

ELECTRODEPOT DE LANTHANE DANS DES LIQUIDES IONIQUES HYDROPHOBES : MECANISMES ET CROISSANCE DES DEPOTS.

Servando López-León, Céline Cannes, Veronika A. Zinovyeva, Claire Le Naour, Charles-Olivier Bacri, Jacques de Sanoit, Céline Gesset, Dominique Chambellan

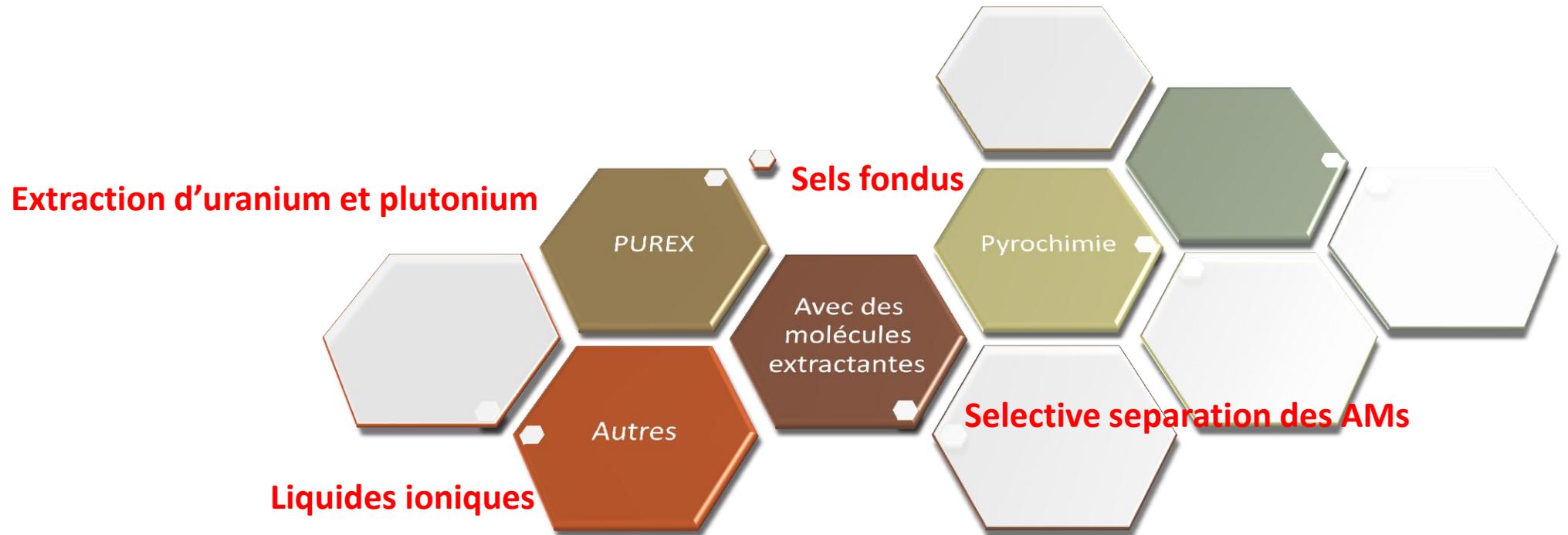


ELECTRODEPÔT DE LANTHANE DANS DES LIQUIDES IONIQUES HYDROPHOBES: MECANISME ET CROISSANCE DES DEPÔTS

- Procédés actuels de traitement des combustibles usés
- Les liquides ioniques (LIs)
- Partie expérimentale
- RESULTATS
 - Analyse par voltammétrie cyclique
 - Etudes chronoampérométriques: Nucléation et croissance des cristaux
 - Prédiction par le modèle Sharifker – Hills
 - Vérification par analyse AFM
 - Vérification par analyse SEM-EDS
 - Vérification par calcination
- Conclusions

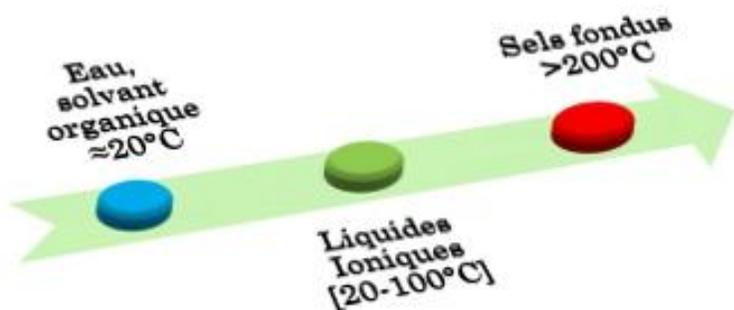
Procédés actuels de traitement des combustibles usés

- Pour un retraitement innovant
- Pour la préparation des cibles avec/sans oxygène



Les liquides ioniques (LIs)

- Les LIs présentent une grande stabilité chimique, thermique, radiolytique et électrochimique, une faible pression de vapeur et la capacité de dissoudre une large gamme de composés organiques et inorganiques



*extraction des matières valorisables

1																		18	
H	2																		He
Li	Be																		Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12								Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Ac																	

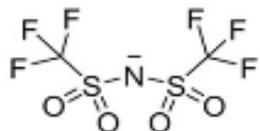
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

