O^{2-}}^{\lambda,YSZ} \text{ soit } \mu_{O^{2-}}^{sel}-2F\phi^5=\mu_{O^{2-}}^{YSZ}-2F\phi^6 \quad (2\text{-}26)$$

- Equilibre électrochimique à l'interface λ : $\frac{1}{2}O_{2(g)}+2e_{Pt}^-\rightarrow O_{YSZ}^{2-}$

$$\frac{1}{2}\mu_{O_2}+2\tilde{\mu}_e^{\lambda,Pt}=\tilde{\mu}_{O^{2-}}^{\lambda,sel} \text{ soit } \frac{1}{2}\mu_{O_2}+2\mu_e^{Pt}-2F\phi^7=\mu_{O^{2-}}^{YSZ}-2F\phi^6 \quad (2\text{-}27)$$

- Equilibre électronique à l'interface κ :

$$\tilde{\mu}_e^{\kappa,Pt}=\tilde{\mu}_e^{\kappa,Cu} \text{ soit } \mu_e^{Pt}-F\phi^7=\mu_e^{Cu}-F\phi^8 \quad (2\text{-}28)$$

En combinant les équations (2-23) à (2-28) et en assimilant l'activité de O_2 à sa pression partielle, la f.e.m. peut être ré-exprimée selon l'équation (2-29).

$$E=\phi^8-\phi^1=\frac{1}{F}\left[-\mu_{Ag^+}^{réf.}-\frac{1}{2}\mu_{O^{2-}}^{sel}+\frac{1}{4}\mu_{O_2}\right]$$
$$\text{soit } E=-\frac{1}{F}\left[\mu_{Ag^+}^0+RT\ln a_{Ag^+}^{réf.}+\frac{1}{2}\mu_{O^{2-}}^0+\frac{RT}{2}\ln a_{O^{2-}}^{sel}-\frac{RT}{4}\ln P_{O_2}\right] \quad (2\text{-}29)$$

Il a été vu au §2.3.2 que l'activité ne pouvait pas toujours être assimilée à la fraction molaire. De plus, CaO est fortement complexé dans les sels à base de $CaCl_2$ [5], la concentration en ions O^{2-} libres n'équivaut donc pas à la quantité de CaO ajouté. Il est possible d'exprimer l'équilibre de complexation de CaO dans $CaCl_2$ (cf. équation (2-30)). Cet équilibre est défini par K_{comp} qui est supposé constant dans le domaine de concentration de CaO exploré. L'hypothèse est faite que $K_{diss}(Ca_xOCl_{2x})$ est constant dans le domaine de concentration en ions O^{2-} libres étudié (cf. équation (2-31)). Il est donc possible d'écrire une relation de proportionnalité entre l'activité des ions O^{2-} libres et la quantité de CaO ajoutée (cf. équation (2-32)).

$$CaO+xCaCl_2 \xrightarrow{K_{comp}} [Ca_xOCl_{2x}]^{2-}+Ca^{2+} \text{ avec } Kcomp=\frac{a_{Ca^{2+}}a_{[Ca_xOCl_{2x}]^{2-}}}{a_{CaCl_2}^x a_{CaO}} \quad (2\text{-}30)$$

$$[Ca_xOCl_{2x}]^{2-} \xrightarrow{K_{diss}} xCaCl_2 + O^{2-} \text{ avec } K_{diss} = \frac{a_{O^{2-}} a_{CaCl_2}^x}{a_{[Ca_xOCl_{2x}]^{2-}}} \quad (2\text{-}31)$$

$$a_{O^{2-}} = \frac{K_{diss} a_{CaCl_2}^x}{a_{[Ca_xOCl_{2x}]^{2-}}} = \frac{K_{diss} a_{Ca^{2+}}}{K_{comp} a_{CaO}} \quad (2\text{-}32)$$

Puisque les équilibres de complexation sont définis comme constants dans le domaine de concentration en CaO étudié, il est possible de mettre ces valeurs dans une constante. Une constante A est donc introduite dans l'équation (2-29) afin de prendre en compte l'effet de la complexation sur l'activité des ions O^{2-}, les données thermodynamiques (μ^0) et l'activité de Ag^+. En effet, l'activité de Ag^+ peut être considérée comme constante sur une journée (pas de variation du potentiel de référence mesurée expérimentalement, cf. §2.3.1.1). L'équation (2-33) permet donc de relier la mesure de la f.e.m. à la fraction molaire en ions O^{2-}.

$$E = A + \frac{RT}{2F} \ln(X_{O^{2-}}) \quad (2\text{-}33)$$

* ***Relation entre activité et concentration-Etalonnage du capteur***

La mesure de la f.e.m. de la chaîne galvanique est comparée à la mesure de la concentration en ions oxyde dans un bain $CaCl_2$, déterminée par pHmétrie (cf. §2.4.5.1). Ces mesures sont effectuées pendant une électrolyse permettant ainsi d'obtenir différentes concentrations en ions O^{2-}. La pente théorique est -0,05, la valeur expérimentale est du même ordre de grandeur. Cet étalonnage montre que les hypothèses faites dans le paragraphe sont correctes dans le domaine de concentration en CaO étudié puisque la mesure de la f.e.m. varie linéairement avec le logarithme népérien de la fraction molaire en CaO ajouté. L'étalonnage permet de relier la f.e.m. à la fraction molaire en ions oxyde dans $CaCl_2$ à 890°C, selon l'équation (2-34).

$$E = -0{,}041 \ln\left(X_{O^{2-}}\right) - 0{,}810 \quad (2\text{-}34)$$

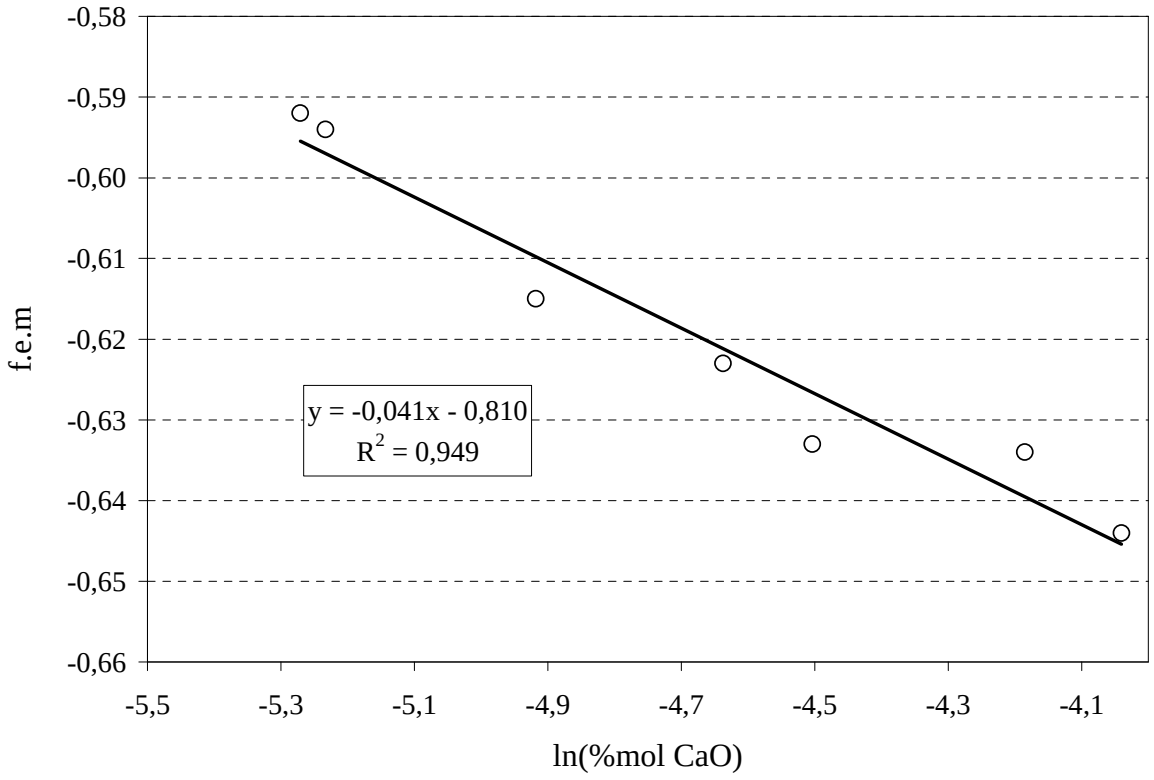

Figure 2-17 : Etalonnage du capteur à ions oxyde dans $CaCl_2$-CaO à 890°C

2.4.6 Evaluation du taux de réduction

Après un test d'électro-réduction, le creuset est sorti du four et mis en boîte à gants sous azote pour prévenir l'hydratation du sel et l'oxydation des métaux réactifs (Ca(0), Ce(0)). Une fois le creuset cassé, la galette de sel contenant les produits de la réaction est récupérée. Des méthodes de séparation et de dosage en phase aqueuse ont été adaptées pour déterminer la quantité de cérium métal produit, ainsi que celles des différents composés intermédiaires : oxychlorures, sous-oxydes. Le Tableau 2-7 résume les solubilités dans l'eau et l'acide chlorhydrique des produits de la réduction de CeO_2, de manière qualitative et quantitative, de façon à permettre leur analyse. Lorsque la solubilité est supérieure aux quantités utilisées et que la solubilisation est rapide, celle-ci est décrite comme « forte ». Les autres produits présentent soit une solubilité dite « faible » car la limite de solubilité est inférieure à 0,1 g/L et/ou leur solubilisation est lente (plusieurs dizaines de minutes), soit ces produits sont insolubles. Afin de doser le cérium métal, il faut ajouter HCl. Ceci a pour effet de dissoudre CeOCl. Par contre, l'oxyde de cérium est insoluble dans HCl. Le magnésium métal réagit de façon similaire au cérium dans l'eau et dans l'acide. Néanmoins, la magnésie est soluble, notamment dans HCl (1M) où la concentration atteint plusieurs grammes par litre

au bout de 48 h sous agitation et 150 h sans agitation. L'ensemble des étapes décrites dans les paragraphes suivants peuvent être résumées par la Figure 2-18.

Elément	Composé	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans HCl 1M
Ca	CaO	Faible	Forte
	$CaCl_2$	Forte	
	Ca(0)	Forte	
Mg	Mg(0)	Faible	Forte
	MgO	Faible	Faible
Ce	CeO_2	Insoluble	
	CeOCl	Insoluble	Forte
	Ce(0)	Faible	Forte

Tableau 2-7 : Solubilisation qualitative des différents produits de l'électro-réduction de CeO_2 dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl

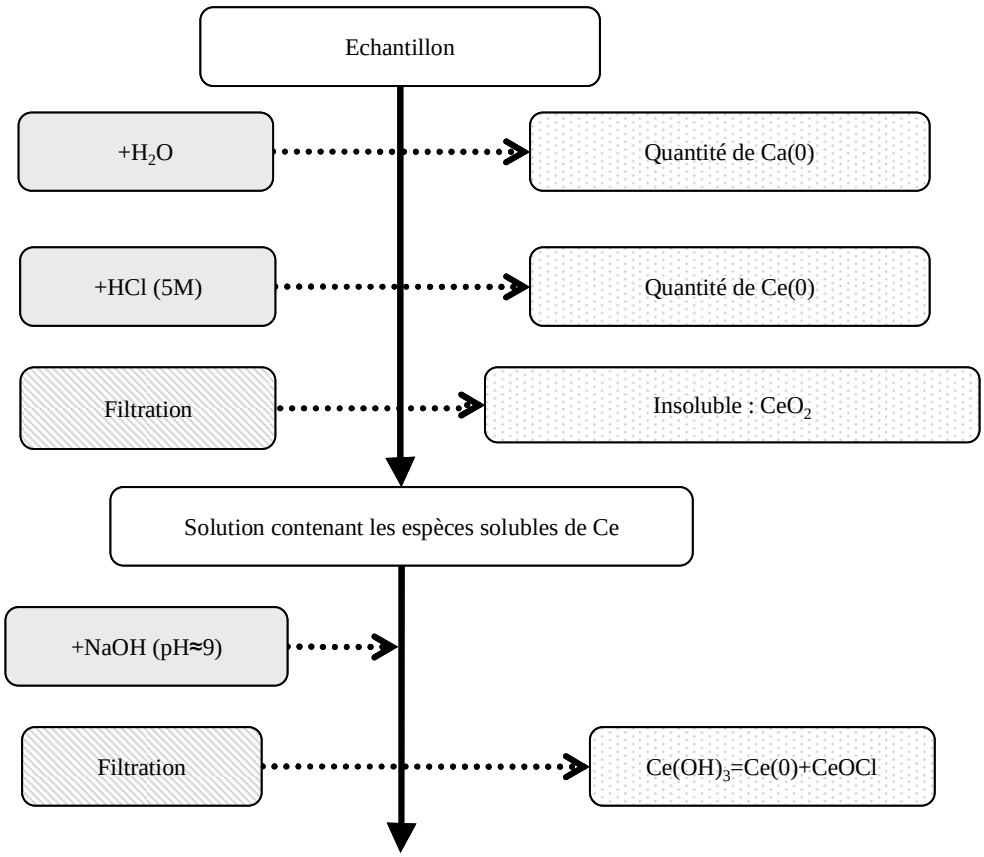

Figure 2-18 : Diagramme représentant l'ensemble des étapes de dosage du produit récupéré après une électro-réduction

2.4.6.1 Dosage des métaux : Ce(0) et Ca(0)

Il aurait été aisé de quantifier les métaux produits s'ils coalescaient sous forme de galette ou s'ils n'étaient pas réactifs à l'eau. Néanmoins, le cérium métal ne coalesce pas et il est réactif à l'eau, quoique faiblement. De plus, des produits secondaires sont formés (notamment CeOCl, Ca(0), etc.), il faut donc être capable de doser simultanément :

- le calcium et le cérium métalliques,
- le cérium métal et CeOCl.

Lors de l'oxydation des métaux fortement réducteurs en phase aqueuse, un dégagement de dihydrogène a lieu (cf réaction (2-35)). En mesurant ce dégagement gazeux, il est donc possible de connaître la quantité de métal présent dans un échantillon. Le calcium est connu pour réagir rapidement en présence d'eau [28]. Le cérium, quant à lui, réagit lentement dans l'eau [29]. Il est important de noter qu'en dehors de ces métaux, aucun des produits mentionnés dans le Tableau 2-7 ne provoque de dégagement gazeux.

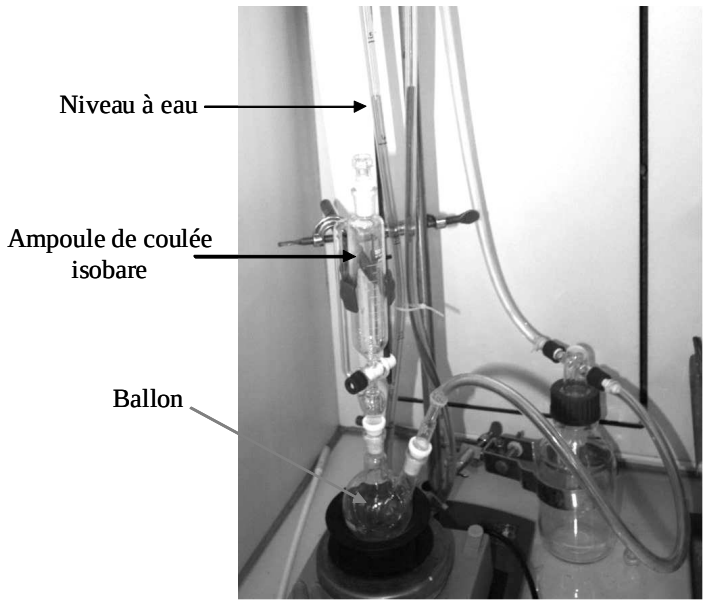

Figure 2-19 : Photographie du montage utilisé pour le dosage d'un métal réactif par la méthode de Bund

Le dosage des métaux est réalisé par la méthode de Bund [30]. Le schéma du montage est présenté dans la Figure 2-19. Dans une enceinte étanche (un ballon relié à une colonne d'eau), H_2 se libère et augmente la pression à l'intérieur de l'enceinte. La différence de pression avec l'atmosphère extérieure est ensuite mesurée sur une colonne d'eau dont un côté est relié à l'enceinte et l'autre à l'air libre.

De l'eau est ajoutée pour hydrolyser le calcium métal puis, lorsque la pression à l'intérieur de l'enceinte se stabilise, la quantité de gaz produit est mesurée sur la colonne d'eau. L'enceinte est alors remise à la pression extérieure. De l'acide chlorhydrique (5M) est ajouté pour doser le cérium métal (cf. Tableau 2-7). Prenons l'exemple de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le cérium pour illustrer le dosage de Bund (cf. réaction (2-35).

$$Ce(0) + 3HCl \rightarrow CeCl_3 + \frac{3}{2} H_2 \qquad (2\text{-}35)$$

Cette réaction libère une quantité de gaz dont la pression est exprimée par l'équation (2-36) grâce à la loi des gaz parfaits. Cette surpression dans l'enceinte est reliée directement à la hauteur d'eau déplacée selon l'équation (2-37). A l'aide de ces équations, il est possible d'exprimer la quantité de cérium métallique présent dans l'échantillon en fonction de la hauteur de la colonne d'eau (cf. équation (2-38)).

$$n_{Ce(0)} = \frac{2}{3} n_{H_2} = \frac{2}{3} \frac{P_{H_2} V_{enceinte}}{RT} \qquad (2\text{-}36)$$

Avec n : nombre de moles

P_{H_2} **: pression partielle de H_2 (en Pa)**

$V_{enceinte}$: volume de l'enceinte (en cm^3)

$$\Delta h = \frac{n_{H_2} RT}{\rho g V_{enceinte}} = \frac{P_{H_2}}{\rho g} \qquad (2\text{-}37)$$

Avec Δh : différence de hauteur sur la colonne d'eau (en cm)

ρ : densité du liquide dans la colonne (de l'eau : 1 $g.cm^{-3}$)

g : accélération de la pesanteur (981 $cm.s^{-2}$)

$$n_{Ce(0)} = \frac{2}{3} n_{H_2} = \frac{2}{3} \frac{\rho g \cdot \Delta h \cdot V_{enceinte}}{RT} \qquad (2\text{-}38)$$

La validité de ces calculs est vérifiée par des dosages de calcium (par de l'eau) et de cérium (par de l'eau puis HCl). Il est intéressant de noter que lorsque l'eau est ajoutée sur du cérium métallique, celui-ci ne réagit plus avec l'eau après 5 à 10 min. La quantité de cérium ayant réagi avec l'eau est faible et constante quelle que soit la quantité de métal et la durée d'immersion dans l'eau, au-delà de 5 à 10 min. Cette quantité correspond à environ 10 mg de cérium métal par dosage. La variation de la hauteur de la colonne d'eau, mesurée en fonction de la quantité de dihydrogène produit théoriquement (selon la réaction (2-35)), est présentée sur la Figure 2-20.

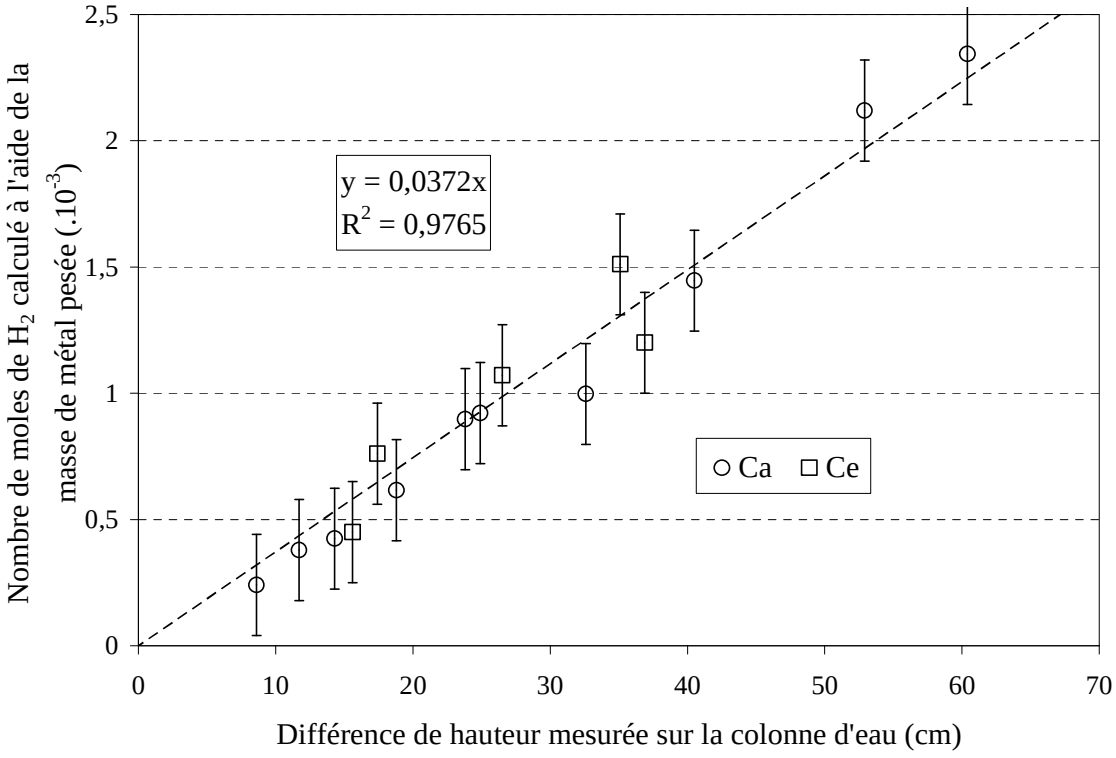

Figure 2-20 : Etalonnage du montage de dosage des métaux à l'aide du calcium et du cérium

L'équation (2-37) permet de recalculer la valeur de la constante trouvée par l'étalonnage de la Figure 2-20. En effet, le volume total de l'enceinte est mesuré en remplissant le montage d'eau et en pesant cette quantité d'eau. La valeur trouvée est de 920 mL. La valeur de la pente théorique calculée est donc de $0{,}0370.10^{-3}$ mol de H_2 par cm de colonne d'eau. L'étalonnage, qui donne une pente de $0{,}0372.10^{-3}$ mol de H_2 par cm de colonne d'eau (cf. Figure 2-20), est donc en bon accord avec la théorie. L'erreur expérimentale observée est probablement due à l'oxydation de surface des granulés métalliques (notamment le calcium, de faible granulométrie).

Il est donc possible de doser séparément un mélange de Ca(0) et de Ce(0) par cette méthode même si elle conduit à une surestimation de la quantité de Ca(0) et une sous-estimation de la quantité de Ce(0). L'erreur de mesure sur le dosage de Bund est prise égale à 10 % en mole de dihydrogène et prend en compte la surestimation de Ca et la sous-estimation de Ce.

2.4.6.2 Dosage des autres produits de la réaction : CeOCl, CeO_2, …

Selon le Tableau 2-7, CeOCl se dissout lorsque HCl est ajouté pour doser Ce(0). CeOCl s'hydrolyse dans HCl pour former l'hydroxyde, soluble. Par contre, les oxydes de cérium sont insolubles dans HCl, même concentré. Il est ainsi possible de séparer CeO_2, le

réactif n'ayant pas été réduit, des autres produits de la réaction et de le quantifier par simple pesée après filtration. CeOCl est dosé par ICP-AES ou ICP-MS en solution sous la forme Ce^{3+}, la quantité de Ce(III) obtenue est égale à la quantité totale de cérium (cf. éq. (2-39)).

$$n_{\text{Ce total}} = n_{CeOCl} + n_{Ce(0)} \tag{2-39}$$

Ce(III) peut aussi être précipité sous forme d'hydroxyde $Ce(OH)_3$ (précipité rosâtre gélatineux) par ajout de soude ou de potasse. Le diagramme de spéciation des ions Ce^{3+} et Ca^{2+} (force ionique = 1 M, $[Ca^{2+}]$ = 1 mol.L^{-1}, a= 0,03 mol.L^{-1}) est simulé à l'aide du logiciel Hyss [31]. Il montre les précipitations successives des espèces $Ce(OH)_3$ à pH 7 et $Ca(OH)_2$ à pH 11 (cf. Figure 2-21).

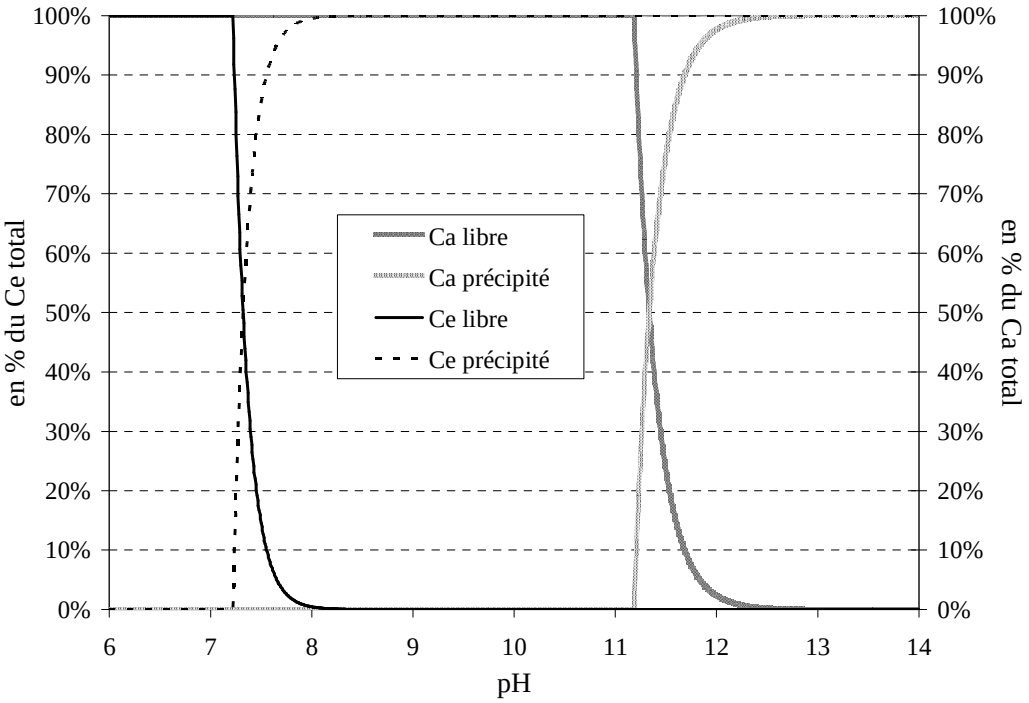

Figure 2-21 : Diagramme de répartition des espèces Ce^{3+} / $Ce(OH)_{3(s)}$ et Ca^{2+} /$Ca(OH)_{2(s)}$ en solution aqueuse en fonction du pH, calculé à l'aide du logiciel Hyss [31](force ionique = 1 M, $[Ca^{2+}]$ = 1 mol.L^{-1}, $[Ce^{3+}]$ = 0,03 mol.L^{-1}). « libre » représente l'ion en solution et « précipité » l'élément solide sous la forme de l'hydroxyde.

Ces précipitations sont expérimentalement observées vers 7,5 et 10. Il est donc possible d'obtenir uniquement $Ce(OH)_3$ par précipitation. Celui-ci est séché à l'étuve (200°C et 10^{-3} bar) et pesé. Le même calcul que précédemment permet d'obtenir la quantité de Ce(III).

Quantifier chacun des composés issus de la réduction (de CeO_2, par exemple) permet de calculer dans un premier temps le taux de récupération selon l'équation (2-40). Celui-ci est, idéalement, proche de 100 %, signifiant ainsi que le réactif initial a été totalement récupéré.

$$\text{Taux}_{\text{récup}} = \frac{n_{CeO_2\,récup} + n_{CeOCl\,récup} + n_{Ce(0)\,récup}}{n_{CeO_2\,initial}} \quad (2\text{-}40)$$

Avec $\text{Taux}_{\text{récup}}$: taux de récupération du réactif

$n_{\text{récup}}$: quantités récupérées de chaque composé (en mol)

n_{initial} : quantité initiale de réactif (en mol)

Le taux de réduction, exprimé dans l'équation (2-41), correspond à l'avancement de la réaction. Au fur et à mesure que la réaction avance, le taux se rapproche de 100 %, valeur maximale où la totalité de l'oxyde est réduite en métal.

$$\text{Taux}_{\text{réduction}} = \frac{n_{Ce(0)}}{n_{CeO_2\,initial}} \quad (2\text{-}41)$$

La récupération de l'oxyde de cérium n'ayant pas réagi est plus simple à effectuer que le dosage de Ce(0) et sa valeur n'est pas sujette à la présence d'impuretés ou de défaut du montage de Bund. Le taux de conversion est calculé à partir de l'oxyde de cérium (IV) récupéré (après analyse DRX pour confirmer qu'il n'y a ni impuretés, ni Ce_2O_3). Il correspond à la proportion de l'oxyde initial ayant été réduit (cf. équation (2-42)). Ces deux derniers taux permettent de comparer différentes expériences entre elles.

$$\text{Taux}_{\text{conversion}} = 1 - \frac{n_{CeO_2\,final}}{n_{CeO_2\,initial}} \quad (2\text{-}42)$$

Références du chapitre 2

[1] D. Lambertin, Document 2279, CEA, 2005.

[2] Logiciel *Binary Alloy Phase Diagram*, ASM International.

[3] L. Yang, R.G. Hudson, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 215 (1959) 589-601.

[4] O. Shirai, T. Nagai, A. Uehara, H. Yamana, Journal of Alloys and Compounds, 456 (2008) 498-502.

[5] A. Martin, Réduction d'oxydes métalliques en milieu de chlorures fondus. Régénération du solvant salin par électrochimie, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2005.

[6] S.M. Jeong, J.-Y. Jung, C.S. Seo, S.-W. Park, Journal of Alloys and Compounds, 440 (2007) 210-215.

[7] E. Gordo, G.Z. Chen, D.J. Fray, Electrochimica Acta, 49 (2004) 2195-2208.

[8] A.D. Graves, D. Inman, Nature, 208 (1965) 481.

[9] Logiciel *FT Salt Database*, 6.0, FactSage, (2006).

[10] Logiciel *HSC Chemistry*, 6.0, Outo Kumpu Research, (2006).

[11] K.M. Axler, G.L. DePoorter, Materials Science Forum, 73-75 (1991) 19-24.

[12] S. Wang, F. Zhang, X. Liu, L. Zhang, Thermochimica Acta, 470 (2008) 105-107.

[13] V.N. Desyatnik, N.M. Emel'yanov, E.I. Tomilin, V.V. Shchavelev, Zhurnal Prikladoi Khimii, 52 (1979) 663-665.

[14] W.D. Threadgill, An oxide process for metallic calcium, PhD Thesis, Université du Missouri, 1954.

[15] I. Park, T. Abiko, T.H. Okabe, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (2005) 410-413.

[16] C. Schwandt, D.J. Fray, Electrochimica Acta, 51 (2005) 66-76.

[17] K. Yasuda, T. Nohira, K. Takahashi, R. Hagiwara, Y.H. Ogata, Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005) D232-D237.

[18] K. Hirota, T.H. Okabe, F. Saito, Y. Waseda, K.T. Jacob, Journal of Alloys and Compounds, 282 (1999) 101-108.

[19] K. Dring, R. Dashwood, D. Inman, Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005) E104-E113.

[20] H.A. Laitinen, W.S. Fergusson, R.A. Osteryoung, Journal of The Electrochemical Society, 104 (1957) 516.

[21] F. Séon, Réactions d'échanges de l'ion oxyde dans l'eutectique LiCl-KCl à 470 °C. Application à la chloruration sélective d'oxydes métalliques en milieu de chlorures fondus, Thèse, Université Paris VI, Paris, 1981.

[22] J. Lannaud, Etudes du bain NaCl-KCl-$BaCl_2$ fondu et propriétés électrochimiques du plutonium dans le milieu en vue de l'obtention du métal par électroraffinage, Thèse, CNAM, Paris, 1973.

[23] J. Lumsden, Thermodynamics of Molten Salts Mixtures, A. Press, New-York, 1966.

[24] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, Wiley, 2000.

[25] P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil, Electrochimica Acta, 43 (1997) 607-616.

[26] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58 ed., 1977.

[27] A. Martin, J.-C. Poignet, J. Fouletier, M. Allibert, D. Lambertin, G. Bourgès, Journal of Applied Electrochemistry, 40 (2010) 533-542.

[28] P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson et C^{ie}, Paris, 1963.

[29] F.H. Spedding, A.H. Daane, Document ISC-757, US Army Environmental Command, 1956.

[30] T. Usami, M. Kurata, T. Inoue, H.E. Sims, S.A. Beetham, J.A. Jenkins, Journal of Nuclear Materials, 300 (2002) 15-26.

[31] Logiciel *Hyss*, (2006).

3 Comportement électrochimique d'espèces du cérium dans $CaCl_2$-KCl

Ce chapitre est consacré à l'étude du mécanisme de réduction de l'oxyde de cérium par des techniques électro-analytiques. La nature des produits intermédiaires formés par l'électrolyse ainsi que leur comportement (solubilité, domaine d'existence, réactivité) doivent être identifiés. Le cérium a été choisi comme simulant des actinides, notamment pour ses caractéristiques électrochimiques proches. Ainsi, l'étude de son mécanisme de réduction doit permettre de définir les meilleurs paramètres opératoires (matériaux, forme de la cathode, etc.) pour réaliser des tests de conversion de l'oxyde en métal à l'échelle du gramme.

Une bibliographie complète sur le comportement du cérium en chlorures fondus est d'abord présentée. Ces études, bien que portant sur des sels différents, permettent de comparer les résultats observés, notamment les valeurs de potentiels. Les différences constatées selon les bains de sels sont essentiellement dues à la complexation des ions en solution.

Tout d'abord, les électrodes, seules, peuvent présenter des signaux dus à des impuretés présentes dans le sel, il est donc nécessaire de comprendre ces phénomènes pour les minimiser de façon à pouvoir étudier clairement les signaux recherchés. Les signaux dus aux oxydes en surface des électrodes de tungstène, molybdène et tantale sont présentés. Ces matériaux sont choisis car ce sont les seuls métaux inertes vis-à-vis du cérium [1].

Une fois le comportement des électrodes de travail compris, l'étude électrochimique du cérium s'effectue en trois étapes distinctes :

- la détermination du potentiel d'oxydation du cérium métallique,
- la faisabilité de la réduction de l'oxyde en métal et l'observation des espèces produites lors de cette réduction,
- l'évaluation de la stabilité des espèces produites lors de la réduction.

3.1 Bibliographie sur le comportement du cérium en chlorures fondus et l'observation du mécanisme de réduction d'oxydes (TiO_2, SiO_2) par électrochimie analytique

3.1.1 Etudes des espèces de cérium en chlorures fondus

Il existe dans la littérature quelques références concernant les espèces chlorées et/ou oxygénées du cérium. Ces données sont utiles pour anticiper puis comparer le comportement de ces espèces dans $CaCl_2$. Les données concernant le chlorure de cérium permettent de définir le potentiel d'oxydation du cérium métal alors que celles concernant les espèces oxydées rendent compte d'éventuelles espèces stables lors de la réduction de CeO_2.

3.1.1.1 Le chlorure de cérium : $CeCl_3$

Le chlorure de cérium est la seule forme du cérium qui soit, a priori, totalement et fortement soluble dans les chlorures fondus [2]. Les principales études sur le chlorure de cérium ont été faites dans de multiples chlorures fondus comme LiCl-KCl [2-4], LiCl [4], $CaCl_2$-NaCl [2, 5], NaCl-KCl [4] et NaCl-CsCl [4]. Ces publications permettent d'avoir quelques points de comparaison entre les solvants.

Les différents auteurs observent tous, quel que soit le sel, que la réduction d'ions Ce^{3+} en solution est une réduction en une seule étape par un échange de trois électrons, tout comme l'oxydation du métal en Ce^{3+}. La Figure 3-1 résume les valeurs du potentiel apparent d'oxydation de Ce(0) en Ce^{3+}, en fonction de la température, observées dans chacun des sels par les différents auteurs ainsi que son potentiel standard (déterminé par la loi de Nernst, cf. équation 1-3).

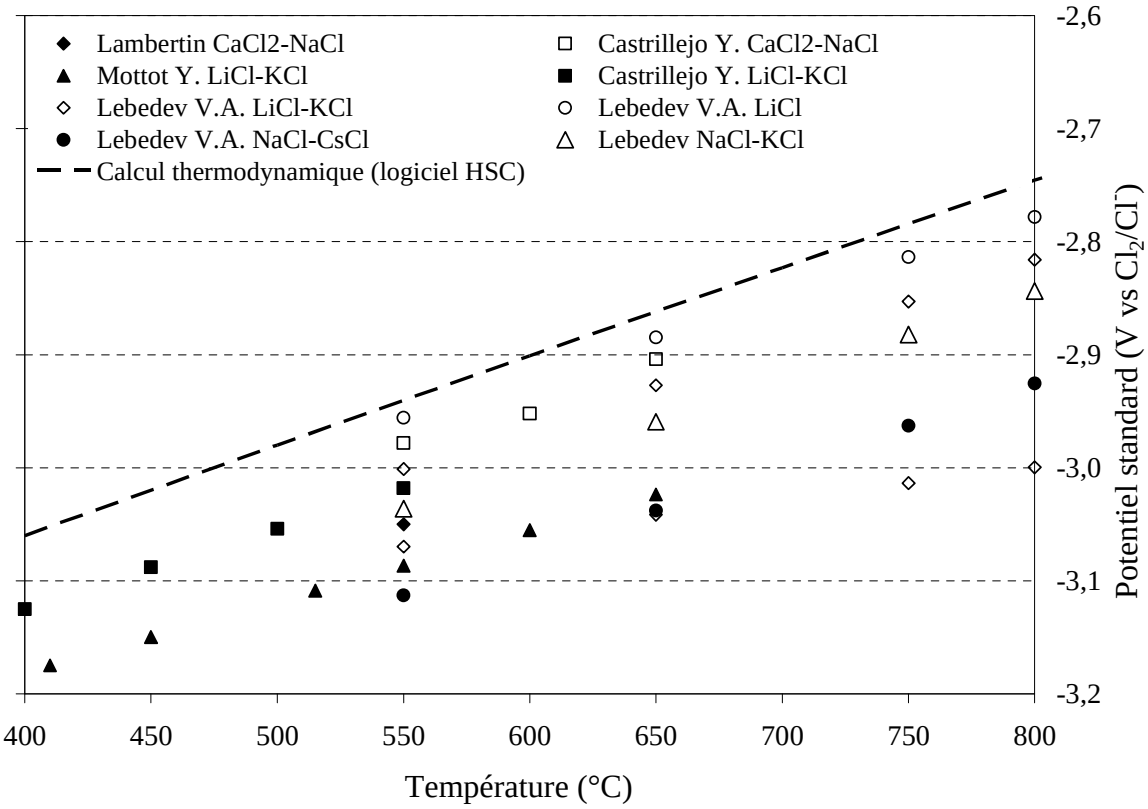

Figure 3-1 : Valeurs du potentiel standard du couple Ce^{3+}/Ce(0) mesuré dans divers sels de chlorures fondus (LiCl-KCl (58,5-41,5 %mol), NaCl-KCl (50-50 %mol), NaCl-CsCl (34,5-65,5 %mol) et $CaCl_2$-NaCl (50-50 %mol.)) en fonction de la température

3.1.1.2 Espèces oxydées du cérium (III) : CeOCl et Ce_2O_3

Certaines de ces études s'intéressent aussi à la stabilité du chlorure de cérium en présence d'ions oxyde et notamment la formation de CeOCl. Elles ont ainsi permis la construction de diagrammes E-pO2-. Un diagramme E-pO2- permet, entre autre d'observer les espèces stables à une valeur donnée de pO2- (ou de l'activité en ions oxyde) et les potentiels des réactions redox associées. Un exemple de diagramme E-pO^{2-} du cérium dans $CaCl_2$-NaCl à 550°C, tirée de l'étude de Lambertin et al. [5], est présentée dans la Figure 3-2.

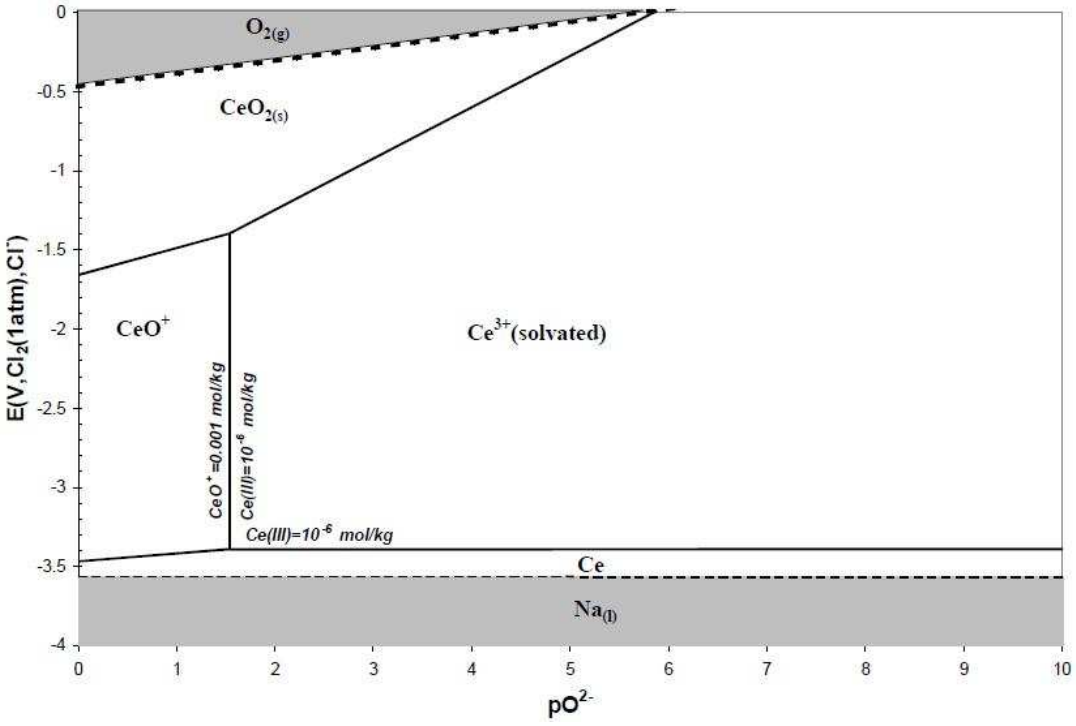

Figure 3-2 : Diagramme E-pO^{2-} du cérium dans $CaCl_2$-NaCl à 550°C d'après [5]

Combes et al. ont observé l'impact de l'ajout d'ions oxyde sur le comportement de $CeCl_3$ dans NaCl-KCl à 727°C [6]. Lors de ces expériences, CeOCl est formé à faible concentration en O^{2-}. Les ajouts successifs permettent d'obtenir CeOCl, soluble. Les courbes de dosage par ajouts de Na_2CO_3 montrent, selon les auteurs, la présence de CeOCl dès le début du dosage alors que la valeur de pO^{2-} est de 12. Ceci est corroboré par la forte constante de formation de CeO^+ depuis Ce^{3+} (cf. réaction (3-1)) : à un pO^{2-} de 12, la concentration en CeO^+ vaut déjà le dixième de celle de Ce^{3+}.

$$Ce^{3+} + O^{2-} \longleftrightarrow CeO^{+} \text{ avec } K = \frac{a_{CeO^+}}{a_{Ce^{3+}} a_{O^{2-}}} = 10^{11} \qquad (3\text{-}1)$$

Mottot présente l'influence des ions oxyde sur la solubilité et la stabilité d'oxychlorures de lanthanides, dont le cérium, dans LiCl-KCl dans le domaine de température de 400 à 600°C [3]. L'oxychlorure de cérium est, selon l'auteur, insoluble dans LiCl-KCl dans la gamme de température étudiée.

