



HAL
open science

**Electro-volatilisation du ruthénium en milieu nitrique. -
Influences de la nature des formes chimiques du
ruthénium et de la composition des solutions modèles de
dissolution**

Francois Mousset

► **To cite this version:**

Francois Mousset. Electro-volatilisation du ruthénium en milieu nitrique. - Influences de la nature des formes chimiques du ruthénium et de la composition des solutions modèles de dissolution. Chimie. Chimie ParisTech, 2004. Français. NNT : . pastel-00002223

HAL Id: pastel-00002223

<https://pastel.hal.science/pastel-00002223>

Submitted on 10 Sep 2010

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.

THESE de DOCTORAT
de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI

Spécialité : **CHIMIE ANALYTIQUE**

Présentée par
François MOUSSET

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'Université PARIS VI

ELECTRO-VOLATILISATION DU RUTHENIUM EN
MILIEU NITRIQUE

Influences de la nature des formes chimiques du ruthénium
et de la composition des solutions modèles de dissolution

Soutenue le 16 décembre 2004 à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
devant le jury composé de :

| | |
|-----------------|----------------------|
| M. MOISY Ph. | Rapporteur |
| M. SAVALL A. | Rapporteur |
| M. BEDIQUI F. | Directeur de thèse |
| M. CASSIR M. | Examineur |
| M. EMIN J.L. | Examineur |
| Mme EYSSERIC C. | Codirecteur de thèse |
| Mme HAHN F. | Invitée |

Remerciements

Cette thèse « tripartite » (CEA, COGEMA et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris / Université Paris VI) a été réalisée de février 2002 à décembre 2004 sur le Centre d'Etudes de la vallée du Rhône au CEA de Marcoule (Gard-30). Je remercie M. BOULLIS, Chef du Département de Radiochimie et des Procédés (DRCP) et Mme RANCHOUX, Chef du Service Expérimentations, Analyses, Actinides qui m'ont accueilli et permis de réaliser ces travaux au sein de leurs unités.

J'exprime mes plus sincères remerciements à M. H. MASSON (COGEMA/Direction de la Recherche et du Développement) et M. J.L. EMIN (COGEMA/branche Combustible et recyclages) pour avoir consacré une partie de leur temps au suivi de cette thèse. Leur écoute et leurs conseils avisés ont été précieux pour l'aboutissement de ces travaux.

Mes remerciements s'adressent particulièrement à Messieurs Ph. MOISY, ingénieur CEA (Marcoule) et A. SAVALL, Professeur à L'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. J'exprime également ma profonde gratitude à tous les membres du jury qui me font l'honneur de participer à ce travail d'évaluation.

Je remercie vivement Messieurs J. DUHAMET et J.Ph. DANCAUSSE, respectivement Chef du LGCI et Chef du LEHA qui m'ont tour à tour intégré dans leurs équipes de recherche et se sont montrés toujours très disponibles. J'adresse toute ma sympathie à tous les ingénieurs et techniciens de ces deux laboratoires.

Un immense merci à Catherine EYSSERIC et Fethi BEDIQUI (Directeur de Recherche CNRS à l'ENSCP) qui ont co-dirigés cette thèse et qui se sont toujours montrés très disponibles en particulier aux moments charnières de l'interprétation des résultats et de la relecture de ce manuscrit. Leur sympathie alliée à leur rigueur scientifique m'ont permis de mener ces travaux dans les meilleures conditions.

Je souhaite également remercier M^{elle} Véronique CARRON et M. Denis ESPINOUX, dont les travaux ont constitué le point de départ de ma thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement M. Claude BERTHON pour m'avoir consacré du temps pour des investigations en RMN du ruthénium mais aussi M. Xavier GENIN et Melle Caroline LEORIER pour avoir réalisé les analyses MEB et BET de mes diverses poudres.

J'adresse de chaleureux remerciements aux personnes de l'équipe Electrocatalyse du Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de l'Université de Poitiers pour leur accueil

Remerciements

fort sympathique lors de mes trois séjours poitevins. Je remercie notamment le Professeur C. LAMY et le Dr J.M. LEGER qui m'ont permis de bénéficier des moyens expérimentaux de leur laboratoire. Je souhaite remercier tout particulièrement Françoise HAHN, directeur de recherche CNRS (Poitiers) qui m'a initié, avec toute la gentillesse et la sympathie qui la caractérise, aux techniques spectroélectrochimiques et qui a su rendre mes séjours poitevins très agréables. Un grand merci également à M Carlos MALENDRES (SHD Institute, Davis, California, U.S.A. - Poitiers) pour avoir relu et corrigé toutes mes communications et publications en anglais mais aussi pour son aide en spectroélectrochimie dans l'infrarouge.

Je souhaite également remercier Mesdames Elisabeth MEHAT et Brigitte JAUME respectivement assistantes des chefs du LGCI et du LEHA, pour m'avoir guidé et assisté dans toutes les tâches administratives. Un merci tout particulier à Elisabeth pour sa gentillesse et sa disponibilité même après ma mutation au LEHA.

Je tiens à remercier Isabelle BISEL, Chef du LPCP, qui m'a permis de réaliser tous mes essais au laboratoire LEPIC. Un grand merci également aux techniciens du LEPIC notamment Jean-Pierre DONNAREL, Martine RAYMOND, Didier MAUREL et Bruno TUFFERY qui m'ont toujours prodigué des conseils techniques d'excellentes qualités et qui m'ont aidé à la réalisation de certains montages. Merci aussi à Chantal, Danielle, Marie-Hélène, Odile et Sandrine qui ont été d'une compagnie fort agréable au laboratoire.

Un petit clin d'œil à Andrea SALVATORES avec qui je partage le même amour du ruthénium depuis deux ans. Nos conversations « Ru » ont toujours été très enrichissantes.

Je voudrais également exprimer toute mon amitié à Morganne, David, Christiane, Nicole et plus particulièrement à Sébastien GARCIA-ARGOTE (Seb) et Frédéric PAYOT (Fred) avec qui j'ai partagé les tables du restaurant 2 de Marcoule ainsi que de nombreuses soirées avignonaises. Mes sentiments les plus amicaux se tournent aussi vers Jean-Marie MOREL (Jean-MA ou J2M) pour nos passions commune pour la voile et bien évidemment... (il fallait que je l'écrive quelque part !)de la BRETAGNE !

Dom aligato gosaïmas à Junko pour avoir empli mon quotidien avignonnais de moments forts agréables depuis deux ans. Sa cuisine nippo-provençale, dont elle seule a le secret, est exquise d'autant plus lorsqu'elle est accompagnée d'un Rasteau Cuvée Prestige... ou d'un délicieux muscat de Beumes de Venise !

Enfin, je voudrais remercier du fond du cœur mes parents et grands-parents sans qui je ne serais pas là aujourd'hui. Ils m'ont tous énormément apporté grâce à leurs expériences nombreuses et variées. Leur amour, leur écoute et leur soutien ont toujours été sans faille : merci infiniment à vous.

A mes parents et grands-parents...

Laborare omnia vincit...

Remerciements

SOMMAIRE

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION | 17 |
| <hr/> | |
| CHAPITRE I : ETAT DE L'ART : LA CHIMIE DU RUTHENIUM DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES | 23 |
| <hr/> | |
| A. Le ruthénium : généralités | 25 |
| B. Le ruthénium dans le retraitement du combustible irradié : contexte industriel de l'étude | 28 |
| B.I. Le ruthénium dans le combustible irradié : état physico-chimique | 28 |
| B.I.1. Structure du combustible irradié | 28 |
| B.I.2. Les produits de fission dans le combustible | 30 |
| B.I.3. Le ruthénium dans le combustible | 31 |
| B.II. Le ruthénium dans le procédé de retraitement du combustible irradié | 32 |
| C. Les espèces du ruthénium recensées en milieu nitrique | 33 |
| C.I. Espèces solubles | 33 |
| C.I.1. Différents complexes ruthénium-nitrosyle (RuNO^{3+}) | 33 |
| C.I.1.1. Structure générique des complexes | 33 |
| C.I.1.2. Spécificités des complexes nitrates | 34 |
| C.I.1.3. Spécificités des complexes nitrés | 40 |
| C.I.1.4. Complexes mixtes nitrés-nitrates | 43 |
| C.I.2. Les oxydes solubles | 46 |
| C.I.2.1. Le tétraoxyde de ruthénium (RuO_4) | 46 |
| C.I.2.2. Espèces bimétalliques à pont oxo | 48 |
| C.I.3. Le ruthénium (IV) | 48 |
| C.I.4. Bilan des études de spéciation du ruthénium soluble : orientation des travaux | 50 |
| C.II. Espèces insolubles | 50 |
| C.II.1. Le ruthénium métal $\text{Ru}(0)$ | 50 |
| C.II.2. Le dioxyde de ruthénium (RuO_2) | 51 |
| C.II.3. Les nodules polymétalliques | 51 |
| C.II.4. Les alliages ruthénium/uranium/plutonium | 52 |
| D. Propriétés spectroscopiques des formes dissoutes du ruthénium dans le domaine de l'UV-visible | 54 |
| E. Electro-oxydation des composés RuNO^{3+} : études mécanistiques | 56 |

| | |
|---|---------------|
| E.I. Introduction | 56 |
| E.II. Bilan des études électro-analytiques : proposition d'un mécanisme | 56 |
| E.III. Enseignements détaillés propres aux différentes techniques électro-analytiques | 58 |
| E.III.1. Voltammétrie cyclique des complexes ruthénium-nitrosyle | 58 |
| E.III.2. Etudes spectro-électrochimiques | 59 |
| <i>E.III.2.1. Bilan de l'étude infrarouge</i> | <i>59</i> |
| <i>E.III.2.2. Bilan de l'étude UV-visible</i> | <i>59</i> |
| F. Génération et volatilisation de RuO₄ en mode potentiostatique de solutions de RuNO³⁺ et Ru(IV) – études orientées procédé | 60 |
| F.I. Données cinétiques | 60 |
| F.II. Electrolyse directe | 61 |
| F.II.1. Comportement de deux formes du ruthénium en électrolyse | 61 |
| F.II.2. Bilan qualitatif de l'étude de l'électrolyse directe | 62 |
| F.III. Oxydation des complexes RuNO ³⁺ -nitrates électro-assistée par l'Ag(II) | 63 |
| G. Conclusion | 64 |
| CHAPITRE II : METHODES ANALYTIQUES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX | 69 |
| <hr/> | |
| A. Introduction | 70 |
| B. Les méthodes et techniques analytiques développées | 71 |
| B.I. La spectroscopie UV-visible | 71 |
| B.II. La spectroscopie d'émission atomique par plasma induit (ICP-AES) | 72 |
| B.III. L'électrochimie analytique | 74 |
| B.III.1. Présentation générale | 74 |
| B.III.2. Appareillage | 75 |
| C. Techniques Spectroélectrochimiques | 76 |
| C.I. Généralités | 76 |
| C.II. Spectroscopie de réflexion <i>in situ</i> : principe général | 77 |
| C.II.1. Définition | 77 |
| C.II.2. Théorie de la réflexion | 77 |
| C.II.3. Réflexion d'une électrode métallique | 79 |
| C.II.4. Réflexion dans le domaine de l'infrarouge | 81 |
| C.II.5. Réflexion dans le domaine de l'UV-visible | 82 |
| C.III. Description des techniques spectroélectrochimiques | 83 |
| C.III.1. Domaine de l'infrarouge (SPAIRS ; SNIFTIRS) | 83 |
| C.III.2. Domaine de l'UV-visible (SUVER) | 87 |

| | |
|---|----------------|
| D. Dispositifs expérimentaux de dissolution et d'électro-volatilisation | 90 |
| D.I. Les montages de dissolution | 90 |
| D.I.1. Montage de dissolution classique | 90 |
| D.I.2. Montage de dissolution avec génération d'acide nitreux <i>in situ</i> | 92 |
| D.II. Le montage d'électro-volatilisation | 94 |
| D.II.1. L'électrolyseur | 95 |
| D.II.2. Montage général d'électro-volatilisation | 96 |
| CHAPITRE III : ETUDE DE LA NATURE DES FORMES CHIMIQUES DU RUTHENIUM DISSOUS EN MILIEU ACIDE – INFLUENCE SUR LEURS COMPORTEMENTS ELECTROCHIMIQUES | 101 |
| <hr/> | |
| A. Introduction | 104 |
| B. Cas simple : comportement redox du composé RuNO³⁺ dissous dans les acides nitrique et perchlorique | 107 |
| B.I. Etudes voltammétriques des composés RuNO ³⁺ | 107 |
| B.I.1. Voltammétrie cyclique sur électrode de platine | 109 |
| B.I.2. Voltammétrie cyclique sur électrode d'or | 114 |
| B.I.3. Influence de l'acidité sur les systèmes électrochimiques de RuNO ³⁺ | 115 |
| B.I.4. Etude du comportement particulier du pic O ₃ lié au Ru(IV) sur électrode d'or | 117 |
| B.I.5. Conclusion partielle | 118 |
| B.II. Etudes spectro-électrochimiques des composés RuNO ³⁺ | 119 |
| B.II.1. Domaine de l'infrarouge (SPAIRS et SNIFTIRS) | 119 |
| <i>B.II.1.1. Propriétés spectroscopiques</i> | 119 |
| <i>B.II.1.2. Mesures de réflectivité SPAIRS obtenues en présence de RuNO³⁺ dans l'acide perchlorique</i> | 121 |
| <i>B.II.1.3. Mesures de réflectivité SNIFTIRS obtenues en présence de RuNO³⁺ dans l'acide perchlorique</i> | 127 |
| B.II.2. Domaine de l'UV-Visible (SUVER) | 129 |
| <i>B.II.2.1. Généralités</i> | 129 |
| <i>B.II.2.2. Mesures de réflectivité SUVER obtenues en présence de RuNO³⁺ dans l'acide perchlorique</i> | 130 |
| B.III. Bilan de l'étude électrochimique des complexes RuNO ³⁺ en milieu acide | 134 |
| C. Synthèses de nouvelles solutions modèles simples : étude de la dissolution de diverses espèces du ruthénium en milieu nitrique | 136 |
| C.I. Introduction | 136 |

| | |
|---|------------|
| C.II. Dissolutions – Etudes cinétiques | 137 |
| C.II.1. Dissolution de Ru(0) et des formes polymétalliques du ruthénium | 138 |
| C.II.2. Dissolution de l'espèce RuO ₂ .xH ₂ O | 138 |
| C.II.2.1. Effet de l'acidité – ordre de réaction par rapport à l'acide nitrique | 139 |
| C.II.2.2. Effet de la température- Energie d'activation | 140 |
| C.II.3. Préfiguration de l'influence de l'acide nitreux | 140 |
| C.III. Dissolutions – Etudes de spéciation | 143 |
| C.III.1. Introduction | 143 |
| C.III.2. Suivi par spectro-photométrie UV-Visible et ICP-AES | 144 |
| C.III.3. Etude voltammétrique | 146 |
| C.III.4. Etude spectro-électrochimique dans l'infrarouge (SPAIRS) | 148 |
| C.III.5. Etude spectro-électrochimique dans l'UV-Visible (SUVER) | 149 |
| C.III.6. Bilan de l'étude de spéciation des espèces dissoutes dans l'acide nitrique | 151 |
| D. Etude de l'électro-volatilisation des nouvelles solutions modèles simples de dissolution de l'espèce RuO₂.xH₂O | 153 |
| D.I. Introduction | 153 |
| D.II. L'électro-volatilisation : généralités, définitions | 154 |
| D.III. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions commerciales de RuNO ³⁺ - Etudes de l'électrolyse et de la volatilisation | 158 |
| D.III.1. Electrolyse directe des solutions commerciales de RuNO ³⁺ | 158 |
| D.III.1.1. Détermination de la constante cinétique globale d'électro- volatilisation | 158 |
| D.III.1.2. L'électrolyse | 159 |
| D.III.1.3. La volatilisation | 163 |
| D.III.2. Electrolyse indirecte des solutions commerciales de RuNO ³⁺ | 164 |
| D.III.2.1. Détermination de la constante cinétique globale d'électro- volatilisation | 165 |
| D.III.2.2. Performances de l'électrolyse indirecte sur une solution commerciale de RuNO ³⁺ | 166 |
| D.III.2.3. Etude de la volatilisation | 168 |
| D.III.3. Bilan des essais d'électro-volatilisation des solutions commerciales | 169 |
| D.IV. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolution de RuO ₂ .xH ₂ O – Etudes de l'électrolyse et de la volatilisation | 169 |
| D.IV.1. Electrolyses directe et indirecte des nouvelles solutions modèles simples de dissolution de RuO ₂ .xH ₂ O | 170 |

| | |
|---|------------|
| <i>D.IV.1.1. Calcul des constantes cinétiques globales d'électro-volatilisation</i> | 170 |
| <i>D.IV.1.2. Etude de l'électrolyse des solutions simples de dissolution</i> | 172 |
| <i>D.IV.1.3. Etude de la volatilisation</i> | 173 |
| E. Bilan des études électro-analytiques et d'électro-volatilisation – Discussion | 175 |

**CHAPITRE IV : SYNTHÈSES DE SOLUTIONS COMPLEXES DE RUTHENIUM
 MODELISANT LA DISSOLUTION DU COMBUSTIBLE IRRADIÉ – INFLUENCE DES
 COMPOSÉS ÉLECTRO-ACTIFS SUR L'ÉLECTRO-VOLATILISATION DU
 RUTHENIUM** 179

| | |
|---|------------|
| A. Introduction | 181 |
| B. Synthèse de solutions modèles complexes : étude de la dissolution de diverses espèces du ruthénium en milieu nitrique en présence d'acide nitreux | 182 |
| B.I. Introduction | 182 |
| B.II. Dissolution de Ru(0) et d'une forme polymétallique du ruthénium en présence d'acide nitreux | 183 |
| B.II.1. Dissolution de l'espèce Ru(0) | 183 |
| B.II.2. Dissolution de l'alliage polymétallique Ru-Pd-Mo | 184 |
| B.III. Dissolution de l'espèce RuO ₂ .xH ₂ O dans l'acide nitrique en présence d'acide nitreux | |
| B.III.1. Etude cinétique | 186 |
| B.III.2. Etude de spéciation | 188 |
| <i>B.III.2.1. Suivi par spectrométrie UV-visible et ICP-AES</i> | 192 |
| <i>B.III.2.2. Suivi par voltammétrie</i> | 193 |
| <i>B.III.2.3. Suivi par spectroélectrochimie (SPAIRS) – Adsorption des complexes RuNO³⁺</i> | 195 |
| <i>B.III.2.4. Suivi par spectroélectrochimie (SUVÉR) – Effet réducteur de l'acide nitreux</i> | 198 |
| B.IV. Génération d'acide nitreux dans une solution de RuNO(NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂ en milieu nitrique | 199 |
| B.V. Bilan, discussion : influence de l'acide nitreux sur les vitesses de dissolution, sur la forme chimique et le comportement électrochimique du ruthénium | 200 |
| C. Etude de l'électro-volatilisation des solutions modèles complexes issues de la dissolution des espèces RuO₂.xH₂O et RuNO³⁺ en présence d'acide nitreux | 202 |
| C.I. Introduction | 202 |

| | |
|---|------------|
| C.II. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en présence d'acide nitreux – Etudes des constantes apparentes d'oxydation et de volatilisation | 203 |
| C.II.1. Détermination de la constante globale d'électro-volatilisation | 203 |
| C.II.2. Détermination de la constante apparente d'oxydation | 203 |
| C.II.3. Détermination de la constante apparente de volatilisation | 204 |
| C.II.4. Bilan, discussion | 205 |
| C.III. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions commerciales de RuNO^{3+} en présence d'acide nitreux – Détermination des constantes apparentes d'oxydation et de volatilisation | 206 |
| C.III.1. Détermination de la constante globale d'électro-volatilisation | 206 |
| C.III.2. Etude du taux de conversion en RuO_4 en sortie d'électrolyseur en fonction de la concentration d'acide nitreux | 207 |
| C.III.3. Détermination de la constante apparente de volatilisation | 209 |
| C.III.4. Conclusion – Effet de l'acide nitreux sur le procédé | 209 |
| C.IV. Etude de l'influence de certains éléments présents dans les solutions de dissolution de combustible irradié sur le procédé d'électro-volatilisation | 210 |
| C.IV.1. Modélisation de la compétition faradique | 211 |
| C.IV.2. Détermination du rendement faradique d'électrolyse | 213 |
| C.V. Bilan de l'étude des solutions complexes de ruthénium | 215 |
| D. Conclusion de l'étude des solutions modèles complexes de ruthénium – Discussion | 215 |
| | |
| CONCLUSION GENERALE | 219 |
| | |
| ANNEXES | 225 |
| | |
| ANNEXE 1 : Produits Chimiques et synthèses | 228 |
| ANNEXE 2 : Photos des solutions de complexes RuNO -dinitrés | 231 |
| ANNEXE 3 : Synthèses des alliages polymétalliques | 232 |
| ANNEXE 4 : Développements mathématiques des réacteurs modèles d'électrolyse et de volatilisation | 233 |
| ANNEXE 5 : Mise en évidence de la formation de RuO_4 pendant les dissolutions | 242 |
| ANNEXE 6 : Photographies des poudres $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avant et après attaque acide par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). | 243 |
| ANNEXE 7 : Etudes des noyaux ^{99}Ru et ^{101}Ru par Résonance Magnétique Nucléaire | 244 |
| ANNEXE 8 : Dosage de l'acide nitreux par la méthode de Griess | 246 |

Note liminaire

➤ Définition du terme « **électro-volatilisation** »:

L'électro-volatilisation est une électrolyse générant l'espèce RuO_4 à partir de solutions contenant l'espèce ruthénium à divers degrés d'oxydation. Puis, une fois formé, RuO_4 est volatilisé par un bullage d'azote à partir d'un montage de volatilisation attenant à l'électrolyseur. En définitive, ce terme générique d'électro-volatilisation définit le couplage physique d'un électrolyseur et d'un volatilisateur.

➤ La volatilisation apparaît également sous le terme désorption dans ce manuscrit.

➤ Les composés ruthénium nitrosyle seront la plupart du temps notés RuNO^{3+} . Leur taux de nitruration ou de nitruration sera précisé le cas échéant ;

➤ L'espèce tétraoxyde de ruthénium sera en général notée RuO_4 mais il peut arriver qu'elle soit notée H_2RuO_5 lorsqu'elle est en solution ;

➤ L'espèce tétramère du ruthénium au degré d'oxydation +IV sera écrite Ru(IV) ;

➤ Définitions :

1. Le **rendement d'élimination global** correspond à la quantité de ruthénium éliminé de la solution à l'issue du procédé d'électro-volatilisation par rapport à la quantité initiale de ruthénium en solution ;
2. Le **taux de conversion** correspond à la quantité de RuO_4 formée, mesurée en sortie d'électrolyseur, par rapport à la quantité initiale de ruthénium en solution ;
3. Le **rendement de volatilisation** correspond à la quantité de RuO_4 désorbée dans le volatilisateur par rapport à la quantité de RuO_4 à l'entrée du volatilisateur.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La production de l'énergie électrique des centrales nucléaires est le fruit de la fission de noyaux contenus dans un combustible constitué d'oxyde d'uranium (UOx) ou d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium (MOx). L'irradiation neutronique de ces éléments conduit à la formation, d'une part de produits de fission (PF) qui sont des atomes légers et d'autre part, par captures neutroniques, aux transuraniens. L'irradiation entraînant, dans le temps, une modification de la composition et de la structure du combustible et par conséquent une modification des rendements de la réaction en chaîne (certains PF étant des poisons neutroniques), il est nécessaire de remplacer le combustible avant la consommation totale des éléments fissiles. Les isotopes ^{235}U , ^{239}Pu et ^{241}Pu et ^{238}U sont valorisables et peuvent à nouveau entrer dans la composition de combustibles après avoir été préalablement séparés des produits de fissions et des transuraniens par un procédé chimique. En France, l'usine COGEMA de la Hague (Cotentin) permet ce recyclage du combustible dit « usé » ou « irradié ». D'autres pays, comme le Royaume-Uni et le Japon, ont également cette volonté de retraitement du combustible irradié.

Dans l'usine COGEMA de la Hague, le procédé de retraitement consiste tout d'abord en une dissolution du combustible irradié dans l'acide nitrique concentré ; cet acide permettant la dissolution de l'uranium et du plutonium. La solution est ensuite clarifiée afin de séparer les particules insolubles constituées très majoritairement de produits de fission. Toutefois, une quantité importante de ces produits de fission est dissoute par l'acide nitrique. La séparation de l'uranium et du plutonium des autres produits de fission est réalisée grâce au procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction). Dès lors, une extraction sélective de l'uranium et du plutonium est réalisée à l'aide d'une molécule extractante appelée TBP (Tri-Butyl-Phosphate). A l'issue du retraitement, plus de 99% de l'uranium et du plutonium sont récupérés. Les matières fertiles et fissiles sont, quant à elles, réutilisées dans la fabrication de nouveaux combustibles. Les solutions de produits de fission, après séparation de l'uranium et du plutonium, sont calcinées à haute température et les calcinats ainsi obtenus sont inclus dans une matrice de verre qui assure le confinement des radioéléments. Pour chacun des flux : solutions d'U et de Pu d'une part et solutions de PF d'autre part, de très hauts niveaux de pureté sont recherchés. Ils peuvent être atteints en opérant des cycles d'extraction/dés-extraction par le TBP dans des conditions optimisées.

Le ruthénium, qui est un produit de fission, fait partie des éléments qu'il convient de séparer efficacement. Dans le combustible irradié, il est décrit principalement sous une forme d'îlots constitués d'alliages inter-métalliques avec d'autres produits de fission tels que le molybdène et le palladium. Au cours du retraitement du combustible et de part sa chimie complexe en milieu aqueux, le ruthénium intervient à de nombreuses étapes du procédé de retraitement et sous différentes formes chimiques :

- ✓ de façon prépondérante : en solution nitrique à la dissolution puis dans les solutions de PF sous forme de complexes octaédriques nitrosylés (RuNO^{3+}) portant des ligands nitrato ou nitro ainsi que dans les résidus insolubles de dissolution sous forme d'alliages polymétalliques (Ru-Mo-Pd-Rh-Tc) ;
- ✓ de façon résiduelle : dans le solvant TBP sous forme $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_y(\text{TBP})_2$ et sous forme gazeuse volatile RuO_4 .

Le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) travaille sur l'élaboration d'un procédé d'élimination du ruthénium en amont du procédé PUREX qui présenterait l'avantage d'alléger les opérations de purification, de limiter sa présence résiduelle dans les flux secondaires et qui permettrait également une gestion séparée de cet élément. Le principe de ce procédé baptisé « électro-volatilisation » est l'enchaînement d'une électro-oxydation et d'une volatilisation. Dans un premier temps, dans un compartiment anodique, l'électrolyse des formes dissoutes du ruthénium Ru(II) en solution nitrique conduit à la formation de Ru(VIII) sous forme du tétraoxyde RuO_4 . Dans un second temps, la volatilité de RuO_4 permet sa désorption par balayage gazeux. Ce procédé novateur posséderait l'avantage de ne pas avoir recours à l'ajout d'une solution d'oxydant chimique et par conséquent de ne pas modifier la nature des effluents ni accroître leur volume.

Les précédents travaux de développement de ce procédé ont été réalisés sur des solutions commerciales de RuNO^{3+} -nitraté, les espèces RuNO^{3+} représentant a priori la forme majoritaire du ruthénium dans les solutions de dissolution de combustible. Les rendements faradiques du procédé d'électro-volatilisation atteignent, dans ces conditions, des valeurs satisfaisantes : 70 % pour un rendement d'élimination de 99 %. Ces performances sont améliorées en présence du couple Ag(II)/Ag(I) agissant comme médiateur électrochimique particulièrement bien adapté au milieu nitrique concentré. Cependant, les essais d'électro-volatilisation du ruthénium à partir de solutions réelles issues de dissolution de combustible irradié ont montré une moindre efficacité : les rendements faradiques se sont avérés faibles (< 1-3%) pour des rendements d'élimination du ruthénium limités à 70 %. Des études mécanistiques concernant l'oxydation de l'espèce RuNO^{3+} -nitratée ont alors été entreprises pour optimiser la mise en œuvre de l'électrolyse. Elles ont

permis de mettre en évidence trois étapes lors de l'oxydation : l'adsorption réversible des complexes RuNO^{3+} sur l'électrode (Pt), leur oxydation irréversible régie par le transfert de charge et l'intervention d'une réaction chimique d'anti-dismutation entre RuNO^{3+} et RuO_4 . L'étude de l'influence de l'acidité sur ces trois étapes ainsi que sur la volatilisation postérieure à l'oxydation a permis de mieux cerner la nécessité de recourir au médiateur électro-généré Ag(II) dans l'hypothèse contrainte d'une acidité supérieure à 1 N. Toutefois, ces études n'ont pas permis d'élucider les écarts importants de rendements d'élimination du ruthénium des solutions réelles de dissolution de combustible par rapport aux solutions commerciales par les seules conditions de mise en œuvre de l'oxydation.

Aussi, il a semblé intéressant d'élargir le champ d'étude en ne se limitant plus aux solutions commerciales de complexes RuNO^{3+} -nitraté mais en synthétisant des solutions à partir de dissolution de composés solides de ruthénium afin de se rapprocher le plus fidèlement possible de la composition des solutions de dissolution de combustible irradié. Il s'agissait en particulier d'appréhender de quelles façons la composition de ces solutions : diversité des formes propres au ruthénium, complexité de leur structure, ou interactions avec d'autres espèces co-existantes dans les solutions réelles, pouvait expliquer les différences de comportement à l'électro-oxydation et à la volatilisation.

La méthodologie de recherche poursuivie dans cet objectif a donc été la suivante :

- ✓ synthèse de solutions de ruthénium dites "simples" issues de dissolutions en milieu nitrique à chaud de solides pulvérulents : Ru métal, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et alliages Ru-Mo-Pd, dissolutions réalisées à l'exception d'autres espèces ;
- ✓ synthèse de solutions "complexes" réalisées à partir du même protocole que les solutions "simples" en leur associant des espèces potentiellement électrophages tels que l'acide nitreux (introduit dès la dissolution) ou d'autres cations tels que le manganèse, le cérium, ...
- ✓ études de ces solutions à partir de techniques de spéciation (spectrophotométrie, voltammétrie cyclique), de comportement électrochimique (techniques couplées de spectro-électrochimie) et de comportement global à l'électro-volatilisation.

Ce mémoire présentant les travaux menés dans cet objectif s'articule donc autour de quatre chapitres de la façon suivante.

- Le premier chapitre replace l'étude dans son contexte industriel. Un état de l'art retrace de façon plus détaillée les travaux réalisés sur la problématique du ruthénium

au sein du retraitement du combustible nucléaire irradié. Les études portant sur la forme physico-chimique du ruthénium dans le combustible puis dans les solutions de dissolution y sont rappelées. Une dernière partie est consacrée aux résultats de l'étude du comportement électrochimique de l'espèce RuNO^{3+} dans l'acide nitrique. Cet état de l'art permet de mieux situer les axes de recherche choisis pour cette thèse.

- Le chapitre II est consacré aux méthodes expérimentales et développements techniques associés mis en œuvre au cours de cette étude. Dans un premier temps, est présentée une revue des méthodes analytiques classiques notamment la spectrométrie UV-Visible, la spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) et la voltammétrie. Les techniques plus spécifiques de la spectro-électrochimie dont la mise en œuvre a été spécialement adaptée (géométrie de cellules) pour ces travaux y sont également détaillées. La seconde partie du chapitre décrit le fonctionnement du dissolvant développé pour la synthèse des solutions de ruthénium "simples" et "complexes", et de l'équipement annexe permettant la génération d'acide nitreux *in-situ*. Enfin, la dernière partie relate le principe de fonctionnement du montage « d'électro-volatilisation » permettant une électrolyse en continu des solutions nitriques de ruthénium. Cet appareil est particulièrement intéressant du fait de sa géométrie plus facilement intégrable en milieu industriel qu'un électrolyseur batch.
- Le chapitre III traite de l'étude des solutions de dissolution dites "simples" de diverses poudres de ruthénium en référence aux solutions commerciales de RuNO^{3+} -nitraté. Tout d'abord, une étude cinétique de la dissolution du ruthénium en fonction des paramètres température et acidité est présentée. Parallèlement, des études de spéciation des espèces dissoutes et de leurs comportements électrochimiques permettent d'appréhender la spécificité des solutions synthétisées tant dans leur composition que dans leurs comportements électrochimiques. Enfin, une troisième partie traite des résultats des essais d'électro-volatilisation du ruthénium de ces solutions de dissolution « simples » comparés à ceux des solutions commerciales. Ainsi, ce chapitre permet, d'une part, de proposer un mécanisme de dissolution de l'espèce $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique et d'autre part de conclure quant à l'influence des formes chimiques du ruthénium en solution nitrique sur les performances du procédé d'électro-volatilisation.
- Le Chapitre IV est quant à lui consacré à l'étude de solutions de ruthénium dites « complexes ». Ces solutions sont synthétisées par dissolution de diverses poudres

de ruthénium dans l'acide nitrique en présence d'acide nitreux. Dans un premier temps des études cinétiques et de spéciation y sont détaillées en fonction de la concentration d'acide nitreux en solution. Ensuite, les résultats des essais du procédé d'électro-volatilisation du ruthénium de ces solutions « complexes » de RuNO^{3+} sont présentés. Enfin, le procédé d'électro-volatilisation est testé sur d'autres solutions « complexes » contenant des espèces potentiellement électrophages, présentes dans les solutions de dissolution de combustible irradié. Ce chapitre, dédié à l'étude des solutions synthétiques complexes de compositions proches des solutions réelles de dissolution de combustible, permet dans un premier temps d'appréhender le rôle majeur de l'acide nitreux sur les vitesses de dissolution, sur les formes chimiques du ruthénium en solution ainsi que son effet néfaste sur le procédé d'électro-volatilisation du ruthénium. Il permet aussi de préciser l'influence plus modérée des autres espèces cationiques contenues dans les solutions de dissolution de combustible sur le procédé d'électro-volatilisation. Ainsi, une explication des baisses de rendement du procédé liés à la fois à la composition des solutions complexes mais aussi aux conditions d'électro-volatilisation est proposée ce qui permet de préciser les limites de performances attendues du procédé et les axes d'amélioration à privilégier.

CHAPITRE I
ETAT DE L'ART :
LA CHIMIE DU RUTHENIUM DANS LES
SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES

| | |
|---|-----------|
| A. Le ruthénium : généralités | 25 |
| B. Le ruthénium dans le retraitement du combustible irradié : contexte industriel de l'étude | 28 |
| B.I. Le ruthénium dans le combustible irradié : état physico-chimique | 28 |
| B.I.1. Structure du combustible irradié | 28 |
| B.I.2. Les produits de fission dans le combustible | 30 |
| B.I.3. Le ruthénium dans le combustible | 31 |
| B.II. Le ruthénium dans le procédé de retraitement du combustible irradié | 32 |
| C. Les espèces du ruthénium recensées en milieu nitrique | 33 |
| C.I. Espèces solubles | 33 |
| C.I.1. Différents complexes ruthénium-nitrosyle (RuNO^{3+}) | 33 |
| C.I.1.1. Structure générique des complexes | 33 |
| C.I.1.2. Spécificités des complexes nitrates | 34 |
| C.I.1.3. Spécificités des complexes nitrés | 40 |
| C.I.1.4. Complexes mixtes nitrés-nitrates | 43 |
| C.I.2. Les oxydes solubles | 46 |
| C.I.2.1. Le tétraoxyde de ruthénium (RuO_4) | 46 |
| C.I.2.2. Espèces bimétalliques à pont oxo | 48 |
| C.I.3. Le ruthénium (IV) | 48 |
| C.I.4. Bilan des études de spéciation du ruthénium soluble : orientation des travaux | 50 |
| C.II. Espèces insolubles | 50 |
| C.II.1. Le ruthénium métal $\text{Ru}(0)$ | 50 |

| | |
|---|-----------|
| C.II.2. Le dioxyde de ruthénium (RuO ₂) | 51 |
| C.II.3. Les nodules polymétalliques | 51 |
| C.II.4. Les alliages ruthénium/uranium/plutonium | 52 |
| D. Propriétés spectroscopiques des formes dissoutes du ruthénium dans le domaine de l'UV-visible | 54 |
| E. Electro-oxydation des composés RuNO³⁺ : études mécanistiques | 56 |
| E.I. Introduction | 56 |
| E.II. Bilan des études électro-analytiques : proposition d'un mécanisme | 56 |
| E.III. Bilans détaillés propres aux différentes techniques électro-analytiques | 58 |
| E.III.1. Voltammétrie cyclique des complexes ruthénium-nitrosyle | 58 |
| E.III.2. Etudes spectro-électrochimiques | 59 |
| <i>E.III.2.1. Bilan de l'étude infrarouge</i> | <i>59</i> |
| <i>E.III.2.2. Bilan de l'étude UV-visible</i> | <i>59</i> |
| F. Génération et volatilisation de RuO₄ en mode potentiostatique de solutions de RuNO³⁺ et Ru(IV) – études orientées procédé | 60 |
| F.I. Données cinétiques | 60 |
| F.II. Electrolyse directe | 61 |
| F.II.1. Comportement de deux formes du ruthénium en électrolyse | 61 |
| F.II.2. Bilan qualitatif de l'étude de l'électrolyse directe | 62 |
| F.III. Oxydation des complexes RuNO ³⁺ -nitrates électro-assistée par l'Ag(II) | 63 |
| G. Conclusion | 64 |

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART : LA CHIMIE DU RUTHENIUM DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES

Objectifs :

La chimie du ruthénium est complexe et variée. De très nombreuses publications traitent de cet élément de la chimie minérale, à la catalyse en passant par la chimie de coordination. Ce chapitre est essentiellement consacré à l'état de l'art de la chimie du ruthénium dans les milieux d'acides aqueux et plus particulièrement dans les solutions de dissolution du combustible nucléaire irradié en milieu nitrique. Après un rappel des généralités concernant l'élément chimique « ruthénium », une première partie restitue le contexte industriel de l'étude avec la description des évolutions physico-chimiques du ruthénium dans les étapes du retraitement. Une deuxième partie est consacrée aux différentes études de spéciation des structures chimiques du ruthénium en solution nitrique. Enfin, dans la dernière partie, sont exposés des résultats du procédé d'électro-volatilisation sur les solutions modèles de ruthénium-nitrosyle et les limites actuelles du procédé.

A. LE RUTHENIUM : GENERALITES

Le ruthénium a été nommé ainsi en 1827, en l'honneur de la Russie (Ruthénia en latin), lorsque Gottfried Osann et Jöns Jacob Berzelius examinèrent des résidus insolubles provenant de dissolutions par l'eau régale (mélange d'acides nitrique et chlorhydrique) de minerais de platine provenant des monts de l'Oural: ils identifièrent alors l'oxyde de ruthénium. Mais dès 1807, le chimiste polonais Jerdzj Sniadecki avait rapporté la possible existence de ce métal qu'il avait alors appelé vestium. En 1844, le professeur russe Karl Karlovich Klaus obtint un échantillon pur d'oxyde et le ruthénium devint le dernier métal de la famille des platinoïdes à être isolé. Les monts de l'Oural sont toujours une source de ruthénium et il en a également été découvert en Amérique du nord et du sud ainsi qu'en Afrique du sud. Dès 1859, le tétraoxyde de ruthénium, volatil, fut découvert et permis à Klaus d'isoler le métal pur.

Comme cela est exposé dans le tableau I.1., le ruthénium naturel a une masse atomique moyenne de 101,07 g.mol⁻¹. C'est un mélange de 7 isotopes naturels. Il existe également deux isotopes radioactifs : ¹⁰³Ru et ¹⁰⁶Ru dont les temps de demi-vie sont respectivement de 39 jours et 372 jours.

Tableau I.1. Abondance relative des isotopes naturels du ruthénium et temps de demi-vie des isotopes radioactifs.

| Isotopes | Abondance relative | Période radioactive |
|----------|--------------------|---------------------|
| 96 | 5,50% | |
| 98 | 1,91% | |
| 99 | 12,70% | |
| 100 | 12,69% | |
| 101 | 17,01% | |
| 102 | 31,52% | |
| 103 | | 39 jours |
| 104 | 18,67% | |
| 106 | | 372 jours |

La structure électronique externe du ruthénium est [Kr] 4d⁷ 5s¹. Elle lui confère 9 états d'oxydation stables de 0 à + VIII et également un degré d'oxydation -II.

- Ru(-II) et Ru(0) sont assez rares : ils sont principalement sous la forme de complexes carbonylés : Ru(CO)₄²⁻ et Ru(CO)₅ ;
- Ru(I) n'est que très peu décrit dans la littérature ;
- Ru(II) et Ru(III) sont des états d'oxydation plus courants et forment de nombreux complexes octaédriques, principalement hexacoordonnés avec les ligands π-donneurs azotés tels la bipyridine Ru(bipy)₃³⁺/Ru(bipy)₂³⁺, l'ammoniac Ru(NH₃)₆^{2+,3+}, le monoxyde d'azote (RuNOCl₅)²⁻, RuNO(NO₃)₃(H₂O)₂. Les chloro- et cyano-complexes RuCl₅(H₂O)²⁻, RuCl₅(OH)²⁻, Ru(CN)₆³⁻/Ru(CN)₆⁴⁻ sont également des composés souvent cités. Enfin, en solution aqueuse non complexante, Ru²⁺ et Ru³⁺ forment les composés aqueux Ru(H₂O)₆²⁺ et Ru(H₂O)₆³⁺;
- Ru(IV), en solution, génère des complexes mono-nucléaires avec les halogénures (RuF₆²⁻), les sulfates, les nitrates, la bipyridine. En solution aqueuse, des espèces bi-, tri-

et tétra-nucléaires sont mentionnées [1,2] : ONRu-O-RuNO^{6+} ; $\text{Ru}_4(\text{OH})_{12}^{4+}$. Il apparaît également sous forme de dioxyde de ruthénium ;

- La bibliographie concernant le Ru(V) est quasi inexistante du fait de l'instabilité de cette espèce ;
- Les états Ru(VI), Ru(VII) et Ru(VIII) donnent essentiellement des oxo-complexes tétraédriques : les ions ruthénates RuO_4^{2-} et perruthénates RuO_4^- ainsi que le tétraoxyde volatil RuO_4 et sa forme hydrolysée H_2RuO_5 .

En raison de la capacité des ions ruthénium à former des complexes polynucléaires, de nombreuses espèces aux degrés d'oxydation fractionnaires sont également décrites dans la littérature [3].

Le ruthénium forme aussi de nombreux autres complexes avec les halogénures, le soufre, le sélénium, l'oxygène et d'autres ligands tels NO_3^- , NO_2^- , H_2O , NO ...etc.

Une représentation du diagramme potentiel-pH du ruthénium représente ces données (figure I.1.)

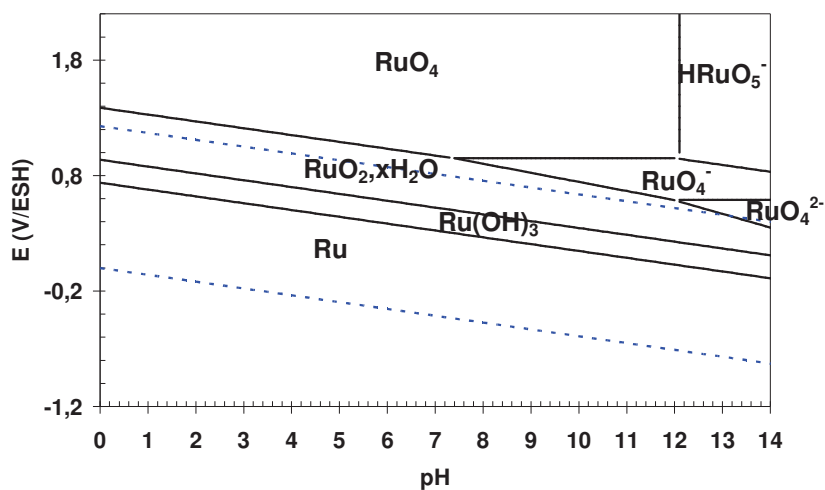


Figure I.1. Diagramme potentiel/pH du ruthénium [4].

B. LE RUTHENIUM DANS LE RETRAITEMENT DU COMBUSTIBLE IRRADIE : **CONTEXTE INDUSTRIEL DE L'ETUDE**

B.I. Le ruthénium dans le combustible irradié : état physico-chimique

B.I.1. Structure du combustible irradié

Le combustible UO_2 irradié forme un système multi-phases et multi-composants qui contient plus de 40 éléments [5]. L'état chimique et la quantité de chaque élément sont sensiblement modifiés avec la température, la pression, le potentiel d'oxygène et la constitution élémentaire du système. Un élément n'est pas toujours dans un état chimique unique mais peut être distribué entre plusieurs phases. De même, les diverses phases sont, en général, composées de plusieurs éléments. Ainsi, l'état chimique des produits de fission n'est pas déterminé par une réaction particulière mais par compétition de nombreuses réactions interférentes.

Les principales phases qui apparaissent dans la pastille de combustible irradié UO_2 sont les suivantes d'après Kleykamp [6] :

1. une phase gazeuse ;
2. les solutions solides d'oxyde combustible-PF ;
3. les phases grises ;
4. les inclusions blanches contenant Ru ;
5. les phases contenant Pd et Te ;
6. les composés actinides métalliques-métal noble.

Des travaux menés précédemment par O'Boyle et al. [7] avaient déjà révélé la présence de deux phases métalliques. Leur étude portait sur des aiguilles de combustible de UO_2 - PuO_2 (à 20% en masse de Pu) irradiées dans un réacteur à neutrons rapides à un taux de combustion de $5,6.10^{20}$ fissions/cm³. Les analyses, effectuées par une microsonde électronique, avaient permis d'identifier deux types d'inclusions métalliques (figure I.1) :

- des inclusions métalliques blanches, situées à la fois dans les régions équi-axes et à grains colonnaires, contenant du molybdène, du technétium, du ruthénium, du rhodium et du palladium ;

- une phase grise, située dans les régions à grains équi-axes, contenant du strontium, du baryum et du cérium.

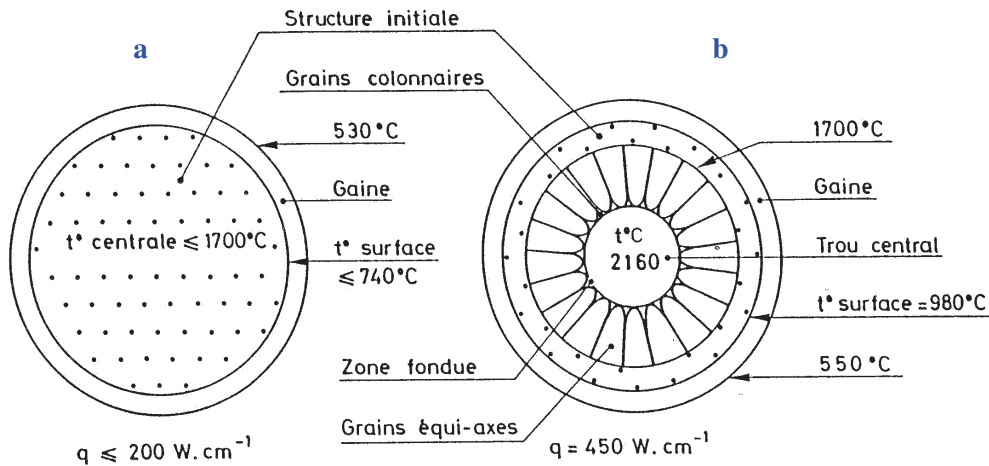


Figure I.2. : Coupe transversale d'une aiguille de combustible irradié dans un réacteur à eau pressurisé (a) et dans un réacteur à neutrons rapides (b) (d'après les références [8] et [9]).

La figure I.2. montre la structure d'une aiguille de combustible après irradiation dans un réacteur à eau pressurisé (a) et dans un réacteur à neutrons rapides (b). Dans le second cas, un bouleversement complet de la structure du combustible est observé. Que ce soit dans l'un ou l'autre de ces réacteurs, le ruthénium s'y trouve à la valence 0 dans des inclusions polymétalliques.

- *Position dans le combustible irradié*

Les produits de fission solides ont été détectés dans trois zones distinctes dans le combustible : dans la phase grise (région équi-axe immédiatement adjacente aux grains colonnaires), dans les inclusions métalliques blanches (grains équi-axes et grains colonnaires) et enfin dans la matrice de l'oxyde mixte.

La taille des inclusions métalliques blanches varie de 0,5 à plus de 6 μm de diamètre selon leur emplacement dans l'aiguille de combustible et contiennent les produits de fission Mo, Ru, Tc, Rh, Pd observés et caractérisés par rayon-X. Bradbury [10; 11] a également observé ces inclusions dans une matrice UO_2 , cependant le ratio Mo :Ru qu'il

obtenait était plus faible que celui de O'Boyle [7]. Cette différence s'explique par la différence de rendement de fission des deux combustibles.