	As Metal
	As Alloy
	As Metal and Alloy

Partie expérimentale



liquide ionique



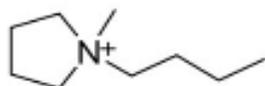
Anion

bis(trifluoromethylsulfonyl)imide **TFSI**



1-butyl-3-methylimidazolium

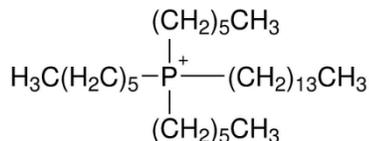
BMIM



1-butyl-1-methylpyrrolidinium

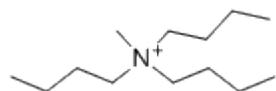
BMPyr

Cations



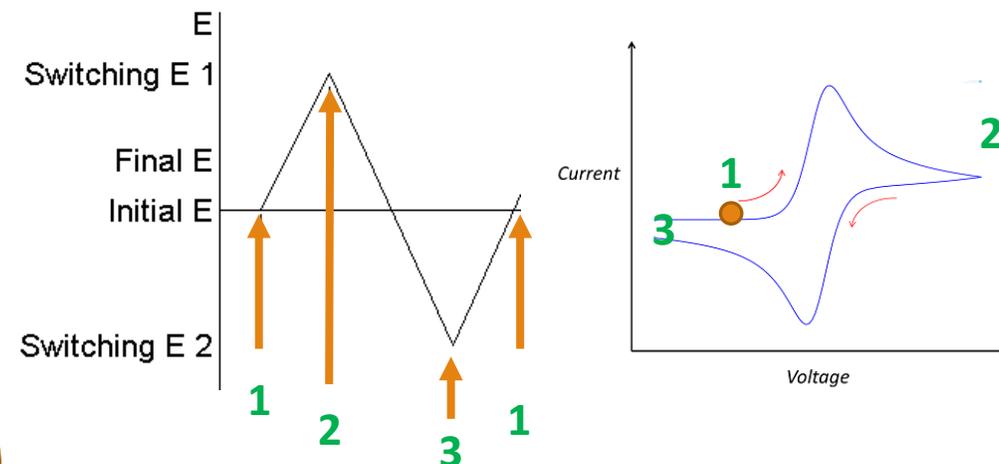
Trihexyl(tetradecyl)phosphonium

THTDPhos

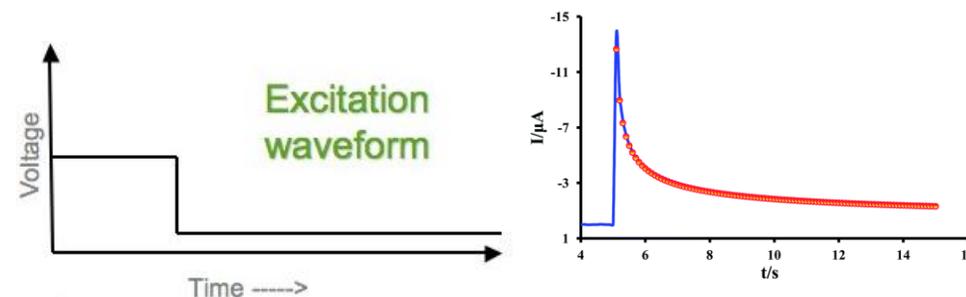


Tributylmethylammonium **TBMA**

voltammétrie cyclique



Chronoamperométries

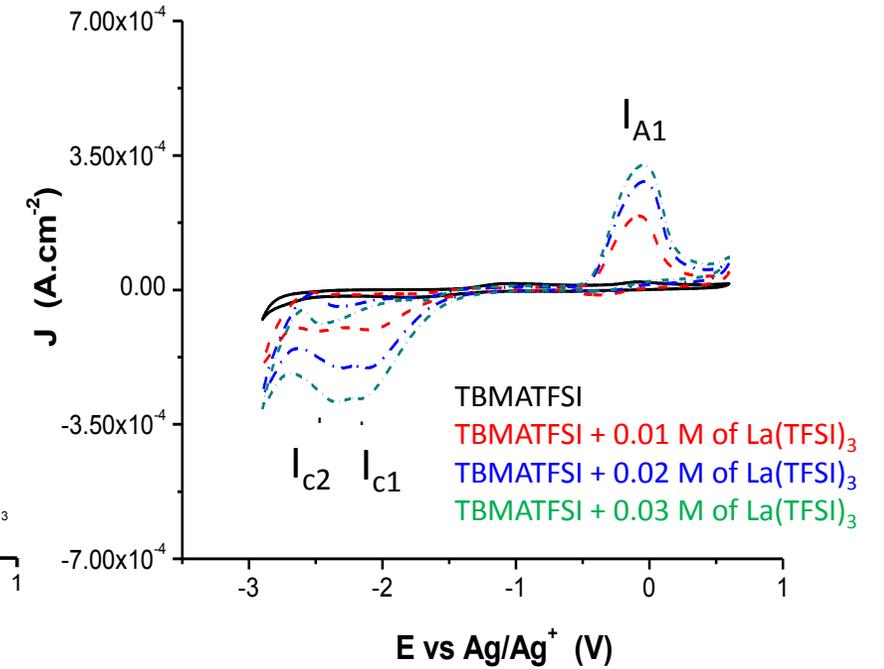
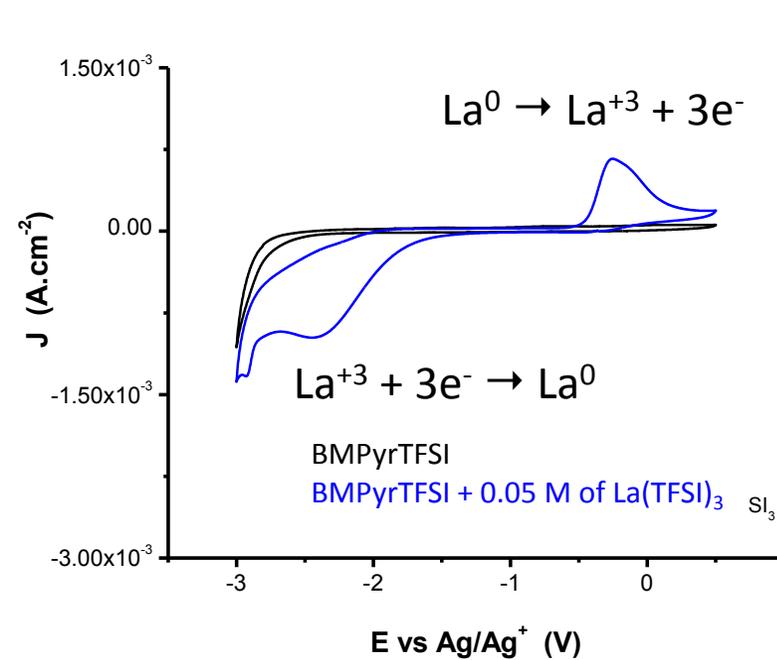
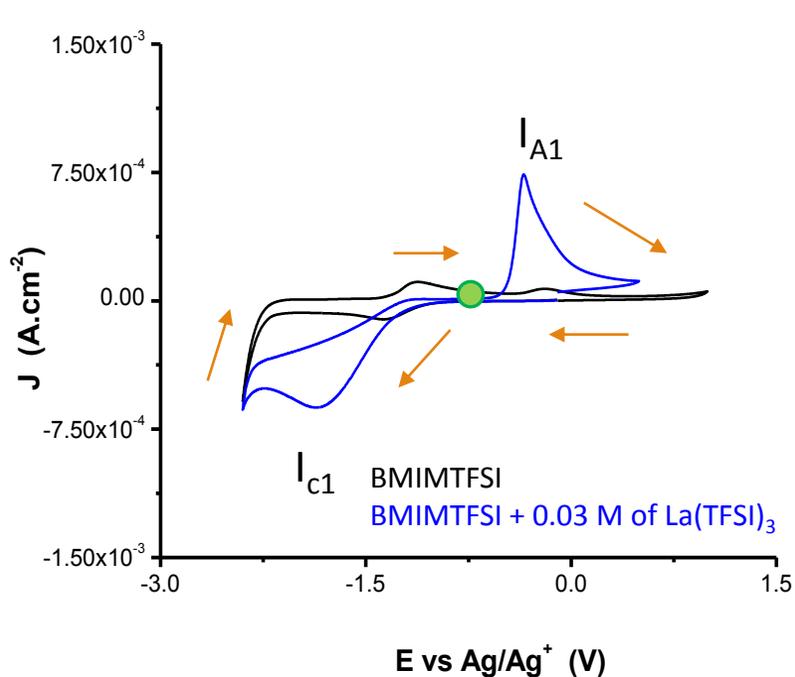