Smolenskii et al. ont étudié la réponse électrochimique d'un bain NaCl-KCl-$CeCl_3$ lors de l'ajout de BaO sur des électrodes de platine et de carbone vitreux [7]. Ainsi, ils observent la présence d'un couple redox supplémentaire lors de l'ajout de BaO qu'ils attribuent à la réduction de CeO^+ (espèce soluble) en CeO et l'oxydation de Ce(0) en CeO^+. Le potentiel de

cette réaction mesuré sur les voltampérogrammes est d'environ 0,6 V vs Ce^{3+}/Ce(0) à 700°C. Ces travaux entrent donc en contradiction avec ceux de Mottot qui observe que CeOCl est insoluble. De plus, selon les auteurs, CeO est une espèce instable et se dismute en CeO_2 et Ce(0).

Ghosh et al. se sont intéressés aux propriétés électrochimiques de CeOCl dans l'eutectique $MgCl_2$-NaCl-KCl à 550°C [8, 9]. Ils préparent CeOCl par chloruration de CeO_2 (bullage de chlore pendant 6 h dans le sel). Le calcul du nombre d'électrons échangés sur le voltampérogramme à l'aide du potentiel de demi-pic indique qu'un seul électron est échangé, ils identifient ce pic comme la réduction de CeO^+ en CeO. La transition CeO^+/CeO est observée à -0,3 V vs AgCl/Ag (soit environ 0,8 V vs Ce^{3+}/Ce(0)), potentiel proche de celui observé par Smolenskii et al.

Lors de leurs études, dans LiCl-KCl à 485°C, Campbell-Kelly et al. ont observé le potentiel d'oxydation de CeO en CeOCl à 0,59 V par rapport à l'oxydation de Ce(0) en Ce^{3+} [10], soit une valeur proche de celles données par les équipes de Ghosh et de Smolenskii.

Castrillejo et al. ont étudié la solubilité des oxydes et oxychlorures de cérium dans l'eutectique LiCl-KCl à 450°C et l'équimolaire $CaCl_2$-NaCl à 550°C [2]. Les auteurs concluent que CeOCl, Ce_2O_3 et CeO_2 sont insolubles dans ces deux sels fondus, ce qui confirme les résultats de Mottot sur CeOCl mais entre en contradiction avec Campbell-Kelly et al.. Les valeurs des potentiels standards, calculés à l'aide de l'équation (3-2), de CeOCl/Ce(0) sont -3,509 V vs Cl_2/Cl^- (soit -0,489 V vs Ce^{3+}/Ce(0)) dans LiCl-KCl à 450°C et -3,345 V vs Cl_2/Cl^- (soit -0,405 V vs Ce^{3+}/Ce(0)) dans $CaCl_2$-NaCl à 550°C. Ces valeurs sont proches des limites cathodiques des solvants : E^0 $(Li^+/Li(0))_{LiCl\text{-}KCl,450°C}$ = -3,60V vs Cl_2/Cl^- et E^0 $(Ca^{2+}/Ca(0))_{CaCl2\text{-}NaCl\ 550°C}$ = -3,50 V vs Cl_2/Cl^-. Les diagrammes E-pO^{2-} sont tracés dans LiCl-KCl à 450°C et $CaCl_2$-NaCl à 550°C.

$$E = E^0_{CeOCl/Ce^0} + 2{,}3\frac{RT}{3F}\,pO^{2-} + \frac{RT}{3F}\ln a_{CeOCl} \qquad (3\text{-}2)$$

Lambertin et al. ont montré, eux-aussi, l'existence de CeOCl par dosage potentiométrique avec ajouts de BaO dans l'eutectique $CaCl_2$-NaCl à 550°C [5]. Ils précisent que ce composé est soluble, que le rapport entre l'oxygène et le cérium est de 1 et la constante K de formation (cf. réaction (3-1)) est de $10^{4,7}$ dans $CaCl_2$-NaCl à 550°C. Les auteurs proposent l'existence d'une espèce soluble CeO^+.

Ces différentes études montrent globalement que les oxydes de cérium ne sont pas solubles tandis que l'oxychlorure l'est selon la nature du sel et la température mais en faible quantité.

3.1.2 Etudes sur le mécanisme de réduction d'un oxyde métallique en chlorures fondus

Les études des mécanismes de réduction des oxydes métalliques en chlorures fondus sont rendues difficiles par leur insolubilité dans les bains de sels et leur faible conductivité. Ainsi la fabrication de l'électrode, et notamment le contact entre l'amenée de courant et l'oxyde, est l'étape clé pour la réalisation d'une telle étude. Les électrodes utilisées dans la littérature sont référencées dans le Tableau 3-1.

Type d'électrode	Oxydes étudiés (non exhaustif)	Inconvénients
Pastilles (ou oxyde pressé)	TiO_2 [11, 12] SiO_2 [13, 14] UO_2 [15] Cr_2O_3 [16]	o Forte chute ohmique o Difficulté de contact avec le fil servant d'amenée de courant
Dépôts sur substrat métallique (oxydation d'un fil ou dépôt sol-gel)	TiO_2 [11, 17]	o Difficulté de formation de la couche d'oxyde ou du dépôt o Mauvaise adhérence au substrat o Faible reproductibilité
Metallic Cavity Electrode (MCE, cf. Figure 3-3b)	NiO [18, 19] Cr_2O_3 [19] CeO_2 [18] ZrO_2 [20] Nb_2O_5 [21]	o Adhérence de l'échantillon à la plaque

Tableau 3-1 : Présentation des diverses électrodes utilisées pour étudier la réduction électrochimique d'oxydes métalliques en chlorures fondus (liste non exhaustive concernant les oxydes étudiés)

Des photos des électrodes citées dans le Tableau 3-1 sont présentées sur la Figure 3-3.

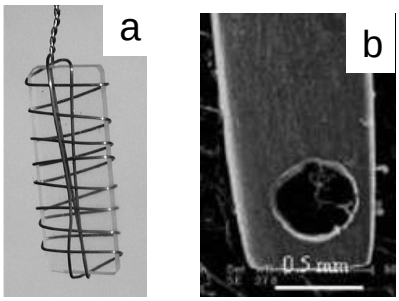

Figure 3-3 : Photos des électrodes du Tableau 3-1 : a\ Morceau de silice attaché par un fil de molybdène, d'après [14]); b\ Plaques de molybdène percées afin d'accueillir l'oxyde (MCE), d'après [19])

De plus, l'étude de la réduction d'un oxyde métallique est difficile à interpréter, notamment :

- s'il existe de nombreux nombres d'oxydation stables (par exemple, le titane),
- si son potentiel de réduction est proche de celui du solvant (par exemple, l'uranium) ou,
- si le métal est capable de former des composés définis lors de la réduction du solvant (par exemple, Ca-Si pour le silicium).

Il est à noter, l'observation du signal électrochimique d'une « Metallic Cavity Electrode » (MCE) contenant de l'oxyde de cérium dans $CaCl_2$-NaCl (70-30 %mass) à 820°C dans l'étude de Zhao et al. [18]. La MCE est une plaque métallique avec un trou de 0,5 à 1 mm de diamètre dans lequel de la poudre est pressée manuellement afin d'être en contact avec le métal (cf. Figure 3-3b). La voltampérométrie tracée sur cette électrode ne présente aucune réaction supplémentaire par rapport au blanc. Ils suggèrent que la forte stabilité thermodynamique empêche toute réduction de CeO_2.

Les données électrochimiques sont parfois difficiles à obtenir mais les auteurs ont montré, a minima, que UO_2, TiO_2, SiO_2, Cr_2O_3 et NiO sont réductibles en leurs métaux respectifs par échange d'électrons (réduction directe), que ce soit en une ou plusieurs étapes.

3.2 Influence de la concentration en O^{2-} sur le signal d'une électrode en W, Mo ou Ta

Après la fusion du bain de chlorures fondus, il a été montré qu'une certaine quantité d'ions O^{2-} ou OH^- sont présents dans le sel fondu [22]. Ces ions peuvent donner lieu à des

courants d'oxydation et de réduction sur les électrodes métalliques. Ces courants peuvent gêner l'interprétation des réactions attribuables à la réduction de l'oxyde étudié. Les réponses de fils de tantale, molybdène et tungstène ont été étudiées dans plusieurs bains pour différentes teneurs en O^{2-} de façon à identifier ces potentiels et choisir l'amenée de courant la moins sensible et la moins perturbante pour l'étude qui suit.

3.2.1 Comportement du tantale dans $CaCl_2$-KCl

La Figure 3-4 présente des voltampérogrammes tracés dans $CaCl_2$-KCl à 750°C sur une électrode de tantale de 0,1 cm². Outre la réduction de Ca^{2+} en Ca (1c) et l'oxydation de Ca métal (1a), électrodéposé sur l'électrode (entre -2,1 et -2,5 V vs AgCl/Ag), un courant parasite est observé sur les courbes A et B entre -1 et -2 V.

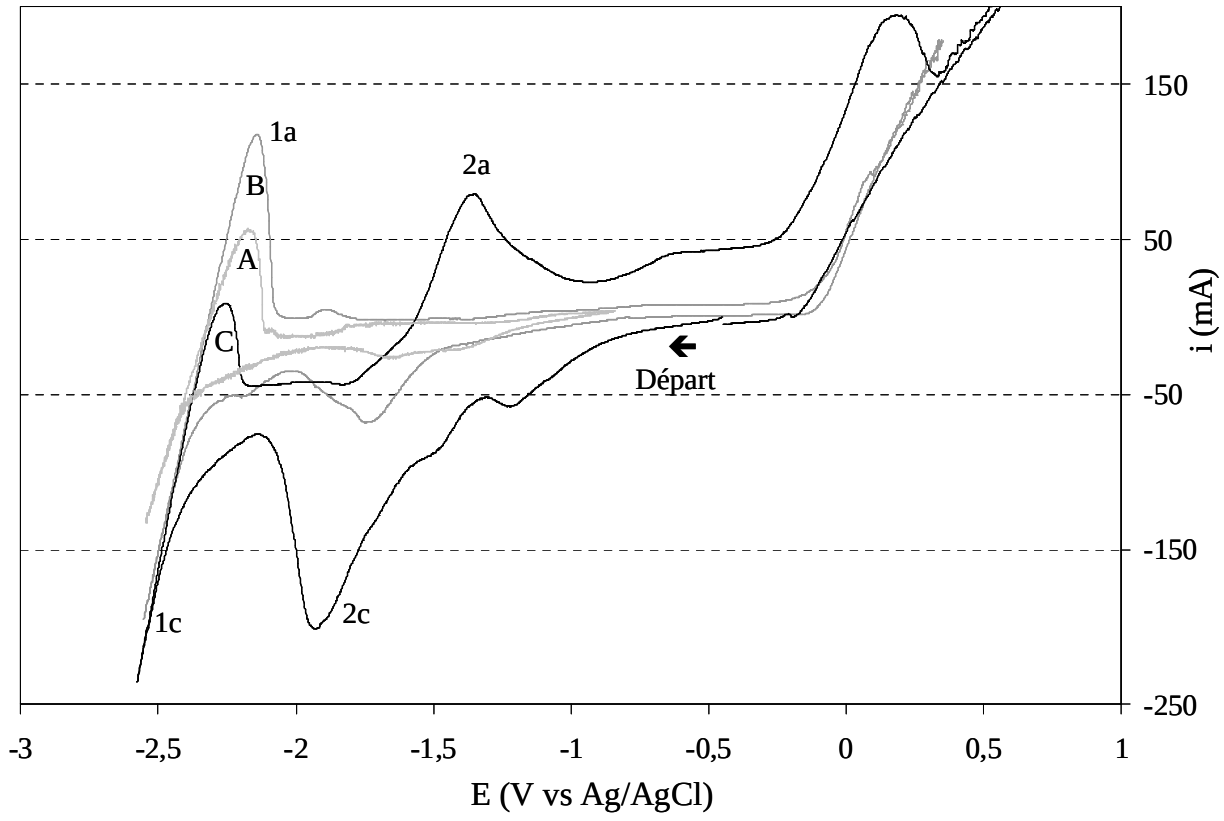

Figure 3-4 : Voltampérogrammes enregistrés dans $CaCl_2$-KCl à 750°C et 0,2 V/s sur électrode de (0,1 cm²) : A\ Ta (CaO ≈ 0,1 %mass) ; B\ Ta (CaO ≈ 1 %mass) ; C\ Ta oxydé à l'air pendant 4 h à 400°C (CaO ≈ 0,5 %mass)

Par comparaison avec le signal d'une électrode de tantale oxydée à l'air (courbe C), ces signaux peuvent être attribués à la réduction et à l'oxydation d'un oxyde de tantale (selon la réaction (3-3)). Le potentiel de réduction est cohérent avec celui observé par Jeong et al.

lors de l'électrolyse de Ta_2O_5 dans LiCl à 650°C [23]. La présence d'ions oxyde résiduels influe donc sur le signal.

$$TaO_x + 2xe^- \longleftrightarrow Ta + xO^{2-} \tag{3-3}$$

3.2.2 Comportement du molybdène dans $CaCl_2$-KCl

La Figure 3-5 présente des voltampérogrammes obtenus dans $CaCl_2$-KCl à 750°C sur une électrode de molybdène de 0,1 cm^2. En dehors du couple Ca^{2+}/Ca(0), seul un faible courant de base, inférieur à 5 mA, est observé dans un bain correctement déshydraté (cf. courbe A). Par contre, lorsque le bain n'est pas déshydraté (0,5 %mass en CaO), de nombreux signaux de réduction, d'une intensité de 15 mA, sont observés entre 0 et -2 V (cf. courbe B). Ils peuvent gêner l'interprétation des réactions observées sur l'électrode si le bain est mal déshydraté ou dès que de l'oxyde de calcium sera ajouté.

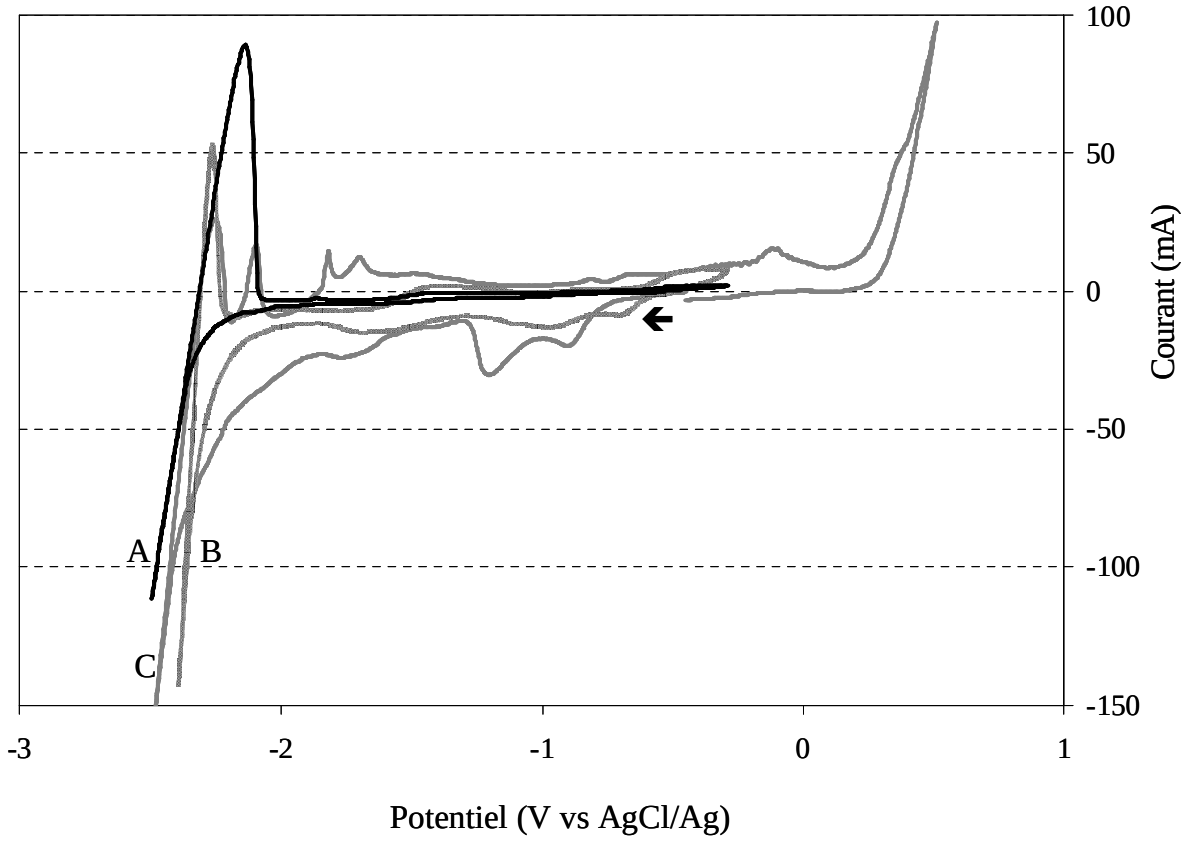

Figure 3-5 : Voltampérogrammes enregistrés dans $CaCl_2$-KCl à 750°C et 0,2 V/s sur électrode de Mo (0,1 cm^2) : A\ 0,1 %mass CaO ; B\ 0,5 %mass CaO ; C\ Mo oxydé à l'air pendant 4 h à 400°C (CaO ≈ 0,5 %mass)

Afin d'attribuer ces signaux, un fil de molybdène a été oxydé à l'air à 400°C pendant 4 h. Le voltampérogramme tracé pour cette électrode de molybdène oxydé est donné pour la

courbe C. Plusieurs pics de réduction, d'une intensité maximale de 30 mA, sont observés pour des potentiels entre 0 et -2 V. Ils sont attribués à la présence d'oxydes de molybdène à la surface de l'électrode. Ces pics sont nombreux car le molybdène présente de multiples nombres d'oxydation stables (III, IV, V, VI) [24]. Néanmoins, ces courants sont d'une intensité beaucoup plus faible que ceux observés sur le tantale.

3.2.3 Comportement du tungstène dans $CaCl_2$-KCl

La Figure 3-6 présente des voltampérogrammes enregistrés sur une électrode de tungstène de 0,1 cm^2 dans $CaCl_2$-KCl à 750°C. La courbe A présente un courant de base de l'ordre de 5 mA lorsque la concentration en CaO est de 0,1 %mass, mesurée par pHmétrie. Lorsque le bain est mal déshydraté, deux vagues de réduction, notées 2c et 3c d'environ 10 et 20 mA sont observées vers -1 et -1,5 V (cf. courbe B). L'intensité de l'oxydation du tungstène, notée 4a, augmente fortement quand la concentration en ions oxydes augmente ou lorsque le fil de tungstène a été préalablement oxydé à l'air.

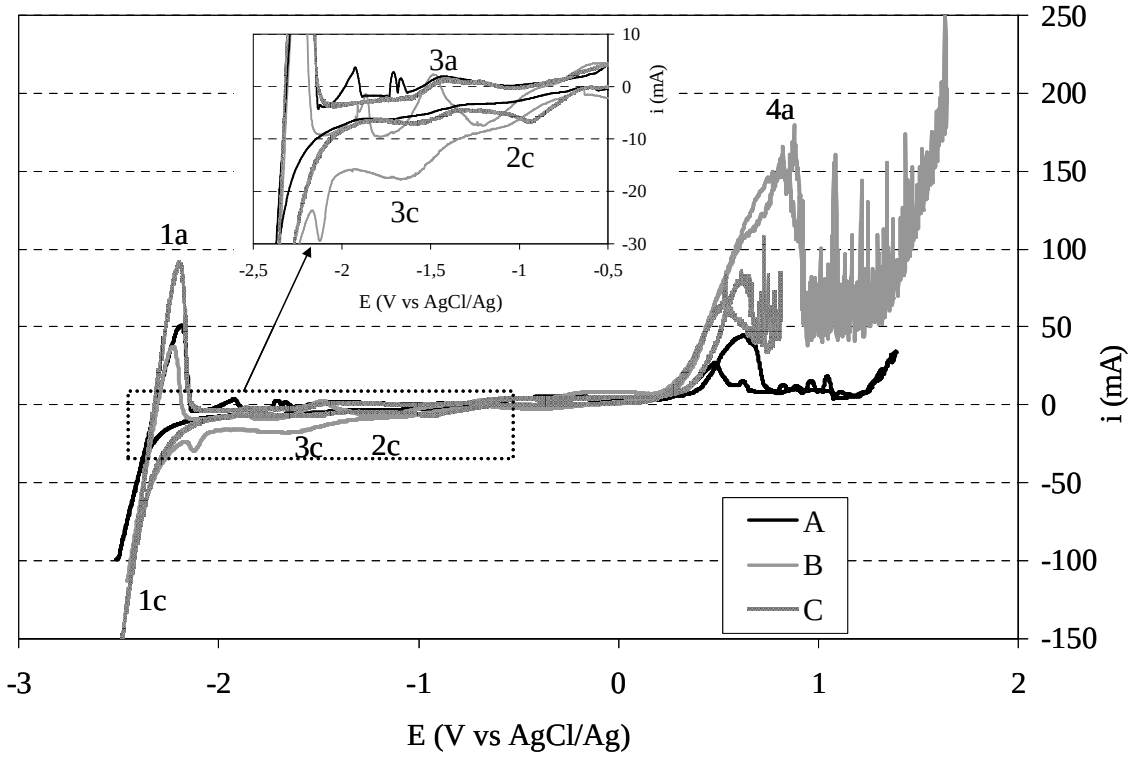

Figure 3-6 : Voltampérogrammes enregistrés dans $CaCl_2$-KCl à 750°C et 0,2 V/s sur électrode de W (0,1 cm^2) : A\ 0,1 %mass CaO ; B\ 0,5 %mass ; C\ 0,1 %mass CaO, fil de tungstène oxydée à l'air pendant 2h30 à 350°C puis 2h30 à 450°C (rampe de chauffage : 5°C.min^{-1})

Un fil de tungstène a été oxydé à l'air pendant 2h30 à 350°C puis 2h30 à 450°C afin d'attribuer les signaux 2c et 3c. La réponse de ce fil dans un bain contenant 0,1 %mass CaO présente presque le même courant de base qu'un fil de tungstène non oxydé, les signaux des réductions 2c et 3c sont un peu mieux définis. Ils semblent que ces signaux soient attribuables aux oxydes de tungstène (par analogie avec Ta et Mo) puisque l'intensité du signal 4a d'oxydation du tungstène est proportionnelle à celle des signaux 2c et 3c. De plus, il n'existe que deux oxydes solides de tungstène à 750°C WO_2 et WO_3. Ces deux vagues seront notées désormais comme une seule vague de réduction d'oxydes de tungstène.

3.2.4 Choix du matériau pour l'électrode de travail en électrochimie analytique

Les courants observés sur Mo et W sont d'une intensité proche et plus faible que sur Ta à concentration identique en ions O^{2-}. En présence d'ions oxyde, Mo présente de nombreux signaux d'oxydo-réduction correspondant à ses nombreux nombres d'oxydation possibles. Le tungstène, présentant uniquement deux vagues assez éloignées du solvant, est donc choisi comme électrode de travail en voltampérométrie car son signal est moins parasité par la présence d'ions oxyde. Il est important de noter que le tungstène est peu ductile et cassant, c'est pourquoi il est parfois remplacé par du molybdène.

3.3 Etude électrochimique du cérium (III et 0) dans $CaCl_2$-KCl

Le potentiel d'oxydation du cérium métallique a été observé sur un fil de cérium métallique et par dépôt de cérium à partir de $CeCl_3$ dissous dans le sel. Le potentiel de la transition $Ce^{3+}/Ce(0)$ a été déterminé dans $CaCl_2$-KCl à 750°C. Une seconde réaction redox a été observée pendant ces essais. Une partie de ce paragraphe s'attache à montrer quelles sont les espèces intervenant dans cette réaction. Dans ce paragraphe, les couples redox gardent la même numérotation sur toutes les courbes.

3.3.1 Sur un fil de cérium métallique

La Figure 3-7 présente le signal d'oxydation, 3a, d'un fil de cérium dans $CaCl_2$-KCl à 650°C. Au-delà de cette température, le fil se détache de son amenée de courant à cause de sa ductilité, déjà élevée à température ambiante. Le potentiel du couple 1 correspond à celui de la transition $Ca^{2+}/Ca(0)$. La vitesse de balayage est suffisamment élevée pour observer la réduction des ions Ce^{3+} encore à l'électrode, 3c, produits par l'oxydation 3a. Le potentiel de l'oxydation de Ce(0) à 650°C dans $CaCl_2$-KCl est expérimentalement de -1,95 V vs AgCl/Ag.

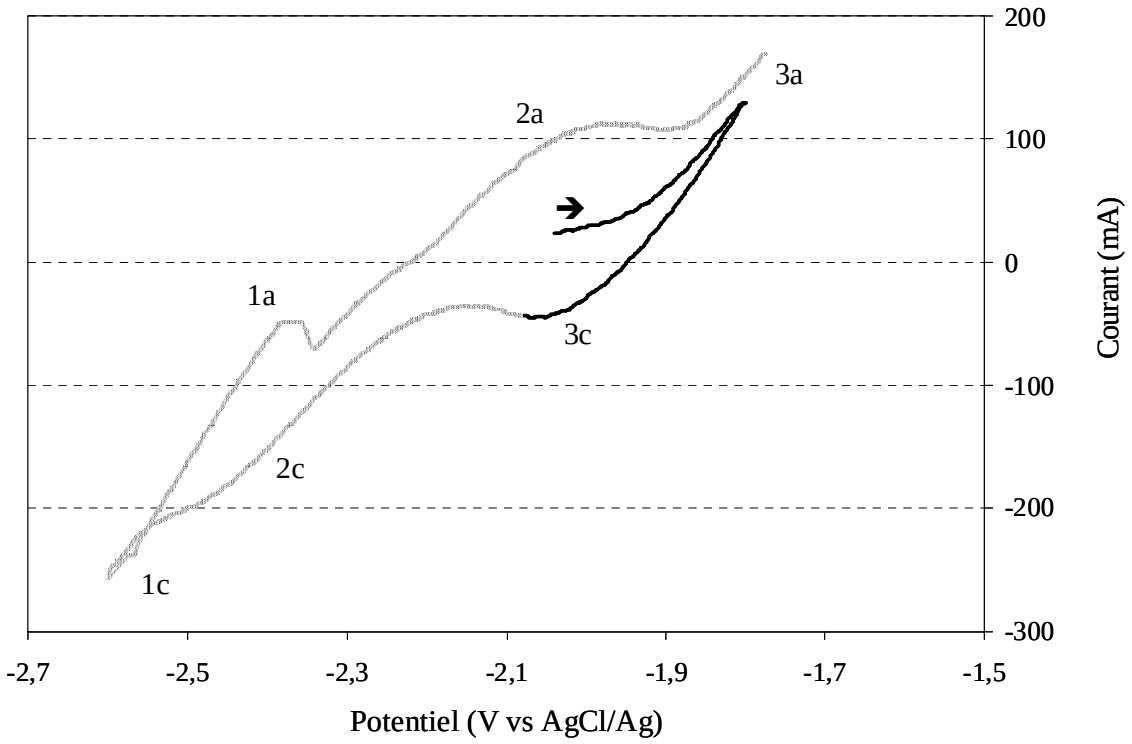

Figure 3-7 : Voltampérogrammes enregistrés dans $CaCl_2$-KCl à 650°C sur un fil de cérium à 0,2 V/s (amenée de courant en Mo)

Lorsque le balayage est réalisé à des potentiels plus cathodiques, une réduction 2c apparaît suivie d'une oxydation 2a. Il est possible que ce couple, 2a/2c, soit dû à une espèce oxydée du cérium. En effet, des ions Ce^{3+} sont produits par oxydation de Ce(0) et s'équilibrent rapidement avec les ions O^{2-} du bain (cf. §3.1.1.2). La nature des espèces impliquées dans ce couple n'est pas connue. Ce couple sera étudié dans des solutions $CaCl_2$-KCl-$CeCl_3$ (cf. §3.3.3).

3.3.2 Par ajouts dosés de $CeCl_3$: observation du couple $Ce^{3+}/Ce(0)$

3.3.2.1 Attribution du signal

Des courbes de voltampérométrie cyclique sont tracées sur W dans $CaCl_2$-KCl à 750°C pour différentes concentrations en $CeCl_3$ (cf. Figure 3-8). A chaque ajout, des balayages sont effectués régulièrement jusqu'à ce qu'ils soient répétables pour vérifier que tout le chlorure de cérium ajouté est solubilisé. L'étape de dissolution et d'homogénéisation du bain est complète après 10 à 15 min environ.

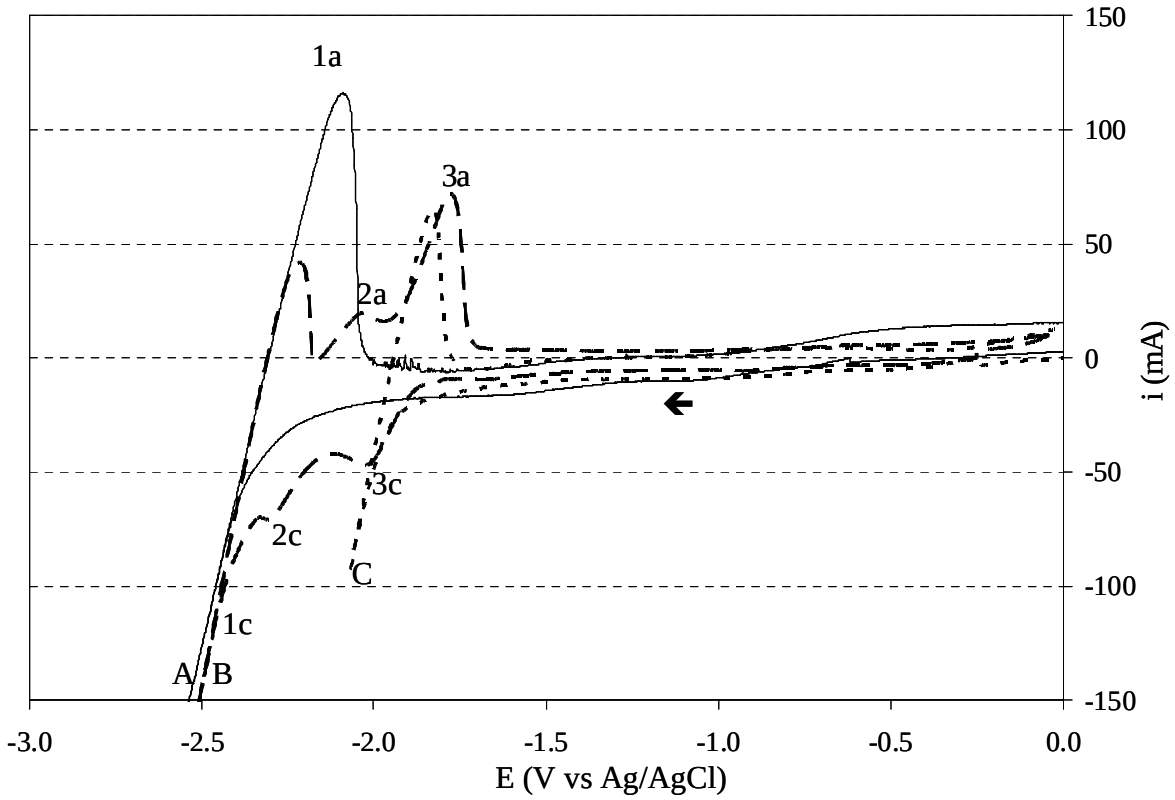

Figure 3-8 : Voltampérogrammes cycliques dans $CaCl_2$-KCl à 750°C et 0,2 V/s sur électrode de tungstène (0,1 cm^2). Ajouts de $CeCl_3$: A\ 0 %mass ; B\ 6,8 %mass ; C\ 19,6 %mass

Deux réductions distinctes, 3c à -1,93 V et 2c -2,14 V ainsi que les oxydations correspondantes sont obtenues. L'ajout progressif de $CeCl_3$ jusqu'à obtenir celui-ci en forte quantité (19,6 %mass, cf. courbe C) permet de faire l'hypothèse que la réduction de l'ion Ce^{3+} en Ce est responsable du signal 3c et que la ré-oxydation du cérium métallique, déposé sur l'électrode, en Ce^{3+}, donne lieu au pic 3a. Ce couple est observé à un potentiel de -1,95 V sur la courbe C.

Afin de déterminer le nombre d'électrons échangés lors de la réduction 3c, des voltampérogrammes à vague carrée sont tracés en utilisant une électrode de travail en Mo (cf. Figure 3-9). Les deux signaux de réduction 2c et 3c sont observés comme en voltampérométrie cyclique. Le signal 3c est suffisamment bien défini pour permettre le calcul du nombre d'électrons échangés à l'aide de la largeur à demi-pic (cf. §2.3.3) lors de cette réduction. La valeur trouvée est proche de 3. De plus, la forme asymétrique du pic rend compte d'un changement de phase à la surface de l'électrode, changement qui peut être attribué à la formation d'un dépôt métallique solide sur le fil de Mo. Il est donc possible de conclure que le pic 3c représente la réduction de Ce^{3+} en Ce(0). L'intensité du pic 2C est trop faible pour permettre de calculer le nombre d'électrons échangés.

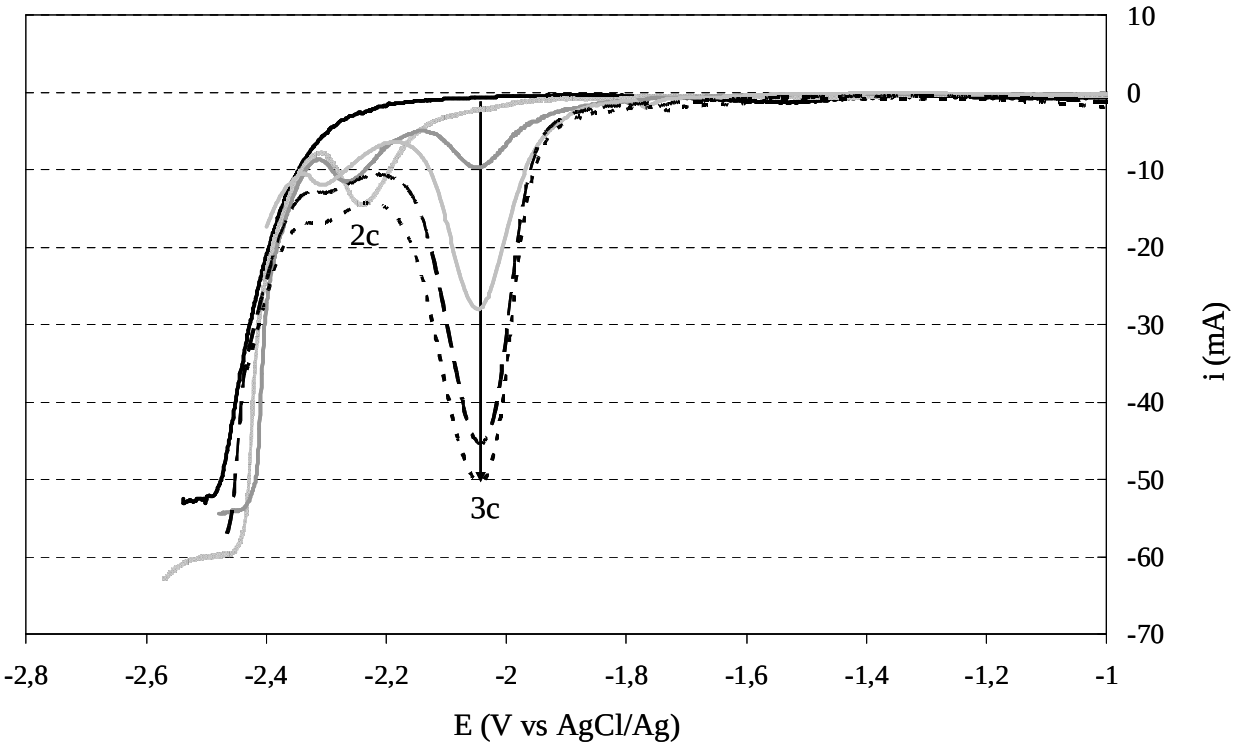

Figure 3-9 : Voltampérogrammes à vague carrée dans $CaCl_2$-KCl à 750°C et 9 Hz sur électrode de molybdène (0,2 cm²). La flèche représente les ajouts croissants de $CeCl_3$ (en %mass) : 0, 0,5, 1, 2, 3 et 4

3.3.2.2 Calculs de grandeurs thermodynamiques

Le potentiel normal apparent est calculé à l'aide de la loi de Nernst (cf. équation (2-9)) et des potentiels d'équilibres obtenus expérimentalement. La valeur du potentiel normal apparent et de l'enthalpie libre de décomposition du couple 3, $Ce^{3+}/Ce(0)$, sont calculées pour différentes concentrations (cf. Tableau 3-2), selon l'équation (2-9) à l'aide des courbes tracées par voltampérométrie cyclique.

$$E_{M^{x+}/M(0)} = E^{*0}_{M^{x+}/M(0)} + \frac{RT}{zF}\ln\left(X_{M^{x+}}\right) \text{ où } E^{*0}_{M^{x+}/M(0)} = E^{0}_{M^{x+}/M(0)} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\gamma_{M^{x+}}\right) \qquad (3\text{-}4)$$

Avec E^{*0} : potentiel normal apparent (en V vs AgCl/Ag)

Les valeurs du potentiel normal apparent et de l'enthalpie libre de décomposition sont comparées à celles obtenues lors d'études précédentes (cf. Tableau 3-3) réalisées dans d'autres sels de chlorures.

E_{eq} (V vs AgCl/Ag)	X_{CeCl_3} (*fraction molaire*) ($.10^{-3}$)	E^{*0} (V vs AgCl/Ag)	E^{*0} (V vs Cl_2/Cl^-)	ΔG^∞ (kJ/mol)
-2,015	4,12	-1,854	-2,884	-834,83
-1,977	4,12	-1,816	-2,846	-823,82
-1,932	8,2	-1,791	-2,821	-816,69
-1,953	8,2	-1,812	-2,842	-822,77
-1,932	12,4	-1,803	-2,833	-820,14
-1,972	19,8	-1,857	-2,887	-835,72
-1,954	28	-1,849	-2,879	-833,47
Moyenne		-1,826	-2,856	-826, 87

Tableau 3-2 : Calculs du potentiel normal apparent du couple Ce^{3+}/Ce(0) et de l'énergie libre de formation de $CeCl_3$ à 750°C.

Le coefficient d'activité de Ce^{3+} dans $CaCl_2$-KCl à 750°C peut être déterminé à partir de la différence entre l'énergie libre de formation de $CeCl_3$ à dilution infinie, calculée à partir de mesures électrochimiques, et l'énergie libre de formation de $CeCl_3$ calculée à partir de données thermodynamiques [25]. L'équation (3-5) est obtenue à partir des équations (2-2) et (2-9). A 750°C, la valeur du coefficient d'activité, γ, des ions Ce^{3+} dans $CaCl_2$-KCl à 750°C est estimée à 0,12. Pour comparaison, les coefficients d'activité de Ce^{3+} trouvés par Castrillejo et al. sont 4.10^{-3} et 3.10^{-2} à 550°C dans l'eutectique LiCl-KCl et l'équimolaire $CaCl_2$-NaCl respectivement [2]. Quant à Mottot, ses valeurs permettent de calculer un coefficient d'activité de 5.10^{-3} à 450°C dans LiCl-KCl à 450°C [3].

Référence	Sel	E^{*0} Ce^{3+}/Ce (V vs AgCl/Ag)	ΔG^∞ ($CeCl_3$) ($kJ.mol^{-1}$)
Cette étude : couple 3	$CaCl_2$-KCl	-1,83	-826,87
[3]	LiCl-KCl (eut.)	-1,93*	-857,07*
[2]	$CaCl_2$-NaCl (equi.)	-1,80*	-833,23*
	LiCl-KCl (eut.)	-1,84*	-820,38*
Thermodynamique		-1,76	-806,06

Tableau 3-3 : Comparaison du potentiel du couple Ce^{3+}/Ce et de l'énergie libre de formation de $CeCl_3$ à 750°C ainsi que de la variation du potentiel avec la température selon diverses études.

***Valeurs extrapolées à 750°C à partir des équations données par les auteurs.**

$$\Delta G^0 = \Delta G^\infty - RT \ln(\gamma_{CeCl_3}) \quad (3\text{-}5)$$

A différentes fractions molaires de $CeCl_3$ et différentes vitesses de balayage, le coefficient de diffusion des ions Ce^{3+} est déterminé à l'aide de la loi de Berzins-Delahay car Ce(0) est considéré comme insoluble (cf. équation (2-8)). La valeur déterminée, dans $CaCl_2$-KCl à 750°C, est de 5 ± 3.10^{-6} $cm^2.s^{-1}$, ce qui est cohérent avec l'ordre de grandeur donné par Castrillejo et al., 10^{-5} dans LiCl-KCl et $CaCl_2$-NaCl à 550°C [2] et la valeur de Mottot [3], 7.10^{-6} $cm^2.s^{-1}$ dans LiCl-KCl à 450°C.

3.3.2.3 Etude du second couple

Les voltampérogrammes cycliques et à vague carrée laissent apparaître une seconde réduction, notée 2c (cf. Figure 3-8 et Figure 3-9). Ce couple est associé à l'ajout de $CeCl_3$ et dépend de sa concentration ; il est donc dû à la présence de $CeCl_3$. Comme il a été montré au paragraphe précédent que la réduction de Ce^{3+} en Ce(0) a lieu en une seule étape, il ne s'agit pas d'une réduction de Ce^{3+} en deux étapes distinctes comme, par exemple, pour l'Am^{3+} qui se réduit en Am^{2+} puis en Am(0) [26].

Il est probable qu'il s'agisse de la réduction d'une espèce oxydée de Ce(III). En effet, si la concentration (et donc l'activité) des ions O^{2-} résiduels est non négligeable, l'espèce majoritaire peut être CeOCl, formé selon la réaction (3-6), comme l'indiquent les diagrammes E-pO^{2-} connus en chlorures fondus [2, 3, 5]. Cette hypothèse est soutenue par le fait que lors des premiers ajouts de $CeCl_3$ (jusqu'à 4,8 %mass), aucun signal dû à Ce^{3+} n'apparaît ce qui est cohérent avec la formation d'un autre composé soluble (cf. Figure 3-10). Par exemple, CeOCl est connu pour être soluble dans certains chlorures fondus [7, 8]. Une fois que les ions O^{2-} résiduels sont en équilibre avec Ce^{3+} sans former de complexe de type CeO^+, l'espèce Ce^{3+} commence à être stable et son signal peut alors être observé (à 6,8 %mass $CeCl_3$, cf. courbe C, Figure 3-10). Ceci est aussi cohérent avec la baisse du courant de base entre la courbe A et les courbes B et C. En effet, le complexe CeOCl se forme, diminue l'activité des ions O^{2-} et donc les signaux 4a et 4c qui leur sont attribués (cf. §3.2).

$$CeCl_3 + O^{2-} \longleftrightarrow CeOCl + 2Cl^- \quad (3\text{-}6)$$

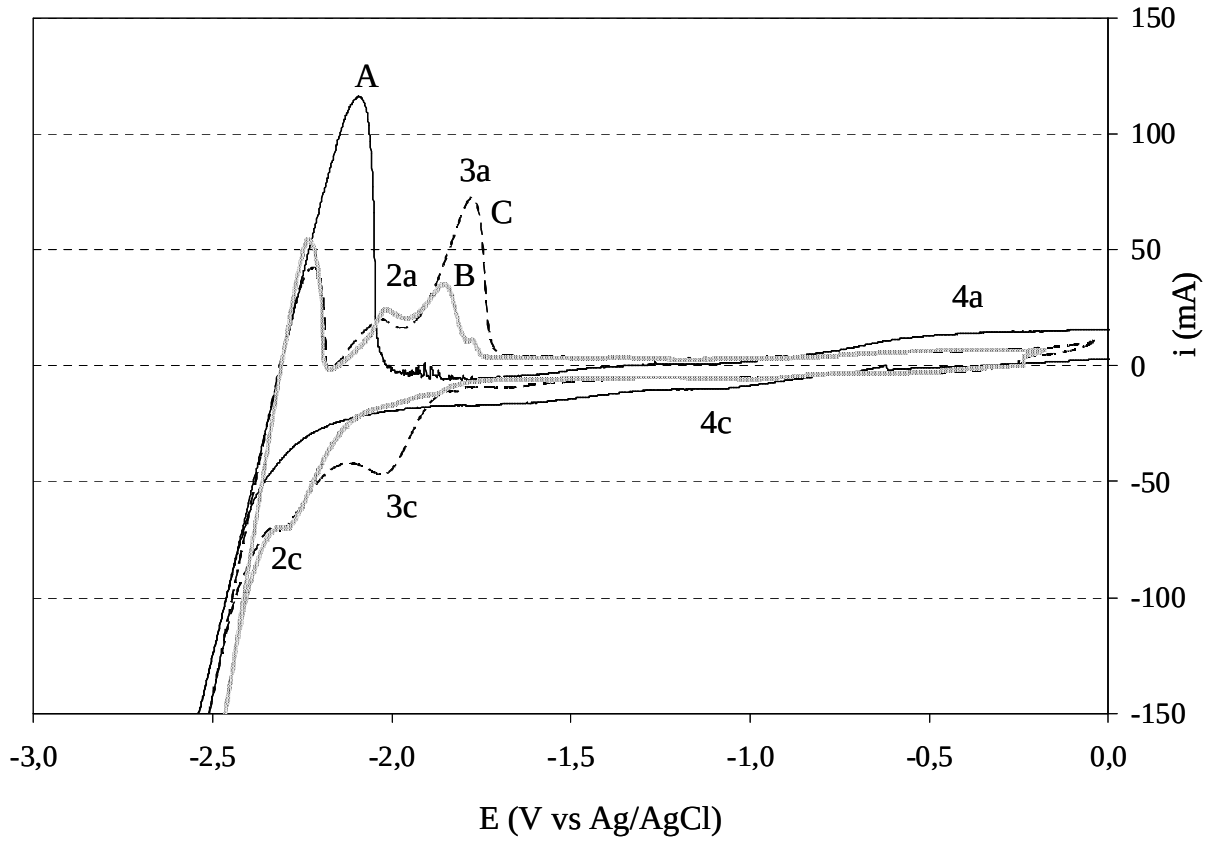

Figure 3-10 : Voltampérogrammes cycliques dans $CaCl_2$-KCl à 750°C et 0,2 V/s sur électrode de tungstène (0,1 cm^2) lors d'ajouts de $CeCl_3$ (en %mass): A\ 0 %, B\ 4,8 %, C\ 6,8 %

Si le couple 2 est associé à une espèce oxychlorure de cérium, les concentrations réelles en $CeCl_3$ sont surévaluées dans la mesure où une partie des ions Ce^{3+} est sous forme CeOCl. Ceci entraîne une erreur sur les calculs des potentiels, ainsi que l'énergie libre de formation, calculés au paragraphe précédent. Ce couple doit être attribué de façon à connaître son impact sur l'électro-réduction vis-à-vis des propriétés (solubilité, domaine de stabilité selon le pO^{2-}, etc.) des espèces intermédiaires produites lors de la réduction de CeO_2. Cette étude est réalisée dans le paragraphe suivant.