B.1.2 Les produits de fission dans le combustible

Afin de prévoir le comportement des divers produits de fission dans le combustible irradié, il est important de connaître les stabilités relatives de leurs oxydes. La figure I.3. illustre ces stabilités relatives pour les principaux produits de fission présents dans le combustible irradié en comparaison avec celles des oxydes d'uranium et de plutonium.

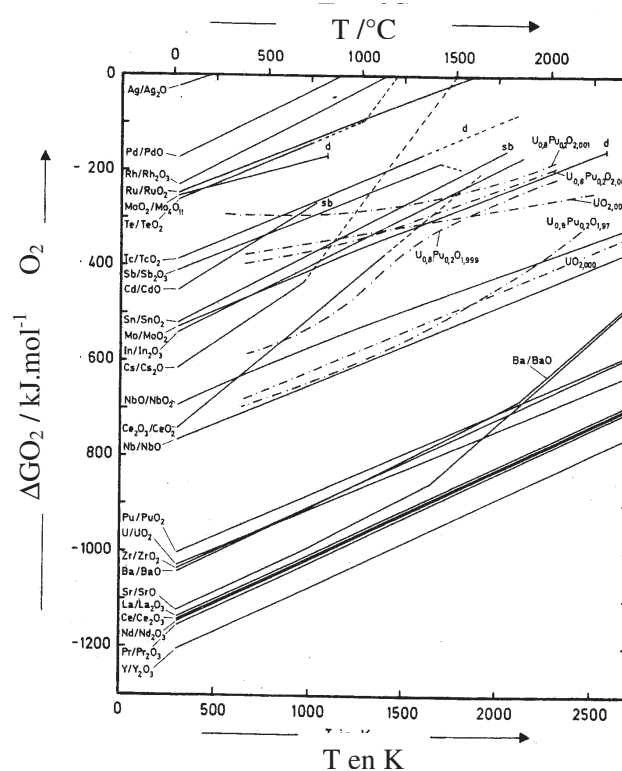


Figure I.3. : Energies libres de formation de divers oxydes de produits de fission (d'après la référence [12]).

D'après cette figure représentant l'énergie libre de formation des oxydes d'uranium, de plutonium et de divers produits de fissions et connaissant la valeur du rapport stœchiométrique U,Pu/O ($2,0 < U,Pu:O < 2,1$), la présence d'oxyde de ruthénium est très peu probable d'un point de vue thermodynamique. En effet, l'excès d'oxygène généré par le fonctionnement du réacteur va d'abord oxyder le Pu formé puis, d'après ces données thermodynamiques, le molybdène en MoO_2 .

La répartition des produits de fission entre la matrice oxyde et les inclusions est en accord avec d'une part les prédictions basées sur l'énergie libre de formation des oxydes produits par la fission et d'autre part avec la répartition de l'oxygène entre celui libéré par le processus de fission et celui nécessaire à la formation des oxydes stables.

B.1.3. Le ruthénium dans le combustible irradié

La littérature [7, 9, 12, 13, 14, 15, 16] s'accorde quant à la forme physico-chimique du ruthénium dans le combustible : les inclusions blanches sont constituées d'un alliage polymétallique de Ru-Tc-Mo-Pd-Rh appelé phase ϵ dont les proportions relatives de chaque élément varient selon le taux de combustion et la composition initiale du combustible. Typiquement, dans le cas d'un combustible UO_2 (3,5% en ^{235}U) irradié dans un réacteur de type REP [9] (réacteur à eau pressurisée), les proportions en masse sont les suivantes : 35% de Mo, 20% de $Rh_{0,5}/Pd_{0,5}$, 45% de Ru/Tc (figure I.4.).

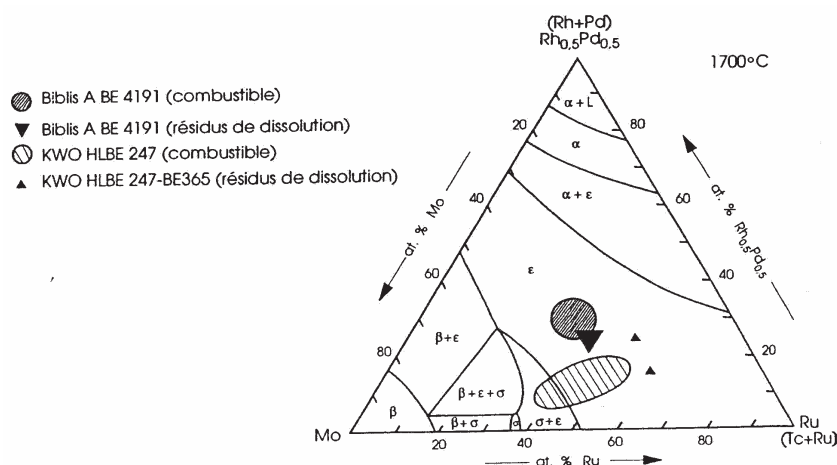


Figure I.4. Composition des alliages polymétalliques Ru-Rh-Tc-Pd-Mo dans le combustible irradié et dans les fines de dissolution (d'après la référence [9]).

Il peut être intéressant de se rapprocher de la forme présumée du ruthénium dans le combustible irradié en synthétisant des alliages du composé binaire Ru-Mo ou ternaire Ru-Mo-Pd (cf. digramme ternaire figure I.4.). En procédant à la dissolution nitrique de tels alliages, il serait ensuite possible de mieux appréhender la représentativité des solutions commerciales de $RuNO(NO_3)_x(H_2O)_y$ utilisées jusqu'à présent lors des essais d'électrovolatilisation.

B.II. Le ruthénium dans le procédé de retraitement du combustible irradié

Le ruthénium est présent à chaque étape du retraitement du combustible irradié dans le procédé PUREX. Ses trois formes physiques (liquide, gaz et solide) sont rencontrées au cours de ces opérations. A la dissolution, la répartition suivante est estimée [17].

- environ 2/3 du ruthénium se dissolvent dans l'acide nitrique concentré et se trouvent essentiellement au degré d'oxydation +II en ruthénium nitrosyle $[\text{Ru-NO}]^{3+}$ dont les degrés de nitration et de nitration dépendent des concentrations respectives d'acide nitrique et d'acide nitreux ;
- 1/3 reste dans les résidus de dissolution à l'état de colloïdes, de boues ou d'alliages métalliques détaillés en B.I.2 ;
- enfin 0,02 % se volatilise en tétraoxyde de ruthénium : RuO_4 .

Plus en aval dans le procédé, lors des opérations de purification par extraction liquide-liquide, le comportement du ruthénium se complexifie [18] :

- au niveau du premier cycle d'extraction, il est important de séparer correctement les produits de fission du flux U/Pu et en particulier de séparer le ruthénium. A ce stade, la teneur élevée en $^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$ à forte activité spécifique provoque une dégradation du solvant TBP du fait de sa présence dans la phase organique (complexes du ruthénium partiellement extractibles par le solvant tributyle phosphate noté TBP) ou à l'interface solution/solvant sous formes de fines particules appelées « crasses d'interfaces » très riches en ruthénium ;
- l'accumulation des produits de dégradation radiolytique ainsi formés a un effet synergique sur l'extraction du ruthénium et du zirconium. Les performances de séparation des produits de fission peuvent alors être amoindries si le solvant n'est pas correctement régénéré.

Enfin, à l'issue du cycle de retraitement, le ruthénium est incorporé dans le verre qui est utilisé comme matrice de stockage à long terme des produits de fission. Tout comme les autres platinoïdes (Rh, Pd), il a tendance à peu se solubiliser dans la matrice vitreuse (cristallisation de RuO_2) ceci entraînant, d'une part un accroissement de la viscosité

diminuant la vitesse de coulée des verres et d'autre part une dégradation possible de la qualité de confinement du verre pour des teneurs élevées en ruthénium.

L'élimination de ce platinoïde en tête du procédé PUREX permettrait :

1. d'envisager une diminution du nombre de cycles d'extraction ;
2. de limiter la dégradation du solvant et donc de pérenniser ses performances ;
3. pour le verre, de minimiser l'effet néfaste de l'accroissement du taux de combustion.

C. LES ESPECES DU RUTHENIUM RECENSEES EN MILIEU NITRIQUE

C.I. Espèces solubles

C.I.1. Différents complexes ruthénium-nitrosyle (RuNO^{3+})

C.I.1.1. Structure générique des complexes

Il existe en solution nitrique, et donc, par analogie, dans les solutions de dissolution de combustible irradié, de nombreuses espèces du ruthénium, principalement des complexes du ruthénium à la valence +II sous forme de ruthénium-nitrosyle (RuNO^{3+}). En 1962, Bokii et al.[19] ont identifié par diffraction des rayons X la structure octaédrique des complexes RuNO^{3+} . Ces complexes sont nitrates (NO_3^-), nitrés (NO_2^-) ou mixtes nitrés-nitrates dans l'acide nitrique. Leur synthon de base est représenté sur la figure I.5.

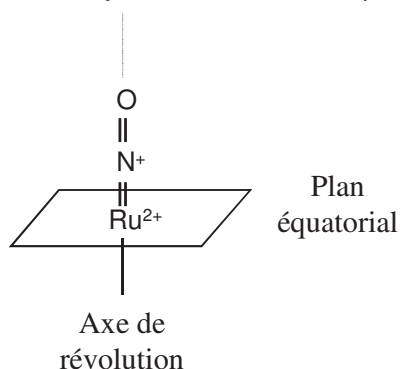
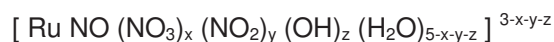


Figure I.5. Représentation du RuNO^{3+} selon le modèle de Siczek [20].

Le ligand nitrosyle se trouve en position axiale. Les ligands du type $-\text{NO}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}_2$ et $-\text{OH}$ occupent les quatre sites équatoriaux ainsi que l'autre site axial.

Pendant longtemps, la bibliographie a décrit le ruthénium-nitrosyle comme un complexe formé de Ru(III) et de NO. Des publications plus récentes [19 ;21 ;22] postulent, quant à elles, une liaison entre Ru(II) et de NO⁺. Cette dernière théorie est étayée par des mesures spectroscopiques dans l'infra-rouge qui font apparaître la bande ν_{NO} des complexes RuNO³⁺ entre 1930 cm⁻¹ et 1845 cm⁻¹ selon la nature des ligands contre 1700 cm⁻¹ attendu dans le cas d'un Ru(III)-NO. De plus, l'entité Ru-NO³⁺ posséderait dans ce cas une structure angulaire, or l'étude du système orbitalaire {M-NO} (6 électrons de liaisons) impose la linéarité du complexe. Une telle linéarité correspond à la structure [Ru(II)-NO⁺]. Cette structure est confirmée par le diamagnétisme des complexes ruthénium-nitrosyle, cela signifie aussi que Ru^{II} a une configuration bas-spin (t_{2g})⁶. Le comportement électrochimique des complexes RuNO³⁺ étudié par Carron [21] conforte également le passage à l'état d'oxydation +VIII par échange de 6 électrons.

Les complexes hexacoordonnés du Ru(II) sont très stables grâce à leur configuration en d⁶ obéissant ainsi à la règle des 18 électrons et stabilisés également par la liaison π avec NO⁺. Comme le Ru(II) est un très fort π -donneur, il va former des liaisons très énergétiques avec les bons accepteurs- π tels NO, CO et SO₂ par exemple. La liaison Ru(II)-NO⁺ est due à la donation électronique des orbitales d métalliques aux orbitales π^* vacantes du ligand NO. En solution, ce synthon (Ru-NO)³⁺ est complexé par des ligands nitrato (NO₃⁻), nitro (NO₂⁻), hydroxo (OH⁻) ou aquo (H₂O) de formule générale :

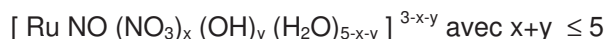


Le groupe nitrosyle a un effet « *trans* » très fort qui se manifeste par la labilisation des ligands en positions relatives *trans*. L'interconversion de ligands est plus lente lorsque les complexes contiennent des ligands nitro (t_{1/2} = 1 à 30 jours à 20 °C) par rapport aux ligands nitrato (t_{1/2} = 10 à 60 minutes à 20 °C). Une fois formés, les complexes nitrés montrent logiquement une plus grande stabilité que leurs analogues nitrates, par conséquent ils seront théoriquement plus difficilement oxydables en RuO₄ lors des essais d'électro-volatilisation.

C.I.1.2. Spécificités des complexes nitrates

Les premiers complexes nitrates ont été préparés par Joly en 1889 puis délaissés pendant 50 ans. Dans les années 1960, les groupes Fletcher, Wallace et Scargill [23 ; 24 ; 25 ; 26] poursuivirent les travaux : ils ont établi l'existence de complexes ruthénium-nitrosyle mono-, di- et tri-nitrato. Wallace [25] isola les complexes existant dans l'acide nitrique par

des techniques d'échanges de cations et d'anions et assigna, aux complexes ruthénium-nitrosyle nitrates, la formule générale suivante :



Ces complexes ont été identifiés dans les solutions de dissolution de combustible nucléaire irradié et sont jugés responsables de la décontamination peu aisée en produits de fission des flux d'uranium et de plutonium en particulier à cause de leur extraction partielle par le TBP [3 ;27].

Tableau I.2. Répartition en pourcentage des complexes non-, mono-, di- et tri-nitrates selon la concentration en HNO_3 . $[\text{Ru}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. (D'après la référence [23]).

| [HNO ₃] | 0,1 N | 1 N | 3 N | 4,6 N | 7,5 N | 8,7 N | 9,2 N | 11,3 N | 14,5 N |
|----------------------|-------|------|-----|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Complexes | | | | | | | | | |
| tri-nitrates | 0 | 3,5 | 7 | 18 | 42 | 50,5 | 55,5 | 70,5 | 81 |
| di-nitrates | 0 | 3 | 15 | 20 | 19 | 21,5 | 20 | 18,5 | 13 |
| mono-nitrates | 5 | 23,5 | 46 | 44 | 31,5 | 23 | 19,5 | 6,5 | 2 |
| non-nitrates | 95 | 70 | 32 | 18 | 7,5 | 5 | 5 | 4,5 | 4 |

Comme le montre le tableau I.2., pour une concentration d'acide nitrique supérieure à 1 N, les solutions contiennent un mélange de complexes nitrates de formule générale $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}]^{3-x}$ avec $x \leq 4$. Plus la concentration d'acide nitrique est élevée, plus les complexes sont nitrates. A partir d'une concentration d'environ 6 N, l'espèce majoritaire devient le complexe tri-nitrato. Cette forme tri-nitrato a été identifiée comme étant partiellement extractible par le TBP [3 ; 27].

Pour une concentration d'acide nitrique inférieure à 1 N, les complexes évoluent majoritairement vers des complexes exempts de nitrates. La réaction d'hydrolyse consiste en une succession de réactions de dénitratisation et de dé-protonation, son produit final étant l'hydroxyde $[\text{RuNO} (\text{OH})_3 (\text{H}_2\text{O})_2]$:

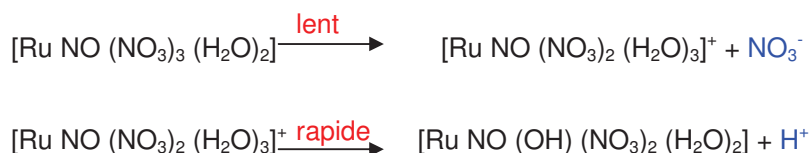


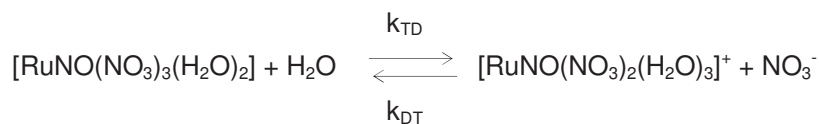
Tableau I.3. Cinétiques de nitratation et d'hydrolyse des complexes ruthénium nitrosyle à 25°C. (M = mono-nitrato ; D = di-nitrato ; T = tri-nitrato ; Te = tétra-nitrato). (D'après la référence [22]).

| Cinétiques de nitratation et d'hydrolyse ($k \times 10^3$) en min^{-1} HNO_3 concentré | | | | |
|---|-------------|-------|-----------|-------|
| Réactions | Nitratation | | Hydrolyse | |
| Acidité | 6,1 N | 8,1 N | 6,1 N | 8,1 N |
| M = <i>cis</i> -D | 1,65 | 3 | 0,7 | 0,72 |
| M = <i>trans</i> -D | 8,1 | 13,5 | 4,3 | 4,5 |
| <i>cis</i> -D = T | 17,9 | 32,5 | 11,1 | 11,7 |
| <i>trans</i> -D = T | 74 | 144 | 36,5 | 37,4 |
| T = Te | 17 | 68 | 102 | 270 |

Cette étude de Scargill et al.[23] montre qu'une élévation de la concentration d'acide nitrique de 6,1 N à 8,1 N accroît les vitesses de nitratation de tous les complexes RuNO^{3+} . Les différences de vitesses entre les diverses réactions s'expliquent notamment par l'effet *trans*. En effet, les complexes mono-nitrato se transformeront plus rapidement en *trans*-di-nitrato, cette configuration étant plus stable que la *cis*-di-nitrato. Par contre, les différences de vitesse entre les réactions *cis*-di = tri et *trans*-di = tri, proviennent de la répulsion électrostatique. En effet lorsque trois ligands polaires se retrouvent sur un même plan équatorial, le ligand central est le plus labile ce qui explique la vitesse plus élevée pour la réaction *trans*-di = tri. Enfin, la vitesse relativement élevée de la réaction tri = tétra est le résultat d'un double effet : d'une part, ces complexes subissent l'effet *trans* (labilisation de ligands en *trans*) et d'autre part, ils subissent la répulsion électrostatique des ligands en *cis*. L'augmentation de l'acidité n'a cependant aucun effet notable sur les vitesses d'hydrolyse sauf dans la cas de la réaction tri-nitrato = tétra-nitrato qui est très influencée par le double effet *cis* / *trans*.

- Effet de la température sur les cinétiques de nitratation

La température a également une influence sur la cinétique de nitratation et d'hydrolyse des complexes ruthénium-nitrosyle nitrato. Les résultats de l'étude de Rudstam [28] sont consignés dans le tableau I.4. Les réactions étudiées sont les suivantes :



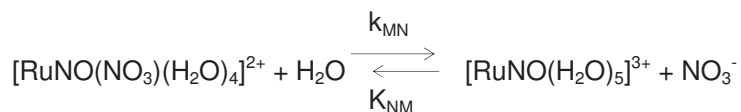


Tableau I.4. Influence de la température sur les constantes cinétiques de nitratisation et d'hydrolyse ; $[\text{HNO}_3] = 0,95 \text{ N}$. (D'après la référence [27]).

| Cinétiques | $k_{\text{TD}} \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ | $k_{\text{DT}} \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ | $k_{\text{MN}} \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ | $k_{\text{NM}} \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ |
|-------------|--|--|--|--|
| Température | | | | |
| 10 °C | 6,5 | 1,0 | — | — |
| 20 °C | 25,0 | 2,4 | 4,1 | 2,5 |
| 30 °C | 68,0 | 5,8 | 12,0 | 8,5 |

Après calcul des énergies d'activation, il ressort que la réaction la moins énergétique est la nitratisation du di-nitrato en tri-nitrato- RuNO^{3+} : $E_a = 64 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ensuite, classées par énergies d'activation croissantes viennent les réactions de mono-nitrato en non-nitrato- RuNO^{3+} (79 kJ.mol^{-1}), puis de tri-nitrato en di-nitrato- RuNO^{3+} (84 kJ.mol^{-1}) et enfin de non-nitrato en mono-nitrato- RuNO^{3+} (91 kJ.mol^{-1}).

Ces résultats montrent clairement qu'une augmentation de la température a pour effet d'accroître considérablement les vitesses d'échanges de ligands NO_3^- dans les complexes RuNO^{3+} . Notons que la réaction de dénitratisation du tri-nitrato en di-nitrato est très rapide par rapport aux autres réactions : ceci est en partie dû à la répulsion électrostatique qui favorise le départ du ligand central mais aussi à la faible acidité qui ne favorise pas la forme tri-nitrato mais plutôt les formes di- et mono-nitrato.

- Effet de l'acidité sur les cinétiques de nitratisation

Rudstam [28] a également étudié l'influence de l'acidité sur les cinétiques de nitratisation. Les résultats sont consignés dans le tableau I.5.

Tableau I.5. Influence de l'acidité sur les constantes cinétiques de nitratisation et d'hydrolyse, T = 293 K. (D'après la référence [28]).

| Cinétiques [HNO ₃] | k _{TD} x10 ³ min ⁻¹ | k _{DT} x10 ³ min ⁻¹ | k _{MN} x10 ³ min ⁻¹ | k _{NM} x10 ³ min ⁻¹ |
|-----------------------------------|--|--|--|--|
| | 0,95 N | 25,0 | 2,4 | 4,1 |
| 1,92 N | 19,0 | 5,8 | 4,6 | 14,0 |
| 3,80 N | 18,0 | 13,0 | — | — |
| 7,11 N | 20,0 | 53,0 | — | — |

Il ressort du tableau I.5. que plus l'acidité est élevée, plus les vitesses d'échange de ligands NO₃⁻ des complexes RuNO³⁺ augmentent, notamment pour la réaction di-nitrato en tri-nitrato qui est l'espèce majoritaire dans HNO₃ 7,11 N. Toutefois, la réaction tri-nitrato en di-nitrato conserve une valeur constante relativement importante de 20.10⁻³ min⁻¹ liée à la répulsion électrostatique *cis* comme exposé dans le cas de l'élévation de température.

D'après la littérature, deux processus d'hydrolyse des complexes nitrates sont envisageables [29 ;30]. Il peut y avoir dissociation de la molécule du complexe (1) ou bien remplacement d'un groupement NO₃⁻ par OH⁻ à l'intérieur de la molécule (2) :



A pH > 2, les complexes nitrates sont complètement hydrolysés [23]. A un pH compris entre 5 et 8, un précipité d'hydroxyde RuNO(OH)₃ se forme puis se re-dissout à pH supérieur à 8,6.

Nivol'skii et Ilenko [31] ont également étudié l'hydrolyse des complexes ruthénium-nitrosyle nitrates. Ils sont parvenus à la conclusion que l'hydrolyse se fait en deux étapes : la première, rapide, conduit à la formation de nouvelles formes de ruthénium correspondant aux nouvelles conditions du milieu et accompagnée d'un changement brutal du pH de la solution. La seconde, lente, consiste en la polymérisation des espèces du ruthénium formées auparavant. L'hydrolyse à température ambiante ne conduit pas à la formation de précipité d'hydroxyde. Il se forme à des températures plus élevées. D'autre part, l'augmentation de la concentration en ions NO₃⁻ en solution conduit à la formation de complexes nitrates supérieurs.

Dans les solutions d'acide nitrique, les proportions relatives des différents complexes du ruthénium-nitrosyle dépendent de la concentration en ions nitrates. La proportion des divers complexes nitrato- à l'équilibre en solution d'acide nitrique à 293 K pour une concentration en ruthénium de 0,1 N est donnée dans le tableau I.6. ainsi que dans un mélange de solution de nitrate d'uranyle/acide nitrique similaire aux solutions de dissolution.

Tableau I.6. Proportion des complexes nitrato-RuNO³⁺ en solutions nitrique et nitrique/nitrate d'uranyle. (D'après la référence [10]).

| Etat de nitration | proportions des espèces (%) | |
|---------------------|--|----------------------|
| | 1,25 mol.L ⁻¹ UO ₂ (NO ₃) / HNO ₃ 3 N | HNO ₃ 3 N |
| Non- | 11,0 | 4,5 |
| Mono- | 11,0 | 30,0 |
| Di (<i>cis</i>) | 28,5 | 29,0 |
| Di (<i>trans</i>) | 19,0 | 21,5 |
| Tri- | 38,5 | 14,0 |
| Tétra- | 5,0 | 1,0 |

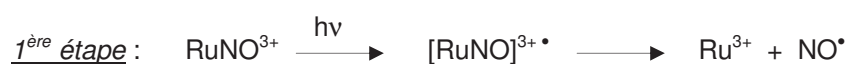
La présence de nitrate d'uranyle en solution a pour principale conséquence d'augmenter la fraction relative des espèces tri-nitratées aux dépends des espèces mono-nitratées. La proportion d'espèces di-nitratées est peu affectée par le nitrate d'uranyle alors que les mono et tétra-nitratées ont tendance à augmenter également. La présence de nitrate d'uranyle en solution semble avoir le même effet qu'une augmentation de la concentration en acide nitrique. Par analogie, dans les solutions de dissolution de combustible irradié, très chargées en nitrate d'uranyle issu de la dissolution de l'oxyde d'uranium, l'espèce tri-nitrato-RuNO³⁺ semble *a priori* favorisée.

- Effet de la photolyse sur les complexes nitrato-RuNO³⁺

La photodissociation des complexes nitrato-RuNO³⁺ a également été étudiée [3]. L'effet de la photolyse sur les complexes du Ru(II) conduit à leur dissociation en Ru(IV). La conversion Ru(II)/Ru(IV) dépend de l'acidité et est plus rapide à des concentrations d'acide élevées ([HNO₃] > 5 N).

Une étude récente menée par Works et al. [32] a permis d'observer la photodissociation de complexes Ru(salen)Cl(NO) (salen = bis-éthylène salicyl imine). Cette étude a montré que le groupement NO était photo-labile (réaction réversible). Les auteurs ont photolysé ce complexe à une longueur d'onde de 385 nm ce qui a eu pour conséquence le départ du ligand NO. Inversement, à l'issue de la photodissociation, lorsqu'un large excès de NO est introduit dans la solution, le complexe initial réapparaît.

La photolyse des complexes Ru(II)NO³⁺ a pour effet d'oxyder le Ru(II) selon un mécanisme en deux étapes successives à un électron chacune [3]: la première étape conduit au radical cation ruthénium-nitrosyle qui se dissocie en Ru(III) et en radical nitrosyle (NO[•]) :



La deuxième étape est une conversion du ruthénium(III) en ruthénium(IV). Cette étape est d'autant plus rapide que la concentration d'acide est élevée.



C.1.1.3. Spécificités des complexes nitrés

Selon les concentrations de l'acide nitrique et de l'acide nitreux en solution, des degrés de nitration ou de nitration (ligands nitro- NO₂⁻) variables sont observés [33]. Rappelons que l'acide nitreux est un composé très présent dans les solutions de dissolution de combustible irradié.

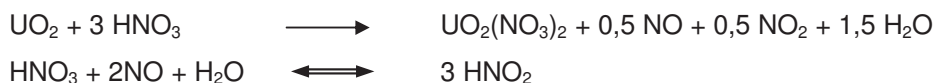
L'acide nitrique et l'ion nitrate forment un couple acido-basique (HNO₃/NO₃⁻) dont le pKa est de l'ordre de -1,3. Lorsque la concentration d'acide nitrique est élevée, la concentration d'acide moléculaire (HNO₃) augmente et parallèlement, se forment des ions nitrosonium NO₂⁺ par réaction des ions H⁺ sur l'acide moléculaire.

Sous l'action de la lumière, de la chaleur ou de la radiolyse, l'acide nitrique subit une dégradation conduisant à la formation de composés azotés de degrés d'oxydation inférieurs à +V, gazeux ou dissous, pouvant se recombinaer et réagir avec l'acide nitrique selon des processus chimiques complexes. L'acide nitreux est un de ces produits de dégradation : il est issu de la dismutation du peroxyde d'azote N₂O₄, qui est présent sous forme d'équilibre liquide/vapeur dans les solutions d'acide nitrique.

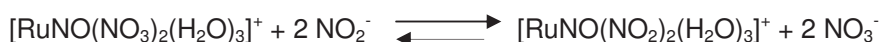


C'est un acide faible dont la base conjuguée est NO_2^- ($\text{pK}_a \text{HNO}_2/\text{NO}_2^- = 3,4$). Il est très instable et se décompose pour générer du monoxyde d'azote, l'ion nitrosonium NO_2^+ et l'ion nitro-acidium H_2NO_2^+ . La décomposition de HNO_2 est d'autant plus importante que la concentration d'acide nitrique est élevée.

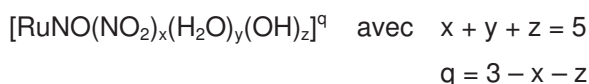
Dans le cas présent, l'acide nitreux provient essentiellement de la dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique.



La présence d'acide nitreux a pour conséquence de rompre la liaison Ru- NO_3 dans le complexe ruthénium-nitrosyle-nitraté (liaison de relativement faible énergie) et de substituer le groupement NO_3^- (nitrate) par un groupement NO_2^- (nitro) plus nucléophile [19].



Les complexes ruthénium nitrosyle nitrés répondent à la formule générale suivante :



Les complexes tri-nitro-ruthénium-nitrosyle ne sont pas très stables en solution. Par hydrolyse, ils sont transformés en espèces dinitro-, plus stables. Brown [34] a étudié ces complexes nitrés et a établi une base de données concernant leurs spectres infra-rouge (tableau I.7.). La spectroscopie infra-rouge permet d'attribuer une fréquence de vibration de 1873 cm^{-1} pour NO dans ce composé. Le ligand H_2O peut être remplacé par de nombreux autres ligands, ce qui a pour effet d'influencer significativement la distribution de la densité électronique dans la molécule. Ainsi, lorsque les ligands sont en position « cis » par rapport au groupe nitrosyle, la force de la liaison Ru-N décroît proportionnellement à l'augmentation des propriétés « donneur » des ligands. Il en résulte un changement de la force de la liaison Ru-OH (OH en trans de NO) comme cela est indiqué dans le tableau I.7.

Tableau I.7. Nombres d'onde des maxima d'absorption en infra-rouge des groupes NO et OH dans $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{A}_2(\text{OH})]$ pour divers ligands **A**. (TBPO = Tri Butyle Phosphine oxyde). (D'après la référence [34]).

| Composés | Ligand A | $\nu_{\text{NO}} (\text{cm}^{-1})$ | $\sigma_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1})$ | $\nu_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1})$ |
|---|------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{A}_2(\text{OH})$ | H ₂ O | 1873 | 971 | 3322 |
| $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{A}_2(\text{OH})$ | NH ₃ | 1867 | 958 | 3470 |
| $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{A}_2(\text{OH})$ | Pyridine | 1850 | 945 | 3525 |
| $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{A}_2(\text{OH})$ | TBPO | 1830 | _____ | _____ |

Le dinitro-ruthénium nitrosyle subit une nitration progressive ($t_{1/2} = 1$ jour) dans l'acide nitrique, ne contenant pas d'acide nitreux, pour conduire, au final, à un mélange de composés mixtes nitro-nitrato et nitrato ruthénium nitrosyle [35].

La bibliographie relate également l'existence de tétranitro et d'hexanitro RuNO^{3+} [19]. Les solutions aqueuses de tétranitro-ruthénium nitrosyle sont stables vis-à-vis de l'hydrolyse à température ambiante. En revanche, la cinétique d'hydrolyse augmente de façon non négligeable lorsque la température croît.

Une fois formés, les complexes nitrés présentent une plus grande stabilité que leurs homologues nitrates [21]. Par exemple, ils sont ainsi plus difficilement extraits par le TBP. A noter également que les complexes nitrés ne sont pas oxydés en RuO_4 par le Ce(IV) contrairement aux complexes nitrates.

Les proportions de complexes nitrés recensés dans une solution typique après traitement par HNO_2 0,15 N à 50 °C [28] sont les suivantes :

| | | |
|------------|---------|----------------------|
| Dinitro- | : 49.5% | } espèce non chargée |
| Mononitro- | : 12% | |
| Dinitro- | : 31.5% | } espèces chargées |

Brown [34] a étudié, par chromatographie papier, les complexes nitro- RuNO^{3+} , notamment leur synthèse et leur stabilité dans le temps, selon la nature du milieu (tableau I.8.). Après sa synthèse, la solution est vieillie et analysée afin d'étudier l'évolution au cours du temps des proportions relatives des différentes espèces nitro-ruthénium-nitrosyle en solution.

Tableau I.8. Décomposition du $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$ dans l'acide nitrique 3 N contenant $0,07 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate cérique à 20°C . $[\text{Ru}] = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. (D'après la référence [35]).

| Temps de vieillissement (heures) | NO_2^- libérés (%) | Répartition des complexes du ruthénium-nitrosyle (%) | | |
|----------------------------------|-----------------------------|--|----------------|---------------|
| | | Di-nitro : A | Mono-nitro : B | Non-nitro : C |
| 5 | 6,0 | 87,5 | 12,5 | 0,0 |
| 18 | 19,7 | 60,0 | 32,4 | 7,6 |
| 48 | 37,6 | 22,0 | 69,0 | 9,0 |
| 192 | 50,6 | 9,5 | 78,5 | 12,0 |
| 336 | 55,5 | 12,0 | 67,6 | 20,4 |

Les résultats du tableau I.8. montre l'évolution du complexe dinitro- en milieu nitrique selon la réaction suivante :

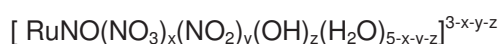


A représente le complexe di-nitro en milieu nitrique, B et C contiennent respectivement 1 et 0 groupement nitro- par molécule. Les valeurs des constantes k_1 et k_2 sont respectivement de $0,7 \text{ j}^{-1}$ et $0,034 \text{ j}^{-1}$.

Lors de la dissolution de combustible nucléaire irradié, une importante génération d'acide nitreux est observée suite à la dissolution de l'oxyde d'uranium. Ce phénomène se poursuit en solution par radiolyse de l'acide nitrique qui conduit à une génération constante, mais de moindre ampleur, d'acide nitreux. Or, les études montrent que la présence d'acide nitreux en solution engendre une nitration, partielle voire totale, des complexes RuNO^{3+} . Par analogie, il est donc probable que les solutions de dissolution contiennent des complexes nitro- RuNO^{3+} dans des proportions variables avec les complexes nitrato.

C.I.1.4. Complexes mixtes nitrés-nitrates

La formule générale proposée pour ces complexes mixtes est la suivante :



Ils sont chimiquement plus stables que les complexes nitrates et sont formés à partir de ces derniers en présence d'acide nitreux : les groupes $-\text{ONO}_2$ sont alors progressivement remplacés par des ligands $-\text{NO}_2$, plus nucléophiles.

La composition de ces molécules a été étudiée par Boswell et al. [36]. Les études ont été menées sur des solutions de complexes nitrato- RuNO^{3+} dans lesquelles ont été introduit un mélange gazeux de monoxyde et de dioxyde d'azote ($\text{NO} + \text{NO}_2$). Les temps de mise à l'équilibre de telles solutions sont plus longs que pour les complexes nitrates : Joon [37] rapporte des délais de l'ordre d'une année.

La figure I.6. représente les multiples équilibres chimiques reliant les différentes espèces ainsi que leur temps de demi-réaction en nitration et en hydrolyse. Il est important de remarquer qu'aucune substitution directe de NO_3^- par NO_2^- n'intervient.

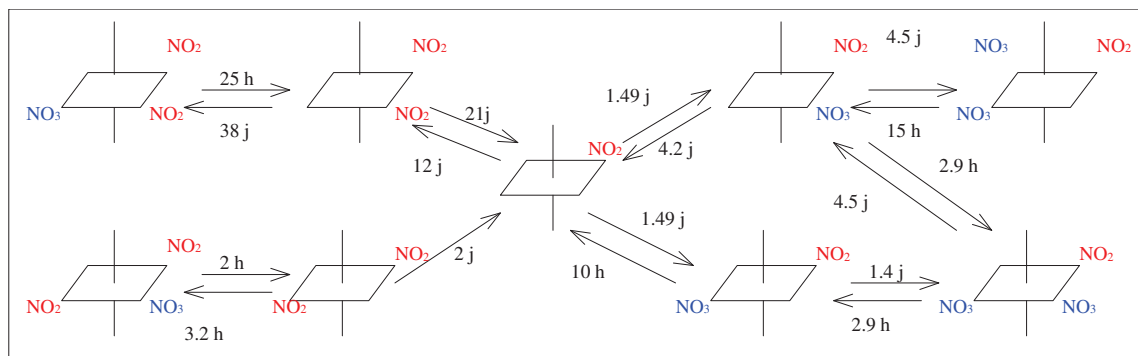


Figure I.6. : Equilibres entre les complexes nitrés et mixtes du RuNO^{3+} [34 ; 36].

La figure I.7. représente l'évolution de la répartition des espèces d'une solution de nitro- RuNO^{3+} selon la concentration en acide nitrique du milieu après un an de vieillissement (temps d'établissement de l'équilibre chimique). Cette figure montre que les complexes *cis*-dinitro- prédominent largement à 0,25 N. Leur proportion est de plus en plus faible au fur et à mesure que l'acidité augmente au profit des complexes mixtes nitro-poly-nitrato- RuNO^{3+} . Dans HNO_3 3 N, acidité utilisée pour le retraitement du combustible nucléaire irradié, les principales espèces attendues en solution sont les mono- et di-nitro- RuNO^{3+} suivis des complexes mixtes mono-nitro-di-nitrato- et di-nitro-mono-nitrato- RuNO^{3+} .

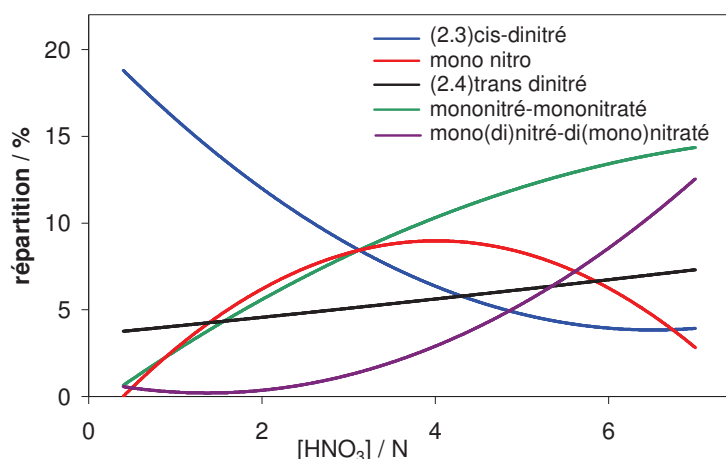


Figure 1.7. Répartition à l'équilibre des complexes nitrés et mixtes en fonction de la concentration d'acide nitrique (solutions âgées de 1 an ; $[\text{RuNO}^{3+}]_{\text{total}} < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. (D'après la référence [34]).

Sato et al. [38 ; 39] ont utilisé la chromatographie liquide haute performance (HPLC) pour effectuer une séparation des espèces du ruthénium présentes en solution de dissolution de dioxyde d'uranium irradié dans HNO_3 1 N. Ils ont ainsi dénombré plus de 24 espèces différentes. Les espèces séparées se répartissent comme suit :

- *Espèces cationiques* : les expériences ont été menées sur une colonne de résine échangeuse de cations de 60 cm de longueur. Ainsi, 9 pics correspondant à des composés cationiques ont été relevés. Il s'agit de formes mono-, di- et tri-valentes du ruthénium. Parmi, ces espèces cationiques, Sato et al. mentionnent en plus des complexes majoritaires $\text{RuNO}^{3+}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_y$, l'existence de l'espèce Ru(IV)NO_3^{3+} ;
- *Espèces anioniques et neutres* : les expériences ont été réalisées selon le même protocole que pour les espèces cationiques à la seule différence près que la longueur de la colonne est de 13 m. L'éluant utilisé est de l'acide nitrique 1 M. Les 20 espèces observées se répartissent comme suit : 8 espèces neutres et 12 espèces anioniques.

Toutefois une partie des espèces citées ci-dessus a pu être générée au cours de l'éluion par l'acide nitrique 1 N.

C.I.2. Les oxydes solubles

Les oxydes solubles sont principalement représentés par le RuO_4 et secondairement par les complexes bimétalliques à pont oxo-.

C.I.2.1. Le tétraoxyde de ruthénium (RuO_4) [40]

L'existence du RuO_4 a été rapportée pour la première fois par Klaus en 1860. Bien que moins toxique que OsO_4 , RuO_4 doit être manipulé avec précaution. Il possède une pression de vapeur élevée à température ambiante ce qui le rend très volatil. Le gaz RuO_4 génère un effet irritant sur les yeux et les voies respiratoires. Il oxyde les tissus, en laissant un dépôt caractéristique de RuO_2 . Il a une forte odeur, semblable à celle de l'ozone, et réagit de façon explosive avec de nombreux solvants communs.

Le ruthénium(VIII) possède une configuration électronique en $[\text{Kr}] 4d^0$. Sa chimie se résume à celle du tétraoxyde de ruthénium qui est l'une des deux espèces connues de tétraoxydes volatils avec OsO_4 . RuO_4 est d'ailleurs iso-structural de OsO_4 : la maille est monoclinique ($a = 0,947 \text{ nm}$; $b = 0,459 \text{ nm}$; $c = 0,863 \text{ nm}$; $\beta = 118,3^\circ$). Elle contient 4 molécules : sa densité théorique est de $3,40 \text{ g.cm}^{-3}$ et l'expérimentale est de $3,29 \text{ g.cm}^{-3}$. Les études de diffraction électronique sur les vapeurs suggèrent une symétrie tétraédrique (Td) avec une longueur de liaison Ru-O de $0,1705 \text{ nm}$. C'est un composé très important du ruthénium : il est notamment utilisé comme agent oxydant en chimie organique. Le tableau I.9. expose quelques exemples de réactions d'oxydation entre RuO_4 et des molécules organiques.

Tableau I.9. : Oxydation de composés organiques par le tétra-oxyde de ruthénium.

| Réactifs | Produits |
|---------------------|---------------------------------|
| alcools primaires | aldéhydes, acides carboxyliques |
| alcools secondaires | cétones |
| aldéhydes | acides carboxyliques |
| alcènes | aldéhydes; acides carboxyliques |
| alcynes | dicétones, acides carboxyliques |
| amides | imides |
| éthers | esters |
| sulphides | sulphones |

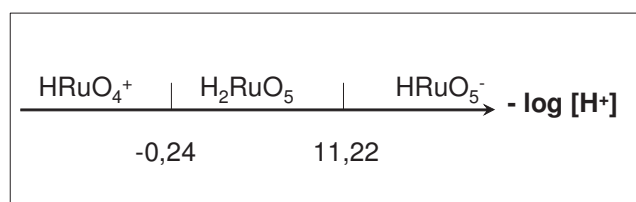


Figure I.8. : Répartition des formes dissoutes du Ru(VIII) en fonction de l'acidité du milieu.

C.1.2.2. Espèces bimétalliques à pont oxo

En milieu organique, les composés RuNO³⁺ forment très facilement des espèces bi-nucléaires pontées par un oxygène (pont oxo). Il en est de même pour les espèces Ru(IV) en milieu aqueux. Les études de spéciation des espèces dissoutes du ruthénium en milieu acide nitrique étayées par ces observations, ont donc permis à Brown et al. [2] de proposer les structures suivantes à pont oxo pour les espèces RuNO³⁺ non-nitratées :

Espèces hydratées : [ON-Ru-O-RuNO]ⁿ⁺ où n ≤ 6.

Espèces non chargées : [(OH)₂(H₂O)₂ON-Ru-O-RuNO(OH)₂(H₂O)₂]

Un an plus tard, Fletcher [45] a mis en évidence, suite aux travaux de Martin [46] en milieu organique, la formation d'une espèce du ruthénium bi-nucléaire à pont oxo. Cette espèce est obtenue par action du monoxyde d'azote sur le RuO₄ selon la réaction :



En présence d'eau, le produit final n'est pas uniquement la forme Ru₂N₆O₁₅, des formes aquo-nitrato-RuNO³⁺ sont également générées.

C.1.3. Le ruthénium (IV)

Le composé Ru(IV) a été recensé dans les solutions d'acide nitrique. Ce composé est un produit de réduction d'espèces possédant des degrés d'oxydation supérieurs tel le RuO₄. Ru(IV) peut être obtenu, d'après des travaux de Maya [3], par dissociation photolytique comme cela a été décrit précédemment. En milieu nitrique, il est sous forme tétramère de formule Ru₄(OH)₁₂⁴⁺, cependant il semble plus judicieux de l'écrire sous la forme Ru₄O₆⁴⁺.xH₂O, en raison de l'acidité élevée des milieux étudiés ([H⁺] > 0,1 N).

La figure I.9. représente le voltammogramme de Ru(IV) dans une solution HNO₃ 0,1 N / NaNO₃ 0,9 mol.L⁻¹.

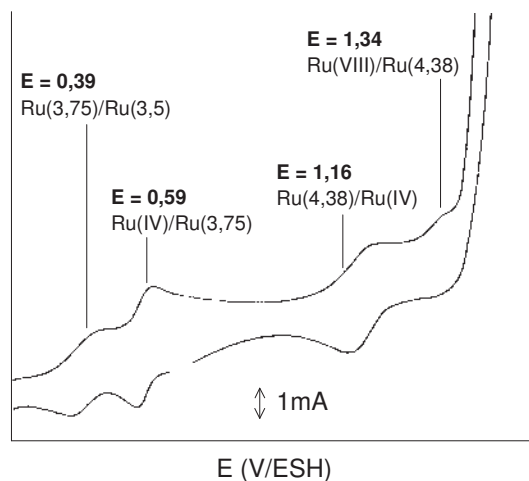
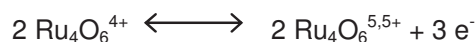


Figure I.9. [3]: Voltammogramme du Ru(IV) sur platine, forme initiale supposée tétramère $[Ru_4O_6, xH_2O]^{4+}$. $[HNO_3] = 0,1 N$; $[NaNO_3] = 0,9 mol.L^{-1}$; 1^{er} cycle ; $V_{bal} = 20 mV.s^{-1}$.

Trois processus réversibles apparaissent sur le voltammogramme à 0,39 V_{ESH}, 0,59 V_{ESH} et 1,16 V_{ESH} ainsi qu'un processus irréversible à 1,34 V_{ESH}.

Plusieurs auteurs ont étudié le comportement électrochimique de l'espèce Ru(IV) en milieu acide perchlorique. Les systèmes réversibles observés à 0,39 V_{ESH} et 0,59 V_{ESH} ont été attribués respectivement aux couples Ru(3,75)/Ru(3,5) [47 ; 48] et Ru(IV)/Ru(3,75) [49]. Au vu de ces degrés d'oxydation fractionnaires, la forme tétranucléaire a alors été proposée. De même, les travaux de Cady [50] ont décrit un système réversible à 1,16 V_{ESH} qui a été attribué au couple Ru(4,38)/Ru(IV). Le degré 4,38 serait obtenue par l'oxydation partielle de deux molécules de Ru(IV) selon la réaction suivant :



Enfin, Wehner et Hindman [51] ont localisé l'oxydation irréversible de l'espèce Ru(4,38) en Ru(VIII) à 1,34 V_{ESH}.

La forme tétramère du Ru(IV) a été établie par Bremard et al. [52] en 1968 suite à des études potentiométriques. Wallace et al. [48] ont aussi observé des formes ruthénium(IV) tétramères en milieu acide perchlorique. Il n'y a pas d'informations

structurelles sur ces tétramères mais il s'agit probablement d'espèces à pont hydroxo comparativement à d'autres ions polynucléaires tel $[Zr_4(OH)_8, 16H_2O]^{8+}$ [53].

Wehner *et al.*[51] ont observé une conversion spontanée du Ru(III) en Ru(IV) dans l'acide perchlorique à température ambiante.

En outre, l'étude de Maya [3] montre que les propriétés chimiques, spectrales (ultra-violet) et électroniques du Ru(IV) dans les acides nitrique et perchlorique sont similaires.

C.I.4. Bilan des études de spéciation du ruthénium soluble : orientations des travaux

D'après ces éléments bibliographiques, les espèces majoritaires dans les solutions de dissolution de combustible irradié sont les complexes ruthénium-nitrosyle. Dans l'acide nitrique 3 N, milieu du retraitement, les espèces majoritaires seraient les di-nitrato-RuNO³⁺. Par ailleurs, il a été démontré que l'acide nitreux, très présent dans le retraitement suite à la dissolution du dioxyde d'uranium, a un effet nitrant sur les complexes RuNO³⁺. Ainsi, dans les solutions de dissolution de combustible, il est très probable de rencontrer les composés mixtes nitro-nitrato-RuNO³⁺ voire même le dinitro-RuNO³⁺ étant *a priori* le plus stable. En outre, en milieu nitrique, la photolyse des espèces RuNO³⁺ conduit à la rupture de la liaison Ru-NO générant transitoirement le Ru(III) qui s'oxyde ensuite en Ru(IV). La réduction de RuO₄ en solution peut également conduire au Ru(IV). Ainsi, il semble judicieux de considérer le composé tétramère Ru(IV) lors des études d'électro-volatilisation sachant que cette espèce est potentiellement présente en solution de dissolution de combustible.

Pour mieux appréhender l'effet des différents ligands sur le comportement de RuNO³⁺, il paraît intéressant d'inclure des études dans l'acide perchlorique, milieu de référence exempt de nitrates de la même façon que Maya l'a réalisée pour l'étude des composés Ru(IV).