RESULTATS

Voltammétrie cyclique

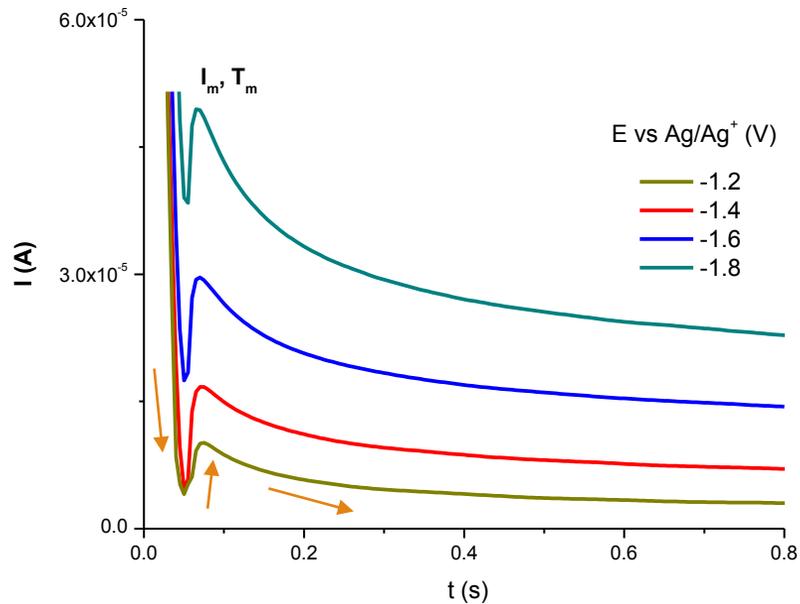
Le processus redox du La(3+) est observé dans 3
LIs sur l'électrode de Pt à 25°C :

- ✓ BMPyrTFSI ; BMIMTFSI ; TBMATFSI
- ✗ THTDPhosTFSI



	Red signal	Ox Signal
BMIMTFSI	-2.42	-0.20
BMPyrTFSI	-1.85	-0.35
TBMATFSI	-2.1, -2.4	-0.40

Etudes chronoampérométriques



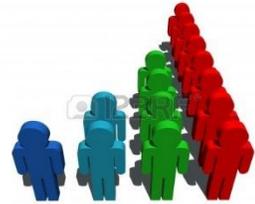
instantanée

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{\left(\frac{t}{t_m}\right)} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2$$



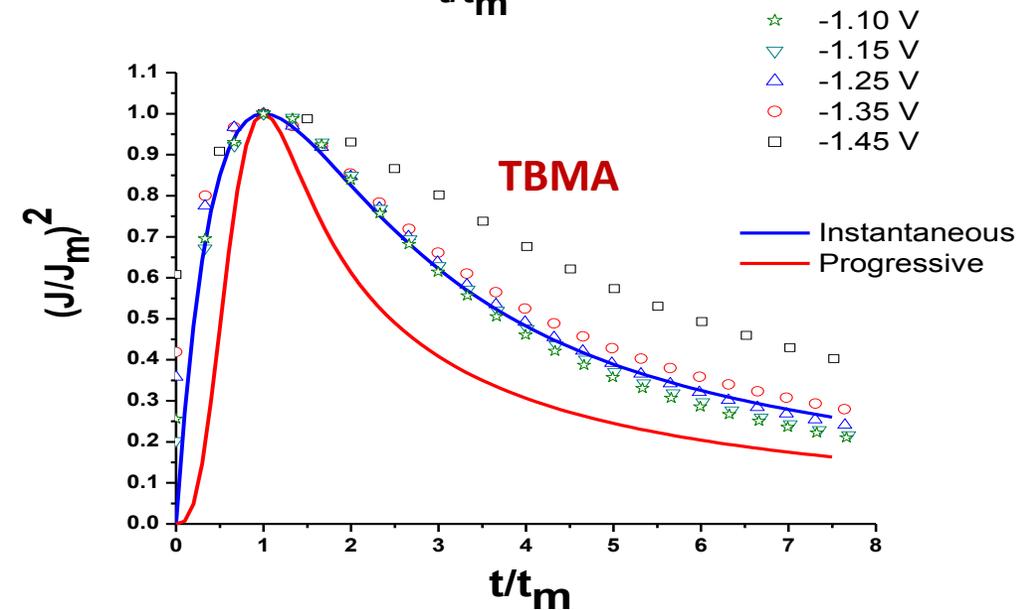
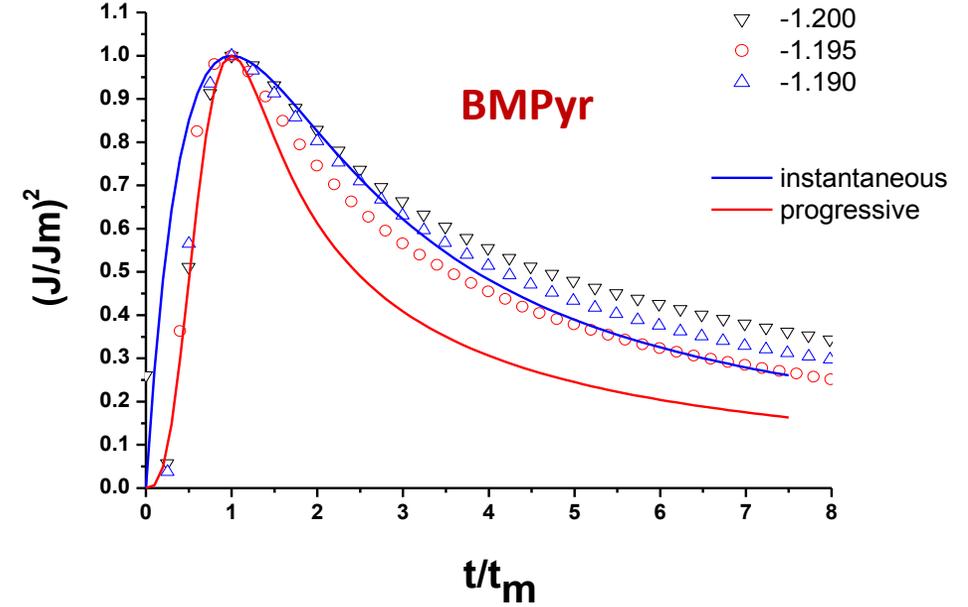
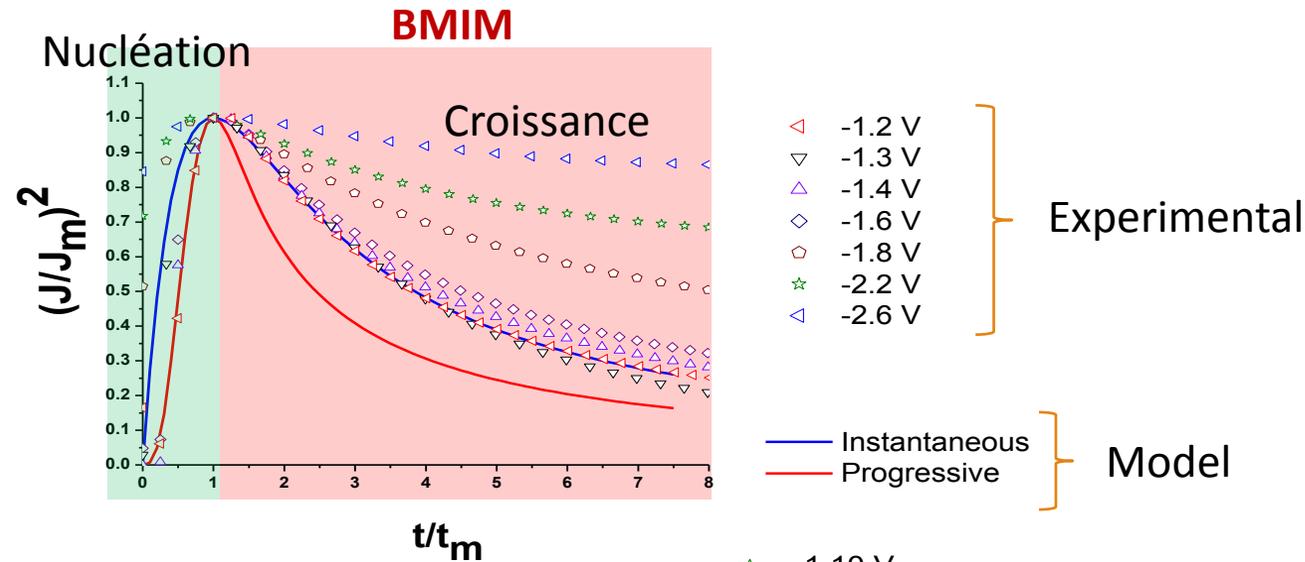
progressive