3.3.3 Ajouts dosés d'ions O^{2-} dans un sel $CaCl_2$-KCl-$CeCl_3$ pour l'attribution du second signal

D'après les études sur CeOCl, les pics 2c et 2a ne peuvent pas être attribués au couple CeO^+/CeO, observé à un potentiel bien plus positif, 0,6 V vs Ce^{3+}/Ce(0) dans NaCl-KCl à 700°C [7], 0,8 V vs Ce^{3+}/Ce(0) à 550°C dans $MgCl_2$-NaCl-KCl [8, 9] et 0,6 V vs Ce^{3+}/Ce(0) dans LiCl-KCl à 485°C [10]. Dans ces gammes de potentiels, aucun signal n'est observé dans cette étude. Par contre, le potentiel mesuré expérimentalement correspond à celui attendu du couple CeOCl/Ce(0), qui est de -2,41 V vs AgCl/Ag(0) à 450°C dans LiCl-KCl et de -2,31 V

vs AgCl/Ag(0) à 550°C dans $CaCl_2$-NaCl, soit environ 300 mV plus tôt que la transition Ce^{3+}/Ce(0), selon Castrillejo et al. [2].

Des voltampérogrammes cycliques et à vagues carrées sont tracés dans $CaCl_2$-KCl-$CeCl_3$ lors de l'ajout d'ions O^{2-} afin d'observer la formation des composés oxygénés du cérium (III). Le rapport entre les quantités de Ce^{3+} et de O^{2-} permet de déterminer les espèces formées.

3.3.3.1 Par voltampérométrie cyclique

Des voltampérogrammes cycliques, enregistrés dans $CaCl_2$-KCl-$CeCl_3$ (4 %mass $CeCl_3$) à 750°C sur W lors d'ajouts de CaO, sont présentés sur les Figure 3-11 et Figure 3-12.

L'intensité de la réduction 3c, attribuée à la réduction de Ce^{3+} en Ce(0), diminue clairement lors des ajouts de CaO. Le pic 3c disparaît même pour une concentration en ions oxyde comprise entre 0,4 et 0,6 %mass (soit un rapport atomique Ce/O de 2,3 et 1,5 respectivement). Ceci démontre bien que l'espèce Ce^{3+} a été transformée en une espèce oxygénée qui ne réagit pas à ce potentiel.

Parallèlement, l'intensité du pic 2c augmente sous l'effet de l'ajout de CaO, jusqu'à une concentration comprise entre 0,2 et 0,4 %mass. Ceci correspond vraisemblablement à la saturation de l'espèce formée lors des ajouts de CaO. Ensuite ce signal diminue jusqu'à disparaître à une concentration comprise entre 0,6 et 0,8 %mass CaO (soit Ce/O vaut 1,5 et 1,1). A 0,6 %mass CaO, une faible oxydation de Ce(0) en Ce^{3+} apparaît toujours. C'est aussi le cas lorsque la quantité de $CeCl_3$ ajoutée est trop faible pour obtenir la réduction 3c (cf. courbe B, Figure 3-10). La réduction 2c produit soit du cérium métallique, soit une espèce réductible par le calcium métallique.

A 1 %mass CaO (Ce/O vaut 0,9), plus aucun signal attribué à une espèce du cérium n'est observé sur l'électrode de tungstène. Ceci signifie que Ce(III) a formé une espèce insoluble dans $CaCl_2$-KCl. L'oxyde de cérium(III), Ce_2O_3, est insoluble dans tous les chlorures fondus étudiés (NaCl-KCl [7], $CaCl_2$-NaCl [2, 5], LiCl-KCl [2, 3]) et il s'agit de l'espèce la plus oxygénée connue de Ce(III), c'est donc probablement l'espèce formée à 1 %mass CaO.

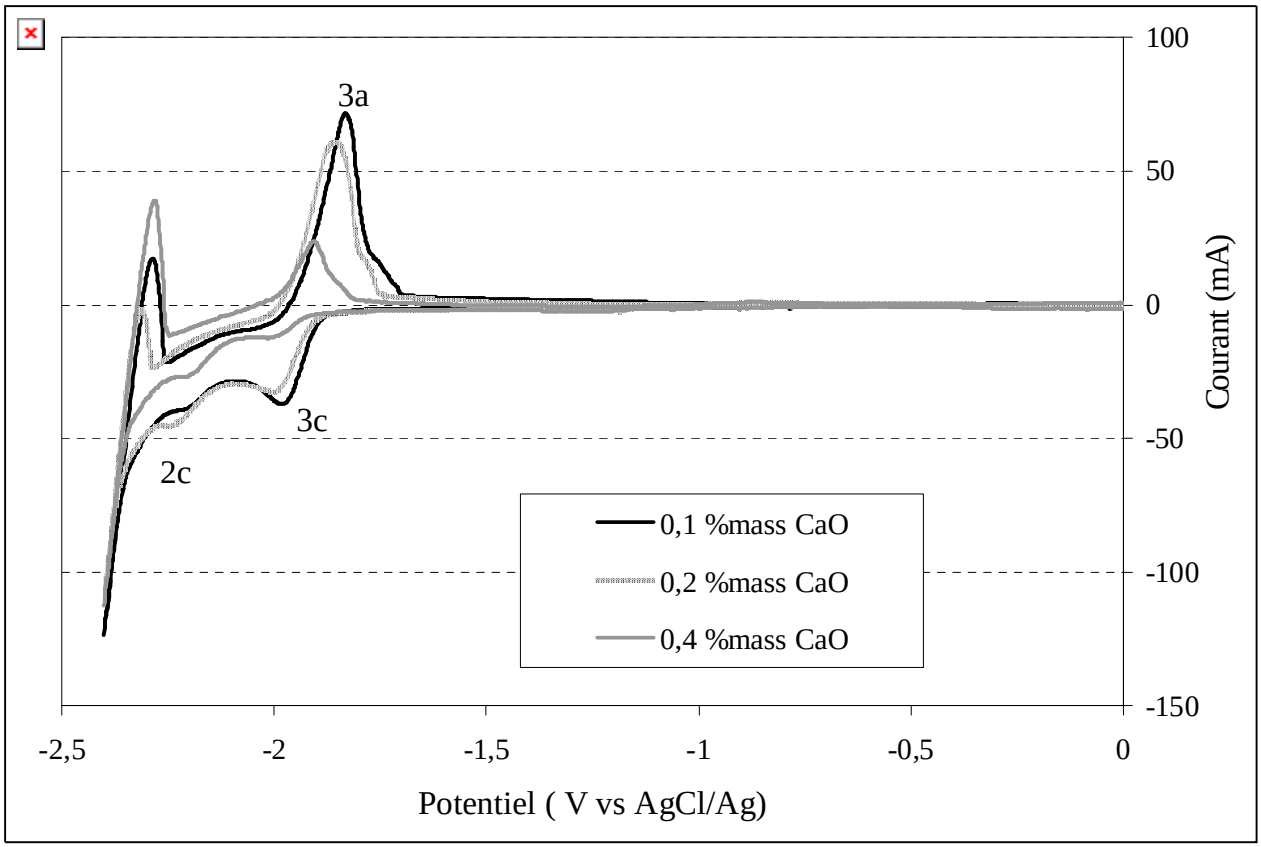

Figure 3-11 : Voltampérogrammes cycliques dans $CaCl_2$-KCl (4 %mas $CeCl_3$) à 750°C et 0,1 V/s sur électrode de tungstène (0,2 cm²) lors d'ajouts de CaO (0,1 à 0,4 %mass)

L'intensité d'un pic est proportionnelle à la quantité de réactif en solution (cf. équation (2-8)), l'intensité du pic 3c varie donc linéairement avec la quantité d'ions Ce^{3+} libres. La relation entre l'intensité du pic et la concentration est déterminée par l'intensité du pic 3c à 0 %mass CaO, la concentration en Ce^{3+} libres étant idéalement égale à la quantité de $CeCl_3$ ajouté (si la concentration initiale en ions oxyde est nulle). La variation de la quantité d'ions Ce^{3+} libres avec la quantité de CaO ajouté est présentée dans la Figure 3-13. La valeur de la pente est d'environ 0,8. Une pente de 1 correspondrait à la formation de CeOCl et une pente de ⅔ à la formation de Ce_2O_3. Il semble donc que lors des ajouts de CaO, CeOCl et Ce_2O_3 se forment simultanément (cf. réactions (3-7) et (3-8)). Ceci est confirmé par le fait que l'intensité du pic 2c diminue au-delà de 0,2 %mass CaO alors qu'il devrait augmenter jusqu'à ce que tous les ions Ce^{3+} libres soient transformés, c'est-à-dire entre 0,4 et 0,6 %mass CaO. CeOCl commence à être converti en une espèce insoluble dès 0,2 %mass CaO, puisqu'aucun signal supplémentaire n'est observé.

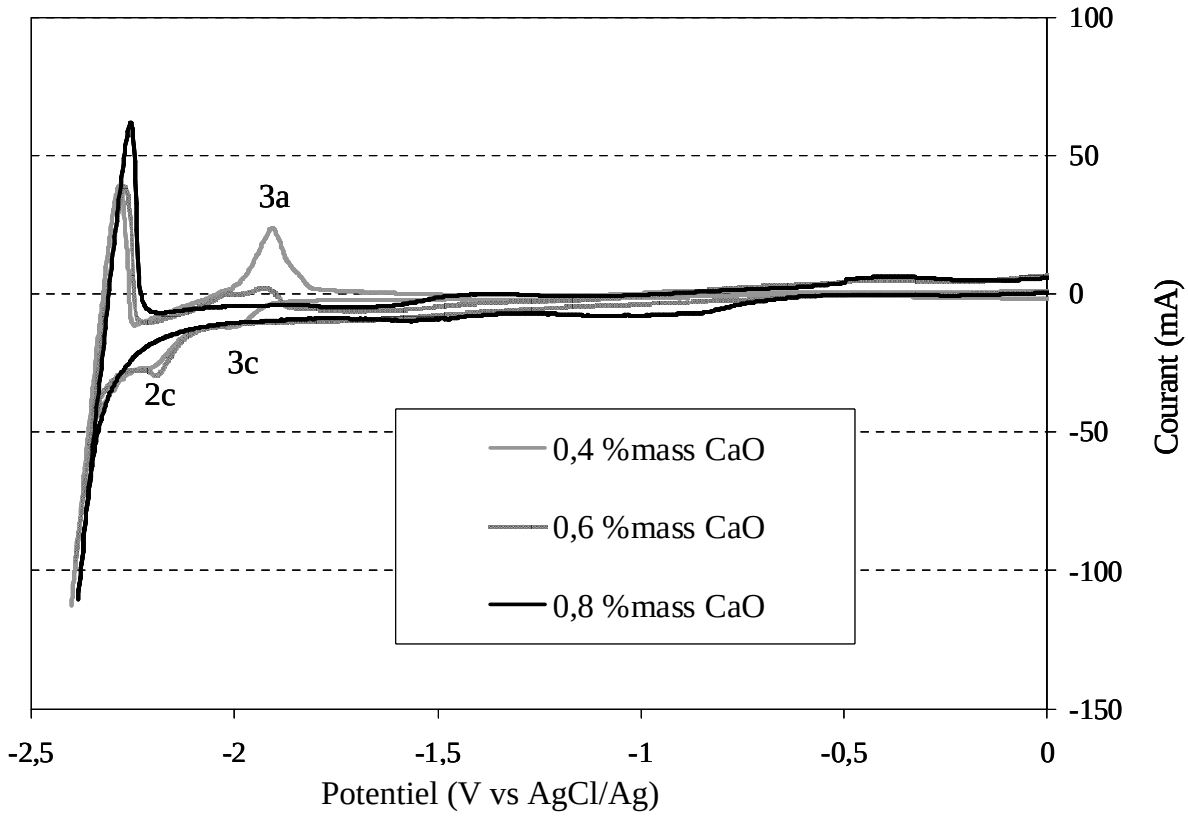

Figure 3-12 : Voltampérogrammes cycliques dans CaCl2-KCl (4 %mas CeCl3) à 750°C et 0,1 V/s sur électrode de tungstène (0,2 cm²) lors d'ajouts de CaO (0,4 à 0,8 %mass)

$$Ce_2O_3 + 2Cl^- \longleftrightarrow 2CeOCl + O^{2-} \quad (3\text{-}7)$$

$$CeOCl + 2Cl^- \longrightarrow CeCl_3 + O^{2-} \quad (3\text{-}8)$$

Il est intéressant de noter que la concentration en O^{2-} résiduels est plus faible que dans le bain utilisé dans le paragraphe précédent où la réduction de Ce^{3+} en Ce(0) n'a pas été observée à 4 %mass $CeCl_3$. Néanmoins, elle n'est pas négligeable et une certaine quantité de Ce^{3+} a déjà été transformée en CeOCl à 0 %mass CaO. Cependant, ceci n'influence pas la valeur de la pente puisqu'il y a trop peu de points pour faire la différence entre la formation de CeOCl, débutant dès 0 %mass CaO et celle de Ce_2O_3, débutant à 0,2 %mass CaO.

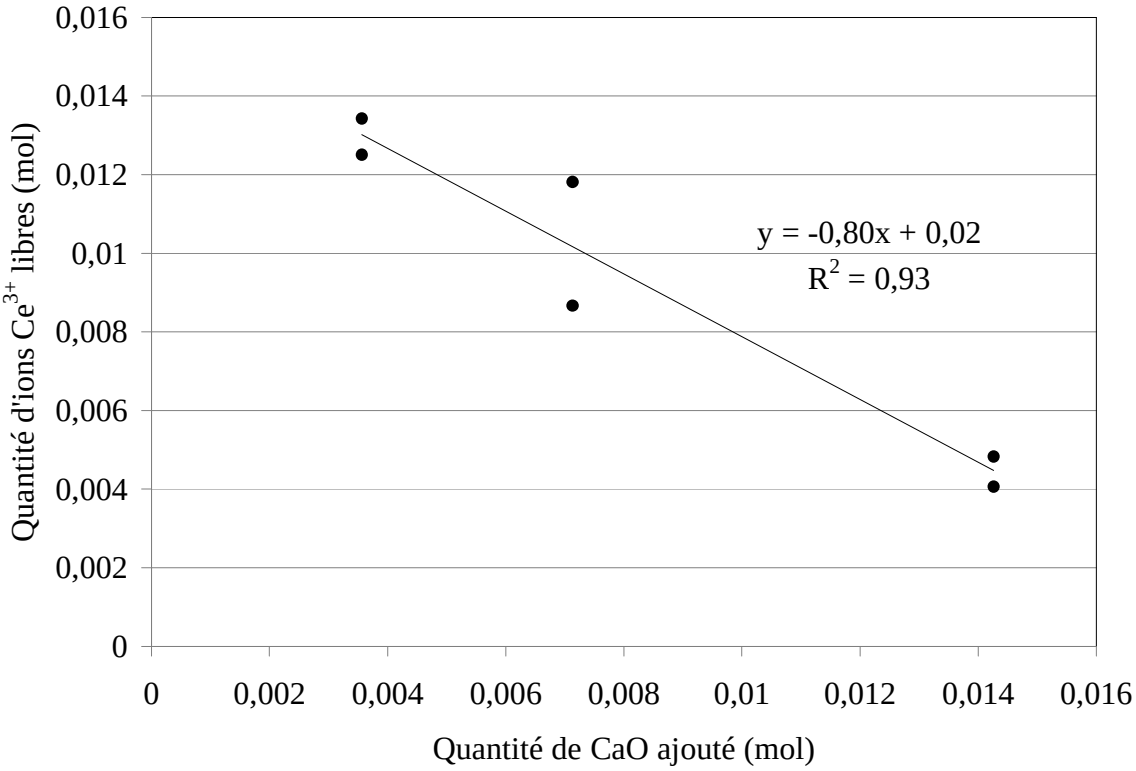

Figure 3-13 : Variation de la quantité de Ce^{3+} libres selon la quantité de O^{2-} présents dans le bain

3.3.3.2 Par voltampérométrie à vague carrée

Des voltampérogrammes à vague carrée ont été tracés dans le même bain que précédemment. Les mêmes conclusions qu'en voltampérométrie cyclique peuvent être tirées concernant les domaines d'existence de Ce^{3+}, CeOCl et Ce_2O_3.

Le signal 2c n'est pas assez bien défini pour permettre de calculer le nombre d'électrons échangés à l'aide de la largeur à demi-pic (cf. §2.3.3).

Les potentiels de réduction de Ce^{3+} en Ce métal (pic 3c) et d'oxydation du cérium métal en Ce^{3+} (pic3a) ont été identifiés, leurs valeurs sont en accord avec les données précédemment publiées. Un second couple électrochimique a pu être mis en évidence. Celui-ci a été attribué au couple CeOCl/Ce(0), dont le domaine de stabilité s'établit pour des concentrations en ions oxyde correspondant aux conditions choisies pour les bains d'électroréduction.

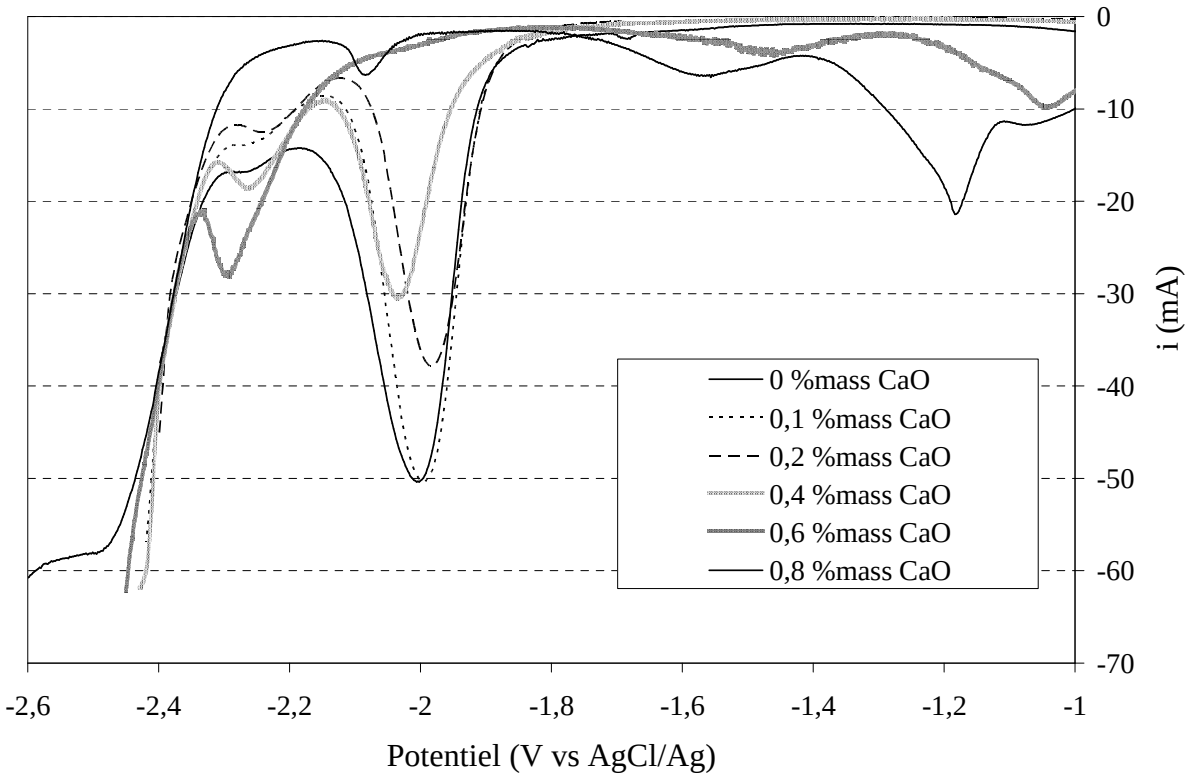

Figure 3-14 : Voltampérogrammes à vague carrée enregistrés dans $CaCl_2$-KCl (4 %mas $CeCl_3$) à 750°C et 0,1 V/s sur électrode de tungstène (0,2 cm^2) lors d'ajouts de CaO (0,1 à 0,8 %mass)

3.4 Etude électrochimique du mécanisme de réduction de CeO_2 dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl

Le potentiel d'oxydation de Ce(0) est maintenant connu ainsi que l'existence d'une espèce stable, CeOCl, formée selon l'équilibre entre Ce^{3+} et les ions O^{2-} du bain. L'étude de la réduction de l'oxyde de cérium est donc réalisée. Pour cela, différents types d'électrodes ont été testés.

3.4.1 Contact direct entre l'électrode de W et la poudre de CeO_2

Un premier dispositif a consisté à mettre de la poudre d'oxyde de cérium dans un creuset en magnésie recouvert d'une grille de tungstène, constituant l'électrode de travail. Le signal est très fortement perturbé par la chute ohmique (cf. Figure 3-15). La présence de pics est difficile à établir et leurs potentiels sont trop influencés par la chute ohmique pour être représentatifs. D'autres électrodes sont donc testées, notamment par oxydation d'un lingot de cérium métallique.

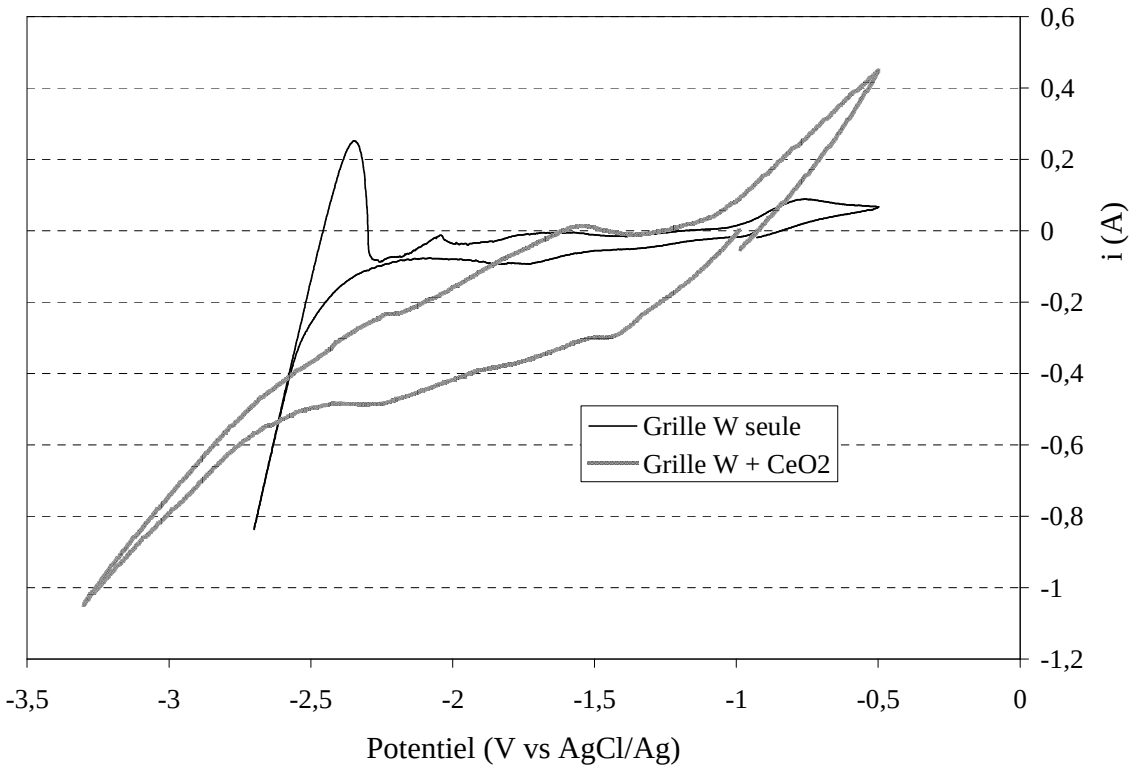

Figure 3-15 : Voltampérogrammes enregistrés dans $CaCl_2$-KCl à 750°C et 0,2 V/s sur grille de tungstène (7,4 cm²) posée ou non sur de la poudre de CeO_2

3.4.2 Lingot de cérium métallique oxydé

Cette électrode est fabriquée sur le même modèle que celle de Nohira et al [14]. Le lingot de cérium, oxydé à l'air pendant 24 h à 60°C, est attaché par un fil de molybdène présentant une surface de 3 cm^2 (cf. Figure 3-16).

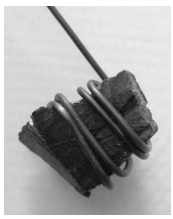

Figure 3-16 : Lingot de cérium métallique oxydé à l'air pendant 24 heures à 60°C attaché par un fil de molybdène d'une surface de 3 cm^2

Sur la courbe A de la Figure 3-17, la réduction de Ca^{2+} en Ca(0) et la ré-oxydation du Ca métal peuvent être observées (respectivement 1c et 1a) sur un fil de Mo seul de 3 cm^2. Un fil de Mo de même surface est utilisé pour amener le courant sur le morceau de cérium oxydé. La réponse de cette électrode est représentée sur la courbe B.

Sur cette électrode, il n'est pas possible d'observer la réduction de CeO_2 en Ce(0) car aucun signal n'est clairement attribuable à la réduction d'un oxyde de cérium. De plus, l'oxyde en surface n'est pas identifié et le cérium métal en dessous de la couche d'oxyde en surface semble en contact avec le sel puisqu'il donne lieu à un signal (3a). Le potentiel du pic 3a est cohérent avec celui précédemment observé. Les signaux 2a et 2c apparaissent à des potentiels proches de ceux attribués au couple CeOCl/Ce(0) (cf. Tableau 3-4).

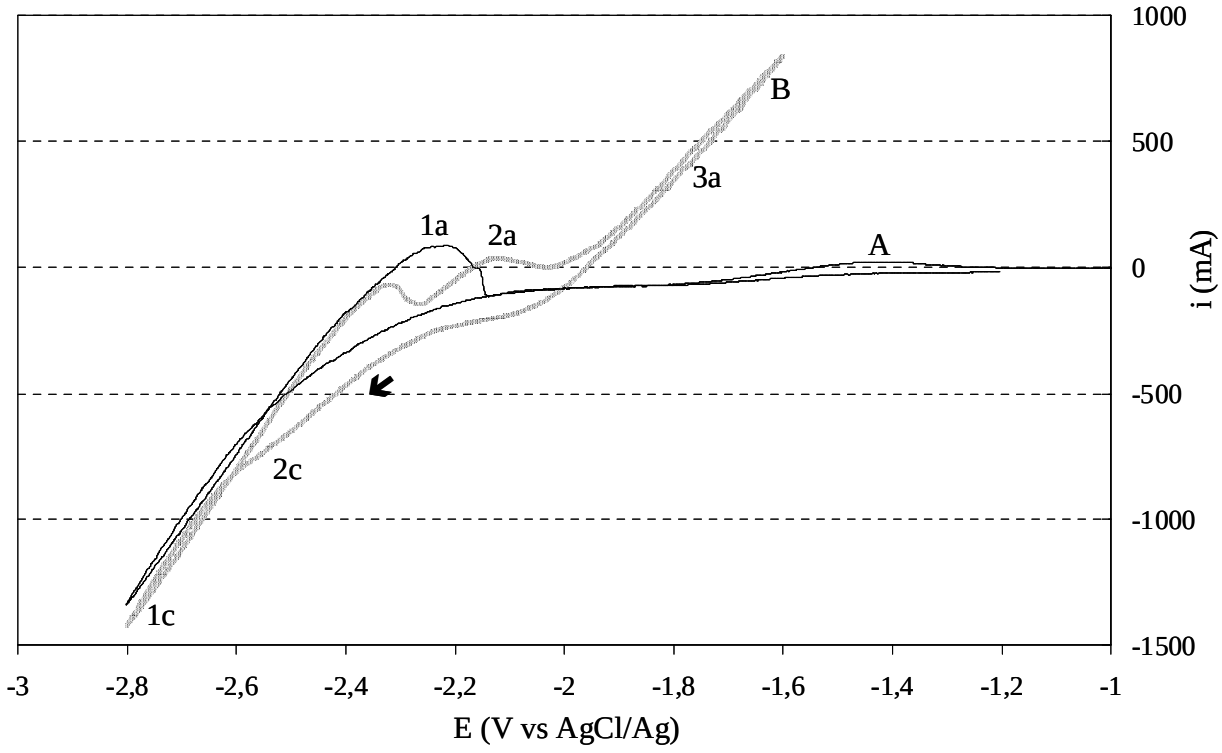

Figure 3-17 : Voltampérogrammes obtenus dans $CaCl_2$-KCl à 750°C et 0,2 V/s sur électrode de molybdène (3 cm^2) : A\ Solvant seul ; B\ Mo-cérium oxydé

	Potentiel des couples dans l'étude avec $CeCl_3$ (V vs Ag/AgCl)	Potentiel des couples dans l'étude avec Mo-$Ce_{oxydé}$ (V vs Ag/AgCl)
Couple 3	-1,97	-1,97
Couple 2	-2,15	-2,17

Tableau 3-4 : Comparaison des potentiels des couples 2 et 3 observés par ajout de $CeCl_3$ ou électrode de cérium oxydé

3.4.3 Pastille de CeO_2 frittée

Il a été vu au §3.1.2 que le mécanisme de réduction de certains oxydes (TiO_2 [11, 12], SiO_2 [13, 14], UO_2 [15], Cr_2O_3 [16]) avait été étudié par voltampérométrie cyclique à l'aide d'une pastille frittée. Cette technique engendre une certaine chute ohmique mais a permis aux différents auteurs d'observer l' (les) étape(s) de la réduction de l'oxyde en métal. Dans le cas de UO_2, Sakamura et al. ont eu recours à des courbes de polarisation car la réduction était trop proche du solvant [15].

La pastille de CeO_2 est frittée afin d'assurer la cohésion de la poudre et la conductivité électrique, même faible, entre les grains. La fabrication détaillée de ces pastilles est expliquée dans l'annexe 1.

Figure 3-18 : Pastille d'oxyde de cérium poreuse (25 %vol) percée et attachée par une amenée de courant en tungstène

Les résultats présentés sur la Figure 3-19 sont obtenus avec une pastille de cérine de 800 mg (porosité de 24 % en volume) trouée en son centre pour permettre le passage de l'amenée de courant en W (cf. Figure 3-18). La courbe A obtenue sur un fil de W seul montre un courant résiduel faible cohérent avec celui présenté sur la Figure 3-6 lorsque la teneur en ions O^{2-} dans le bain est faible. La courbe B est obtenue avec la même surface active de fil de W auquel la pastille de CeO_2 est attachée (cf. Figure 3-18). Plusieurs remarques peuvent être faites en comparant les courbes A et B.

Les vagues attribuées à la réduction des oxydes de tungstène (cf. §3.2.3) ne sont pas observées sur la courbe A mais apparaissent sur la courbe B (pics 4a et 4c) lorsque le fil de W est au contact de la cérine. Le contact de CeO_2 avec l'amenée de courant en W semble directement lié à l'apparition de ces vagues selon l'équilibre (3-9). Néanmoins, il est aussi possible qu'il s'agisse d'une réaction uniquement due à la pastille, par exemple le couple CeOCl/CeO. Cependant, cette hypothèse n'est pas retenue puisque ces signaux n'ont pas été observés dans un sel $CaCl_2$-KCl-$CeCl_3$ où l'espèce CeOCl existe.

$$CeO_2 + W \longleftrightarrow CeO_{2-x} + WO_x \qquad (3\text{-}9)$$

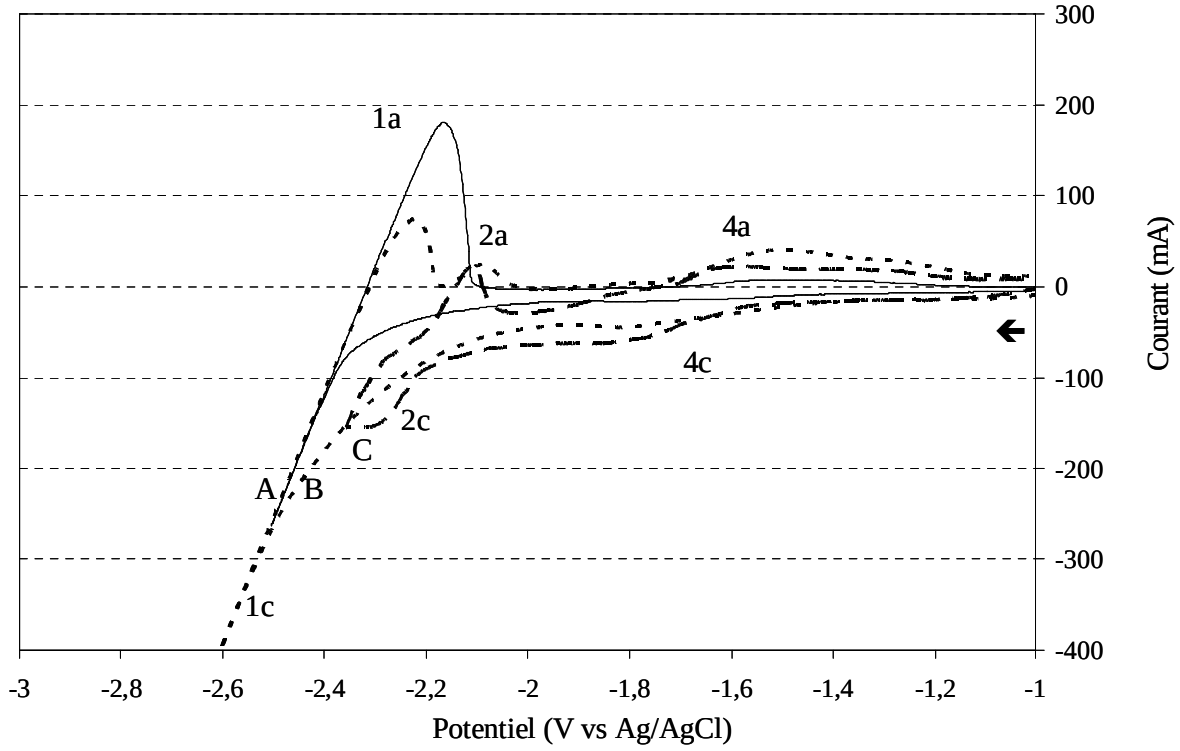

Figure 3-19 : Voltampérogrammes enregistrés dans $CaCl_2$-KCl à 750°C et 0,1 V/s sur fil de tungstène (0,8 cm^2) : A\ Fil de W seul ; B\ Fil de W servant d'amenée de courant à une pastille de cérine poreuse (24 %vol) ; C\ Même conditions que la courbe B sauf v = 0,05 V/s et $E_{inversion}$ = -2,35 V vs AgCl/Ag

L'information importante apportée par le voltampérogramme B de la Figure 3-19 est que l'oxydation de Ce(0) n'est pas observée pour un balayage de 0,1 V/s, et même de 0,05 V/s.

Sur la courbe B mais surtout la courbe C, tracée à plus faible vitesse de balayage et potentiel d'inversion, un pic (ou un faible épaulement) de réduction, 2c, ainsi qu'un pic d'oxydation 2a sont présents. Les potentiels apparents de ces pics sont proches de ceux du couple 2 de la Figure 3-8.

De façon à montrer la formation de cérium métallique à l'électrode de travail, des chronoampérométries à divers potentiels ont été réalisées et des voltampérogrammes ont été tracés immédiatement après. Il faut noter que la réduction de Ca^{2+} commence vers -2,15 V, c'est-à-dire avant son potentiel (-2,3 V) ceci est dû à la solubilité de Ca(0) dans le sel fondu qui diminue l'activité de Ca(0) et rend sa formation plus facile (cf. équation 2-2) [12, 15].

Lorsque le potentiel est maintenu à -2,1 V (soit +0,2 V vs Ca^{2+}/Ca(0), cf. courbe A, Figure 3-20, Q = 30C), aucun signal clair correspondant à l'oxydation de Ce(0) en Ce^{3+} n'est observé sur le voltampérogramme, mais il pourrait être masqué par l'oxydation 4a, attribuée au tungstène. Malgré tout, l'intensité du pic 2a augmente ce qui signifie que le réducteur du couple 2 a bien été formé à -2,1 V.

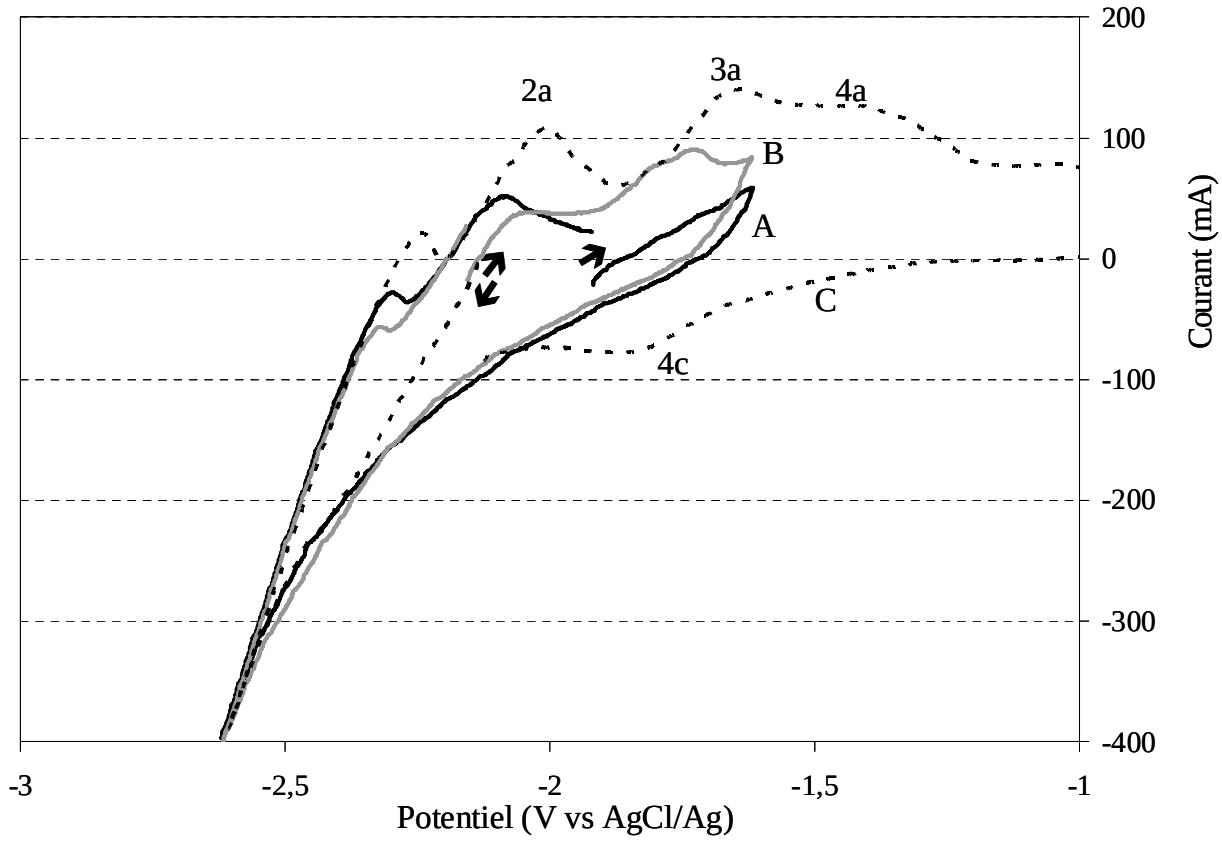

Figure 3-20 : Voltampérogrammes enregistrés dans $CaCl_2$-KCl à 750°C sur fil de tungstène (0,8 cm^2) servant d'amenée de courant à une pastille de cérine poreuse (24 %vol) après des chronoampérométries à : A\ -2,1 V (30 Coulombs) ; B\ -2,2 V (50 C) ; C\ -2,3 V (15 C)

Lorsque le potentiel est maintenu à -2,2 V pour un passage de 50 Coulombs (cf. courbe B, Figure 3-20), un signal faible (pic 3a) apparaît sur le voltampérogramme à un potentiel correspondant à l'oxydation du cérium métallique en Ce^{3+}, observée précédemment. Un voltampérogramme tracé après une chronoampérométrie à un potentiel de -2,3 V pour 15 C passés (cf. courbe C, Figure 3-20) montre la formation de cérium métallique, en plus forte quantité qu'après la chronoampérométrie à -2,2 V. La quantité de courant étant inférieure à celle de la courbe B, c'est donc bien grâce au calcium que du cérium métallique a été formé selon les réactions (3-10). En effet, à -2,3 V, la part du courant totale qui est utilisée pour

former du Ca(0) est plus forte qu'à -2,2 V, ce qui explique qu'une plus faible quantité de courant permette d'obtenir une plus forte quantité de Ce(0).

$$\begin{aligned} Ca^{2+} + 2e^- &\longrightarrow Ca^0 \\ CeO_2 + 2Ca^0 &\longrightarrow Ce^0 + 2CaO \end{aligned} \qquad (3\text{-}10)$$

Le potentiel est maintenu à -2,3 V pour des charges de 70 puis 120 C, soit 5% du courant théoriquement nécessaire pour réduire la totalité de la pastille en cérium métal (cf. courbes B et C, Figure 3-21). Le signal attribué à l'oxydation du cérium métallique augmente avec la quantité de courant passé. De la même façon, le signal 2a augmente lui aussi avec la quantité de courant passé.