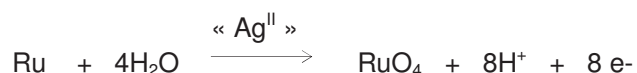
C.II. Espèces insolubles

C.II.1. Le ruthénium métal (Ru(0))

D'après les données thermodynamiques de Pourbaix [4], à pH 0 en milieu acide non complexant tel l'acide nitrique, Ru(0) se passive au-delà de 0,8 V_{ESH} mais sa corrosion n'intervient qu'à des potentiels supérieurs à 1,35 V_{ESH}. Ceci le rend insoluble en solution

d'acide nitrique dont le potentiel à l'équilibre varie de 0,9 V/ESH à 1,0 V/ESH selon l'acidité et la température du milieu.

Cependant, sous l'action d'un puissant oxydant électrogénéré, l'argent(II) dont le potentiel normal apparent est de $E_{0'}^{\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}} = 1,92 \text{ V/ESH}$ dans HNO_3 4 N, Ru(0) se solubilise et s'oxyde jusqu'à la forme RuO_4 [8]:



Une fois formé, RuO_4 est désorbé de l'anolyte puis piégé par la soude. La durée des essais de l'auteur [8] n'a pas permis d'atteindre une élimination totale du ruthénium, cependant un essai préliminaire a montré la possibilité de volatiliser plus de 90% de 50 mg de ruthénium initial avec une densité de courant de $0,25 \text{ A.cm}^{-2}$.

C.II.2. Le dioxyde de ruthénium (RuO_2)

Ce composé est un produit de réduction obtenu soit par grillage au moufle à très haute température du métal sous courant d'oxygène, soit par déshydratation de l'hydroxyde $\text{Ru}(\text{OH})_3$ à 450°C [4].

Le dioxyde de ruthénium anhydre est un composé du ruthénium à la valence IV qui est insoluble dans les acides. Il possède une structure de type rutile (TiO_2) tétragonale : $a = 0,451 \text{ nm}$ et $c = 0,311 \text{ nm}$. Aucun essai d'électro-dissolution n'a été mené sur ce composé.

Le dioxyde de ruthénium a également été étudié sous sa forme hydratée : $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. ($2 < x < 3$). Sa dissolution semble difficile dans les solutions d'acides non complexants [4]. Toutefois, les cinétiques d'électro-dissolution en présence d' $\text{Ag}(\text{II})$ [8] sont plus rapides que pour Ru(0). Cette observation est normale étant donné qu'il n'y a que 4 électrons mis en jeu dans l'oxydation de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en RuO_4 contre 8 e- pour le Ru(0).

C.II.3. Les nodules polymétalliques [54 ; 55]

La fission nucléaire génère de nombreux produits de fission et en particulier des platinoïdes tels que le palladium, le rhodium et le ruthénium. Ces éléments font partie des constituants majeurs des résidus insolubles de dissolution de combustible irradié. En effet, dans le combustible, ils se trouvent sous forme métallique pure (valence 0) principalement sous forme d'alliages polymétalliques.

Le ruthénium et le technétium ont des comportements chimiques identiques : ils possèdent la même structure hexagonale compacte et sont totalement miscibles. De même, le rhodium et le palladium ont la même structure cubique centrée et sont également miscibles. Cette observation a permis à Naito [55], au milieu des années 80, de synthétiser des alliages ternaires simulant les alliages réels quaternaires (Ru-Tc-Mo-Rh-Pd) présents dans le combustible irradié. Une dizaine d'années plus tard, Arai [54] a étudié quant à lui un alliage quaternaire en suivant le mode opératoire décrit par Naito. Les constituants et leurs proportions massiques respectives sont les suivants : Mo-Ru-Rh-Pd = 20 :60 :10 :10. La synthèse débute par le mélange intime des poudres des divers constituants (pureté 99.9%), puis par le pastillage et se poursuit par le frittage à 1723 K sous vide pendant trois heures et se termine par le broyage en fine poudre. La taille des particules obtenues [5] est de l'ordre de 3 μm en moyenne. Notons toutefois, qu'à l'issue de la dissolution du combustible, la taille des insolubles est comprise entre 5 et 50 μm et se situe en moyenne entre 10 et 20 μm . Ces insolubles réels ont une structure hexagonale compacte dont les paramètres sont : $0,2551 \text{ nm} < a < 0,2568 \text{ nm}$ et $0,4413 \text{ nm} < c < 0,4448 \text{ nm}$ [56].

Des études électrochimiques (voltammétrie cyclique avec électrode à pâte de carbone et électrolyse) ont été menées sur des simulants de fines de dissolution ainsi que sur des fines réelles, le but étant d'éliminer le ruthénium contenu dans les insolubles par voie électrochimique. Cette étude effectuée par Desmoulière [8] avait pour objectif d'observer et de qualifier les comportements de ces fines vis à vis d'une solubilisation par oxydation assistée par Ag(II) électrogénéré. L'oxydation des fines contenant du ruthénium génère du RuO_4 soluble sous la forme hydratée H_2RuO_5 .

Dans les acides nitrique et perchlorique, l'activité électrochimique des fines semble gouvernée par celles du ruthénium, et dans une moindre mesure du molybdène, qui sont en teneurs plus élevées. Leur comportement paraît cependant similaire à celui de Ru(0) ou d'un mélange Ru(0)/ RuO_2 : la surface électro-active semble évoluer dans le temps. Les fines synthétiques portées à un potentiel supérieur à 1,35 V_{ESH} dans l'acide nitrique entraînent :

- une attaque oxydante du ruthénium jusqu'à une forme soluble, probablement H_2RuO_5 ;
- la passivation progressive des grains.

Toutefois, l'étude de Desmoulière ne permet pas d'établir un mécanisme d'oxydation des fines.

Une étude d'électro-dissolution a également été menée sur des fines réelles de dissolution de combustible. Ces fines sont issues de combustible de type UOx. Les teneurs en ruthénium et molybdène, qui sont les constituants majoritaires des fines, sont respectivement de 17,78% et 18,93% en masse.

Suite à l'électrolyse de ces fines en présence d'Ag(II), un rendement de volatilisation du ruthénium de 50% a pu être atteint. Les valeurs des taux de volatilisation, montrent qu'il est possible d'éliminer jusqu'à 56% du ruthénium des fines et de permettre, dans le cas des fines de MOx, la diminution de près de 30% de l'activité γ . D'après l'auteur [8], une élimination totale du ruthénium des fines semble toutefois difficile à atteindre.

C.II.4. Les alliages ruthénium /uranium/plutonium

D'autres alliages sont mentionnés dans la littérature : il s'agit de composés intermétalliques du type Ru_xU_y et Ru_xPu_z . Cinq composés ruthénium/uranium ont été identifiés [57 ; 58] : URu_3 ; U_3Ru_5 ; U_3Ru_4 ; URu ; U_2Ru . Chandrasekhariah et al. [59] ont calculé les enthalpies de formation de Gibbs de certains de ces composés. Holleck et Kleykamp [60 ; 61] ont mesuré la force électromotrice d'une cellule $U,UF_3 /CaF_2/ UF_3,Ru,URu_3$ de 1000 K à 1140 K. De ces mesures, ils en ont déduit l'expression de l'enthalpie de formation de URu_3 :

$$\Delta G_f^\circ(URu_3)/kJ.mol^{-1} = -199,2 + 35,98 * 10^{-3} T \quad (\text{équation 1})$$

Plus récemment, Wijbenga et al. [62] ont à nouveau déterminé cette enthalpie libre pour URu_3 dans une cellule de galvanisation du type $Ni,NiF_2 /CaF_2/ UF_3, URu_3, Ru$ et ont obtenu un résultat voisin. Les deux calculs sont en accord :

$$\Delta G_f^\circ(URu_3)/kJ.mol^{-1} = -178,54 + 0,01629 T \quad (\text{équation 2})$$

D. PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES FORMES DISSOUTES DU RUTHENIUM DANS LE DOMAINE DE L'UV-VISIBLE

Outre les propriétés spectroscopiques des complexes RuNO^{3+} dans l'infrarouge exposées précédemment, plusieurs espèces du ruthénium absorbent également dans le domaine de l'UV-Visible. Dans l'acide nitrique, il est possible de distinguer le ruthénium-nitrosyle (RuNO^{3+}), le Ru(IV) et le tétra-oxyde de ruthénium (RuO_4) (Figure I.10.). Dans l'hydroxyde de sodium, co-existent les espèces ruthénate (RuO_4^{2-}) et perruthénate (RuO_4^-) (Figure I.11.).

- le spectre des complexes RuNO^{3+} présente une bande d'absorbance de faible intensité centrée vers 475 nm. Schreiner [63] et McCleverty [64] s'accordent pour l'attribuer à une transition de spin d-d interdite combinée à un transfert de charge des orbitales t_{2g} du métal vers l'orbitale π^* de NO. Foersterling [65] mentionne que le coefficient d'extinction molaire conditionnel au sommet du pic augmente légèrement avec la concentration d'acide nitrique. Cette observation laisse présager que les complexes plus nitrates, présents en solution nitrique concentrée, absorbent plus que les complexes faiblement nitrates dans cette gamme de longueur d'onde ;
- l'allure du spectre de Ru(IV) est très similaire à celle des complexes RuNO^{3+} . En effet, l'absorbance atteint son maximum vers 480-485 nm mais son coefficient d'extinction molaire est environ 15 fois supérieur à celui des composés RuNO^{3+} dans le domaine spectral 350-530 nm [3] ;
- le spectre de RuO_4 se présente sous forme d'un septuplet ou quintplet, avec un maximum d'absorbance vers 385 nm [41 ; 66].

Dans l'hydroxyde de sodium (Figure I.11) le perruthénate (Ru(VII)) et le ruthénate (Ru(VI)) absorbent tous deux dans le domaine de l'UV-Visible à 385 nm et 460-465 nm. Leurs coefficients d'extinction molaire sont différents à chacune des longueurs d'onde cependant il apparaît un point isobestique à 414 nm où leurs coefficients d'extinction molaire sont égaux : $\epsilon(\text{RuO}_4^-) = \epsilon(\text{RuO}_4^{2-}) = 1155 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [67].

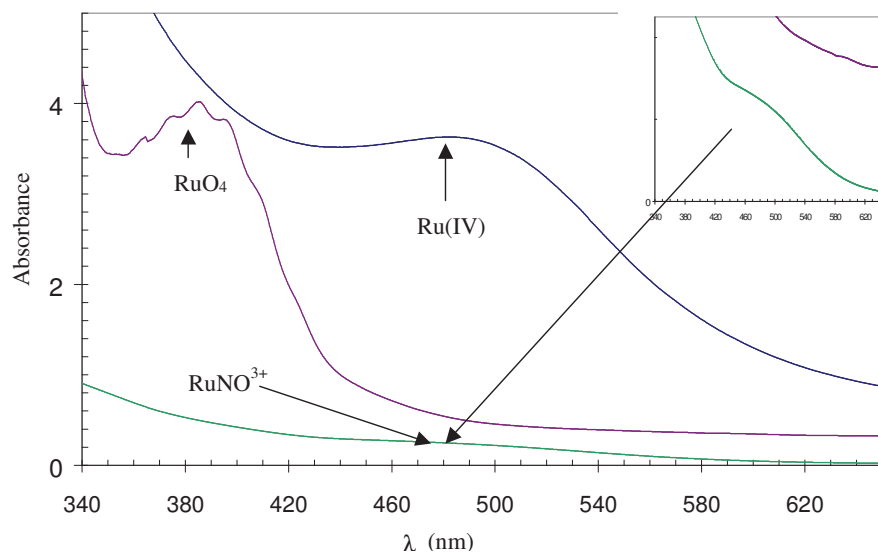


Figure I.10. Spectre des espèces RuNO_3^{3+} , Ru(IV) et RuO_4 dans l'acide nitrique 1 N. Spectre de référence : HNO_3 1 N seul ; largeur de la bande passante : 2 nm ; acquisition par pas de 1 nm à 120 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

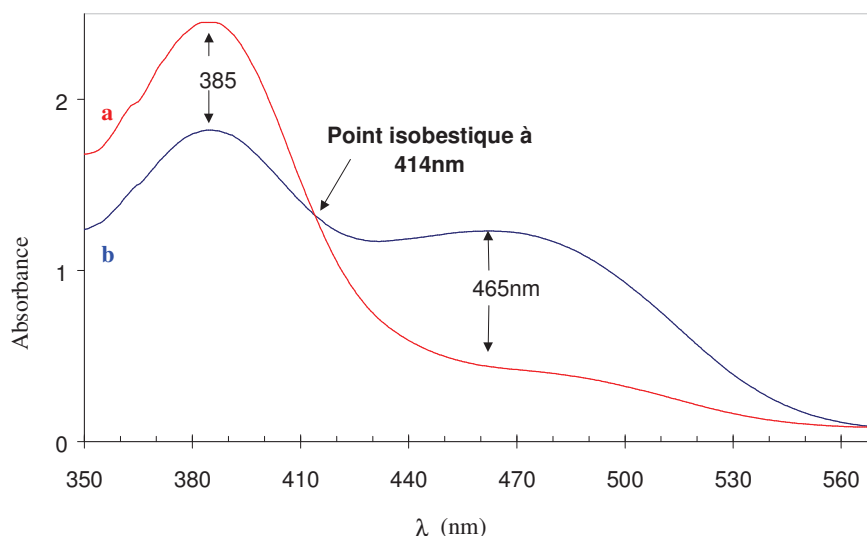


Figure I.11. Spectre des espèces RuO_4^- et RuO_4^{2-} dans l'hydroxyde de sodium a) 1N et b) 0,1 N. Spectre de référence : NaOH 1 N seul ; largeur de la bande passante : 2 nm ; acquisition par pas de 1 nm à 120 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

E. ELECTRO-OXYDATION DES COMPOSES RUTHENIUM-NITROSYLE - ETUDES MECANISTIQUES

E.I. Introduction

Les techniques exposées dans la littérature sont la voltammétrie cyclique à balayage linéaire de tension pour le régime non-stationnaire et la voltammétrie à une électrode à disque tournant (EDT) pour le régime stationnaire. Les résultats de l'électrolyse à potentiel imposé ont également été exploités pour les études mécanistiques.

Les voltammogrammes des espèces du ruthénium dans l'acide nitrique concentré sont difficilement interprétables du fait que les réactions redox du ruthénium dans ces milieux sont lentes (irréversibles). Cependant, des couplages entre la voltampérométrie et des techniques spectro-photométriques permettent d'obtenir des résultats plus précis. Il s'agit de la réflexion d'un faisceau (IR ou UV-visible) sur électrode de travail pendant un balayage lent de potentiel. Deux types de faisceau ont été utilisés : d'une part l'infra-rouge, via les méthodes SPAIRS (Single Potential Alteration Infrared Reflectance Spectroscopy) et SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Reflectance Spectroscopy) et d'autre part l'UV-visible via la méthode SUVER (Spectroscopie UV-Visible d'Electro-Reflexion).

Dans le cadre de l'étude des composés ruthénium-nitrosyle-nitratés, ces techniques ont permis d'étudier les points suivants [21] qui sont détaillés par la suite :

- l'existence de phénomènes d'adsorption ;
- la formation d'espèces intermédiaires ;
- la présence de réactions chimiques couplées.

E.II. Bilan des études électro-analytiques : proposition d'un mécanisme

Les conclusions de l'étude voltampérométrique couplées à celles des analyses d'électro-réflexion dans l'UV-visible et l'infrarouge ont conduit Carron [21] à proposer un mécanisme d'électro-oxydation des complexes ruthénium-nitrosyle en solution nitrique. Comme illustrées par les voltammogrammes de la figure I.12., les différentes étapes

intervenant dans le mécanisme de l'oxydation du RuNO^{3+} , du Ru(IV) ainsi que du RuO_4 à faible acidité (0,15 N) sont les suivantes :

- vers $1,1 V_{\text{ESH}}$, une adsorption réversible du ruthénium-nitrosyle sur l'anode est observée. Elle intervient par l'oxygène du groupement nitrosyle ;
- à partir d'un potentiel de $1,5 V_{\text{ESH}}$, $\text{RuNO}^{3+}_{\text{ads}}$ est oxydé en RuO_4 ;
- dans cette même zone de potentiel, RuO_4 est réduit chimiquement par RuNO^{3+} en Ru(IV) selon une réaction assimilée à une anti-dismutation ;
- enfin, tant que le potentiel reste supérieur à $1,4 V_{\text{ESH}}$, c'est à dire supérieur au potentiel du couple Ru(IV)/RuO_4 , l'espèce Ru(IV) , formée chimiquement, s'oxyde à son tour en RuO_4 .

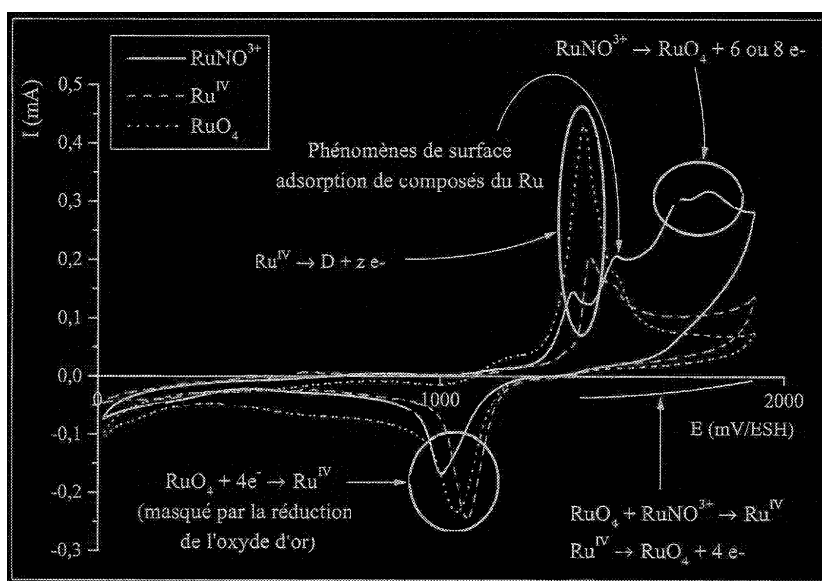


Figure I.12. [14]: Voltammogrammes comparés des complexes nitrates de RuNO^{3+} , de Ru(IV) et de RuO_4 sur or (HNO_3 0,15 N ; $[\text{RuNO}^{3+}] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Ru(IV)}]$ et $[\text{RuO}_4]$ non déterminées de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $\varnothing = 2 \text{ mm}$; $V_{\text{bal}} = 244 \text{ mV.s}^{-1}$; $T = 25^\circ \text{C}$; 30^{ème} cycle).

E.III. Bilans détaillés propres aux différentes techniques électro-analytiques [21]

E.III.1. Voltampérométrie cyclique des complexes ruthénium-nitrosyle

Le comportement électrochimique des complexes nitrates du ruthénium nitrosyle sur électrode d'or et de platine présente de nombreuses similitudes comme le montrent les figures I.13. et I.14. L'électrode en platine a permis d'apporter quelques précisions complémentaires, en particulier pour le pic **C2** correspondant à la réduction de RuO_4 en Ru(IV) . En effet, le pic de réduction de l'oxyde d'or se superpose avec celui de la réduction de RuO_4 et masque ainsi le pic **C2**. Or sur platine, la réduction du PtO intervient à des potentiels plus cathodiques et permet ainsi d'obtenir le potentiel de réduction de RuO_4 en Ru(IV) . De ce fait, les études sur électrodes d'or et de platine sont très complémentaires.

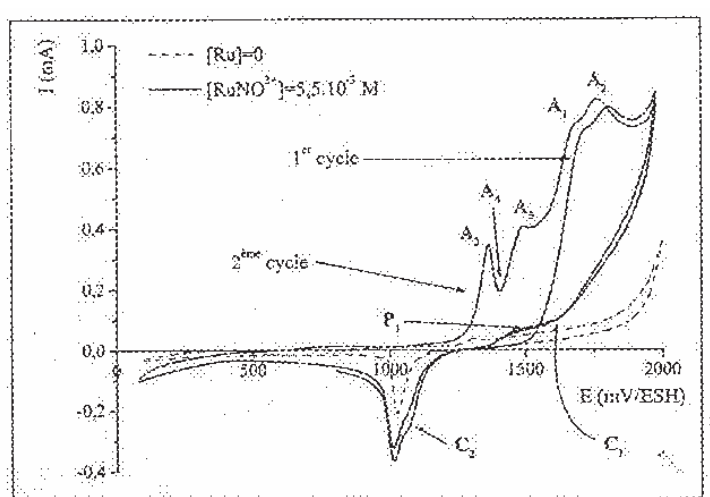


Figure I.13. [14]: Voltammogramme sur l'or des complexes nitrates du RuNO_3^+ dans HNO_3 0,15 N ($[\text{Ru}] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $E_a = 1,98 \text{ V}$; $E_c = 0,08 \text{ V}$; $\varnothing = 5 \text{ mm}$; $V_{\text{bal}} = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; activation de l'électrode par enchaînement de 30 cycles à 200 mV.s^{-1} ; dans HNO_3 0,15 N; la courbe pointillée représente le voltammogramme de l'or à 50 mV.s^{-1} en milieu nitrique seul.

Il est à noter que l'enchaînement de plusieurs cycles de balayage met en évidence d'autres phénomènes :

- l'oxydation de Ru(IV), formé par anti-dismutation de RuNO^{3+} et RuO_4 dès la formation du RuO_4 , en une espèce indéterminée (notée D) à partir de $1,4 V_{\text{ESH}}$. Le pic **A3** lié à cette oxydation apparaît dès le deuxième cycle de balayage ;
- des pics d'oxydations apparaissent entre $1,4 V_{\text{ESH}}$ et $1,6 V_{\text{ESH}}$ (**A4** et **A5**). Ils sont liés à l'adsorption des complexes ruthénium-nitrosyle.

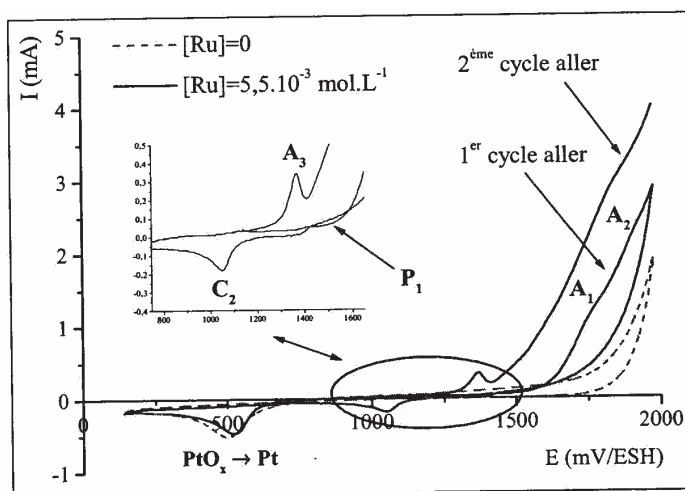


Figure I.14. [14]: Voltammogramme des complexes nitrates du RuNO^{3+} sur platine dans HNO_3 0,15 N ($[\text{Ru}] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $E_a = 1,98 V_{\text{ESH}}$; $E_c = 0,14 V_{\text{ESH}}$; $\varnothing = 5 \text{ mm}$; $V_{\text{bal}} = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; $T=25^\circ\text{C}$; la courbe pointillée représente le voltammogramme du platine à 50 mV.s^{-1} en milieu nitrique seul).

E.III.2. Etudes Spectro-électrochimiques

E.II.2.1. Bilan de l'étude infra-rouge

En transmission directe, les spectres infra-rouge ne sont pas exploitables car les bandes de vibrations des complexes RuNO^{3+} sont masquées par les nombreuses et intenses bandes de l'eau et de l'acide nitrique. Cependant, grâce à l'extrême sensibilité des techniques SPAIRS et SNIFTIRS il a été possible de mettre en évidence des informations importantes concernant le mécanisme d'oxydation des complexes RuNO^{3+} . Ces techniques ont notamment permis de déterminer précisément le potentiel d'oxydation des espèces RuNO^{3+} mais aussi de révéler une adsorption réversible de ces espèces avant leur oxydation. Ces techniques permettent l'étude d'un composé dilué dans un milieu fortement absorbant.

E.II.2.2. Bilan de l'étude dans l'UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible d'électro-réflexion (SUVER) a permis de mettre en évidence et de confirmer certains phénomènes particuliers lors de l'oxydation des complexes RuNO^{3+} sur électrodes d'or et de platine :

- l'oxydation des composés RuNO^{3+} en RuO_4 intervient à des potentiels supérieurs à $1,55 V_{\text{ESH}}$ et la cinétique de cette oxydation est d'autant plus lente que la concentration en acide nitrique est élevée ;
- l'apparition de RuO_4 est accompagnée par la réaction d'anti-dismutation entre RuNO^{3+} et RuO_4 en Ru(IV) dans l'acide nitrique faiblement concentré (0,15 N) ;
- RuO_4 s'adsorbe sur l'électrode d'or oxydée d'où une modification des propriétés spectroscopiques.

F. GENERATION ET VOLATILISATION DE RuO_4 PAR ELECTROLYSE EN MODE POTENTIO-STATIQUE DE SOLUTIONS DE RuNO^{3+} ET Ru(IV) – ETUDES ORIENTEES PROCEDE

L'objectif de l'électro-volatilisation de RuO_4 est d'éliminer efficacement, avec de bons rendements faradiques, le ruthénium contenu dans les solutions nitriques de ruthénium-nitrosyle.

Carron [17] a poursuivi les recherches de Espinoux [68] et Adnet [69], en étudiant l'électrolyse des solutions de ruthénium-nitrosyle et de Ru(IV) dans l'acide nitrique à diverses concentrations. Ces électrolyses ont permis, via les bilans coulométriques, de déterminer le nombre d'électrons échangés lors de l'électro-oxydation et ainsi de compléter le mécanisme d'oxydation du RuNO^{3+} .

F.I. Données cinétiques

Les premières acquisitions cinétiques d'électro-volatilisation, réalisées par Adnet [69] en mode batch à potentiel fixe, ont montré que la concentration en ruthénium dans la solution suit une loi d'ordre 1. Aussi, Adnet définit une constante globale d'électro-volatilisation qui englobe à la fois la cinétique d'oxydation et la cinétique de volatilisation.

Dans le cas de cet auteur, l'étape limitante initiale est l'oxydation, ainsi il propose une constante qui varie en fonction de la température et du potentiel selon une pseudo-loi de Tafel :

$$k_{global}(E, T) = 24,3 \exp\left[2280 \cdot \frac{(E - 3,78)}{T}\right] \text{ en (s}^{-1}\text{)}$$

Cette expression a été déterminée pour une solution d'acide nitrique 4 N, un balayage d'azote de 38,9 L.h⁻¹, un potentiel imposé compris entre 1,65 V_{ESH} et 2,05 V_{ESH}, une température comprise entre 298 K et 333 K et une concentration de RuNO³⁺ de l'ordre de 1,6.10⁻³ mol.L⁻¹.

L'énergie d'activation de cette réaction est de 31,8 kJ.mol⁻¹, ce qui confirme que dans les conditions expérimentales de Adnet, la réaction est contrôlée par le transfert de charge à l'électrode.

Adnet a complété ses travaux en proposant une expression pour la constante de volatilisation k_v , définit selon une loi d'ordre 1 par :

$$\frac{d[RuO_4]}{dt} = k_v \cdot [RuO_4]$$

Cette constante varie avec la température selon la loi :

$$k_v(T) = 0,2 \exp\left(-\frac{1948}{T}\right) \text{ en (s}^{-1}\text{)}$$

F.II. Electrolyse directe

F.II.1. Comportements de deux formes du ruthénium en électrolyse

La constante globale d'électro-volatilisation est deux fois plus élevée pour le Ru(IV) (2,2.10⁻³ min⁻¹) que pour le RuNO³⁺ (1,0.10⁻³ min⁻¹) pour une électrolyse réalisée à 2,05 V_{ESH}, à 333 K dans HNO₃ 1 N. Ce résultat trouve une explication dans la force de la liaison π entre le ligand nitrosyle et le métal. Le Ru(IV), ne possédant pas un tel ligand, peut donc s'oxyder plus facilement que les complexes ruthénium-nitrosyle.

L'augmentation de la concentration d'acide nitrique influe sur trois paramètres : d'une part la cinétique d'oxydation de RuNO³⁺ est considérablement ralentie, d'autre part la réaction d'anti-dismutation conduisant au Ru(IV) est inhibée à partir d'une certaine

concentration et enfin la cinétique de l'oxydation électrochimique de Ru(IV) en RuO₄ est, elle aussi, très ralentie.

F.II.2. Bilan qualitatif de l'étude de l'électrolyse directe

L'étude qualitative de l'électrolyse de solutions de ruthénium-nitrosyle a conduit à plusieurs observations :

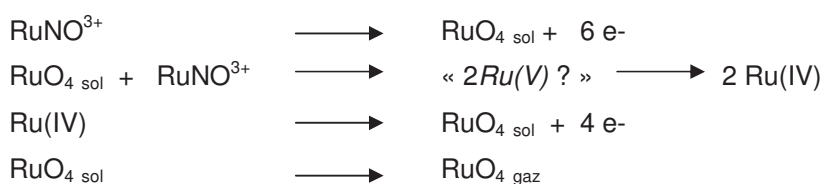
- Comme le montre le tableau I.10. plus la concentration d'acide nitrique est élevée, plus l'électro-oxydation des complexes ruthénium-nitrosyle intervient à des potentiels élevés. Ceci est un effet dû au milieu et non pas lié au degré de complexation des complexes RuNO³⁺ par les nitrates ;

Tableau I.10. Estimation du potentiel d'oxydation des composés RuNO³⁺ selon la concentration de l'acide nitrique. [21].

| HNO ₃ | 0,15 N | 1 N | 4 N |
|--|-------------|-------------|-------------|
| Potentiel d'oxydation des espèces RuNO ³⁺ | > 1,2 V/ESH | > 1,4 V/ESH | > 1,7 V/ESH |

- plus la concentration d'acide nitrique est faible, plus la vitesse de formation des complexes de Ru(IV) est élevée ;
- Ru(IV) est instable dans les solutions d'acide nitrique de concentrations inférieures à 0,5 N : il précipite sous forme de RuO₂. Cependant, notons que les formes dissoutes de Ru(IV) sont stabilisées par les nitrates ;

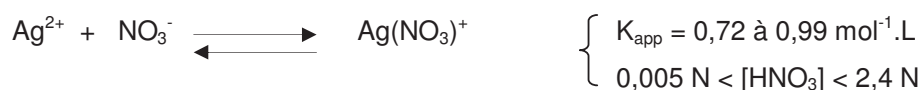
L'étude coulométrique [21] a permis de connaître le nombre d'électrons échangés lors de l'oxydation de complexes ruthénium-nitrosyle : l'électro-oxydation de RuNO³⁺ ne fait intervenir que l'oxydation du Ru(II), il s'agit donc d'un processus à 6 électrons alors que l'anti-dismutation de RuNO³⁺ et RuO₄ fait intervenir conjointement l'oxydation de Ru(II) et celle de NO⁺ : il s'agit alors d'un mécanisme à 8 électrons. L'électrolyse se déroule selon le schéma suivant :



F.III. Oxydation de complexes RuNO³⁺-nitrates électro-assistée par Ag(II) [60;61]

Les électro-volatilisations sont contrôlées par la volatilisation du tétra-oxyde de ruthénium lorsque la concentration d'acide nitrique est inférieure à 1 N. Ensuite, plus la concentration d'acide nitrique est élevée, plus l'électro-volatilisation est lente. Or les solutions de dissolution de combustible irradié ont une concentration d'acide nitrique comprise entre 3 N et 4 N [61], d'où le gain espéré d'utiliser un médiateur électrogénéré afin de s'affranchir des problèmes cinétiques de l'oxydation directe. Le médiateur choisi est l'argent(II), noté Ag(II). Le potentiel apparent du couple Ag(I)/Ag(II) est de 1,98 V_{ESH}. Outre son fort pouvoir oxydant le couple redox possède une cinétique d'échange électronique très rapide, entre la forme réduite et la forme oxydée.

Dans l'acide nitrique, l'Ag(II) est complexé par les nitrates. Honig [70] a déterminé les constantes apparentes de formation de Ag(NO₃)⁺ lors de la réaction suivante :



Par ailleurs, à cause de son potentiel d'oxydation élevé l'Ag(II) oxyde également l'eau selon la réaction :



Enfin, lors de l'oxydation de Ag(I) en Ag(II), un phénomène parasite de formation d'AgO sur l'électrode peut intervenir. Ceci a pour effet d'abaisser la surtension de dégagement de l'oxygène gazeux. Cette formation d'AgO intervient dans des conditions de forte concentration en Ag(I) et à de faibles acidités (<1 N) et lorsque le potentiel est supérieur à 2,1 V_{ESH}.

Malgré ces limitations, les résultats des diverses études [21 ; 68] ont clairement montré que Ag(II) permet de multiplier jusqu'à un facteur dix le rendement faradique d'oxydation des complexes RuNO³⁺ par rapport à une électrolyse sans médiateur. Des rendements faradiques de 47 à 80% ont ainsi pu être obtenus.

Les travaux de Carron [21] ont permis d'illustrer le rôle du médiateur électrogénéré Ag(II) lors de l'oxydation de complexes ruthénium-nitrosyle. Les techniques électro-analytiques employées ont permis de mettre en évidence un contrôle du processus global

d'oxydation par la diffusion de Ag(I). Le mécanisme d'oxydation du ruthénium-nitrosyle par Ag(II) n'a pas été précisément identifié néanmoins ces études ont permis de confirmer que le mécanisme d'oxydation est un processus à 6 électrons. C'est à dire que seul le Ru(II) du groupement RuNO^{3+} est oxydé en RuO_4 (Ru(VIII)).

Des macro-électrolyses ont été réalisées en mode potentiostatique et ont montré qu'au delà d'un rapport $[\text{Ag}]_{\text{init}}/[\text{Ru}]_{\text{init}}$ (>10), la cinétique du processus global d'électro-volatilisation était contrôlée par la volatilisation de RuO_4 donc, dans le cas d'une extrapolation industrielle, il semble nécessaire d'optimiser l'étape de volatilisation.

G. CONCLUSION

L'état de l'art reflète une bonne connaissance des complexes RuNO^{3+} en milieu nitrique aussi bien sur le plan électro-analytique que spectroscopique. Des mécanismes d'oxydations électrochimiques, directes et indirectes, ont été proposés. Les propriétés redox et spectro-photométriques de l'espèce Ru(IV) restent pour leur part un peu moins détaillées que celles de RuNO^{3+} . En effet, de nombreuses interrogations demeurent quant à la forme chimique réelle de Ru(IV): mono- ou tétra-nucléaire selon son mode de génération, chimique ou électrochimique. Cette espèce semble être malgré tout un intermédiaire réactionnel probable lors de l'électro-volatilisation en milieu nitrique.

Aussi, le procédé d'électro-volatilisation conduit à de bons rendements d'élimination du ruthénium des solutions synthétiques de RuNO^{3+} . Ces rendements sont d'autant meilleurs que la concentration d'acide nitrique est faible. Ils sont également fortement accrus en présence du médiateur électrochimique Ag(II). En revanche, ces rendements chutent significativement lorsque le procédé d'électro-volatilisation est appliqué à des solutions réelles de dissolution de combustible irradié [68].

Sur la base de cette analyse bibliographique, il nous a paru intéressant de compléter les travaux portant majoritairement sur les espèces commerciales RuNO^{3+} par une étude de spéciation plus approfondie de solutions de ruthénium issues de dissolutions de divers composés solides tels $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Ru métallique, les polymétalliques Ru-Pd-Mo...etc. La composition de telles solutions serait plus représentative de celle issue de dissolution de combustible irradié. De tels travaux devraient permettre de vérifier si de nouvelles espèces, autres que RuNO^{3+} , se forment en milieu d'acide nitrique.

Ces études pourront aussi être complétées par des tests d'électro-volatilisation des solutions synthétiques de dissolution dans le but de comprendre si les mauvais rendements d'électro-volatilisation du ruthénium dans les solutions de dissolution de combustible irradié sont liés à la forme chimique du ruthénium en solution. Ceci permettrait de valider ou non le modèle RuNO^{3+} -nitraté précédemment utilisé comme simulant du ruthénium dans les solutions de combustible.

Enfin, sachant que les solutions de dissolution de combustible irradié sont des milieux très complexes, il serait intéressant d'étudier les éventuels comportements électrophages d'autres espèces en solution sur le procédé d'électro-volatilisation. La prise en compte de cette complexité permettra de définir un rendement faradique théorique pour l'électrolyse du ruthénium ainsi que de vérifier certaines interactions chimiques entre les espèces en solution, notamment avec RuO_4 .

- [1] BREMARD C., NOWOGROKI G. et TRIDOT G., *Bull. Soc. Chim. France*, 1961, (1968)
- [2] BROWN P.G.M., FLETCHER J.M., WAIN A.G., *Report AERE C/R 2260*, (1957)
- [3] MAYA L., *J. of Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 67-71, (1979)
- [4] POURBAIX M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris (1963)
- [5] ESBELIN E., Thèse de doctorat, Université de Paris VI (1998)
- [6] KLEYKAMP H., "The chemical state of fission products in irradiated UO₂", *J. Nucl. Mat.*, **140**, 19-27 (1986)
- [7] O'BOYLE D.R., BROWN F.L., SANECKI J.E., *J. of Nucl. Mat.*, **29**, 27-42 (1968)
- [8] DESMOULIERE F., Mémoire ingénieur CNAM, (2001)
- [9] KLEYKAMP H., *J. of Nucl. Mat.*, **171**, 181-188 (1990)
- [10] BRADBURY B.T., DEMANT J.T., MARTIN P.M., POOLE D.M., *J. of Nucl. Mat.*, **17**, 227 (1965)
- [11] BRADBURY B.T., DEMANT J.T., MARTIN P.M., *UKAEA Rapport AERE R-5149* (1966)
- [12] KLEYKAMP H., *J. of Nucl. Mat.*, **131**, 221-246 (1985)
- [13] KLEYKAMP H., *Nucl. Technol.*, **80**, 412-422 (1988)
- [14] EWART F.T., TAYLOR R.G., HORSPOOL J.M., JAMES G., *J. of Nucl. Mat.*, **61**, 254-270 (1976)
- [15] THOMAS L.E., EINZIGER R.E., WOODLEY R.E., *J. of Nucl. Mat.*, **166**, 243-251 (1989)
- [16] GARISTO F., IGLESIAS F.C., HUNT C.E.L., *Fission Transport Product Processes in Reactor Accidents*. New York USA, **ouvrage**, 257-266 (1990)
- [17] BOURGES J., LECOMTE M., GUE J.P., GERMAIN M., Rapport interne CEA
- [18] FLETCHER J.M., BROWN P.G.M., GARDNER E.R., HARDY C.J., WAIN A.G., WOODHEAD J.L., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **12**, 154, (1959)
- [19] BOKII G.B., WANG ANG-PU, KHODASHOVA T.S., *Zhur.Strukt. Kim.*, **3**, 163 (1962)
- [20] SICZEK A.A., STEINDLER M.T., *Atomic Energy Review*, **16**, 4 (1978)
- [21] CARRON V., Thèse de doctorat, Université de Grenoble1 (2000)
- [22] BOTTOMLEY, F., *Coordination Chemistry Review*, **26**(1), 7-32, (1978)
- [23] SCARGILL D., LYON C.E., LARGE N.R., FLETCHER J.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 161, (1965)
- [24] FLETCHER J.M., BROWN P.G.M., GARDNER E.R., HARDY C.J., WAIN A.G., WOODHEAD J.L., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **12**, 154, (1959)
- [25] WALLACE R.M. et PROPST R.C. *J. of the Am. Chem. Soc.*, **91**, 3779, (1969)
- [26] SCARGILL, AERE-R4583, (1964)
- [27] OCHKIN A.V., OBRUCHNIKOV A.V., SMELOV V.S., CHUBUKOV V.V., *Radiokhimiya*, **31**(6), 143-147 (1989)

- [28] RUDSTAM G., *Acta. Chem. Scand.*, **13**, 1481, (1959)
- [29] FLETCHER J.M., JENKINS I.L., LEUER F.S., MARTIN F.S., POWELL A.R. et TUDD R., *J. Inorg.Nucl. Chem.*, **1(6)**, 378, (1955)
- [30] ZUYAGINTSEV O.E., STAOSTIN S.M., *Zh. Nkh.*, **6(6)**, 1281, (1961)
- [31] NIKOLSKIJ B.P. & ILENKO E.I., *Radiochimie*, **8**, 197-204, (1966)
- [32] WORKS C.F. & FORD P.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7592-7593, (2000)
- [33] CAU DIT COUMES C., Thèse de doctorat, Université de Paris VI (1998)
- [34] BROWN P.G.M., *J. of Inorg. Nucl. Chem.*, **13**, 73-83, (1960)
- [35] ZEIDAN Z., *Rapport CEA-R-5051*, Etude bibliographique des différentes espèces du ruthénium en solution aqueuse, (1980)
- [36] BOSWELL G.G.J., SOENTONO S., *J. of Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1625-1632, (1981)
- [37] JOON K., in *Solvent Extraction Research Proceedings on the 5th International Conference on Solvent Extraction Chemistry (5th ICSEC), Jerusalem, Israel, 16-18 September 1968*, Edited by A.S.KERTES and MARCUS Y., Wiley-Interscience, (1969)
- [38] SATO T., *Radiochimica Acta*, **47**, 219-228 (1989)
- [39] SATO T., MOTOKI R., *Radiochimica Acta*, **48**, 101-113, (1989)
- [40] SEDDON E.A., SEDDON K.R., *Book*, The Chemistry of Ruthenium
- [41] PASCAL P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome **XVIII**, Ed. MASSON (1962)
- [42] KRAUSS F., *Z. Anorg. Chem.*, **131**, 348 (1923)
- [43] NIKOL'SKII A.B., *Russian J. of Inorg. Chem.*, **8(5)**, 668-669 (1963)
- [44] MARTIN F.S., *J. of the Chem. Soc.*, 2564, (1954)
- [45] FLETCHER J.M., *J. of Inorg. Nucl. Chem.*, **8** (1958)
- [46] MARTIN F.S., Thèse de Doctorat, Londres (1955)
- [47] HERMAN L., VAN NYEN H., D'OLIESLAGER W., Meeting of International Society of Electrochemistry. 37. Meeting. V. 3. Extended abstracts, 452-454, (1986)
- [48] WALLACE R.M. & PROST R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3779-3785, (1969)
- [49] LAZAREV L.N. & KHVOROSTIN Y.S., *Russian J. of Inorg. Chem.*, **13(9)**, 1297-1301, (1968)
- [50] CADY H.H., UCRL-3757, (1957)
- [51] WEHNER P. and HINDMAN J.C., *J. of the Am. Chem. Soc.*, **72**, 3911, (1950)
- [52] BREMARD C., NOWOGROKI G. et TRIDOT G., *Bull. Soc. Chim. France*, 1961, (1968)
- [53] MUHA G.M., VAUGAN P.A., *J. Chem. Phys.*, **33**, 194, (1960)
- [54] ARAI K., AYABE M., *Progress in Nuclear Energy*, **29**, 235-242, (1995)
- [55] NAITO K., MATSUI T., TANAKA Y., *J. of Nucl. Science and Technol.*, **23[6]**, 540-549, (1986)
- [56] HONBO H., SUGAWARA S., ITAYA K., *Anal. Chem.*, **62**, 2424-2429 (1990)

- [57] CHIOTTI P., AKHACHINSKIJ V.V., ANSARA I., RAND M.H., *The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds, Part. 5, The Actinide binary Alloys*, AIEA, Vienne (1981)
- [58] PARK J.J., *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **A72** (1968)
- [59] CHANDRASEKHARIAH M.S., *J. of Nucl. Mat.*, **130**, 366-374, (1985)
- [60] HOLLECK H.H., KLEYKAMP H., *J. of Nucl. Mat.*, **35**, 158 (1970)
- [61] HOLLECK H.H., KLEYKAMP H., FRANCOO J.L., *Z. Metallkde.*, **66**, 298 (1975)
- [62] WIJBENGA G., CORDFUNKE E.H.P., *J. Chem. Therm.*, **14**, 609 (1982)
- [63] SCHREINER A.F., *Inorg. Chem.*, **11**(4), 880-888 (1977)
- [64] McCLEVERTY J.A., *Chemical Review*, **79**(1), 53-76 (1979)
- [65] FOERSTERLING H.U., *ZFI-Mitteilungen*, **82**, 5-85 (1983)
- [66] SILOH M., GIVON M., SPLIEGER K.S., *J. of Inorg. and Nucl. Chem.*, **25**, 103-108 (1963)
- [67] NOWOGROCKI G., TRIDOT G., *Mémoire présentés à la société chimique*, **123**, 684-688 (1964)
- [68] ESPINOUX D., rapport CEA-interne (1996)
- [69] ADNET J.M., Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1991)
- [70] HONIG D.S. & KUSTIN K., *J. of Inorg. and Nucl. Chem.*, **32**, 1599-1609, (1970)

CHAPITRE II

METHODES ANALYTIQUES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

| | |
|--|-----------|
| A. Introduction | 70 |
| B. Les méthodes et techniques analytiques développées | 71 |
| B.I. La spectroscopie UV-visible | 71 |
| B.II. La spectroscopie d'émission atomique par plasma induit (ICP-AES) | 72 |
| B.III. L'électrochimie analytique | 74 |
| B.III.1. Présentation générale | 74 |
| B.III.2. Appareillage | 75 |
| C. Techniques Spectroélectrochimiques | 76 |
| C.I. Généralités | 76 |
| C.II. Spectroscopie de réflexion <i>in situ</i> : principe général | 77 |
| C.II.1. Définition | 77 |
| C.II.2. Théorie de la réflexion | 77 |
| C.II.3. Réflexion d'une électrode métallique | 79 |
| C.II.4. Réflexion dans le domaine de l'infrarouge | 81 |
| C.II.5. Réflexion dans le domaine de l'UV-visible | 82 |
| C.III. Description des techniques spectroélectrochimiques | 83 |
| C.III.1. Domaine de l'infrarouge (SPAIRS ; SNIFTIRS) | 83 |
| C.III.2. Domaine de l'UV-visible (SUVER) | 87 |
| D. Dispositifs expérimentaux de dissolution et d'électro-volatilisation | 90 |
| D.I. Les montages de dissolution | 90 |
| D.I.1. Montage de dissolution classique | 90 |
| D.I.2. Montage de dissolution avec génération d'acide nitreux <i>in situ</i> | 92 |
| D.II. Le montage d'électro-volatilisation | 94 |
| D.II.1. L'électrolyseur | 95 |
| D.II.2. Montage général d'électro-volatilisation | 96 |

CHAPITRE II

METHODES ANALYTIQUES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Objectifs :

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes analytiques et des dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour cette étude. Les techniques analytiques ont été choisies suite à l'étude bibliographique et pour la plupart d'entre elles optimisées. Les dispositifs expérimentaux ont quant à eux été conçus afin de se rapprocher des conditions réelles de dissolution et d'électrolyse des solutions de combustible irradié. Tous les détails pratiques regroupés dans ce chapitre sont nécessaires à la compréhension d'une part des mécanismes de dissolution et d'autre part des résultats des essais d'électro-volatilisation.

A. INTRODUCTION

Les méthodes analytiques utilisées permettent d'étudier la spéciation des espèces dissoutes. Deux méthodes ont principalement été développées : la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie UV-visible. La voltampérométrie conduit à des données redox intéressantes dans l'acide nitrique faiblement concentré (< 0,5 N) par contre, lorsque la concentration d'acide est plus élevée, les systèmes redox deviennent lents et l'oxydation des espèces du ruthénium se superpose avec le mur d'oxydation de l'eau. Ainsi, une technique plus sensible a été utilisée : la spectroélectrochimie qui est issue du couplage de la voltampérométrie avec la spectroscopie (IR et UV-visible).

Trois dispositifs expérimentaux ont été développés pour cette étude. Le premier est un montage de dissolution avec colonne réfrigérante. Il est utilisé pour réaliser des attaques acides de divers composés solides du ruthénium à température contrôlée. Le second montage est dérivé du premier : une production d'acide nitreux *in situ* y est réalisée *via* un bullage d'oxydes d'azote générés dans un réacteur externe. Enfin le dernier montage est un électro-volatilisateur à fonctionnement continu. Il est composé d'un électrolyseur cylindrique couplé à un volatilisateur de RuO₄ dans lequel la désorption est réalisée.

Les montages de dissolution et d'électrolyse ont été conçus afin de se rapprocher de conditions industrielles (existantes pour la dissolution et potentiellement envisageables pour l'électrolyse). Ainsi, les limitations de mise en œuvre ou intrinsèques à la chimie en solution, sont plus aisément appréhendées lors des essais d'électro-volatilisation de RuO₄ de solutions plus ou moins complexes.