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{\left(\frac{t}{t_m}\right)} \left\{1 - \exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right]\right\}^2$$



Détermination des mécanismes de nucléation et de croissance des cristaux du La par le modèle Sharifker – Hill

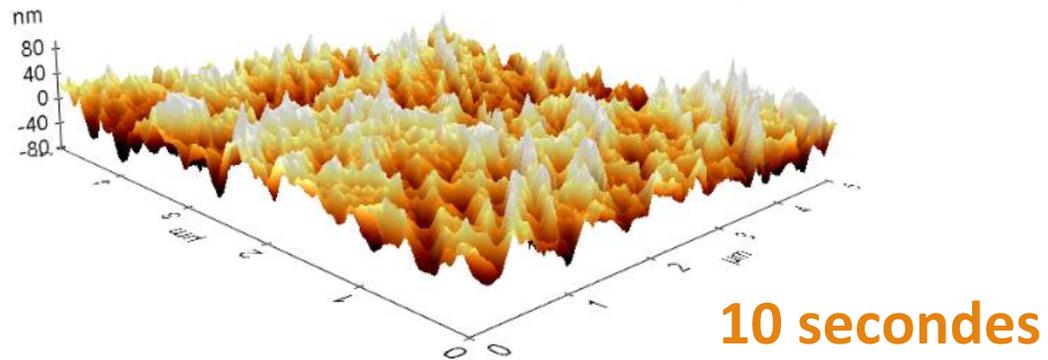
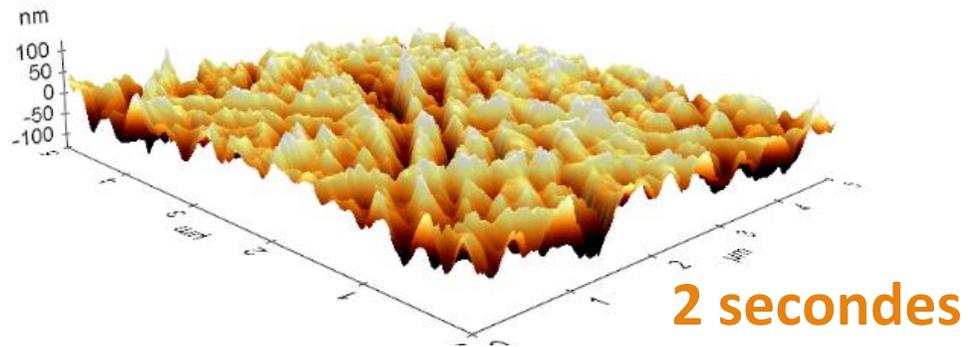
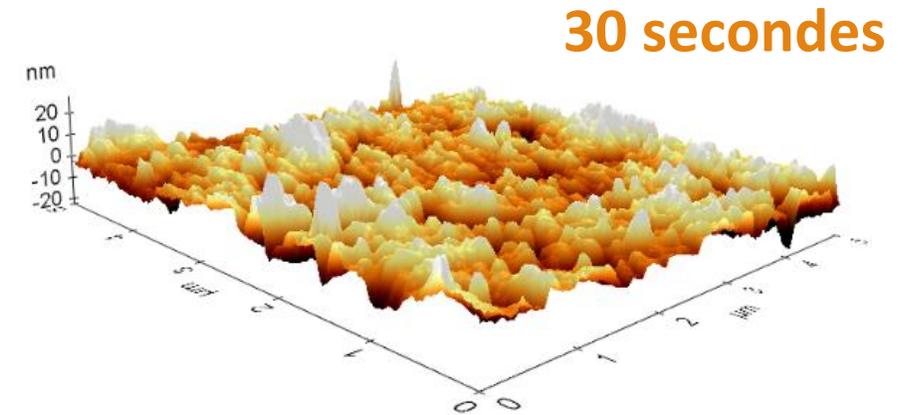
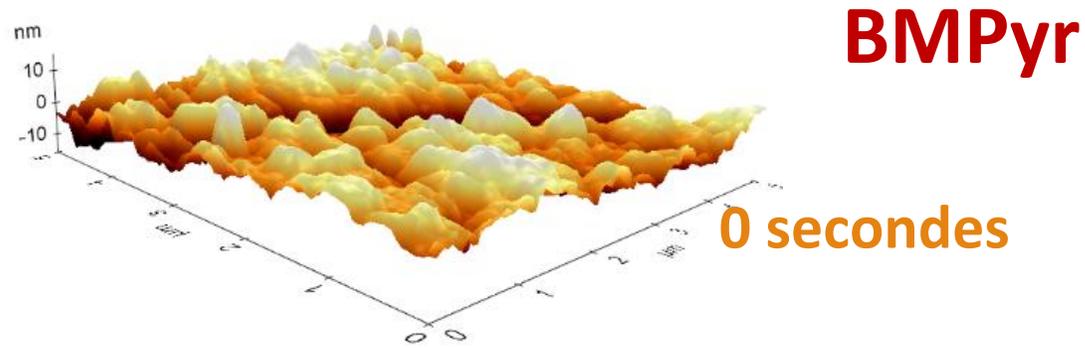
Nucléation et croissance des cristaux - Prédiction par le modèle Sharifker - Hills