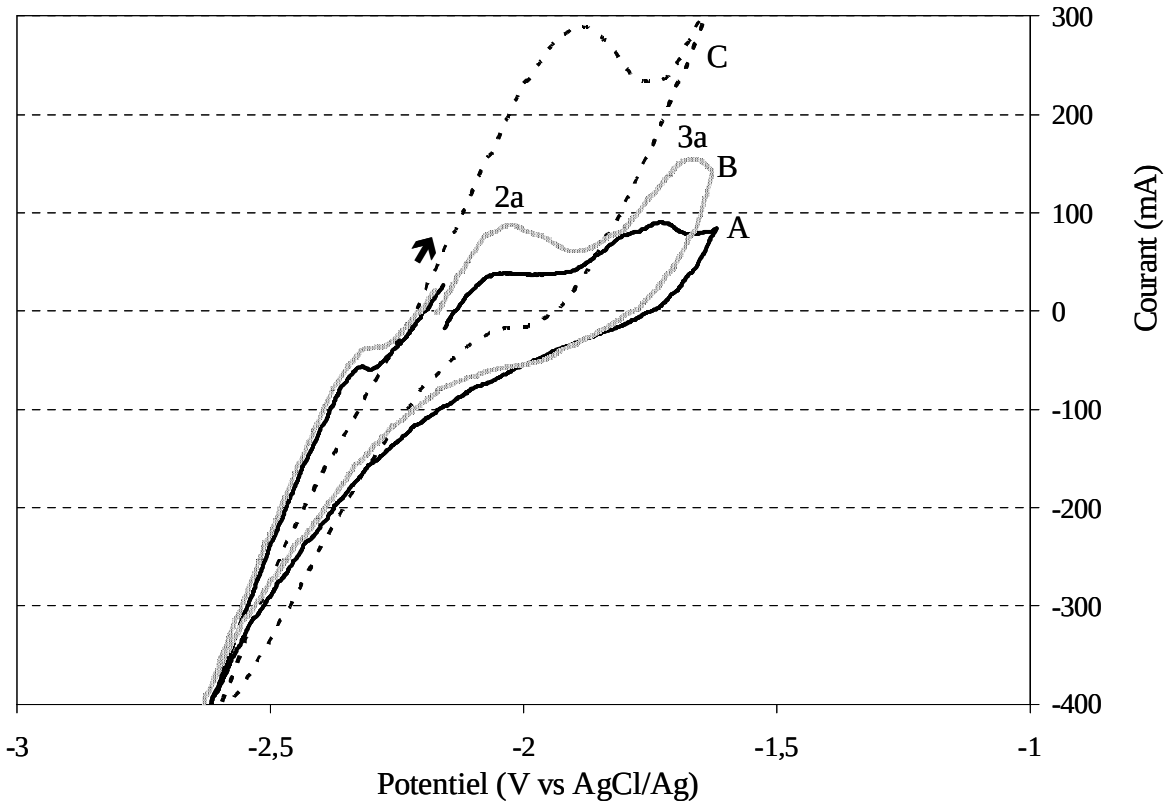

Figure 3-21 : Voltampérogrammes enregistrés dans $CaCl_2$-KCl à 750°C sur fil de tungstène (0,8 cm^2) servant d'amenée de courant à une pastille de cérine poreuse (24 %vol) après des chronoampérométries à : A\ -2,2 V (50 C) ; B\ -2,3 V (70 C) ; C\ -2,3 V (120 C)

La réduction directe de CeO_2 en Ce métal n'est pas observée dans les conditions expérimentales choisies puisqu'aucun signal clair n'est obtenu en réduction sur le balayage « aller » des voltampérogrammes (Figure 3-19, courbe B). Il semble néanmoins possible de réduire chimiquement CeO_2 à l'aide de calcium produit par électrolyse. En effet, l'oxydation du Ce métal est obtenue après avoir électrolysé la pastille de CeO_2 au potentiel de la transition

Ca^{2+}/Ca(0). Les séquences d'électrolyse répétées conduisent à la fragilisation de la pastille qui s'effrite puis se détache de l'amenée de courant. L'amenée de courant est sortie intacte et des « pépites » violettes sont récupérées après lavage du sel à l'eau distillée alors que CeO_2 est de couleur blanche (cf. Figure 3-22a et b). Cette couleur violette est typique des oxydes intermédiaires entre CeO_2 et Ce_2O_3, mais pas de CeOCl [27]. L'analyse des « pépites » violettes par DRX et la comparaison entre le spectre expérimental et la modélisation de la maille selon la méthode de Rietveld permet d'estimer la nature de l'espèce : $CeO_{1,8}$.

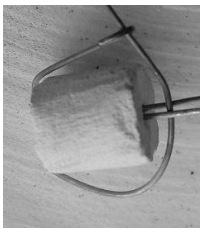

Figure 3-22a et b : Photos de la pastille avant utilisation et des « pépites » récupérées après lavage du sel

3.4.4 Dépôts de cérine sur des fils métalliques

Afin d'améliorer le contact entre l'oxyde et l'amenée de courant, des électrodes ont été conçues par dépôt de cérine sur un fil. L'épaisseur faible de la couche ainsi que son dépôt sous forme d'ilots assurent un contact électrique équivalent à celui d'un fil métallique seul. Deux types de dépôts ont été effectués : sol-gel (couche inférieure au µm) et CVD (ilots de moins de 10 µm d'épaisseur). Les méthodes de préparation de ces dépôts ainsi que les analyses réalisées sont présentées dans l'annexe 1. Les fils ayant servi pour les dépôts de cérine sont attachés à des amenées de courant à l'aide de raccords en inox.

3.4.4.1 Par Dip-Coating (voie sol-gel)

Cette méthode de dépôt n'est pas adaptée à l'étude de la réduction d'oxydes en sels fondus. En effet, le dépôt semble peu adhérent dans ce cas et le substrat s'oxyde pendant la phase d'oxydation du dépôt, étape nécessaire à la formation de CeO_2. Une autre technique de dépôt est donc testée, le dépôt en phase vapeur.

3.4.4.2 Par déposition chimique en phase vapeur (CVD)

Des dépôts en phase vapeur sont réalisés sur molybdène et tungstène, ces deux électrodes présentant le bruit de fond le plus faible, notamment lors d'ajouts de CaO (cf §3.2).

* ***Dépôts réalisés sur molybdène***

Un fil de Mo, sur lequel a été réalisé un dépôt de cérine pendant 50 min à 735°C sous 7 mbar, est étudié. Le signal observé lors des deux premiers balayages, est présenté sur la Figure 3-23. Seul un faible épaulement avant la réduction du solvant peut être noté ; cet épaulement se produit à un potentiel proche de celui observé sur les pastilles de cérine (cf. Figure 3-19). Néanmoins, le second balayage montre que les espèces se réduisant lors du premier balayage ne sont plus présentes à la surface de l'électrode. De la même manière que les dépôts sol-gel sur W, les dépôts CVD sur Mo ne permettent pas l'étude du mécanisme de réduction de la cérine.

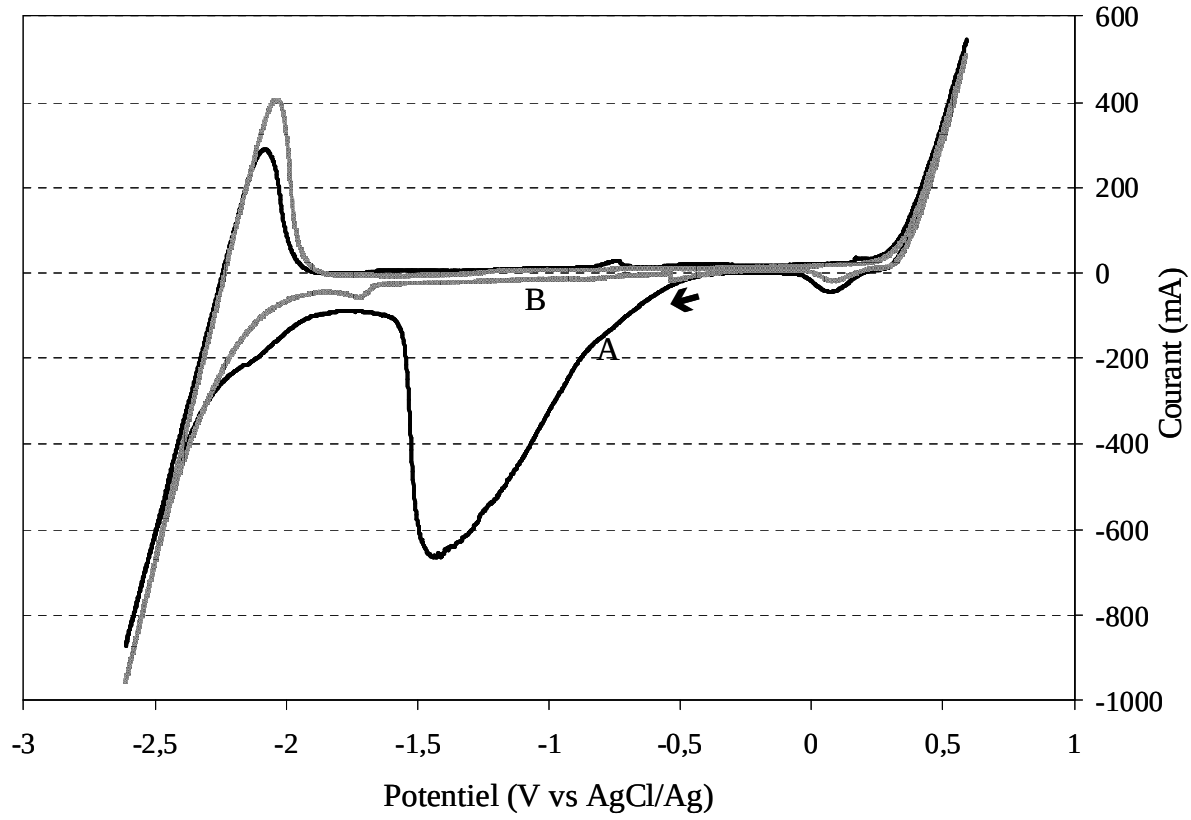

Figure 3-23 : Voltampérogrammes enregistrés dans $CaCl_2$ (0,1 %mass CaO) à 800°C à une vitesse de balayage de 0,2 V/s avec un fil de Mo sur lequel un dépôt de cérine a été réalisé par CVD (durée de dépôt : 50 min) : A\ Premier balayage ; B\ Second balayage consécutif

Le fil utilisé pour tracer ces courbes est trempé dans de l'eau distillée afin d'éliminer le sel puis est analysé par XPS. Il est intéressant de noter que le dépôt d'oxyde de cérium est toujours présent sur le fil (2,9 %at. Ce contre 2,1 %at. sur le fil analysé avant utilisation), c'est donc que le fort pic de réduction observé sur la courbe A de la Figure 3-23 n'est pas dû au cérium mais probablement à un oxyde de molybdène. De plus, il ne semble pas possible d'observer la réduction de l'oxyde de cérium sur Mo malgré une épaisseur de dépôt élevée (de l'ordre du µm).

∗ ***Dépôts réalisés sur tungstène***

Des voltampérogrammes enregistrés sur un fil de tungstène, sur lequel un dépôt de cérine a été réalisé par CVD (durée de dépôt : 50 min), sont présentés dans la Figure 3-24. Deux réductions, regroupées sous le terme 1c, ainsi que deux oxydations, 1a, sont observées à environ -1,5 V. Le signal est reproductible, ce qui montre que l'espèce (les espèces) qui donne(nt) lieu à ces signaux est (sont) adhérente(s) sur l'électrode. Lorsque le potentiel d'inversion du balayage est fixé juste avant la réduction 1c, les signaux d'oxydation 1a n'apparaissent plus ce qui confirme que les signaux 1a sont dus aux espèces formées durant la réduction 1c. Néanmoins, il n'est pas possible de séparer les deux réactions redox observées. Ce potentiel correspond à la réduction d'oxyde(s) de tungstène identifiés précédemment (cf. §3.2.3 et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) ce qui est cohérent avec l'analyse XPS effectuée sur le même fil une fois lavé, montrant que le substrat apparaît et que le cérium n'est plus à la surface.

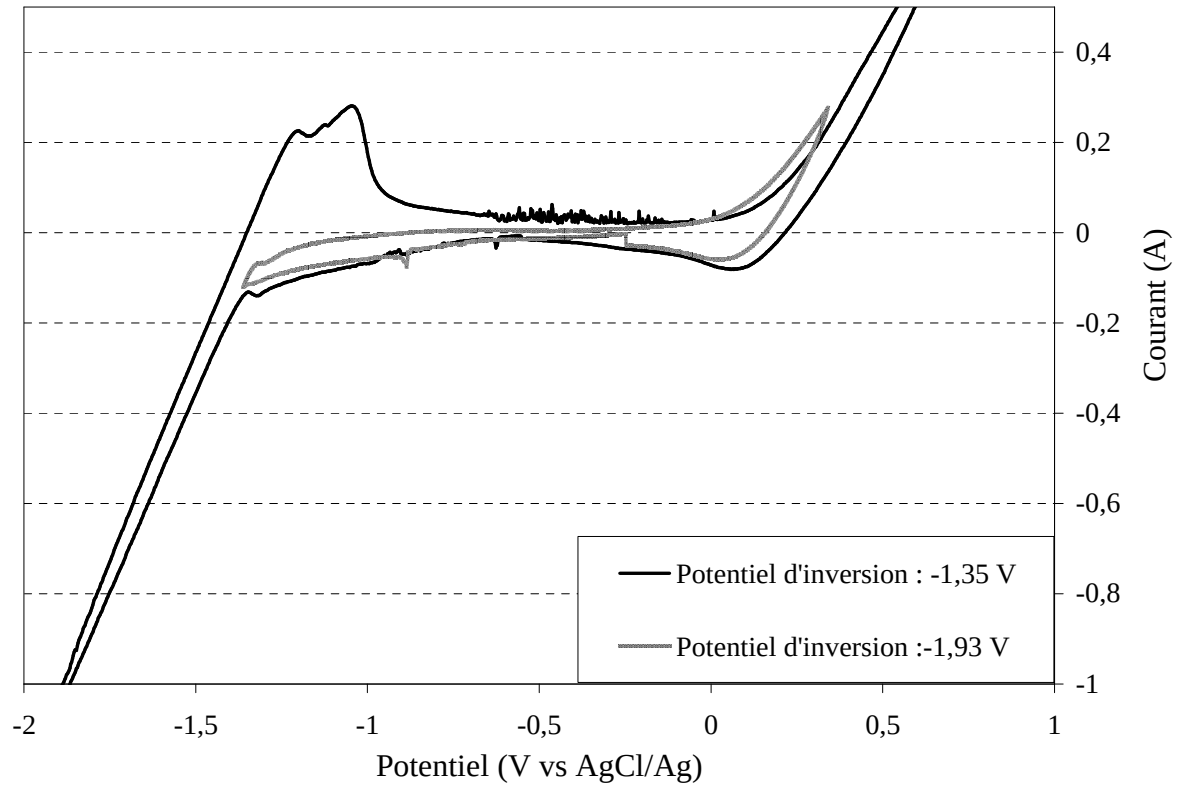

Figure 3-24 : Voltampérogrammes enregistrés à 200 mV/s dans $CaCl_2$-KCl à 750°C sur un fil de tungstène sur lequel un dépôt de cérine a été réalisé par CVD (durée de dépôt : 50 min)

La présence d'oxydes de tungstène formés durant la préparation du dépôt, par CVD ou sol-gel, empêche l'étude du dépôt de CeO_2. Même si ces électrodes améliorent le contact

oxyde-amenée de courant, leur préparation demandent des températures trop élevées qui conduisent à l'oxydation du substrat métallique.

3.5 Conclusions du chapitre 3

Dans ce chapitre, il a été montré que le tungstène présentait un faible courant de base en présence d'ions oxyde et une réaction redox, attribuée aux oxydes de tungstène, dont le potentiel est assez éloigné de celui du solvant. Ce matériau a donc été choisi comme électrode de travail et a permis d'observer l'oxydation de Ce(0) en Ce^{3+} à un potentiel d'environ -1,83 V vs Ag^+/Ag dans $CaCl_2$-KCl à 750°C, valeur confirmée par l'étude réalisée sur un fil de cérium métallique. En présence d'ions oxyde, un second couple a été observé à environ -2,15 V, vraisemblablement dû à l'oxychlorure de cérium.

La réduction de CeO_2 a été étudiée à l'aide de nombreuses électrodes de travail, notamment des pastilles frittées. Il n'a pas été possible d'observer la réduction directe de CeO_2 car elle est probablement trop proche de celle du solvant, celui-ci se réduisant jusqu'à 150-200 mV avant son potentiel expérimental. En effet, la différence de potentiel entre la réduction du solvant et de CeO_2 est thermodynamiquement de 500 mV. Néanmoins, ces essais ont montré que la formation de calcium métal sur l'électrode permettait de réduire la cérine en cérium métallique. Ceci est cohérent avec la thermodynamique, la réaction de calciothermie de CeO_2 étant largement favorable à 750°C ($\Delta_r G$ = -178 kJ/mol Ce).

Références du chapitre 3

[1] Logiciel *Binary Alloy Phase Diagram*, ASM International.

[2] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, R. Pardo, A.M. Martinez, Journal of Electroanalytical Chemistry, 522 (2002) 124-140.

[3] Y. Mottot, Propriétés chimiques et électrochimiques des chlorures de lanthanides cériques en milieux de chlorures fondus. Stabilité thermodynamique des alliages La-Ni et Nd-Fe à haute température, Thèse, Université Paris VI, 1986.

[4] V.A. Lebedev, Russian Journal of Electrochemistry, 31 (1995) 36-45.

[5] D. Lambertin, J. Lacquement, S. Sanchez, G. Picard, Atalante, Nîmes, France, 2004.

[6] R. Combes, M.-N. Levelut, B. Trémillon, Journal of Electroanalytical Chemistry, 91 (1978) 125-131.

[7] V.V. Smolenskii, V.E. Komarov, N.P. Borodina, V.S. Mityaev, L.G. Khrustova, A.L. Bove, A.V. Bychkov, M.V. Kormilitsyn, Radiochemistry, 41 (1999) 452-454.

[8] S. Ghosh, S. Vandarkuzhali, P. Venkatesh, G. Seenivasan, T. Subramanian, B. Prabhakara Reddy, K. Nagarajan, Electrochimica Acta, 52 (2006) 1206-1212.

[9] S. Vandarkuzhali, P. Venkatesh, S. Ghosh, G. Seenivasan, B. Prabhakara Reddy, T. Subramanian, N. Sivaraman, K. Nagarajan, Journal of Electroanalytical Chemistry, 611 (2007) 181-191.

[10] R.P. Campbell-Kelly, D.C. Castiglione, R.F. Watson, IUPAC 42nd : Chemistry Solutions, Glasgow, UK, 2009.

[11] G.Z. Chen, D.J. Fray, Journal of The Electrochemical Society, 149 (2002) E455-E467.

[12] K. Dring, R. Dashwood, D. Inman, Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005) E104-E113.

[13] K. Yasuda, T. Nohira, Y.H. Ogata, Y. Ito, Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005) D208-D212.

[14] T. Nohira, K. Yasuda, Y. Ito, Nature Materials, 2 (2003) 397-401.

[15] Y. Sakamura, M. Kurata, T. Inoue, Journal of The Electrochemical Society, 153 (2006) D31-D39.

[16] E. Gordo, G.Z. Chen, D.J. Fray, Electrochimica Acta, 49 (2004) 2195-2208.

[17] Y. Katayama, B. Friedrich, 2004 Joint International Meeting : 14th International Symposium on Molten Salt, Honolulu, Hawaï, 2004.

[18] B. Zhao, L. Wang, L. Dai, G. Cui, H. Zhou, R.V. Kumar, Journal of Alloys and Compounds, 468 (2009) 379-385.

[19] G. Qiu, M. Ma, D. Wang, X. Jin, X. Hu, G.Z. Chen, Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005) E328-E336.

[20] J. Peng, L. Guomin, H. Chen, D. Wang, J. Xianbo, G.Z. Chen, Journal of The Electrochemical Society, 157 (2010) F1-F9.

[21] G. Qiu, X. Feng, M. Liu, W. Tan, F. Liu, Electrochimica Acta, 53 (2008) 4074-4081.

[22] J. Lannaud, Etudes du bain NaCl-KCl-$BaCl_2$ fondu et propriétés électrochimiques du plutonium dans le milieu en vue de l'obtention du métal par électroraffinage, Thèse, CNAM, Paris, 1973.

[23] S.M. Jeong, J.-Y. Jung, C.S. Seo, S.-W. Park, Journal of Alloys and Compounds, 440 (2007) 210-215.

[24] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58 ed., 1977.

[25] Logiciel *HSC Chemistry*, 6.0, Outo Kumpu Research, (2006).

[26] J. Serp, P. Chamelot, S. Fourcaudot, R.J.M. Konings, R. Malmbeck, C. Pernel, J.-C. Poignet, J. Rebizant, J.-P. Glatz, Electrochimica Acta, 51 (2006) 4024-4032.

[27] P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson et Cie, Paris, 1963.

4 Etude de la réduction électrolytique d'un simulant d'oxydes d'actinides dans des sels à base de $CaCl_2$

Dans ce chapitre, l'électro-réduction de CeO_2 comme simulant d'oxydes d'actinides dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl fondus est étudiée. Le montage choisi est présenté puis les produits de tests d'électro-réduction sont analysés. Différents matériaux sont utilisés afin de choisir les plus adaptés à l'étude, notamment la nature du sel et de l'anode. Au cours de ces essais, des réactions secondaires conduisant à des pertes de rendement faradique, à la cathode notamment, sont observées. Ces réactions sont étudiées afin de déterminer leur importance et s'il est possible d'en diminuer l'impact sur le procédé.

Ces paramètres fixés, la quantité d'électricité utilisée est augmentée afin d'observer s'il est possible de réduire entièrement l'oxyde en métal. L'influence d'autres paramètres expérimentaux sur la formation du métal, tels que la densité de courant ou la concentration en ions O^{2-} dans le bain, a été examinée.

Un tableau regroupant les résultats des électrolyses est présenté à la fin du chapitre (cf. Tableau 4-6). Ce tableau présente les paramètres expérimentaux utilisés pour chaque électrolyse, tels que la nature du sel et de l'anode, la concentration en ions O^{2-} dans le bain, la densité de courant cathodique et la charge totale passée. Ce tableau montre les résultats obtenus après analyse des échantillons du produit de l'électro-réduction. Il indique les masses de chacun des produits formés, analysés selon les techniques décrites au chapitre 2 (cf. § 2.4.6).

4.1 Montage choisi pour l'étude de l'électro-réduction de CeO_2

Le montage présenté dans la Figure 4-1 a été utilisé pour la majorité des essais.

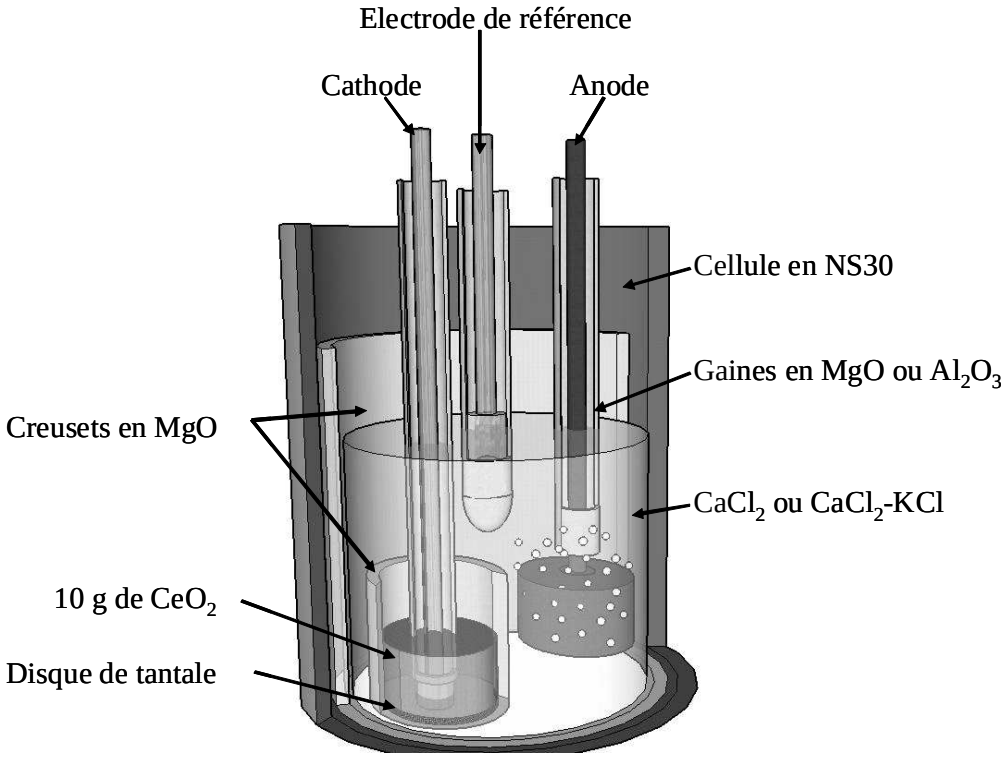

Figure 4-1 : Schéma du montage utilisé pour l'étude de l'électro-réduction

Une quantité d'oxyde à réduire d'environ 10 g est prise arbitrairement de façon à bien recouvrir l'amenée de courant cathodique. L'oxyde est utilisé sous forme de poudre pour éliminer l'étape de mise en forme, le pastillage. En terme de procédé, cette étape demande du temps et un espace dédié. De façon à garder l'oxyde à proximité de la cathode, celui-ci est déposé dans un creuset en magnésie. Ce matériau a été choisi car il est utilisé pour des procédés utilisant des mélanges réducteurs $CaCl_2$-Ca(0) [1]. De plus, la magnésie n'est pas conductrice. La température choisie est de 890°C, température supérieure au point de fusion de Ca(0) afin qu'il soit liquide et que la cinétique de calciothermie soit favorisée (sauf électrolyse 1 (825°C) et électrolyse 2 (900°C)). L'intensité du courant est, sauf mention contraire, de 1,5 A, ce qui correspond à une densité de courant cathodique de 300 $mA.cm^{-2}$ et une densité de courant anodique d'environ 20 $mA.cm^{-2}$ pour la plupart des électrolyses.

Le matériau choisi pour la cathode, parmi les trois sélectionnés (W, Mo, Ta : cf. § 2.1.3.1), est le tantale la fabrication de l'électrode est facilitée par sa ductilité.

Différents matériaux d'anode sont choisis et testés : le graphite, le carbone vitreux, le platine, l'or et l'oxyde d'étain.

La totalité des essais est réalisée dans une cellule en acier inoxydable NS30 (cf. § 2.1.1) sous balayage d'argon (cf. § 4.3.3). Les gaz anodiques sont extraits par simple balayage d'argon à 1 $L.min^{-1}$ (2 $L.min^{-1}$ pour l'électrolyse 11) au-dessus du bain.

4.2 Produits obtenus après électro-réduction de CeO_2 dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl

De manière générale, à la suite d'une électrolyse, le produit récupéré se compose souvent de deux parties distinctes : une phase noire au-dessus de l'électrode et une phase violette, plus ou moins claire selon les expériences. Le produit de l'électrolyse 3 est présenté comme exemple sur la Figure 4-2.

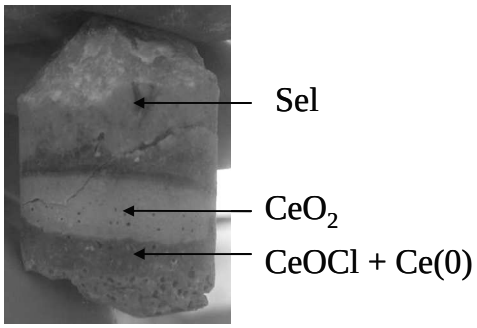

Figure 4-2 : Photo de l'intérieur du creuset en magnésie montrant le produit de l'électrolyse 3

Une électrolyse a été réalisée dans $CaCl_2$-KCl (1 %mass CaO) à 890°C (exp. 4). La charge utilisée est de 197 % car l'étude bibliographique a montré qu'il était possible de transformer plus de 99 % de l'oxyde avec des quantités de courant de 150 (pour Cr_2O_3 [2], UO_2-PuO_2 [3]) à 500 % (pour TiO_2 [4, 5], U_3O_8 [6]) (cf. § 1.1.7.2). Un échantillon du produit réduit situé à l'intérieur du petit creuset en magnésie est analysé par DRX. Cette analyse ne permet pas d'observer les composés formés car $CaCl_2$-KCl s'est hydraté et donne lieu à de trop nombreux signaux. Le produit a été lavé à l'eau distillée puis analysé par DRX (cf. Figure 4-3). La présence de CeOCl, comme composé intermédiaire de la réduction de CeO_2, est observée. $Ca(OH)_2$ est aussi trouvé, à cause de l'oxyde de calcium, hydrolysé, qui ne s'est pas totalement solubilisé lors du lavage. L'absence de Ce(0) sur le spectre DRX est confirmée par l'analyse de Bund, qui ne présente aucun dégagement gazeux lors de l'ajout de HCl (cf.

Tableau 4-6). Néanmoins, même si la réaction entre Ce(0) et H_2O est lente, le cérium métallique a pu être oxydé pendant le lavage à l'eau.

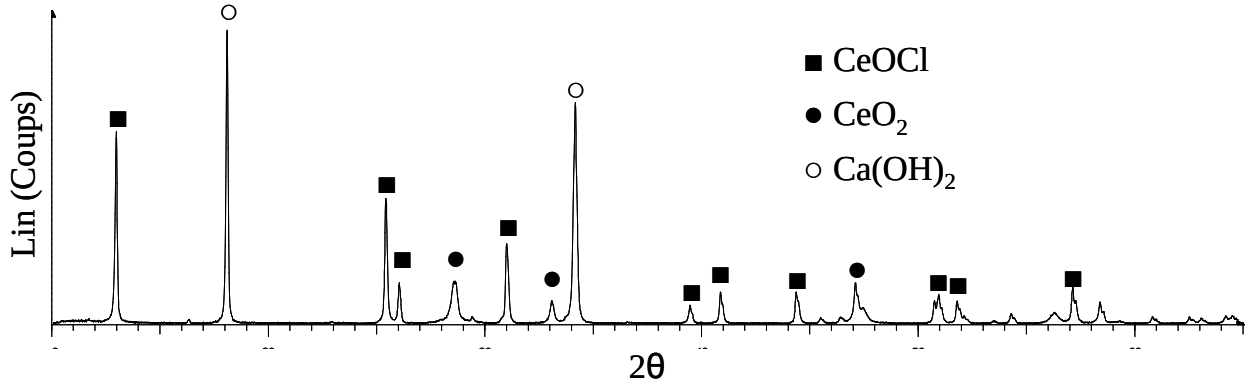

Figure 4-3 : Spectre DRX du composé récupéré à la suite de l'expérience 4 et lavé à l'eau distillée

A la suite de l'électrolyse 3, les deux phases présentées dans la Figure 4-2 sont récupérées séparément. La phase violette est analysée par DRX comme étant CeO_2, contenant parfois de la magnésie, due au broyage du creuset. Le changement de couleur depuis le bleu clair vers des violets de plus en plus foncés s'explique, selon Pascal [7], par la formation d'oxydes intermédiaires CeO_{2-x} (où $x<0,5$). En effet, à la suite de l'électrolyse 5, l'analyse de Rietveld du diffractogramme RX de la partie de la cérine la plus foncée (cf. Figure 4-4) montre que CeO_2 a été partiellement réduit (CeO_{2-x} où $x<0,5$). Il s'agit du même type de composé que ceux trouvés dans la pastille réduite (cf. Figure 3-21b).

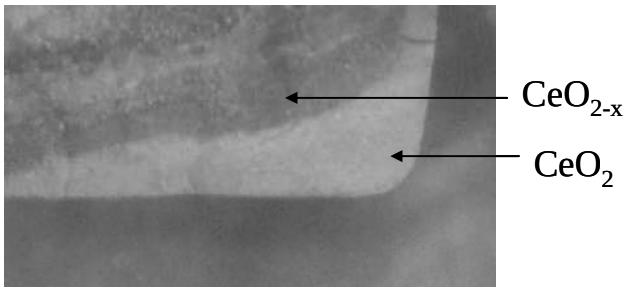

Figure 4-4 : Produit de l'électrolyse 5 et détermination des phases d'oxyde de cérium

La phase noire, récupérée après l'électrolyse 3, est encapsulée dans une résine (Rilsan) et analysée par DRX (cf. Figure 4-5). En dehors du solvant et du Rilsan, seul CeOCl est observé. Cette phase présente des paillettes métalliques et un fort bullage quand de l'acide chlorhydrique est ajouté lors du dosage de Bund, ce qui laisse supposer qu'il s'agit de cérium métallique non coalescé. Par contre, le cérium métal n'est pas observé sur le spectre DRX, probablement car il est en quantité trop faible (15 mg/g d'échantillon alors que CeOCl représente 170 mg/g).

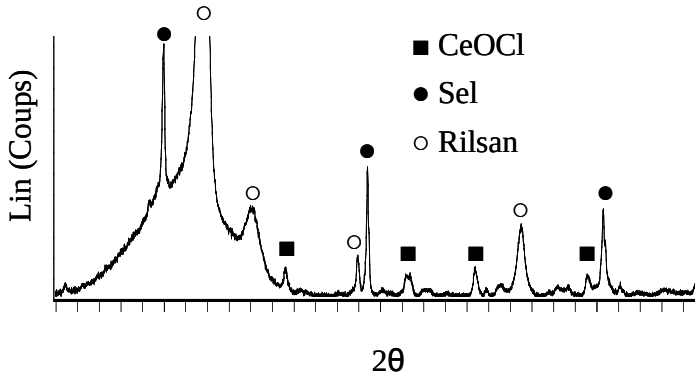

Figure 4-5 : Spectre DRX de la phase noire récupérée de l'électrolyse 3 et encapsulée dans du Rilsan

Après l'électrolyse 3, des billes à l'aspect métallique ont été retrouvées dans la phase noire (cf. Figure 4-6). Celles-ci sont broyées, mises dans un porte-échantillon étanche sous azote puis analysées par DRX (cf. Figure 4-7). La formation de cérium métallique est mise en évidence ainsi que celle du composé MgCe.

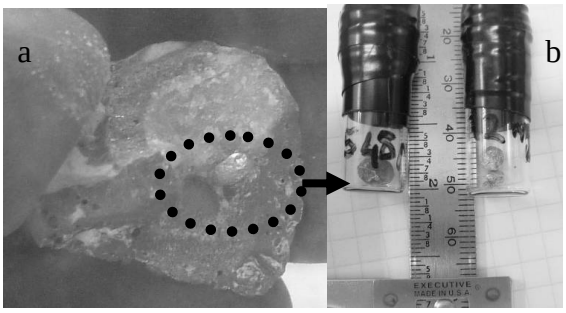

Figure 4-6 : a\ Photo d'une bille métallique emprisonnée dans CeOCl lors du dépotage de l'électrolyse 3, b\ Photo des billes métalliques récupérées lors de l'électrolyse 3

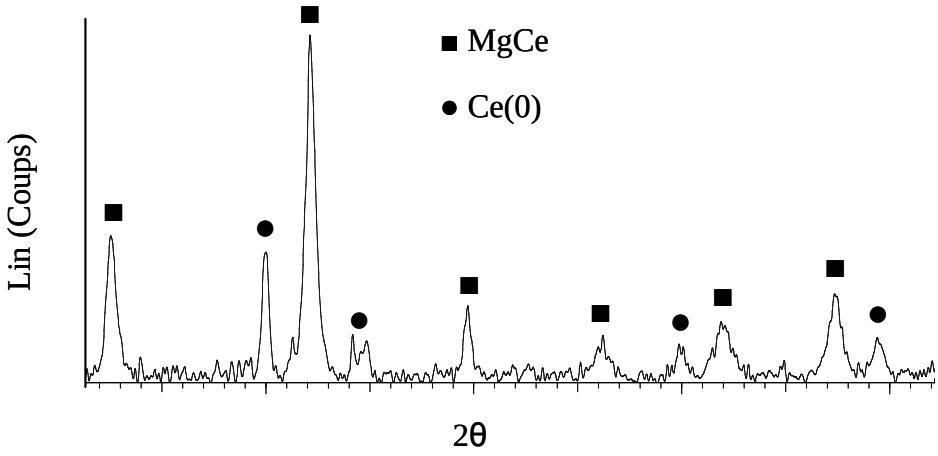

Figure 4-7 : Spectre DRX des billes métalliques, retrouvées après l'expérience 3, après broyage

La présence de Mg(0) est confirmée par la dégradation visuelle du creuset en magnésie, après l'électrolyse 3 (cf. Figure 4-8), c'est pourquoi la dégradation qualitative du

creuset est notée dans le Tableau 4-6. Les mécanismes de formation de Mg(0) et CeOCl sont présentés ultérieurement (cf. § 4.3.4.1 et 4.3.4.2).

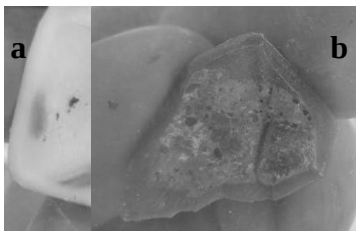

Figure 4-8 : a\ Creuset en magnésie non attaqué (électrolyse 6) ; b\ Creuset en magnésie partiellement réduit (électrolyse 3)

La quantité de gaz dégagé lors de l'ajout de HCl pour le dosage de Bund correspond à l'oxydation de Ce(0) et éventuellement Mg(0) produits durant l'électrolyse. La masse de Ce(0) est donnée comme si tout le métal réactif à HCl était Ce(0). En effet, comme la magnésie est soluble dans l'eau, il n'est pas possible de différencier la quantité de Mg provenant de l'hydrolyse de MgO pendant le lavage du creuset et celle due à l'oxydation de Mg(0) lors du dosage de Bund.

Les taux de récupération du cérium (cf. éq. (2-40)), de conversion de CeO_2 (cf. éq. (4-2)), de réduction en Ce(0) (cf. éq. (2-41)) ainsi que le rendement faradique de formation de Ce(0) (cf. éq. (4-4)) sont aussi exposés.

$$\text{Taux}_{\text{récup}} = \frac{n_{CeO_2\,récup} + n_{CeOCl\,récup} + n_{Ce(0)\,récup}}{n_{CeO_2\,initial}} \tag{4-1}$$

$$\text{Taux}_{\text{conversion}} = 1 - \frac{n_{CeO_2\,final}}{n_{CeO_2\,initial}} \tag{4-2}$$

$$\text{Taux}_{\text{réduction}} = \frac{n_{Ce(0)}}{n_{CeO_2\,initial}} \tag{4-3}$$

$$\rho_{faradique} = \frac{4 n_{Ce(0)} F}{Q_{\text{exp}}} = \frac{4 n_{Ce(0)} F}{it} \tag{4-4}$$

Avec $\rho_{faradique}$: rendement faradique (en %)

Q_{exp} : charge totale passée pendant l'électrolyse

4.3 Essais d'électro-réduction de CeO_2

Cette partie présente les essais d'électrolyses effectués afin de comprendre le déroulement de l'électro-réduction d'un oxyde en métal et d'améliorer le montage. L'oxyde de cérium a été utilisé comme simulant des actinides.

4.3.1 Courbes de potentiels et de concentration en CaO pendant une électro-réduction

Ce paragraphe présente l'allure des courbes de potentiels mesurées pendant les électrolyses ainsi que la variation de la concentration en O^{2-} dans le bain.

4.3.1.1 Mesure des potentiels : chute ohmique à la cathode

Lors des électrolyses, une chute ohmique, parfois élevée, est observée. Les tensions de décomposition de CaO sont de 2,65 V et 1,63 V lorsqu'O_2 et CO_2 sont formés à l'anode à 890°C [8]. Si l'activité des ions O^{2-} est considérée égale à leur fraction molaire, ces tensions de décomposition dans un bain contenant 1 %mass CaO (soit 2 %mol) sont respectivement de 2,85 et 1,83 V selon la loi de Nernst [9]. La Figure 4-9 représente les valeurs de potentiels et la variation de la concentration en CaO au cours de l'électrolyse 7. Ces valeurs correspondent à la tendance généralement observée.

La ddp appliquée par le potentiostat afin de délivrer le courant demandé varie entre 3,5 et 8 V, en début d'électrolyse, selon les expériences. La chute ohmique est essentiellement due à la cathode car le potentiel anodique est toujours d'environ 0,5 à 1 V par rapport à la référence AgCl/Ag (0,75 mol/kg AgCl) avec une anode en graphite (cf. Figure 4-9) et de 1,2 à 1,7 V avec une anode en platine. Cette chute ohmique peut s'expliquer par

- la faible conductivité de l'oxyde de cérium qui recouvre l'amenée de courant et la faible perméation du sel à travers la poudre,
- la conductivité du solvant.

Afin de diminuer la part de la chute ohmique due à la faible perméation du sel dans l'oxyde, du calcium métallique a été ajouté avec l'oxyde cérium avant l'électrolyse 4 afin de le pré-réduire et d'augmenter sa conductivité (cf. Figure 1-9). La quantité de calcium a été prise de telle sorte que la concentration en CaO, formé par réduction de CeO_2, soit égale à 1 %mass. La concentration en CaO prise avant l'électrolyse confirme que la calciothermie a fonctionné puisque la concentration mesurée en ions oxyde est de 1,1 %mass CaO. La

dissolution de la magnésie peut aussi être une source d'ions oxyde, mais MgO est très peu soluble dans le solvant salin. En effet, le magnésium dissous dans le sel a été dosé à la suite des électrolyses 8, 9, 10 et 11 pour une valeur variant de 15 à 45 µg de Mg par gramme de sel, soit une concentration en ions O^{2-}, due à la dissolution de MgO, inférieure à 0,01 %mass CaO.

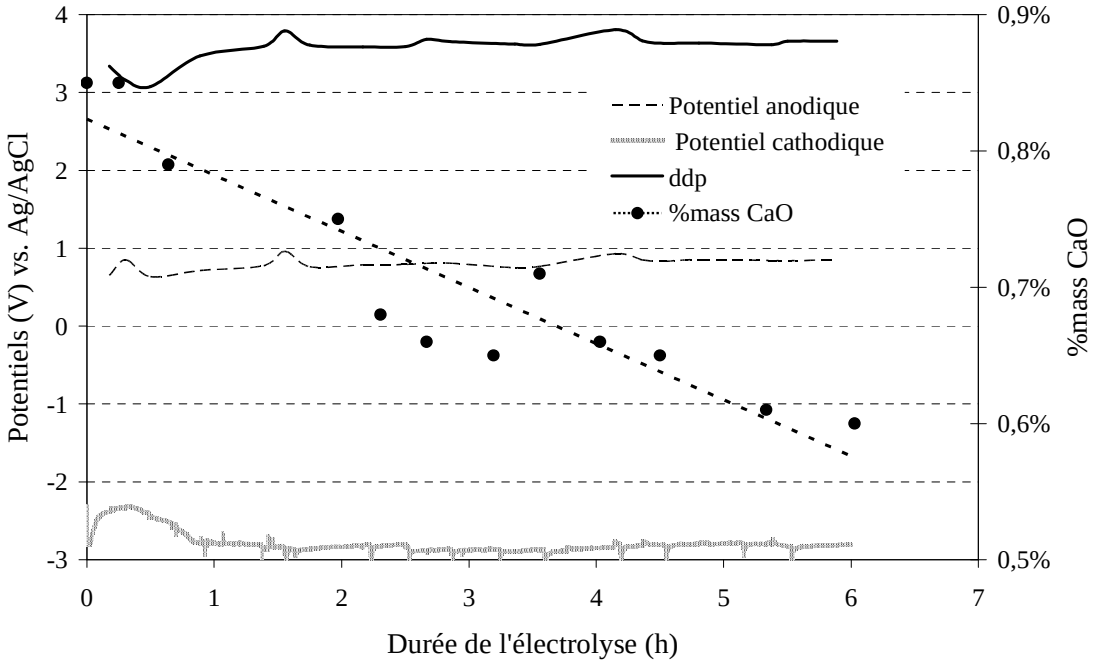

Figure 4-9 : Variation des potentiels anodique, cathodique, de la ddp de la cellule et de la concentration en CaO au cours de l'électrolyse 7

Néanmoins, dans cette expérience, la ddp en début d'électrolyse est élevée (8 V). L'ajout de Ca(0) plutôt que de CaO afin d'obtenir un sel contenant des ions O^{2-} en début d'électrolyse permet de diminuer le temps d'électrolyse puisqu'il pré-réduit l'oxyde mais ne permet pas de diminuer la chute ohmique. Il a donc été décidé de ne plus ajouter de Ca(0) mais CaO afin de ne pas ajouter une réaction supplémentaire pouvant nuire à la compréhension de l'électro-réduction.