B. LES METHODES ET TECHNIQUES ANALYTIQUES DEVELOPPEES

B.I. La spectroscopie UV-visible

Comme précisé au *Chapitre I*, plusieurs espèces du ruthénium en solution absorbent dans le domaine de l'UV-visible, c'est notamment le cas des composés RuNO³⁺, Ru(IV) et RuO₄. La spectroscopie UV-visible a donc été utilisée pour l'étude de la spéciation des espèces dissoutes du ruthénium en milieu nitrique. Les longueurs d'onde et coefficients d'extinction molaire de chacune de ces espèces sont rappelés ici [1] :

Tableau II.1. Longueurs d'onde et coefficients d'extinction molaire associés des espèces de ruthénium absorbant dans le domaine de l'UV-visible. Milieu HNO₃ 3 N.

| Espèces | Longueurs d'onde (λ/nm) | Coefficients d'absorption molaire (ε/L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) |
|--------------------------------|-------------------------|--|
| RuNO ³⁺ [2 ; 3 ; 4] | 471 | 50 |
| Ru(IV) [5] | 484 | 725 |
| RuO ₄ [6 ; 7] | 385 (multiplet) | 900 |

L'UV-Visible permet également le dosage du ruthénium dans les pièges en sortie du procédé d'électro-volatilisation grâce à l'absorbance spécifique de RuO₄⁻ et RuO₄²⁻ en milieu basique. Les valeurs de longueurs d'onde et de coefficients d'extinction molaire suivants ont été déterminées par Nowogrocki et Tridot [8].

Tableau II.2. Longueurs d'onde et coefficients d'extinction molaire associés des espèces de ruthénium absorbant dans le domaine de l'UV-visible [8]. Milieu NaOH 1 N.

| Espèces | Longueurs d'onde (λ/nm) | Coefficients d'absorption molaire ε (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) |
|--------------------------------|-------------------------|--|
| RuO ₄ ⁻ | 385 / 465 | 2275 / 275 |
| RuO ₄ ²⁻ | 385 / 465 | 905 / 1960 |
| Point isobestique | 414 | 1155 |

L'appareillage utilisé est un spectromètre VARIAN-CARY (1A) à simple faisceau. Le spectre de référence du milieu de l'étude (acide nitrique ou hydroxyde de sodium) sans ruthénium a été retranché pour tous les spectres afin notamment de s'affranchir des fortes bandes d'absorbance de l'ion nitrate vers 300-350 nm en milieu nitrique.

B.II. La spectroscopie d'émission atomique par plasma induit (ICP-AES)

La technique d'émission spectrale (AES : Atomic Emission Spectroscopy) par plasma induit par courant de haute fréquence (ICP : Inductive Coupled Plasma) permet de doser de façon très précise presque tous les éléments en solution. Sa précision théorique est de l'ordre de la partie par million (ppm) pour le dosage du ruthénium.

Le plasma d'argon obtenu à haute température (5 000 à 6 000 K) permet, après introduction de la solution nébulisée, la formation d'atomes neutres ou d'ions excités, capables d'émettre des radiations caractéristiques dans le domaine de l'UV-visible.

Le nébuliseur utilisé (MEINHARD) est en verre et possède une géométrie concentrique. Il fonctionne sous 2,5 bars d'argon et vaporise la solution avec un débit d'environ 1 mL.min⁻¹. D'autres géométries peuvent être utilisées : par exemple, les nébuliseurs ultrasoniques (NUS) qui se prêtent bien aux matrices environnementales en améliorant le seuil de sensibilité. L'emploi de nébuliseurs du type générateurs d'hydrures peuvent améliorer de 50 fois la sensibilité de la détection d'éléments en solution, comme As, Se, Sb, Bi, Ge, Sn ou Hg. Il existe également un système d'introduction dans le plasma par ablation Laser autorisant l'analyse directe de solides (métaux, prélèvements de sol, verre, polymères...).

Notons enfin que le dosage du ruthénium en milieu hydroxyde de sodium est très délicat. En effet, une des raies d'émission de l'élément sodium est très proche d'une des raies du carbone utilisée comme référence pour l'étalonnage de l'appareil. De ce fait, en présence d'une trop forte concentration de sodium, supérieure à celle du carbone dissous, c'est la raie du sodium qui est prise pour référence ce qui rend les dosages erratiques. Afin de s'affranchir de ce désagrément, les dosages du ruthénium en milieu hydroxyde de sodium sont réalisés sur des échantillons très dilués.

Détermination des fractions molaires respectives de Ru(IV) et RuNO³⁺

En pratique, les résultats obtenus par spectrophotométrie UV-visible conduisent à la valeur d'une absorbance à une longueur d'onde donnée. Dans le cas simple, d'une espèce unique en solution, il est aisé de suivre l'évolution de sa concentration par cette technique connaissant son coefficient d'absorption molaire. En revanche, lorsque plusieurs espèces, absorbant dans l'UV-visible à des longueurs d'onde voisines, co-existent en solution, il devient impossible de les doser. En effet, une absorbance est obtenue mais avec un coefficient d'absorption molaire inconnu. Or, l'ICP-AES, qui permet un dosage précis de l'élément en solution, va conduire à la détermination du coefficient d'absorption molaire du mélange ($\epsilon_{m(\lambda)}$) d'après l'équation Beer-Lambert (relation I.1.). C'est notamment le cas lors d'un mélange de deux espèces telles RuNO³⁺ et Ru(IV) qui absorbent à des longueurs d'onde très voisines (respectivement 471 nm et 484 nm) avec des coefficients d'absorption molaire différents (50 L.mol⁻¹.cm⁻¹ et 725 L.mol⁻¹.cm⁻¹ respectivement). Il est alors possible de déterminer les proportions relatives de chacune des deux espèces (relations II.3. et II.4.).

$$\epsilon_{m(\lambda)} = \frac{A}{l.[Ru]_{tot}} \quad \text{II.1.}$$

Avec A : absorbance (u.a.)

[Ru]_{tot} : concentration totale en Ru dans la solution – déterminée par ICP-AES

$\epsilon_{m(\lambda)}$: coefficient d'extinction molaire moyen de la solution (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

l : longueur du trajet optique (cm)

Le coefficient d'absorption du mélange étant égal au coefficient d'absorption molaire de chaque espèce multiplié par leurs fractions molaires respectives :

$$\epsilon_{m(\lambda)} = \epsilon_{RuNO^{3+}} \cdot \chi_{RuNO^{3+}} + \epsilon_{Ru(IV)} \cdot \chi_{Ru(IV)} \quad \text{II.2.}$$

Avec $\chi_{RuNO^{3+}}$ et $\chi_{Ru(IV)}$: fractions molaires de RuNO³⁺ et Ru(IV) ;

$\epsilon_{RuNO^{3+}}$ et $\epsilon_{Ru(IV)}$: coefficients d'extinction molaire de RuNO³⁺ et Ru(IV).

La relation II.3. permet de déduire la fraction molaire de RuNO³⁺ :

$$\chi_{RuNO^{3+}} = \frac{\epsilon_{Ru(IV)} - \epsilon_{m(\lambda)}}{\epsilon_{Ru(IV)} - \epsilon_{RuNO^{3+}}} \quad \text{II.3.}$$

Il est alors aisé de calculer la fraction molaire de Ru(IV) :

$$\chi_{Ru(IV)} = 1 - \chi_{RuNO^{3+}} \quad \text{II.4.}$$

Les analyses spectroscopiques dans le domaine UV-visible combinées aux dosages ICP-AES permettent d'optimiser l'étude de spéciation des espèces du ruthénium en solution en apportant des informations à la fois qualitatives et quantitatives sur ses formes chimiques.

B.III. L'électrochimie analytique

B.III.1. Présentation générale

Les techniques voltammétriques sont les plus utilisées pour étudier de manière fondamentale le comportement électrochimique d'un composé. Dans le cadre de cette étude, le choix s'est porté sur la voltammétrie cyclique qui permet d'étudier les différentes étapes de l'oxydation du ruthénium dans les acides nitrique et perchlorique et plus particulièrement de mettre en évidence :

- l'existence de phénomènes d'adsorption sur l'électrode de travail ;
- la formation d'espèces intermédiaires ;
- la présence de réactions chimiques couplées.

La voltammétrie cyclique (ou voltammétrie à variation linéaire de tension) consiste à mesurer l'évolution temporelle du courant $I(t)$ (ou de la densité de courant $i(t)$, définie comme le rapport du courant $I(t)$ et de l'aire de l'électrode S : $i(t) = I(t) / S$) lorsqu'une variation de potentiel $E(t)$ est appliquée à l'électrode. Cette variation de potentiel est définie par :

$$E(t) = E_i \pm v \cdot t$$

Avec E_i : potentiel initial (mV) ;

v : vitesse de balayage du potentiel (dE/dt) ($mV \cdot s^{-1}$) ;

t : temps (s).

L'électrode est immobile dans une solution non agitée, de façon à ce que l'apport d'espèces électro-actives ne soit assuré à l'électrode que par diffusion pure. Cette méthode est dite non stationnaire du fait que la concentration à l'électrode des espèces varie au cours

du temps et que l'épaisseur de la couche de diffusion dans laquelle se produit la réaction augmente.

En régime transitoire, la densité de courant i est égale à la somme de la densité de courant faradique i_f (liée à la réaction électrochimique) et de la densité de courant de charge de la double couche i_{dc} ($i_{dc} = C \cdot dE/dt$ où C est la capacité de la double couche). En pratique, i_{dc} peut être négligée dès lors que la vitesse de balayage n'est pas trop élevée.

La variation de la vitesse permet d'observer des espèces transitoires, de courtes durées de vie, formées au cours d'un processus électrochimique.

B.III.2. Appareillage

Le dispositif expérimental est un montage classique à trois électrodes :

- l'électrode de travail (notée ET), siège des réactions étudiées est constituée d'un disque de platine ou d'or embouti dans un cylindre de PTFE (Poly Tétra Fluoro Ethylène).
- la contre-électrode (notée CE) est nécessaire à la mesure du courant qui traverse le circuit de mesure. Il s'agit d'un fil de platine.
- l'électrode de référence (notée ER) est une électrode Argent/Chlorure d'argent à double jonction remplie par une solution de KCl saturée ($E_{Ag/AgCl} = +0,222 V_{/ESH}$ à 25 °C). Afin de s'affranchir de toute pollution de l'électrode par du ruthénium, celle-ci est systématiquement placée dans une allonge terminée par un fritté. Cette allonge est remplie par de l'acide nitrique sans ruthénium, c'est-à-dire par l'électrolyte support. Son potentiel est resté constant à 10 mV près.

L'appareil utilisé est un potentiostat/galvanostat Princeton Applied Research Inc. Modèle 263A (USA). Il est piloté par un ordinateur PC *via* le logiciel *Echem*.

Avant chaque expérience, l'électrode de travail est successivement polie sur deux bandes de polissage Radiometer de granulométries respectives 3 μm et 0,3 μm , puis rincée à l'eau distillée (obtenue par un appareil Millipore de type MilliQ). Avant chaque série d'expériences, le milieu subit un barbotage d'azote afin d'éliminer le dioxyde de carbone et l'oxygène dissous en solution.

L'acide nitrique étant un milieu très conducteur, aucune correction de potentiel n'a été appliquée. De même, la chute ohmique engendrée par le fritté de l'allonge de l'électrode de référence a été négligée du fait de sa faible valeur ne créant qu'un très faible potentiel de jonction ($E_{\text{jonction}} < 5 \text{ mV}$).

C. TECHNIQUES SPECTROELECTROCHIMIQUES [9-13]

Les études spectroélectrochimiques ont été réalisées au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO – UMR.n°6503 CNRS – Université de Poitiers) au sein de l'Equipe Electrocatalyse dirigée par le Docteur Jean-Michel Léger. Les expérimentations ont été supervisées par le Docteur Françoise Hahn, Directeur de Recherche CNRS.

C.I. Généralités

La structure de l'interface électrode/électrolyte joue un rôle important en électrochimie. D'un côté, la distribution des particules chargées et des molécules polaires dans la double couche (par exemple : la région de transition entre la surface de l'électrode métallique et l'électrolyte) sous l'influence combinée de la diffusion et du gradient de potentiel déterminent la barrière de potentiel, laquelle influence fortement les réactions électrochimiques. D'un autre côté, de nombreuses réactions aux électrodes engagent des espèces intermédiaires adsorbées qui sont produites par chimisorption des molécules de réactifs à la surface de l'électrode.

L'objectif des études spectroélectrochimiques est d'identifier les espèces présentes à l'électrode (ET) lors des processus électrochimiques mis en évidence par les expériences voltampérométriques. Pour cette étude, il est apparu judicieux de choisir les techniques d'analyse de surface de spectroscopie de réflexion *in situ*. Ces techniques permettent, entre autre, de discerner les espèces adsorbées des espèces présentes dans la couche de diffusion ce que ne permet pas la voltammétrie classique.

Comme exposé au *chapitre I*, plusieurs espèces du ruthénium absorbent dans le domaine de l'IR et/ou dans le domaine de l'UV-visible :

- La spectroscopie IR a été choisie afin d'étudier l'oxydation de l'espèce RuNO^{3+} dont le groupement nitrosyle vibre dans ce domaine spectral. Cette technique a

été utilisée pour tenter de mettre en évidence l'adsorption de l'entité RuNO^{3+} sur l'électrode de travail dans les acides nitrique (de dissolution) et perchlorique.

- La spectroscopie UV-visible a également été retenue pour étudier les espèces RuNO^{3+} , Ru(IV) et RuO_4 qui possèdent chacune des propriétés remarquables dans ce domaine spectral. Cette technique a pour objectif de déterminer le potentiel d'oxydation de RuNO^{3+} en RuO_4 dans les divers milieux de l'étude.

Cette partie traite dans un premier temps du principe général de la spectroscopie de réflexion *in situ* avec les cas particuliers de l'IR et de l'UV-visible. Dans un second temps, un descriptif des techniques expérimentales est effectué : d'abord dans le domaine de l'IR (méthode SPAIRS et SNIFTIRS) puis dans le domaine de l'UV-visible (SUVER). Les montages expérimentaux sont également décrits.

C.II. Spectroscopie de réflexion *in situ* : principe général

C.II.1. Définition

La spectroscopie de réflexion *in situ* consiste à étudier la réflexion d'un rayonnement électromagnétique sur une électrode métallique lorsque cette dernière est soumise à une polarisation positive ou négative. Les domaines de longueurs d'onde utilisés varient de l'ultraviolet aux rayons X. Cependant, ce sont les spectroscopies UV-visible et IR qui sont le mieux adaptées à l'étude de l'interface électrode/électrolyte car elles permettent d'apporter des informations structurales sur l'état de surface de l'électrode, la constitution de la double couche ainsi que la nature des espèces adsorbées ou en solution au voisinage de l'électrode sans interférer sur son fonctionnement.

Les techniques d'analyses par spectroscopie de réflexion *in situ* sont basées sur la théorie de la réflexion dont un rappel va être fait dans la prochaine partie.

C.II.2. Théorie de la réflexion : rappel [9 ;10]

Une onde électromagnétique est définie par les vecteurs champ électrique \vec{E} et champ magnétique \vec{B} perpendiculaires entre eux et perpendiculaires à la direction de propagation de l'onde définie par le vecteur \vec{k} . Sa réflexion à l'interface séparant deux milieux d'indice de réfraction n_2 et n_1 est représentée sur la Figure II.1. L'angle d'incidence

est désigné par φ_1 . Seul le cas $n_2 > n_1$, correspondant au cas général d'une électrode métallique (milieu d'indice n_2) plongée dans une solution (milieu d'indice n_1), sera considéré pour cette étude.

A tout moment, le champ électrique peut être décomposé sur deux axes dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. Ces axes sont définis parallèles (notés p) et perpendiculaires (notés s) au plan d'incidence P'.

Soient E_i et E_r les vecteurs du champ électrique incident et réfléchi.

Soient E_s et E_p les composantes du champ électrique selon la normale au plan d'incidence P' (polarisation s) et selon l'axe parallèle à P' (polarisation p).

La réflexion entraîne un déphasage d'un angle π de E_s (défini par la somme des vecteurs incidents et réfléchis $E_s = E_{is} + E_{rs}$). Le changement d'amplitude étant faible, il en résulte $E_s = E_{is} + E_{ip} \approx 0$. E_p , défini par $E_p = E_{ip} + E_{rp}$, ne subit pour sa part aucun déphasage mais seulement un changement d'amplitude.

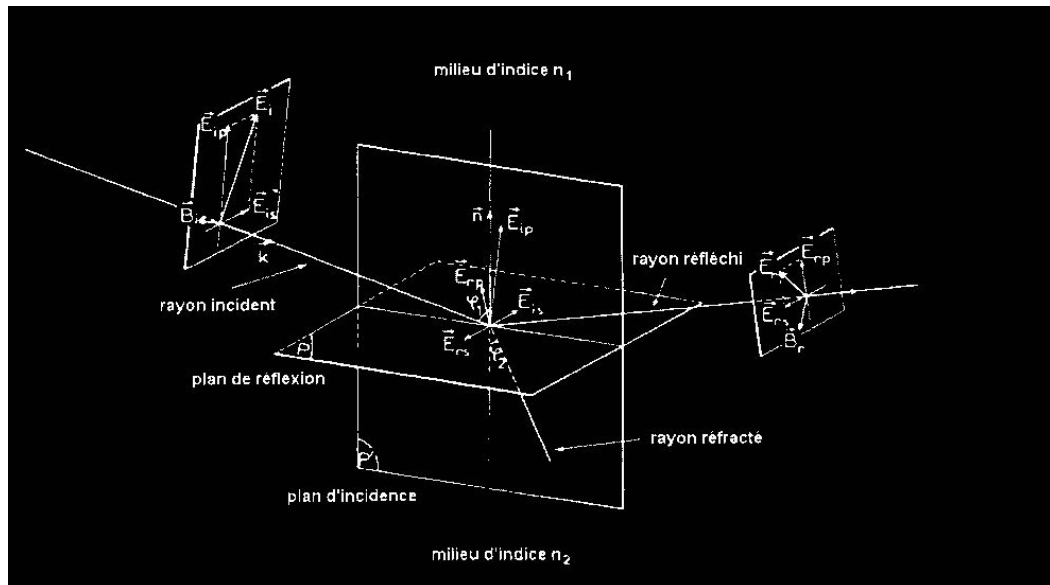


Figure II.1. Réflexion d'une onde électromagnétique ($\vec{E}; \vec{B}$) définie par le vecteur d'onde \vec{k} et l'angle d'incidence φ_1 à l'interface séparant deux milieux d'indices de réfractons n_2 et n_1 (hypothèse : $n_2 > n_1$; $\varphi_1 + \varphi_2 > \pi/2$).

C.II.3. Réflectivité d'une électrode métallique

La réflectivité R de l'interface électrode/solution est définie par le rapport des intensités « I_r » de l'onde réfléchie et « I_i » de l'onde incidente :

$$R = \frac{I_r}{I_i} = \frac{\langle E_r^2 \rangle}{\langle E_i^2 \rangle} \quad \text{II.5.}$$

Où E_r^2 et E_i^2 correspondent au carré des champs électriques incidents et réfléchis.

Dans le cas d'une couche adsorbée ou d'un film d'épaisseur « d » d'indice de réfraction n_3 à la surface séparant deux milieux d'indices n_1 et n_2 , l'interface métal/solution est représentée sur la figure II.2. d'après le modèle à trois phases de Hansen [11]. Dans ce modèle, l'onde incidente se propage dans la phase d'indice n_1 (solution), est absorbée par la phase d'indice n_3 (film d'épaisseur d) puis réfléchie à l'interface séparant la couche adsorbée du substrat d'indice n_2 (électrode). La réflexion de l'onde à l'interface séparant l'électrolyte du film de surface est considérée négligeable d'après ce modèle.

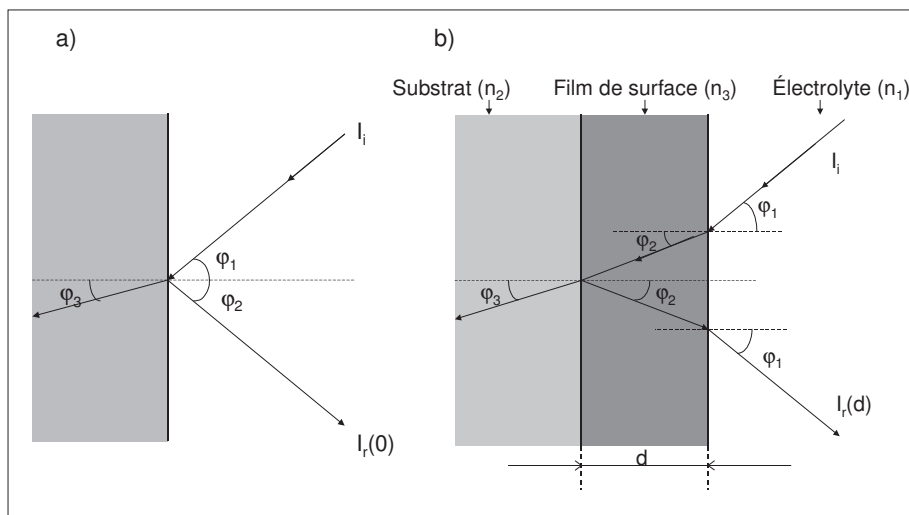


Figure II.2. : Modèles de Hansen à deux et trois phases de l'interface électrode-solution.

$R(0)$ et $I_r(0)$ représentent respectivement la réflectivité et l'intensité de l'onde réfléchie lorsque $d=0$ et $R(d)$ et $I_r(d)$ la réflectivité et l'intensité de l'onde réfléchie en présence d'un

film de surface ($d \neq 0$). La variation de réflectivité engendrée par la formation d'un film de surface d'épaisseur « d » peut être représentée par la relation II.6. :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(d) - R(0)}{R(0)} = \frac{I_r(d) - I_r(0)}{I_r(0)} \quad \text{II.6.}$$

Une relation peut être établie entre la variation d'absorbance de l'onde électromagnétique ΔA liée à la formation d'un film d'épaisseur d et la variation de réflectivité de l'électrode ($\Delta R/R$).

La variation d'absorbance s'écrit :

$$\Delta A = A(d) - A(0) = \log\left(\frac{I_i}{I_r(d)}\right) - \log\left(\frac{I_i}{I_r(0)}\right) \quad \text{II.7.}$$

Avec $A(d)$ et $A(0)$ correspondant respectivement à l'absorbance de la solution en présence et en l'absence du film adsorbé d'épaisseur d .

D'après les relations II.6. et II.7. :

$$\Delta A = \log\left(\frac{1}{R(d)}\right) - \log\left(\frac{1}{R(0)}\right) = -\log\left(\frac{R(d)}{R(0)}\right) = -\log\left(\frac{R(d) - R(0)}{R(0)} + \frac{R(0)}{R(0)}\right) \quad \text{II.8.}$$

D'après la relation II.8. :

$$\Delta A = -\log\left(\frac{\Delta R}{R} + 1\right) \quad \text{II.9.}$$

En considérant d très faible devant la longueur d'onde, un développement limité permet d'établir la relation directe entre la variation d'absorbance de l'onde électromagnétique et la variation de réflectivité de l'électrode :

$$\Delta A \approx -\frac{\Delta R}{R} \quad \text{II.10.}$$

La variation d'absorbance de la solution est équivalente à la variation de réflectivité de l'électrode au signe près.

Concrètement, les réflectivités sont enregistrées à des potentiels donnés. $R(E_1)$ correspond à la réflectivité de l'électrode prise au potentiel E_1 et $R(E_2)$ correspond à la variation de réflectivité de l'électrode prise au potentiel E_2 (avec $E_2 > E_1$), d'où la relation II.11. :

$$\Delta A = A(E_2) - A(E_1) = - \left(\frac{R(E_2) - R(E_1)}{R(E_1)} \right) \quad \text{II.11.}$$

C.II.4. Réflexion dans le domaine de l'infrarouge

La spectroscopie optique étant basée sur l'interaction électromagnétique $(\vec{E}; \vec{B})$ avec la matière caractérisée par le moment dipolaire électrique \vec{p} . D'après la définition de l'énergie d'interaction $(W = \vec{p} \cdot \vec{E})$, il apparaît qu'elle n'a lieu que lorsque ces deux vecteurs ne sont pas perpendiculaires entre eux. Cette propriété a des conséquences sur les types d'espèces susceptibles d'être mises en évidence ainsi que sur les conditions de polarisation de l'onde.

Comme illustré sur la figure II.3., le vecteur \vec{E}_p (correspondant à une projection parallèle de l'onde) peut être projeté sur le plan de réflexion et selon la normale à ce plan : ainsi sont respectivement obtenus les vecteurs $\vec{E}_{p//}$ et $\vec{E}_{p\perp}$.

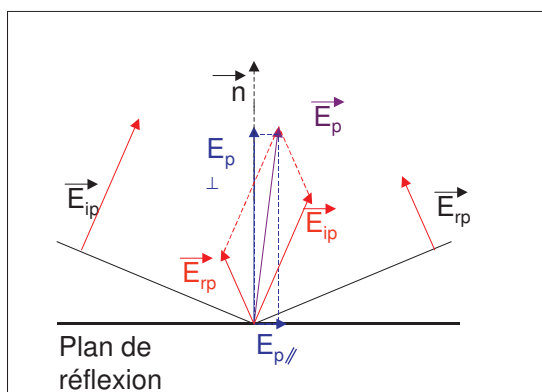


Figure II.3. Représentation du vecteur \vec{E}_p .

Dans le cas d'une onde émise dans le domaine de l'infrarouge, il a été démontré que plus l'angle d'incidence est important plus son absorption par un film fin (ou une couche de molécules adsorbées) sur une surface métallique est accrue. Dans ce cas, son absorption est presque uniquement limitée à la composante polarisée p. La composante polarisée s intervenant peu. De surcroît, dans le cas d'un métal très réfléchissant, tel l'or, $\overrightarrow{E_{p\parallel}}$ est très faible quel que soit l'angle d'incidence (φ_1) alors que $\overrightarrow{E_{p\perp}}$ atteint un maximum pour un angle de 88° environ.

De ces observations se dégagent les deux règles suivantes :

- ☞ L'amplitude de la composante E_s étant très faible ($E_s = E_{is} + E_{ip} \approx 0$), une molécule adsorbée ne peut donc pas être mise en évidence par une onde polarisée perpendiculairement au plan d'incidence (polarisation s). Le maximum d'absorption dans l'infrarouge sera donc obtenu pour une onde polarisée p. Ceci explique l'utilisation quasi systématique d'un polariseur en spectroscopie infrarouge de réflexion.
- ☞ Du fait que $\overrightarrow{E_p} \approx \overrightarrow{E_{p\perp}}$, l'interaction entre l'onde électromagnétique et la molécule adsorbée n'a lieu que lorsque son moment dipolaire est perpendiculaire au plan de réflexion (donc perpendiculaire à l'électrode). Les molécules adsorbées parallèlement à la surface de l'électrode ne sont pas mises en évidence.

C.II.5. Réflexion dans l'UV-visible

Dans le domaine de l'ultraviolet, il a été démontré que $\overrightarrow{E_{p\parallel}}$; $\overrightarrow{E_{p\perp}}$ et $\overrightarrow{E_s}$ sont du même ordre de grandeur, ainsi la lumière peut interagir avec les molécules adsorbées en toutes positions. Il est toutefois intéressant de noter qu'une polarisation p favorisera l'observation de molécules adsorbées alors qu'une polarisation s favorisera quant à elle l'observation de molécules présentes en solution à proximité de l'électrode.

Ces propos doivent cependant être modérés par le fait qu'ils ne sont valables que dans le cas d'une électrode parfaitement plane. En effet, une polarisation p peut également mettre en évidence des espèces non adsorbées si la surface de l'électrode est rugueuse ce qui est le cas des électrodes métalliques même lorsqu'elles subissent un polissage méticuleux. Toutefois, le montage utilisé ne possède pas de polariseur.

C.III. Description des techniques spectroélectrochimiques

C.III.1. Domaine de l'infrarouge

Les études d'électroréflexion dans le domaine de l'infrarouge sont généralement réalisées en couche mince étant donné la forte absorption des électrolytes aqueux, tel l'acide nitrique, dans ce domaine spectral. L'électrode de travail (disque plan) est plaquée contre une fenêtre transparente au faisceau (disque CaF_2). Le rayonnement infrarouge est réfléchi par l'électrode de travail micro-polie après avoir traversé la fenêtre et la fine couche de solution. Bewick *et al.*[12] ont mis au point ces techniques avec un spectromètre à réseau avant l'utilisation actuelle des spectromètres à transformée de Fourier (FTIR).

C.III.1.1. Single Potential Alteration InfraRed Reflectance Spectroscopy – notée SPAIRS

La méthode SPAIRS consiste à analyser la réflectivité d'une électrode de travail en fonction du potentiel qui lui est appliqué. Cette technique, due au couplage spectroscopie – voltammétrie cyclique permet d'étudier le 1^{er} cycle voltammétrique c'est-à-dire les premiers processus électrochimiques. Ainsi, la réflectivité de l'électrode est enregistrée à intervalles de temps réguliers lors d'une variation lente et linéaire de potentiel. Pour cette étude, la variation est initiée en oxydation.

C.III.1.2. Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Reflectance Spectroscopy – notée SNIFTIRS

La technique SNIFTIRS consiste à appliquer une série de modulations (Figure II.4.) entre deux potentiels E_1 et E_2 choisis judicieusement après une étude voltammétrique du système étudié. A chacun des deux potentiels, une série de 128 interférogrammes est enregistrée et moyennée. La modulation est répétée 30 fois afin d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit. Ensuite, un incrément de potentiel est appliqué et une nouvelle modulation est réalisée entre des potentiels E_3 et E_4 .

L'intervalle entre deux potentiels : $\Delta E = E_2 - E_1 = E_4 - E_3 \dots$ doit être suffisamment important pour conserver un signal d'une bonne intensité. Toutefois, une valeur trop élevée ne permet pas d'obtenir des mesures significatives. Pour cette étude, un intervalle de 300 mV est appliqué avec une période de modulation T de 50 s.

La moyenne des 30 modulations conduit à la variation relative de réflectivité $\Delta R/R$ exposée dans le paragraphe C.II.3.

$$\frac{\Delta R}{R}(n) = \frac{\sum_{n=1}^{30} R_{E_{n+1}} - \sum_{n=1}^{30} R_{E_n}}{\sum_{n=1}^{30} R_{E_n}} \quad \text{Avec } n \text{ entier ; } n > 1 \quad \text{II.12.}$$

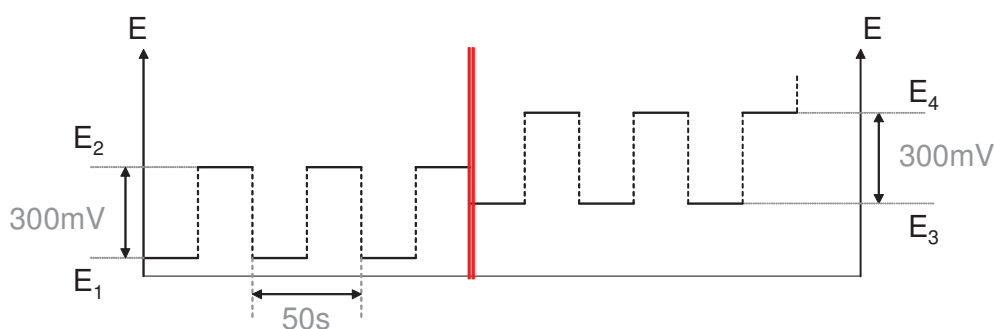


Figure II.4. : Représentation schématique des modulations de potentiels lors de deux enregistrements SNIFTIRS entre E_1 et E_2 puis entre E_3 et E_4 .

La technique SNIFTIRS est bien adaptée pour l'étude des espèces adsorbées. En effet, grâce à l'enchaînement de nombreuses modulations, elle permet de mettre en évidence des espèces dont les cinétiques d'adsorption sont lentes. Elle permet également d'obtenir des informations sur la réversibilité de l'adsorption des espèces.

C.III.1.3. Appareillage

L'appareillage nécessaire aux études de spectroélectrochimie dans le domaine de l'infrarouge se décompose en trois parties :

- ☞ Un dispositif électrochimique ;
- ☞ Un spectromètre IR ;
- ☞ Un ordinateur de commande.

Le dispositif électrochimique est constitué d'un générateur de tension HI-TEK INSTRUMENT couplé à un potentiostat WENKING PGS LB81 et d'une table traçante de type XY KIPP and Zonen.

La cellule spectroélectrochimique, en verre pyrex, représentée sur la figure II.5. possède une géométrie particulière notamment au niveau d'une fenêtre infrarouge en CaF_2 contre laquelle est plaquée l'électrode de travail. La cellule est en position verticale dans le spectromètre IR. Avant chaque expérimentation, la cellule est positionnée minutieusement par rotation autour de son axe vertical afin d'obtenir une réflectivité maximale de l'électrode.

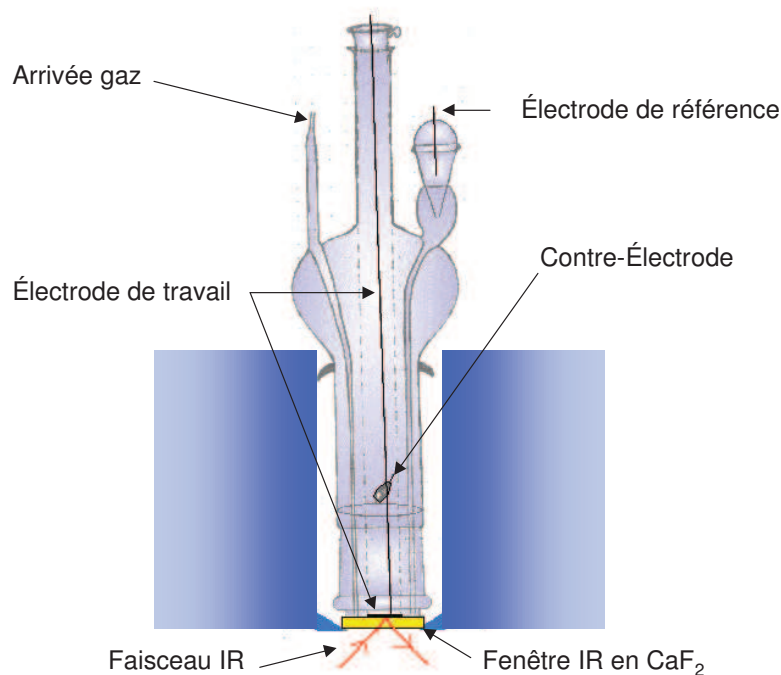


Figure II.5. Cellule spectroélectrochimique utilisée pour les expérimentations SPAIRS et SNIFTIRS.

Le dispositif électrochimique est un système classique à trois électrodes :

- ☞ L'électrode de travail est élaborée à partir d'un disque de platine ou d'or d'un diamètre de 7 mm. Ce disque est collé par une colle époxyde (Araldite®) sur une allonge (tube en verre de 7 mm). La partie haute de l'allonge est constituée d'un piston coulissant sur le col principal de la cellule ainsi l'axe de l'électrode de travail est maintenu parfaitement vertical. De plus, cela permet de plaquer le disque métallique sur la fenêtre. La connexion électrique est assurée par un fil de platine plaqué sur la face intérieure du disque métallique ;

- ☞ La contre-électrode est un fil de platine soudé au verre de la cellule dont l'extrémité intérieure est enroulée en forme de spirale. Elle permet le passage du courant dans le circuit extérieur ;
- ☞ L'électrode de référence, qui permet le contrôle du potentiel au niveau de l'électrode de travail, est une électrode réversible à hydrogène (notée ERH par ailleurs). Elle est constituée d'un fil de platine soudé dans une allonge en verre qui se termine par un capillaire de Luggin. La solution à l'intérieur de l'électrode est de l'acide nitrique 1 N saturé en hydrogène gazeux. Dans ces conditions, son potentiel peut être assimilé à celui de l'électrode standard à hydrogène (notée ESH).

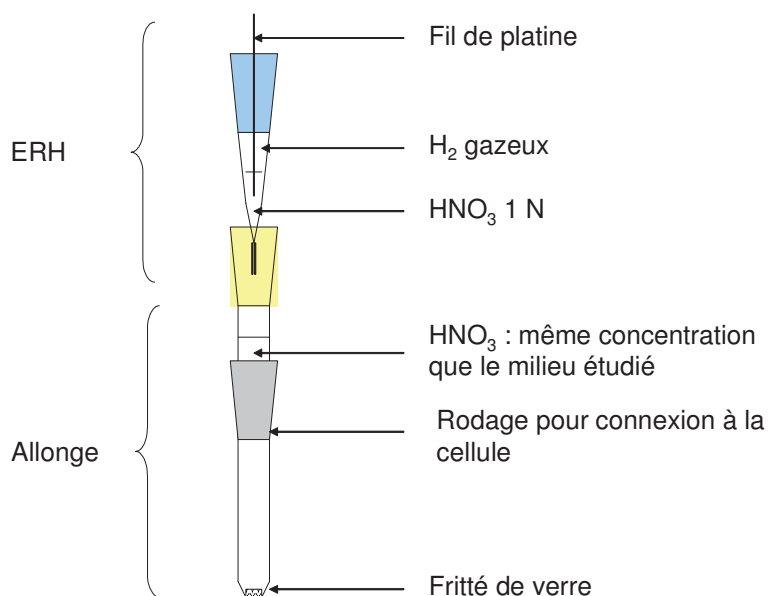


Figure II.6. Représentation de l'électrode réversible à hydrogène (ERH) avec son allonge conçue pour cette étude.

Une amélioration a été apportée à l'électrode de référence (Figure II.6.) pour cette étude suite à des pollutions répétées par certaines espèces du ruthénium. Une allonge en verre a été construite afin d'isoler la référence du milieu contenant le ruthénium. Cette allonge se termine par un fritté et contient de l'acide nitrique à la même acidité que le milieu étudié. Aucun potentiel de jonction notable n'a été observé.

La partie spectroscopique est constituée d'un spectromètre IR à transformée de Fourier BRUKER IFS66v. Le détecteur MCT (HgCdTe) est refroidi en permanence par l'azote liquide. La source est de type globalbar.

La partie informatique, gérée par le logiciel OPUS, permet un pilotage du générateur/potentiostat et du spectromètre. Ainsi, grâce aux macros élaborées pour ce type d'études, il est possible de déclencher simultanément la variation de potentiel et l'acquisition des interférogrammes.

La réflectivité de l'électrode, à un potentiel donné, s'obtient en effectuant la transformée de Fourier des 128 interférogrammes accumulés. Ensuite, les spectres sont représentés sous forme de variation relative de réflectivité $\Delta R/R$ en fonction du nombre d'onde $\bar{\nu}$. D'après la relation II.10. qui démontre que la variation relative de réflectivité est égale à la variation absorbance au signe près ($\Delta R/R = -\Delta A$), il est possible d'observer la formation d'une espèce absorbant dans l'IR entre deux potentiels. En effet, la formation d'une espèce entre E_1 et E_2 (avec $E_1 < E_2$) correspondant à des potentiels pris à t_1 et t_2 (avec $t_1 > t_2$) se traduit par la présence d'une bande dite pseudo-dérivée :

- dirigée vers le bas si la réflectivité de référence est prise à E_1 ;
- dirigée vers le haut si la réflectivité de référence est prise à E_2

Inversement, lorsqu'une espèce absorbant dans l'IR est consommée, les bandes sont dirigées dans le sens opposé.

C.III.2. Domaine de l'UV-visible : la Spectroscopie UV-Visible d'Electro-Réflexion (SUVER)

C.III.2.1. Principe

La méthode SUVER, de la même façon que la méthode SPAIRS, consiste à analyser la réflexion d'une électrode au cours d'une variation de potentiel en voltammétrie cyclique. Afin de considérer que l'enregistrement est réalisé à potentiel constant, la variation de potentiel doit être suffisamment lente compte tenu du temps nécessaire à l'enregistrement d'un réflectogramme. Cette technique a été particulièrement utilisée pour observer la formation de couches d'oxydes sur des électrodes métalliques ainsi que pour étudier des réactions chimiques entre espèces absorbant dans l'UV-visible [10 ; 13].

C.III.2.2. Appareillage

L'appareillage nécessaire aux études spectroélectrochimiques dans le domaine de l'UV-visible se décompose en trois parties tout comme pour les études dans l'infrarouge :

- ☞ Un dispositif électrochimique ;
- ☞ Un spectromètre UV-visible ;
- ☞ Un ordinateur de commande.

Le dispositif électrochimique et la partie spectro-photométrique ont été mis au point par F.Hahn [13] et N.Collas [14]. La partie commande informatique a quant à elle été développée par A. Rakotondrainibe [15].

Le dispositif électrochimique est constitué d'un potentiostat EG&G Princeton Applied Research modèle 362. L'ordinateur est relié à une table traçante : ABB GOERZ modèle ABB METRAWATT SE 790 (ABB : Asea Brown Boveri).

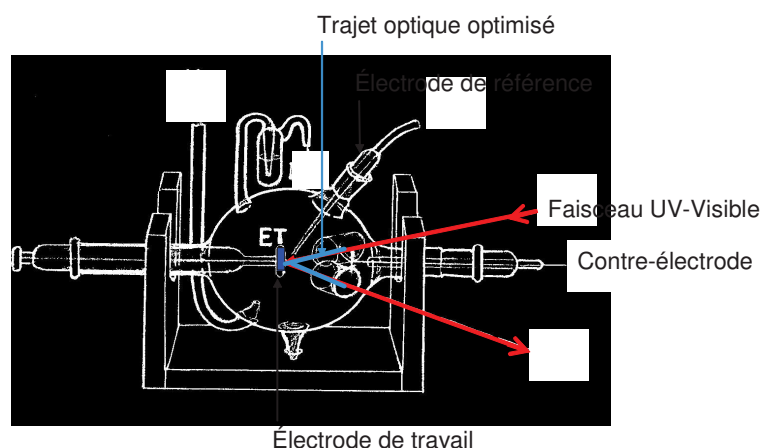


Figure II.7. Cellule de spectroélectrochimie utilisée pour les expérimentations SUVER.

La cellule d'étude (figure II.7.) est en quartz : ce matériau n'absorbant pas dans le domaine de l'UV-visible. Mis à part une géométrie particulière, comme pour la cellule IR, cette cellule est également constituée de trois électrodes :

- L'électrode de travail est conçue de la même façon que celle utilisée en infrarouge. Toutefois, elle placée horizontalement dans la cellule. Un rodage permet d'obtenir l'étanchéité de la cellule ;

- La contre électrode est un fil d'or à l'extrémité duquel une plaque de carbone de 1cm^2 environ est fixée ;
- L'électrode de référence est conçue sur le même modèle que celle utilisée en IR. Une allonge a également été conçue spécialement pour cette étude afin de s'affranchir des pollutions par le ruthénium.

Une optimisation de l'électrode de travail a été nécessaire pour cette étude : en effet, les solutions étudiées étant très absorbantes, il a semblé nécessaire de diminuer le parcours optique du faisceau UV dans la solution. Ainsi, le tube de verre, portant l'électrode de travail à son extrémité, a été minutieusement rallongé afin d'obtenir un parcours optique en solution de 2 mm environ au lieu de 40 mm comme lors des précédentes études.

La partie spectroscopique est constituée d'un spectromètre HARRICK (modèle RSS-C) à balayage rapide, d'un compartiment qui conserve la cellule de mesure dans une obscurité totale (ceci à cause de la fragilité des photomultiplicateurs) et d'un oscilloscope de contrôle.

La partie de commande informatique est composée d'un moyennneur numérique de signaux NICOLET 370 piloté par un ordinateur sous DOS. Cet appareillage permet d'accumuler un grand nombre de spectres puis de les moyennner, ainsi le rapport signal/bruit est amélioré. Les réflectivités moyennées sont directement enregistrées sous forme de fichier ASCII sur l'ordinateur. Il est alors possible d'obtenir suite à un traitement informatique sur Microsoft® Excel deux types de diagrammes bidimensionnels :

- Des réflectogrammes ($E, \Delta A$) à λ donné ;
- Des réflectogrammes ($\lambda, \Delta A$) à E donné.

Soient un temps t_1 (correspondant au potentiel E_1) et un temps t_2 (correspondant au potentiel E_2) tels que $t_2 > t_1$. La formation d'une espèce absorbant dans l'UV-visible entre E_1 et E_2 apparaît sur les spectres ($\lambda, \Delta A$) E donné, sous forme de bande d'intensité :

- Positive si la réflectivité de référence est prise à E_1 ;
- Négative si la réflectivité de référence est prise à E_2 .

D. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX DE DISSOLUTION ET D'ELECTRO-VOLATILISATION

D.I. Les montages de dissolution

Cette étude présente des dissolutions de diverses poudres de ruthénium dans l'acide nitrique afin de se rapprocher des conditions de dissolution du combustible nucléaire irradié et de la forme chimique du ruthénium dissous.

Pour mener à bien ces investigations, deux montages de dissolution ont été conçus : un premier montage permettant une dissolution en milieu d'acide nitrique, et un second montage, dérivé du premier, auquel est adjoint un générateur d'oxydes d'azote (NOx) afin de générer de l'acide nitreux *in situ*.

D.I.1. Montage de dissolution classique

Le réacteur de dissolution est composé d'un ballon en verre pyrex, d'une colonne réfrigérante, d'un chauffe-ballon et d'un système de piégeage des oxydes d'azote et de RuO_{4,gaz} en sortie de montage. Le schéma du montage est explicité en figure II.8.

Le ballon en verre pyrex a une contenance de 1 L et possède 4 cols :

- Le col supérieur du ballon à rodage est connecté à la colonne réfrigérante en serpentín qui est refroidie par un cryostat de type LAUDA (volume 10 L). La température de réfrigération est maintenue à 2°C ;
- Un second col latéral à vis permet la connexion de la sonde thermique ;
- Un troisième col latéral à vis est dédié aux prises d'échantillons. Il porte un bouchon à vis percé qui est traversé par un tube en polytétrafluoroéthylène (PTFE - téflon®). Le tube est connecté à une vanne basse pression en PTFE elle-même reliée à une seringue de prise d'échantillons de 5 mL.
- Enfin, le dernier col latéral à rodage est utilisé pour l'introduction des poudres de ruthénium dans le dissolvant. Il reste ensuite fermé par un bouchon rodé en verre durant toute la dissolution.

La liaison des bouchons rodés avec le réacteur de dissolution est assurée par une pince de rodage (Keck®) qui permet de s'affranchir d'éventuelles expulsions des bouchons engendrés par des surpressions lors de la montée en température du réacteur.

Les bouchons à vis sont tous vissés sur un joint percé en PTFE (téflon®). Ceci permet d'éviter la destruction du bouchon par les vapeurs nitreuses. L'étanchéité au niveau des vis est assurée par l'enroulement d'une bande en PTFE sur le pas de vis. Le PTFE est omniprésent du fait de sa résistance aux acides.

Le réacteur de dissolution est chauffé par un chauffe-ballon modulaire (Bioblock) couplé à une sonde thermique et à un agitateur magnétique réglable. La température de la solution et la vitesse d'agitation sont indiquées par affichage digital sur le module de base.

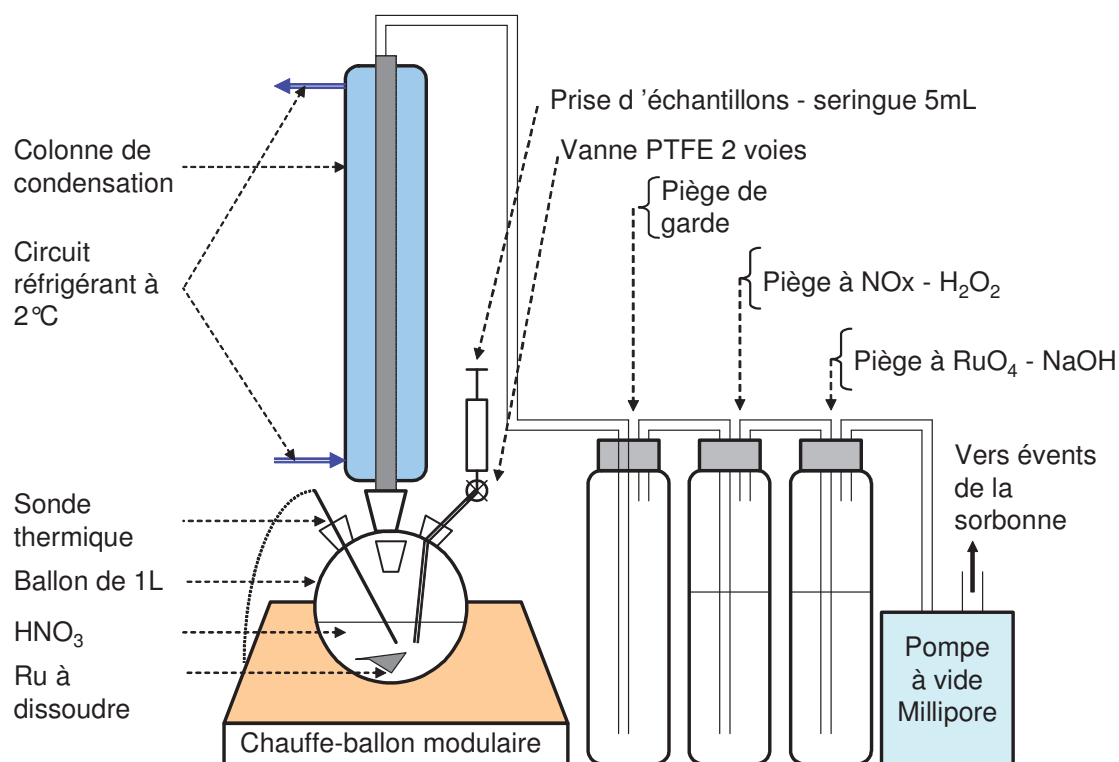


Figure II.8. Schéma du montage de dissolution des poudres de ruthénium dans l'acide nitrique.