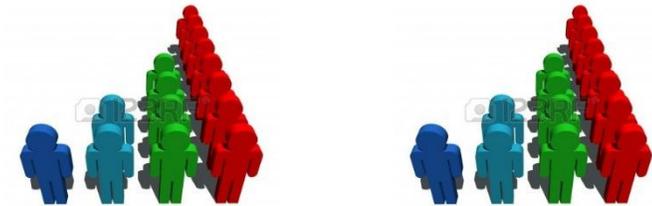
Sharifker – Hill model	
BMIM	Intermediate - Instantaneous
BMPyr	Progressive - Instantaneous
TBMA	Instantaneous - Instantaneous

La modélisation montre que tous les cas finissent avec un comportement instantané

Nucléation et croissance des cristaux – Analyse par AFM

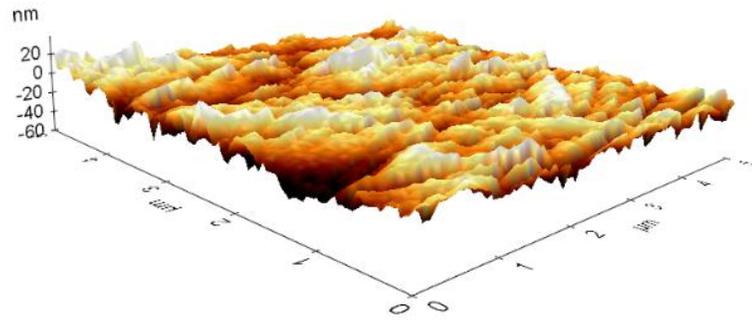


Progressive - Progressive

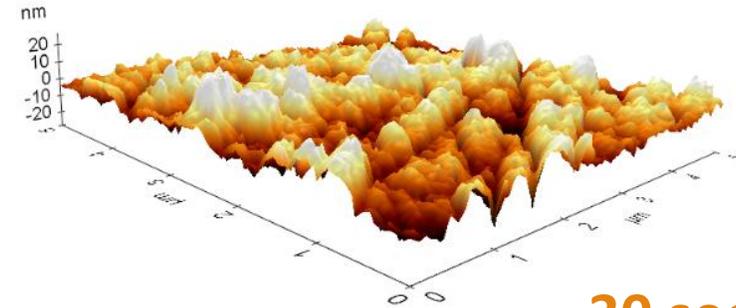


Nucléation et croissance des cristaux – Analyse par AFM

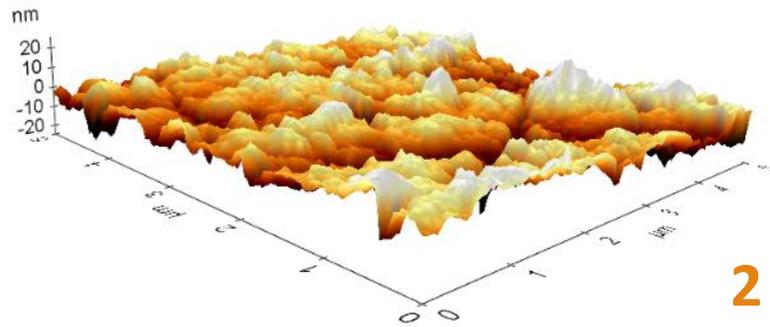
TBMA



1 seconde

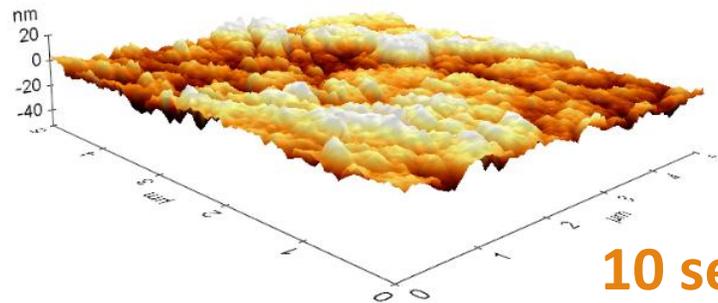


30 secondes



2 secondes

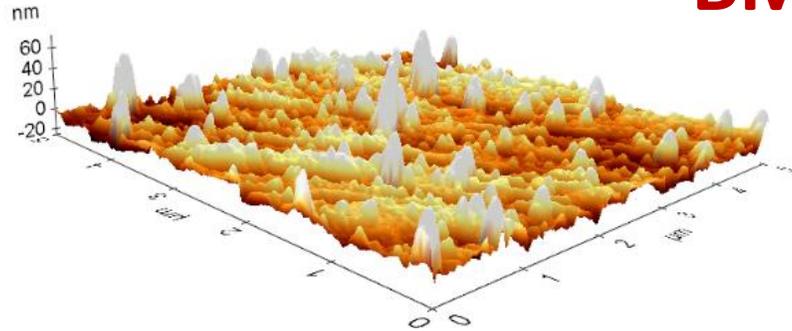
Instantaneous - Progressive



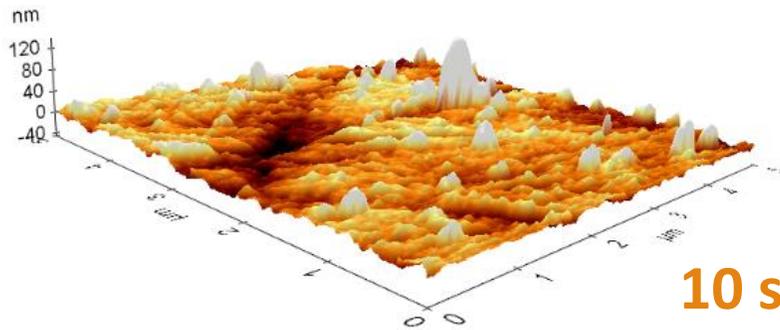
10 secondes

Nucléation et croissance des cristaux – Analyse par AFM

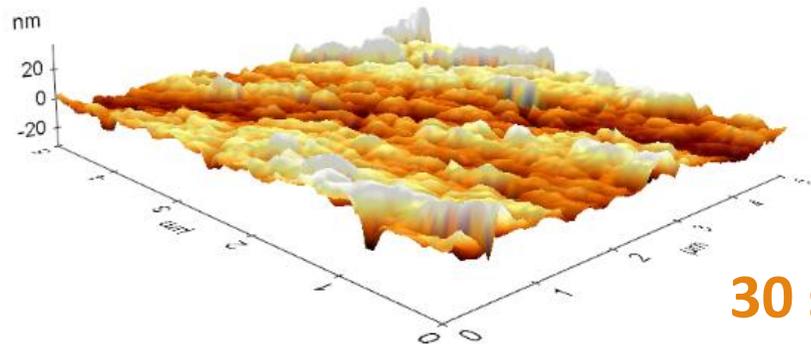
BMIM



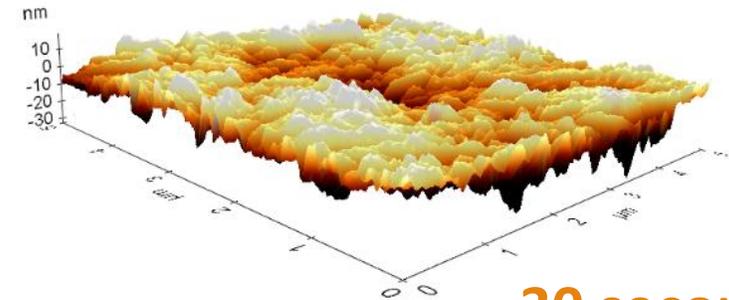
2 secondes



10 secondes



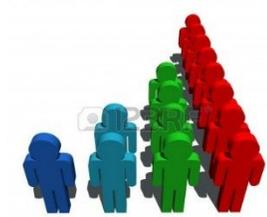
30 secondes



30 secondes

Intermediate