La seconde hypothèse concerne la conductivité du sel. Grjotheim et al. ont mesuré la résistivité de $CaCl_2$ et de ses binaires, notamment avec KCl [10]. Les valeurs données à 890°C sont de 0,41 et 0,53 $S.cm^{-1}$ pour $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl (74-26 %mol). Blanchard a étudié la conductivité de $CaCl_2$-CaO à différentes concentrations en CaO et différentes températures [11]. Celle-ci varie peu de 0 à 10 %mol CaO à 890°C, autour de 0,33 $S.cm^{-1}$. Sachant que la distance entre l'anode et la cathode est de 3,5 cm, il est possible d'en déduire une chute ohmique de 35 mV à 890°C dans $CaCl_2$ (1 %mol CaO) selon les données de Blanchard (cf. éq (4-5)). Les données de Grjotheim conduisent à des chutes ohmiques de 430 et 550 mV pour

$CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl respectivement. Les valeurs de Blanchard et Grjotheim ne permettent pas d'expliquer la totalité de la surtension observée expérimentalement dans la majorité des expériences (de 2 V dans l'électrolyse 7, par exemple, cf. Figure 4-9). La majeure partie de la chute ohmique est donc due à la couche d'oxyde de cérium.

$$\eta = \rho \cdot d \cdot j_{cath} \tag{4-5}$$

Avec η : surtention (en V)

ρ : résistivité (en $S.m^{-1}$)

d : distance entre l'anode et la cathode (en m)

j_{cath} : densité de courant cathodique (en $A.m^{-2}$)

4.3.1.2 Variation de la concentration en CaO

Plusieurs scénarios peuvent être envisagés quant à la variation de la concentration en CaO au cours d'une électrolyse (cf. Figure 4-10). Le cas idéal est celui où la réaction cathodique produit autant d'ions O^{2-} que la réaction anodique en consomme. Le cas le plus défavorable est celui où la réaction cathodique ne produit pas d'ions O^{2-}, ou si les ions oxyde ne se solubilisent pas, et où la réaction anodique continue d'en consommer avec un rendement faradique de 100 %. Entre ces deux cas, il est possible de distinguer un cas intermédiaire où la réaction anodique consomme plus d'ions O^{2-} que la réaction cathodique n'en produit.

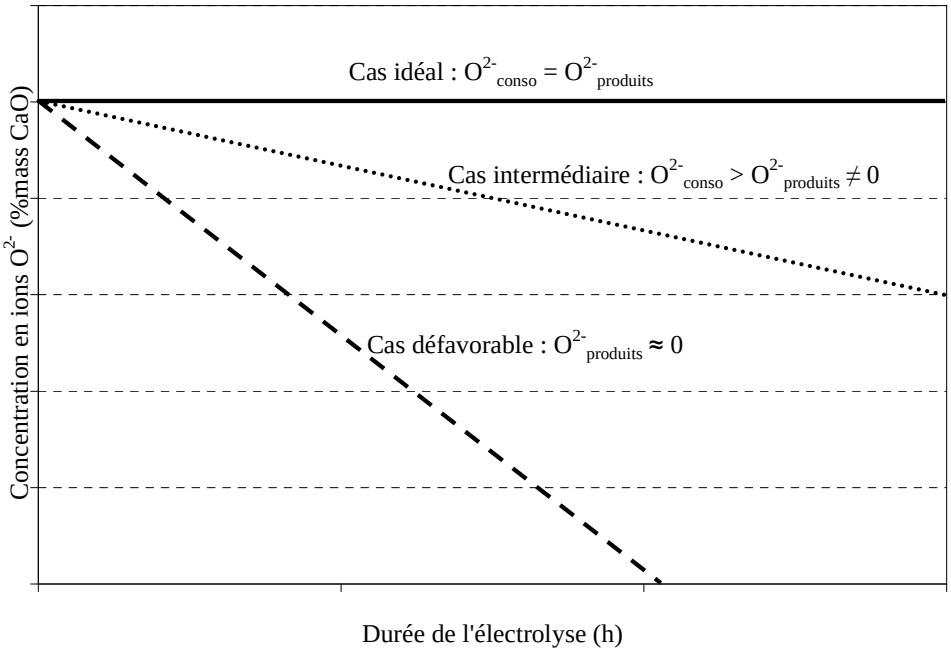

Figure 4-10 : Scénarii possibles de la variation de la concentration en ions O^{2-} dans le bain au cours d'une électrolyse

Comme il est montré dans la Figure 4-9, la tendance observée dans nos tests d'électro-réduction s'apparente au cas intermédiaire. Ce sujet fera l'objet d'une discussion complète quant aux réactions secondaires se produisant à l'anode (cf. § 4.3.3.4).

4.3.2 Nature de l'anode et dissolution des gaz anodiques

Il a été vu dans l'étude bibliographique (chapitre 1) que plusieurs types d'anode ont été testés pour l'électro-réduction : graphite, carbone vitreux, platine, oxyde d'étain. Ces électrodes ont toutes permis de réaliser l'électrolyse d'un oxyde en métal avec des taux de réduction supérieurs à 99 % (cf. § 1.1.5).

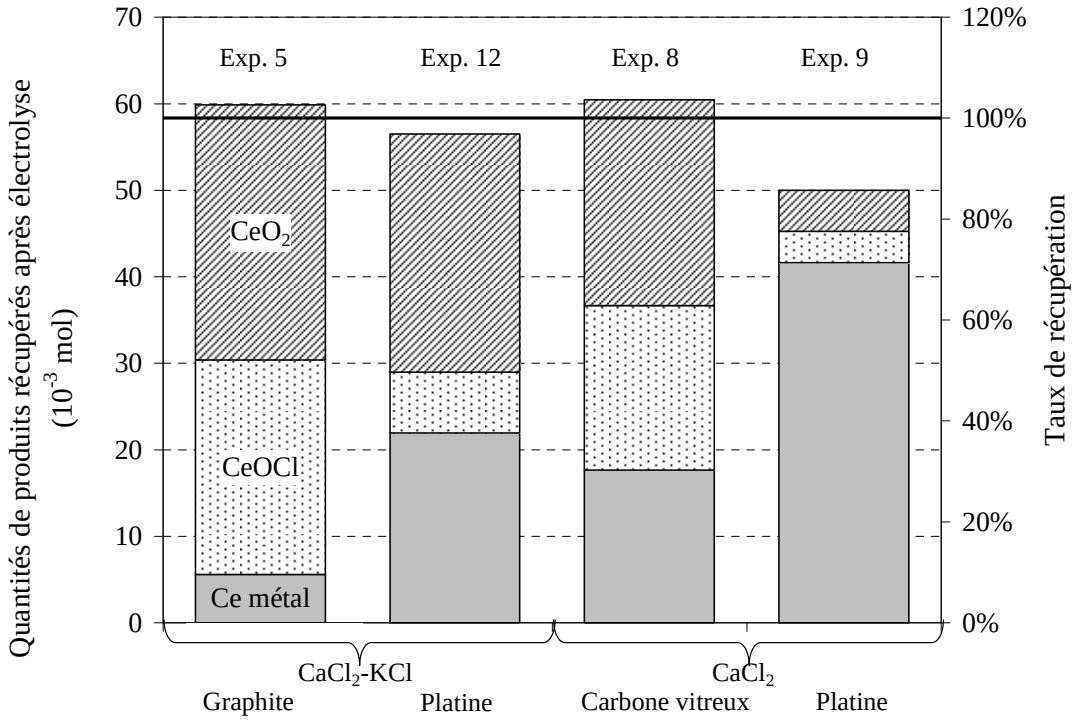

Figure 4-11 : Quantité de chacun des produits obtenus à la suite d'électro-réduction de CeO_2 dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl (1 %mass CaO) à 890°C avec une anode en carbone ou en platine (exp. 5, 8, 9 et 12). Comparaison des deux solvants et de la nature de l'anode (carbone ou platine)

Quatre électrolyses ont été réalisées à 890°C avec des anodes à base de carbone ou en platine dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl contenant 1 %mass CaO afin de réduire 10 g d'oxyde de cérium (expériences 5, 8, 9 et 12). Les résultats de ces électrolyses sont présentés dans la Figure 4-11. Les quantités de cérium métallique sont de deux à quatre fois plus importantes lorsqu'une anode en platine est utilisée par rapport aux anodes en carbone. Cette différence s'explique par la solubilisation des gaz anodiques, notamment celle de CO_2 qui contribue au cycle « carbonate » et donc à la perte de rendement (cf. § 4.3.3). A noter que l'utilisation du

carbone vitreux n'a pas apporté d'amélioration, visuelle, quant aux quantités de graphite présent en surface du bain et à la cathode, ni à la quantité de $CaCO_3$.

4.3.2.1 Utilisation d'une anode en graphite et cycle « carbonate »

Il a été mentionné au chapitre 1 (cf. § 1.1.7.3) que les gaz anodiques pouvaient se dissoudre dans le sel et c'est la raison qui a été avancée pour la présence d'un cycle « carbonate », schématisé sur la Figure 1-3, par différents auteurs [12-14].

Ce cycle a été mis en évidence au cours des essais d'électrolyse avec des anodes en carbone (graphite et carbone vitreux). A la suite de l'expérience 5 dans $CaCl_2$-KCl à 890°C, le creuset en alumine est cassé et la galette de sel récupérée (cf. Figure 4-12). Un précipité, présent dans la partie basse de la galette de sel (cf. Figure 4-12), est lavé à l'eau distillée puis analysé par DRX. Le spectre révèle la présence de $CaCO_3$ uniquement. De la poudre de graphite est aussi retrouvée sur la cathode lors du lavage à l'eau mais surtout en surface du sel (cf. Figure 4-12). L'existence du cycle carbonate est donc mise en évidence. Par contre, aucun carbure, que ce soit de cérium ou de calcium, n'est retrouvé contrairement à Lebedev et al. [12] ainsi que Suzuki et al. [13] lors de la réduction de TiO_2, bien que la formation de ces carbures soit thermodynamiquement possible à 890°C et 900°C respectivement (cf. réactions (4-6), (4-7) et (4-8)).

$$Ti + C \longrightarrow TiC$$
$$\Delta_r G_{900°C} = -171{,}4 \text{ kJ/mol Ti} \quad (4\text{-}6)$$

$$Ce + 2C \longrightarrow CeC_2$$
$$\Delta_r G_{890°C} = -71 \text{ kJ/mol Ce} \quad (4\text{-}7)$$

$$Ca + 2C \longrightarrow CaC_2$$
$$\Delta_r G_{890°C} = -90{,}4 \text{ kJ/mol Ca} \quad (4\text{-}8)$$

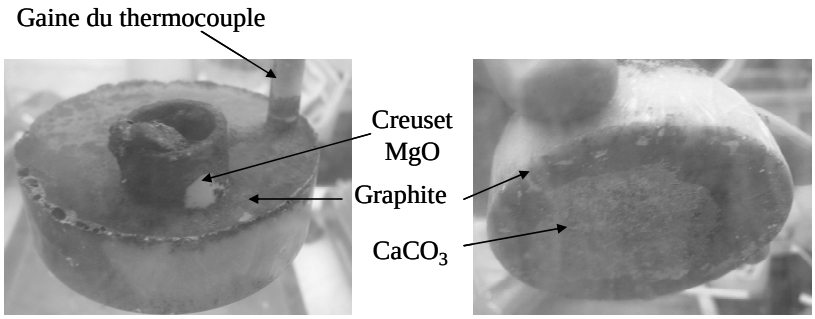

Figure 4-12 : Photographies de la galette de sel récupérée après l'expérience 5

La perte de rendement faradique à la cathode peut se faire par deux moyens :

- la réduction de CO_3^{2-} en graphite (cf. réaction (4-9)),

$$CO_3^{2-} + 4e^- \xrightarrow{cathode} C + 3O^{2-} \quad (4\text{-}9)$$

- la ré-oxydation du calcium métal dissous dans le sel par CO_2/CO.

Ces deux réactions ne peuvent pas être différenciées dans la mesure où le graphite peut être présent à la cathode et en surface du sel par deux moyens :

- solubilisation de CO_2 et réduction (cf. réaction (4-13)),
- dégradation mécanique de l'anode.

Il est possible de calculer le courant consommé par la réduction de CeO_2 en CeOCl et Ce(0) ($Q_{Ce+CeOCl}$) au cours d'une électrolyse (cf. éq. (4-10)).

$$Q_{Ce+CeOCl} = \frac{4m_{Ce(0)}F}{M_{Ce}} + \frac{m_{CeOCl}F}{M_{CeOCl}} \quad (4\text{-}10)$$

La perte de courant due aux réactions parasites, cycles calcium et carbonate ($Q_{Ca+carbonate}$), équivaut à la charge totale passée (Q_{tot}) à laquelle est soustraite la charge utilisée pour former Ce métal et CeOCl (cf. éq. (4-11)).

$$Q_{Ca+carbonate} = Q_{tot} - Q_{Ce+CeOCl} \quad (4\text{-}11)$$

L'hypothèse est faite que la part du courant due au cycle calcium dans un même sel est la même quelle que soit l'anode. Cette valeur est connue dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl grâce aux électrolyses 9 et 12 dans lesquelles l'anode est en platine. L'hypothèse est faite que le cycle calcium est la seule réaction secondaire. La consommation de courant due au cycle calcium est retranchée à la perte de courant dans les électrolyses 5 et 8 utilisant une anode en graphite

de façon à obtenir la perte de courant due uniquement au cycle carbonate (cf. éq. (4-12)) puisque ce sont les deux réactions parasites observées.

$$Q_{carbonate} = Q_{Ca+carbonate} - Q_{Ca} \quad (4\text{-}12)$$

Le cycle carbonate consommerait donc environ 25 % du courant total au niveau de la cathode, les calculs donnant des valeurs très proches dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl. Les résultats de ces calculs sur les électrolyses 5, 8, 9 et 12 sont présentés dans le Tableau 4-1. Aucune différence entre le carbone vitreux et le graphite n'a pu êre observé. En effet, l'utilisation du carbone vitreux donne lieu à une forte quantité de graphite à la cathode et en surface du bain.

Exp.	5	12	8	9
Sel	$CaCl_2$-KCl		$CaCl_2$	
Anode	Graphite	Platine	Carbone vitreux	Platine
Q_{tot} (C)	35100	30780		
$Q_{Ce+CeOCl}$ (C)	4550	9147	8654	16405
$Q_{Ca+carbonate}$ (C)	30550	21633	22126	14375
$Q_{carbonate}$ (C)	8916		7752	
%Q dû aux carbonates	25%		25%	

Tableau 4-1 : Quantités de courant utilisées pour la réduction de CeO_2 ainsi que les réactions secondaires à la cathode dans les électrolyses 5, 8, 9 et 12. Calcul de la fraction du courant consommé par le cycle carbonate à la cathode au cours des électrolyses 5 et 8

Un paramètre influe sur la dissolution de CO_2 et donc sur l'importance du cycle carbonate : l'activité des ions oxyde. En effet, selon l'équation (4-13), K_{diss} (CO_2) ne dépend que de la température [14] et l'activité des espèces dissoutes dépend de la nature du sel. Si la concentration en ions oxyde augmente (et donc l'activité), la concentration en CO_3^{2-} augmente (cf. éq. (4-13)). Les électrolyses de cette étude utilisant une anode en carbone ont été réalisées à 1 %mass CaO (sauf l'électrolyse 3). Ceci peut expliquer l'importance du cycle carbonate dans cette étude, sauf pour l'électrolyse 3, réalisée à 0,6 %mass CaO. En effet, l'électrolyse 3 a permis de former plus de métal et moins de graphite en surface (cf. Figure 4-13a et b). Ceci est cohérent avec le fait que pour une concentration d'environ 0,5 %mass CaO, la plupart des

auteurs n'observent pas ou peu les effets du cycle carbonate (graphite en surface, rendements faradiques bas, précipitation de $CaCO_3$).

Figure 4-13 : Photos des sels à la fin de : a\ l'électrolyse 3 ; b\ l'électrolyse 5

$$CO_{2(g)} \rightarrow CO_{2dissous} + O^{2-} \xrightarrow{K_{diss}(CO_2)} CO_3^{2-} \text{ avec } K_{diss}(CO_2) = \frac{a_{CO_3^{2-}}}{a_{CO_2} a_{O^{2-}}} \qquad (4\text{-}13)$$

4.3.2.2 Utilisation d'une anode en platine

Le platine semble un meilleur matériau d'anode que le graphite. Néanmoins, une perte de masse d'environ 1 à 3 g de platine est observée à chaque électrolyse (dont une partie sous forme de morceaux de fils tombés au fond du creuset) à l'exception notable de l'électrolyse 10. Cette masse correspond à 5-15 % de la masse de la partie immergée de l'anode. L'argon balayant la cellule passe par des pots de garde remplis de soude à la sortie de la cellule afin de neutraliser le chlore éventuellement produit. Un précipité brun est présent dans ces pots de garde alors que 3 m de tuyaux les séparent de la sortie de la cellule d'électrolyse. Une analyse ICP-MS de la solution de bullage des pots de garde utilisée pour l'électrolyse 13, une fois acidifiée à l'acide chlorhydrique, montre la présence de Pt dissous à hauteur de 250 µg.L^{-1} (soit 50 µg de platine ou 7 % de la masse de platine perdue au cours de cette électrolyse). Une analyse par ICP-MS de sel dissous dans HCl (1M) donne une concentration de platine dans le sel de 0,6 à 2 µg/g (électrolyses 9, 10 et 11) mais jusqu'à 230 µg/g pour l'électrolyse 13 (soit 138 mg de platine). L'analyse DRX d'une anode en platine, après lavage à l'eau distillée, ne présente jamais d'autres composés du platine que le métal. Ceci semble indiquer que la consommation de l'électrode est en partie due à une ou plusieurs espèces donc le point d'ébullition est inférieur à la température de travail. Puisque le platine n'est pas présent dans le sel (hors électrolyse 13), ni à la cathode, ni déposé sur l'anode (espèce soluble ou se détachant au lavage à l'eau), il semble qu'il s'agisse d'espèces volatiles. Ces espèces se déposent alors probablement sur toute la longueur du tuyau de sortie des gaz.

Concernant l'espèce(s) de platine responsable(s) de la perte de masse de l'anode, certains composés chlorés et oxygénés peuvent être éliminés. Les chlorures de platine, $PtCl_2$ et $PtCl_4$, se dissocient en dégageant du chlore à partir de 581 et 370°C respectivement [15], ils ne sont donc pas responsables de la présence de Pt dans les pots de garde d'autant que du chlore n'a jamais été détecté avec une anode en platine (mesures effectuées lors de chaque prise d'échantillon de sel, limite de détection de 1 ppm). $PtCl_3$ et PtO_2 (voire d'autres oxydes comme Pt_3O_4 [16] mais les données sur les oxydes de platine, sauf PtO_2, sont rares) quant à eux ne se dissocient pas et leurs points d'ébullition sont de 727 et 477°C [8]. Il est donc possible qu'au cours de l'électrolyse, du chlorure de platine (III) ou de l'oxyde (IV), gazeux, se forment. Ceci entraîne la dégradation de l'anode après plusieurs électrolyses. Les fils de la grille sont fins (environ 0,1 mm de diamètre) et se rompent facilement, la grille tombe au fond du grand creuset et la surface de l'anode diminue rapidement.

L'utilisation de platine sous forme de grille est donc déconseillée sauf si les fils sont de grand diamètre (supérieurs à 1 mm).

4.3.2.3 Essai sur une anode en oxyde d'étain (IV)

L'électrolyse 4 a été réalisée avec une anode en oxyde d'étain (IV) de façon à évaluer si ce matériau est viable, notamment en ce qui concerne la présence de Sn(0) dans le métal produit à la cathode (cf. § 1.1.5). Cette électrolyse a été réalisée dans $CaCl_2$-KCl (1,1 %mass CaO) à 890°C avec CeO_2 comme oxyde à réduire.

Un cylindre de SnO_2 a été percé et attaché à une amenée de courant en inconel 625 (cf. Figure 2-4). L'électrolyse a été réalisée à une intensité de 0,6 A pendant environ 9 h dans $CaCl_2$-KCl (expérience 4). L'intensité du courant est seulement de 0,6 A afin de garder une densité de courant anodique faible (20 $mA.cm^{-2}$). La quantité de courant passée est de 195 % de la valeur théorique. L'analyse des gaz de sortie par un détecteur de Cl_2 (limite de détection : 1 ppm) et un détecteur d'O_2 (limite de détection 1 %vol) ne montre aucune trace de chlore ni d'oxygène. Le fait que l'oxygène ne soit pas observé n'est pas étonnant car la concentration maximale d'O_2 estimée dans l'argon de balayage est de 0,5 %vol O_2 si le rendement anodique est de 100 % pour l'oxydation de O^{2-} en O_2 et que la totalité de l'O_2 est évacuée par le balayage d'argon (1 L/min).

Le taux de conversion de l'oxyde de cérium est de 62 % dans l'électrolyse 4, alors que dans des conditions similaires, celui obtenu avec une anode en platine est de 53 % (exp. 12), même si la quantité de courant est inférieure avec le platine (140 % contre 195 %). Le cérium

métal n'a pas pu être analysé dans l'électrolyse 4, néanmoins, il semble que le comportement de SnO_2 pendant une électro-réduction soit proche du platine.

L'anode en oxyde d'étain est récupérée entière mais présente une couleur verte en surface et sur une profondeur d'environ 1 mm. L'électrode n'a pas pu être caractérisée à cause de l'hydratation du sel infiltré. Le barreau d'oxyde d'étain se désagrège lors du lavage à l'eau distillée, à cause du sel infiltré qui déstabilise le matériau et empêche sa réutilisation. La couche de surface, soluble dans l'eau, donne lieu à une solution bleutée. Cette caractéristique semble indiquer que la couche de surface est composée de chlorures d'étain ($SnCl_2$ ou $SnCl_4$) même s'ils sont volatils au-delà de 652 et 114°C respectivement. Plusieurs raisons peuvent être envisagées pour cette transformation :

- réduction par Ca(0) dissous dans le sel et oxydation en chlorure à cause de la polarisation anodique et du fait que Cl^- est l'anion majoritaire (meilleure cinétique qu'avec O^{2-}), notamment à proximité de l'anode,
- oxydation des ions O^{2-} de SnO_2 et complexation de Sn^{4+} par les ions Cl^- du bain (cf. eq. (4-14)) [17],

$$\left[Sn^{4+},2O^{2-}\right] \xrightarrow{e^-} Sn^{4+} + O_2 \xrightarrow{Cl^-} \left[Sn^{4+},4Cl^-\right] \qquad (4\text{-}14)$$

- substitution de l'oxygène par du chlore dans la maille de SnO_2 (cf. eq. (4-15)), néanmoins cette réaction n'est thermodynamiquement pas favorable [8].

$$SnO_2 + CaCl_2 \xrightarrow{890°C} SnCl_4 + CaO$$
$$\Delta_r G_{890°C} = 244 \text{ kJ / mol de Sn} \qquad (4\text{-}15)$$

Xiao affirme qu'au cours de l'électrolyse de l'alumine (14 %mass) en fluorures fondus, l'aluminium ne peut plus entrer en contact avec l'anode en oxyde d'étain lorsque la densité de courant est supérieure à 1 $A.cm^{-2}$ car le flux d'oxygène à la surface de l'anode créé un film oxydant l'aluminium avant qu'il n'atteigne l'anode [17]. Barnett et al. réalisent des électrolyses sur Ta_2O_5 dans $CaCl_2$ à 900°C avec une anode en oxyde d'étain. Les auteurs proposent que le calcium métallique entre en contact avec l'anode et la réduisent partiellement. Néanmoins la densité de courant anodique qu'ils utilisent varie de 30 à 200 $mA.cm^{-2}$ ce qui engendre un flux d'oxygène moins important à la surface. Il est donc possible que du calcium métallique entre en contact avec l'anode en oxyde d'étain au cours de l'électrolyse 4 puisque la densité de courant anodique utilisée est seulement de 20 $mA.cm^{-2}$ et

la réduise partiellement. Même si cette électrode ne peut pas être réutilisée à cause du sel infiltré et qu'elle est difficilement usinable, il semble intéressant d'effectuer d'autres tests avec ce matériau d'anode.

4.3.3 Influence du solvant

4.3.3.1 Comparaison de $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl pour l'électro-réduction de CeO_2

Des électrolyses ont été menées dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl contenant 1 %mass CaO à 890°C (expériences 5, 8, 9 et 12). Des quantités d'électricité comprises entre 135 et 155 % de la quantité théoriquement nécessaire à la réduction complète de CeO_2 en Ce(0) ont été utilisées ainsi que deux anodes différentes (carbone et platine). Les quantités de produits récupérés à la suite de ces électrolyses sont comparées dans la Figure 4-11. Ces résultats montrent que les quantités de Ce(0) sont environ 2 à 3 fois plus importantes avec $CaCl_2$ qu'avec $CaCl_2$-KCl.

Plusieurs hypothèses peuvent être faites pour expliquer cette différence entre les deux solvants :

- la solubilité de CeOCl (retrouvé dans le sel dans plusieurs électrolyses) est plus forte dans $CaCl_2$-KCl que $CaCl_2$, ce qui entraîne une perte de courant plus importante par la réaction (4-16),

$$CeOCl_{(s)} \rightarrow CeOCl_{dissous} \xrightarrow{\text{transport à l'anode}} CeOCl_{dissous} + O^{2-} \rightarrow CeO_2 + Cl^- + e^- \qquad (4\text{-}16)$$

- la solubilité de CaO est plus faible dans $CaCl_2$-KCl (4 %mass CaO à 890°C dans l'équimolaire, contre 15 % à 890°C dans $CaCl_2$), ce qui peut entraîner une cinétique de solubilisation plus lente du CaO formé à la cathode. La forte quantité de CaO augmente son activité et limite cinétiquement la réaction de calciothermie et augmente la perte de courant par le cycle calcium,
- le cycle calcium engendre une plus forte perte de courant dans $CaCl_2$-KCl que dans $CaCl_2$ à cause d'une plus forte dissolution ou d'un meilleur transport dans $CaCl_2$-KCl.

Ces trois hypothèses sont traitées dans les paragraphes suivants.

4.3.3.2 Solubilisation de CeOCl et ré-oxydation à l'anode

A la fin des électrolyses, des échantillons de sels de plusieurs dizaines à centaines de grammes sont dissous dans de l'eau distillée puis la solution est acidifiée par HCl afin de dissoudre totalement CaO. Des analyses par ICP-MS sont menées afin de déterminer si du cérium s'est solubilisé dans ce sel. Ces analyses n'ont été menées que pour certaines électrolyses, toutes réalisées dans $CaCl_2$ (8, 9, 10, 13 et 11) et la quantité de cérium dissous est de quelques dizaines de µg par gramme de sel. CeO_2 n'est jamais retrouvé au fond du creuset en alumine, néanmoins, une faible quantité a été observée sur l'électrode de platine à la suite de l'électrolyse 14. En effet, de la poudre s'est détachée de l'anode en platine lors du lavage, celle-ci a été récupérée puis analysée par DRX (cf. Figure 4-14). Par contre, la quantité récupérée est faible (environ 100 mg).

La solubilité de CeOCl est faible et la perte de courant par l'équation (4-16) n'est donc pas significative dans $CaCl_2$. Aucune mesure n'a été réalisée dans $CaCl_2$-KCl. Néanmoins, sa solubilité maximale peut être déterminée à l'aide des voltampérométries tracées lors d'ajouts de CaO (cf. §3.3.3.1). Celle-ci est estimée à environ 10 mg/g de $CaCl_2$-KCl soit 1000 fois plus importante que la concentration observée dans $CaCl_2$. L'hypothèse d'un cycle CeOCl plus important dans $CaCl_2$-KCl que dans $CaCl_2$ ne peut donc pas être vérifiée pour les électrolyses mais semble vraisemblable.

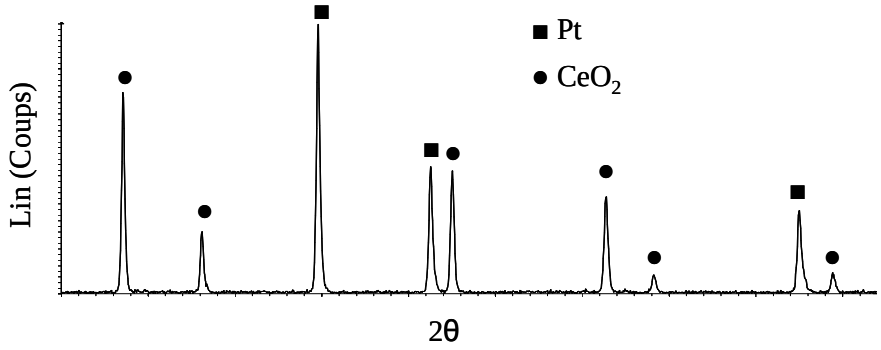

Figure 4-14 : Spectre DRX de la poudre présente en surface de l'anode en platine à la suite de l'électrolyse 14

4.3.3.3 Vitesse de réduction par Ca(0) et solubilisation de CaO dans $CaCl_2$ à 890°C

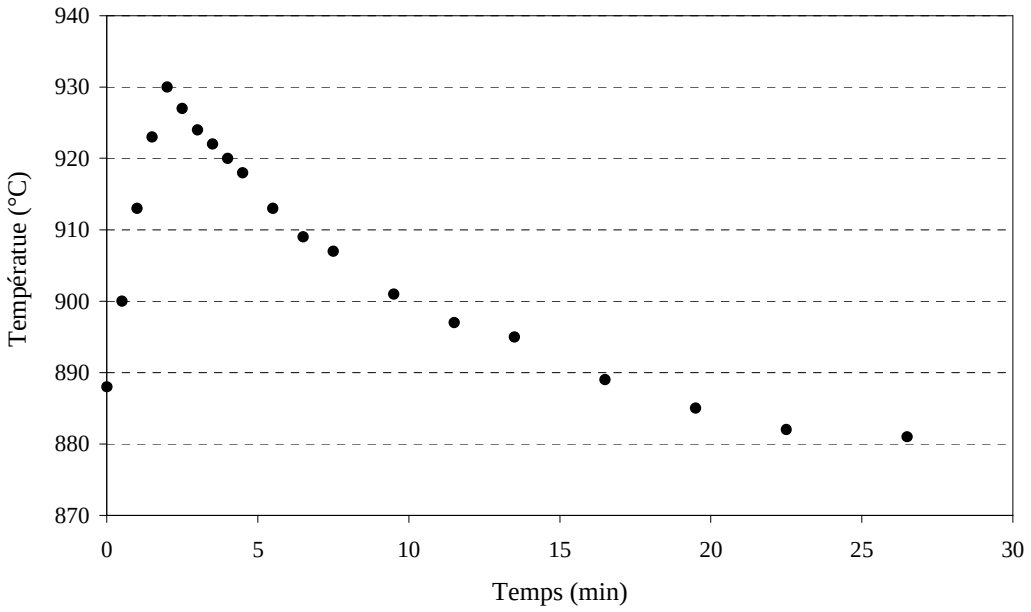

Figure 4-15 : Courbe de température enregistrée après l'ajout de 70 g de calcium dans $CaCl_2$ sous agitation et contenant 200 g de CeO_2

Lorsque du calcium métallique (70 g) est ajouté dans un bain de $CaCl_2$ contenant 200 g de CeO_2 et agité par un agitateur mécanique à pales, la température dans le bain monte rapidement puis redescend à sa valeur initiale (cf. Figure 4-15). L'augmentation de la température est due au fait que la réduction de CeO_2 par Ca(0) est exothermique. La vitesse à laquelle le montage chauffe puis se refroidit indique que la réaction de calciothermie est rapide. Par contre, la dissolution de CaO est lente [18], notamment lorsqu'il n'y a pas d'agitation comme c'est le cas dans notre montage pour l'électro-réduction.

La concentration en ions oxyde dans le bain a été mesurée pendant et après l'électrolyse 14. La quantité en ions oxyde correspondante est présentée dans la Figure 4-16. Celle-ci est comparée avec la consommation maximale des ions O^{2-}, c'est-à-dire quand 100 % du courant à l'anode sert à oxyder O^{2-} en O^2 et qu'aucun apport en ions O^{2-} dans le bain n'existe (cf. éq (4-17)).

$$n_{O^{2-}conso} = \frac{it}{2F} \qquad (4\text{-}17)$$

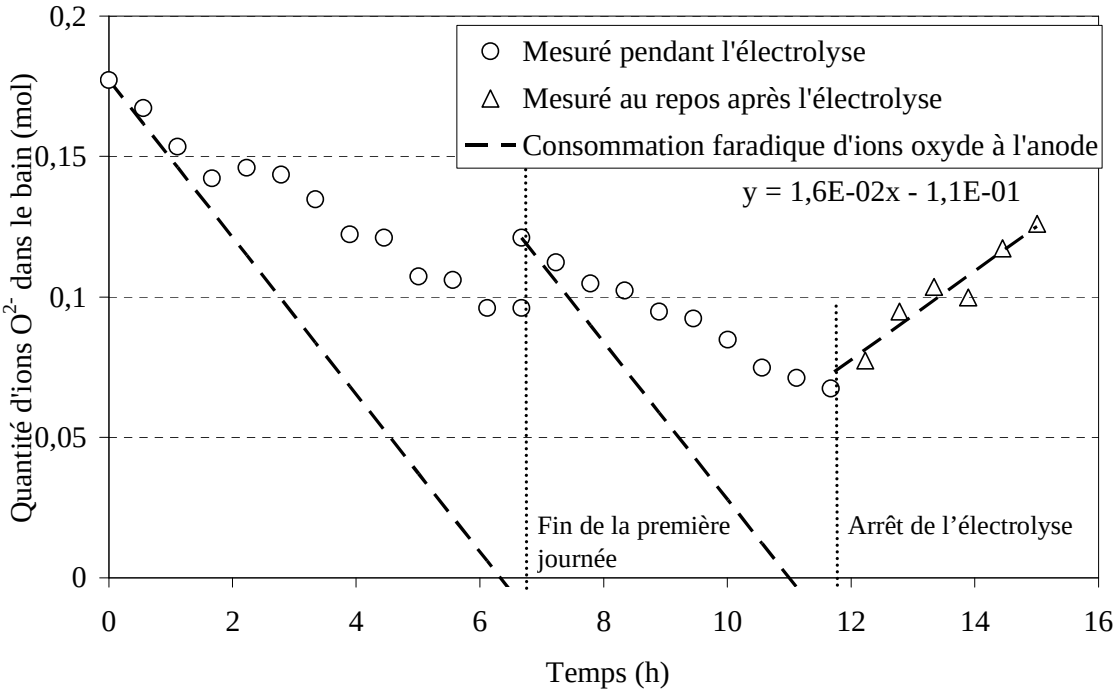

Figure 4-16 : Variation de la concentration en ions oxyde au cours de l'électrolyse 14, réalisée dans $CaCl_2$

Cette électrolyse a été réalisée dans $CaCl_2$ (1 %mass CaO) à 890°C avec une anode en platine. La concentration en O^{2-} diminue fortement pendant toute la durée de l'électrolyse. Entre la fin de la première journée d'électrolyse et le début de la seconde, la concentration en oxyde remonte faiblement, ce qui montre qu'une réaction a libéré des ions O^{2-} et que ces ions ont pu se dissoudre durant la nuit. Comme une forte quantité de Ce métal a été retrouvée dans le montage cathodique à la fin de l'électrolyse, les ions O^{2-} viennent probablement de la dissolution du CaO produit par la réduction de CeO_2.

La concentration en ions oxyde a donc été mesurée une fois l'électrolyse arrêtée pour connaître la vitesse de réaction du Ca(0) et de dissolution de CaO. La concentration en ions oxyde remonte à la fin de la deuxième journée d'électrolyse et la pente rend compte de la vitesse de dissolution de CaO ($1{,}6.10^{-2}$ $mol.h^{-1}$, cf. Figure 4-16). Il est possible que ce soit la mauvaise pénétration du sel qui empêche la dissolution du CaO produit à la cathode. Néanmoins, il semble plus vraisemblable que ce soit la forte concentration en Ca(0) qui limite sa solubilité. En effet, Axler et al. ont montré que CaO était insoluble dans $CaCl_2$ contenant une concentration en Ca(0) supérieure ou égale à 2,7 %mol (soit 1,4 %mass) [18]. Ces données ont été reprises par Suzuki et al. afin de tracer le ternaire $CaCl_2$-Ca-CaO à 900°C (cf. Figure 4-17) [5].

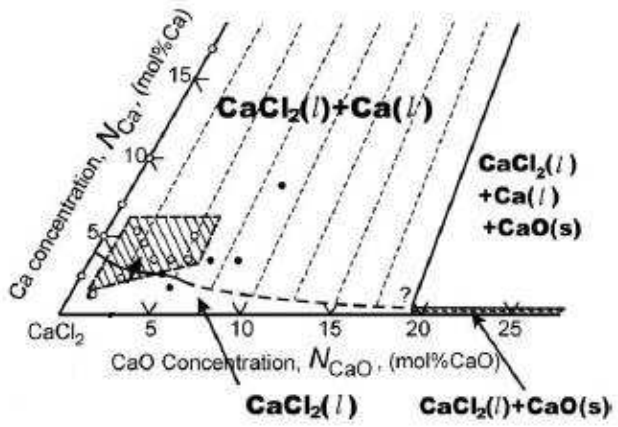

Figure 4-17 : Diagramme ternaire du système $CaCl_2$-Ca-CaO [5]

Il est important de considérer la dissolution de CaO au cours de l'électrolyse dans le montage sans quoi la concentration en ions oxyde peut devenir trop basse pour continuer l'électrolyse sans dégrader l'anode. En effet, la densité de courant anodique limite dépend de la concentration en ions O^{2-} (cf. §1.1.8.1).

4.3.3.4 Cycle « calcium »

Dans toutes les électrolyses, une quantité de calcium métallique d'environ 0,2 %mass est présente dans le sel. Le calcium produit à la cathode, une fois dissous, peut s'oxyder à l'anode (cf. équation (4-18)) et induire une perte de rendement faradique. De plus, le calcium dissous engendre une certaine conductivité électronique du bain de sel, ce qui se traduit aussi par une perte de rendement faradique (cf. § 1.1.7.3).

$$Ca^{2+} + 2e^- \xrightarrow{\text{cathode}} Ca(0)_{\text{cathode}} \xrightarrow{\text{diffusion}} Ca(0)_{\text{anode}} \xrightarrow{\text{anode}} Ca^{2+} + 2e^- \qquad (4\text{-}18)$$

Cette partie tente d'estimer la perte de courant due à ce cycle dans l'électro-réduction de CeO_2 dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl à 890°C.

* ***Estimation du cycle calcium dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl***

Il existe peu de résultats permettant d'estimer la part du courant consommé par le cycle calcium dans ces deux sels. De la même façon qu'au paragraphe 4.3.2.1, il est possible d'exprimer la quantité de courant utilisée pour la réduction de CeO_2. La part du courant due au cycle calcium dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl pour les électrolyses 9 et 12 est alors calculée à l'aide de la charge totale comme décrit au paragraphe 4.3.2.1 car l'anode est en platine et la seule réaction parasite observée est le cycle calcium (cf. éq.(4-19)).

$$Q_{Ca} = Q_{tot} - Q_{Ce+CeOCl} \quad (4\text{-}19)$$

Le Tableau 4-2 résume ces calculs pour les électrolyses 9 et 12. Il apparaît que le cycle calcium consomme 47 % du courant à la cathode dans $CaCl_2$ et 70 % dans $CaCl_2$-KCl. En soustrayant la fraction du courant due au calcium toujours dissous dans le sel à la fin de l'électrolyse ($Q_{Ca\ dissous}$) de cette quantité, il est possible de connaître la charge consommée (où $Q_{Ca\ cycle}$ représente la somme des deux pertes de courant, cf. éq. (4-20)):

- pour former du calcium qui se serait ré-oxydé à l'anode,
- par la conduction électronique qu'induit le calcium dissous.

Exp.	9	12
Sel	$CaCl_2$	$CaCl_2$-KCl
Q_{tot} (C)	30780	30780
$Q_{Ce+CeOCl}$ (C)	16405	9147
Q_{Ca} (C)	14375	21635
$\%Q_{Ca}$	47%	70%
$Q_{Ca\ dissous}$ (C)	7355 (0,18 %mass Ca)	9994 (0,28 %mass Ca)
$Q_{Ca\ cycle}$ (C)	7020	11641
$\%Q_{Ca\ réoxydé}$	23%	38%

Tableau 4-2 : Calcul des quantités de courant utilisées au cours des électrolyses 9 et 12 pour déterminer la part du courant consommée par le cycle calcium

En proportion du courant passé dans la cellule, le cycle calcium correspond à 23 et 38 % du courant total dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl respectivement (électrolyses 9 et 12).

$$Q_{Ca} = Q_{Ca\ cycle} + Q_{Ca\ dissous} \quad (4\text{-}20)$$

La plus grande quantité de calcium consommée à l'anode pour une même durée et une même vitesse de production à la cathode pourrait s'expliquer par une vitesse de transport à l'anode différente entre les deux sels. Le calcium métal est transporté à l'anode par diffusion due à la différence de concentration (forte à la cathode où il est formé et nulle à l'anode où il est oxydé). Seule la température et la viscosité influencent ce mode de transport, selon

l'équation de Stokes-Einstein [19] (cf. équation (4-21)), or la température de travail est la même dans les deux sels. La viscosité de $CaCl_2$-KCl à 890°C est de 2,15 contre 2,55 cp pour $CaCl_2$ pur [20]. Puisqu'aucune donnée n'a été trouvée sur l'impact de CaO sur la viscosité de ces sels, l'hypothèse est faite que son impact est le même pour les deux sels. Si la viscosité est plus faible, la diffusion de Ca(0) à travers le sel est plus rapide. D'après le rapport entre les viscosités, la diffusion de Ca(0) est 1,2 fois plus rapide dans $CaCl_2$-KCl que dans $CaCl_2$. Or, la quantité de courant utilisée pour former du calcium qui s'est ré-oxydé est, dans $CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl, de 7020 et 11641 C respectivement, soit un rapport de 1,7. Il est donc possible que le cycle calcium consomme une plus grande part du courant dans $CaCl_2$-KCl que dans $CaCl_2$ à cause de la différence de viscosité mais il ne s'agit pas de la seule raison.

$$D = \frac{eRT}{6\pi\eta a} \tag{4-21}$$

Avec D : coefficient de diffusion (en $m^2.s^{-1}$)

e : charge élémentaire ($1{,}6.10^{-19}$ C)

η : viscosité du sel (en $kg.m^{-1}.s^{-1}$)

a : rayon de la particule (en m)

∗ *Relation entre cycle calcium et diminution de la concentration en ions O^{2-}*

Si du calcium métallique se ré-oxyde à l'anode au cours de l'électrolyse, la concentration en ions oxyde ne devrait pas diminuer aussi rapidement que si la seule réaction anodique était l'oxydation de O^{2-}. Dans la plupart des électrolyses, la concentration en ions oxyde diminue (cf. Figure 4-9 et Tableau 4-3). Néanmoins cette diminution ne correspond pas à la vitesse maximale de consommation. A l'aide de l'équation (4-17), cette vitesse de consommation peut être ré exprimée selon l'équation (4-22).

$$v_{\max} = \frac{n_{O^{2-}\,conso}}{t} = \frac{i}{2F} \tag{4-22}$$

Avec v_{max} : vitesse de consommation maximale des ions O^{2-} à l'anode (en mol/h)

$n_{O^{2-}\,conso}$: nombre de moles d'O^{2-} consommées selon la loi de Faraday à un courant i (en A) pendant une durée t (en h)

La différence entre la vitesse de consommation maximale et la vitesse de consommation observée expérimentalement est présentée dans le Tableau 4-3 pour plusieurs électrolyses. Le taux de réduction en Ce métal est aussi présenté.