La colonne réfrigérante est connectée directement sur un système de trois pièges connectés en série :

- Le premier piège est vide : il permet de recueillir le volume d'acide contenu dans le ballon de dissolution si un accident de refroidissement se produit au niveau de

la colonne. Ainsi, il évite un mélange violent entre la solution d'acide nitrique et les solutions contenues dans les deux pièges suivants ;

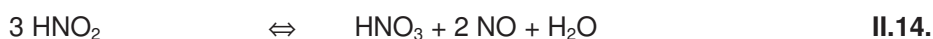
- Le second piège contient de l'eau oxygénée (H₂O₂ 15%) destinée à détruire les vapeurs nitreuses qui sont susceptibles de se dégager d'une solution d'acide nitrique lorsqu'elle est chauffée ;
- Le troisième et dernier piège contient une solution de soude (NaOH 1 N) destinée à piéger le ruthénium s'il se dégage sous sa forme volatile RuO₄. La soude réduit immédiatement RuO₄ en un mélange d'ions perruthénates (RuO₄⁻) et ruthénates (RuO₄²⁻).

Le montage est maintenu en légère dépression grâce à une pompe Millipore connectée à la sortie des pièges. Ainsi, tous les gaz se dégageant de la solution lors de la dissolution sont canalisés vers les pièges et aucun rejet de substance toxique n'a lieu.

D.1.2. Montage de dissolution avec génération d'acide nitreux *in situ*

Afin de générer de l'acide nitreux *in situ* dans le réacteur de dissolution, un générateur d'oxydes d'azote, spécialement développé pour cette étude (figure II.9.), est connecté au montage présenté précédemment (figure II.8.). L'objectif étant de se rapprocher des conditions industrielles de dissolution dans lesquelles la dissolution de UO₂ dans l'acide nitrique génère le monoxyde d'azote puis l'acide nitreux *in-situ*.

Le principe de la génération d'oxydes d'azote est basé sur la réaction chimique entre une solution de nitrites de sodium concentrée et l'acide nitrique concentré : la première réaction (II.13) conduit à l'acide nitreux dissous et au nitrate de sodium. L'acide nitreux est instable en milieu acide [16] et tend à se décomposer (II.14) en acide nitrique et en monoxyde d'azote (NO) qui se dégage (II.15.). Et en présence d'oxygène, le monoxyde d'azote s'oxyde en dioxyde d'azote (NO₂) (II.16.). Le gaz obtenu au final est un mélange de monoxyde et de dioxyde d'azote : ce mélange de gaz est nommé NO_x dans la suite de l'étude.



Le générateur d'oxydes d'azote est composé d'un chauffe-ballon modulaire, d'un ballon de 1 L contenant de l'acide nitrique 10 N, d'une solution de nitrite de sodium contenue dans une bouteille et d'une pompe péristaltique.

Le ballon de 1 L possède 3 cols :

- Un premier col latéral à vis permet d'ajouter lentement le nitrite de sodium à l'acide nitrique à l'aide d'une pompe péristaltique ;
- Un deuxième col latéral à vis permet de recevoir la sonde thermique ainsi que le tuyau PTFE d'arrivée d'azote ;
- Et enfin, un troisième col à rodage en position central supérieure du ballon permet de transférer les NOx vers le dissolvant.

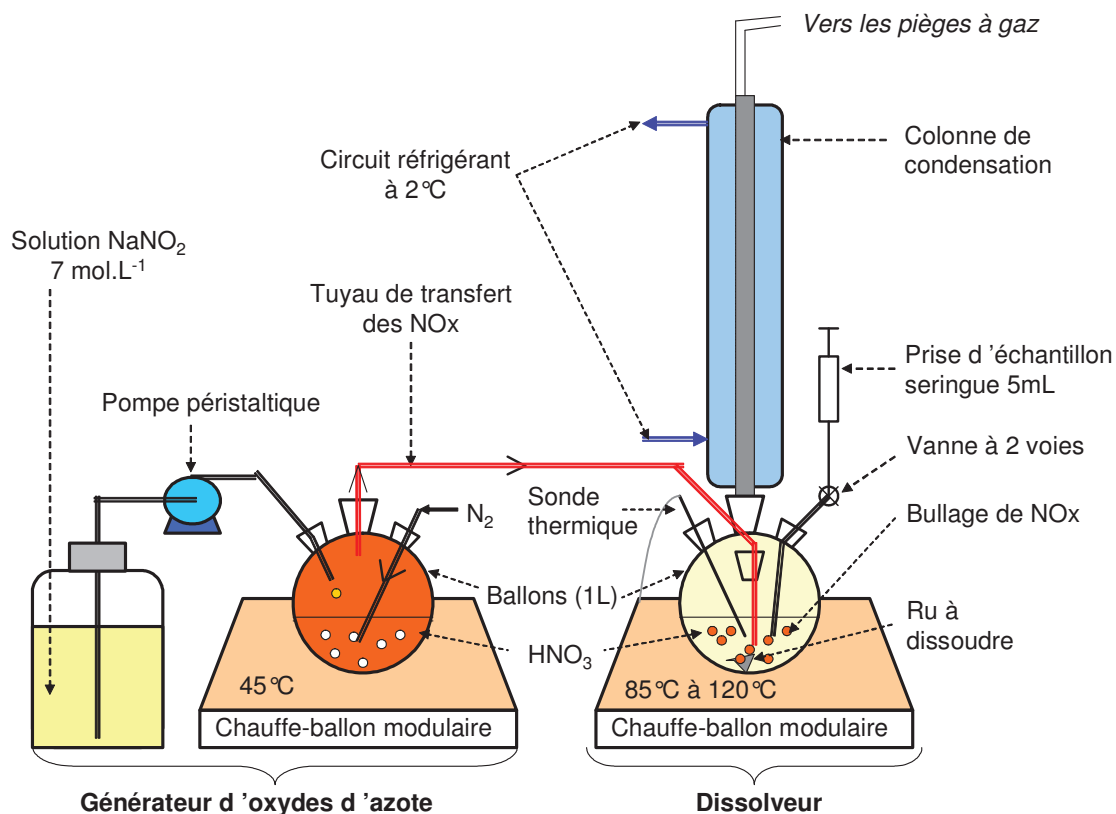


Figure II.9. Schéma du montage de dissolution des poudres de ruthénium dans l'acide nitrique couplé à un montage de génération d'oxydes d'azote – formation d'acide nitreux *in situ*.

La solution d'acide nitrique 10 N contenue dans le générateur de NO_x est maintenue à 40 °C environ : température à laquelle une bonne désorption des NO_x est observée.

Les NO_x obtenus dans le générateur sont transférés *via* un gaz vecteur dans le dissolvant. Le gaz vecteur est l'azote : il est injecté dans la solution d'acide nitrique concentré du générateur de NO_x à un débit de 1 L.min⁻¹. Le bullage d'azote conduit alors à la désorption des NO_x. Le gaz est ensuite acheminé, *via* des tuyaux en PTFE, au cœur de la solution de dissolution dans laquelle il barbote. Ainsi, une réaction entre les NO_x et l'acide nitrique de dissolution génère de l'acide nitreux en permanence.

L'atout de ce mode de génération de l'acide nitreux est qu'il ne perturbe pas le milieu réactionnel de dissolution. D'une part, il n'y a pas de modification du volume de l'acide nitrique dans le dissolvant, ce qui permet de maintenir un rapport charge/volume constant et d'autre part, il n'y a pas d'addition directe de nitrite de sodium dans le réacteur de dissolution donc pas de modification de la nature des constituants de la solution de dissolution.

Le système de piégeage des gaz (NO_x et RuO₄) n'est pas représenté sur la figure II.9. pour des raisons de clarté du schéma. Toutefois, ces pièges sont bien présents dans le montage et sont indispensables : notamment celui contenant l'eau oxygénée utilisée pour le piégeage des oxydes d'azote. La solution d'H₂O₂ à 30% est renouvelée toutes les 12 heures environ lors des essais afin qu'elle conserve une efficacité optimum. Une attention particulière est apportée à ce piège : les oxydes d'azote étant des gaz mortels à très faible dose. Une pompe à vide demeure également en sortie des trois pièges comme cela a été présenté sur la figure II.8. ce qui permet de conserver un léger vide dans le montage et de canaliser le flux gazeux.

D.II. Le montage d'électro-volatilisation

Le principe de l'électro-volatilisation est d'éliminer le ruthénium dissous dans l'acide nitrique par enchaînement d'une électro-oxydation suivie d'une volatilisation du RuO₄. Le montage se décompose donc en deux parties : l'électrolyseur et le volatilisateur. Le dispositif fonctionne en continu.

Les objectifs du dispositif d'électro-volatilisation du ruthénium de solutions d'acide nitrique sont :

- De vérifier, à l'échelle préparative, les phénomènes mis en évidence par les techniques électrochimiques et spectroélectrochimiques ;
- D'étudier l'influence de la forme chimique du ruthénium sur les rendements d'électro-volatilisation ;
- D'étudier l'influence des éléments environnants le ruthénium dans les solutions de dissolution de combustible irradié ;
- Et enfin, de proposer un schéma d'électro-volatilisation du ruthénium de solutions complexes contenant le modèle RuNO^{3+} ainsi que d'autres éléments présents dans les solutions de dissolution de combustible irradié.

D.II.1. L'électrolyseur

Contrairement aux précédentes études [1 ;17 ; 18], un électrolyseur de type piston est utilisé pour cette série d'expérimentations car il permet une électro-oxydation en continu du ruthénium. Dans l'objectif d'une extrapolation industrielle en tête de la chaîne de retraitement du combustible irradié, le choix de cette géométrie nous a paru être le plus judicieux.

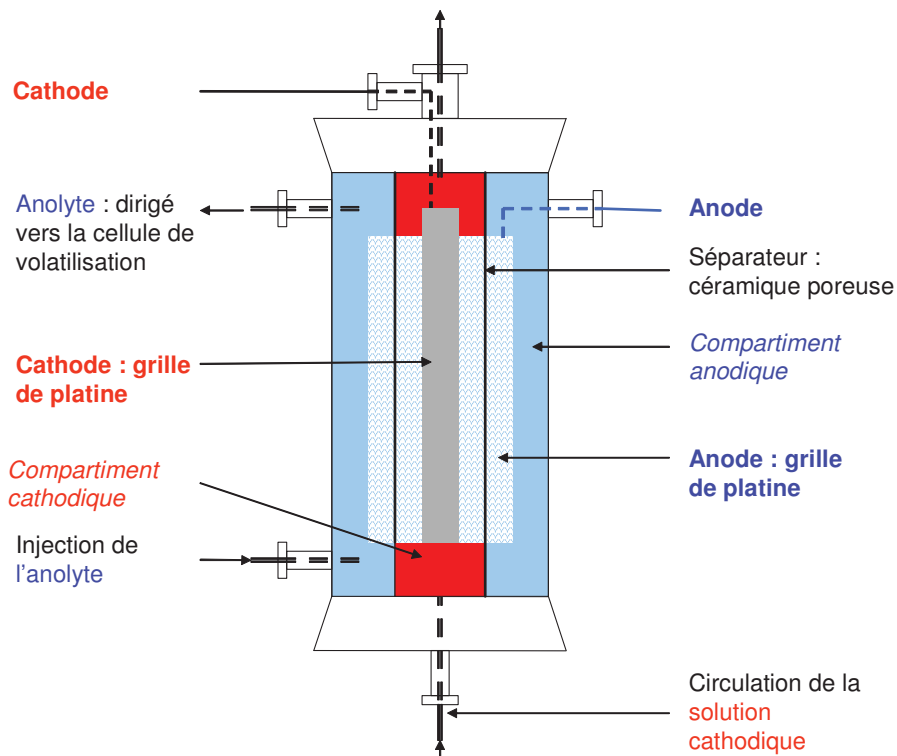


Figure II.10. : Schéma de l'électrolyseur (type ELSA 200) à fonctionnement continu.

L'électrolyseur (figure II.10.) se décompose en deux compartiments, anodique et cathodique, co-axiaux séparés par une céramique poreuse (nitrure de silicium : SICADUR) permettant une libre circulation des ions entre les deux parties.

- Le compartiment anodique de 35 mL, en position extérieure par rapport au compartiment cathodique, est le siège de l'oxydation du ruthénium en RuO_4 . L'anode est une grille de platine de 18,55 g dont le diamètre des fils est de 0,3 mm. Elle est enroulée autour de la céramique poreuse et sa surface utile est de 87,7 cm^2 . Deux bouchons percés en PTFE, à travers lesquels passent des tuyaux en PTFE (\varnothing 1 mm), permettent la circulation de l'anolyte. Un autre bouchon PTFE permet le passage d'un fil de platine pour connecter la grille au générateur ;
- Le compartiment cathodique se trouve au centre de l'électrolyseur. La cathode est une grille de platine de 4 g d'une surface de 18,91 cm^2 enroulée sur elle-même. Un flux permanent d'acide nitrique 10 N maintenu par une pompe péristaltique permet d'assurer la stabilité électronique du système en consommant les électrons échangés dans le compartiment anodique lors de l'oxydation. Ainsi, deux réactions ont lieu : d'une part, la réduction de l'eau en hydrogène gazeux et d'autre part la réduction de l'acide nitrique en acide nitreux.

Tous les éléments constitutifs de l'électrolyseur sont en verre ou en PTFE. Ces deux matériaux résistent aux acides et sont les moins sensibles aux attaques oxydantes de RuO_4 . Pour les mêmes raisons, les tuyaux utilisés sur les pompes péristaltiques sont en Tygon®.

D.II.2. Montage général d'électro-volatilisation

Le montage général d'électro-volatilisation est présenté sur la figure II.11. Il se décompose en quatre parties principales : la solution anolytique, l'électrolyseur, le volatilisateur et le système de piégeage de RuO_4 .

- La solution anolytique, contenant le ruthénium en solution, est placée dans une enceinte de 1 L thermostatée à 40°C : température à laquelle l'électrolyse du ruthénium est favorisée. La solution y est placée 30 min avant le début de chaque électrolyse afin d'atteindre 40°C ;
- L'électrolyseur, décrit ci-dessus, est chargé par la solution anolytique *via* une pompe péristaltique à des débits variant selon les essais de 3,7 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 19,8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'anolyte pénètre en bas de l'électrolyseur par un tuyau en PTFE (\varnothing 1 mm) puis

progressive jusqu'à sa partie supérieure ou un tuyau PTFE (\varnothing 1 mm) est connecté à la cellule de volatilisation. Dès qu'elle atteint le niveau de ce tuyau, la solution est transférée par gravité dans le volatilisateur. Elle est électrolysée lors de son passage le long de l'anode en platine. Pour cette étude, le temps de passage est compris entre 1 min 30 s et 8 min selon les essais. Un robinet à trois voies permet de prélever des échantillons à la sortie de l'électrolyseur pour ensuite doser, par spectrométrie UV-visible, la quantité de RuO_4 formée ;

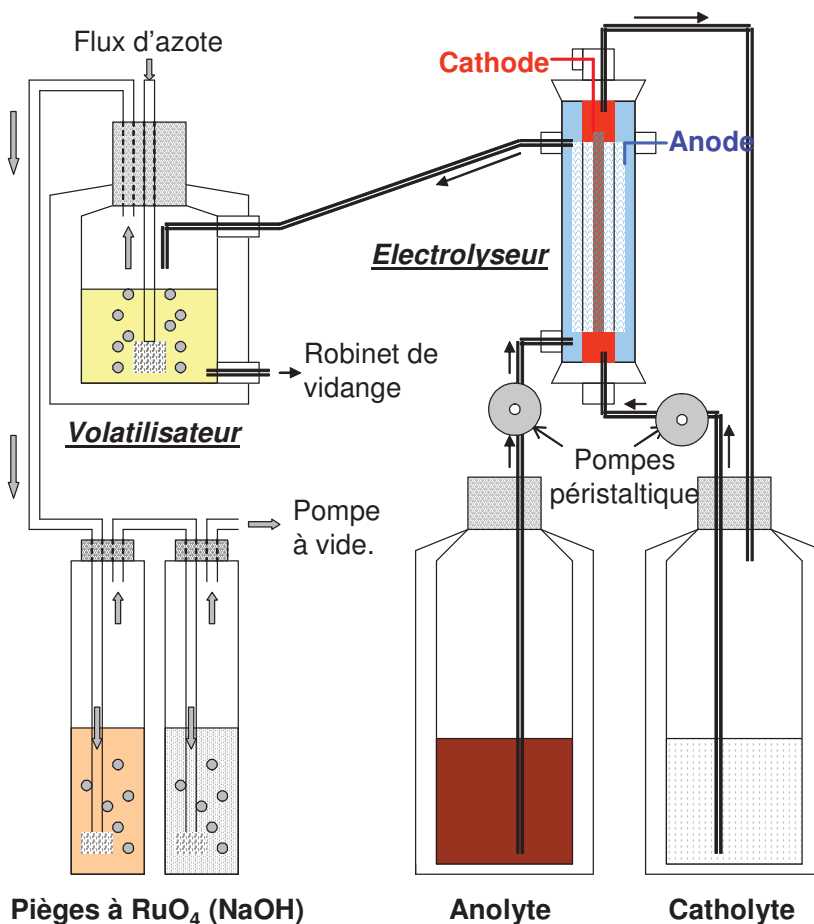
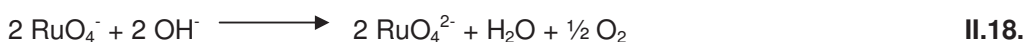
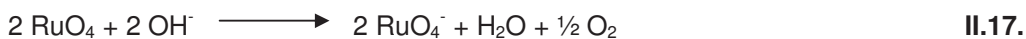


Figure II.11. Schéma global du montage d'électro-volatilisation.

- Directement connecté à l'électrolyseur par un tuyau en PTFE (\varnothing 1 mm), le volatilisateur est une cellule en verre destinée à désorber le RuO_4 en solution (45 mL). Il possède une double enveloppe permettant de maintenir la température de la cellule à 40°C ; température à laquelle la désorption du RuO_4 est favorisée. Cette désorption est assurée par le bullage d'un gaz vecteur (azote) à un débit de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ dans la solution contenant RuO_4 . Espinoux [17] utilisait des débits de $0,75 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$

pour lesquels il obtenait de bons rendements de volatilisation. Le gaz vecteur achemine ensuite $\text{RuO}_{4,\text{gaz}}$ vers le système de piégeage à travers des connexions en PTFE (\varnothing 8 mm) ;

- Enfin, les gaz sont piégés par un système de deux pièges à soude (NaOH 1N) montés en série. Le gaz vecteur pénètre dans la solution de soude par l'intermédiaire d'un fritté en verre qui permet un bon échange liquide/gaz. RuO_4 y est réduit très rapidement en un mélange de perruthénate (RuO_4^-) et ruthénate (RuO_4^{2-}) selon les réactions. Le premier piège réduit plus de 99% du RuO_4 qui le traverse. Chacun des pièges possède un robinet permettant de réaliser des prises d'échantillons à tout moment de l'électro-volatilisation. La quantité de ruthénium contenue dans le mélange ruthénate/perruthénate est dosable par spectrométrie UV-visible comme décrit au *chapitre I*.



L'ensemble du montage est maintenu sous un léger vide (350 mm d' H_2O) afin de canaliser RuO_4 exclusivement vers les pièges à soude et s'affranchir ainsi d'éventuelles fuites de ce gaz toxique. Une pompe à palette est donc connectée à la sortie des pièges. Un indicateur de dépression monté entre la pompe et les pièges permet de mesurer le vide ambiant.

De plus, le compartiment cathodique est également maintenu sous un léger vide afin d'acheminer les oxydes d'azote gazeux formés à la cathode vers un piège à eau oxygénée (H_2O_2 30%). Cette dernière partie du montage n'est pas représentée sur la figure II.11. pour des raisons de clarté du schéma mais demeure indispensable.

- [1] CARRON V., Thèse de doctorat, Université de Grenoble I, (2000)
- [2] SCHREINER A.F., *Inorg. Chem.*, **11**(4), 880-888, (1977)
- [3] McCLEVERTY J.A., *Chemical Review*, **79**(1), 53-76, (1979)
- [4] FOERSTERLING H.U., *ZFI-Mitteilungen*, **82**, 5-85, (1983)
- [5] MAYA L., *J. of Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 67-71, (1979)
- [6] PASCAL P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome **XVIII**, Ed. MASSON, (1962)
- [7] SILOH M., GIVON M., SPLIEGER K.S., *J. of Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 103-108, (1963)
- [8] NOWOGROCKI G., TRIDOT G., *Mémoire présenté à la société chimique*, n°**123**, (1965)
- [9] KOLB D.M., in *Spectroelectrochemistry, Theory and Practice*, Ed. R.J. GALE, Plenum Press, New York, 87-188, (1988)
- [10] BEDEN B., LAMY C., in R.J. Gale (Ed), *Spectroelectrochemistry, Theory and Practice, Chap. 5*, Plenum Press, New York, 189-261, (1988)
- [11] HANSEN W.N., *J. Opt. Soc. Am.*, **58**, 380-390, (1968)
- [12] BEWICK A., KUNIMATSU K., PONS B.S., *Electrochimica Acta*, **25**(4), 465, (1980)
- [13] HAHN F., Thèse de doctorat, Université de Poitiers, (1984)
- [14] COLLAS N., Thèse de doctorat, Université de Poitiers, (1984)
- [15] RAKOTONDRAINIBE A., Thèse de doctorat, Université de Poitiers, (1992)
- [16] CAU DIT COUMES C., Thèse de doctorat, Université de Paris VI, (1998)
- [17] ESPINOUX D., Note interne CEA, (1996)
- [18] ADNET J.M., Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1991)

CHAPITRE III

ETUDE DE LA NATURE DES FORMES CHIMIQUES DU RUTHENIUM DISSOUS EN MILIEU ACIDE – INFLUENCE SUR LEURS COMPORTEMENTS ELECTROCHIMIQUES

| | |
|---|------------|
| A. Introduction | 104 |
| B. Cas simple : comportement redox du composé RuNO^{3+} dissous dans les acides nitrique et perchlorique | 107 |
| B.I. Etudes voltammétriques des composés RuNO^{3+} | 107 |
| B.I.1. Voltammétrie cyclique sur électrode de platine | 109 |
| B.I.2. Voltammétrie cyclique sur électrode d'or | 114 |
| B.I.3. Influence de l'acidité sur les systèmes électrochimiques de RuNO^{3+} | 115 |
| B.I.4. Etude du comportement particulier du pic O_3 lié au Ru(IV) sur électrode d'or | 117 |
| B.I.5. Conclusion partielle | 118 |
| B.II. Etudes spectro-électrochimiques des composés RuNO^{3+} | 119 |
| B.II.1. Domaine de l'infrarouge (SPAIRS et SNIFTIRS) | 119 |
| <i>B.II.1.1. Propriétés spectroscopiques</i> | 119 |
| <i>B.II.1.2. Mesures de réflectivité SPAIRS obtenues en présence de RuNO^{3+} dans l'acide perchlorique</i> | 121 |
| <i>B.II.1.3. Mesures de réflectivité SNIFTIRS obtenues en présence de RuNO^{3+} dans l'acide perchlorique</i> | 127 |
| B.II.2. Domaine de l'UV-Visible (SUVER) | 129 |
| <i>B.II.2.1. Généralités</i> | 129 |

| | |
|--|------------|
| B.II.2.2. Mesures de réflectivité SUVER obtenues en présence de RuNO^{3+} dans l'acide perchlorique | 130 |
| B.III. Bilan de l'étude électrochimique des complexes RuNO^{3+} en milieu acide | 134 |
| C. Synthèses de nouvelles solutions modèles simples : étude de la dissolution de diverses espèces du ruthénium en milieu nitrique | 136 |
| C.I. Introduction | 136 |
| C.II. Dissolutions – Etudes cinétiques | 137 |
| C.II.1. Dissolution de Ru(0) et des formes polymétalliques du ruthénium | 138 |
| C.II.2. Dissolution de l'espèce $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 138 |
| C.II.2.1. Effet de l'acidité – ordre de réaction par rapport à l'acide nitrique | 139 |
| C.II.2.2. Effet de la température- Energie d'activation | 140 |
| C.II.3. Préfiguration de l'influence de l'acide nitreux | 140 |
| C.III. Dissolutions – Etudes de spéciation | 143 |
| C.III.1. Introduction | 143 |
| C.III.2. Suivi par spectro-photométrie UV-Visible et ICP-AES | 144 |
| C.III.3. Etude voltammétrique | 146 |
| C.III.4. Etude spectro-électrochimique dans l'infrarouge (SPAIRS) | 148 |
| C.III.5. Etude spectro-électrochimique dans l'UV-Visible (SUVER) | 149 |
| C.III.6. Bilan de l'étude de spéciation des espèces dissoutes dans l'acide nitrique | 151 |
| D. Etude de l'électro-volatilisation des nouvelles solutions modèles simples de dissolution de l'espèce $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 153 |
| D.I. Introduction | 153 |
| D.II. L'électro-volatilisation : généralités, définitions | 154 |
| D.III. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions commerciales de RuNO^{3+} - Etudes de l'électrolyse et de la volatilisation | 158 |
| D.III.1. Electrolyse directe des solutions commerciales de RuNO^{3+} | 158 |
| D.III.1.1. Détermination de la constante cinétique globale d'électro- volatilisation | 158 |
| D.III.1.2. L'électrolyse | 159 |
| D.III.1.3. La volatilisation | 163 |
| D.III.2. Electrolyse indirecte des solutions commerciales de RuNO^{3+} | 164 |
| D.III.2.1. Détermination de la constante cinétique globale d'électro- volatilisation | 165 |
| D.III.2.2. Performances de l'électrolyse indirecte sur une solution commerciale de RuNO^{3+} | 166 |
| D.III.2.3. Etude de la volatilisation | 168 |
| D.III.3. Bilan des essais d'électro-volatilisation des solutions commerciales | 169 |

| | |
|--|------------|
| D.IV. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | |
| – Etudes de l'électrolyse et de la volatilisation | 169 |
| D.IV.1. Electrolyses directe et indirecte des nouvelles solutions modèles simples de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 170 |
| <i>D.IV.1.1. Calcul des constantes cinétiques globales d'électro-volatilisation</i> | 170 |
| <i>D.IV.1.2. Etude de l'électrolyse des solutions simples de dissolution</i> | 172 |
| <i>D.IV.1.3. Etude de la volatilisation</i> | 173 |
| E. Bilan des études électro-analytiques et d'électro-volatilisation – Discussion | 175 |

CHAPITRE III

ETUDE DE LA NATURE DES FORMES CHIMIQUES DU RUTHENIUM DISSOUS EN MILIEU ACIDE – INFLUENCE SUR LEURS COMPORTEMENTS ELECTROCHIMIQUES

Objectifs :

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence de la nature des formes chimiques du ruthénium en solution acide sur leurs mécanismes d'électro-oxydation. Des dissolutions de diverses poudres de ruthénium assorties d'un suivi cinétique ont été entreprises dans le but de synthétiser de nouvelles solutions « modèles » simples s'approchant des solutions dites « réelles » issues de la dissolution du combustible irradié. Parallèlement l'étude de spéciation des espèces dissoutes ainsi synthétisées a permis de confronter leurs compositions avec celles des solutions modèles de RuNO^{3+} -nitratées utilisées lors des précédentes études d'électro-volatilisation. Cette étude s'appuie sur les techniques voltammétriques, spectroscopiques (UV-Visible) et spectro-électrochimiques (SPAIRS, SNIFTIRS, SUVER). Outre l'étude de spéciation, ces techniques permettent d'observer des comportements spécifiques en électro-oxydation. Dans une suite logique, des essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions modèles simples ont été réalisés afin de mieux appréhender l'influence des formes chimiques du ruthénium sur les performances du procédé de séparation. De plus une étude fondamentale sur le comportement de l'espèce $\text{RuNO}(\text{OH})_5$ en milieu exempt de nitrate (HClO_4) est présentée. L'ensemble des résultats permet de conclure quant à l'influence de la forme chimique du ruthénium sur son comportement en électro-oxydation.

A. INTRODUCTION

Le chapitre I sur l'état de l'art a permis de décrire les travaux qui ont été menés sur les complexes RuNO^{3+} dans l'acide nitrique tant d'un point de vue des études de spéciation que d'un point de vue des études électrochimiques. Les études de spéciation réalisées sur les solutions de dissolution de combustible irradié ont révélé la présence majoritaire des composés RuNO^{3+} plus ou moins nitratés et/ou nitrés. L'espèce tétramère $\text{Ru}(\text{IV})$ a aussi été

mentionnée dans les solutions de dissolution de combustible de façon plus anecdotique [1 ; 2] et a fait l'objet de quelques études électrochimiques.

Espinoux [3] a testé un procédé d'électro-volatilisation sur des solutions commerciales de RuNO^{3+} et sur des solutions de dissolution de combustible irradié. Dans le cas des solutions commerciales de RuNO^{3+} , les rendements faradiques et d'élimination du ruthénium sont respectivement supérieurs à 50% et 95%. Au contraire, dans le cas des solutions de dissolution de combustible irradié, le rendement faradique chute à 1,6% pour un rendement d'élimination de 70% seulement.

Les travaux complémentaires de Carron [4] ont permis de mettre en évidence le mécanisme d'oxydation des espèces RuNO^{3+} ainsi que l'effet de l'acidité sur les mécanismes redox des solutions commerciales. Ils ont également permis de mieux cerner les limitations de la séparation dues à la difficulté de volatilisation. Toutefois, les explications n'ont pu être extrapolées aux faibles rendements faradiques et d'élimination du ruthénium obtenus dans le cas des solutions de dissolution de combustible irradié. Une hypothèse possible du défaut de représentation des solutions commerciales pourrait venir des différences significatives des espèces dissoutes du ruthénium notamment d'un point de vue des équilibres ligands nitro-nitrato ou du degré d'oxydation Ru(VI) ou Ru(II)NO^{3+} qui influenceraient les mécanismes ou cinétiques d'électro-volatilisation. Ainsi le chapitre III est consacré à l'étude de l'influence de la nature des formes chimiques du ruthénium en milieu acide sur leurs comportements au cours de l'électro-oxydation.

Afin de mieux se rapprocher de la forme chimique du ruthénium dans le procédé, il est proposé de développer une nouvelle voie de synthèse des solutions modèles par dissolution de diverses poudres de ruthénium dans l'acide nitrique à chaud. Des études de spéciation sont réalisées pendant ces dissolutions mais aussi des études électrochimiques et spectro-électrochimiques. L'objectif est d'approfondir les connaissances sur le comportement redox du ruthénium issu de dissolution par l'acide nitrique. Enfin, le procédé d'électro-volatilisation est testé sur chacune des nouvelles solutions modèles dans l'objectif de comprendre l'influence de la nature des formes chimiques du ruthénium sur ses performances.

De plus, dans le but de compléter les travaux réalisés par Espinoux [3] et Carron [4], l'étude électrochimique de la solution commerciale de RuNO^{3+} dans l'acide perchlorique a été menée. L'objectif étant d'examiner le comportement redox de ce même composé

RuNO^{3+} dans un milieu non complexant, exempt de nitrates, afin de parfaire les interprétations sur le rôle de la nature du ligand.

Ce chapitre s'articule autour de trois parties :

- la première partie est consacrée à l'étude de l'espèce RuNO^{3+} dans l'acide perchlorique en comparaison avec une étude dans l'acide nitrique. Les techniques électrochimiques et spectro-électrochimiques (SUVER, SPAIRS, SNIFTIRS) ont été mises en œuvre dans ce but ;
- la deuxième partie traite de la synthèse des nouvelles solutions modèles issues de dissolution de diverses poudres de ruthénium. Des études cinétiques de dissolution sont réalisées parallèlement aux études des formes chimiques du ruthénium dissous à l'aide de la spectrométrie UV-Visible, l'ICP-AES, la voltammétrie cyclique et les techniques spectro-électrochimiques (SUVER et SPAIRS) ;
- la dernière partie est consacrée aux essais d'électro-volatilisation du ruthénium de ces nouvelles solutions modèles de dissolution.

Les études voltammétriques classiques ont été réalisées dans des solutions acides de diverses concentrations, toutefois lorsque les acidités sont élevées ($> 1 \text{ N}$), ce qui est le cas des solutions de dissolution de combustible (environ 3 N), les réactions redox des espèces dissoutes du ruthénium sont très lentes et l'oxydation électrochimique en RuO_4 se confond avec celle de l'eau [4]. Par conséquent, les études voltammétriques des solutions de $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ sont principalement réalisées dans l'acide nitrique $0,15 \text{ N}$ ce qui permet de mettre en évidence certains comportements redox. Pour les solutions de dissolution, les études sont réalisées dans l'acide nitrique $2,5 \text{ N}$: acidité à laquelle l'attaque acide des diverses espèces du ruthénium est effectuée. Malgré l'inconvénient qu'engendre l'acidité élevée, cette étude a le double avantage d'une part de ne pas modifier le milieu, donc l'équilibre chimique des espèces dissoutes par une dilution et d'autre part, de ne pas abaisser la concentration en ruthénium qui est déjà peu élevée dans ce type de solutions.

B. CAS SIMPLE : COMPORTEMENT REDOX DU COMPOSE RuNO^{3+} DISSOUS DANS LES ACIDES NITRIQUE ET PERCHLORIQUE

Le terme générique RuNO^{3+} sera employé dans la suite du manuscrit. La poudre commerciale de départ est un composé $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ mais d'après les données exposées au Chapitre I, ce trinitrato-ruthénium-nitrosyle évolue plus ou moins en fonction de la concentration de l'acide nitrique dans lequel il est dissous. Il se nitrate en milieu acide nitrique concentré et inversement se « dénitrate » lorsque l'acide est faiblement concentré.

D'après les travaux de Maya [5], Ru(IV) présente un comportement analogue dans les acides nitrique et perchlorique, ce qui a orienté le choix des milieux de l'étude du composé RuNO^{3+} .

Les essais sont réalisés sur des solutions d'acides de concentrations 0,15 N et 1 N. La concentration des composés RuNO^{3+} en solution est de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ [4 ;6]: cette concentration étant d'une part proche de la concentration du ruthénium dans les solutions de dissolution du combustible et d'autre part elle a permis d'apporter une bonne réponse voltammétrique lors de la précédente étude [4]. La synthèse des solutions de RuNO^{3+} est décrite en Annexe I.

Les solutions étudiées sont toutes préparées au moins 15 jours avant leur étude voltammétrique afin d'obtenir des solutions de compositions invariables à l'échelle de temps d'une analyse. Seules quelques solutions en milieu perchlorique sont préparées juste avant l'étude.

Les électrodes sont systématiquement polies avant chaque essai selon le même protocole : d'abord sur une bande de polissage (Tacussel) de granulométrie $3 \mu\text{m}$ puis sur une bande de granulométrie $0,3 \mu\text{m}$. Le polissage se fait sur une goutte d'éthanol.

Toutes les études voltammétriques sont réalisées à température ambiante.

B.I. Etudes voltammétriques des composés RuNO^{3+}

Les études voltammétriques ont été réalisées sur électrodes d'or et de platine qui apportent des indications complémentaires sur les mécanismes redox des espèces RuNO^{3+} .

La figure III.1. représente les voltammogrammes obtenus dans l'acide nitrique sans ruthénium sur ces deux types d'électrode.

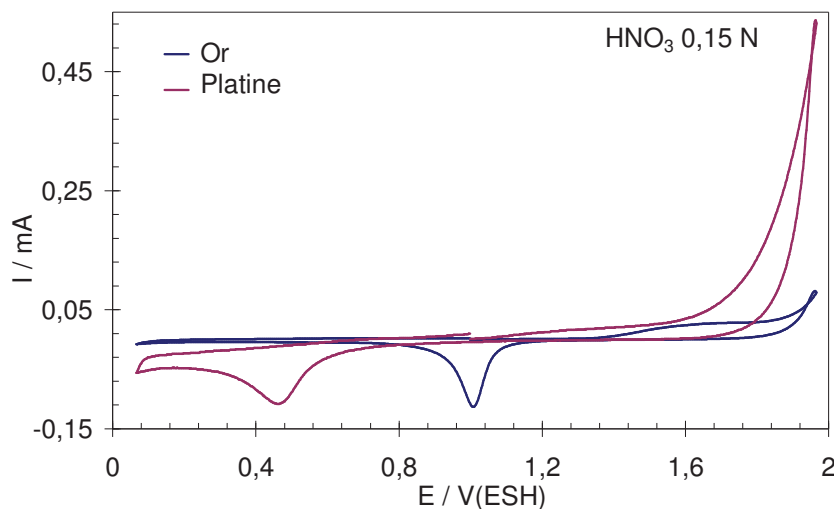


Figure III.1. Voltammogrammes du platine et de l'or dans l'acide nitrique. 1^{er} cycle. $E_a = 2,0 \text{ V}_{\text{ESH}}$, $E_c = 0,0 \text{ V}_{\text{ESH}}$, $V_{\text{bal}} = 150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; électrode $12,55 \text{ mm}^2$.

La fenêtre d'électro-inactivité du platine est importante. Plusieurs auteurs [7 ;8 ;9] affirment que ce matériau se recouvre d'oxydes PtO_x ($1 < x < 3$) lors de la variation anodique de potentiel. De plus, l'enchaînement de plusieurs cycles de voltammétrie a pour effet de générer un état de surface tel que l'adsorption de l'oxygène est inhibée entre $1,3 \text{ V}_{\text{ESH}}$ et $1,6 \text{ V}_{\text{ESH}}$ et tel que l'oxydation de l'eau est catalysée. La réduction de l'oxyde de platine intervient vers $0,48 \text{ V}_{\text{ESH}}$ dans HNO_3 0,15 N (PtO) et met en jeu des phénomènes d'électro-dissolution (Pt^{2+}) et d'électro-déposition (Pt).

De la même façon, le domaine d'électro-inactivité de l'or est important : l'oxydation de l'eau en oxygène gazeux se produit au-delà de $1,9 \text{ V}_{\text{ESH}}$ et sa réduction en hydrogène gazeux intervient en deçà de 0 V_{ESH} . A partir de $1,3 \text{ V}_{\text{ESH}}$, l'or s'oxyde en hydroxyde $\text{Au}(\text{OH})$ adsorbé. Cette oxydation apparaît sur les voltammogrammes sous forme d'un palier de courant. Le domaine d'inactivité électrochimique se situe entre $0,25 \text{ V}_{\text{ESH}}$ et $1,25 \text{ V}_{\text{ESH}}$ en balayage anodique et entre $0,8 \text{ V}_{\text{ESH}}$ et $0,25 \text{ V}_{\text{ESH}}$ en balayage cathodique. Les groupes de recherches Schengli [10] et Ataka [11] ont démontré par électro-microbalance à quartz et par spectroscopie infrarouge *in-situ* que des réactions d'adsorption, en milieu sulfurique et perchlorique, se produisent dans cette région de potentiels. Ainsi, en balayage anodique les anions sulfates et perchlorates s'adsorbent puis se désorbent lors du balayage cathodique.

Par analogie, l'adsorption des anions nitrates est envisageable sur ce type d'électrode de travail.

Dans l'acide perchlorique, les profils des voltammogrammes sont identiques à ceux obtenus dans l'acide nitrique. Les potentiels de réduction des oxydes d'or et de platine interviennent respectivement à $0,48 \text{ V}_{\text{ESH}}$ et $1,02 \text{ V}_{\text{ESH}}$ dans HClO_4 0,15 N.

Une étude détaillée des électrodes d'or et de platine [4] a montré la complémentarité de ces deux matériaux ; la réduction de leurs oxydes n'intervenant pas aux mêmes potentiels. De plus, l'étude des comportements électrochimiques des complexes RuNO^{3+} est particulièrement intéressante sur platine car c'est ce matériau qui est utilisé comme anode pour le procédé d'électro-volatilisation.

B.I.1. Voltammétrie cyclique sur électrode de platine

Le balayage est initié dans le sens de l'oxydation à partir du potentiel d'abandon de l'électrode dans chaque solution. Les valeurs des bornes anodique (E_a) et cathodique (E_c) sont respectivement fixées à 2 V_{ESH} et 0 V_{ESH} . La vitesse de balayage est quant à elle fixée à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La chronologie de l'étude est la suivante :

- dans un premier temps, les mesures portent sur le premier cycle de balayage en voltammétrie cyclique : une description des systèmes redox en découle ;
- et dans un second temps, l'étude se focalise sur l'analyse des systèmes redox obtenus lors du trentième cycle de voltammétrie: une attention particulière a été apportée à un pic d'oxydation (O_3) n'apparaissant qu'à partir du deuxième cycle de balayage.

Les voltammogrammes représentés sur les figures III.2. et III.3. sont ceux des complexes RuNO^{3+} obtenus sur une électrode de platine respectivement dans l'acide nitrique et dans l'acide perchlorique. Notons également que le voltammogramme de l'acide seul sans ruthénium apparaît comme référence sur ces enregistrements.

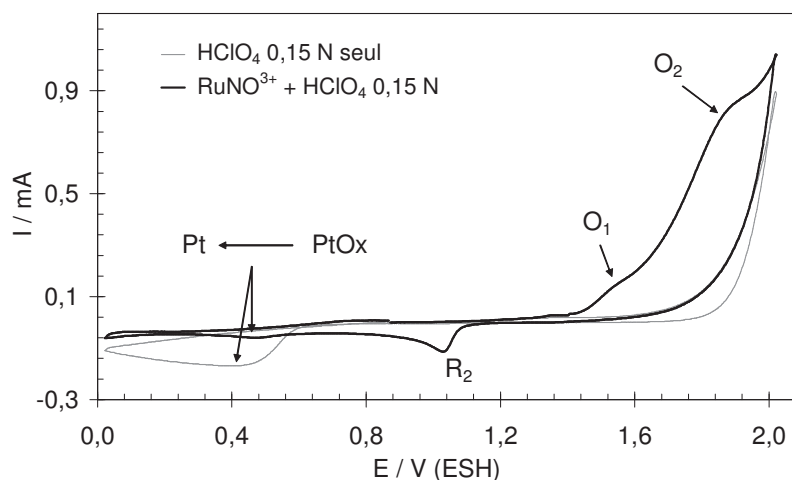


Figure III.2. Voltammogramme des complexes RuNO_3^+ dans HClO_4 0,15 N sur platine (12,55 mm²). 1^{er} cycle. ($[\text{Ru}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

La figure III.2. apporte des informations sur le potentiel d'oxydation de RuNO_3^+ en RuO_4 ainsi que sur le potentiel de réduction de RuO_4 en Ru(IV) . En effet, au cours du balayage aller, deux pics d'oxydation, O_1 à 1,55 V/ESH et O_2 à 1,85 V/ESH, sont visibles. Ils correspondent à l'oxydation irréversible de RuNO_3^+ en RuO_4 en deux étapes. La forme des voltammogrammes et de ces pics n'est pas reproductible : pour des conditions expérimentales et un protocole de polissage de l'électrode identiques, ces deux pics présentent une différence de morphologie d'une étude à une autre. Ils semblent très sensibles à l'état de surface de l'électrode. Au balayage retour, un pic de réduction (R_2) apparaît à 1,03 V/ESH : il est attribué à la réduction électrochimique de RuO_4 en Ru(IV) . Ce pic apparaît au même potentiel dès le premier cycle pour chaque essai.

Le pic de réduction de l'oxyde de platine (PtO) en platine (Pt) apparaît vers 0,5 V/ESH et semble très sensible à la présence de RuNO_3^+ en solution. En effet, dans HClO_4 0,15 N seul, son intensité est plus importante et son potentiel plus anodique qu'en présence de RuNO_3^+ . Ce phénomène confirme vraisemblablement la modification de l'état de surface de l'électrode par adsorption des complexes RuNO_3^+ comme cela a été démontré dans l'acide nitrique [4].

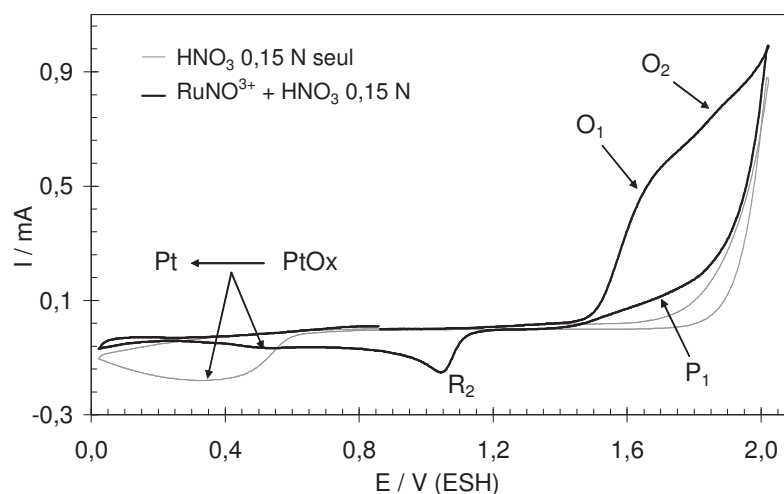


Figure III.3. Voltammogramme des complexes RuNO^{3+} dans HNO_3 0,15N sur platine. 1^{er} cycle. ($[\text{Ru}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Le voltammogramme de RuNO^{3+} dans HNO_3 0,15 N a la même allure que celui de RuNO^{3+} dans HClO_4 0,15 N. Au balayage aller, les pics d'oxydation O_1 et O_2 sont présents respectivement à 1,60 V_{ESH} et 1,85 V_{ESH} . Au balayage retour, le pic de réduction R_2 correspondant à la réduction de RuO_4 en Ru(IV) apparaît également à 1,03 V_{ESH} . Une simple différence réside au niveau d'un palier nommé P_1 qui apparaît de façon plus nette au balayage retour. P_1 correspond en fait à l'oxydation de Ru(IV) formé par anti-dismutation de RuNO^{3+} et RuO_4 . D'après Carron [4], la formation de l'espèce Ru(IV) provient de cette anti-dismutation de RuNO^{3+} restant en solution avec le RuO_4 formé dans la couche de diffusion de l'électrode. Ce phénomène se produit principalement à faible acidité. A forte acidité, peu de RuO_4 se forme, donc sa concentration dans la couche de diffusion de l'électrode est très faible et par voie de conséquence la réaction d'anti-dismutation, même si elle a lieu ne produit plus une quantité suffisante de Ru(IV) pour que le palier P_1 reste visible.

Le pic de réduction de l'oxyde de platine apparaît vers 0,35 V_{ESH} dans l'acide nitrique seul. Toutefois, comme dans l'acide perchlorique, la présence de l'espèce RuNO^{3+} semble perturber la formation de l'oxyde de platine. D'une part, l'intensité de son pic de réduction devient très faible en présence de RuNO^{3+} comparée à son intensité obtenue dans une solution d'acide 0,15 N seule et d'autre part, son potentiel devient légèrement plus anodique.

Les figures III.4. et III.5. représentent les 30^{ème} cycles de voltammétrie cyclique d'une solution de RuNO^{3+} respectivement dans HClO_4 0,15 N et HNO_3 0,15N. Outre les pics d'oxydations O_1 , O_2 et R_2 mentionnés précédemment, un nouveau pic apparaît clairement à

1,39 V_{ESH} : il s'agit du pic d'oxydation O₃. Il est attribuable d'après les travaux de Carron [2] à l'oxydation de Ru(IV), formé lors des premiers cycles, en une espèce indéterminée du ruthénium. Cette oxydation sera plus amplement détaillée par la suite.

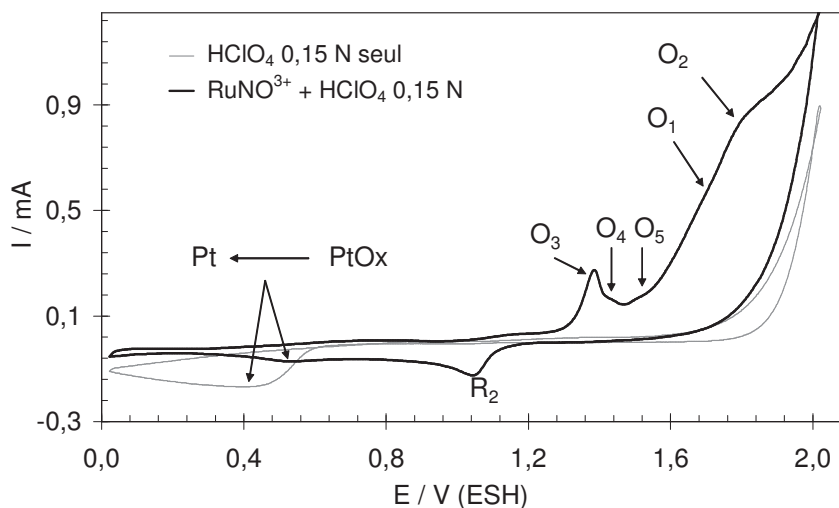


Figure III.4. Voltammogramme des complexes RuNO³⁺ dans HClO₄ = 0,15 N sur platine. 30^{ème} cycle. ([Ru] = 5.10⁻³ mol.L⁻¹; E_a = 2 V_{ESH}, E_c = 0 V_{ESH}, V_{bal} = 100 mV.s⁻¹; électrode polie sur bande 0,3 μm. Courbe grise : voltammogramme de HClO₄ 0,15 N sur platine en l'absence de RuNO³⁺.