Progressive



Nucléation et croissance des cristaux – Instantanée ou Progressive?

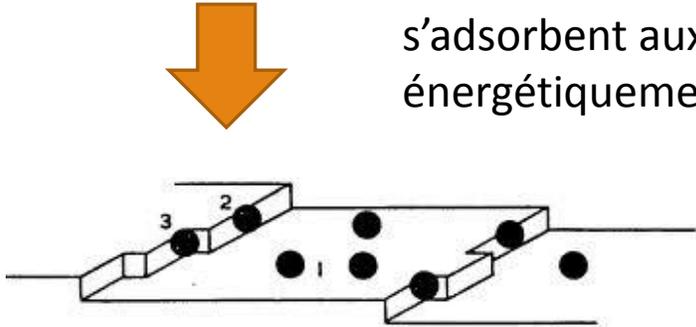
	Sharifker – Hill model	AFM images
BMIM	Intermediate - Instantaneous	Intermediate - Progressive
BMPyr	Progressive - Instantaneous	Progressive - Progressive
TBMA	Instantaneous - Instantaneous	Instantaneous - Progressive



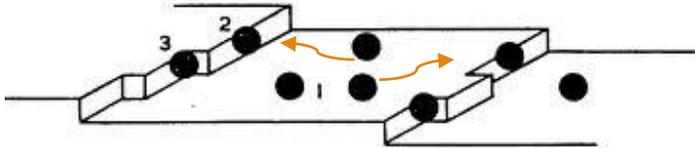
Mécanismes prédits par Sharifker - Hill non vérifiés par topographie

Nucléation et croissance des cristaux – Instantanée ou Progressive?

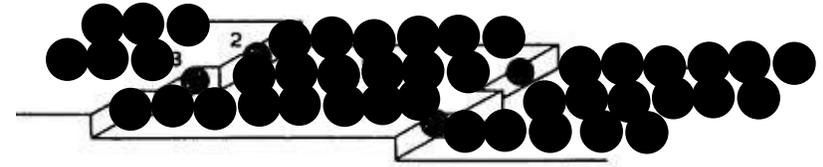
1.- Les cations métalliques s'adsorbent aux endroits énergétiquement favorables.



2.- Ils diffusent sur la surface du matériau

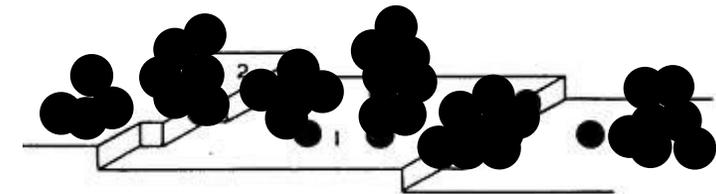


3.- Les cristaux croissent de manière homogène



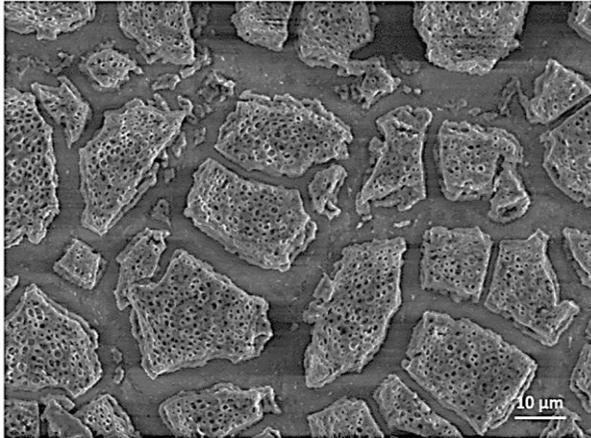
Mais..... Si la diffusion n'est pas possible?

3 "b" .- Les cristaux croissent de manière hétérogène

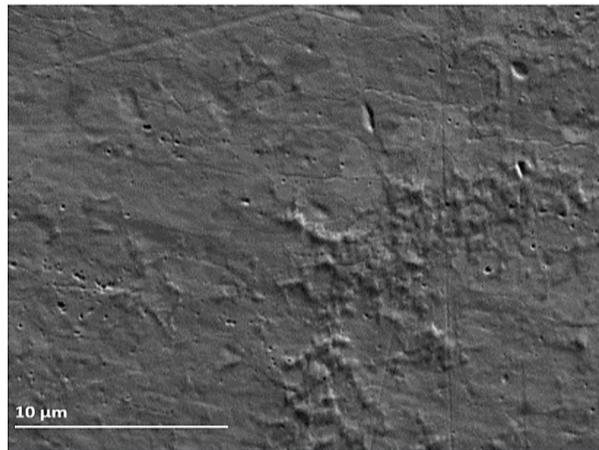


*Ryuta et al.