Il est intéressant de noter que le sel à une influence importante sur la vitesse de consommation expérimentale. En effet, ces vitesses sont toujours plus élevées dans $CaCl_2$ que dans $CaCl_2$-KCl. Ceci est certainement dû en partie au cycle calcium, plus marqué dans $CaCl_2$-KCl, qui permet la redissolution de l'oxygène formé à l'anode et/ou utilise une partie du courant à l'anode pour ré-oxyder Ca(0) en Ca^{2+}. Néanmoins, les valeurs sont très dispersées et ne permettent pas de relier la baisse de la concentration au cycle calcium, ni au taux de réduction en Ce métal. Il existe donc d'autres réactions que celles du cycle calcium pour expliquer l'apport en ions O^{2-} :

- la solubilisation de MgO,
- la dissolution du CaO produit à la cathode,

Il a été montré au paragraphe 4.3.1.1 que MgO était presque insoluble dans $CaCl_2$. C'est donc qu'une partie de l'oxyde de calcium se solubilise pendant l'électrolyse. Néanmoins, cette part semble différente d'une électrolyse à l'autre, probablement par un meilleur renouvellement du sel dans le montage cathodique.

Exp.	Sel	Anode	v_{max} (mol/h)	$v_{conso\ exp.}$ (mol/h)	Rapport exp/max (%)	Taux réduction Ce (%)
3	$CaCl_2$-KCl	C	$2,8.10^{-2}$	$5,6.10^{-3}$	20	24,8
5				$2,8.10^{-3}$	10	9,6
7				0	0	-
4		SnO_2		6.10^{-4}	2	-
12		Pt		$3,7.10^{-3}$	13	37,7
8	$CaCl_2$	C		$9,2.10^{-3}$	33	30,3
10 (jour 1)		Pt		$2,2.10^{-2}$	80	59,5
10 (jour 2)				$2,6.10^{-2}$	94	
14 (jour 1)				$9,2.10^{-3}$	33	83,2
14 (jour 2)				$1,2.10^{-2}$	43	

Tableau 4-3 : Comparaison entre les vitesses de consommation expérimentales des ions O^{2-} et maximale (cf. éq (4-22)) selon la nature du sel et de l'anode

* ***Mécanisme responsable de la perte de courant par le cycle calcium***

Il existe trois façons pour le calcium de s'extraire du creuset sans réagir et se dissoudre dans le sel:

- le calcium métal, de densité plus faible que le bain, peut remonter en surface du bain et se dissoudre,
- le calcium métallique peut se dissoudre dans le sel présent autour de la cathode puis être transporté dans le bain de sel (sa solubilité étant de 3,3 %mass à 900°C dans $CaCl_2$ contenant 1 %mass CaO, cf. Figure 1-8),
- la solubilisation du calcium peut aussi être due à la formation de Ca^+ [21, 22], espèce solubilisée et plus mobile que Ca(0) ; Ca^+ se dismutant en Ca(0) et Ca^{2+}.

Il est donc possible de distinguer deux mécanismes d'extraction du calcium : solubilisation et différence de densité. Une expérience a été menée pour déterminer par quel(s) mécanisme(s) le calcium s'extrait du compartiment cathodique afin de réduire son impact sur le rendement faradique. Celle-ci est présentée dans le paragraphe suivant.

4.3.4 Réactions secondaires

Ce paragraphe présente les réactions secondaires ayant lieu à la cathode au cours de l'électrolyse afin de comprendre la formation de certains produits, comme CeOCl ou encore MgCe.

4.3.4.1 Médiamutation du cérium métal avec son oxyde (IV)

Lors de l'électro-réduction de CeO_2, la formation de CeOCl peut avoir trois causes différentes :

- la réduction de CeO_2 en CeOCl est plus facile et/ou plus rapide que celle de CeOCl en Ce(0),
- le cérium métallique réagit avec CeO_2 afin de former CeOCl selon la réaction de médiamutation (4-23),

$$3CeO_2 + Ce + 2CaCl_2 \longrightarrow 4CeOCl + 2CaO \qquad (4\text{-}23)$$

$$\Delta_r G_{890°C} = -181 \text{ kJ/mol Ce}$$

- le cérium réagit avec la magnésie selon la réaction (4-24), une réaction proche ayant été observée par Bronstein et al. à 850°C (cf. réaction (4-25)) [23].

$$3MgO + 2Ce + CaCl_2 \longrightarrow 2CeOCl + 3Mg + CaO \quad (4\text{-}24)$$

$$\Delta_r G_{890°C} = +30 \text{ kJ/mol Ce}$$

$$3MgO + 2Ce + CeCl_3 \longrightarrow 3CeOCl + 3Mg \quad (4\text{-}25)$$

$$\Delta_r G_{890°C} = -5 \text{ kJ/mol Ce}$$

Tout d'abord, CeOCl est moins stable que CeO_2 ($\Delta_f G(CeOCl)$ = -737,7 kJ/mol Ce, $\Delta_f G(CeO_2)$ = -848,8 kJ/mol Ce [8]) et devrait donc être rapidement transformé en Ce(0) en présence de Ca(0). Enfin, les réactions (4-24) et (4-25) ne permettent pas d'expliquer la présence de CeOCl dans les électrolyses 6 et 13 réalisées à l'aide de 15 et 18 % du courant théorique. En effet, à ces faibles pourcentages, le creuset en magnésie ne subit aucune dégradation et $CeCl_3$ n'a jamais été observé dans les produits de réduction. Il est donc possible qu'il existe une réaction de médiamutation entre Ce(0) et CeO_2, formant CeOCl selon la réaction (4-23).

Afin de vérifier l'existence de la réaction de médiamutation, un lingot de cérium métallique est déposé dans un creuset en magnésie et recouvert de cérine. Ce creuset est placé au fond d'un creuset en alumine et $CaCl_2$ est ajouté de façon à recouvrir le creuset une fois fondu pour pouvoir dissoudre CaO formé par la réaction (4-23). L'expérience A est réalisée avec un excès de Ce(0) ($Ce/3CeO_2$ = 1,8) alors que l'expérience B est menée avec un excès de CeO_2 ($Ce/3CeO_2$ = 0,9) (cf. Tableau 4-4). L'ensemble est chauffé, fondu et maintenu à 890°C pendant 8 heures. Les quantités de réactifs ainsi que les produits obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4-4. A la fin de l'expérience le creuset en magnésie est récupéré et les mêmes analyses que pour une électro-réduction sont faites. L'avancement de la réaction est exprimé par l'équation (4-26). Des échantillons de sel sont pris afin de connaître la concentration en CaO du sel. Néanmoins, le niveau du sel baisse rapidement jusqu'à ne plus couvrir le creuset en magnésie. Ceci peut expliquer que l'avancement de la réaction est différent entre les deux expériences et qu'il n'atteint pas 100 % si CaO ne peut pas se dissoudre correctement.

$$\text{Avancement} = \frac{n_{CeOCl}}{n_{CeOCl\,théorique}} \tag{4-26}$$

De l'oxychlorure de cérium est présent en forte quantité dans les deux expériences. Dans le cas où l'oxychlorure est formé uniquement par la réaction de médiamutation (cf. réaction (4-23)), 2,74 et 2,20 g de CeO_2 sont théoriquement nécessaires à la formation des 12,21 et 9,18 g de CeOCl retrouvés dans les expériences A et B. Les masses de CeO_2 (2,85 et 2,27 g) sont proches de ces masses théoriques ce qui montre bien que la formation de CeOCl passe essentiellement par la réaction de médiamutation.

Les résultats obtenus confirment que lorsque du cérium métallique est en présence d'oxyde de cérium, il se produit bien une réaction de médiamutation conduisant à la formation de CeOCl. Concernant l'électro-réduction, ceci signifie que le cérium métal sera produit et stable uniquement lorsque l'oxyde de cérium autour aura entièrement été consommé. Dans toutes les électrolyses, le cérium métal est retrouvé dans une gangue de sel et d'oxychlorure. Cette observation va dans le sens de la réaction de médiamutation puisque le cérium métal n'est retrouvé que lorsqu'il ne peut plus réagir avec de l'oxyde de cérium.

Exp. A	Réactifs	m CeO_2 (g)	n CeO_2 (10^{-2} mol)	m Ce(0) (g)	n Ce(0) (10^{-2} mol)	m CeOCl (g)	n CeOCl (10^{-2} mol)
		9,66	5,6	4,83	3,5	12,21	6,4
	Produits	m CeO_2 (g)	n CeO_2 (10^{-2} mol)	m Ce(0) (g)	n Ce(0) (10^{-2} mol)	Rapport molaire Ce/3CeO_2	Avancement
		6,81	4	3,25	2,3	1,8	85 %
Exp. B	Réactifs	m CeO_2 (g)	n CeO_2 (10^{-2} mol)	m Ce(0) (g)	n Ce(0) (10^{-2} mol)	m CeOCl (g)	n CeOCl (10^{-2} mol)
		11,82	6,9	2,95	2,1	9,18	4,8
	Produits	m CeO_2 (g)	n CeO_2 (10^{-2} mol)	m Ce(0) (g)	n Ce(0) (10^{-2} mol)	Rapport Ce/3CeO_2	Avancement
		9,55	5,6	0,74	0,5	0,9	57 %

Tableau 4-4 : Résumé des expériences réalisées sur la réaction de médiamutation entre Ce et CeO_2

La réaction de médiamutation rend bien compte du fait que le cérium métallique est retrouvé entouré de CeOCl et sans CeO_2 à proximité. De plus, à faible taux de conversion, le

cérium peut, localement, toujours réagir avec CeO_2 et former CeOCl, ce qui explique pourquoi à faible taux de conversion (inférieur à 30 % environ, cf. Tableau 4-6), le produit majoritaire est CeOCl et que peu ou pas de Ce(0) est observé.

4.3.4.2 Réduction de la magnésie et formation de Mg(0)

Dans certaines électrolyses, le creuset en magnésie prend une couleur noire (cf. Figure 4-8). Une partie du cérium de nombre d'oxydation 0 a coalescé sous la forme d'un alliage MgCe, observé par DRX (cf. Figure 4-6 et Figure 4-7). Ces billes métalliques sont friables à cause de la présence d'un peu de sel (Ca, K et Cl observés par MEB-EDS).

La formation de MgCe, voire de Mg(0) peut s'expliquer de plusieurs manières :

- la magnésie peut être réduite par le calcium métal puis former ensuite un alliage avec le cérium, réaction favorisée par l'état liquide du cérium,

$$MgO + Ca + Ce_{(l)} \longrightarrow CaO + MgCe \qquad (4\text{-}27)$$

$$\Delta_r G_{890°C} = -56 \text{ kJ/mol Mg}$$

- la magnésie peut être réduite par le cérium métal et former un alliage avec celui-ci,

$$3MgO + 5Ce_{(l)} + CaCl_2 \longrightarrow 2CeOCl + 3MgCe + CaO \qquad (4\text{-}24)$$

$$\Delta_r G_{890°C} = +2{,}7 \text{ kJ/mol Mg}$$

$$2MgO + 3Ce_{(l)} \longrightarrow CeO_2 + 2MgCe \qquad (4\text{-}28)$$

$$\Delta_r G_{890°C} = +33 \text{ kJ/mol Mg}$$

Au cours des essais sur la réaction de médiamutation entre Ce(0) et CeO_2, les creusets en magnésie ont été attaqués et une couche noire s'est formée sur leur surface intérieure. Ceci est possible thermodynamiquement puisque l'enthalpie libre de la réaction (4-24) est quasi-nulle [8] et peut être négative en faisant varier l'activité de MgCe ou CaO par exemple. Néanmoins la réduction de MgO n'est pas possible par la réaction 4-28 dont l'enthalpie libre de réaction est positive. Il faut donc envisager que les deux manières de produire Mg(0) coexistent puisque le calcium étant plus réducteur que le cérium, il peut lui aussi réduire MgO (cf. réaction (4-27)).

Afin d'éviter une pollution en magnésium, il faudrait changer le matériau du creuset ou changer le montage cathodique (panier métallique, pastillage, etc.). Cette partie sera discutée dans le chapitre suivant. Néanmoins, il s'agit du matériau de référence au laboratoire : c'est le seul qui soit isolant électrique, peu réactif avec Ca(0) ou Ce(0) et quasi-insoluble dans $CaCl_2$ à 890°C (cf. § 4.3.3.4).

4.3.5 Densité de courant cathodique

Kobayashi et al. ont montré que lorsque la densité de courant à la cathode est trop élevée (650 contre 330 $mA.cm^{-2}$), les rendements faradiques de réduction de TiO_2 en Ti(0) sont plus faibles (cf. § 1.1.8.2) [24]. Comme ces auteurs considèrent que le mécanisme de réduction est une calciothermie in-situ, ils expliquent ce comportement par le fait que la vitesse de formation du calcium dépasse la vitesse de réaction avec l'oxyde à réduire. La cathode laisse alors échapper du calcium métallique qui se dissout dans le bain et s'oxyde à l'anode. La perte de rendement faradique résulte donc de l'augmentation du courant perdu à cause du cycle calcium (cf. § 4.3.3.4). Il doit être signalé que le montage cathodique utilisé dans cette étude est différent de celui de Kobayashi et al. En effet, ces auteurs utilisent une grille contenant l'oxyde de titane comme montage cathodique.

Les électrolyses 3 et 5 sont réalisées dans des conditions proches, $CaCl_2$-KCl (0,6 et 1 %mass CaO) à 890°C et 1,5 A, avec une anode en graphite et en utilisant environ 150 % du courant nécessaire (157 et 138 % respectivement). En dehors de la concentration en CaO, seule la densité de courant cathodique varie très notablement (470 et 300 $mA.cm^{-2}$).

A l'aide de la Figure 4-18, présentant ces électrolyses, il est clairement visible que lorsque la densité de courant cathodique augmente, la quantité de métal formée augmente.

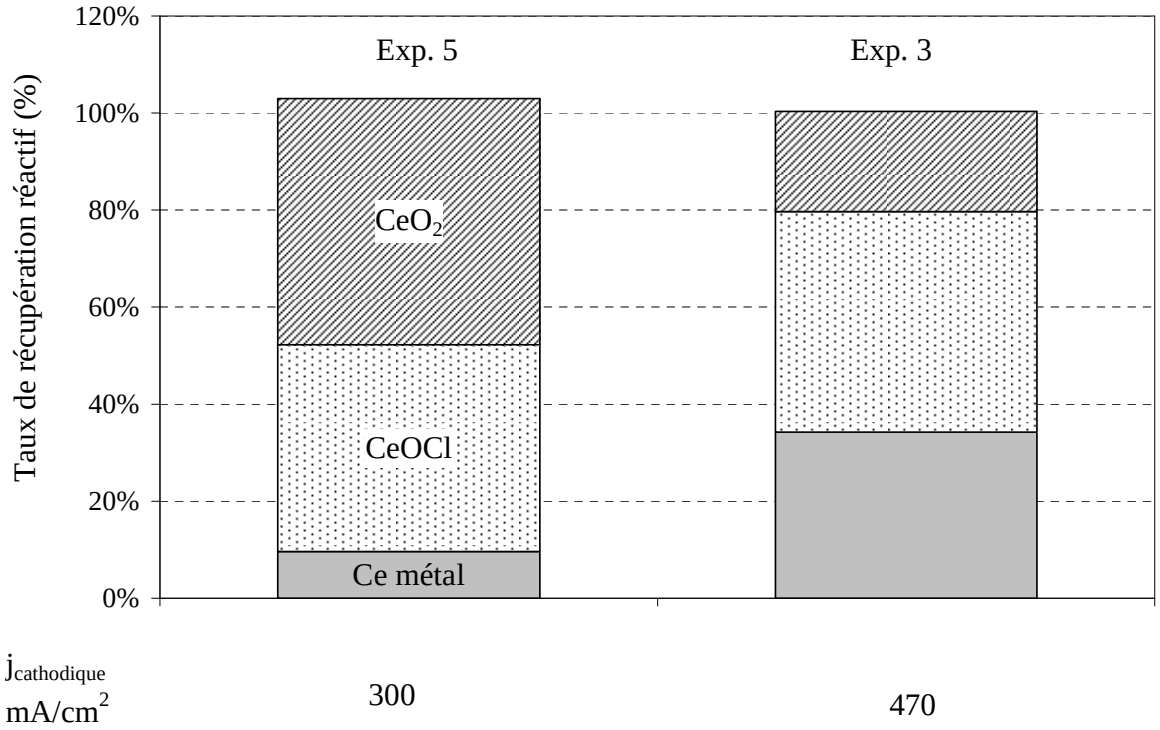

Figure 4-18 : Quantité de chaque produit dosé à la fin des électrolyses 3 et 5 réalisées à différentes densités de courant

En revanche, il doit exister une limite à partir de laquelle la vitesse de fabrication de Ca(0) excède sa vitesse de consommation par la réaction de calciothermie comme cela a été observé au cours de l'étude de Kobayashi et al. Celle-ci n'a pas été identifiée pour ce montage cathodique.

Ce comportement peut s'expliquer par deux hypothèses :

- le calcium se dissout rapidement et son activité diminue,
- l'oxyde de calcium non dissous à la cathode gêne la progression de la réduction de CeO_2.

Lorsque la densité de courant augmente, la concentration en calcium métallique augmente localement, ce qui favorise thermodynamiquement la réduction de l'oxyde de cérium. Néanmoins, il existe une limite supérieure à la densité de courant cathodique. En effet, lorsque la vitesse de formation du calcium dépasse celle de la réduction de CeO_2 par Ca(0), alors le calcium s'échappe de la cathode sans avoir réagi. Il existe donc une densité de courant optimale. Puisque la présence de CaO est un frein à la réaction de réduction, sa dissolution, et donc la géométrie de la cellule, sont des paramètres importants vis-à-vis de la valeur de cette densité de courant optimale.

Il semble que la solubilité de Ca et CaO dans $CaCl_2$ soit déterminante dans le fonctionnement de l'électro-réduction dans notre montage. Les propriétés du ternaire $CaCl_2$-CaO-Ca ainsi que la géométrie du montage cathodique sont donc des paramètres importants du fonctionnement de l'électro-réduction.

4.3.6 Augmentation de la quantité en ions oxyde du bain

Il a été vu dans les chapitres précédents (cf. § 1.1.8.1, § 3.2 et § 4.3.3) que l'augmentation de la concentration en ions oxyde pouvait avoir des effets néfastes ou favorables. Notamment, l'augmentation de la concentration en O^{2-} permet de transformer l'oxyde à réduire en composé mixte plus conducteur, par exemple $CaTiO_3$. Ces oxydes mixtes peuvent être solubles [26, 27]. Augmenter la concentration en ions oxyde dans le bain permet aussi d'avoir une « réserve » pour la réaction anodique car la quantité d'ions O^{2-} présents dans le sel diminue durant l'électrolyse. De plus, ceci permet aussi d'augmenter la densité de courant, c'est-à-dire augmenter soit le courant, soit diminuer la surface de l'anode (cf. § 1.1.8.1). En revanche, il a été vu au chapitre 3 que l'électrode de tantale se dégradait rapidement en présence d'une concentration en ions oxyde grandissante (cf. § 3.2). A la fin de l'électrolyse 3, l'amenée de courant en tantale a été lavée à l'eau distillée et polie puis analysée par DRX et des oxydes de tantale, Ta_2O_5 et $Ca_2Ta_2O_7$, ont été observés. A la fin de l'électrolyse 16, réalisée à 3 %mass CaO, la cathode en tantale est fortement détériorée. Après lavage à l'eau distillée et un faible polissage, une image MEB ainsi que quatre pointés EDS sont réalisés sur une coupe transversale du fil de 2 mm de diamètre (cf. Figure 4-19). Les quantités de Ca, Ta et O relevées en surface du fil de tantale sont cohérentes avec la formation d'une couche de $Ca_2Ta_2O_7$ en surface du fil (cf. Tableau 4-5). De plus, la teneur en oxygène augmente même à l'intérieur du fil : 1,8 %mass contre seulement 0,06 %mass initialement. D'autres mesures ont montré que le chlore n'était pas présent dans le fil de tantale sauf dans les premiers micromètres en surface du fil, ce qui montre que Ca et K ne sont pas présents sous forme de sel.

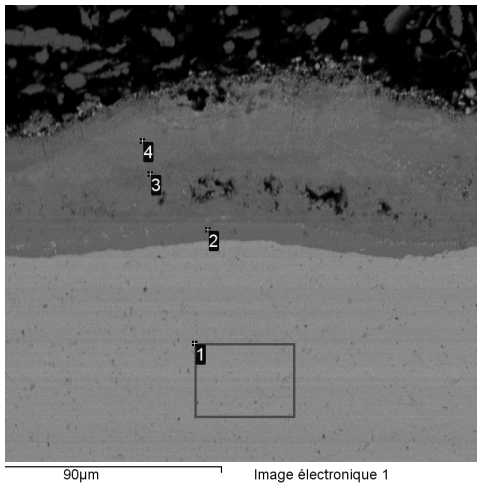

Figure 4-19 : Image MEB d'une coupe transversale du fil de tantale servant d'amenée de courant au cours de l'électrolyse 16 après lavage à l'eau distillée. Quatre pointés EDS sont faits sur ce fil et ces résultats sont présentés dans le Tableau 4-5

Pointé EDS	Teneur en Ta (%mass)	Teneur en Ca (%mass)	Teneur en O (%mass)	Teneur en K (%mass)
1	98,2	-	1,8	-
2	72,6	-	14	13,4
3	65,6	18,5	15,1	0,8
4	74,9	13,6	11,5	-

Tableau 4-5 : Teneur en Ta, Ca, O et K de chacun des pointés EDS effectués sur la coupe transversale du fil de tantale (cf. Figure 4-19)

Des électrolyses ont été réalisées à des concentrations en ions oxyde plus importantes afin d'évaluer l'impact sur le taux de réduction de CeO_2. Trois électrolyses ont été réalisées dans $CaCl_2$ à 890°C avec une anode en platine (expériences 9, 11 et 16). La concentration en ions oxyde dans le bain est de 1 %mass CaO pour la première électrolyse et de 3 % mass CaO dans les deux suivantes. La quantité de courant utilisée est de 130-140 % sauf pour l'électrolyse 2 utilisant 186 % du courant théorique. La quantité d'oxyde de cérium est aussi plus faible pour cette électrolyse, seulement 5 g contre 10 g habituellement. La Figure 4-20 présente ces résultats et permet de les comparer avec l'électrolyse 9 réalisée dans les mêmes conditions mais à 1 % mass CaO. Il apparaît que le taux de conversion de CeO_2 en cérium métal, diminue fortement avec l'augmentation de la concentration en ions oxyde. Des calculs thermodynamiques montrent pourtant que la réaction de réduction de CeO_2 par Ca(0) est favorable quelle que soit la concentration en CaO. En effet, l'énergie libre de réaction à

890°C varie de -215 kJ/mol Ce à 1 %mass CaO à -177 kJ/mol Ce quand le sel est saturé en CaO (l'activité de CaO vaut alors 1).

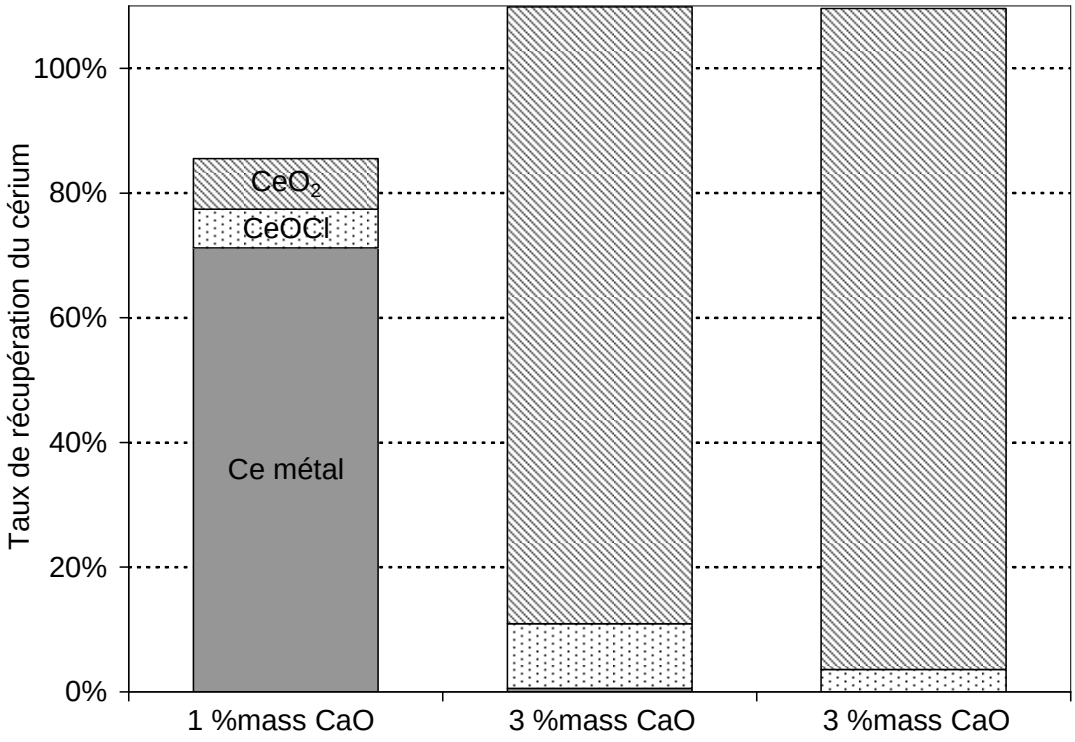

Figure 4-20 : Evolution de la quantité de produits trouvés à la fin d'électrolyses menées à différentes concentrations initiales en O^{2-} dans le bain (exp. 9, 11 et 16)

De plus, il n'a pas été montré que l'anode en platine était mieux protégée vis-à-vis de sa détérioration lorsque que la concentration en ions oxyde augmente. En effet, à la fin de l'électrolyse 11 réalisée à 3 %mass CaO, la masse de platine perdue était de 3,33 g, ce qui est plus élevé que la perte au cours de l'électrolyse 9 (1,28 g), menée à 1 %mass CaO.

Enfin, l'augmentation de la concentration en ions oxyde a eu un impact très important sur la stabilité de l'amenée de courant cathodique en tantale. En effet, celle-ci se dégrade comme lors des essais de voltampérométrie dans des bains à forte teneur en CaO (cf. § 3.2). Elle a conduit au cours de l'électrolyse 11 à une forte chute ohmique en début d'électrolyse, probablement le temps de réduire l'oxyde de tantale formé à la surface. Néanmoins, la cathode en tantale n'a pas pu être récupérée à la fin de l'électrolyse car elle avait entièrement disparu, laissant une poudre noire de $Ca_2Ta_2O_7$ et Ta_2O_5 à la place. Ceci est pénalisant pour le procédé puisque elle forme des poudres d'oxydes de tantale, récupérés avec l'oxyde de cérium au cours de la procédure de dosage.

Il semble que la concentration en ions oxyde doit être maintenue à une valeur minimale. D'ailleurs, les expériences ont toutes été réalisées à des concentrations supérieures

ou égales à 1 %mass CaO alors que les différents auteurs cités dans le chapitre 1 travaillent essentiellement dans $CaCl_2$ contenant 0,5 %mass CaO. Ces auteurs obtenant des rendements de réduction plus élevées que ceux obtenus dans notre étude, il est possible que la diminution de la concentration en ions oxyde, améliore encore les rendements obtenus ici.

L'influence de la concentration en ions oxyde sur les rendements de réduction confirme l'importance des propriétés du ternaire $CaCl_2$-CaO-Ca dans le déroulement de l'électro-réduction dans le procédé d'électro-réduction d'un composé difficilement réductible comme CeO_2.

4.3.7 Variation du taux de réduction avec la quantité de courant

Il a été vu au chapitre 1, que le taux de réduction de l'oxyde en métal en fonction de la charge utilisée pouvait ne pas être linéaire (cf. § 1.1.7.1). Les données de Suzuki et al. [25] et d'Abdelkader et al. [26] ont permis de retracer l'évolution du taux de réduction de V_2O_5 et Nb_2O_5-HfO_2-TiO_2 selon la quantité de courant utilisée. Selon les auteurs, à partir d'un taux de réduction de 90 % le rendement faradique de réduction de l'oxyde en métal diminue, ce qui est cohérent puisque l'électrolyse consiste à épuiser le réactif.

De façon à vérifier la possibilité de réduire un oxyde en métal, ou tout au moins s'approcher d'un taux de réduction de 100 %, il a été étudié l'évolution du taux de réduction de CeO_2 en fonction de la quantité de courant utilisée. Les électrolyses 9, 13 et 14 permettent de tracer l'évolution du taux de réduction de CeO_2 pendant son électro-réduction dans $CaCl_2$ (1 %mass CaO) à 890°C avec une anode en platine (cf. Figure 4-21). Dans cette figure, les résultats de Suzuki et al. [25] et d'Abdelkader et al. [26] sont donnés pour comparaison. L'évolution du taux de réduction est comparable avec les résultats obtenus par d'autres auteurs même si les oxydes utilisés sont plus facilement réductibles que CeO_2 (cf. Tableau 1-1). Au cours de l'électrolyse 9, la quantité de courant passée était de 136 % de la valeur théoriquement nécessaire à une réduction totale de l'oxyde avec un rendement faradique de 100 %. Le taux de réduction de l'oxyde en métal étant de 71,2 % (5,83 g de Ce(0)), le rendement faradique à la cathode au cours de cette électrolyse est de 52,2 %. Au cours de l'électrolyse 14, la charge électrique était de 302 %, le taux de réduction de 83,2 % (soit 6,78 g de Ce(0)), soit un rendement faradique de 27,5 %. Si la perte de rendement faradique est uniquement due au cycle calcium, il est possible de calculer la perte de courant due à ce cycle pour l'électrolyse 14 de la même façon qu'au paragraphe 4.3.3.4. Dans cette électrolyse, cette

perte de courant correspond à 61 % du courant total contre seulement 23 % dans l'électrolyse 9.

Doubler la quantité de courant n'a donc permis de produire qu'un gramme de métal en plus. La chute du rendement faradique entre ces deux expériences pourrait s'expliquer par le fait que la quantité d'oxyde à réduire devient plus faible et donc que la réaction de calciothermie est moins effective. Cette hypothèse n'est pas valable car après l'électrolyse 14, la quantité de CeO_2 retrouvée est plus élevée (3,14 g) qu'après l'électrolyse 9 (0,82 g). La raison pour cette baisse de rendement faradique n'est pas connue et devra être éclaircie. Il semble donc possible d'obtenir la réduction d'environ 90 % de l'oxyde de cérium avec un rendement faradique de l'ordre de 50 %.

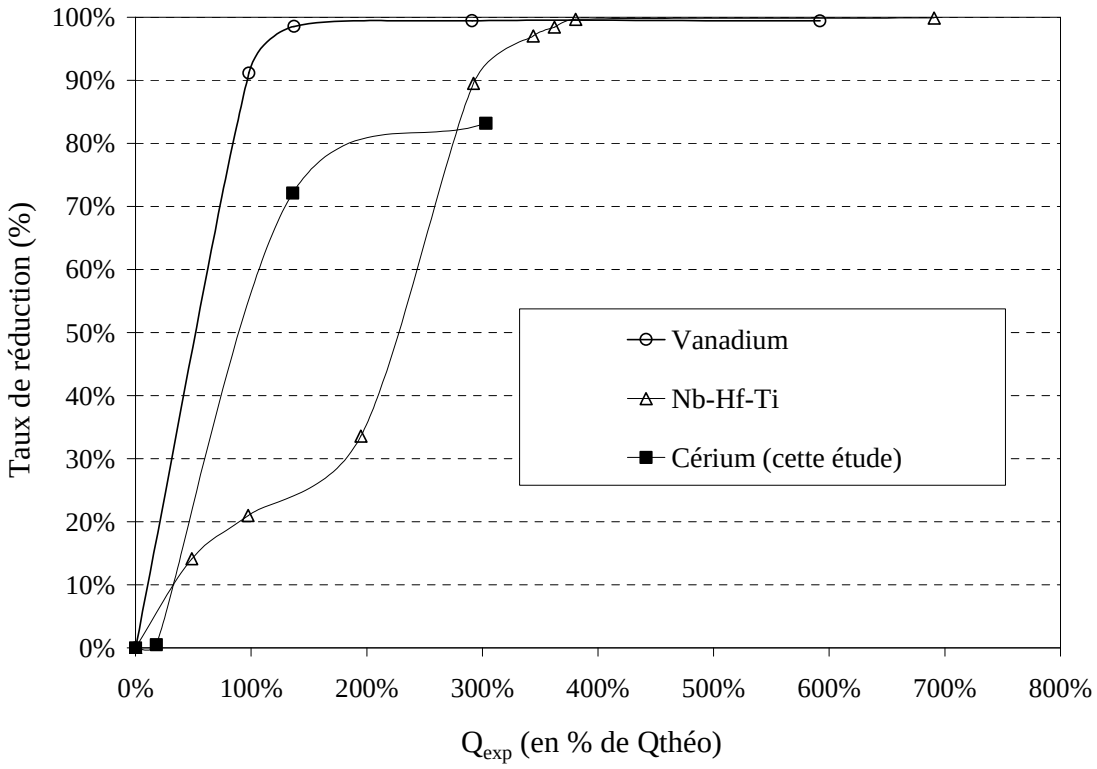

Figure 4-21 : Evolution du taux de réduction en fonction de la quantité de courant utilisée pour réduire l'oxyde de cérium (cette étude : expériences 9, 13 et 14), V_2O_5 et un mélange $89Nb_2O_5$-$10HfO_2$-TiO_2 (en %mass)

4.4 Conclusions du chapitre 4

Certains paramètres expérimentaux comme la nature de l'anode, la densité de courant, la concentration en ions O^{2-} et la quantité de courant passée ont été testés lors de l'électro-réduction de simulants d'oxydes d'actinides dans $CaCl_2$-KCl et $CaCl_2$ à 890°C.

Tout d'abord, les produits issus de la réduction de CeO_2 sont CeOCl et Ce métal. CeOCl peut être formé soit par réduction directe de CeO_2 soit par la réaction de médiamutation. La réaction de médiamutation entre le cérium métallique et l'oxyde de cérium conduit à la consommation du cérium métal formé. Le cérium métal se forme donc de manière quantitative lorsque, localement, tout l'oxyde de cérium est consommé.

Le montage ayant permis d'obtenir les meilleurs rendements, pour la réduction de CeO_2 en Ce(0), se compose d'une anode en platine dans $CaCl_2$. Malgré une faible dégradation du platine, ce matériau est préférable aux anodes en carbone. En effet, le carbone entraîne des réactions secondaires pouvant mener à une forte pollution du métal produit par du carbone et à de plus faibles rendements faradiques à la cathode.

Le chlorure de calcium pur est préférable au mélange $CaCl_2$-KCl car il permet d'obtenir de meilleurs rendements faradiques à la cathode. En effet, il limite la réaction secondaire principale : le cycle calcium. Ca(0), formé à la cathode, s'échappe dans le sel sans réagir avec l'oxyde à réduire et s'oxyde avec les gaz anodiques dissous dans le sel ou directement à l'anode. Il est possible que la solubilité de Ca(0) dans $CaCl_2$-KCl soit plus élevée que dans $CaCl_2$. Néanmoins, aucune donnée sur la solubilité de Ca(0) dans $CaCl_2$-KCl n'est disponible. La raison pour laquelle ce cycle est moins influent dans $CaCl_2$ que dans $CaCl_2$-KCl n'est pas clairement identifiée tout comme le mécanisme par lequel le calcium « s'échappe » du creuset cathodique.

Il a été montré qu'il était possible de réduire 71 % de 10 g d'oxyde de cérium en métal en 6 heures avec un rendement faradique de 52 %. Cette électrolyse a été réalisée dans $CaCl_2$ contenant 1 %mass CaO avec une anode en platine. La densité de courant cathodique appliquée était de 300 $mA.cm^{-2}$.

En augmentant la quantité de courant, il a été montré qu'il est possible d'obtenir des taux de réduction d'environ 85 % avec un rendement faradique d'environ 25 %, valeur équivalente à ce qui est décrit dans la littérature. Néanmoins, il semble que des rendements

faradiques d'environ 50 % pourraient être atteints pour réduire environ 90 % de l'oxyde de cérium.

D'autres paramètres expérimentaux ont montré des effets importants sur les rendements faradiques de réduction de l'oxyde, notamment la densité de courant cathodique et la concentration en CaO. Augmenter le premier (jusqu'à 470 $mA.cm^{-2}$) a permis d'obtenir des rendements plus élevés à la cathode. La densité de courant cathodique doit être étudiée afin de déterminer sa valeur optimale dans notre montage. Quant à la concentration en CaO, l'augmenter au-delà de 1 %mass CaO diminue fortement la quantité de métal formée malgré le fait que la réaction de calciothermie soit thermodynamique favorable même à saturation en CaO. Le montage doit donc être adapté pour tenir compte de ces phénomènes.

Exp	Sel utilisé	Anode	Concentration initiale O^{2-} (%mass CaO)	Densité de courant cathodique ($mA.cm^{-2}$)	Charge électrique utilisée (% de la valeur théorique)	Masse de Ce(0) (g)	Détérioration du creuset en MgO (N : non, O1 : en surface, O2 : en profondeur)	Autres produits (g)	$Taux_{récup}$ (%)	$Taux_{conv}$ oxyde (%)	$Taux_{réduc}$ (%)	Rendement faradique de formation de Ce(0) (%)
1	$CaCl_2$-KCl	Graphite	1	300	150	-	N	-	-	-	-	-
2	$CaCl_2$	Platine	2	20	233	0,11	O1	CeO_2=3,09 CeOCl=2,26	105	38,2	2,7	1,1
3	$CaCl_2$-KCl	Graphite	0,6	470	138	2,79	O2	CeO_2=2,07 CeOCl=5,05	100	79	24,8	34,3
4	$CaCl_2$-KCl	SnO_2	1	120	195	-	O1	CeO_2=3,75 CeOCl + Ce(0)=6,83	100	62	-	-
5	$CaCl_2$-KCl	Graphite	0,9	300	157	0,78	O1	CeO_2=5,07 CeOCl=4,74	103	49	9,6	6,1
6	$CaCl_2$-KCl	Graphite	1	300	15	0	N	CeO_2=6,68 CeOCl=2,52	90	33	0	0
7	$CaCl_2$-KCl	Graphite	0,9	300	144	-	-	-	-	-	-	-
8	$CaCl_2$	Carbone vitr. (HTW)	1	300	133	2,47	O1	CeO_2=4,10 CeOCl=3,64	104	59	30,3	22,8
9	$CaCl_2$	Platine	1	300	136	5,83	O2	CeO_2=0,82 CeOCl=0,69	86	92	71,2	52,2
10	$CaCl_2$	Platine	1,1	300	280	4,83	O2	CeO_2=10,63	166	0	59,5	21,3
11	$CaCl_2$	Platine	3	300	139	0,05	-	CeO_2=12,53 CeOCl=1,15	136	0	0,6	0,4
12	$CaCl_2$-KCl	Platine	1	300	140	3,07	O1	CeO_2=4,73 CeOCl=1,35	97	53	37,7	26,9
13	$CaCl_2$	Platine	3	300	18	0,05	N	CeO_2=8,52 CeOCl=2,69	109	15	0,5	3
14	$CaCl_2$	Platine	1	300	302	6,78	O2	CeO_2=3,14	95	69	83,2	27,5
15	$CaCl_2$-KCl	Platine	1	300	137	1,16	O2	CeO_2=9,16 CeOCl=0,35	109	9	14,2	10,3
16	$CaCl_2$	Platine	3	300	128	0	O2	CeO_2=11,85 CeOCl=0,4	122	0	0	0

Tableau 4-6 : Conditions expérimentales et produits obtenus lors des électrolyses étudiées dans ce chapitre

Références du chapitre 4

[1] D. Lambertin, Document 2152, CEA, 2003.

[2] E. Gordo, G.Z. Chen, D.J. Fray, Electrochimica Acta, 49 (2004) 2195.

[3] M. Iizuka, T. Inoue, M. Ougier, J.-P. Glatz, Journal of Nuclear Science and Technology, 44 (2007) 801.

[4] M. Ma, D. Wang, W. Wang, X. Hu, X. Jin, G.Z. Chen, Journal of Alloys and Compounds, 420 (2006) 37.

[5] R.O. Suzuki, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (2005) 461.

[6] J.-M. Hur, 7th Information Exchange Meeting on Actinides and Fission Product Partitioning and Transmutation, Jeju, Korea, 2002.

[7] P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson et C^{ie}, Paris, 1963.

[8] Logiciel *HSC Chemistry*, 6.0, Outo Kumpu Research, (2006).

[9] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, Wiley, 2000.

[10] K. Grjotheim, R. Nikolic, H.A. Oye, Acta Chemica Scandinavica, 24 (1970) 489.

[11] T.P. Blanchard, Electrochemical studies of calcium chloride-based molten salt systems, PhD Thesis, University of Tennessee, Knoxville, 1992.

[12] V.A. Lebedev, V.I. Sal'nikov, I.A. Sizikov, D.A. Rymkevich, Russian Journal of Applied Chemistry, 80 (2007) 1503.

[13] R.O. Suzuki, K. Teranuma, K. Ono, Metallurgical and Materials Transactions B : Processing Metallurgy and Materials Processing Science, 34B (2003) 287.

[14] R. Combes, M.-N. Levelut, B. Trémillon, Journal of Electroanalytical Chemistry, 91 (1978) 125.

[15] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58 ed., 1977.

[16] Y. Sakamura, M. Kurata, T. Inoue, Journal of the Electrochemical Society, 153 (2006) D31.

[17] H. Xiao, On the corrosion and the behavior of inert anodes in aluminum electrolysis, PhD Thesis, NTNU, Trondheim, 1993.

[18] K.M. Axler, G.L. DePoorter, Materials Science Forum, 73-75 (1991) 19.

[19] P. Atkins, J. De Paula, Atkins' Physical Chemistry, Oxford University Press, 2002.

[20] T. Ejima, K. Iwasaki, G. Saito, Journal of the Japan Institute of Metals, 41 (1977) 784.

[21] G. Qiu, K. Jiang, M. Ma, D. Wang, X. Jin, G.Z. Chen, Zeitschrift für Naturforschung, 62a (2007) 292.

[22] A. Martin, Réduction d'oxydes métalliques en milieu de chlorures fondus. Régénération du solvant salin par électrochimie, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2005.

[23] H.R. Bronstein, A.S. Dworkin, M.A. Bredig, Journal of Physical Chemistry, 64 (1960) 1344.

[24] K. Kobayashi, Y. Oka, R.O. Suzuki, Journal of the Japan Institute of Metals, 72 (2008) 916.

[25] R.O. Suzuki, H. Ishikawa, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 117 (2008) 108.

[26] A.M. Abdelkader, D.J. Fray, Electrochimica Acta, 55 (2010) 2924.

5 Discussion sur l’électro-réduction de CeO_2 à l’échelle de centaines de grammes

L’étude préliminaire de l’électro-réduction d’un oxyde stable, CeO_2, a été effectuée aux chapitres précédents. Dans ce chapitre, des schémas de cellules d’électrolyses sont proposés et la production de Ce métal à une échelle de centaines de grammes à l’aide de ces dispositifs est discutée. Différents paramètres expérimentaux ont été testés afin d’obtenir des quantités de cérium métal élevées en un temps minimal.

5.1 Montages proposés pour la réduction de centaines de grammes de CeO_2

Ce paragraphe traite des montages qui sont proposés afin de réduire électrolytiquement plusieurs centaines de grammes d'oxyde de cérium en chlorures fondus. Les limites des cellules de travail ainsi que du matériel de départ sont exposées afin de donner les montages proposés. Les avantages et inconvénients de chaque montage sont présentés.

5.1.1 Limites connues du montage

Le diamètre utilisable dans le four est de 11,9 cm. Un espace de 4 mm autour du creuset est gardé pour faciliter l'introduction du creuset, ce qui laisse un diamètre utile de 11,1 cm. En utilisant des creusets de 5 mm d'épaisseur, le diamètre intérieur disponible est de 10,1 cm et la hauteur intérieure de 27,5 cm. Une certaine marge est gardée en ne remplissant les creusets que jusqu'à 25 cm de hauteur.