D'autre part, deux pics de faibles intensités apparaissent entre O₃ et O₁. Ils sont nommés O₄ et O₅ et sont attribuables à des phénomènes d'adsorption de RuNO³⁺ avant son oxydation [4]. Leurs potentiels respectifs sont de 1,44 V_{ESH} et 1,51 V_{ESH}.

Tous les pics présents dans l'acide perchlorique 0,15 N (figure III.4.) se retrouvent dans l'acide nitrique 0,15 N (figure III.5.) à des potentiels voisins (Tableau III.1.). Notons que, comme au premier cycle, le palier P₁ persiste entre 1,72 V_{ESH} et 1,37 V_{ESH} dans l'acide nitrique.

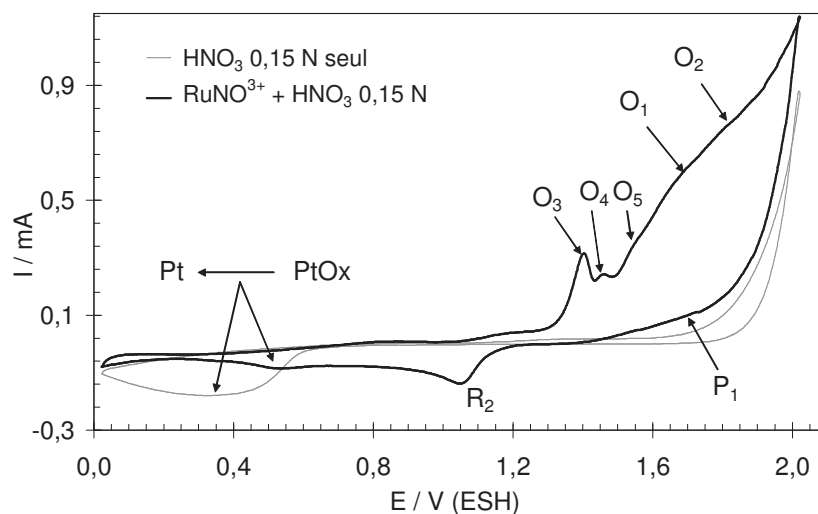


Figure III.5. Voltammogramme des complexes RuNO^{3+} dans HNO_3 0,15N sur platine. 30^{ème} cycle. ($[\text{Ru}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Les systèmes électrochimiques observés en milieu perchlorique et nitrique ainsi que leurs potentiels respectifs sont récapitulés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Potentiels redox des différents systèmes observés sur électrode de platine dans les acides nitrique et perchlorique. (* d'après la référence [4]).

| Pics | Systèmes | Observé au 1er cycle | $[\text{HNO}_3] = 0,15 \text{ N}$ | $[\text{HClO}_4] = 0,15 \text{ N}$ |
|----------------|--|----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| O ₁ | $\text{RuNO}^{3+} \rightarrow \text{RuO}_4$ | oui | 1,60 (1,65 *) | 1,55 |
| O ₂ | | oui | 1,85 (1,80 *) | 1,85 |
| O ₃ | $\text{Ru(IV)} \rightarrow \text{D}$ | non | 1,40 (1,37 *) | 1,39 |
| O ₄ | Adsorption, modification de l'état de surface | non | 1,47 (1,44 *) | 1,44 |
| O ₅ | | non | 1,56 (1,50 *) | 1,51 |
| P ₁ | palier d'intensité positive au balayage retour | oui | 1,72 à 1,37 (1,60 à 1,40 *) | non visible |
| R ₂ | $\text{RuO}_4 \rightarrow \text{Ru(IV)}$ | oui | 1,03 (1,05 *) | 1,03 |

En conclusion, il apparaît clairement que le comportement électrochimique de l'espèce RuNO^{3+} sur électrode de platine est très semblable dans les acides nitrique et perchlorique. Les mêmes systèmes redox y sont observés à des potentiels très voisins. Le

palier d'oxydation P_1 , lié à la présence de Ru(IV) généré par anti-dismutation, est présent au balayage retour uniquement dans l'acide nitrique.

B.1.2. Voltammétrie cyclique sur électrode d'or

L'étude voltammétrique sur électrode d'or s'avère complémentaire de celle réalisée sur électrode de platine : en effet, les réductions de ces deux oxydes respectifs interviennent à des potentiels différents séparés de plus de 500 mV.

Les figures III.6. et III.7. représentent les voltammogrammes des complexes RuNO^{3+} dans les acides nitrique et perchlorique au cours des premier et trentième cycles de balayage.

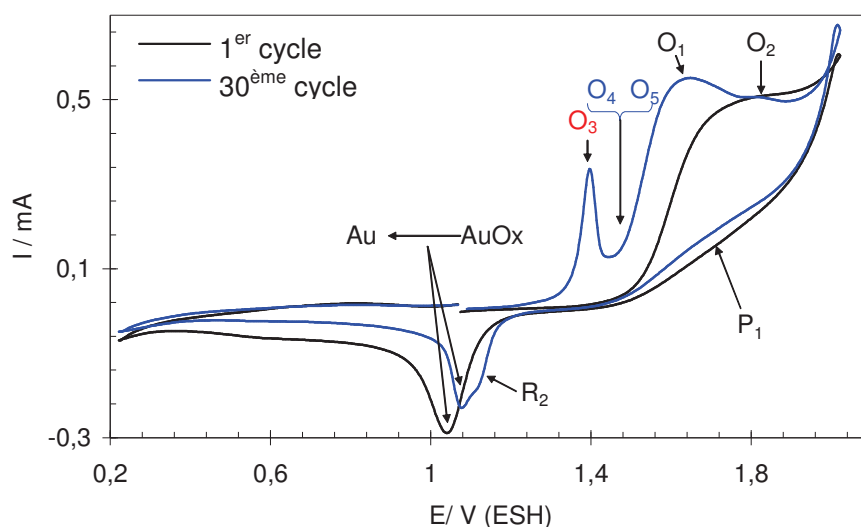


Figure III.6. Voltammogrammes sur électrode d'or (12,55 mm²) des complexes RuNO^{3+} dans HClO_4 0,15 N. 1^{er} et 30^{ème} cycles de voltammétrie. ($[\text{Ru}] = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Le comportement électrochimique des composés RuNO^{3+} est globalement semblable sur électrodes de platine et d'or. Notons toutefois que contrairement à l'électrode de platine, le palier de réduction P_1 apparaît en milieu perchlorique sur Or. Rappelons que ce palier provient de l'oxydation de l'espèce Ru(IV) formée par anti-dismutation. Aucune explication rationnelle n'a pu être avancée quant à sa présence sur électrode d'or uniquement. Les voltammogrammes étant peu reproductibles, il est possible que ce palier ne soit visible que sur certains enregistrements.

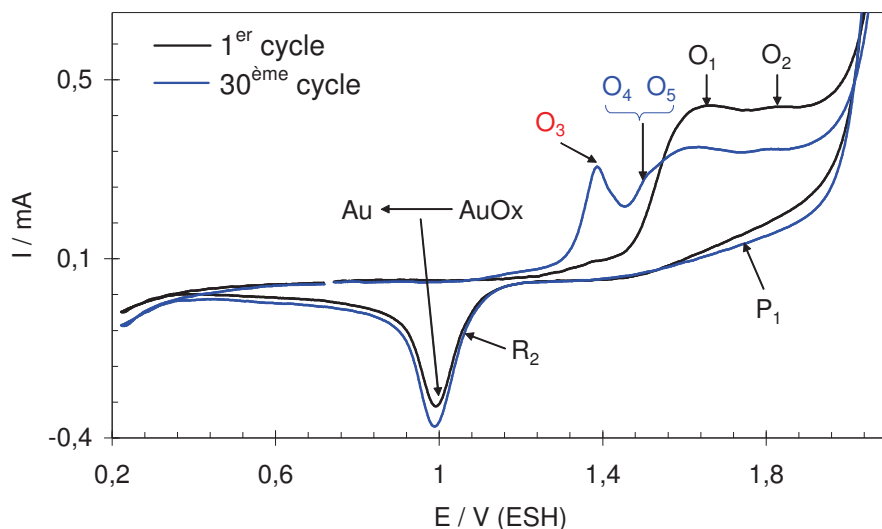


Figure III.7. Voltammogrammes sur électrode d'or (12,55 mm²) des complexes RuNO³⁺ dans HNO₃ 0,15N. 1^{er} et 30^{ème} cycles de voltammétrie. Or. ([Ru] = 5.10⁻³ mol.L⁻¹).

Les potentiels des pics O₁ à O₅ sont identiques sur électrode d'or et de platine. Ainsi, l'utilisation conjointe de ces deux matériaux d'électrode permet de mettre en évidence différents phénomènes :

- observation des pics d'oxydations O₁ et O₂ : Or ;
- observation du pic de réduction R₂ : Platine ;
- observation des pics d'oxydation O₃ à O₅ : Or et Platine.

B.I.3. Influence de l'acidité sur les systèmes électrochimiques de RuNO³⁺

L'influence de la concentration d'acide perchlorique sur les comportements électrochimiques des complexes RuNO³⁺ est présentée et comparée à la même étude en milieu nitrique. Les voltammogrammes obtenus sont tracés sur la figure III.8. Ils représentent les trentièmes cycles de voltammétrie cyclique dans HClO₄ 0,15 N et 1 N sur électrode d'or.

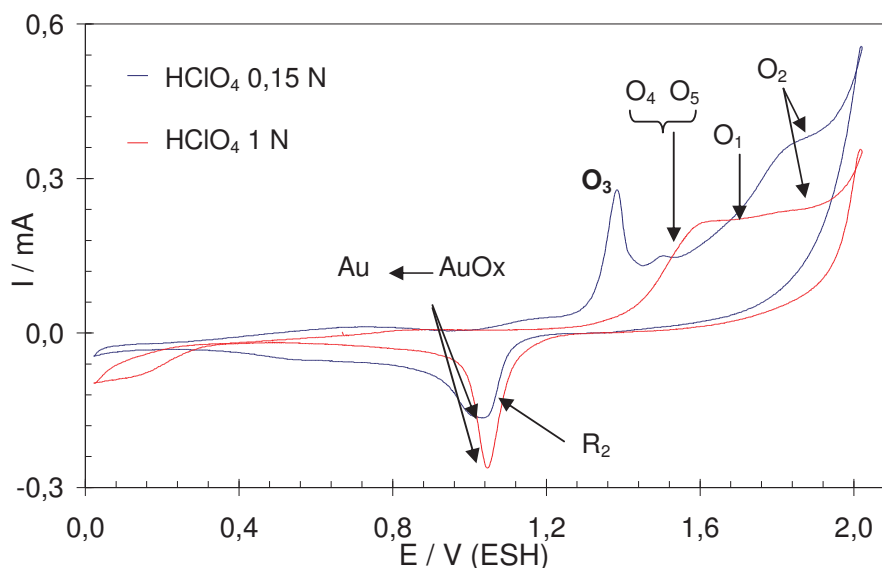


Figure III.8. Voltammogrammes des complexes RuNO^{3+} dans HClO_4 0,15N et 1 N sur électrode d'or. 30^{ème} cycle. ($[\text{Ru}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Des différences importantes sont à noter entre les deux acidités :

- les pics O_4 et O_5 liés à des phénomènes d'adsorption n'apparaissent plus dans le milieu HClO_4 concentré (1 N) ;
- l'intensité relative des pics O_1 et O_2 liés aux étapes de transfert de charge est modifiée. Dans l'étude en milieu d'acide nitrique, de tels phénomènes avaient également été observés. Aucune explication ne peut être avancée dans l'état actuel de l'étude ;
- L'absence du pic O_3 sur le voltammogramme obtenu dans HClO_4 1 N tend à prouver que l'espèce Ru(IV) ne se forme pas à acidité élevée. La même observation a été faite dans l'acide nitrique 1 N. A priori, la réaction d'anti-dismutation ne se produit pas à acidité élevée. Deux autres explications ne sont cependant pas à écarter : la cinétique de formation de RuO_4 étant ralentie à acidité élevée, il est possible que la réaction d'anti-dismutation ait lieu mais ne produise pas suffisamment de Ru(IV) pour que son oxydation apparaisse en voltammétrie cyclique. Il se peut également que la réaction d'oxydation de Ru(IV) en D soit inhibée à forte acidité ;

- Dans HClO₄ 0,15 N, les pics de réduction de AuOx et de réduction de RuO₄ (R₂) se dissocient légèrement. Cette observation est conforme à celle des études dans HNO₃ 1 N. Or, il a été démontré que RuO₄ s'adsorbe sur l'électrode de travail mais étant moins concentré dans HClO₄ 1 N, la surface de l'électrode s'en trouve moins altérée ce qui peut expliquer la meilleure définition du pic de réduction de AuOx dans ce cas.

B.I.4. Etude du comportement particulier du pic O₃ lié au Ru(IV) sur électrode d'or

Le pic O₃ a fait l'objet d'une attention toute particulière sur électrode d'or. Il est attribué [4] à l'oxydation de Ru(IV) formé lors du premier cycle de voltammétrie cyclique en une espèce indéterminée (D). Ru(IV) provient de la réaction d'anti-dismutation entre RuO₄ formé par électro-oxydation et RuNO³⁺ en solution conformément à la réaction III.1. :



Lors des voltammétries cycliques, ce pic apparaît à partir du deuxième cycle de balayage dans l'acide nitrique comme dans l'acide perchlorique. Cependant, son intensité est variable: l'intensité de O₃ est importante si le deuxième cycle est enregistré après un temps d'attente (20 s à 2 min) entre la fin du premier cycle et le début du second.

En outre, lorsqu'une agitation par rotation de l'électrode à 4000 t.min⁻¹ est réalisée à la fin du premier cycle, le pic O₃ persiste au deuxième cycle. Ceci indique que l'espèce RuO₄ s'adsorberait sur l'électrode de travail en Or avant d'être réduite à la surface de celle-ci par RuNO³⁺ en solution.

Afin de vérifier la formation de cette espèce par réduction de RuO₄ à l'électrode, une étude de l'influence de la variation de la borne anodique a été entreprise. Ainsi, si cette hypothèse se vérifie, le pic O₃ devrait apparaître seulement si le potentiel d'oxydation des complexes RuNO³⁺ en RuO₄ est atteint.

La figure III.9. représente trois voltammogrammes enregistrés dans les mêmes conditions avec des bornes anodiques (E_a) variant de 1,50 V/_{ESH} à 1,60 V/_{ESH}. Il apparaît clairement que la présence du pic O₃ est liée à la formation d'une espèce qui intervient à un potentiel compris au-delà de 1,57 V/_{ESH}. Cette zone de potentiel correspond au pic d'oxydation O₂ attribué à l'étape de transfert de charge de l'oxydation de RuNO³⁺ en RuO₄. Le Ru(IV) ainsi formé est donc un sous produit de RuO₄ électro-généré.

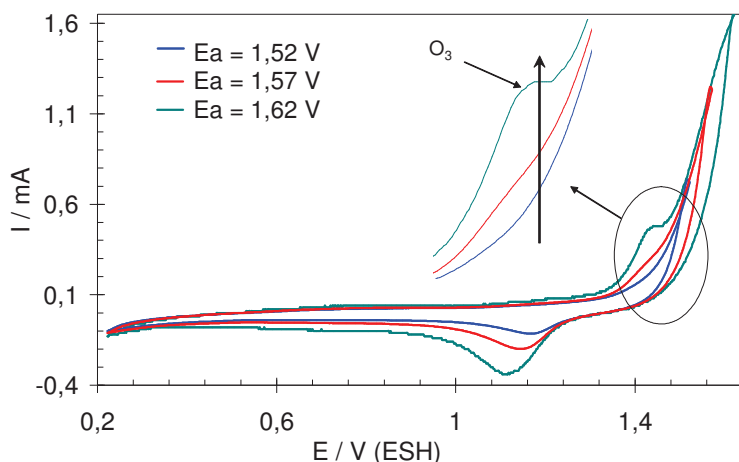


Figure III.9. Voltammogrammes sur électrode d'or d'une solution de RuNO^{3+} dans HClO_4 0,15 N sur Or. 2^{ème} cycle de voltammétrie. Influence de la borne anodique (E_a) sur la présence du pic d'oxydation O_3 .

L'oxydation électrochimique débute par une oxydation des complexes RuNO^{3+} en RuO_4 . Puis, elle se poursuit par une réaction chimique d'anti-dismutation entre RuNO^{3+} en solution et RuO_4 adsorbé sur l'électrode d'or qui conduit au Ru(IV) adsorbé. Enfin cette espèce Ru(IV) est à son tour oxydée en une espèce D indéterminée.

B.1.5. Conclusion partielle

De même que pour Ru(IV) [5], le comportement des complexes RuNO^{3+} dans les acides nitrique et perchlorique s'est avéré identique du point de vue des potentiels lié aux transferts de charge en oxydation et en réduction. Des pics liés à de probables phénomènes d'adsorption de RuNO^{3+} ont été observés dans les deux acides (O_4 et O_5). De même, le pic de réduction de RuO_4 en Ru(IV) (R_2) intervient à un potentiel d'environ 1,04 V/ E_{ESH} dans les deux acides à 0,15 N. De plus, le comportement du pic O_3 est également le même dans les deux milieux à savoir qu'il est lié à l'anti-dismutation du couple $\text{RuNO}^{3+}/\text{RuO}_{4,\text{adsorbé}}$ en Ru(IV) . Donc, la présence de nitrates dans les solutions acides n'influe pas directement sur le comportement électrochimique des espèces RuNO^{3+} .

L'étude conjointe sur les électrodes d'or et de platine a en outre permis d'obtenir des informations complémentaires : notamment l'électrode de platine qui permet de connaître le potentiel de réduction de RuO_4 en Ru(IV) (R_2) alors que sur l'or, le pic de réduction R_2 est confondu avec le pic de réduction de l'oxyde d'or.

Afin de vérifier ces hypothèses notamment au niveau de l'adsorption et de la réaction d'anti-dismutation, des études spectro-électrochimiques sont détaillées dans le paragraphe suivant. En effet, comme cela a été démontré dans le chapitre II, ces techniques permettent l'analyse spectroscopique (IR et UV) de la surface et de la couche de diffusion de l'électrode.

B.II. Etudes spectro-électrochimiques des composés RuNO³⁺

B.II.1. Domaine de l'infrarouge (SPAIRS et SNIFTIRS)

Les études dans l'infrarouge sont réalisées à l'aide des techniques SPAIRS (Single Potential Alteration Infrared Spectroscopy) et SNIFTIRS (Subtractively normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy). La méthode SPAIRS est basée sur l'enregistrement de la réflectivité de l'électrode de travail au cours d'un balayage lent de potentiel. La méthode SNIFTIRS repose quant à elle sur l'acquisition de spectres au cours de modulations de potentiel de l'électrode de travail. Les conditions expérimentales décrites au chapitre II sont rappelées :

- la vitesse de balayage du potentiel est fixée à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$;
- la réflectivité de l'électrode est enregistrée toutes les 50 secondes ce qui correspond à un spectre tous les 50 mV d'après la vitesse de balayage du potentiel ;
- chaque spectre est issu de la moyenne de 128 interférogrammes qui sont enregistrés en moins de 10 secondes sur une plage de 10 mV.

B.II.1.1. Propriétés spectroscopiques

Les propriétés spectroscopiques des complexes RuNO³⁺ sont détaillées dans le chapitre II. Toutefois, il est intéressant de rappeler quelques propriétés de ces complexes dans l'infrarouge :

- le groupement nitrosyle (NO⁺) porté par le ruthénium vibre vers 1900 cm^{-1} plus ou moins 50 cm^{-1} selon les propriétés donneur-accepteur des ligands qui entourent le métal. Concrètement, plus le composé est nitraté, plus sa vibration $\nu(\text{NO})$ sera élevée et inversement moins il sera nitraté plus cette valeur sera faible;

- dans l'acide nitrique, les ligands NO_3^- portés par le ruthénium vibrent également à 1540 cm^{-1} et 1280 cm^{-1} [4].

Les propriétés spectroscopiques des solvants, à savoir les acides nitrique et perchlorique, sont les suivantes :

- les bandes caractéristiques de l'acide nitrique obtenues dans l'infrarouge apparaissent à 1375 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} : elles correspondent aux vibrations $\nu(\text{NO})$ des ions nitrates (NO_3^-) ;
- une bande caractéristique de l'acide perchlorique apparaît dans l'infrarouge : il s'agit de la bande $\nu(\text{ClO})$ des ions perchlorates (ClO_4^-) qui vibre à 1100 cm^{-1} ;
- une bande caractéristique de l'eau se situe à 1640 cm^{-1} : elle est issue de la vibration de déformation $\delta(\text{OH})$;
- enfin, une bande attribuable au CO_2 résiduel dissous est observable sur les spectres à 2340 cm^{-1} . Malgré un dégazage à l'azote des solutions avant chaque enregistrement, cette bande apparaît sur certains spectres avec une intensité plus ou moins marquée.

Les intensités des bandes évoluent au cours de la variation de potentiel suite à un mouvement des molécules du solvant. En effet, aux forts potentiels, les molécules d'eau sont progressivement remplacées par les ions nitrates ou perchlorates à la surface de l'électrode.

Rappelons que les spectres SPAIRS et SNIFTIRS sont représentés sous forme de variations relatives de réflectivité comme décrit par l'équation III.15. ;

$$\frac{\Delta R}{R} = -\Delta A = \frac{R_{E_2} - R_{E_1}}{R_{E_1}} \quad \text{II.15.}$$

Pour les spectres SPAIRS, il existe deux façons de traiter les réflectivités :

- soit R_{E_1} correspond à la réflectivité enregistrée à un potentiel donné. Dans ce cas, ce potentiel est souvent le potentiel initial de l'étude voltammétrique. Ce traitement

mathématique permet de suivre l'évolution de la réflectivité de l'électrode par rapport à sa réflectivité à un potentiel donné ;

- soit R_{E1} correspond à la réflectivité enregistrée au potentiel précédent R_{E2} . La différence de réflectivité correspond donc à la réflectivité enregistrée à l'instant (n) moins la réflectivité enregistrée à l'instant (n-1). Ce traitement mathématique permet quant à lui de suivre l'évolution relative de la réflectivité de l'électrode à chaque potentiel.

Quant aux spectres SNIFTIRS, ils sont traités de façon unique conformément à la relation II.15. : la réflectivité R_{E1} est enregistrée au potentiel $E+300\text{mV}$ et la réflectivité R_{E2} est enregistrée au potentiel E : ainsi la différence de réflectivité entre ces deux potentiels est obtenue.

B.II.1.2. Mesures de réflectivité SPAIRS obtenues en présence d'une solution de RuNO^{3+} dans l'acide perchlorique

a. Solution de RuNO^{3+} dans l'acide perchlorique 0,15 N

La direction des bandes est indicative quant à l'évolution de l'espèce à la surface de l'électrode. Une bande dirigée vers le haut traduit la disparition d'une espèce de la surface de l'électrode ou de sa couche de diffusion. En effet, si une espèce est présente au potentiel E_1 , elle vibre en IR et ne vibre plus lorsqu'elle est absente au potentiel E_2 , alors la relation II.15. conduit à un ΔR positif donc à une bande dirigée vers le haut sur les spectres. Inversement, lorsqu'une espèce apparaît, le ΔR est négatif et la bande sera dirigée vers le bas.

Les spectres obtenus par la technique SPAIRS sur cette solution sont représentés sur la figure III.10. Elle représente le balayage aller du premier cycle de voltammétrie cyclique. La réflectivité de référence (R_{E1}) est prise à $0,57 \text{ V}/_{\text{ESH}}$.

Sur cet enregistrement apparaissent les bandes caractéristiques du solvant : à savoir les bandes de l'eau et des ions perchlorates. Celle de l'eau à 1640 cm^{-1} est dirigée vers le haut lorsque le potentiel augmente : ce qui traduit sa désorption. Parallèlement, les bandes perchlorates à 1100 cm^{-1} , sont dirigées vers le bas lors de l'augmentation de potentiel. Ceci

met en évidence l'adsorption de ces ions aux potentiels élevés. Les molécules d'eau sont donc désorbées au profit des ions perchlorates.

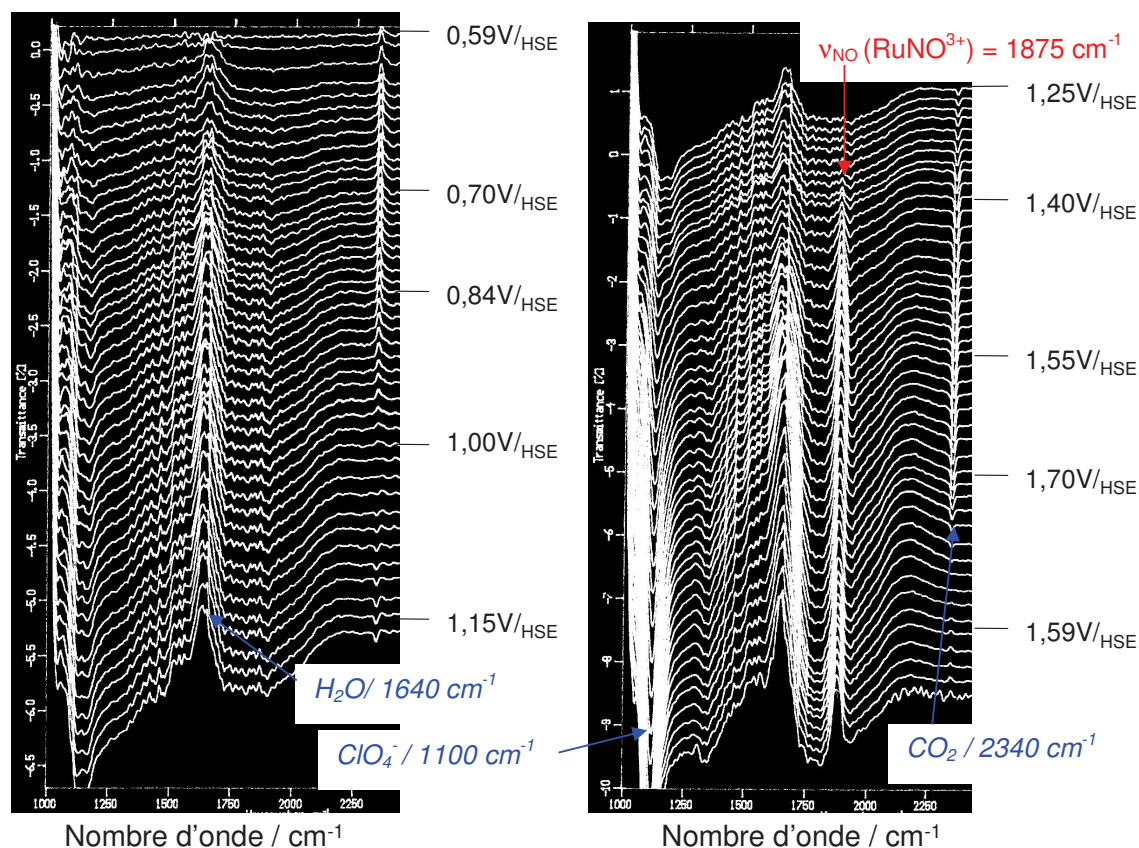


Figure III.10. Spectres SPAIRS représentant les variations relatives de réflectivité ($\Delta R/R$) obtenues pour une solution de RuNO^{3+} dans HClO_4 0,15 N. Premier cycle de voltammétrie cyclique, balayage aller sur électrode de platine. $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Réflectivité de référence prise à $0,57 \text{ V}_{\text{ESH}}$. Itération chaque 15 mV.

La bande νNO du complexe RuNO^{3+} apparaît à 1875 cm^{-1} à partir d'un potentiel de $1,3 \text{ V}_{\text{ESH}}$. Cette observation apporte deux informations importantes :

D'une part, la bande de vibration $\nu(\text{NO})$ apparaît à 1875 cm^{-1} ce qui correspond d'après les travaux de Foersterling [12] à une espèce RuNO^{3+} non-nitratée. De plus, de faibles bandes liées aux ions nitrates apparaissent alors qu'aucune bande liée aux ligands nitrates n'est présente : cela démontre que le RuNO^{3+} tri-nitraté initialement introduit dans l'acide perchlorique 0,15 N s'est dénitraté en moins de 10 jours. D'un point de vue structural, ces observations spectrales confirment une différence entre les espèces du ruthénium

abordées dans nos solutions avec celles présentes dans les études antérieures en milieu nitrique [3 ; 4] qui étaient poly-nitratées.

D'autre part, la bande $\nu(\text{NO})$ apparaît sur les spectres dès que le potentiel atteint $1,3 \text{ V}_{\text{ESH}}$ or à ce potentiel aucun transfert de charge faradique n'est observé (figure III.2.). Les pics d'oxydation des composés RuNO^{3+} (O_1 et O_2) ne sont visibles qu'au-delà de $1,55 \text{ V}_{\text{ESH}}$, potentiel auquel débute le transfert de charge. Ainsi, il est possible d'imaginer une adsorption des complexes RuNO^{3+} préalablement à leur oxydation en RuO_4 .

La bande $\nu(\text{NO})$ conserve une intensité maximale jusqu'à la fin du balayage retour de voltammétrie. Ceci démontre que l'oxydation des complexes RuNO^{3+} en RuO_4 est irréversible. Si tel n'était pas le cas, cette bande aurait dû disparaître lors du balayage retour.

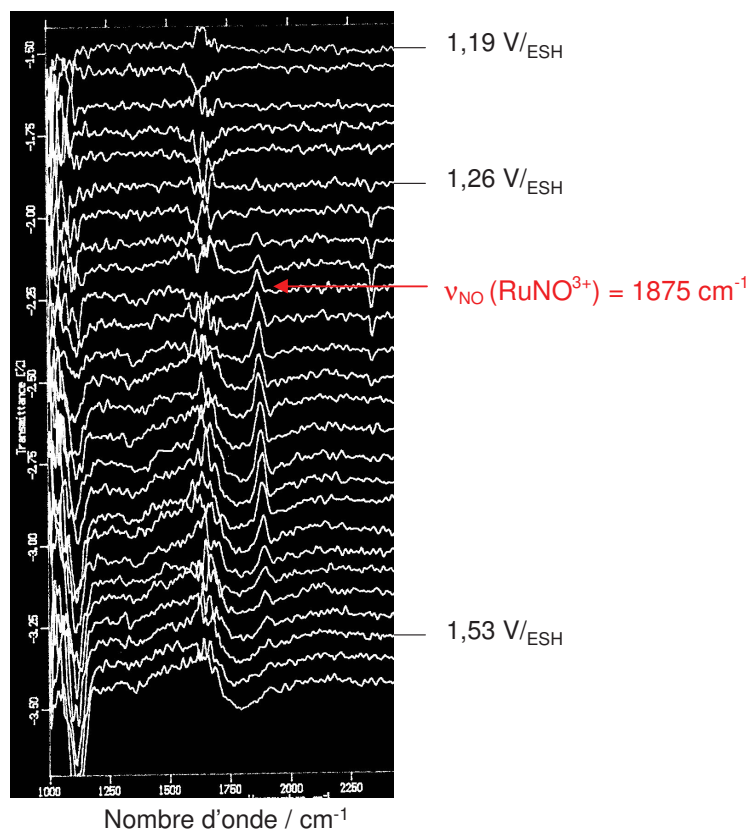


Figure III.11. Spectres SPAIRS représentant les variations relatives de réflectivité ($\Delta R/R$) obtenues pour une solution de RuNO^{3+} dans HClO_4 0,15 N. Premier cycle de voltammétrie cyclique, balayage aller sur électrode de platine. $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Réflectivité de référence prise au potentiel (n-1). Itération chaque 15 mV.

La figure III.11. est issue du même enregistrement SPAIRS que la III.10. à la seule différence près que la réflectivité de référence est prise au potentiel (n-1). Cet autre traitement mathématique de l'expérimentation SPAIRS permet d'affiner les résultats en faisant apparaître la bande $\nu(\text{NO})$ à 1875 cm^{-1} à partir d'un potentiel de $1,26 \text{ V}_{\text{ESH}}$. L'intensité de cette bande passe par un maximum puis disparaît à $1,53 \text{ V}_{\text{ESH}}$. Entre $1,26 \text{ V}_{\text{ESH}}$ et $1,50 \text{ V}_{\text{ESH}}$, début du transfert de charge (figure III.2.), les complexes RuNO^{3+} sont certainement adsorbés et disparaissent progressivement de la microcouche de solution étudiée. Ensuite, à partir de $1,53 \text{ V}_{\text{ESH}}$, tous les complexes RuNO^{3+} sont adsorbés et/ou oxydés en RuO_4 et de ce fait la bande $\nu(\text{NO})$ n'évolue plus.

Une autre étude a été réalisée dans les mêmes conditions sur une solution perchlorique de RuNO^{3+} préparée de façon identique 30 minutes avant l'expérimentation. La figure III.12. montre les bandes $\nu(\text{NO})$ de RuNO^{3+} et des nitrates de la solution fraîche (30 minutes) et d'une solution vieillie (10 jours). La réflectivité de référence est prise à $0,57 \text{ V}_{\text{ESH}}$.

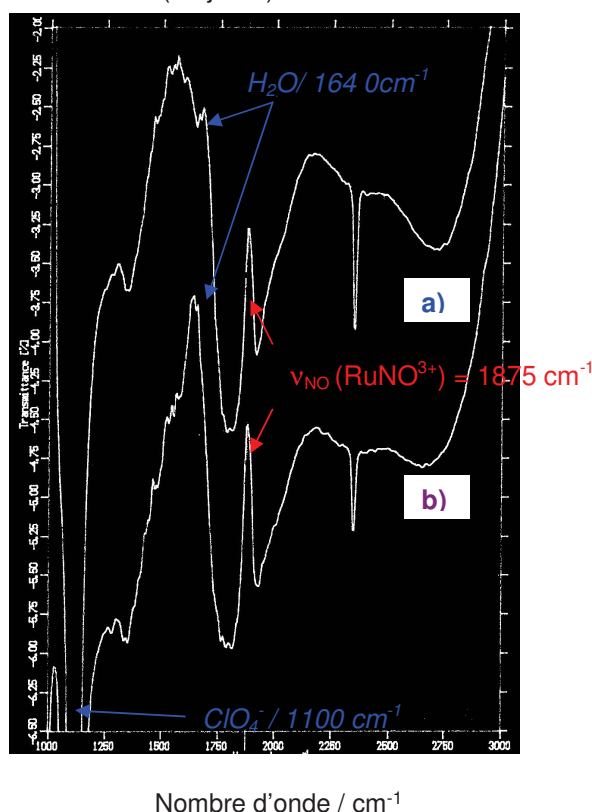


Figure III.12. Spectres SPAIRS représentant les variations relatives de réflectivité ($\Delta R/R$) obtenues pour une solution de RuNO^{3+} dans HClO_4 0,15N. **a)** solution fraîche ; **b)** solution vieillie.

La bande $\nu(\text{NO})$ de l'espèce RuNO^{3+} apparaît dans chacune des deux solutions à 1875 cm^{-1} . Cependant, sur le spectre de la solution fraîche, deux légères bandes $\nu(\text{NO})$ des ligands NO_3^- (1540 cm^{-1} et 1280 cm^{-1}) sont aussi présentes : l'espèce n'est donc pas complètement dénitratée en 30 minutes. Toutefois, elle ne doit être que mono- nitratée au vu des nombres d'onde obtenus pour $\nu(\text{NO})$ de RuNO^{3+} identiques dans chacun des cas.

b. Solution de RuNO^{3+} dans HClO_4 1 N : effet de l'acidité

La Figure III.13. présente l'étude SPAIRS d'une solution de RuNO^{3+} dans HClO_4 1 N dans le but d'observer l'influence d'une augmentation de la concentration d'acide sur le comportement spectro-électrochimique de l'espèce active.

La solution étudiée est préparée 30 minutes avant l'expérimentation tout comme la solution de l'étude dans HClO_4 0,15 N mais cette fois deux bandes de vibration apparaissent à 1940 cm^{-1} et 1878 cm^{-1} (Fig III.13.a). La bande à 1940 cm^{-1} est assez large et peu intense : elle est attribuable à l'espèce RuNO^{3+} tri-nitratée [10] initialement introduite. La seconde bande à 1878 cm^{-1} , plus intense, est attribuable à l'espèce RuNO^{3+} non-nitratée. Cependant, cette deuxième bande paraît légèrement dédoublée : un épaulement apparaît vers 1885 cm^{-1} . Il correspond à l'espèce mono-nitratée. La solution contient donc un mélange d'espèces RuNO^{3+} poly-nitratées, mono-nitratées et non-nitratées. De plus, les ligands NO_3^- sont visibles à 1280 cm^{-1} et 1510 cm^{-1} preuve supplémentaire de l'existence de complexes RuNO^{3+} nitratés. Bien que les solutions RuNO^{3+} dans les acides perchloriques 0,15 N et 1 N aient été préparées chacune précisément 30 minutes avant les expérimentations, cette étude montre que la vitesse de dénitratation est d'autant plus lente que l'acidité est élevée dans cet acide.

L'évolution générale des spectres dans l'acide perchlorique 1 N est toutefois semblable à celle obtenue dans ce même acide à 0,15 N. La bande de l'eau est toujours intense vers 1640 cm^{-1} tout comme la bande du CO_2 à 2340 cm^{-1} ainsi que celle des ions perchlorates à 1100 cm^{-1} . Cependant, quelques différences notables du comportement spectro-électrochimique des espèces RuNO^{3+} apparaissent entre les milieux 0,15 N et 1 N.

En effet, il apparaît sur la figure III.13.b) que les bandes $\nu(\text{NO})$ des complexes RuNO^{3+} apparaissent dès $0,27 \text{ V}_{\text{ESH}}$ dans HClO_4 1 N. L'adsorption des composés RuNO^{3+} commence donc à des potentiels beaucoup moins anodiques dans HClO_4 concentré comparé au milieu 0,15 N où ce phénomène apparaît à partir de $1,33 \text{ V}_{\text{ESH}}$.

Lorsque le spectre de référence est pris au potentiel (n-1), les bandes $\nu(\text{NO})$ des complexes RuNO^{3+} disparaissent vers 1,87 V_{ESH}. L'oxydation des espèces RuNO^{3+} intervient donc sur une plage de potentiel plus importante lorsque l'acidité est élevée. En effet, l'oxydation est précédée de l'étape d'adsorption des complexes RuNO^{3+} qui commence à des potentiels beaucoup moins anodiques en milieu acide concentré. De plus, leur cinétique d'oxydation en RuO_4 est d'autant plus lente que l'acidité est élevée. Par conséquent l'oxydation se poursuit jusqu'à 1,87 V_{ESH} contre 1,55V_{ESH} dans HClO_4 0,15N.

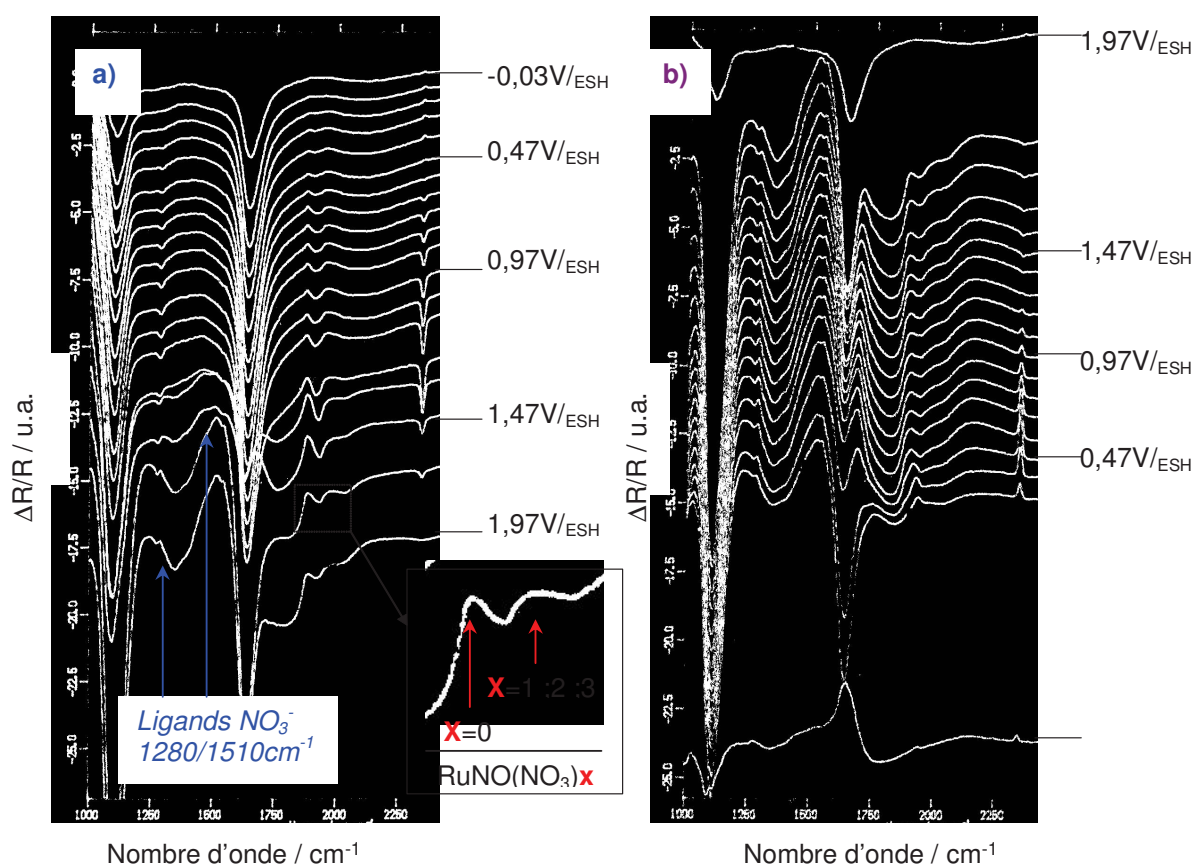


Figure III.13. Spectres SPAIRS représentant les variations relatives de réflectivité ($\Delta R/R$) obtenues pour une solution de RuNO^{3+} dans HClO_4 1N. **a)** réflectivité de référence prise à 0V_{ESH} ; **b)** réflectivité de référence prise au potentiel (n-1).

L'étude des solutions de RuNO^{3+} dans l'acide perchlorique par la technique SPAIRS a apporté les informations suivantes :

- l'oxydation des complexes RuNO^{3+} dans l'acide perchlorique débute par leur adsorption sur l'électrode. Cette adsorption intervient d'autant plus rapidement que l'acidité est élevée ;
- les composés RuNO^{3+} initialement introduits dans les solutions d'acide perchlorique se dénitrent rapidement en milieu perchlorique dilué. Typiquement, dans une solution HClO_4 0,15 N, les composés sont totalement dénitratés en un peu plus de 30 minutes. Par contre dans le même acide 1 N, cette dénitration est plus lente et au bout de 30 minutes, l'espèce majoritaire RuNO^{3+} non-nitratée co-existe avec des formes poly- et mono-nitratées ;
- La cinétique d'oxydation des complexes RuNO^{3+} en RuO_4 dans HClO_4 1 N est plus lente et/ou intervient à un potentiel plus anodique que dans le même acide moins concentré.

B.II.1.3 Mesures de réflectivité SNIFTIRS obtenues en présence d'une solution de RuNO^{3+} dans l'acide perchlorique

La technique SNIFTIRS est particulièrement adaptée pour mettre en évidence les phénomènes d'adsorption à l'électrode. L'étude a porté sur une solution de RuNO^{3+} dans HClO_4 0,15 N afin de mettre en évidence l'étape d'adsorption postulée précédemment. Les spectres sont représentés sur la figure III.14.

Lors de la modulation de potentiel entre 1,0 V_{ESH} et 1,3 V_{ESH} , la bande $\nu(\text{NO})$ de RuNO^{3+} apparaît à 1875 cm^{-1} (figure III.14.a). Lorsque ce domaine de potentiel, issu de la moyenne de 30 modulations, est décomposé en trois décades, la bande $\nu(\text{NO})$ possède la même intensité sur les deux dernières décades. Ceci montre d'une part qu'il y a adsorption dans ce domaine de potentiel et d'autre part, que cette adsorption est réversible du fait de l'intensité constante de la bande $\nu(\text{NO})$ sur les deux dernières décades.

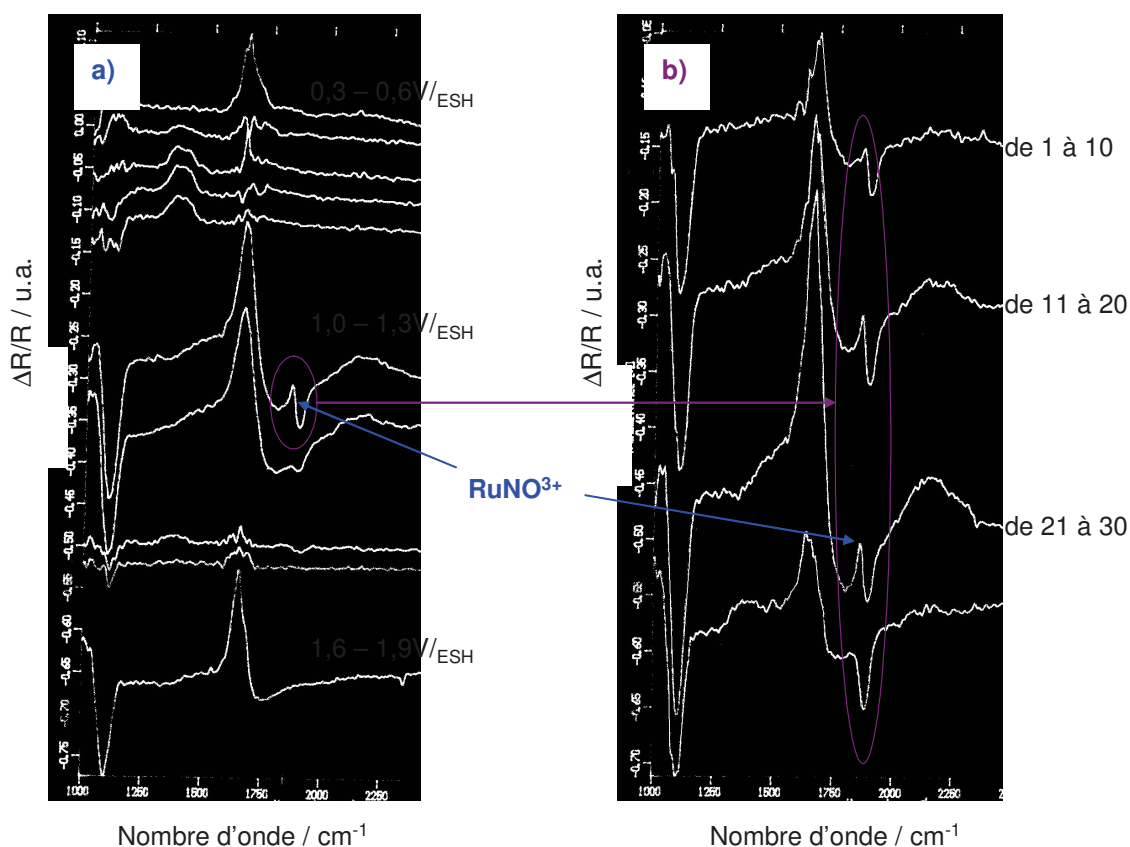


Figure III.14. Spectres SIFTIR d'une solution de RuNO^{3+} dans HClO_4 0,15 N sur électrode de platine. **a)** ensemble des réflectogrammes de 0,3 V_{HSE} à 1,9 V_{ESH} ; **b)** Décomposition en 3 décades de la zone 1,0-1,3 V_{ESH} .

Sur la plage de potentiel 0,9 V_{ESH} -1,2 V_{ESH} , la bande $\nu(\text{NO})$ n'apparaît pas, ce qui permet d'affiner le potentiel d'adsorption des complexes RuNO^{3+} . D'après cette observation, il est possible d'en déduire que l'adsorption débute entre 1,2 V_{ESH} et 1,3 V_{ESH} .

La méthode SIFTIR a donc permis de compléter le schéma d'électro-oxydation des complexes RuNO^{3+} en RuO_4 : l'oxydation débute en milieu HClO_4 0,15 N par une adsorption réversible de RuNO^{3+} sur électrode de platine entre 1,2 V_{ESH} et 1,3 V_{ESH} et se poursuit par une oxydation irréversible de RuNO^{3+} en RuO_4 à 1,55 V_{ESH} .