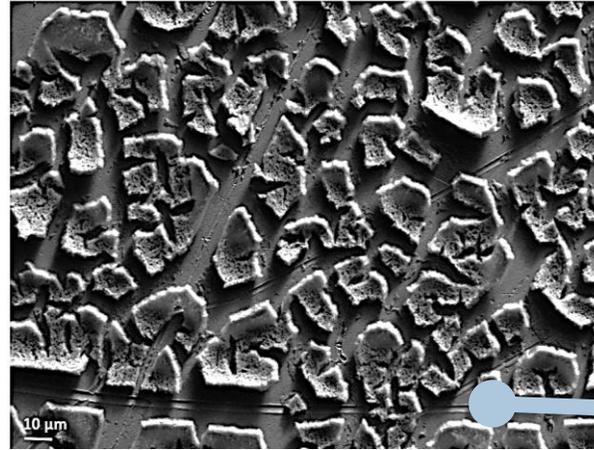
Nucléation et croissance des cristaux – Analyse par SEM-EDX



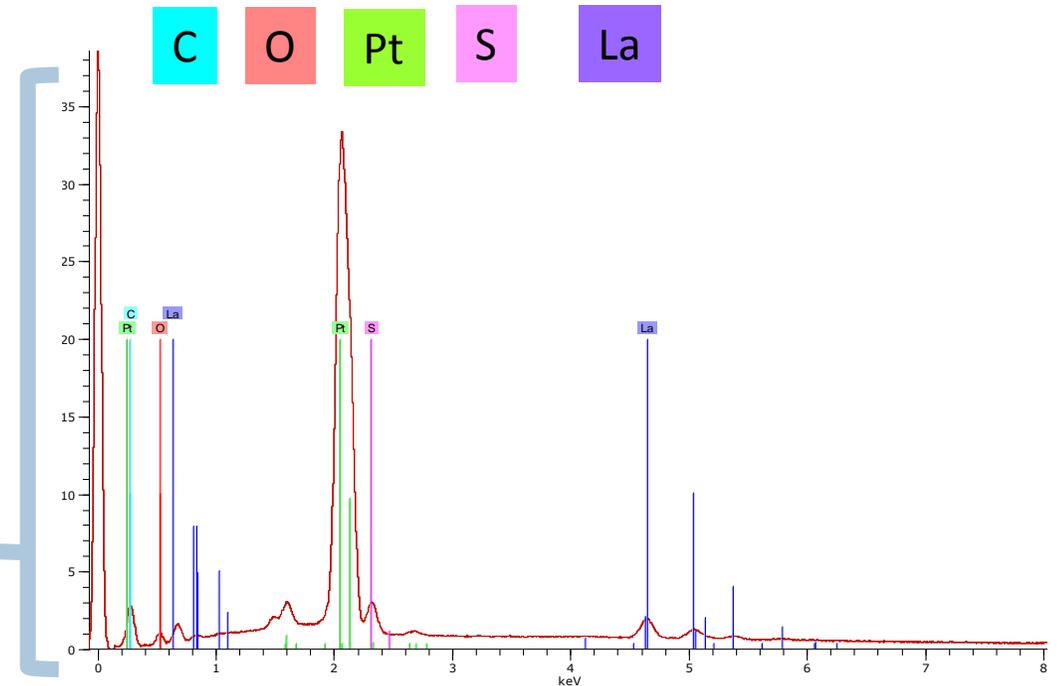
BMPyr



BMIM



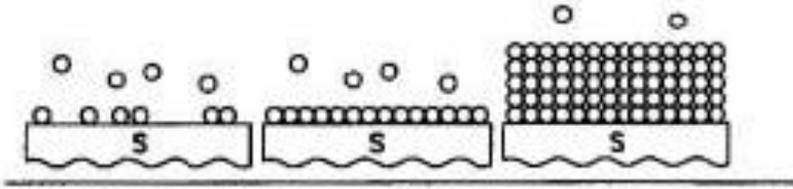
TBMA



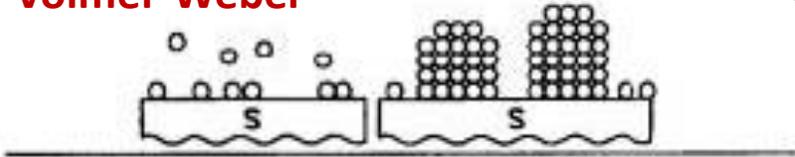
- Les particules de lanthane montrent une croissance dendritique pour de larges temps d'électrodépôt (3h)
- Présence de LI dans le dépôt

Nucléation et croissance des cristaux – Modèles de croissance pour les temps longs