L'intensité maximale délivrable par le générateur de courant est de 20 A.

La densité de l'oxyde de cérium utilisé pour l'étude du chapitre 4 est de 1,3 $g.cm^{-3}$, comme mesurée par remplissage, sans tassage, de creusets en céramique de dimensions connues. La densité de $CaCl_2$ avant fusion est 0,64 $g.cm^{-3}$, soit moins de la moitié de sa densité une fois liquide. Afin de pouvoir mettre tout le sel, solide, dans le creuset avant la fusion, il est choisi d'utiliser un sel pré-fondu, dont la densité est proche du $CaCl_2$ liquide, soit 2,08 $g.cm^{-3}$.

5.1.2 Schémas des deux montages proposés

Deux montages différents sont proposés compte tenu des caractéristiques du four utilisé. De symétrie « cylindrique », ces montages diffèrent essentiellement par leur assemblage cathodique. Les deux systèmes sont basés sur un creuset extérieur de même dimension, soit 10,1 cm de diamètre intérieur et 27,5 cm de hauteur intérieure.

Dans le montage A, l'anode en platine est un creuset à l'envers dont le diamètre est égal à la moitié du diamètre du creuset en magnésie, pour laisser la place à l'amenée de courant cathodique et autres composants éventuels (cloche, thermocouple, etc.) et dont la hauteur équivaut aux trois quarts de la hauteur de sel disponible, afin de ne pas toucher l'oxyde. L'anode est percée afin de laisser passer les gaz créés durant l'expérience.

Dans le montage B, le creuset intérieur possède un diamètre intérieur de 6,5 cm pour une épaisseur de 0,5 cm et une hauteur de 11 cm. Dans ce montage, une plaque de platine est positionnée au milieu entre le creuset intérieur et le creuset extérieur sur toute la hauteur du sel.

Concernant les cathodes, seule la surface supérieure du disque est supposée en contact avec le sel et elle seule représente la surface effective calculée de la cathode.

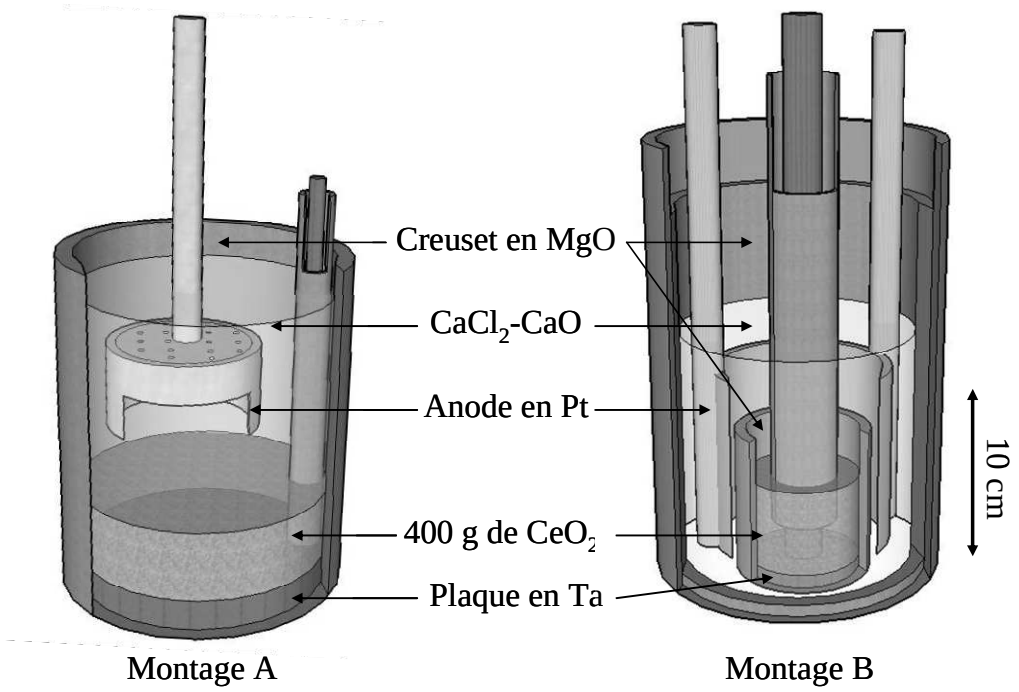

Figure 5-1 : Schémas de deux montages proposés pour la réduction de centaines de grammes de CeO_2 par électrolyse

Les caractéristiques de ces montages sont présentées dans le Tableau 5-1. Deux variantes, A1 et A2, du montage A sont présentées; la seule différence est la quantité d'oxyde de cérium introduite dans le montage.

	Montage A1	Montage A2	Montage B
Masse de CeO_2 (g)	400	800	400
Masse de $CaCl_2$-CaO (g)	3500	3000	3000
Surface effective de l'anode (cm^2)	540	470	1290
Surface effective de la cathode (cm^2)	80	80	30
S_{anode} /$S_{cathode}$	6,8	5,9	39

Tableau 5-1 : Résumé des principaux paramètres expérimentaux des deux montages proposés pour l'électro-réduction de centaines de grammes de CeO_2

5.2 Fonctionnement de l'anode

D'après les chapitres précédents (cf. § 1.1.8.1 et Tableau 4-4), la densité de courant anodique doit être minimale afin de limiter sa dégradation, celle-ci a été prise à environ 20 $mA.cm^{-2}$ afin de limiter la réaction d'oxydation à la seule formation d'oxygène. Ce paragraphe traite de cette limite et propose des solutions afin d'utiliser un courant maximal.

5.2.1 Transport des ions oxyde à l'anode

Le transport des ions oxyde dans l'électrolyte est assuré par trois phénomènes :

- la convection thermique,
- la migration,
- la diffusion.

La convection thermique n'est pas connue et est donc négligée dans le transport des ions oxyde.

La migration est due à l'existence d'un champ électrique créé par la différence de potentiel entre l'anode et la cathode. La contribution de la migration au transport des ions oxyde peut être calculée à l'aide des équations suivantes si la solvatation des ions est négligée. La mobilité électrique d'un ion peut s'exprimer selon l'équation (5-1) [1, 2].

$$u_j = \frac{|z_j|e}{6\pi\eta r} \tag{5-1}$$

Avec u : mobilité électrique d'un ion

z : charge de l'ion

e : charge d'un électron

η : viscosité du milieu

r : rayon de l'ion en mouvement

Les deux anions principaux dans un sel $CaCl_2$-CaO (1 %mass. CaO) sont Cl^- et O^{2-}. Connaissant les rayons ioniques de O^{2-} et Cl^- (132 et 181 ppm respectivement [3]), il est possible d'écrire l'égalité suivante :

$$u_{O^{2-}} = 1{,}46 u_{Cl^-} \tag{5-2}$$

Il est donc possible d'exprimer le nombre de transport de chacun des ions. Ce nombre correspond à la part du courant porté par chaque ion.

$$t_j = \frac{|z_j| u_j C_j}{\sum_j |z_j| u_j C_j} \tag{5-3}$$

Avec t_j : nombre de transport de l'ion j

C_j : concentration de l'ion j

La concentration en ions oxyde est prise à 1 %mass CaO ce qui correspond à la concentration envisagée pour les électrolyses. A l'aide des équations (5-2) et (5-3), il est possible d'établir l'égalité (5-4).

$$t_{Cl^-} = 68{,}6 t_{O^{2-}} \tag{5-4}$$

Comme la somme des nombres de transport vaut 1 [1], il est possible de montrer que le transport du courant est assuré essentiellement par la migration des ions chlorure (t_{Cl^-} = 0,98). Le flux de migration des ions O^{2-}, calculée à l'aide de l'équation (5-5), est de 10^{-6} mol.s^{-1} pour un courant de 10 A par exemple.

$$v_{migrO^{2-}} = \frac{t_{O^{2-}} i}{2F} \tag{5-5}$$

La diffusion est créée par l'existence d'un gradient de concentration. En effet, à proximité de l'anode, les ions O^{2-} sont consommés ce qui crée un gradient de concentration. La vitesse de diffusion est proportionnelle à ce gradient. Le courant limite est défini comme le courant pour lequel la vitesse d'oxydation d'O^{2-} est égale à sa vitesse de transport à l'anode. Si les conditions expérimentales sont telles que la densité de courant à l'anode est inférieure à la densité de courant limite, il est possible de calculer la vitesse de consommation par l'équation (5-6). Cette vitesse vaut 5.10^{-5} mol.s^{-1}, pour un courant de 10 A.

Comme ces deux modes de transport (diffusion et migration) présentent des vitesses de transport proportionnelles à l'intensité, la diffusion est toujours prépondérante vis-à-vis de la migration.

$$v_{conso} = \frac{i}{Fz} \tag{5-6}$$

$$v_{diff} = \frac{D_{O^{2-}} \Delta C_{O^{2-}}}{\delta} \tag{5-7}$$

Avec v_{diff} : vitesse de diffusion des ions oxyde dans le sel (en mol.s^{-1}.cm^{-2})

D_{O2-} : coefficient de diffusion des ions O^{2-} (en cm^2.s^{-1})

ΔC_{O2-} : différence de concentration en O^{2-} entre la surface de l'électrode et le sel (en mol.cm^{-3})

δ : épaisseur de la couche limite de diffusion (en cm)

Il est possible de vérifier que, dans notre montage et avec les courants utilisés (cf. chapitre 4), la densité de courant à l'anode est inférieure à la densité limite. En effet, l'équation (5-7) permet de calculer la vitesse de diffusion. La concentration en O^{2-} à l'anode nécessaire pour que la vitesse de diffusion soit égale ou supérieure à la vitesse de consommation est non nulle si le coefficient de diffusion est pris à 2.10^{-5} cm^2.s^{-1} [4] et la couche de diffusion à 5.10^{-3} cm (ordre de grandeur pour un ion dans un chlorure fondu : 7.10^{-3} cm dans LiCl-KCl à 450°C [5] et 3-4,5.10^{-3} cm dans LiCl-KCl à 500°C [6]).

5.2.2 Densité de courant limite à l'anode

Il est intéressant de connaître cette limite pour deux raisons :

- ne pas produire de chlore (corrosif et toxique) ou oxyder le platine et donc se limiter à l'oxydation d'O^{2-},
- appliquer un courant maximal et donc un temps minimal d'électrolyse.

5.2.2.1 Densité de courant théorique

Il a été montré dans le paragraphe précédent que l'apport d'ions oxyde à l'anode se faisait essentiellement par diffusion, la migration est donc négligée dans ces calculs. Le flux de diffusion d'un ion en solution peut être calculé à l'aide de la loi de Fick (cf. équation (5-7)).

Le courant limite à l'anode correspond à la vitesse de consommation maximale. Cette vitesse de consommation maximale est limitée par la diffusion des ions O^{2-}, comme cela a été montré au paragraphe précédent. Le flux de diffusion limite des ions O^{2-} correspond à un épuisement total des ions oxyde à l'électrode. Dans les conditions limites, la différence de concentration entre le sel et la surface de l'anode, ΔC, est égale à la concentration initiale en ions oxyde dans le sel. Il est donc possible d'écrire l'équation (5-8) permettant de calculer la valeur du courant limite.

$$j_{\lim} = \frac{i_{\lim}}{S_{an}} = \frac{2FD_{O^{2-}}C_{O^{2-}}}{\delta \cdot S_{an}} \qquad (5\text{-}8)$$

Avec j_{lim} : densité de courant limite à l'anode correspondant à la seule oxydation d'O^{2-} (en A.cm^{-2})

i_{lim} : intensité limite à l'anode (en A)

S_{an} : surface de l'anode (en cm^2)

$C_{O^{2-}}$: concentration en ions O^{2-} dans le sel (en mol.cm^{-3})

L'épaisseur de la couche limite de diffusion des ions O^{2-} dans $CaCl_2$ ou $CaCl_2$-KCl n'est pas connue, un ordre de grandeur est pris vers 5.10^{-3} cm [5, 6]. La valeur de la densité de courant limite, calculée à l'aide de l'équation (5-8) est donc de 150 mA/cm^2/%mass CaO.

Il est possible de faire varier différents paramètres pour appliquer un courant maximal :

- la surface de l'anode,
- la concentration en O^{2-}.

5.2.2.2 Observation de la densité de courant anodique limite au cours d'une électrolyse

La densité de courant anodique a été la plupart du temps limitée à 20 mA.cm^{-2}, valeur bien inférieure à la valeur limite, afin de s'assurer que la seule réaction d'oxydation soit celle d'O^{2-} en O_2. Néanmoins, au cours de l'électrolyse la concentration en ions O^{2-} baisse (cf. § 4.3.1) ce qui entraîne la baisse de la densité de courant limite à l'anode (cf. éq. (5-8)). Au

cours de l'électrolyse 4 (cf. Tableau 4-4), il a été détecté la présence de chlore à la sortie des gaz. A ce moment, la concentration en O^{2-} a été mesurée égale à 0,1 %mass CaO. La surface de l'anode était égale à 35 cm^2 et le courant de 1,5 A. Ceci montre qu'à la fin de cette expérience, la densité de courant limite était de 43 $mA.cm^{-2}$ à une concentration de 0,1 %mass CaO, soit 430 mA/cm^2/%mass CaO. Cette valeur est bien supérieure à celle qui a été calculée théoriquement dans le paragraphe précédent, 150 mA/cm^2/%mass CaO. La densité de courant anodique maximale est donc gardée à 20 $mA.cm^{-2}$ pour une concentration initiale de 1 %mass CaO afin de permettre l'oxydation d'O^{2-} pour des concentrations aussi faibles que 0,1 %mass CaO.

5.2.3 Concentration en O^{2-} : mesure et ajouts éventuels

La concentration en O^{2-} est un paramètre critique puisqu'elle limite l'intensité du courant applicable (cf. § 5.2.2). Néanmoins, il a été montré au chapitre précédent, sur les essais de réduction de 10 g de CeO_2 que les quantités de métal chutaient fortement au-delà de 1 %mass CaO (cf. § 4.3.6).

5.2.3.1 Mesure de CaO

Comme la quantité d'ions O^{2-} disponibles baisse au cours de l'électrolyse, sa mesure est importante car elle permet de connaître le moment où la concentration en ions O^{2-} devient insuffisante pour maintenir le courant imposé. Deux moyens sont disponibles pour observer cette concentration, la prise d'échantillons de sel ou la mesure par membrane spécifique aux ions O^{2-} (cf. § 2.4.5). L'utilisation d'une membrane spécifique permet d'avoir une mesure en continu et de mettre en place une commande d'arrêt de l'électrolyse dès que la concentration passe sous une valeur seuil. C'est cette méthode qui est préconisée, associée à un capteur de chlore sur les gaz de sortie.

5.2.3.2 Moyens d'ajout de CaO

Lorsque l'électrolyse conduit à la diminution de la concentration en ions O^{2-} en,-dessous de la valeur seuil, il faut augmenter cette concentration afin de pouvoir redémarrer l'électrolyse sans dégrader l'anode en platine. Deux moyens sont possibles pour augmenter la concentration en ions oxyde.

Le premier moyen d'augmenter cette concentration serait d'ajouter de l'oxyde de calcium. A l'arrêt de l'électrolyse, l'oxyde pourrait être ajouté sous forme de poudre ou de pastilles pré-dosées. Néanmoins, l'oxyde de calcium se dissout très lentement dans $CaCl_2$ [7].

L'ordre de grandeur de la dissolution de 1 %mass CaO dans $CaCl_2$ est de quelques heures puisqu'après 4 heures, il arrive que la concentration en CaO n'ait parfois pas encore atteint sa valeur calculée (cf. § 4.3.5). L'oxyde pourrait aussi être ajouté régulièrement sous forme de pastilles au cours de l'électrolyse afin de s'affranchir du temps de dissolution.

La solution consistant à dissoudre de la poudre ou des pastilles de CaO n'est pas préconisée. En effet, il faut s'assurer que l'oxyde de calcium insoluble, produit à la cathode, additionné à ces ajouts n'augmente pas la concentration finale en CaO au-delà de 1 %mass. Le sel serait alors trop concentré pour être réutilisable puisqu'au delà de 1 %mass CaO, l'électro-réduction de CeO_2 ne permet de former que de faibles quantités de métal à charge passée identique (cf. § 4.3.6).

La seconde façon d'augmenter cette concentration serait d'attendre la dissolution du CaO produit à la cathode. Cette vitesse a été mesurée dans le montage d'électro-réduction de 10 g de CeO_2 (cf. § 4.3.3.4). Néanmoins, la vitesse de dissolution dépend du montage utilisé puisqu'elle varie en fonction de différents paramètres (surface de contact CeO_2/sel, hauteur de la poudre de CeO_2, etc.).

5.3 Fonctionnement de l'électro-réduction

Ce paragraphe traite des différents paramètres expérimentaux étudiés au chapitre précédent lors de la réduction de 10 g de CeO_2. Il permet de rappeler les conditions optimales observés au chapitre précédent. L'ajout de composants secondaires (agitateur ou anode secondaire pour l'oxydation du calcium métallique dissous) ou le changement de matériau sont abordés.

5.3.1 Paramètres expérimentaux

Ce paragraphe rappelle l'impact de différents paramètres expérimentaux tels que la température ou la densité de courant cathodique afin de choisir les conditions optimales pour la réduction de centaines de grammes d'oxyde. Des solutions originales sont proposées pour pallier certains problèmes rencontrés au cours de l'étude sur quelques grammes d'oxyde tels que la difficulté de réduire l'oxyde pour un taux de réduction supérieur à 80 %.

5.3.1.1 Sel et matériaux utilisés

D'après les études réalisées au chapitre précédent, le chlorure de calcium, seul, présente une hygroscopie identique à son binaire avec KCl mais permet de réduire de 2 à 3

fois plus de métal avec une même quantité d'électricité (cf. § 4.3.3). Il a aussi été montré que la quantité de métal produite chute considérablement lorsque la concentration en CaO augmente de 1 à 3 %mass CaO (cf. § 4.3.6).

De la même façon, une anode en platine permet d'obtenir 2 à 4 fois plus de métal qu'une anode en graphite et évite la pollution du cérium métallique produit par le graphite. Néanmoins, le dioxygène, produit sur le platine, est plus corrosif que CO ou CO_2, produit sur le graphite et une solution doit être trouvée pour qu'il s'évacue rapidement (cf. § 5.5.1). Il est donc préférable de réaliser les électrolyses à l'aide d'une anode en platine dans $CaCl_2$ contenant 1 %mass CaO.

Enfin, lorsque les quantités de métal formées à la cathode sont élevées, il a été observé que le creuset en magnésie subissait une dégradation de plus en plus importante, conduisant à la formation de MgCe. D'autres matériaux de creuset peuvent être envisagés afin de pallier ce problème. Ils doivent répondre à différents critères :

- solides à 900°C,
- inertes vis-à-vis du métal produit,
- insolubles dans $CaCl_2$,
- isolants électriques pour éviter la formation de Ca(0) sur la face externe, ce calcium aurait tendance à se dissoudre dans lieu plutôt que de réagir avec l'oxyde à réduire.

Les creusets métalliques ne sont donc pas adéquats. Le nitrure de bore, quoique isolant électrique, solide à 900°C et apparemment insoluble dans $CaCl_2$, serait réduit par Ce(0) et formerait des nitrures de cérium selon les calculs thermodynamiques [8]. Seuls les oxydes, plus stables que CaO semblent être de bons candidats. Il faut aussi que le métal correspondant ne soit pas gazeux à 900°C car il a été observé que le calcium était capable de réduire KCl quoique plus stable que $CaCl_2$ à cause de l'état gazeux du potassium métal. Un des rares éléments « communs » à posséder toutes ces propriétés est l'oxyde d'yttrium, Y_2O_3 (cf. éq. (5-9)). Le comportement d'un tel creuset a fait l'objet d'une étude d'Axler et al [9]. Le seul problème de ce matériau selon les auteurs, est qu'il ne supporte pas les changements de phases (et donc de densité) du métal au cours du refroidissement. En effet, le creuset en Y_2O_3 casse au cours du refroidissement sous la pression induite par la diminution de la densité de la galette de métal. Les auteurs n'ont pas observé ce type de comportement avec la magnésie. Le

cérium métal présente lui aussi de tels changements de phases; le creuset en oxyde d'yttrium pourrait donc être endommagé lors du refroidissement.

L'oxyde d'yttrium semble être un choix acceptable puisqu'il rassemble toutes les caractéristiques demandées (cf. éq. (5-9)) [3]. Néanmoins, par expérience, la magnésie supporte bien les changements de phases du cérium [10], elle est donc gardée comme matériau de référence.

$$Y_2O_3 + 3Ca(0) \longrightarrow 2Y + 3CaO \qquad (5\text{-}9)$$

$$\Delta_r G_{890°C} = 10 \text{ kJ/mol Ca}$$

5.3.1.2 Densité de courant cathodique

Il a été montré au chapitre précédent que la densité de courant cathodique semble avoir une influence assez importante sur la quantité de métal produite (cf. § 4.3.5). En effet, une électrolyse réalisée à 470 $mA.cm^{-2}$ a produit 3 à 4 plus de métal qu'une électrolyse réalisée dans des conditions similaires avec une densité de courant cathodique de 300 $mA.cm^{-2}$. Néanmoins, la densité de courant cathodique permettant d'obtenir la plus forte quantité de métal dans un même montage à quantité d'électricité constante n'est pas connue. Une densité de 300 $mA.cm^{-2}$ est donc choisie comme étant « optimale » pour le procédé puisqu'elle a permis la conversion de 83 % de l'oxyde en métal.

De plus, la densité de courant cathodique ne peut pas être augmentée indéfiniment puisque la densité de courant anodique, doit être limitée à 20 $mA.cm^{-2}$ afin d'empêcher la formation de Cl_2 et/ou la dissolution du platine (cf. § 5.2.2). C'est le rapport entre les surfaces anodique et cathodique qui définit le domaine d'utilisation du montage puisque l'intensité appliquée au montage doit être inférieure à 20 fois la surface de l'anode mais supérieure à 300 fois la surface de la cathode. Le rapport entre la surface de l'anode et celle de la cathode doit donc être supérieur à 15 pour que l'électrolyse fonctionne dans les conditions optimales de production de métal.

5.3.2 Réduction finale du CeO_2 résiduel

La réduction complète de l'oxyde de cérium semble difficile à obtenir car, en fin d'électrolyse, le rendement faradique baisse fortement (cf. § 4.3.7). Ceci est probablement dû à la diminution de la probabilité de rencontre entre le calcium métal formé électrolytiquement

et l'oxyde, noyé dans le métal et dans le sel. Il est intéressant de noter que ceci n'est peut-être pas valable pour la réduction d'oxydes d'actinides, moins stables que l'oxyde de cérium.

Au-delà d'un taux de réduction de 90%, il est donc proposé d'ajouter du calcium métallique et d'effectuer une calciothermie, afin de réduire le temps de manipulation. Il est envisagé de remonter les électrodes et de mettre en place un agitateur. La température serait abaissée à 850°C afin de ne pas rendre trop rapidement le calcium liquide, puisque sa densité est bien inférieure à celle du sel (1,38 contre 2,08 $g.cm^{-3}$ [11, 12]). Le retour d'expérience sur la calciothermie de CeO_2 préconise un excès de calcium de 30 % [10]. Une quantité de calcium correspondant à 130 % de la quantité restante d'oxyde à réduire serait donc ajoutée et l'agitation mise en route. Le déroulement de cette étape pourrait être suivi à l'aide d'un thermocouple. En effet, la calciothermie est une étape exothermique (montée en température de 50°C environ pour la réduction de 200 g de CeO_2 comme cela a été observé lors de tests de calciothermie, cf. § 4.3.3.4). L'agitation permet aussi d'aider à la coalescence du cérium métal et d'éviter l'inclusion d'une trop grande quantité de sel..

En revanche, cette étape présente l'inconvénient d'augmenter la concentration en CaO à la fin de l'électrolyse. L'augmentation de la concentration en CaO à la suite de la calciothermie sera donc quantifiée pour le montage choisi afin de connaître l'effet de cette étape (cf. § 5.4). En effet, si la concentration en CaO est supérieure à 1 %mass CaO, il a été montré que la quantité de métal qui produit au cours de l'électrolyse suivante diminuerait notablement. Ceci rendrait la réutilisation du sel beaucoup moins intéressante.

5.4 Déroulement de l'électrolyse-Estimation des résultats

5.4.1 Résultats estimés

L'inconvénient principal du montage A est la difficulté de réaliser une anode ayant une grande surface puisqu'une partie de la hauteur du creuset est prise par l'oxyde et que son diamètre est limité par l'amenée de courant cathodique, voire une éventuelle cloche d'évacuation des gaz. Une anode en forme de creuset permet uniquement d'obtenir un courant d'une intensité maximale de 11 A pour que la densité de courant anodique ne dépasse pas 20 $mA.cm^{-2}$. Afin d'avoir une densité de courant cathodique d'au moins 300 $mA.cm^{-2}$, il faut que son diamètre ne dépasse pas 6,8 cm.

Dans le montage B, si 10 A sont appliqués entre les électrodes, la densité de courant à la cathode est de 300 $mA.cm^{-2}$ et celle à l'anode de 8 $mA.cm^{-2}$. Ces densités de courant sont compatibles avec l'étude faite au chapitre précédent et aux recommandations faites plus tôt, soit une densité de courant cathodique égale à 300 $mA.cm^{-2}$ et une densité anodique inférieure à 20 $mA.cm^{-2}$ (cf. § 5.2.2 et 5.3.1.2). Le fait que la densité de courant anodique dans le montage B à 10 A soit inférieure à celle utilisée précédemment (20 $mA.cm^{-2}$) pourrait limiter la dégradation de l'anode (cf. § 4.3.2.1). L'intensité du courant peut même être augmentée dans ce montage, s'il s'avère qu'une densité de courant cathodique plus élevée donne de meilleurs rendements faradiques.

L'intensité du courant appliqué, la durée d'électrolyse, la masse de Ca(0) à ajouter pour la calciothermie et la concentration finale en CaO due à l'étape de calciothermie sont présentés dans le Tableau 5-2. Dans le chapitre précédent, des taux de réduction en Ce métal de 71 et 83 % ont été obtenus avec des rendements faradiques de 52 et 28 % respectivement. Les calculs du Tableau 5-2 sont donc réalisés avec les deux rendements faradiques soit une charge électrique de 190 et 360 % afin de réduire 90 % de l'oxyde en métal. Les quantités d'électricité et les durées d'électrolyse sont calculées à l'aide de la loi de Faraday (cf. éq. (2-1)). La masse de calcium ajouté correspond à 130 % de la quantité de CeO_2 non réduite (10 %). La concentration en CaO due à la calciothermie est calculée selon l'équation (5-10).

$$\%massCaO = \frac{2 \cdot 0{,}15 n_{CeO_2} M_{CaO}}{m_{sel}} \tag{5-10}$$

L'étape de calciothermie ne présente pas de difficulté particulière dans le montage A en dehors de la mise en place de l'agitateur. De plus, celle-ci faciliterait la coalescence du cérium métal (cf. § 5.5.3). Par contre, pour le montage B, il faut que le calcium ajouté soit bien dirigé dans le puits central afin de réduire l'oxyde restant. De plus, l'agitation doit être suffisamment lente pour éviter la dispersion du métal dans le sel, notamment en dehors du puits central.

	Montage A1	Montage A2	Montage B	Montage A1	Montage A2	Montage B
Masse de CeO_2 (g)	400	800	400	400	800	400
Masse de $CaCl_2$-CaO (g)	3500	3000	3000	3500	3000	3000
Rendement faradique (%)	28			52		
Q_{exp} (%$Q_{théo}$)	357			192		
Q_{exp} (C)	$3,2.10^6$	$6,4.10^6$	$3,2.10^6$	$1,7.10^6$	$3,5.10^6$	$1,7.10^6$
Courant (A)	11	9,4	10	11	9,4	10
Durée de l'électrolyse (h)	81	189,5	89,1	43,6	102	48
Durée de l'électrolyse (jour)	3,4	7,9	3,7	1,8	4,3	2
Masse de calcium à ajouter (g)	24,2	48,5	24,2	24,2	48,5	24,2
%mass CaO due à la calciothermie	0,75 %	1,74 %	0,87 %	0,75 %	1,74 %	0,87 %

Tableau 5-2 : Résultats estimés des électrolyses réalisées dans les montages A et B selon les conditions décrites précédemment.

5.4.2 Bilan matière en cérium

Seules deux manières induisent une perte de cérium : la dissolution dans le sel ou la présence de paillettes non coalescées.

Il a été montré au chapitre précédent que du cérium était retrouvé dissous dans le sel à hauteur de quelques dizaines de µg par gramme de sel (cf. § 4.3.3.3). Comme la quantité de sel est de 3000 à 3500 g, la perte estimée de cérium dans le sel serait inférieure à 100 mg, ce qui est négligeable. Pour comparaison, Iizuka et al. [13], lors de l'électrolyse de combustible irradié dans LiCl à 650°C, observent une concentration en U, Pu et Am de quelques µg par gramme de sel. De plus, il est intéressant de noter que, dans leur étude, ces concentrations n'augmentent pas lorsque le sel est réutilisé pour d'autres électrolyses de combustible irradié.

La perte éventuelle serait donc essentiellement due à la mauvaise coalescence du cérium, notamment à cause de la faible épaisseur de la galette. En effet, si le cérium métal coalesce entièrement, la hauteur de la galette ne serait que d'environ 0,2 cm dans le montage A et 0,5 cm dans le montage B. C'est pourquoi l'étape finale d'agitation est importante et, dans ce contexte, l'utilisation d'un creuset bombé dans le montage A est à envisager.

5.4.3 Avantages et inconvénients de chaque montage

D'après le Tableau 5-2, il est possible de réduire 400 g de CeO_2 en moins de 4 jours d'électrolyse. Si le rendement peut être maintenu à 52 %, seuls deux jours seraient nécessaires ou 4 jours pour une électrolyse avec 800 g d'oxyde.

Les deux montages proposés ont chacun montré leurs limites et leurs avantages. Ceux-ci sont résumés dans le Tableau 5-3.

Montage A	Montage B
Possibilité d'augmenter la quantité d'oxyde par électrolyse	Plus grande surface d'anode
Calciothermie finale plus aisée (cf. § 5.3.2)	Oxyde mieux confiné vis-à-vis de l'anode (pas de contact possible)
Meilleure répartition des lignes de champ (gênées par le creuset dans le montage B)	Plus faible surface de cathode (plus forte densité de courant à intensité égale)
Facilité de montage d'une cloche d'évacuation des gaz	Meilleur rapport entre les surfaces anodiques et cathodiques

Tableau 5-3 : Comparaison des deux montages proposés pour l'électro-réduction de centaines de grammes de CeO_2

Le montage B est avantageux à beaucoup de points de vue mais le confinement de l'oxyde risque vraisemblablement de ralentir la dissolution de CaO produit à la cathode. Ceci pourrait entraîner des temps de repos longs (cf. §5.5.2) et augmenter considérablement le temps nécessaire à la conversion totale de CeO_2 en Ce(0).

Le montage A, bien que moins intéressant sur de nombreux points (densités de courant, surface d'anode, etc.), est de conception plus simple. De plus, il permet d'envisager l'utilisation d'une cloche d'extraction des gaz alors que ceci est plus compliqué avec le montage B. Il devrait donc être plus facile de limiter la corrosion dans le montage. Enfin, la vitesse de dissolution de CaO est vraisemblablement plus rapide puisque l'oxyde est en contact avec une plus grande quantité de sel. Puisque la durée totale d'électrolyse est

fortement dépendante de ce paramètre, il semble que la vitesse de dissolution de CaO à la cathode doit être favorisée vis-à-vis des paramètres électrochimiques (densités de courant par exemple).

Ces problèmes et les améliorations qui peuvent être apportées sont discutés dans le paragraphe suivant.

5.5 Problèmes et améliorations possibles

5.5.1 Corrosion de la cellule de travail

Au fur et à mesure des tests d'électro-réduction décrits dans le chapitre précédent, il a été observé une forte corrosion des parois de la cellule en NS30 où celle-ci est la plus chaude (cf. Figure 5-2). La paroi de la cellule s'oxyde et se délite progressivement par feuillets jusqu'à réduire l'épaisseur de la cellule d'environ 2 mm sur les 11 présents initialement.

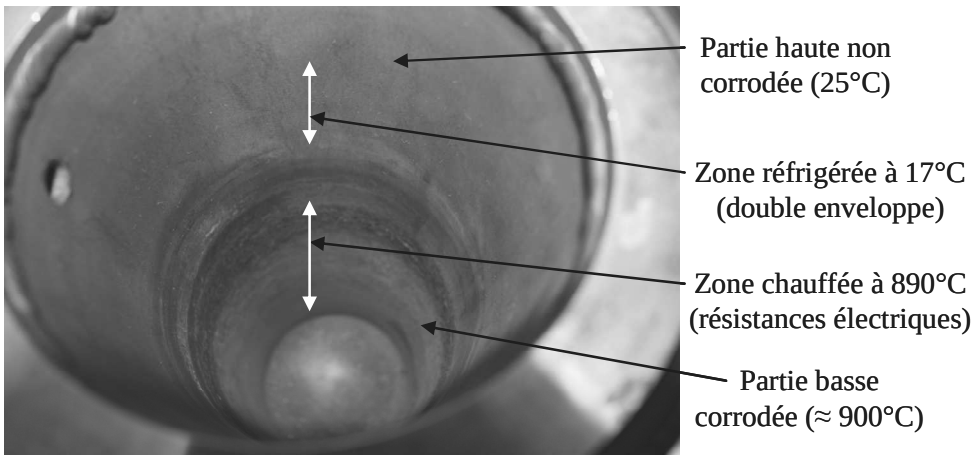

Figure 5-2 : Photographie de l'intérieur de la cellule en NS30 ayant servi pour la majorité des électrolyses réalisées au chapitre précédent. Visualisation des zones corrodées.

En effet, il se crée durant l'électrolyse un courant d'oxygène gazeux qui, à 890°C, est capable d'oxyder rapidement l'acier NS30. Il est possible que cet oxygène ne soit pas extrait assez rapidement de la cellule par le balayage d'argon au-dessus du sel. C'est pour cette raison que certains laboratoires se penchent sur la fabrication de nouveaux alliages permettant de résister à des atmosphères très oxydantes (Cl_2 ou O_2) à haute température [14-16]. Si l'hypothèse est faite que l'anode a permis la formation d'oxygène avec un rendement faradique de 100 %, la quantité maximale d'oxygène dégagée dans la cellule par toutes les électrolyses réalisées avec une anode en platine est de 271 moles en 85 h d'électrolyse avec un débit d'argon de 1 à 2 L/min. Ceci représente un volume, à 25°C, supérieur à 6000 L. Une

seule électrolyse de 400 g de CeO_2 dans 3 kg de $CaCl_2$-1 %mass CaO peut produire un peu plus de 1300 L d'O_2. Sans système d'extraction de l'oxygène, la cellule ne pourrait donc pas supporter plus d'une vingtaine d'électrolyses, soit une masse de cérium métal produite d'environ 6,5 kg.

D'autres moyens doivent être mis en place afin de limiter la corrosion de la cellule.

Augmenter le débit de balayage d'argon pourrait avoir peu, voire aucun effet sur le renouvellement de la couche de gaz présente en surface du sel. En effet, dans les tests décrits au chapitre 4, la quantité d'oxygène créée par minute à l'anode, en supposant la seule réaction d'oxydation d'O^{2-} en O_2 (maximum 2.10^{-4} mol.min^{-1} à 1,5 A soit 5.10^{-3} L.min^{-1} à 25°C) est déjà bien inférieure à la quantité d'argon de balayage (environ 2 L.min^{-1}). Augmenter le débit ne changera que peu le rapport entre quantité d'oxygène dégagée par minute et quantité de gaz de balayage, ce qui ne devrait pas aider à l'évacuation de l'oxygène hors de la cellule.

Créer une cloche d'évacuation des gaz autour de l'anode empêcherait les gaz d'être au contact de la cellule [17]. La sortie de gaz serait reliée directement à la cloche ce qui permettrait de ne pas introduire d'oxygène dans le gaz présent en surface du bain en dehors de la cloche. Afin de s'assurer d'une bonne répartition des lignes de champ électrique sur l'anode, la cheminée doit être percée de plusieurs trous dans sa partie basse; ces trous permettent aussi un renouvellement plus homogène en ions oxyde. La cloche peut être réalisée en nitrure de bore, résistant à l'oxydation, isolant électrique et non réactif en présence de calcium. Les éléments tels que la magnésie ou l'alumine sont peu recommandés car ils pourraient être réduits par Ca(0), dissous dans le sel, et contaminer le cérium métal. Une image d'une telle cloche est présentée dans la Figure 5-3. Son impact sur le procédé devra être testé.

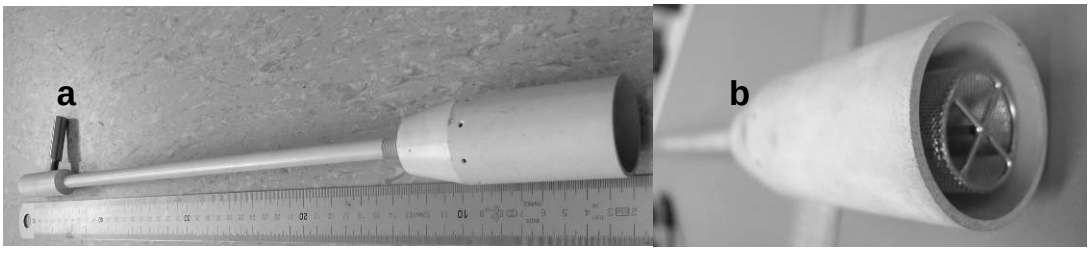

Figure 5-3 : a\ Photo de la cloche en nitrure de bore, de la canne d'évacuation des gaz et de l'adaptateur pour la sortie des gaz; b\ Photo d'une anode en platine à l'intérieur de la cloche

5.5.2 Variation de la concentration en CaO

Les électrolyses ne rendent pas compte d'un problème majeur : la diminution de la concentration en CaO et ses effets sur la dégradation de l'anode. En effet, il a été montré que la dissolution de l'oxyde de calcium produit à la cathode est lente, voire nulle au cours de l'électrolyse, dans le montage utilisé pour réduire 10 g de CeO_2. Dans le pire scénario, l'anode permet l'oxydation d'O^{2-} avec un rendement faradique de 100 % et le CaO produit à la cathode ne se dissout pas. Dans un tel cas, la concentration en CaO atteindrait sa limite minimale acceptable de 0,1 %mass (cf. § 5.2.2) au bout de 2,7 et 2,6 h dans les montages A et B respectivement à 11 et 10 A. Ces temps sont faibles comparés aux durées totales d'électrolyse nécessaires pour réduire 90 % de l'oxyde avec un rendement faradique de 52 % (44, 102 et 48 h pour les montages A1, A2 et B respectivement).

Aucun essai n'ayant été réalisé sur la vitesse de dissolution de CaO dans les montages A et B, la vitesse observée dans le montage décrit dans le chapitre précédent, 1,6 $mol.h^{-1}$, est prise afin de déterminer son impact sur la durée de l'électrolyse si des pauses sont réalisées à intervalles réguliers pour permettre la dissolution de CaO.

Il est possible que la diminution de la concentration en O^{2-} soit limitée dans les montages proposés ici, notamment le montage A où l'oxyde n'est pas confiné. En effet, la dissolution de CaO au cours de l'électrolyse dépend de son contact avec le sel. Ce contact peut varier selon différents paramètres comme la surface de la couche d'oxyde de cérium, son épaisseur, sa granulométrie, etc. Le cas le plus défavorable est considéré : celui où l'oxyde de calcium produit à la cathode ne se dissout pas au cours de l'électrolyse.

Le Tableau 5-4 présente les temps au bout desquels la concentration en CaO atteint 0,1 %mass (cf. éq. (5-11)), les temps de pause nécessaires pour le dissoudre (cf. éq.(5-12)), le nombre de pauses et la durée totale d'électrolyse nécessaire afin de réduire 90 % de l'oxyde en métal (cf. éq (5-13)). Les deux rendements faradiques de 52 et 28 %, utilisés précédemment (cf. Tableau 5-2), sont pris pour les calculs. La Figure 5-4 présente le profil attendu de la concentration en CaO au cours d'électrolyses discontinues dans les montages A et B si seule l'oxydation d'O^{2-} existe à l'anode. La durée d'un « pulse » de l'électrolyse est prise telle que la concentration en O^{2-} atteint 0,1 %mass CaO.

Avec une électrolyse, associée à des temps de repos pour la dissolution de CaO et un rendement de 52 %, il faudrait alors 22,6 et 22,8 jours pour réduire 400 g de CeO_2 dans les montages A et B respectivement et 45,8 jours pour 800 g d'oxyde. Ceci rend le procédé peu

intéressant, notamment si le rendement faradique ne peut être maintenu à 52 %. Néanmoins, ces valeurs sont calculées à partir d'une vitesse de dissolution de CaO vraisemblablement sous-estimée puisqu'elle correspond au montage où il est confiné dans un creuset de seulement 2,6 cm de diamètre intérieur.

$$t_{pulse} = \frac{2\left(n_{CaO}^{1\%} - n_{CaO}^{0,1\%}\right)F}{i} \tag{5-11}$$

Avec $t_{1\%\rightarrow 0,1\%}$: temps nécessaire du pulse pour réduire la concentration de 1%massCaO à 0,1 % (en s)

$n_{CaO}^{1\%}$: quantité de CaO dissoute dans le bain contenant 1 %mass CaO (en mol)

$$t_{pause} = \frac{\left(n_{CaO}^{1\%} - n_{CaO}^{0,1\%}\right)}{v_{\text{disso CaO}}} \tag{5-12}$$

Avec t_{pause} : temps d'arrêt de l'électrolyse nécessaire pour revenir à la concentration initiale en CaO (en h)

$v_{disso\ CaO}$: vitesse de dissolution de CaO dans le bain de sel (en mol/h)

$$t_{total} = \frac{4 \cdot 0,9 n_{CeO_2} F}{\rho i t_{pulse}} (t_{pulse} + t_{pause}) \tag{5-13}$$

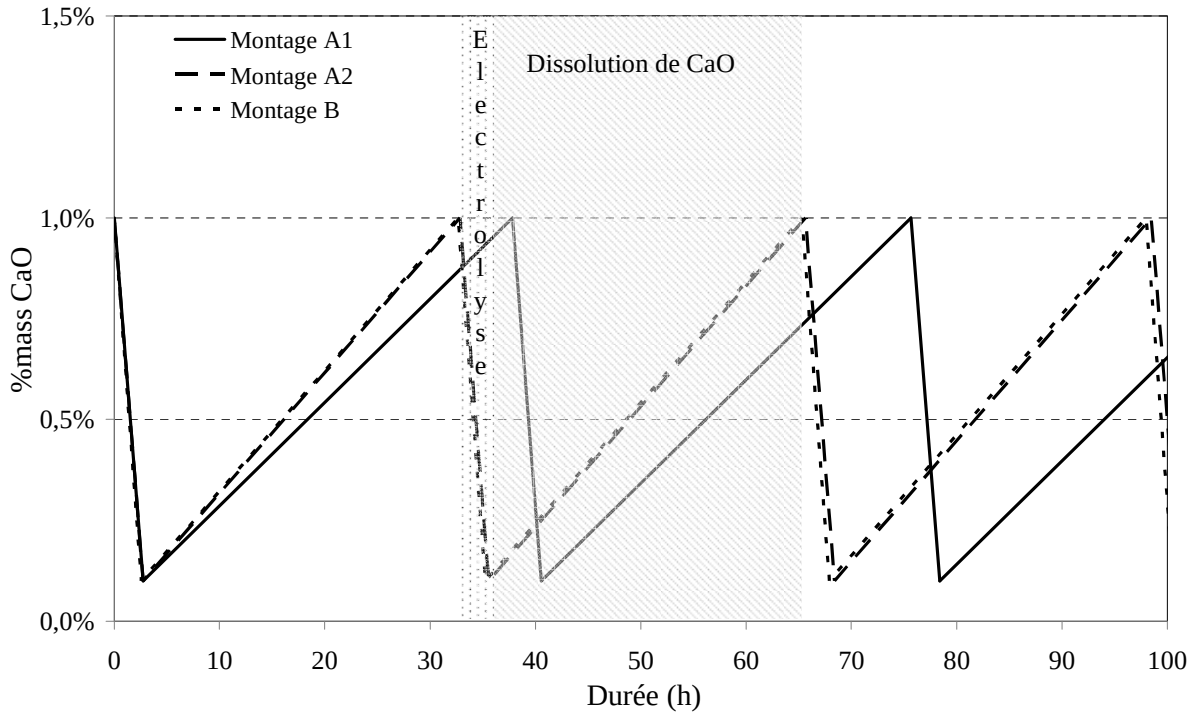

Figure 5-4 : Variation de la concentration en CaO au cours de l'électrolyse de CeO_2 dans les deux montages proposés lorsque des pauses sont faites pour laisser CaO se dissoudre (échantillon de 100 h)

	Montage A1	Montage A2	Montage B	Montage A1	Montage A2	Montage B
Masse de CeO_2 (g)	400	800	400	400	800	400
Masse de $CaCl_2$-CaO (g)	3500	3000	3000	3500	3000	3000
Rendement faradique (%)	28			52		
Durée d'un « pulse » d'électrolyse (h)	2,7	2,7	2,6	2,7	2,7	2,6
Durée d'une pause pour la dissolution de CaO (h)	35,1	30,1	30,1	35,1	30,1	30,1
Nombre total de « pulses »	27	63	32	15	34	17
Durée totale de l'électrolyse (jour)	42	85	42,3	22,6	45,8	22,8

Tableau 5-4 : Résultats estimés des électrolyses réalisées dans les montages A et B selon les conditions décrites précédemment.

