



HAL
open science

Comportement électrochimique des Terres Rares dans des liquides ioniques à température ambiante

D. Bengio, E. Mendes, P. Moisy, S Pellet-Rostaing

► **To cite this version:**

D. Bengio, E. Mendes, P. Moisy, S Pellet-Rostaing. Comportement électrochimique des Terres Rares dans des liquides ioniques à température ambiante. 18èmes Journées Scientifiques de Marcoule (JSM - 2018), Jun 2018, Bagnols Sur Cèze, France. cea-02338615

HAL Id: cea-02338615

<https://cea.hal.science/cea-02338615>

Submitted on 21 Feb 2020

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.

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES TERRES RARES DANS DES LIQUIDES IONIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE

Nom, Prénom : Bengio, David
Responsable CEA : Eric Mendes
Directeur universitaire : Philippe Moisy (DMRC)
et Stéphane Pellet-Rostaing (ICSM)
Laboratoire d'accueil : DMRC/SPDS/LDPS
Date de début de thèse : 26/10/2015

Contrat : CTBU
Organisme co-financier :
Université d'inscription : Montpellier II
Ecole doctorale : EDSCB
Master : ENSCP - UPMC

I. Introduction

Les liquides ioniques sont des sels composés d'un cation organique et d'un anion, dont la température de fusion est inférieure à 100°C. Ces solvants présentent des propriétés intéressantes pour le développement de nouveaux procédés de recyclage des métaux stratégiques. En particulier, ils ont une pression de vapeur saturante négligeable, une capacité à solubiliser à la fois des composés polaires et apolaires ainsi qu'une large fenêtre électrochimique [1]. Leur utilisation pour la mise en œuvre du recyclage par voie électrochimique semble donc tout à fait indiquée et ils constituent une alternative à l'utilisation de sels fondus à haute température qui sont des milieux corrosifs. Parmi les nombreuses combinaisons de cations et d'anions possibles, il a été choisi de travailler avec des liquides ioniques composés de cations ammonium et de l'anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (NTf_2^-) qui présentent des propriétés physico-chimiques optimales pour une utilisation en électrochimie.

II. Comportement des électrodes de Pt, Au et carbone vitreux dans $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$

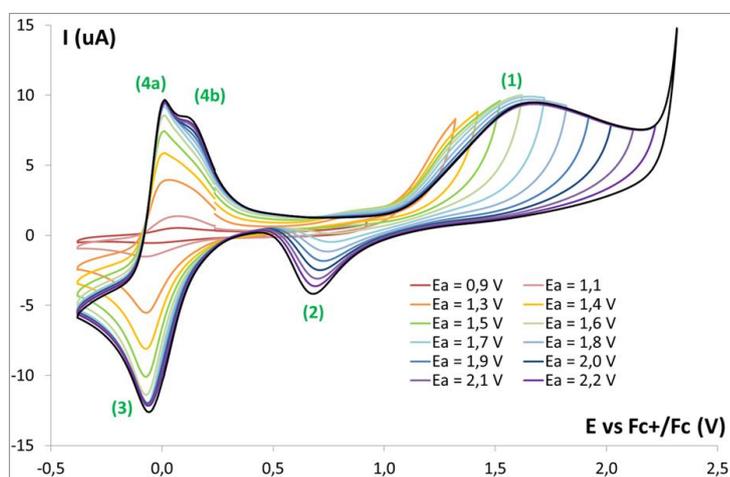


Figure 1 : Voltampérogramme enregistré dans $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ sur électrode de Pt activée ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$) en régime de diffusion naturelle à 40°C et 100 mV/s ($[\text{H}_2\text{O}] \# 20 \text{ ppm}$)

Dans un premier temps, trois matériaux d'électrodes classiques ont été utilisés : or, platine et carbone vitreux. Leur comportement électrochimique dans le liquide ionique seul a été étudié.