B.II.2. Domaine de l'UV-Visible (SUVER)

B.II.2.1. Généralités

Les conditions expérimentales sont brièvement rappelées ici :

- la vitesse de balayage du potentiel est fixée à 2 mV.s^{-1} ;
- la réflectivité de l'électrode est enregistrée toutes les 50 secondes ce qui correspond à un spectre tous les 100 mV d'après la vitesse de balayage du potentiel ;
- un spectre résulte de la moyenne de 100 réflectogrammes dont la durée d'obtention théorique est de 3 s mais dont la durée d'acquisition expérimentale est de 7 s. Un spectre est donc obtenu sur une plage de potentiel de 14 mV.

Le traitement mathématique des spectres SUVER consiste à calculer la différence relative de réflectivité de l'électrode entre un potentiel E_n et un potentiel E_0 (relation II.15.). Le potentiel E_0 est en général celui du début du balayage de voltammétrie cyclique correspondant au potentiel d'abandon de l'électrode dans la solution étudiée.

$$\frac{\Delta R}{R} = -\Delta A = \frac{R_{E_n} - R_{E_0}}{R_{E_0}} \quad \text{II.15.}$$

Les spectres obtenus sont représentés de deux façons :

- soit ils correspondent à l'évolution de l'absorbance pour une plage de longueur d'onde à un potentiel donné : ils sont notés $\Delta A = f_E(\lambda)$;
- soit ils correspondent à l'évolution de l'absorbance à une longueur d'onde choisie sur une plage de potentiels : ils sont alors notés $\Delta A = f_\lambda(E)$.

L'apparition d'une espèce se traduit donc par une bande d'intensité positive dirigée vers le haut et inversement une bande d'intensité négative dirigée vers le bas révèle la consommation d'une espèce.

Enfin rappelons que les propriétés spectroscopiques des espèces du ruthénium absorbant dans le domaine de l'UV-Visible sont les suivantes :

- RuNO^{3+} absorbe vers 471 nm ($\epsilon = 50 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Sa bande d'absorption est assez large ;
- Ru(IV), identifiée sous forme tétramère lors de l'étude voltammétrique, absorbe à 484 nm ($\epsilon = 725 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Sa bande d'absorption est très large et augmente l'absorbance de la solution entre 350 nm à 600 nm ;
- RuO_4 absorbe à 385 nm ($\epsilon = 800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) sous forme de multiplet.

Toutes ces propriétés permettent d'envisager un suivi de l'évolution relative des espèces au cours d'un balayage de potentiel. A l'issue de cette étude, très complémentaire de l'étude infrarouge, un mécanisme d'électro-oxydation des complexes RuNO^{3+} dans l'acide perchlorique est proposé et comparé aux résultats obtenus dans l'acide nitrique.

B.II.2.2. Mesures de réflectivité SUVER obtenues en présence d'une solution de RuNO^{3+} dans l'acide perchlorique

B.II.2.2.a. RuNO^{3+} dans HClO_4 0,15 N – premier cycle voltammétrique

La solution étudiée est composée de complexes RuNO^{3+} ($5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans l'acide perchlorique 0,15 N. Elle a été préparée plus de 10 jours avant l'étude spectro-électrochimique afin que sa composition puisse être considérée comme invariable à l'échelle de temps de l'analyse. La figure III.15. représente la différence d'absorbance du milieu pendant le balayage aller du premier cycle de voltammétrie cyclique. La réflectivité de référence est prise à $0,73 \text{ V}_{\text{ESH}}$. Un spectre est tracé tous les 100 mV.

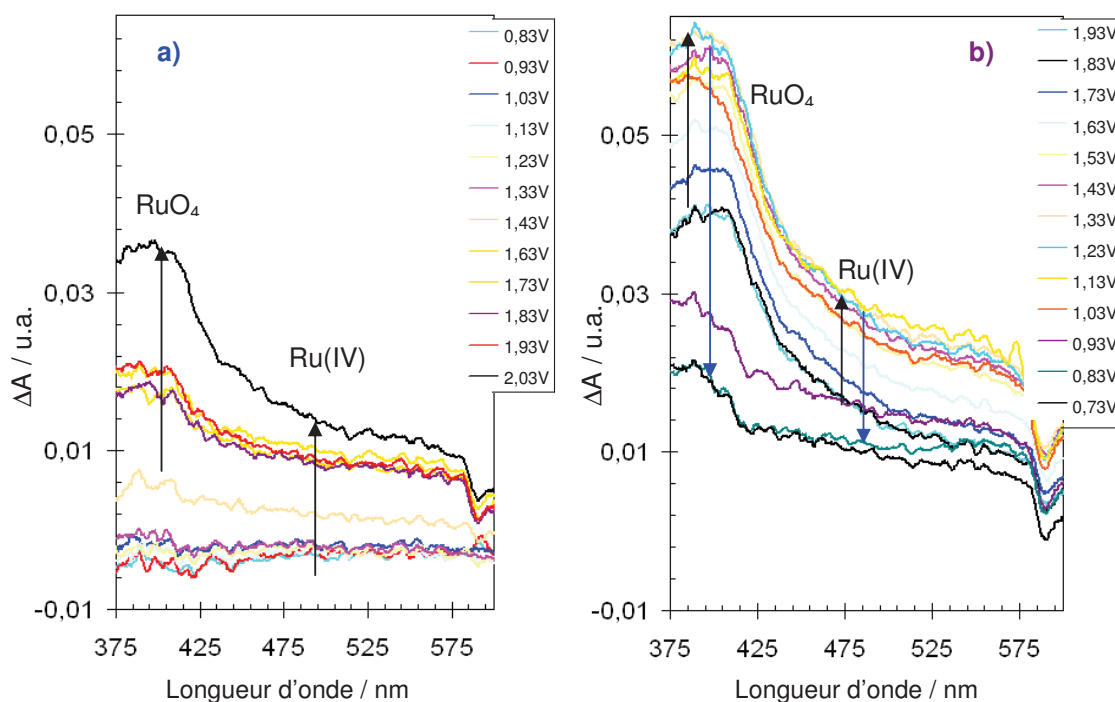


Figure III.15. Spectre SUVER représentant les variations d'absorbance d'une solution de RuNO_3^+ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans HClO_4 0,15 N sur électrode de platine. Premier cycle de voltammétrie cyclique, balayages a) aller et b) retour. $V_{\text{bal}} = 2 \text{ mV.s}^{-1}$. Réflectivité initiale prise à $0,73 \text{ V}_{\text{ESH}}$.

La figure III.15.a. représente l'évolution de l'absorbance dans le domaine de l'UV-visible (375 nm-600 nm) de la solution à la surface de l'électrode pendant le balayage voltammétrique aller. Aucune évolution de l'absorbance n'est observée avant un potentiel de $1,43 \text{ V}_{\text{ESH}}$. A partir de ce potentiel, une bande, spécifique de RuO_4 , centrée sur 385 nm apparaît puis s'amplifie lors du balayage aller. L'oxydation des complexes RuNO_3^+ en RuO_4 débute donc vers $1,43 \text{ V}_{\text{ESH}}$.

Parallèlement, l'absorbance augmente globalement sur tout le domaine spectral étudié (375 nm-600 nm): augmentation attribuable à la formation de l'espèce Ru(IV) . Cette espèce apparaît après RuO_4 et confirme ainsi que son origine est l'anti-dismutation du couple $\text{RuNO}_3^+/\text{RuO}_4$ qui avait été postulé en milieu nitrique [4].

La figure III.15.b. représente le balayage retour de $1,93 \text{ V}_{\text{ESH}}$ à $0,73 \text{ V}_{\text{ESH}}$. L'absorbance liée à l'espèce RuO_4 continue de croître de $1,93 \text{ V}_{\text{ESH}}$ jusqu'à $1,40 \text{ V}_{\text{ESH}}$ après quoi elle se stabilise : ceci correspond à l'oxydation totale des complexes RuNO_3^+ de la

couche de diffusion de l'électrode. Dès lors, la quantité de RuO_4 reste constante. Ensuite, une décroissance brutale est observée à partir de 1,00 V/ESH environ : ceci correspond à la réduction de RuO_4 en Ru(IV) . Cette observation est en bon accord avec les résultats de voltammétrie cyclique où le pic de réduction de RuO_4 apparaît à 1,03 V/ESH .

Le pic lié à l'espèce Ru(IV) en solution continue de progresser parallèlement à celui de RuO_4 . En fin de balayage retour, seul Ru(IV) est présent et maintient une absorbance du milieu supérieure à l'absorbance initiale.

B.II.2.2.b. RuNO^{3+} dans HClO_4 0,15 N - deuxième cycle voltammétrique

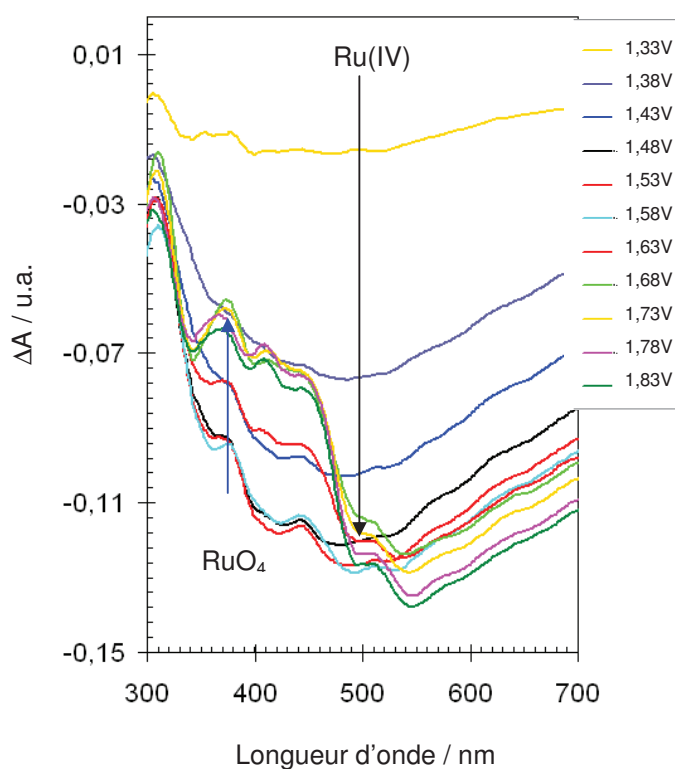


Figure III.16. Spectre SUVER représentant les variations d'absorbance d'une solution de RuNO^{3+} ($7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans HClO_4 0,15 N sur électrode de platine. **Deuxième** cycle aller de voltammétrie cyclique. $V_{\text{bal}} = 2 \text{ mV.s}^{-1}$. Réflectivité initiale prise à 0,60 V/ESH au début du second cycle.

Le spectre SUVER de la figure III.16. représente les variations d'absorbance de la solution dans la couche de diffusion et à la surface de l'électrode. De 0,60 V/ESH à 1,28 V/ESH (spectres non représentés sur la figure III.16.), aucune évolution d'absorbance n'est observée. Au-delà de 1,33 V/ESH , un large pic centré sur 480 nm apparaît, augmentant

conjointement l'absorbance générale de la zone spectrale considérée: il est attribué à l'espèce Ru(IV). Cependant, contrairement au premier cycle de voltammétrie cyclique, la bande d'absorption est dirigée vers le bas traduisant la consommation de l'espèce Ru(IV). Plus concrètement, l'espèce Ru(IV), formée lors du premier cycle voltamétrique par réduction de RuO₄ et/ou par anti-dismutation, est consommée à partir de 1,33 V/ESH. Cette oxydation est cohérente avec les résultats obtenus en voltammétrie cyclique : elle correspond au pic d'oxydation O₃ (oxydation de Ru(IV) en un espèce D) qui apparaît au second cycle de voltammétrie et dont l'intensité maximale est atteinte à 1,39 V/ESH.

Ce spectre SUVER laisse également apparaître une bande multiplet centrée sur 385 nm à partir de 1,43 V/ESH attribuable à RuO₄. Cette bande est dirigée vers le haut et correspond donc à l'oxydation de RuNO³⁺ en RuO₄. Son intensité maximale est atteinte vers 1,70 V/ESH. Ce potentiel d'oxydation est identique à celui relevé au premier cycle et tout à fait conforme à ceux relevés dans l'acide nitrique [4].

B.II.2.2.c. RuNO³⁺ dans HClO₄ 1 N – premier cycle voltamétrique

La figure III.17. représente la variation d'absorbance à proximité de l'électrode d'une solution de RuNO³⁺ dans HClO₄ 1 N.

Tout comme dans HClO₄ 0,15 N (figure III.15.), un pic dirigé vers le haut apparaît à 385 nm à partir d'un potentiel de 1,68 V/ESH traduisant l'oxydation des complexes RuNO³⁺ en RuO₄. L'intensité du pic continue de croître jusqu'à la fin du balayage aller à 1,88 V/ESH. Le balayage retour représenté sur la figure III.17.b. montre que la concentration en RuO₄ atteint son intensité maximale vers 1,7 V/ESH. Ensuite, à partir de 1,58 V/ESH, cette intensité diminue progressivement : cela montre que RuO₄ est réduit progressivement dès lors que le potentiel appliqué est inférieur au potentiel d'oxydation de RuNO³⁺ en RuO₄.

La bande à 480 nm n'est pas observée pendant le balayage aller contrairement à l'étude en milieu 0,15 N : Ru(IV) ne se forme pas. Cela signifie que la réaction d'anti-dismutation entre RuNO³⁺ et RuO₄ est inhibée par une augmentation de l'acidité conformément aux résultats de voltammétrie cyclique : absence du pic d'oxydation O₃ à acidité élevée.

Toutefois, au balayage retour, une forte bande d'absorbance centrée à 480 nm et dirigée vers le haut apparaît entre 1,18 V/ESH et 1,08 V/ESH. Son intensité augmente jusqu'à 0,88 V/ESH. Parallèlement, cette large bande accroît l'absorbance de tout le domaine spectral.

Elles est attribuable à la formation de Ru(IV) engendré par la réduction électrochimique de RuO₄. Ce potentiel, autour de 1,1 V/ESH, est cohérent avec celui du pic R₂ observé par voltammétrie cyclique.

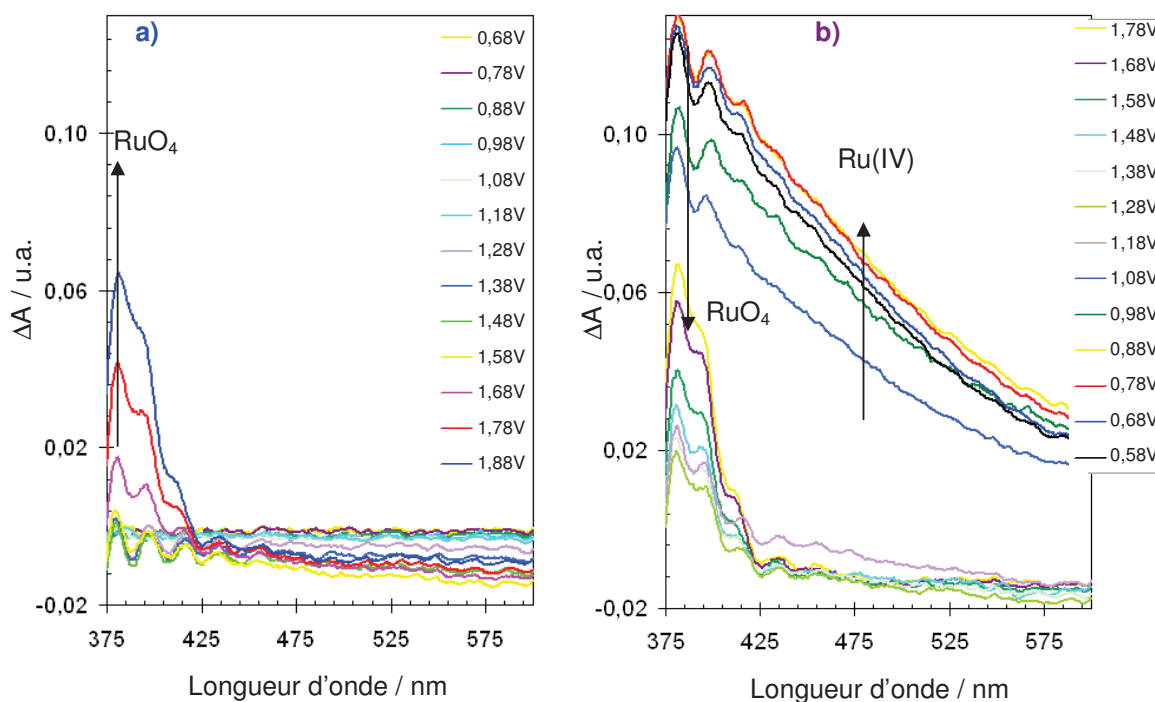


Figure III.17. Spectre SUVER représentant les variations d'absorbance d'une solution de RuNO³⁺ ($7 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) dans HClO₄ 1 N sur électrode de platine. Premier cycle de voltammétrie cyclique, balayages **a)** aller et **b)** retour. $V_{\text{bal}} = 2$ mV.s⁻¹. Réflectivité initiale prise à 0,58 V/ESH.

B.III. Bilan de l'étude électrochimique des complexes RuNO³⁺ en milieu acide

Les expérimentations en électrochimie et en spectro-électrochimie ont permis d'affiner la connaissance du comportement redox des complexes RuNO³⁺ sur électrode de platine dans les acides nitrique et perchlorique. Ces deux techniques se sont montrées très complémentaires : par exemple, lorsque le pic d'oxydation des composés RuNO³⁺ se confond avec le pic d'oxydation de l'eau en voltammétrie, la spectro-électrochimie peut alors apporter des informations grâce à l'absorbance (UV-visible ou IR) de certaines espèces du ruthénium en solution.

Cette étude a montré que le comportement redox des complexes RuNO^{3+} s'est avéré être identique dans les acides nitrique et perchlorique :

- avant d'être oxydés, les complexes RuNO^{3+} qu'ils soient nitrates ou non, s'adsorbent sur l'électrode de travail ;
- à une acidité de 0,15 N, l'oxydation des complexes RuNO^{3+} en RuO_4 intervient à des potentiels de l'ordre de 1,43 V_{ESH} ;
- dans les deux acides à 0,15N, l'oxydation en RuO_4 est précédée d'une adsorption réversible des composés RuNO^{3+} entre 1,26 V_{ESH} et 1,43 V_{ESH} . Cette adsorption intervient à des potentiels d'autant moins anodiques que l'acidité est élevée.
- une réaction d'anti-dismutation entre RuNO^{3+} et RuO_4 est mise en évidence par l'apparition de la large bande de Ru(IV) sur les spectres SUVER ($[\text{H}^+] = 0,15 \text{ N}$) :



- cette réaction d'anti-dismutation est inhibée à acidité plus élevée (1 N) et ne dépend pas de la concentration en nitrates ;
- une fois formé par anti-dismutation, Ru(IV) s'oxyde à nouveau en RuO_4 tant que le potentiel reste supérieur à celui du couple $\text{RuO}_4/\text{Ru(IV)}$ soit 1,4 V_{ESH} . Ceci correspond au palier P_1 mentionné en voltammétrie.



- au second cycle de voltammétrie, une oxydation de Ru(IV), formé à la fois par anti-dismutation et par réduction électrochimique de RuO_4 , apparaît. Le produit de l'oxydation n'absorbe pas dans le domaine UV-Visible.

En la comparant à l'étude électrochimique des complexes RuNO^{3+} dans l'acide nitrique, cette étude dans l'acide perchlorique permet de tirer deux enseignements majeurs sur le comportement redox de ces complexes sur électrode de platine :

- tout d'abord, les nitrates contenus dans l'acide nitrique n'ont pas d'influence notable sur les mécanismes redox des composés RuNO^{3+} en milieux acides dilué et concentré. Les mécanismes chimiques et électrochimiques y sont comparables que ce soit les potentiels d'oxydation, de réduction et d'adsorption;
- de la même façon, le taux de nitration des composés $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x$ (avec $x = 3, 2, 1, 0$) n'a pas d'incidence sur leur comportement électrochimique sur électrode platine. Il est possible d'en conclure que la difficulté d'oxydation des composés RuNO^{3+} provient de la rupture de la forte liaison π entre Ru et NO.

Dans l'objectif de comprendre la dégradation des performances du procédé d'électrovolatilisation du ruthénium des solutions de dissolution de combustible irradié et fort des deux conclusions précédentes concernant les nitrates et la forme chimique des complexes RuNO^{3+} , il a été décidé de synthétiser de nouvelles solutions modèles. Cette méthodologie a pour but de se rapprocher de la forme chimique du ruthénium contenu dans les solutions de dissolution de combustible afin de vérifier si la baisse des rendements du procédé d'électrovolatilisation provient des différences structurales du ruthénium entre les solutions réelles et les solutions commerciales de RuNO^{3+} -trinitratées.

C. SYNTHÈSES DE NOUVELLES SOLUTIONS MODÈLES SIMPLES : ÉTUDE DE LA DISSOLUTION DE DIVERSES ESPÈCES DU RUTHENIUM EN MILIEU NITRIQUE

C.I. Introduction

Des performances satisfaisantes d'électrovolatilisation du ruthénium, aussi bien en terme de rendement d'élimination (> 95 %) qu'en terme de rendement faradique (> 70 %) [1 ; 2], ont été obtenus à partir de solutions commerciales de RuNO^{3+} . Les essais dans les mêmes conditions à partir de solutions de dissolution de combustible irradié ont conduit à des performances moindres : rendement d'élimination de 70% maximum pour un rendement faradique de moins de 1,6% [3]. Une première voie d'exploration pour expliquer ces différences, a consisté à vérifier que l'environnement structural des ligands NO_3^- autour du ruthénium-nitrosyle (RuNO^{3+}) n'avait pas d'influence sur son électro-oxydation. Le peu d'écart significatif mis en évidence appelle à s'interroger sur la représentativité de la solution commerciale par rapport aux étapes de dissolution qui se déroulent en amont de l'électro-

volatilisation. Ainsi, pour se rapprocher de la forme chimique réelle du ruthénium dissous dans ces solutions, des synthèses de solutions de dissolution de diverses poudres de ruthénium (Ru(0), polymétallique Ru-Mo-Pd et RuO₂.xH₂O) ont été réalisées. Ces synthèses ont été assorties d'un suivi cinétique ainsi que d'une étude de spéciation des espèces dissoutes.

L'accent est plus particulièrement porté sur l'étude de la dissolution de RuO₂.xH₂O du fait de sa meilleure solubilité dans l'acide nitrique comparé à Ru(0) sous formes métallique ou d'alliages polymétalliques. En effet, pour suivre au mieux les cinétiques de dissolution et les études de spéciation par spectrophotométrie, il est nécessaire d'avoir une concentration quantifiable de ruthénium en solution. Toutefois, une étude cinétique de la dissolution du ruthénium à la valence 0 (Ru(0) et polymétalliques) est exposée au début de cette partie.

C.II. Dissolutions – Etudes cinétiques

Les montages de dissolution sont présentés dans le chapitre II.

Les dosages du ruthénium dissous sont réalisés par ICP-AES. Des prises d'échantillons sont effectuées à intervalles de temps connus et le suivi cinétique est représenté par l'évolution de la quantité de ruthénium dissous en fonction du temps. Ce paragraphe est dédié à l'étude des effets de l'acidité et de la température de dissolution sur les cinétiques et sur la nature des espèces dissoutes.

Les données bibliographiques sur les énergies libres de formation des oxydes (chapitre I) prédisent la non formation du dioxyde de ruthénium dans le combustible mais la formation de précipités polymétalliques hors du réseau cristallin UO₂. Toutefois, il est possible que les processus cinétiques de formation des produits de fission et de diffusion des atomes engendrent des écarts par rapport aux données purement thermodynamiques.

Les constantes cinétiques de dissolution sont exprimées en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. En effet, cette unité intègre la masse à dissoudre, le volume de solution ainsi que les surfaces spécifiques d'attaques des diverses poudres ce qui permet une comparaison plus rigoureuse des résultats obtenus pour diverses poudres possédant des surfaces spécifiques différentes.

C.II.1. Dissolution de Ru(0) et des formes polymétalliques du ruthénium

C.II.1.1. Dissolution de l'espèce Ru(0)

Des essais de dissolution de poudres micrométriques de Ru(0) ont été réalisés à des températures comprises entre 85°C et l'ébullition dans l'acide nitrique dont les concentrations varient de 3 N à 10 N. Les dissolutions sont réalisées sur 48 heures dans un volume de 400 mL d'acide sur 200 mg de Ru(0). Le ruthénium dissous est alors dosé par ICP-AES mais la quantité dissoute est inférieure au seuil de détection de l'appareil. La concentration de ruthénium dissous au bout de 48 h est donc inférieure à 1,5 mg.L⁻¹ soit 1,5.10⁻⁵ mol.L⁻¹ et ne permet pas de déterminer la vitesse de dissolution ($k_{\text{diss}} < 10 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

C.II.1.2. Dissolution du polymétallique Ru-Pd-Mo

Dans le combustible irradié, des images MEB permettent de mettre en évidence des alliages polymétalliques quinaire (Ru-Tc-Rh-Pd-Mo) appelés inclusions blanches (cf chapitre I). Partant de la composition de ces inclusions blanches, un alliage ternaire Ru-Mo-Pd (56/24/20 % en masse) a été réalisé (Annexe). Le rhodium n'a pas été introduit dans cet alliage car il présente un taux de dissolution nul contrairement au palladium et au molybdène qui se dissolvent dans l'acide nitrique à chaud.

De la même façon que pour la poudre de Ru(0), les poudres de polymétalliques, obtenues par broyages des pastilles frittées, sont soumises à des attaques acides à l'ébullition en milieux nitriques 6 N et 10 N pendant 48 heures ($m = 780 \text{ mg}$ dans 400 mL d'acide). La concentration finale de la solution en ruthénium est inférieure à 1,5 mg.L⁻¹ soit 1,5.10⁻⁵ mol.L⁻¹ donc, là non plus, il n'est pas possible de déterminer une vitesse de dissolution pour ce polymétallique ($k_{\text{diss}} < 100 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

Partant du constant que le ruthénium à la valence 0 ne se dissout pas quantitativement dans l'acide nitrique bouillant, il est décidé d'utiliser une poudre de RuO₂.xH₂O (valence IV) comme modèle lors des dissolutions.

C.II.2. Dissolution de l'espèce RuO₂.xH₂O

Une poudre micrométrique de RuO₂.xH₂O est utilisée pour l'étude de la dissolution du ruthénium dans l'acide nitrique. Les effets de l'acidité et de la température sur la cinétique de dissolution sont présentés dans cette partie.

C.II.2.1. Effet de l'acidité – ordre de réaction par rapport à HNO_3

L'influence de la concentration de l'acide nitrique sur les vitesses de dissolution est représentée sur la figure III.18. Les courbes correspondent à la quantité de ruthénium dissous (exprimé en mg.L^{-1}) en fonction du temps (exprimé en min). La surface spécifique de la poudre de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est $146 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

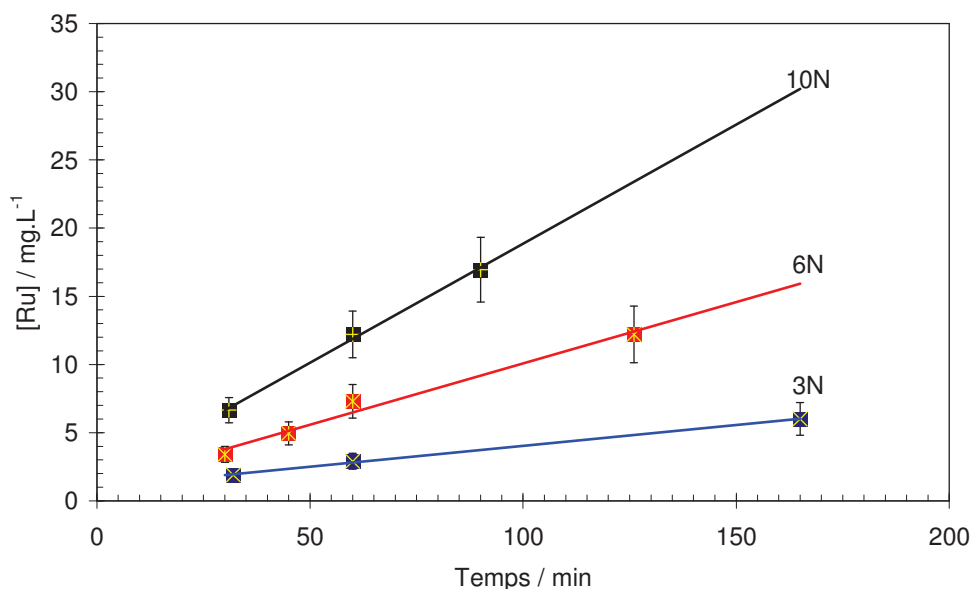


Figure III.18. Suivi de l'évolution de la concentration en ruthénium en fonction du temps au cours des dissolutions de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique. $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ N}, 6 \text{ N}, 10 \text{ N}$; 100°C .

Il ressort de cette étude que plus la concentration d'acide nitrique augmente, à température constante de 100°C , plus la vitesse de dissolution croît. Le tableau III.2. regroupe les constantes cinétiques de dissolution (k_{diss}) en fonction de la concentration de l'acide. L'évolution de la concentration en ruthénium dans le dissolvant est linéaire sur la plage de temps étudiée ce qui a permis de tracer des droites dont les pentes correspondent à la vitesse de dissolution (figure III.18.)

Tableau III.2. Vitesses de dissolution d'une poudre de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la concentration en acide nitrique. $T = 100^\circ\text{C}$.

| $[\text{HNO}_3] / \text{N}$ | $k_{\text{diss}} / \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ |
|-----------------------------|---|
| 3 | 12,5 |
| 6 | 36,6 |
| 10 | 71,0 |

Il est possible de déterminer un ordre apparent de la cinétique par rapport à la concentration d'acide :

$$k_{diss} \propto [HNO_3]^n \quad \text{avec } n : \text{ordre de la réaction par rapport à } HNO_3 \quad \text{III.3.}$$

La figure III.19. représente la courbe $\ln k_{diss} = f(\ln([HNO_3]))$. L'ordre apparent ainsi déterminé est de 1,45 ce qui est assimilable, aux erreurs expérimentales près à un ordre de 1,5.

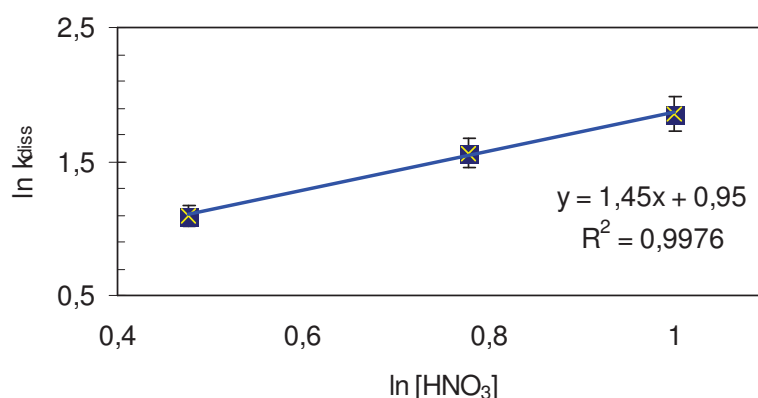


Figure III.19. Détermination de l'ordre de la réaction de dissolution de la poudre de $RuO_{2,x}H_2O$ par rapport à HNO_3 .

C.II.2.2. Effet de la température – Energie d'activation apparente

Dans cette partie, une étude de l'influence de la température sur la vitesse de dissolution est présentée. L'attaque oxydante est réalisée à trois températures différentes dans l'acide nitrique 6 N. Ainsi, grâce à la loi cinétique d'Arrhenius, il est possible de déterminer une énergie d'activation apparente pour la réaction de dissolution de la poudre de $RuO_{2,x}H_2O$.

Le suivi cinétique des dissolutions est représenté sur la figure III.20. Les températures sont respectivement de 85°C, 100°C et 107°C (ébullition). L'évolution de la concentration en ruthénium dans la solution est linéaire pendant le temps de l'expérience ainsi une constante cinétique est déterminée pour chaque essai (Tableau III.3.).

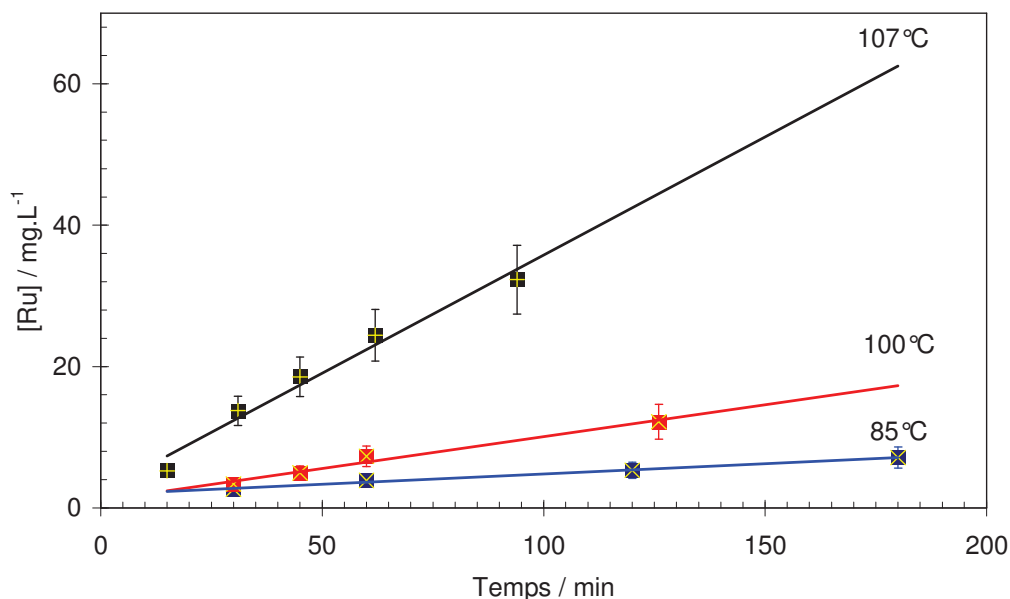


Figure III.20. Suivi de l'évolution de la concentration en ruthénium en fonction du temps au cours des dissolutions de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique. $T = 85^\circ\text{C}$, 100°C , 107°C (ébullition). $[\text{HNO}_3] = 6\text{ N}$.

Comme l'indique le tableau III.3., la constante cinétique augmente de $11,8\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ à 85°C à $136,0\ \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ à 107°C

Tableau III.3. Vitesses de dissolution d'une poudre de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température du milieu. $[\text{HNO}_3] = 6\text{ N}$.

| Température / °C | $k / \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ |
|------------------|---|
| 85 | 11,8 |
| 100 | 36,6 |
| 107 | 136,0 |

L'énergie d'activation apparente de cette réaction de dissolution est alors déterminée selon à la loi d'Arrhenius (III.4.) :

$$k_{\text{diss}} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

III.4.

- avec k_{diss} : vitesse de dissolution ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) ;
 E_a : énergie d'activation apparente ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
 R : constante ($8,314\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

T : température en degrés Kelvin (K) ;

A : facteur pré-exponentiel (même unité que k).

La figure III.21. représente la droite $\ln k = f(1/T)$. Une énergie d'activation de 120 kJ.mol^{-1} est déterminée pour la réaction de dissolution de la poudre de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Cette valeur élevée de l'énergie d'activation traduit une réelle difficulté de dissolution de cette espèce.

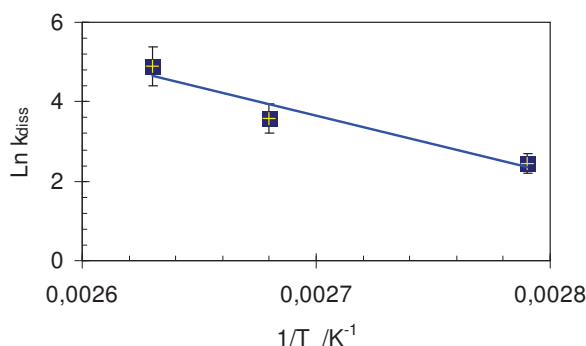


Figure III.21. Courbe $\ln K_{\text{diss}} = f(1/T)$ - Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution de la poudre $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique 6 N.

En outre, le chauffage de l'acide nitrique conduit, par thermolyse, à la génération d'une faible quantité d'acide nitreux en solution. Il est donc possible que cet acide nitreux joue un rôle sur les cinétiques de dissolution du ruthénium. Ce point sera traité en détail au chapitre IV.

C.II.2.3. Préfiguration de l'influence de l'acide nitreux

Les études cinétiques quantitatives ont montré que la quantité de ruthénium dissous, analysée dans les conditions moyennes (6 N, 100°C), n'a pas atteint la concentration communément postulée dans les solutions de dissolution de combustible ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de ruthénium dissous en 2 heures). Cependant, la surface spécifique du ruthénium dans le combustible n'est pas connue. De ce fait les résultats ne sont pas comparables. Il est également à noter que le dioxyde de ruthénium est une forme probablement différente de celle du ruthénium dans le combustible qui, d'après la littérature, se trouve très majoritairement sous forme de composés polymétalliques. Dans le cas du combustible, l'acide nitreux et dans une moindre mesure la radiolyse, sont connus pour jouer un rôle

important que les dissolutions effectuées à ce stade de l'étude ne représentent pas correctement.

Toutefois, les analyses ICP-AES montrent un fléchissement de la cinétique de dissolution trois heures après le début d'une attaque acide (100°C, 6 N) (figure III.22.). Un dégagement de vapeurs nitreuses, de couleur rousse caractéristique, est observé dans le même temps. Cette observation est cohérente avec les résultats exposés précédemment. En effet, la concentration de l'acide nitreux augmente lorsque l'acide nitrique est chauffé ce qui aurait pour conséquence d'accroître la cinétique de dissolution. Après le dégazage des NOx, la concentration d'acide nitreux diminue en solution et la cinétique baisse conjointement.

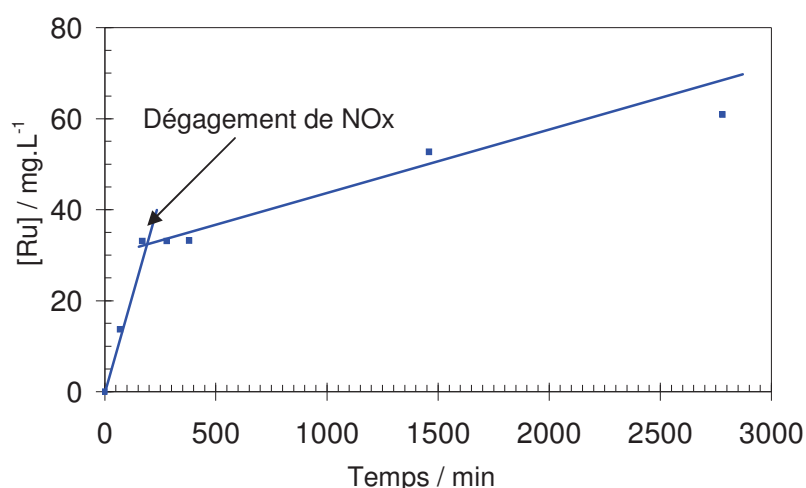


Figure III.22. Suivi ICP-AES de la concentration en ruthénium au cours d'une dissolution dans HNO₃ 6 N à 100°C.

C.III. Dissolutions « simples » – Etudes de spéciation

C.III.1. Introduction

L'objectif de cette partie est de déterminer comment évolue la forme chimique du ruthénium lors des dissolutions « simples » dans l'acide nitrique et ainsi, par analogie, de discuter de la forme chimique du ruthénium dans les solutions de dissolution de combustible. Le suivi analytique est réalisé par ICP-AES, spectrophotométrie UV-Visible, voltammétrie et spectro-électrochimie. Dans un premier temps, il s'agit d'appréhender le mécanisme de dissolution de l'espèce RuO₂.xH₂O puis dans un second temps d'étudier le comportement électrochimique du ruthénium dissous afin de le comparer à celui de la forme RuNO³⁺

commerciale. Ces résultats seront confrontés à ceux du chapitre IV afin de proposer un mécanisme global de dissolution de l'espèce $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

C.III.2. Suivi par spectro-photométrie UV-visible et ICP-AES

Le suivi par spectrométrie UV-Visible de la dissolution effectuée à acidité 6 N à 100°C montre l'évolution de l'absorbance de la solution en fonction du temps de dissolution (Figure III.23.). Les bandes nitrates sont présentes vers 350 nm dès le début de la dissolution. Progressivement, apparaît une large bande centrée à 484 nm dont l'intensité croît pendant 170 min après le début de la dissolution. Ensuite, pendant plus de 21 h son intensité décroît en se décalant progressivement vers 471 nm. Au-delà, de 24 heures de dissolution, l'absorbance de la bande centrée à 471 nm croît à son tour.

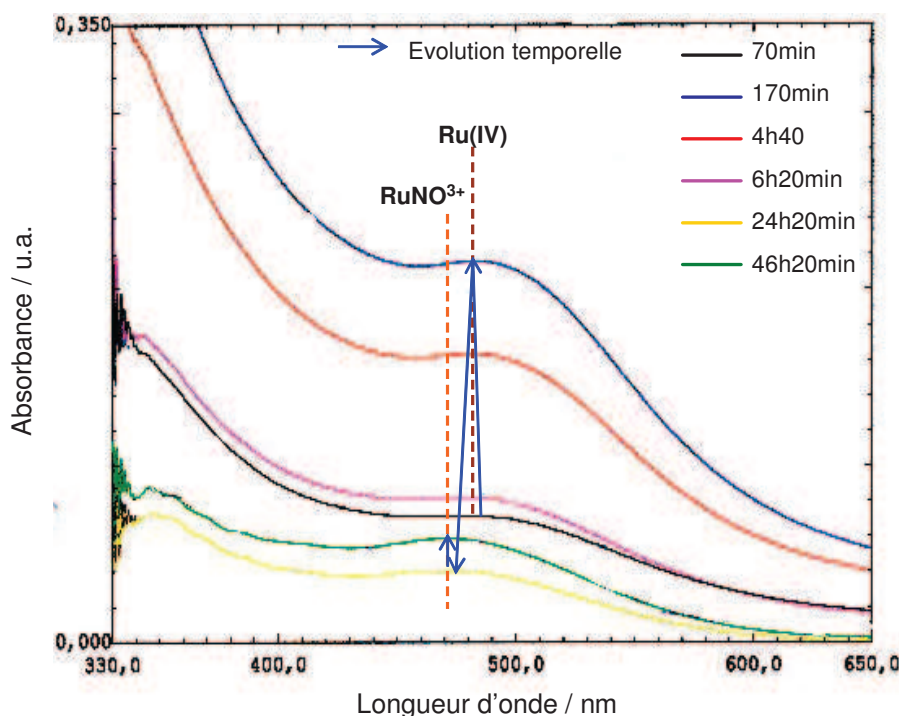


Figure III.23. Suivi par spectrométrie UV-Visible de l'absorbance d'une solution au cours d'une dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (420 mg) dans HNO_3 6 N (400mL) à 100°C .

Parallèlement, le dosage ICP-AES (Figure III.22.) révèle une concentration toujours croissante de ruthénium dissous. Ces deux informations permettent donc de postuler à une modification de la forme chimique du ruthénium après son passage en solution et non pas une re-précipitation du $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. De plus, outre cette information qualitative, en corrélant les valeurs des concentrations du ruthénium obtenues par ICP-AES ($[\text{Ru}]$) à celles des

absorbances molaires obtenues par UV-Visible, il est possible de calculer le coefficient d'absorption molaire moyen (ϵ_m) de la solution défini par la relation II.1. (Chapitre II). A 484 nm, le coefficient d'absorption molaire moyen est de $525 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, ce qui est relativement proche mais inférieur au coefficient de Ru(IV) qui est de $725 \text{ L.mol}^{-1}.\text{L}^{-1}$. Pour ce qui est de la bande à 471 nm, son coefficient d'absorption molaire moyen est de $78 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à la fin de la dissolution. Cette valeur est proche mais supérieure au coefficient de RuNO^{3+} qui est de $50 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. L'évolution de l'absorbance de l'espèce Ru(IV) à l'espèce RuNO^{3+} semble donc linéaire avec une prépondérance de Ru(IV) en début de dissolution puis de RuNO^{3+} en fin de réaction.

Les relations II.5. et II.6. permettent de déterminer les fractions molaires relatives de chacune des espèces ($\chi_{\text{Ru(IV)}}$, $\chi_{\text{RuNO}_3^{3+}}$), à la même longueur d'onde que ϵ_m , à tout moment grâce à leurs coefficients d'absorption molaire respectifs ($\epsilon_{\text{Ru(IV)}}$, $\epsilon_{\text{RuNO}_3^{3+}}$).

$$\chi_{\text{RuNO}^{3+}} = \frac{\epsilon_{\text{Ru(IV)}} - \epsilon_m(\lambda)}{\epsilon_{\text{Ru(IV)}} - \epsilon_{\text{RuNO}^{3+}}} \quad \text{II.5.}$$

$$\chi_{\text{Ru(IV)}} = 1 - \chi_{\text{RuNO}^{3+}} \quad \text{II.6.}$$

avec $\chi_{\text{RuNO}^{3+}}$ et $\chi_{\text{Ru(IV)}}$ représentent les fractions molaires de RuNO^{3+} et Ru(IV) ;

$\epsilon_{\text{RuNO}^{3+}}$ et $\epsilon_{\text{Ru(IV)}}$ correspondent aux coefficients d'extinction molaires de RuNO^{3+} et Ru(IV).

Ainsi, après 70 min de dissolution il y a respectivement 70% et 30% de Ru(IV) et de RuNO^{3+} ; et après 46 heures de dissolution cette proportion est totalement inversée : 97% de RuNO^{3+} pour 3% de Ru(IV).

En corrélant les données ICP-AES et UV-visible, il est confirmé que $\text{RuO}_2.x\text{H}_2\text{O}$ passe d'abord en solution sous forme Ru(IV) puis est réduit progressivement en RuNO^{3+} au cours de la dissolution. La réduction de Ru(IV) coïncide avec le dégagement de NO_x . Il est probable que l'acide nitreux, généré par thermolyse de l'acide nitrique, joue un rôle dans cette réduction, de même que dans la partie de mise en solution.

Par ailleurs, lorsque le chauffage est arrêté en cours de dissolution, l'absorbance de la solution en UV-visible ne varie pas sur plusieurs jours : les espèces en solution, Ru(IV) et RuNO^{3+} , sont donc stables.

Enfin, il a été relevé, dans le cas de dissolutions à forte ébullition, la présence d'un important dépôt de RuO_2 (Photos en annexe) sur les parois du dissolvant. Le RuO_2 déposé est le produit de la réduction de RuO_4 volatilisé. Ainsi, ceci constitue une preuve de la formation de RuO_4 lors des dissolutions de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique. A forte ébullition, RuO_4 se désorbe. En revanche, à faible ébullition, il est possible que RuO_4 se forme mais reste en solution sous forme hydratée H_2RuO_5 et se réduise rapidement en Ru(IV) car aucune bande caractéristique de RuO_4 n'apparaît en UV-Visible à 385 nm.

C.III.3. Etude voltammétrique

La voltammétrie cyclique, bien qu'elle soit peu efficace pour l'étude des espèces du ruthénium dans l'acide nitrique concentré, a tout de même permis de mettre en évidence Ru(IV) pendant les dissolutions.

La figure III.24. permet une comparaison des voltammogrammes d'une solution de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et d'une solution de Ru(IV) toutes deux dans l'acide nitrique 2,5 N. Cette acidité a été choisie car elle présente un bon compromis : d'une part, la réponse voltammétrique de Ru(IV) y est bonne et d'autre part, elle permet de dissoudre une quantité analysable de ruthénium ($[\text{Ru}] \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

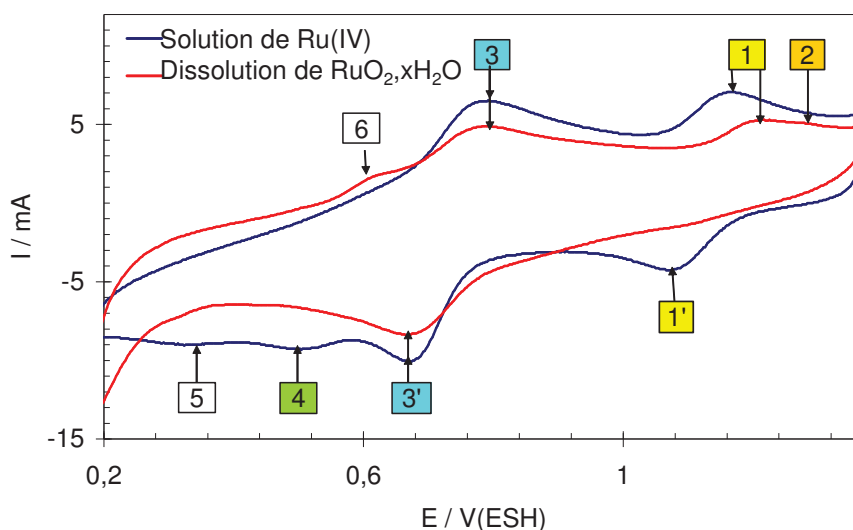


Figure III.24. Voltammétrie cyclique comparative d'une solution synthétique de Ru(IV) ($[\text{Ru}] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et d'une solution de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Ru}] = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). $[\text{HNO}_3] = 2,5 \text{ N}$. Pt 12,55 mm². $E_a = 1,42 \text{ V/ESH}$; $E_c = 0,20 \text{ V/ESH}$.