Des mesures de la vitesse de solubilisation de CaO, au cours de l'électrolyse ainsi qu'à la suite d'une électrolyse s'il ne se dissout pas totalement pendant l'électrolyse, sont indispensables pour caractériser de manière réaliste chacun de ces montages. Ces mesures permettront de déterminer s'il est nécessaire d'effectuer des pauses au cours de l'électrolyse et la durée de ces pauses éventuelles pour maintenir la concentration à une valeur proche de 1 %mass CaO dans le sel. Si la réaction anodique consomme beaucoup plus d'ions O^{2-} que la réaction cathodique n'en produit, une calciothermie pourrait être effectuée régulièrement, ou l'ajout de CaO comme cela a été discuté auparavant (cf. 5.2.3.2).

5.5.3 Agitateur

Il a été vu au chapitre 4 que les ions oxyde issus de la réduction de CeO_2 se dissolvaient peu au cours de l'électrolyse (cf. § 4.3.3.4). Il est donc envisagé d'agiter l'oxyde à réduire afin de faciliter la dissolution du CaO formé. Cette agitation présente aussi l'avantage d'aider à la coalescence du métal et de disposer d'un montage compatible avec une calciothermie en fin d'électrolyse (cf. § 5.3.2).

Suzuki et al. ont observé l'effet néfaste de l'agitation sur le rendement faradique lors de la réduction de pastilles de TiO_2, prises dans un panier en titane, dans $CaCl_2$ à 900°C (cf. § 1.1.8.3). Deux expériences sont réalisées avec le même montage. Dans un des cas, l'assemblage cathodique est agité à 24 tr/min. Les auteurs constatent que la réduction est bien meilleure lorsqu'il n'y a pas d'agitation [18]. En effet, selon l'auteur, l'agitation tend à faciliter la dissolution du calcium métallique, et donc sa ré-oxydation à l'anode limitant ainsi la quantité de calcium métal disponible pour la réaction de calciothermie de TiO_2. Néanmoins, dans le montage de Suzuki et al., l'amenée de courant cathodique était une grille entourant de la poudre grossière d'oxyde de titane. Le calcium était donc en partie formé à l'extérieur de la grille. En agitant, ce calcium est plus facilement transporté vers l'anode où il se ré-oxyde plutôt que de réduire l'oxyde. Ceci induit une perte de courant en accentuant l'importance du cycle calcium.

Il semble que l'utilisation d'un agitateur pendant l'électrolyse soit à prohiber mais un essai pourrait tout de même être réalisé pour vérifier si le rendement faradique diminue effectivement dans notre montage. Par contre, l'agitation en fin d'électrolyse est fortement conseillée afin d'aider la coalescence du métal produit et de faciliter la récupération du métal sous forme de galette [19].

5.5.4 Anode secondaire

Il a été discuté au paragraphe 1.1.7.3 du fait que le calcium métal dissous dans le sel entraînerait un court-circuit en rendant le sel partiellement conducteur électronique.

Herrmann et al., observent ce même phénomène, dans LiCl-Li_2O à 650°C, lors de la réduction électrolytique de UO_2-PuO_2 [20]. Le montage cathodique est entouré d'un cylindre en magnésie poreuse soutenue par un cylindre en acier percé de trous afin de laisser diffuser LiCl et O^{2-}. Le lithium est produit à la cathode, se solubilise, diffuse puis s'oxyde sur l'anode en platine (par oxydation électrochimique, ou chimique avec $O_{2(g)}$). Pour éviter que le lithium métal ne parvienne jusqu'à l'anode, les auteurs utilisent un second générateur de courant et transforment le support en acier de la magnésie poreuse en anode secondaire. Le potentiel de cette anode est maintenu à une valeur très négative, afin que seul le lithium s'y oxyde. Le lithium métal produit à la cathode ne peut donc plus migrer jusqu'à l'anode. Herrmann et al. observent des rendements faradiques de l'ordre de 40 %, soit légèrement supérieurs aux rendements de 30 à 35 % obtenus sur un montage identique par Jeong et al. lors de la réduction de 40 g de U_3O_8 [21]. Ces résultats tendent à montrer que la part de la conductivité

électronique due à Li(0) dissous dans le sel, dans la perte de rendement faradique, n'est pas très élevée même si l'oxyde à réduire n'est pas tout à fait identique dans les deux expériences.

La présence de calcium métallique dissous dans le sel a été mise en évidence dans cette étude mais la perte de courant due à la conductivité électrique du sel n'a pas pu être quantifiée (cf. § 4.3.3.5). Il semble intéressant d'utiliser une anode secondaire. En effet, si le rendement faradique est de 40 % au lieu de 30 % (valeur maximale observée par Herrmann et al. par rapport à Jeong et al.), le gain en temps, à intensité identique pour une même quantité d'oxyde à réduire est important pour la réduction de centaines de grammes d'oxyde. Par exemple, la réduction de 400 g d'oxyde de cérium à un courant de 10 A demande 44,9 h pour un rendement faradique de 50 % et seulement 37,4 h pour un rendement de 60 %.

5.6 Conclusions du chapitre 5

Il est possible de réaliser la conversion de 400 g de CeO_2 par électro-réduction en 2 jours. En revanche, deux problèmes principaux viennent limiter la viabilité de cette application : la corrosion de la cellule de travail et la dissolution de l'oxyde de calcium formé.

En effet, au cours de l'électrolyse, de fortes quantités d'oxygène gazeux se libèrent et sont capables d'oxyder rapidement la cellule de travail. Des moyens sont envisagés afin de réduire cette corrosion, qu'il s'agisse de nouveaux matériaux résistants à la corrosion à haute température, ou, l'utilisation de moyens d'extraction des gaz oxydants comme une cloche inerte. Ce paramètre contrôle la durée de vie d'une cellule de travail et peut la réduire considérablement s'il n'est pas pris en compte. Il peut même engendrer des taux d'impuretés élevés dans le métal produit.

En dehors de la corrosion, le principal problème de l'électro-réduction est qu'elle permet de former des quantités élevées de Ce(0) uniquement à faible concentration en ions O^{2-} (inférieure à 1 %mass CaO) et que la réduction de l'oxyde produit de l'oxyde de calcium peu ou pas soluble pendant l'électrolyse. Des pauses durant l'électrolyse sont à envisager quand la concentration en ions oxyde atteint une valeur minimale en-dessous de laquelle l'anode peut subir une forte dégradation. Une estimation de ces temps de pauses à été faite. Ces pauses induisent une durée totale d'électrolyse 10 fois plus importantes. Néanmoins, la cinétique de solubilisation de CaO n'étant pas connue dans les montages proposés, cette estimation n'est pas réaliste. D'autres moyens pour aider à la dissolution de CaO, comme l'agitation de CeO_2, doivent être testés. La vitesse de dissolution du CaO formé à la cathode est le paramètre clé afin de diminuer la durée de l'électrolyse. Il doit donc être largement favorisé dans le schéma de la cellule d'électrolyse.

Références du chapitre 5

[1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, Wiley, 2000.

[2] B. Trémillon, G. Durand, Electrochimie : Lois régissant les processus, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés, vol. J1604.

[3] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58 ed., 1977.

[4] P.D. Ferro, B. Mishra, D.L. Olson, W.A. Averill, Waste Management, 17 (1997) 451.

[5] S. Rouquette-Sanchez, G.S. Picard, Electrochemistry Communications, 6 (2004) 944.

[6] K.R. Kim, J.D. Bae, B.G. Park, D.H. Ahn, S.W. Kwon, J.B. Shim, S.H. Kim, H.S. Lee, E.H. Kim, I.S. Hwang, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 280 (2009) 401.

[7] K.M. Axler, G.L. DePoorter, Materials Science Forum, 73-75 (1991) 19.

[8] Logiciel HSC Chemistry, 6.0, Outo Kumpu Research, (2006).

[9] K.M. Axler, E.M. Foltyn, High-temperature materials compatibility testing of refractory crucible materials: TaC, Y2O3, Y2O3-coated MgO and BN, Document LA-11586-MS, Los Alamos National Laboratory, 1989.

[10] Discussions privées avec B. Bernard-Michel (CEA Valduc)

[11] W.D. Threadgill, An oxide process for metallic calcium, PhD Thesis, Université du Missouri, 1954.

[12] V.N. Desyatnik, N.M. Emel'yanov, E.I. Tomilin, V.V. Shchavelev, Zhurnal Prikladoi Khimii, 52 (1979) 663.

[13] M. Iizuka, T. Inoue, M. Ougier, J.-P. Glatz, Journal of Nuclear Science and Technology, 44 (2007) 801.

[14] J.-H. Lee, S.-H. Cho, J.-G. Oh, E.H. Kim, Atalante, Montpellier (France), 2008.

[15] C.E.C. Rense, K.W. Fife, D.F. Bowersox, M.D. Ferran, Materials compatibility during the chlorination of molten CaCl2-CaO salts, Document LA-10700-MS, Los Alamos National Laboratory, 1987.

[16] S. Kamal, R. Jayaganthan, S. Prakash, Bulletin of Materials Science, 33 (2010) 299.

[17] M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, L. Cassayre, P. Taxil, Electrochimica Acta, 55 (2009) 281.

[18] R.O. Suzuki, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (2005) 461.

[19] A.G. Raraz, B. Mishra, D.L. Olson, J.J. Moore, W.A. Averill, Rare Earths, (1991) 337.

[20] S.D. Herrmann, S.X. Li, M.F. Simpson, Global, Tsukuba, Japan, 2005.

[21] S.M. Jeong, S.-B. Park, S.-S. Hong, C.S. Seo, S.-W. Park, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 268 (2006) 349.

Conclusion générale

Ce travail de thèse consistait à étudier la possibilité de réduire un oxyde métallique en métal par électrolyse en chlorures fondus. Le cérium a été pris dans cette étude comme un simulant d'actinide, de façon à évaluer l'efficacité du procédé et optimiser la cellule d'électrolyse avant de réaliser la conversion d'oxydes d'actinides en métaux.

Dans les chapitres 1 et 2 sont présentées une étude bibliographique sur la conversion oxyde-métal ainsi que les techniques expérimentales utilisées dans ce mémoire.

Dans le chapitre 3, le mécanisme de réduction de l'oxyde de cérium a été étudié par des méthodes électrochimiques transitoires. La réduction de l'oxyde de cérium peut être soit directe, c'est-à-dire par apport d'électrons (cf. éq.(14)), soit indirecte, c'est-à-dire par réduction du solvant, $CaCl_2$, suivie d'une réduction chimique (cf. éq.(15)).

$$CeO_2 + 4e^- \longrightarrow Ce(0) + 2O^{2-} \tag{14}$$

$$\begin{aligned} &Ca^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca(0) \\ &CeO_2 + 2Ca(0) \longrightarrow Ce(0) + 2CaO \end{aligned} \tag{15}$$

Dans un premier temps, le potentiel d'oxydation du cérium métal a été déterminé avec un fil de cérium métal, un lingot de cérium et en déposant Ce(0) sur un fil de tungstène par réduction des ions Ce^{3+} dissous dans le sel. Le potentiel standard apparent du couple $Ce^{3+}/Ce(0)$ a ainsi pu être mesuré (-2,86 V vs Cl_2/Cl^-). Ce potentiel connu, la réduction de CeO_2 par voltampérométrie a pu être examinée. La réduction directe de CeO_2 n'a pas été clairement observée par voltampérométrie ni par électrolyses à un potentiel supérieur à celui de formation du calcium métal. De courtes électrolyses au potentiel de formation de Ca(0), suivies de voltampérométries afin de vérifier si du cérium métal a été formé, ont donc été effectuées sur des pastilles d'oxyde de cérium. La formation de cérium métal n'a pu être observée que lorsque le solvant était réduit en calcium métal. Ceci montre qu'il est possible de réduire l'oxyde de cérium en formant par électrolyse du calcium métal.

Dans le chapitre 4, des essais d'électrolyses ont été réalisés afin de déterminer les paramètres expérimentaux ayant une influence sur le taux de réduction de CeO_2 dans un sel

fondu à base de $CaCl_2$. Ces essais ont été effectués avec 10 g de CeO_2 posés sur une plaque en tantale, servant d'amenée de courant et confinés dans un creuset en magnésie. Les techniques analytiques présentées au chapitre 2 ont permis de suivre l'évolution de la concentration en CaO au cours de ces électrolyses et de déterminer les quantités de chacun des produits. Il a été montré que la réduction indirecte de CeO_2 permettait de former quantitativement du cérium métal. En effet, du cérium métallique a été observé à la fin de la plupart des électrolyses ainsi que de l'oxychlorure de cérium, CeOCl, comme composé intermédiaire de la réduction. Du magnésium sous la forme CeMg a été aussi observé à la suite de certaines électrolyses. Celui-ci provient de la réduction du creuset en magnésie entourant l'oxyde de cérium.

L'influence de la nature du sel ($CaCl_2$ et $CaCl_2$-KCl), de l'anode (graphite et platine), de la densité de courant cathodique, de la concentration en CaO dans le bain (de 1 à 3 %mass) et de la quantité de courant (jusqu'à 300 % de la charge théorique) sur le taux de réduction de l'oxyde de cérium en métal a été étudiée.

Dans un premier temps, l'électrolyse de CeO_2 dans $CaCl_2$-KCl à 890°C avec une anode en graphite n'a permis de convertir que 10 % de l'oxyde en métal avec un faible rendement faradique (6 %). Lorsqu'une anode en graphite est utilisée, un précipité de carbonate de calcium se forme au fond du sel ainsi qu'un dépôt de graphite sur la cathode. Ceci a permis de mettre en évidence le « cycle carbonate » (cf. éq.(16) et (17)), responsable d'une part de la perte importante de courant.

$$2O^{2-} + C \xrightarrow{anode} CO_2 \xrightarrow{O^{2-}} CO_3^{2-} \tag{16}$$

$$CO_3^{2-} \xrightarrow{cathode} C + 3O^{2-} \tag{17}$$

Le graphite a donc été remplacé par le platine afin d'éliminer cette réaction parasite. 14 % de l'oxyde de cérium ont été convertis en métal avec un rendement faradique de 10 %. Ce faible taux de réduction peut s'expliquer par l'existence d'une autre réaction parasite : le « cycle calcium » (cf. éq.(18)). Il semble qu'une partie du calcium formé à la cathode se dissout dans le sel et se ré-oxyde à l'anode induisant une perte de courant.

$$Ca^{2+} + 2e^- \xrightarrow{cathode} Ca(0) \xrightarrow{anode} Ca^{2+} + 2e^- \tag{18}$$

L'influence de la nature du sel a été testée : l'électrolyse réalisée dans $CaCl_2$ avec une anode en platine a conduit à un taux de réduction de 71 % avec un rendement de 52 %. Le

cycle calcium conduit donc à une perte de courant plus faible dans $CaCl_2$ que dans $CaCl_2$-KCl.

Au cours des électrolyses, il a été remarqué que la concentration en CaO dans le bain diminue. En effet, il semble que l'oxyde de calcium produit lors la réduction de l'oxyde de cérium par le calcium métal se dissout lentement dans le bain. Une fois que la polarisation est stoppée, la dissolution du CaO intervient. Les différences de taux de réduction entre $CaCl_2$ pur et $CaCl_2$-KCl peuvent en partie s'expliquer par les propriétés des mélanges $CaCl_2$-CaO-Ca(0) et $CaCl_2$-KCl-CaO-Ca(0). En effet, la solubilité de CaO dépend fortement de la concentration en Ca(0) et réciproquement. Localement au voisinage de la cathode, la forte concentration de Ca(0) doit limiter la dissolution de CaO, ce phénomène est probablement amplifié par le confinement de l'oxyde à réduire dans le creuset en magnésie.

Afin de conserver la seule oxydation d'O^{2-} en O_2 à l'anode et d'éviter la dégradation du platine, l'influence de la concentration initiale en CaO dans le bain a été étudiée. Lors de tests dans $CaCl_2$ contenant 3 %mass CaO, les taux de réduction de CeO_2 en Ce(0) sont quasi nuls, de plus, l'amenée de courant en tantale est fortement détériorée.

En dehors de la diminution de la concentration en CaO, causée par la faible vitesse de dissolution du CaO produit à la cathode, un autre problème majeur intervient au cours de l'électrolyse : la corrosion de la cellule due au dioxygène à haute température qui ne s'évacue pas assez rapidement. Il est important de noter que les expériences présentées dans ce travail sont réalisées en évacuant les gaz oxydants produits à l'anode uniquement par un balayage d'argon dans la cellule.

L'augmentation de la quantité d'électricité de 150 à 300 % a permis d'augmenter le taux de réduction de 71 % à seulement 83 % avec un faible rendement faradique (28 %). La densité de courant cathodique semble avoir une influence importante dans notre montage. En effet, à charge électrique équivalente, une électrolyse à 470 $mA.cm^{-2}$ a montré un taux de réduction de l'oxyde en métal 3 à 4 fois plus important qu'à 300 $mA.cm^{-2}$. L'augmentation de la densité de courant à la cathode induit une plus grande quantité de Ca(0) au voisinage de l'électrode, la plus forte activité de Ca(0) pourrait ainsi favoriser la réaction de réduction.

Concernant le mécanisme de réduction, il a été montré que la présence en forte quantité d'oxychlorure de cérium était probablement due à la réaction de médiamutation du cérium métal avec l'oxyde (cf. réaction (19)). Ceci implique que le cérium métal ne se forme de manière quantitative que lorsqu'une grande partie de l'oxyde de cérium a été consommée.

$$3CeO_2 + Ce + 2CaCl_2 \longrightarrow 4CeOCl + 2CaO \quad (19)$$

Sur la base des résultats obtenus lors d'électrolyses de 10 g d'oxyde de cérium, une discussion est présentée au chapitre 5 sur les potentialités de ce procédé pour la réduction de CeO_2 sur des quantités plus importantes. Des schémas de cellule électrochimique ont été proposés afin de réduire des centaines de grammes d'oxyde de cérium. Les montages sont proposés sur la base d'électrolyses dans $CaCl_2$ contenant 1 %mass CaO avec une anode en platine et une densité de courant cathodique de 300 $mA.cm^{-2}$. Il a été calculé qu'il est possible de transformer 400 g de CeO_2 en 330 g de cérium métallique en moins de 2 jours avec un rendement faradique de 50 %. L'ajout de Ca(0) en fin d'électrolyse pour obtenir une réduction complète de l'oxyde de cérium en métal est également discuté.

En perspective, il serait souhaitable de poursuivre les études sur l'influence de certains paramètres comme la densité de courant cathodique, la quantité de courant utilisée, la gestion du calcium métal qui induit une perte de courant (cycle Ca).

Ces travaux ont montré la difficulté de dissoudre l'oxyde de calcium produit à la cathode dans le montage utilisé pour réduire 10 g d'oxyde de cérium. Une étude sur les cinétiques de dissolution de CaO dans les montages prévus pour la réduction de centaines de grammes d'oxyde devrait être réalisée selon différents paramètres, tels que la surface de contact sel-oxyde de calcium, la quantité de CeO_2 à convertir, la température et l'agitation.

Un système d'extraction des gaz anodiques à l'anode doit être développé pour limiter la corrosion de la cellule et améliorer les rendements de réduction. En effet, on peut s'attendre à ce que la présence d'oxygène soit un frein à la réduction complète de l'oxyde de cérium en métal.

Une meilleure compréhension de l'influence de tous ces paramètres permettra de choisir un des montages proposés. Celui-ci devra être testé sur l'oxyde de cérium afin de vérifier la viabilité du procédé d'électro-réduction à plus grande échelle. La réduction d'oxydes d'actinides par cette méthode pourra alors être effectuée. L'oxyde de cérium étant plus stable que les oxydes d'actinides, il est attendu que la réduction de ces derniers présente de meilleurs rendements chimiques et électrochimiques que ceux du cérium.

Annexe : Préparation d’électrodes spécifiques pour l’étude électrochimique de la cérine

Des électrodes spécifiques pour l’étude du mécanisme de réduction de la cérine ont été mises au point. Ces électrodes sont de différentes sortes :

- Pastilles attachées à une amenée de courant métallique,
- Dépôt de cérine sur substrat métallique,
- Mise en contact de poudre sur une plaque métallique.

Les différentes méthodes de fabrication de ces électrodes sont exposées dans cette annexe.

I Préparation des pastilles d’oxyde de cérium par pressage et frittage

La fabrication de céramiques réfractaires peut se décomposer en deux étapes principales : le pressage et le frittage. Dans notre cas on doit procéder à une étape supplémentaire : l‘attrition. Cette étape permet de réduire la taille des grains de la poudre.

De nombreux paramètres doivent être contrôlés durant ces étapes : durée, pression appliquée, température de frittage, concentration en porogène, etc.

Certaines techniques propres à l’étude des céramiques seront introduites.

I.A Etapes de la fabrication d’une pastille

I.A.a L’attrition

Un attriteur permet de réduire la taille des particules. Il consiste à mettre en mouvement des billes en zircone qui « cassent » les agglomérats de particules. Plus la poudre est attritée longtemps, plus elle sera fine. Par contre, les billes vont s’user et une quantité plus importante de zircone sera retrouvée dans la poudre.

Cette étape est nécessaire car de nombreuses propriétés de la pastille vont fortement dépendre de la granulométrie, comme la porosité intrinsèque, la conductivité ou la tenue mécanique (cf. Figure 5-5).

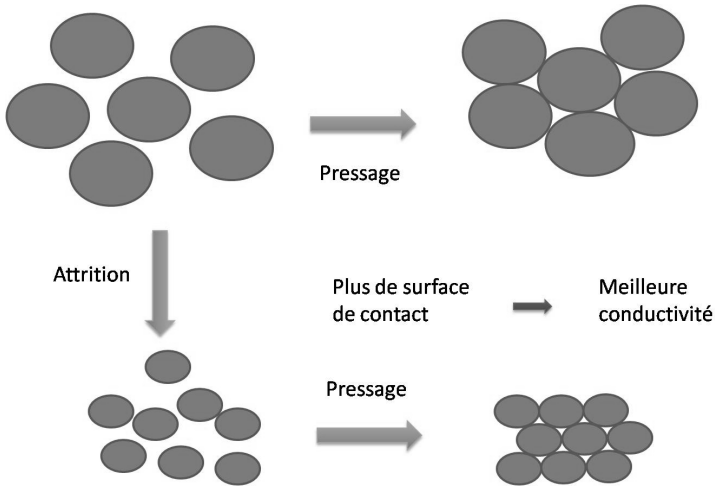

Figure 5-5 : Schéma micrométrique de l'arrangement des particules après pressage avec ou sans attrition.

La granulométrie a un effet important sur les caractéristiques de la pastille, entre autres sur le contrôle de la densité finale et sur la température de frittage à utiliser (cf. Figure 5-6).

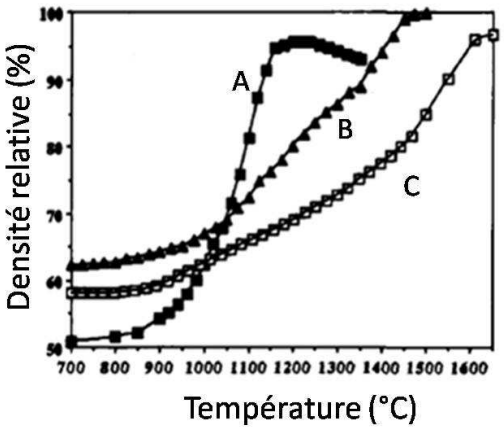

Figure 5-6 : Courbes de frittage (densité relative en fonction de la température) en fonction de la taille moyenne des particules d'oxyde de cérium: A) 14,2 nm ; B) 150 nm ; C) 500nm [1]

I.A.b Pressage

La poudre est, ensuite, insérée dans une presse. Celle-ci permet de mettre en forme la poudre. La presse peut être uniaxiale ou complétee par un pressage isostatique ultérieur. La presse uniaxiale (une dizaine de MPa) permet de mettre en forme la pastille et la presse isostatique, quant à elle, limite les défauts (fissures, défauts de joints de grains, etc.) pour

éviter que la pastille ne casse pendant le frittage. Le pressage isostatique, dont la pression d'utilisation est supérieure à la pression uniaxiale (centaines de MPa), permet d'obtenir une pastille plus homogène (cf. Figure 5-7).

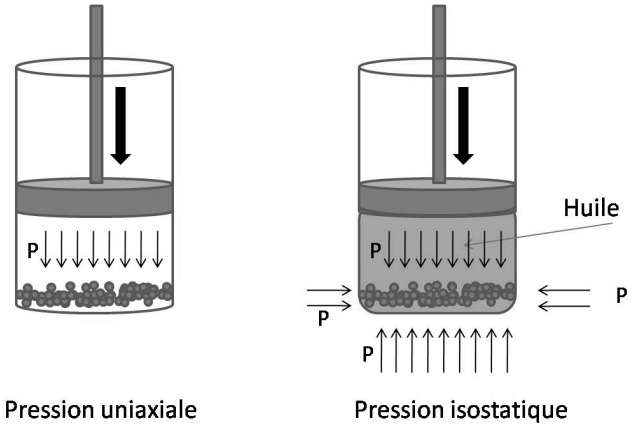

Figure 5-7 : Schéma de principe des pressages uniaxiaux et isostatiques.

I.A.c Ajout d'un porogène

La poudre est mélangée avec un porogène (généralement la cellulose de maïs) avant le pressage. Le porogène est choisi car il est volatil à basse température (T_{vap} (cellulose) = 230 °C). Il est donc éliminé lors du frittage. Lorsqu'il se volatilise, il libère l'espace qu'il occupait créant ainsi des pores (cf. Figure 5-8). La porosité dépend donc, en partie, de la proportion de porogène introduite avant le pressage.

Une attention particulière doit être apportée à l'étape de pressage lors de l'utilisation d'un porogène. En effet, l'échantillon ne doit pas subir une pression trop forte pour ne pas « écraser » les particules de porogène. Ceci aurait pour effet d'obtenir des pores plus petits, éventuellement moins ouverts.

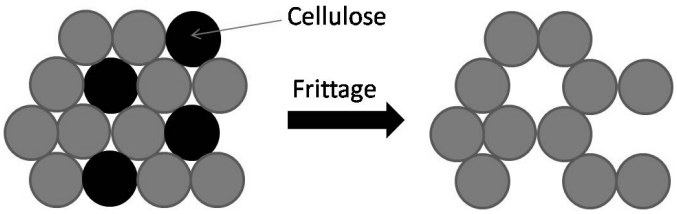

Figure 5-8 : Schéma du comportement d'une pastille contenant de la cellulose durant le frittage.

I.A.d Le frittage

Le frittage consiste à chauffer la pastille en-dessous du point de fusion de l'élément (ici de CeO_2). Sous l'effet de la chaleur, l'enthalpie libre globale a tendance à se réduire, ce qui se traduit par une « soudure » des grains entre eux. On augmente ainsi la cohésion de la pastille. Le frittage s'accompagne d'une diminution de volume (d'environ 20 %) ainsi qu'une diminution de la porosité pour des températures de plus en plus élevées (jusqu'à disparition totale parfois, cf. Figure 5-6).

Le frittage est effectué, généralement, à une température comprise entre 1000 et 1500 °C pour les oxydes réfractaires. La température ne doit pas s'élever trop vite afin d'éviter les chocs thermiques (selon les défauts engendrés par la presse). En effet, il faut éliminer les produits organiques (éthanol résiduel, porogène). La rampe de montée en température est donc généralement inférieure à 10°C/min.

Dans le cas de l'oxyde de cérium, l'étape de frittage peut avoir un intérêt supplémentaire car au delà de 1200-1300 °C, Ce(IV) peut être réduit en Ce(III) créant ainsi des lacunes d'oxygène [1]. Une pastille non stœchiométrique, plus conductrice peut alors être créée.

I.B Protocole expérimental de fabrication et caractéristiques des pastilles de CeO_2

L'attrition est réalisée dans une suspension de 100 g d'oxyde de cérium dans 75 g d'éthanol contenant des billes de zircone de 2 mm de diamètre. Les pales d'agitation tournent pendant 3 heures à 1200 tours/min. La suspension de CeO_2 est ensuite tamisée pour séparer les billes, lavée à l'éthanol puis mise à l'étuve à 85 °C pendant 12 h. La taille moyenne des particules avant attrition était de 1 µm alors qu'elle est de 10 à 100 nm après.

Les pastilles présentent trois concentrations différentes en cellulose de type 50 (diamètre moyen des particules 33 µm). Ces concentrations sont exprimées en % volumique de cellulose (et en %massique) : 0 %, 25 % (6,8 %mass.), 50 % (18 %mass.). La cellulose est mélangée avec la poudre d'oxyde de cérium en suspension dans l'éthanol. La suspension est alors mise à l'étuve à 60 °C pendant 12 h. La température de l'étuve est plus faible pour éviter le gonflement de la cellulose.

Les pastilles sont fabriquées à partir du mélange oxyde de cérium/porogène correspondant, pressé uniaxialement. La pastille, une fois mise en forme, est introduite dans la

presse isostatique à 2500 bars pour les pastilles sans porogène et 700 bars pour les pastilles avec porogène. Les échantillons contenant de la cellulose sont pressés à pression plus faible pour éviter d'écraser la cellulose, qui se redilaterait à la sortie de la presse et créerait des fissures (micropores fragilisant la pastille). Une fois les pastilles mises en forme, il ne reste plus qu'à les fritter. Il est à noter que les dimensions des échantillons contenant de la cellulose changent après leur sortie de presse (cf. Tableau V).

	Après pressage uniaxial	Après pressage isostatique	Au repos depuis 1 h
Longueur (mm)	11,38	10,12	10,14
Diamètre (mm)	10,20	9,85	9,85

Tableau V : Variation des dimensions des pastilles à la suite des différents pressages

La taille des particules avant et après l'attrition est mesurée par granulométrie laser (cf. Tableau VI). La taille moyenne des pores ouverts et la densité de la pastille sont mesurées à l'aide de la porosimétrie au mercure pour les échantillons CeO-25 et CeO-50. Pour les échantillons CeO-0, le taux de porosité ouverte est uniquement estimé par calcul (cf. équation {17}). Le Tableau VII présente les caractéristiques de pressage et de frittage des pastilles tandis que le Tableau VIII résume les propriétés des pastilles après les opérations de pressage et de frittage. La porosité ouverte des pastilles est mesurée à l'aide de la porosimétrie au mercure.

$$Tx = 1 - \frac{m_{pastille}}{\rho V_{pastille}} \qquad \{17\}$$

Avec Tx : taux de porosité ouverte

$m_{pastille}$: masse de la pastille (en g)

$V_{pastille}$: volume de la pastille

P : densité théorique de CeO_2

Références des échantillons	CeO-0-nfri	CeO-0-fri	CeO-25	CeO-50
Taille moyenne des particules avant attrition (µm)	< 1			
Taille moyenne des particules après attrition (nm)	10 à 100			
Masse moyenne de cellulose (type 50) par pastille(g)	0	0	0,2	0,4
Masse moyenne de CeO_2 par pastille (g)	3,5	3,5	2,8	1,85
Proportion de porogène (V cellulose/V CeO_2)			24,6%	49,7%
Masse moyenne de mélange par pastille (g)	3,5	3,5	3	2,25
Dimensions moyennes des pastilles avant frittage (ø/longueur) (mm)	9 /10			

Tableau VI : Paramètres expérimentaux de fabrication des pastilles de cérine

Références des échantillons	CeO-0-nfri	CeO-0-fri	CeO-25	CeO-50
Durée d'attrition (h)	3			
Pression de pressage unixial (kg/cm²)	500		200	
Pression de pressage isostatique (bars)	2500		700	
Palier de frittage (°C / h)		1400 / 2		
Palier d'élimination de la cellulose (°C)			250	
Rampe de frittage (°C/h)		250		

Tableau VII : Paramètres de pressage et de frittage utilisés pour fabriquer les pastilles de cérine

Références des échantillons	CeO-0-nfri	CeO-0-fri	CeO-25	CeO-50
Masse moyenne des pastilles après frittage (g)	3,5	3,44	2,71	1,78
Dimensions de la pastille après frittage (ø/épaisseur) (mm)	9 / 10	9 / 8	9 / 8	8 / 8
Diamètre moyen des pores ouverts (µm)			3,71	5,40
Densité (g/cm^3)			5,428	4,127
Taux de porosité ouverte (%)			23,9%	42,1%
Taux de porosité ouverte estimé (%)	37%	2%	23%	43%

Tableau VIII : Caractéristiques des pastilles après frittage

II Préparation des dépôts de cérine par CVD et voie sol-gel

Une autre voie consiste à déposer un précurseur de la cérine sur un substrat métallique et ensuite à l'oxyder. Deux méthodes ont été retenues et sont présentées dans ce paragraphe.

II.A Utilisation de la CVD (Chemical Vapor Deposition)

Le schéma de l'appareillage utilisé pour effectuer ces dépôts est présenté dans la Figure 5-9. Ils ont été préparés par S. Donet (CEA/GRE/LITEN/DTNM/LTS) selon une technique élaborée dans ce laboratoire [2]. Une solution d'un précurseur de la cérine est injectée dans une enceinte à haute température. Le précurseur s'oxyde en cérine dans le réacteur une fois déposé sur le substrat.

Les fils de tungstène et molybdène ont été nettoyés à l'acide sulfurique dilué 0,5 M. Les dépôts de CeO_2 sont réalisés à partir d'une solution de $Ce(thd^1)_3$ diluée dans du THF à 0,02 M introduite via un injecteur de type essence dans l'enceinte (ouverture de l'oblitérateur pendant 4 ms à une fréquence de 2 Hz). La pression de travail était de 5 Torr. La montée en température est faite sous vide à 5°C.min^{-1} tandis que la descente en température de 735°C à 200°C est faite à 8°C.min^{-1}. Les températures sont de 208°C pour l'évaporateur et 735°C pour les fils de Mo et W. Les échantillons sont retirés de l'enceinte une fois à température ambiante. Les durées de dépôts effectués sont 5, 30 et 50 min.

[1] thd = 2,2,6,6 tétraméthyl-3,5 heptanedionate

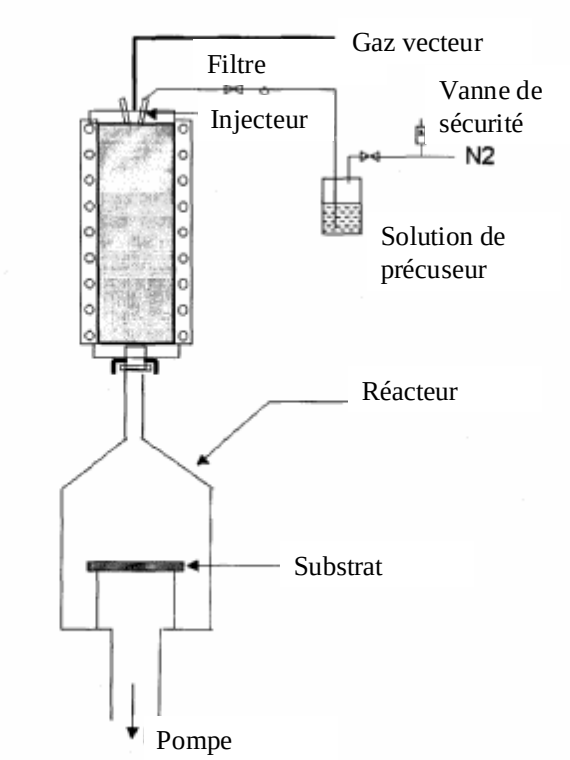

Figure 5-9 : Schéma du système de dépôt par CVD utilisé pour les échantillons de cérine

II.B Réalisation par dip-coating

Les dépôts ont été réalisés par voie sol-gel (ou dip-coating) qui consiste à immerger un substrat (ici des fils de tungstène) dans une solution de précurseur. Ce fil est ensuite chauffé de façon à oxyder le précurseur et le transformer en cérine. Ces dépôts ont été réalisés par P. Boy (CEA/LR/DMAT/SCMF/LSGS) selon le mode opératoire suivant. Deux sols différents sont préparés : le sol colloïdal servant de liant et le sol composite permettant le dépôt de la cérine.

Le sol colloïdal est préparé selon le protocole suivant :

- Préparation d'une solution aqueuse de chlorures de cérium par dissolution de $CeCl_3$, $7H_2O$ dans un volume adéquat d'eau distillée,
- Ajout rapide de NH_3 à 28% en quantité stœchiométrique par rapport au chlorure de cérium donnant lieu à une précipitation immédiate,
- Lavage du précipité par des étapes successives de centrifugation/dispersion dans l'eau distillée (3500 trs/min pendant 10 min),

- Ajout d'acide acétique dans un rapport molaire 5:1 (acide acétique:cérium),
- Dispersion du précipité humide dans le volume nécessaire de façon à obtenir une concentration en cérium de 0,4 M,
- Passage de la solution aux ultrasons (6h, 2s/2s, 35%) pour casser les éventuels agrégats,
- Agitation durant une nuit.

Le sol composite est préparé de la façon suivante :

- Lavage d'une partie du sol colloïdal à l'eau distillée,
- Séchage à l'étuve (80 °C),
- Calcination à 900 °C pendant 6 h afin d'améliorer la cristallinité des particules et de les faire croître,
- Mélange avec une partie du sol colloïdal (le sol colloïdal représente environ 65 % du mélange) et de l'éthylène glycol (environ 20 % du mélange, sert à augmenter la viscosité du sol composite et à disperser correctement la poudre de cérine en suspension).

Une fois ces deux sols préparés, les dépôts sur les fils métalliques permettant ainsi la fabrication de l'électrode sont réalisés par trempage-retrait selon le protocole suivant :

- Dépôt d'une couche de sol composite (2 min de trempage, 2 min de séchage, vitesse du treuille de plongée de 10 cm/min),
- Traitement thermique à 500 °C sous air pendant 4 h,
- Dépôt d'une couche de sol colloïdal dans les mêmes conditions,
- Traitement thermique à 500 °C sous air pendant 4 h.

II.C Analyse des dépôts de cérine

Ce paragraphe présente les analyses effectuées sur les fils sur lesquels des dépôts par CVD et sol-gel ont été réalisés d'après les conditions décrites précédemment. Le diamètre des fils n'est que de 1 mm maximum ce qui empêche l'analyse par DRX. Seuls des XPS et des pointés EDS ont été effectués.

II.C.a Dépôts réalisés par CVD

Des fils de Mo et W ont subi le traitement utilisé pour former des dépôts de CeO_2 mais sans injecter le précurseur de la cérine. L'analyse par pointé EDS montre que ces fils sont oxydés.

Lorsque des dépôts par CVD sont réalisés sur ces fils, le substrat est toujours visible par XPS. Ceci signifie que le dépôt a bien eu lieu sous forme d'ilots plutôt que de couche couvrante. Du carbone est aussi retrouvé par XPS. La présence de C est due à l'adsorption de CO_2 et de CO sur la surface. Le cérium est observé par XPS, ce qui indique clairement que le dépôt est adhérent au fil métallique (Mo et W). Sa concentration observée en surface du fil n'est que de 2 %mass malgré la durée importante de dépôt (50 min). Aucun autre élément en dehors du substrat, du cérium ou du carbone n'est observé. Ceci indique que le cérium est présent sous forme oxyde. L'analyse de l'environnement chimique du cérium par XPS montre qu'il est présent au nombre d'oxydation IV sur tungstène mais seulement III sur molybdène. D'après les éléments observés par XPS et MEB-EDS, C, Ce, O, W(ou Mo), il est possible d'affirmer que le cérium est présent sous la forme CeO_2 sur tungstène et Ce_2O_3 sur molybdène.

II.C.b Dépôts réalisés par sol-gel

Le spectre XPS d'un fil de tungstène sur lequel a été déposé de l'oxyde de cérium par sol-gel, présente uniquement trois éléments : C, O et Ce. Il est intéressant de noter que le substrat n'apparaît pas. La profondeur d'information est de 2 à 4 nm sur cette analyse, ce qui indique que le dépôt masque complètement le substrat sur une épaisseur d'au moins 2 nm. L'analyse de l'environnement chimique du cérium par XPS indique qu'il est présent au nombre d'oxydation IV. Puisque seuls C, O et Ce sont observés, le cérium est présent sous la forme CeO_2.

Références de l'annexe

[1] Y.C. Zhou, M.N. Rahaman, Acta Material, 45 (1997) 3635.

[2] M. Manin, Croissance de films minces de MgO par CVD et injection liquide: élaboration et modélisation, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2005.

Réduction électrochimique d'oxyde de cérium en milieu de chlorures fondus

La production de métal à partir de son oxyde est basée sur une réduction en plusieurs étapes. Un procédé à une seule étape a été récemment proposé pour la formation de Ti métal par électrolyse en chlorures fondus. Dans le procédé FFC (Fray, Farthing and Chen), le titane métallique est produit à la cathode pendant que les ions oxyde sont oxydés à une anode en graphite en dioxyde de carbone. Dans le domaine du nucléaire, ce procédé est intéressant car le sel peut être ré-utilisé sans retraitement particulier.

Ce travail présente les études électrochimiques réalisées dans $CaCl_2$-KCl et $CaCl_2$ permettant de clarifier le mécanisme de réduction de CeO_2, utilisé comme simulant des actinides. Des électrolyses sur de faibles quantités de CeO_2 sont réalisées afin d'obtenir les conditions opératoires optimales. La réduction de plusieurs centaines de grammes de CeO_2 est aussi discutée.

Mots-clés : sels fondus, chlorure de calcium, cérium, électro-réduction, électrolyse

---

Electrochemical reduction of cerium oxide in molten calcium chloride-based salts

Reactive metals are currently produced from their oxide by multiple steps reduction techniques. A one step route from the oxide to the metal has been suggested for metallic titanium production by electrolysis in high temperature molten chloride salts. In the so-called FFC process, titanium oxide is electrochemically reduced at the cathode, generating O^{2-} ions, which are converted on a graphite anode into carbon oxide or dioxide. After this process, the spent salt can in principle be reused for several batches which is particularly attractive for a nuclear application in terms of waste minimization.

In this work, the electrochemical reduction process of cerium oxide (IV) is studied in $CaCl_2$ and $CaCl_2$-KCl melts to understand the oxide reduction mechanism. Cerium is used as a chemical analogue of actinides. Electrolysis on 10 grams of cerium oxide are made to find optimal conditions for the conversion of actinides oxides into metals. The scale-up to hundred grams of oxide is also discussed.

Keywords: molten salts, calcium chloride, cerium, electro-reduction, electrolysis