Le platine a particulièrement retenu notre attention. En effet, son comportement dans le liquide ionique

$[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ n'est pas aussi trivial qu'on pourrait l'attendre en restant dans les limites de la fenêtre électrochimique du solvant. Avant l'oxydation du solvant, qui a lieu à partir de 2,3 V, on voit apparaître des phénomènes surfaciques similaires à ceux couramment observés en solutions aqueuses de H_2SO_4 [2]. L'oxydation de l'électrode de platine en présence d'eau résiduelle et la réduction de l'oxyde de platine ainsi formé semblent générer une surface de platine activée sur laquelle l'adsorption et la réduction des protons et de l'eau résiduelle vont avoir lieu. Le rôle de la concentration en eau et celui de l'acidité sur ce phénomène ont été étudiés.

III. Etude du couple Eu(III)/Eu(II) dans [EMIm][NTf₂]

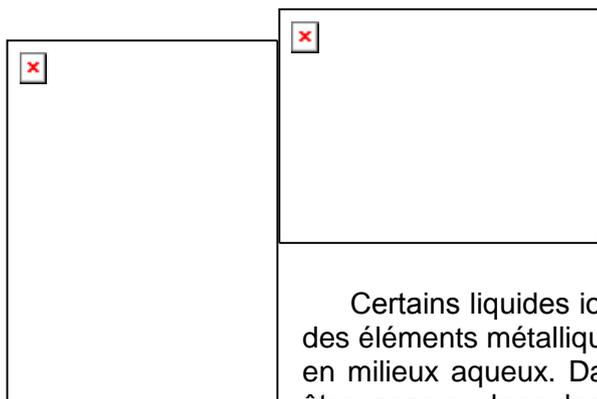


Figure 2 : Cellules spectro-électrochimique utilisées pour le suivi EXAFS sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL (à gauche) et le suivi UV-Vis (à droite)

Certains liquides ioniques permettent de stabiliser des degrés d'oxydation des éléments métalliques qui sont très instables voire pas du tout observables en milieux aqueux. Dans le cas des lanthanides, la stabilité d'Eu(II) semble être accrue dans les liquides ioniques composés de l'ion NTf₂⁻ [3]. La présence d'eau dans le liquide ionique semble néanmoins affecter cette stabilité. Afin d'expliquer cet effet, une étude de la structure des complexes d'Eu(II) et Eu(III) dans ces liquides ioniques est menée. Nous avons pu suivre *in situ* l'électrolyse d'Eu(III) en Eu(II) par spectrophotométrie UV-Vis. Par ailleurs, plusieurs expériences de suivi par spectroscopie d'absorption des rayons X ont été réalisées sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL. Pour ce faire, nous avons adapté le design d'une cellule co-développée par les équipes de la ligne MARS et du CEA [4]. Ces expériences montrent un effet non négligeable du faisceau de rayons X sur la stabilité de l'Eu(II) formé. Malgré cet effet on parvient tout de même à atteindre une proportion de près de 85% d'Eu(II) dans la cellule spectro-électrochimique. Une méthode a ensuite été développée pour déconvoluer et traiter séparément les spectres de Eu(III) et Eu(II). Les premières interprétations semblent indiquer un changement du nombre de coordination lors de la réduction ainsi qu'une variation du nombre d'hydratation.

Afin de confirmer ces résultats, des expériences de spectroscopie de luminescence résolue en temps sont prévues qui devraient permettre de déterminer plus précisément le nombre d'hydratation en première sphère de coordination de ces complexes.

IV. Références

- [1] G. Moutiers et I. Billard, *Tech. Ing.*, no AF6712, 2005.
- [2] B.E. Conway, Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process, *Progress in Surface Science*, Vol. 49, No. 4, pp. 131-452, 1995
- [3] I. Billard *et al.*, Stability of Divalent Europium in an Ionic Liquid: Spectroscopic Investigations in 1-Methyl-3-butylimidazolium Hexafluorophosphate, *Inorg. Chem.*, Vol. 42, No 5, pp. 1726-1733, 2003.
- [4] Lorens I, *et al.*, X-ray absorption spectroscopy investigations on radioactive matter using MARS beamline at SOLEIL synchrotron, *Radiochim Acta*, 2014