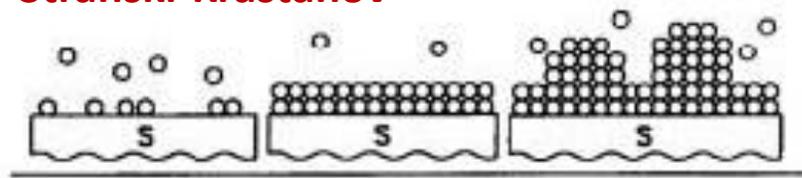
Frank – Van der Merwe



Volmer-Weber



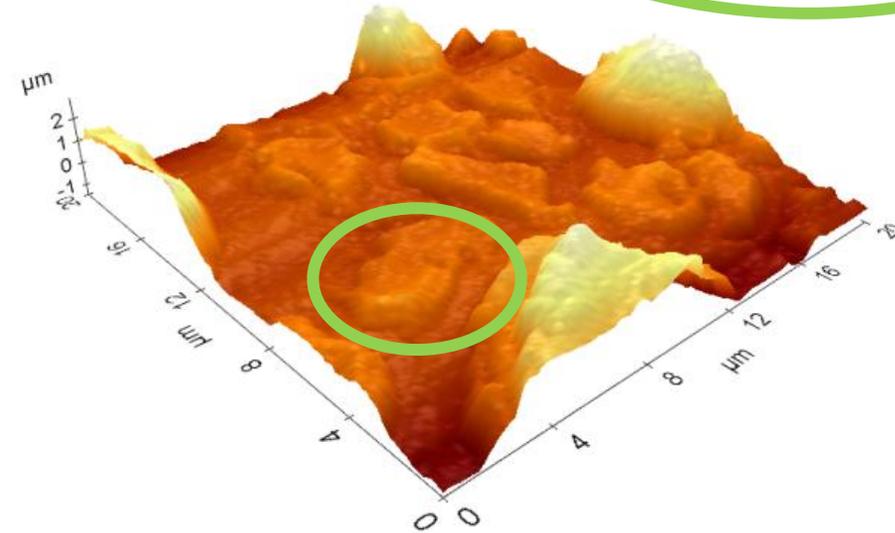
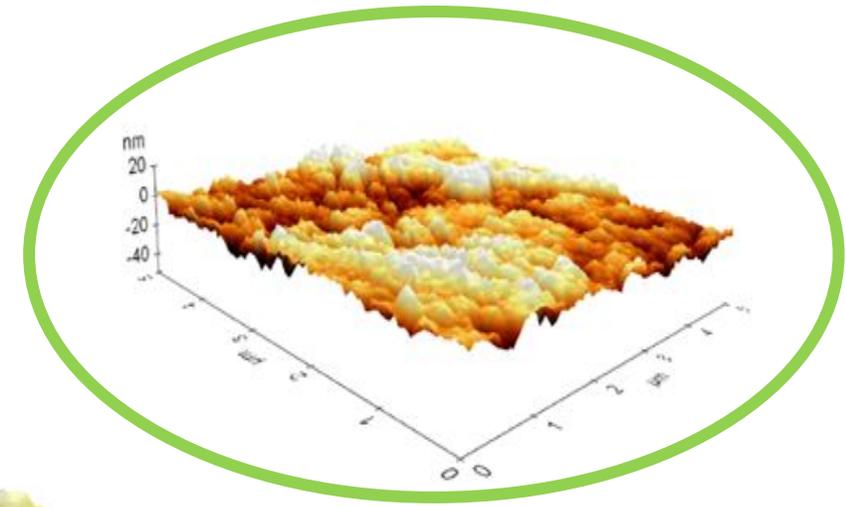
Stranski-Krastanov



- Couche - Couche

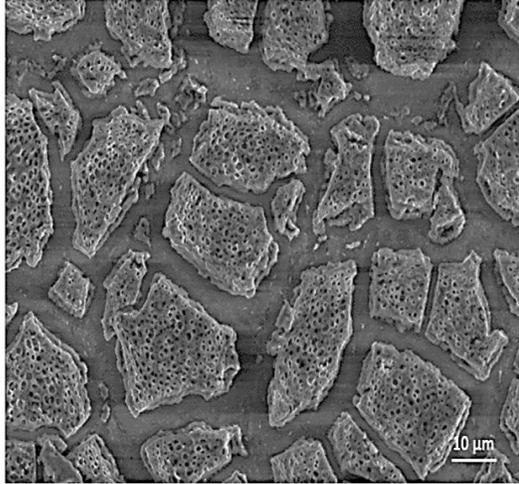
- Îlot

- Couche - Îlot



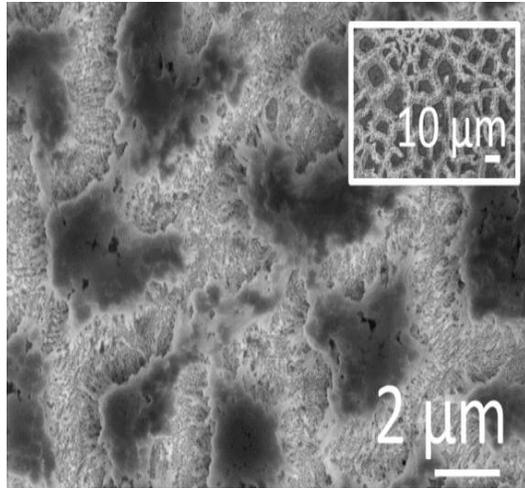
Les particules de La montrent une croissance couche – îlot pour des temps longs d'électrodépôt

Nucléation et croissance des cristaux – Vérification par calcination

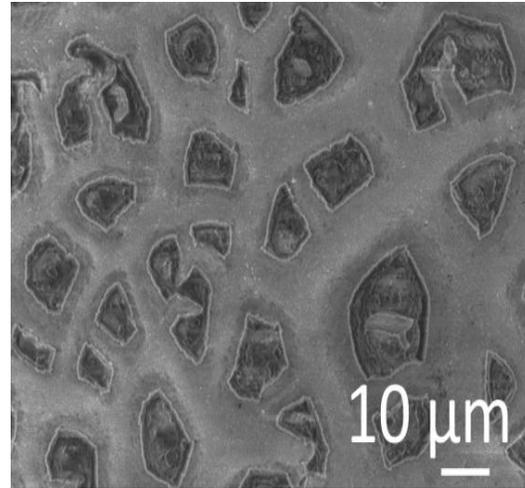


BMPyr

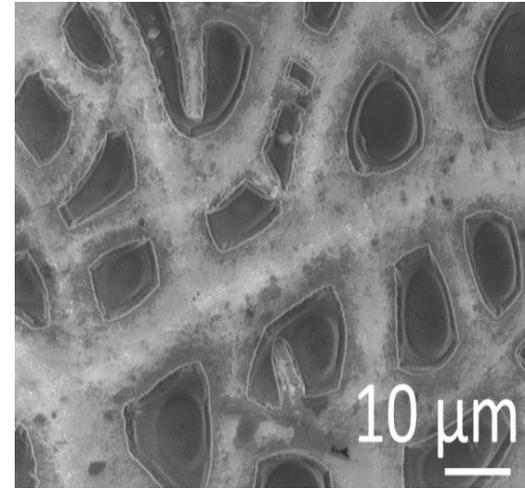
- Avec la calcination il est possible d'éliminer le liquide ionique des particules.
- Ces îlots sont des agglomérations de nanoparticules
- La calcination aide à la formation des cristaux à facettes
- À plus longs temps de calcination un le dépôt deviens uniform



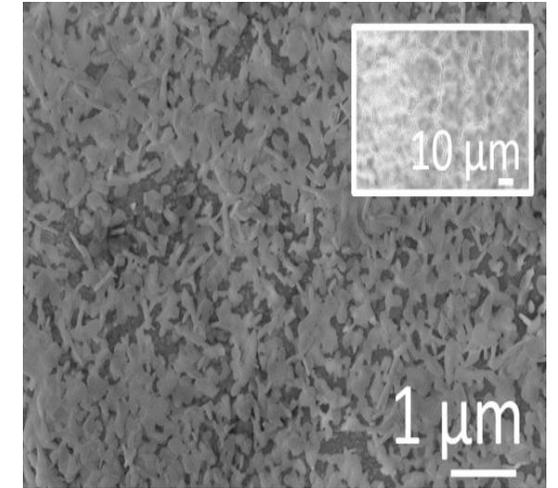
600 °C



700 °C



800 °C



900 °C

Conclusions

- Le processus Redox du La est observé dans les LIs
- Les mécanismes de nucléation/croissance ont été déterminés par des techniques d'électrochimie et vérifiés par topographie
- Un procédé instantané permet de créer des particules dendritiques formées généralement par le modèle progressif

MERCI