Rappelons que Ru(IV) est sous forme tétra-nucléaire dans les solutions d'acide nitrique et que cette forme chimique du ruthénium explique l'obtention de degrés d'oxydation fractionnaires. Les différents couples redox de Ru(IV) sont décrits ci-dessous [3] :

- le couple 1/1' correspond aux espèces Ru(4,38)/Ru(IV) ;
- le pic d'oxydation 2 provient du couple Ru(VIII)/Ru(4,38) ;
- le couple 3/3' correspond aux espèces Ru(IV)/Ru(3,75) ;
- le pic de réduction 4 est lié au couple Ru(3,75)/Ru(3,5) ;
- le pic de réduction 5 n'a pas été clairement identifié.

Du fait d'une concentration en ruthénium presque deux fois inférieure à la solution témoin de Ru(IV), la solution de dissolution ne présente que deux pics caractéristiques de l'espèce Ru(IV) : les pics 3 et 3' qui correspondent au couple redox Ru(IV)/Ru(3,75). Les pics 1 et 2 sont également présents et appartiennent respectivement aux couples Ru(4,38)/Ru(IV) et Ru(VIII)/Ru(4,38). Un léger décalage de 50 mV du pic d'oxydation 1 est observé : il est probablement lié à la modification de l'état de surface de l'électrode. En effet, comme cela a été décrit précédemment, la solution de dissolution contient un mélange de Ru(IV) et de RuNO³⁺. Seul Ru(IV) est visible en voltammétrie cyclique à cette acidité ; cependant, comme la spectro-électrochimie l'a révélé, RuNO³⁺ s'adsorbe sur l'électrode de travail aux alentours de 1,2 V/ESH et en modifie l'état de surface. Ainsi, il est possible que le pic d'oxydation 1 soit décalé vers un potentiel plus anodique.

Un nouveau pic d'oxydation (noté 6) apparaît également sur le voltammogramme : ce pic n'a pas été identifié. Il pourrait néanmoins s'agir du pic d'oxydation du Ru(3,5) en Ru(3,75) mentionné par les groupes Hermann et Wallace [13 ; 14].

Cette étude voltammétrique comparative d'une solution de dissolution de RuO₂.xH₂O et d'une solution synthétique de Ru(IV) confirme que :

- l'espèce Ru(IV) est présente de façon transitoire au cours de la dissolution de RuO₂.xH₂O ;
- l'espèce Ru(IV) est sous forme tétra-nucléaire dans les solutions de dissolution de RuO₂.xH₂O. Cette affirmation étant basée sur les degrés d'oxydations fractionnaires observés par voltammétrie cyclique.

C.III.4. Etude spectro-électrochimique dans l'infrarouge (SPAIRS)

Afin de confirmer l'hypothèse d'un mélange de Ru(IV) et de RuNO^{3+} dans les solutions de dissolution, une étude spectro-électrochimique (SPAIRS) est réalisée sur une solution de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans HNO_3 2,5 N dont les enregistrements sont présentés sur la figure III.25.

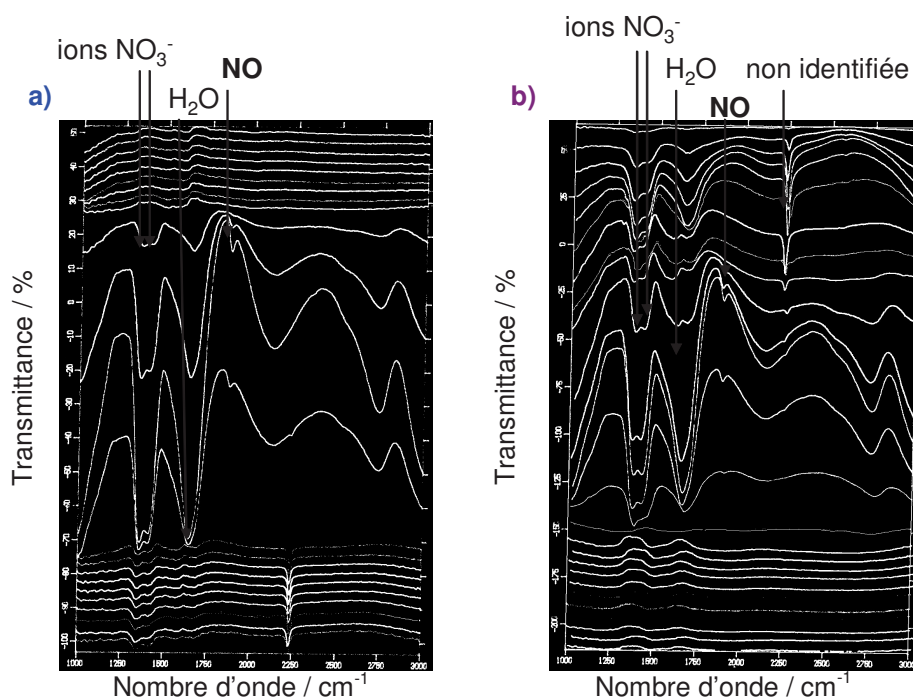


Figure III.25. Spectres SPAIRS d'une solution de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans HNO_3 2,5 N. $V_{\text{bal}} = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Platine. a) de $0,05 \text{ V}_{\text{ESH}}$ à $1,3 \text{ V}_{\text{ESH}}$, balayage aller et b) de $1,2 \text{ V}_{\text{ESH}}$ à $0,1 \text{ V}_{\text{ESH}}$, balayage retour.

Le spectre intermédiaire couvrant la zone de potentiels de $1,3 \text{ V}_{\text{ESH}}$ à $1,9 \text{ V}_{\text{ESH}}$ puis de $1,9 \text{ V}_{\text{ESH}}$ à $1,2 \text{ V}_{\text{ESH}}$ n'est volontairement pas représenté, aucune évolution particulière des spectres n'y étant observée. L'oxydation irréversible de l'espèce RuNO^{3+} n'apparaît pas telle qu'elle a été observée sur les solutions commerciales. Deux hypothèses sont alors envisageables : soit l'espèce RuNO^{3+} n'existe pas dans la solution de dissolution, soit son oxydation est lente, du fait de la faible concentration de RuNO^{3+} et de l'acidité élevée (2,5 N) et ainsi ne génère pas de signal avec la technique SPAIRS. La deuxième hypothèse est plus probable car il a été démontré par voltammétrie cyclique que la vitesse d'oxydation des complexes RuNO^{3+} en RuO_4 diminue lorsque l'acidité varie de 0,15 N à 1 N. Toutefois, la bande de vibration ν_{NO} de RuNO^{3+} apparaît sur les deux spectres de la figure III.25. Au

balayage aller, une bande νNO apparaît à 1868 cm^{-1} : elle est attribuée à la forme $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ conformément aux conclusions de Johnson et al. [15]. Elle apparaît à partir de $0,5\text{ V}_{\text{ESH}}$ et disparaît à $0,75\text{ V}_{\text{ESH}}$. Cette bande est dirigée vers le bas ce qui correspond à une apparition de l'entité RuNO^{3+} . Cela ne peut s'expliquer que par le fait que les composés RuNO^{3+} s'adsorbent spontanément sur l'électrode de platine et sont désorbés entre $0,5\text{ V}_{\text{ESH}}$ et $0,75\text{ V}_{\text{ESH}}$ au profit de l'adsorption d'une autre espèce : l'acide nitreux résiduel par exemple. Au balayage retour, cette même bande réapparaît à $0,75\text{ V}_{\text{ESH}}$ et s'estompe à $0,55\text{ V}_{\text{ESH}}$. La présence de l'espèce RuNO^{3+} en solution est confirmée, cette espèce s'adsorbant spontanément et réversiblement sur l'électrode de platine. Cette zone d'adsorption des composés RuNO^{3+} de dissolution n'a pas été observée lors des études SPAIRS des solutions commerciales de RuNO^{3+} précédemment utilisées comme modèles.

Parallèlement à l'apparition de la bande νNO de RuNO^{3+} , apparaissent les bandes νNO des ions NO_3^- à 1350 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} . Par contre, l'absence des bandes νNO des ligands NO_3^- prouve que les composés RuNO^{3+} issus de la dissolution ne portent pas de ligands NO_3^- . Notons enfin la présence d'une bande de vibration à 2232 cm^{-1} qui, malgré des recherches bibliographiques, n'a pas pu être identifiée.

C.III.5. Etude spectro-électrochimique dans l'UV-visible (SUVÉR)

La technique SUVÉR permet de définir le potentiel de formation de RuO_4 en solution. Ce potentiel n'a pas pu être déterminé par la méthode SPAIRS probablement à cause de la trop faible intensité de la bande νNO lors de l'oxydation. En effet, comme cela a été démontré en début de chapitre III et dans les travaux de Carron [2], la cinétique d'oxydation en RuO_4 est ralentie conjointement à l'augmentation de l'acidité. De plus, le milieu acide nitrique étant très absorbant dans l'infrarouge, l'intensité relative des bandes νNO des nitrates est beaucoup plus importante que celles de RuNO^{3+} ce qui peut expliquer son absence même si une légère oxydation se produit. Afin de déterminer si l'oxydation en RuO_4 a lieu, une étude SUVÉR est réalisée.

La figure III.26. représente le spectre SUVÉR d'une solution de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique 2,5 N. Un accroissement de l'absorbance à 385 nm est observé durant la variation positive de potentiel à partir de $1,68\text{ V}_{\text{ESH}}$: il s'agit de l'oxydation du ruthénium en solution en RuO_4 . Ce potentiel est conforme à celui observé dans les solutions modèles de RuNO^{3+} : $1,43\text{ V}_{\text{ESH}}$ dans HClO_4 0,15 N et $1,68\text{ V}_{\text{ESH}}$ dans HClO_4 1 N. Notons que l'intensité du pic croît significativement entre $1,98\text{ V}_{\text{ESH}}$ et $2,08\text{ V}_{\text{ESH}}$. Ceci

s'explique par le dégagement d'oxygène qui intervient à partir de 1,78 V/ESH et qui perturbe l'augmentation de la concentration de RuO₄ dans la couche de diffusion de l'électrode.

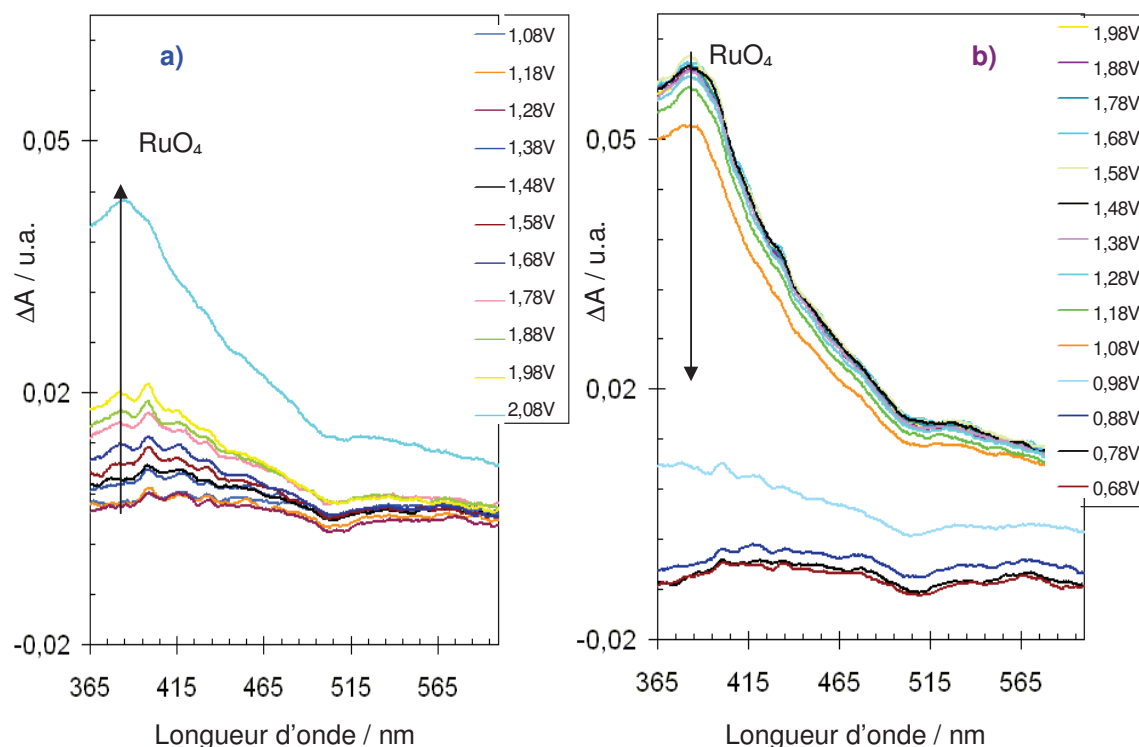


Figure III.26. Spectre SUVER représentant les variations d'absorbance d'une solution de dissolution de RuO₂·xH₂O ($8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans HNO₃ 2,5 N sur électrode de platine. Premier cycle de voltammétrie cyclique, balayages **a)** aller et **b)** retour. $V_{\text{bal}} = 2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Réflectivité initiale prise à 0,18 V/ESH.

La figure III.27., qui représente l'évolution de l'absorbance à 385 nm en fonction du potentiel, montre bien ce saut d'absorbance. Il est intéressant de noter que la variation d'absorbance ($\Delta R/R$) est très faible pour cette étude contrairement à celles réalisées sur des solutions synthétiques de RuNO³⁺ à des concentrations en ruthénium de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette observation est conforme aux attentes à savoir que peu de RuO₄ est généré dans les solutions acides concentrées (2,5 N) à cause d'un ralentissement de la cinétique d'oxydation à acidité élevée. De plus, la concentration en ruthénium des solutions de dissolution est plus faible que celle des solutions commerciales. La quantité maximale de RuO₄ dans la couche de diffusion est atteinte à 1,98 V/ESH au balayage retour puis reste stable jusqu'à 1,18 V/ESH.

Lorsque le potentiel baisse, une réduction de RuO_4 est observée à partir de $1,08 \text{ V}_{\text{ESH}}$: il s'agit *a priori* de la réduction en Ru(IV) mais l'absorbance caractéristique de cette espèce à 484 nm n'apparaît pas. Le potentiel de cette réduction correspond pourtant au pic R_2 sur les voltammogrammes décrits figure III.8. pour une solution d'acide nitrique moins concentrée (1 N). Il est donc possible que RuO_4 se réduise, dans ces conditions (acidité élevée, traces d'acide nitreux), en une espèce intermédiaire n'absorbant pas dans le domaine de l'UV-visible.

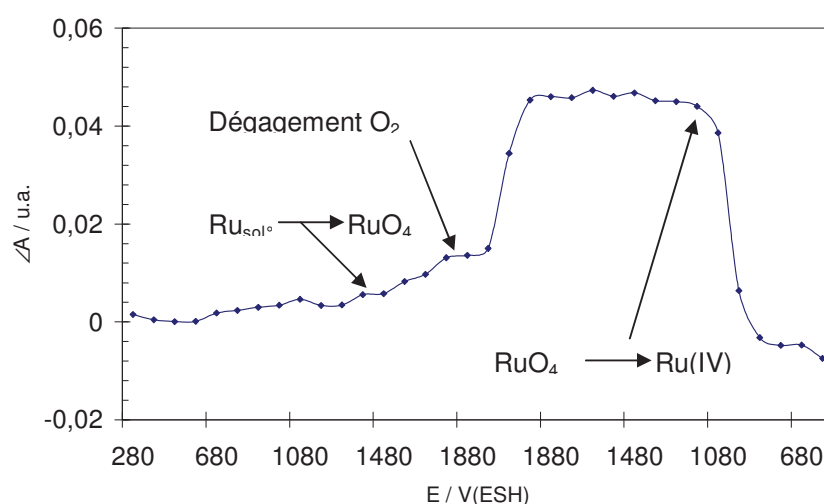


Figure III.27. Suivi de l'évolution de la variation d'absorbance à 385 nm (RuO_4) lors d'une étude SUVER d'une solution de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans HNO_3 $2,5 \text{ N}$ sur électrode de platine. Premier cycle de voltammétrie cyclique. $V_{\text{bal}} = 2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Réflectivité initiale prise à $0,18 \text{ V}_{\text{ESH}}$.

Cette partie de l'étude montre bien la complémentarité des études dans l'UV-visible et dans l'infrarouge ainsi que l'extrême sensibilité de ces techniques.

C.III.6. Bilan de l'étude de spéciation des espèces du ruthénium durant la dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique

Deux différences majeures entre les solutions de dissolutions de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et les solutions commerciales de RuNO^{3+} ont été mises en évidence par les études spectro-électrochimiques :

- d'une part, les espèces RuNO^{3+} synthétisées par dissolution s'adsorbent spontanément mais réversiblement sur l'électrode de travail entre $0,50 \text{ V}_{\text{ESH}}$ et $0,75 \text{ V}_{\text{ESH}}$ alors que les espèces RuNO^{3+} issues de dissolution de poudres commerciales

de RuNO^{3+} trinitaté ne s'adsorbent réversiblement qu'au-delà de 1,20 $\text{V}/_{\text{ESH}}$ juste avant leur oxydation irréversible ;

- d'autre part, il est probable que les espèces RuNO^{3+} synthétisées par dissolution soient non-nitrées et certainement nitrées. En effet, l'acide nitreux généré par thermolyse de l'acide nitrique est *a priori* responsable de la nitration des espèces RuNO^{3+} . De plus, comme les dissolutions sont réalisées entre 85°C et 107°C, la cinétique d'échange de ligands H_2O ou NO_3^- est accélérée (cf. chapitre I). De ce fait, les solutions de dissolution de combustible contiennent très probablement les complexes RuNO^{3+} nitrés qui sont, en outre, plus stables que leurs homologues nitrés.

Dans les solutions simples de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique 2,5 N, la technique SUVER a permis de déterminer un potentiel d'oxydation d'un mélange d'espèces $\text{RuNO}^{3+}/\text{Ru(IV)}$ en RuO_4 (vers 1,68 $\text{V}/_{\text{ESH}}$) et de réduction de ce RuO_4 (autour de 1,08 $\text{V}/_{\text{ESH}}$). Conformément aux attentes, la cinétique d'oxydation est lente en milieu acide concentré mais n'est pas bloquée.

Les dissolutions de poudres de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ne conduisent pas à la même forme chimique du ruthénium en solution que les solutions commerciales de RuNO^{3+} -nitrées. En effet, en solution de dissolution, il y a co-existence des espèces Ru(IV) et RuNO^{3+} -nitrées. Le comportement électrochimique des espèces du ruthénium issues de la dissolution est légèrement différent de celui du ruthénium des solutions commerciales, notamment au niveau de l'adsorption spontanée de l'espèce RuNO^{3+} -dinitrée sur le platine. Cette première partie de l'étude de dissolution montre qu'il existe des différences entre le modèle commercial RuNO^{3+} utilisé par les précédents auteurs pour tester l'électro-volatilisation et les formes chimiques du ruthénium obtenues par dissolution.

A l'issue de ces études spectro-électrochimiques et cinétique, donnant un éclairage nouveau sur le comportement de différentes structures de RuNO^{3+} en électro-oxydation, des études à caractère plus appliqué pour l'optimisation de l'électro-volatilisation ont été menées.

D. ETUDE DE L'ELECTRO-VOLATILISATION DES SOLUTIONS MODELES SIMPLES DE DISSOLUTION DES ESPECES RuNO^{3+} et $\text{RuO}_{2,x}\text{H}_2\text{O}$

D.I. Introduction

Dès les années 1960, l'idée d'utiliser la propriété volatile de RuO_4 a été utilisée. Diverses techniques d'oxydation des composés RuNO^{3+} en RuO_4 ont été mises en œuvre : notamment par calcination [16,17,18,19,20] ; par distillation [21,22,23,24] ou par ozonolyse [25,26].

Puis des oxydations par électrolyses, appelées électro-volatilisation, ont été réalisées [1,6,27,28]. Parallèlement, certains auteurs [1,25] ont agrémenté ces électrolyses par l'utilisation du médiateur électrochimique Ag(II) . Le rôle du médiateur est de déplacer l'oxydation du ruthénium : en effet, cette dernière n'a dès lors plus lieu à l'électrode mais en solution. Cela se traduit par une augmentation considérable des rendements d'élimination du ruthénium. Qu'elles soient directes ou indirectes, les électrolyses présentent l'avantage d'être facilement contrôlables (contrôle de l'intensité ou du potentiel) et elles permettent également de ne pas augmenter la quantité de produits chimiques en solution. Ce deuxième point est particulièrement important dans l'industrie nucléaire où la quantité de déchets de haute activité doit être minimale.

Les études antérieures d'électro-volatilisation [3 ; 4] ont été menées à l'aide d'électrolyseurs du type batch et fonctionnant en mode potentiostatique. Les résultats de référence obtenus sur des solutions commerciales de RuNO^{3+} ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ N}$; $[\text{AgNO}_3] = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) avec ce type d'appareil étaient de 70% de rendement faradique pour un rendement de séparation de près de 95%.

Dans le cadre des travaux présentés ici, un électrolyseur de type piston décrit au chapitre II est utilisé. Il permet d'électrolyser les solutions en continu. Cette géométrie le rend plus extrapolable à l'échelle industrielle que le réacteur de type batch. Des électrolyses des solutions commerciales de RuNO^{3+} sont réalisées, pour référence, en préambule des électrolyses des nouvelles solutions modèles issues de la dissolution de $\text{RuO}_{2,x}\text{H}_2\text{O}$.

Cette partie traite classiquement de l'électro-volatilisation des solutions de RuNO^{3+} dans l'électrolyseur de type piston avec une étude de l'influence de l'acidité et de la présence d'un médiateur électrochimique (Ag(II)) sur les rendements et constantes

d'oxydation et de volatilisation. La même étude est étendue aux nouvelles solutions modèles simples de dissolution de $\text{RuO}_{2,x}\text{H}_2\text{O}$.

D.II. L'électro-volatilisation – généralités, définitions

L'intensité d'électrolyse est fixée à 1,6 A soit une densité de courant de $18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, la concentration d' HNO_3 est de 3 N, les températures d'électrolyse et de volatilisation sont de 45°C et le débit de gaz dans le volatilisateur est maintenu à $180 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

Le suivi de l'électro-volatilisation est réalisé par deux prises d'échantillons (PE) pratiquées à intervalles de temps réguliers :

- la première PE est effectuée à l'entrée du volatilisateur donc à la sortie de l'électrolyseur appelée $[\text{RuO}_4]_e$ et permet de doser par UV-visible la concentration de RuO_4 formé au cours de l'électrolyse et ainsi de calculer le taux de conversion chimique du ruthénium initialement en solution en RuO_4 :

$$\rho_{\text{conversion}} = \frac{[\text{RuO}_4]_e}{[\text{Ru}]_{\text{init}}} \quad \text{III.7.}$$

avec $\rho_{\text{conversion}}$: taux de conversion du ruthénium en solution en RuO_4 ;

$[\text{Ru}]_{\text{init}}$: concentration initiale de la solution en ruthénium.

- la seconde, appelée $[\text{RuO}_4]_s$, est prélevée à la sortie du volatilisateur pour doser le RuO_4 encore présent en solution après la désorption. Cette prise d'échantillon, dosée par UV-visible, est destinée au calcul du rendement de volatilisation en faisant la différence avec $[\text{RuO}_4]_e$:

$$\rho_{\text{vol}} = \frac{([\text{RuO}_4]_e - [\text{RuO}_4]_s)}{[\text{RuO}_4]_e} \quad \text{III.8.}$$

avec ρ_{vol} : rendement de volatilisation du RuO_4 .

Le débit analytique est défini par la relation III.9.

$$Q_L = \frac{V_{\text{sol}^\circ}}{t} \quad \text{III.9.}$$

avec Q_L : débit analytique ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) ;

V_{sol° : volume de la solution à électrolyser (m^3) ;

t : temps (s)

Les résultats d'électro-volatilisation permettent de déterminer trois constantes cinétiques apparentes :

- La première est la constante globale apparente d'électro-volatilisation notée k_{global} . La modélisation se fait d'après le bilan matière en ruthénium dans le montage comme le décrit la relation III.10. La relation III.11. permet d'obtenir une courbe modèle proche des points expérimentaux en utilisant le solveur d'équations Excel ce qui conduit à une valeur optimisée de la constante globale apparente d'électro-volatilisation.

$$Q_L \cdot [RuNO^{3+}]_0 = Q_L \cdot [RuNO^{3+}]_s + k_{global} \cdot V \cdot [RuNO^{3+}]_s \quad \text{III.10.}$$

D'où

$$\frac{[RuNO^{3+}]_s}{[RuNO^{3+}]_0} = \frac{1}{1 + k_{global} \cdot \frac{V}{Q_L}} \quad \text{III.11.}$$

Avec $[RuNO^{3+}]_0$: concentration initiale de la solution en ruthénium (mol.L^{-1});
 $[RuNO^{3+}]_s$: concentration de la solution en ruthénium en sortie de montage (mol.L^{-1}) avec $[RuNO^{3+}]_s = [RuNO^{3+}]_0 - ([RuO_4]_e - [RuO_4]_s)$
 k_{global} : constante cinétique globale d'électro-volatilisation (min^{-1});
 V : volume de solution dans l'électrolyseur + volatilisateur ;
 V/Q_L : temps de séjour dans le montage d'électro-volatilisation.

- La seconde est la constante d'oxydation apparente, notée $k_{ox,app}$, qui est déterminée en corrélant les résultats expérimentaux à ceux de trois modèles mathématiques de fonctionnement de réacteur. Il s'agit des modèles « réacteur agité », « réacteur en cascade » et « réacteur piston ».

Le taux de conversion du modèle « réacteur agité » est régi par l'équation III.12.

$$\frac{[RuO_4]}{[RuNO^{3+}]} = \frac{1}{1 + \frac{Q_L}{k_{ox,app} \cdot S}} \quad \text{III.12.}$$

avec S : surface de l'anode (m^2)

Le taux de conversion du modèle « n réacteurs en cascade » est quant à lui régi par l'équation III.13. (Développements détaillés en annexe 4) Dans le cas présent, il a été choisi de prendre $n = 10$ qui est une valeur médiane aux cas extrêmes. En effet, $n = 1$ correspond

au modèle « réacteur agité » et $n = 20$ est la valeur à partir de laquelle il est considéré que le modèle est analogue à celui du « réacteur piston ».

$$\frac{[RuO_4]}{[RuNO^{3+}]} = \frac{1}{\left(1 + \frac{k_{ox,app} \cdot S}{n \cdot Q_L}\right)^n} \quad \text{III.13.}$$

Enfin, le taux de conversion donné dans l'équation III.14. correspond à celui du modèle « réacteur piston ».

$$\frac{[RuO_4]}{[RuNO^{3+}]} = \exp\left(-\frac{k_{ox,app} \cdot S}{Q_L}\right) \quad \text{III.14.}$$

Dans chacun des cas, la valeur de la constante d'oxydation apparente, seule inconnue des équations, est déterminée en ajustant le modèle par rapport aux points expérimentaux. Ceci est effectué par optimisation de la valeur de la constante d'oxydation $k_{ox,app}$ grâce à un solveur d'équations.

- La troisième constante déterminée par ces études est la constante apparente de transfert liquide/gaz, notée k_L .

La figure III.28 propose une description schématique du flux de transfert liquide/gaz (également appelé volatilisation ou désorption dans ce manuscrit) entre une espèce dissoute dans le liquide à la concentration C_L et à la concentration C_G dans le gaz.

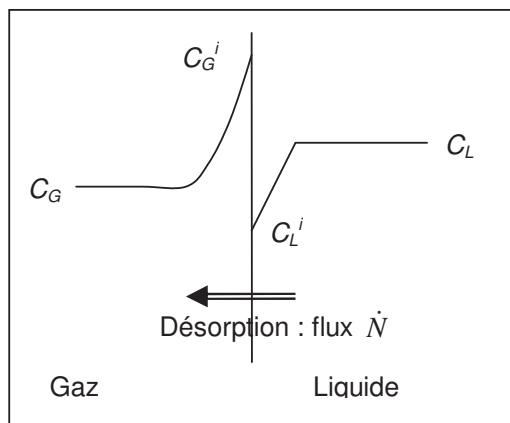


Figure III.28. Schéma du flux de transfert liquide/gaz.

Des profils de concentration s'établissent dans les couches limites côtés gaz et liquide de telle sorte qu'à l'interface, les concentrations C_G^i et C_L^i , respectivement côté gaz et côté liquide, soient considérées à l'équilibre. Le flux \dot{N} de soluté peut s'écrire :

$$\dot{N} = -k_L(C_L^i - C_L) = -k_G(C_G - C_G^i) = k_{GL}(KC_L - C_G) \quad \text{III.15.}$$

avec k_L : conductance de transfert dans la couche limite côté liquide ;

k_G : conductance de transfert dans la couche limite côté gaz ;

k_{GL} : conductance de transfert globale $1/k_{GL} = 1/k_G + K/k_L$;

K : constante d'équilibre = C_G^i/C_L^i (hypothèse de l'équilibre interfacial).

A partir de cette relation, il est possible de développer deux expressions mathématiques (présentées en annexe 4) donnant une relation du rendement de volatilisation :

- Cas de résistance dans les deux couches limites :

$$\frac{[RuO_4]_e - [RuO_4]_s}{[RuO_4]_e} = 1 - \frac{1}{K \cdot \frac{Q_G}{1 + \frac{Q_L}{1 + \frac{K \cdot Q_G}{k_L \cdot A_e}}}} \quad \text{III.16.}$$

avec A_e : surface d'échange liquide/gaz (m^2) assimilable à la surface des bulles (S_{bulles})

Q_G : débit gazeux ($m^3 \cdot s^{-1}$) ;

Q_L : débit analytique ($m^3 \cdot s^{-1}$).

- Cas simplifié de résistance prépondérante dans la couche limite côté liquide :

$$\frac{[RuO_4]_e - [RuO_4]_s}{[RuO_4]_e} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{k_L \cdot A_e}{Q_L}} \quad \text{III.17.}$$

La constante k_L étant la seule inconnue de cette équation, il est possible de déterminer sa valeur en corrélant le modèle aux points expérimentaux grâce à un solveur d'équations.

D.III. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions commerciales de RuNO³⁺ - études de l'électrolyse et de la volatilisation

D.III.1. Electrolyse directe des solutions commerciales de RuNO³⁺

D.III.1.1 Détermination de la constante cinétique globale d'électro-volatilisation

Afin de comparer aisément nos travaux d'électro-volatilisation du ruthénium avec les résultats antérieurs [1 ; 2 ; 4], un calcul de la constante globale d'électro-volatilisation est réalisé. Cette constante englobe les taux de conversion du ruthénium en RuO₄ ainsi que le rendement de volatilisation du RuO₄.

La figure III.29. représente l'évolution du rendement d'élimination global d'électro-volatilisation en fonction du temps de séjour du ruthénium dans le montage.

La comparaison de la modélisation aux points expérimentaux permet de déterminer la valeur de la constante cinétique globale d'électro-volatilisation de l'espèce commerciale RuNO³⁺ dans l'acide nitrique 3 N à 45 °C :

$$k_{\text{global}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ dans HNO}_3 \text{ 3 N à } 45 \text{ °C.}$$

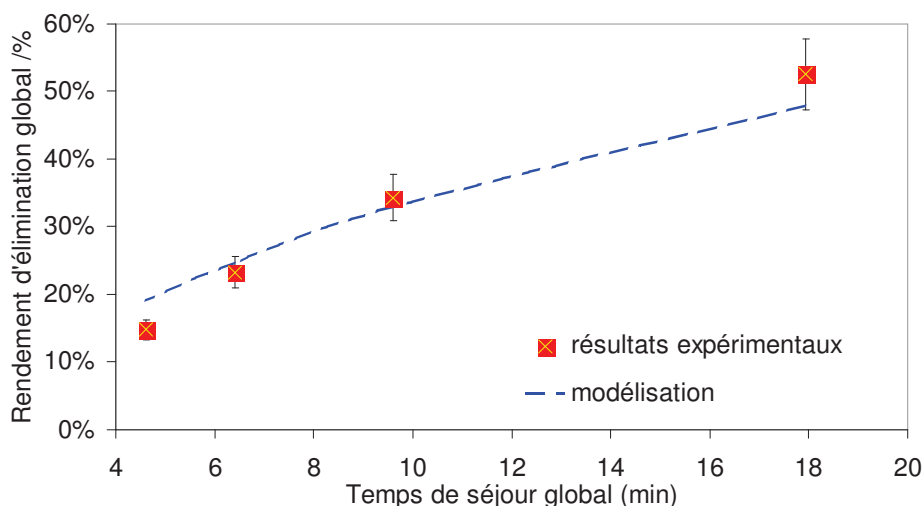


Figure III.29. Rendement global d'électro-volatilisation du ruthénium en fonction du temps de séjour. [RuNO³⁺] = 5.10⁻³ mol.L⁻¹; [HNO₃] = 3 N.

Le tableau III.4. met tout d’abord en évidence l’importance de l’acidité sur les rendements d’élimination du ruthénium et permet de comparer les résultats de cette étude à ceux obtenus par les autres auteurs [2] et [4].

Tableau III.4. Valeurs de constantes cinétiques globales d’électro-volatilisation de cette étude comparées avec celles des références [2 ;4].

| Références | HNO ₃ | T / °C | k _{global} / X 10 ³ min ⁻¹ |
|-------------|------------------|--------|---|
| [2] | 0,15 | 25 | 9,4 |
| | 0,5 | | 5,4 |
| | 1,0 | | 2,2 |
| | 4,0 | 35 | 1,0 |
| [4] | 4,0 | 35 | 4,0 |
| | 4,0 | 45 | 6,0 |
| Cette étude | 3,0 | 45 | 50,0 |
| | 6,0 | 45 | 16,0 |

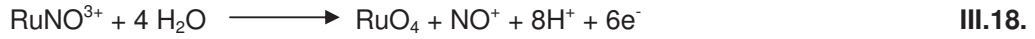
Ce tableau montre que Adnet [4] a obtenu des constantes cinétiques globales d’électro-volatilisation supérieures à celles de Carron [2] à acidité égale mais toutefois inférieures à celles obtenues pour la présente étude. Le système à fonctionnement continu semble donc intéressant : en effet, la constante cinétique globale d’électro-volatilisation y est plus élevée que pour les systèmes batch dans des conditions expérimentales comparables. De plus, sa géométrie à fonctionnement continu est plus facilement extrapolable à échelle industrielle.

Par ailleurs, ce nouveau montage d’électro-volatilisation permet d’étudier séparément le processus d’électrolyse et celui de volatilisation et d’en déduire ainsi des constantes apparentes d’oxydation et de transfert liquide/gaz.

D.III.1.2. L’électrolyse

Des essais d’électro-volatilisation sont réalisés à divers débits analytiques toutes conditions égales par ailleurs. L’objectif est de définir le rendement faradique de cette électrolyse puis la constante d’oxydation apparente de l’espèce RuNO³⁺ en milieu nitrique.

Rappelons par ailleurs que l’oxydation de l’espèce RuNO³⁺ en RuO₄ se déroule suivant un mécanisme à 6 électrons [2] :



Dans ce cas, un modèle simplifié d'électrolyseur à rendement faradique constant, c'est-à-dire ne dépendant pas de l'hydrodynamique du réacteur, est considéré. Le rendement faradique d'oxydation correspond alors au rapport du nombre d'électrons nécessaires à l'oxydation de la totalité du ruthénium dissous sur le nombre total d'électrons consommés. Le bilan matière s'écrit : [29]

$$Q_L \cdot [\text{RuO}_4]_e = \rho_{\text{farad.}} \frac{I}{n.F.} \quad \text{III.19.}$$

avec ρ_{farad} : rendement faradique d'oxydation ;

n : nombre de moles d'électrons électrolysées ;

F : nombre de Faraday (96500C).

Ce qui équivaut à :

$$\frac{[\text{RuO}_4]_e}{[\text{RuNO}^{3+}]_0} = \rho_{\text{farad.}} \frac{I}{n.F. \cdot [\text{RuNO}^{3+}]_0 \cdot Q_L} \quad \text{III.20.}$$

avec $[\text{RuNO}^{3+}]_0$: concentration initiale de la solution de RuNO^{3+} en ruthénium.

Or le quotient $\frac{I}{n.F.}$ est invariable ($2,76 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$) donc d'après la relation III.20.,

la pente de la droite $\frac{[\text{RuO}_4]_e}{[\text{RuNO}^{3+}]_0} = f\left(\frac{1}{Q_L}\right)$ conduit au rendement faradique (ρ_{farad}).

La figure III.30. représente le taux de conversion en RuO_4 en fonction du temps de séjour dans l'électrolyseur pour un cas expérimental (solution commerciale de RuNO^{3+}) et pour trois cas théoriques idéaux où les rendements faradiques sont respectivement de 100%, 12% et 8%. Pour les trois premiers points expérimentaux, obtenus à des débits compris entre $1,39 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ et $2,89 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$, la progression du rendement de conversion, en fonction du temps de séjour de la solution dans l'électrolyseur, est assimilable à une droite. Cette observation permet de déterminer un rendement faradique d'électrolyse d'environ 12% sur la plage de débits considérés. Le point expérimental obtenu au débit le plus faible ($7,41 \cdot 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$), est hors de la droite de rendement faradique 12% et est estimé à environ 8%.

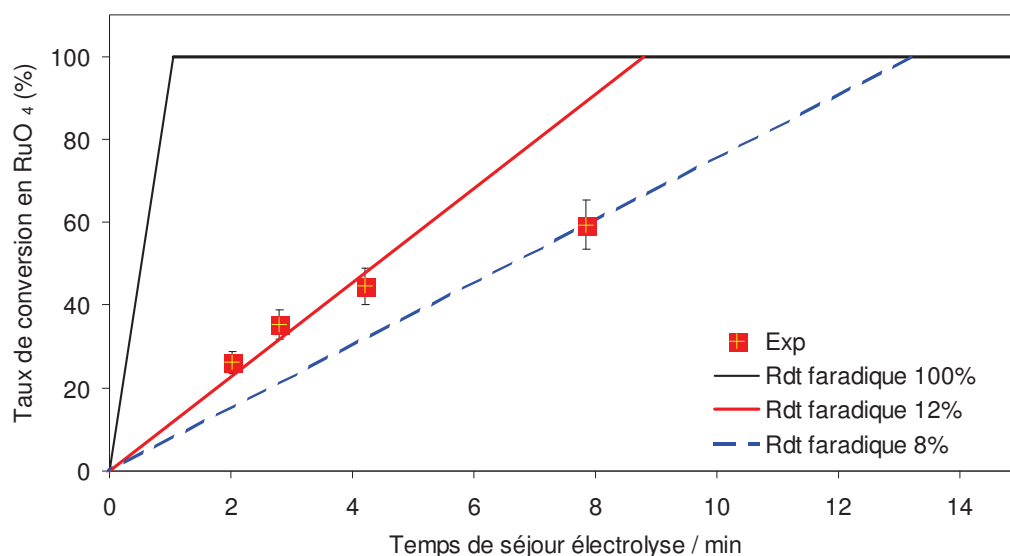


Figure III.30. Représentation du rendement de conversion en RuO_4 par rapport à l'inverse du débit analytique pour une solution commerciale de RuNO^{3+} à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans HNO_3 3 N.

L'infléchissement du rendement faradique montre que le modèle simplifié à rendement faradique constant ne semble pas suffisant pour représenter le taux de conversion en fonction de l'inverse du débit analytique. Ce modèle simple a toutefois permis d'obtenir un ordre de grandeur des rendements faradiques.

Trois autres modèles d'électrolyses ont donc été développés : le modèle « réacteur agité », le modèle « n réacteurs en cascade » et le modèle « réacteur piston » d'après les équations définies au début de cette partie d'après la référence [30]. La modélisation du taux de conversion de RuNO^{3+} en RuO_4 , pour ces trois hypothèses de fonctionnement, est décrite au début de ce paragraphe et plus en détails en annexe 4 en supposant une cinétique d'oxydation d'ordre 1.

La figure III.31. représente la valeur du taux de conversion en fonction du temps de séjour du ruthénium dans le montage pour les trois modèles précités ainsi que les points expérimentaux. L'évolution du taux de conversion expérimental est assez fidèlement représentée par le modèle « réacteur agité ». La modélisation issue des deux autres types de modèles est moins fidèle.

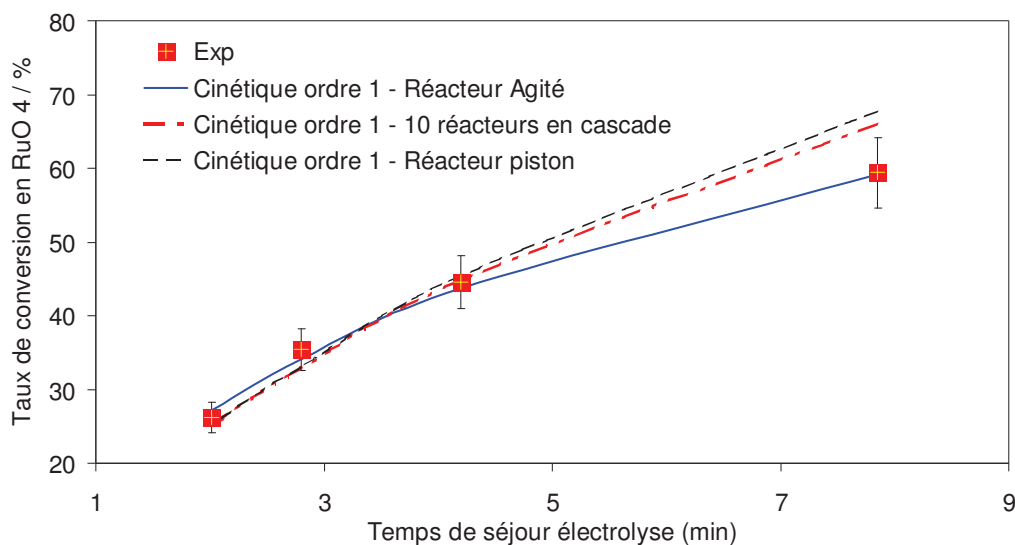


Figure III.31. Modélisation de l'électrolyse suivant un ordre 1 dans trois types de réacteurs - comparaison aux points expérimentaux. $[\text{RuNO}^{3+}] = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ N}$.

La constante d'oxydation apparente obtenue dans l'acide nitrique 3 N pour l'espèce RuNO^{3+} est :

$$k_{\text{ox, app}} = 9,65.10^{-6} \text{ m.s}^{-1} \text{ dans HNO}_3 \text{ 3 N à } 45^\circ\text{C pour } j = 18 \text{ mA.cm}^{-2}.$$

A partir du modèle « réacteur agité », il est possible de déterminer la constante d'oxydation apparente en fonction de l'acidité. Comme le montre la figure III.32., la constante d'oxydation apparente ($k_{\text{ox, app}}$) de l'espèce RuNO^{3+} diminue lorsque l'acidité augmente.

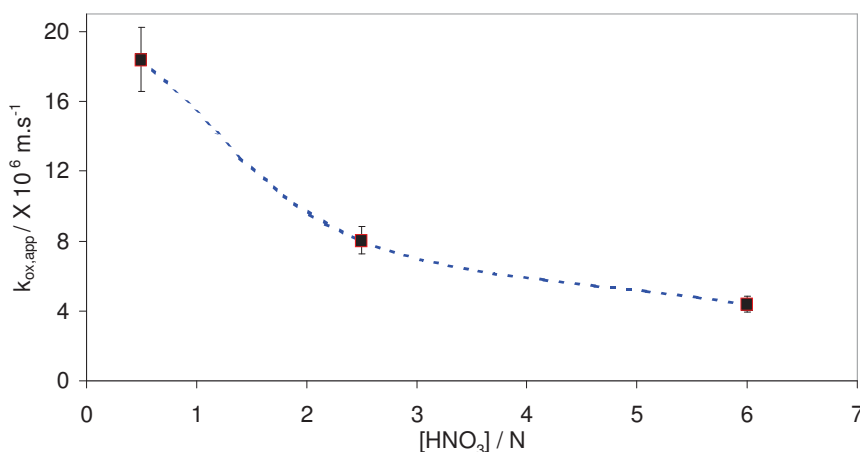


Figure III.32. Evolution de la constante apparente d'oxydation de solutions commerciales de RuNO^{3+} en fonction de la concentration de l'acide nitrique. $[\text{RuNO}^{3+}] = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les valeurs des différentes constantes apparentes d'oxydation obtenues en faisant varier la concentration d'acide nitrique permettent de calculer un ordre de réaction apparent de 0,6 par rapport à l'acide nitrique en traçant la courbe logarithmique représentée sur la figure III.33.

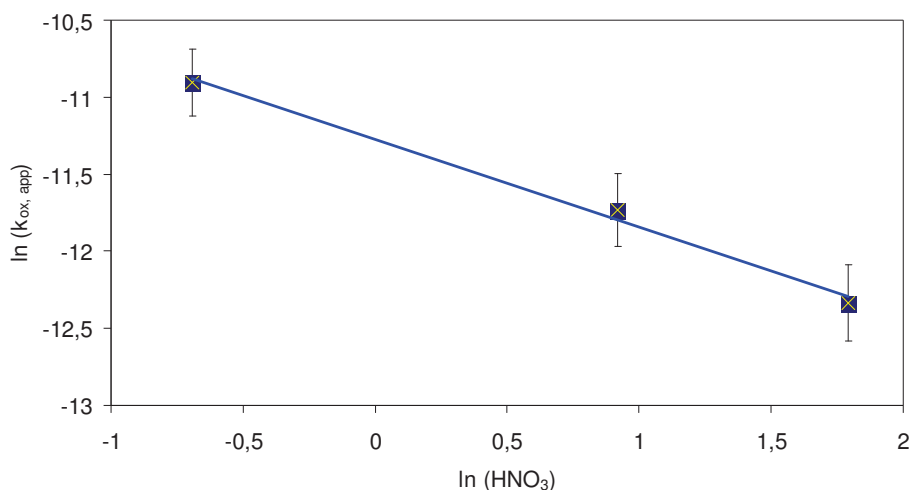


Figure III.33. Détermination de l'ordre apparent de la réaction d'électrolyse de l'espèce RuNO^{3+} par rapport à l'acide nitrique.

D.III.1.3. La volatilisation

Conjointement à la modélisation de l'électrolyse, l'étude de l'influence de l'acidité et du temps de séjour de RuO_4 dans le volatilisateur sur les rendements de volatilisation a été réalisée.

La figure III.34. représente les rendements de volatilisation de RuO_4 en fonction de son temps de séjour dans le volatilisateur d'après les expressions complexes III.16 et simplifiée III.17. L'approximation du modèle simplifié est justifiée du fait que les courbes des modèles complexe et simplifié sont quasiment superposées. Dans nos conditions expérimentale, la valeur de k_L est de :

$$k_L = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1} \text{ dans HNO}_3 \text{ 3 N à } 45^\circ\text{C}.$$

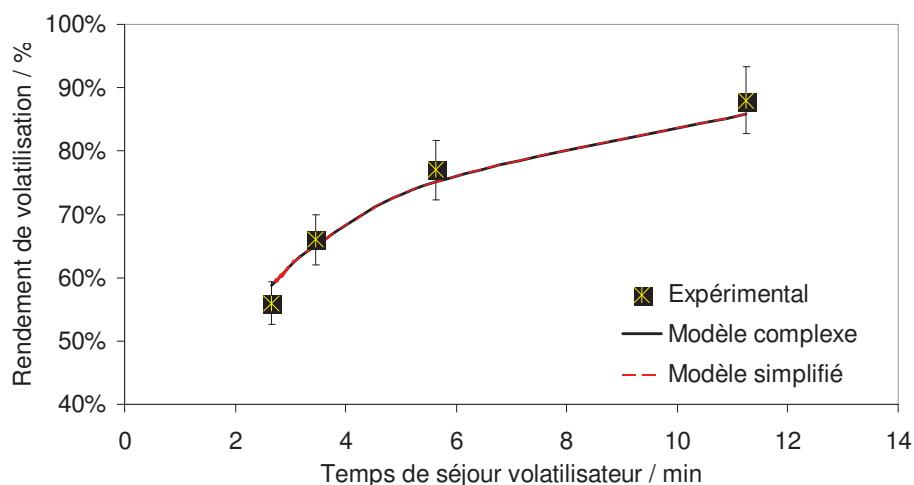


Figure III.34. Modélisation du rendement de volatilisation de RuO_4 en fonction du temps de séjour dans le volatilisateur - comparaison aux résultats expérimentaux. $[\text{RuNO}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ N}$.

Il est admis [31] que la valeur de ces constantes de transfert se situe généralement entre $5 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ pour une agitation moyenne soit entre 10 et 100 fois la valeur obtenue ici. Cela s'explique par le fait d'une part, que le volatilisateur utilisé dans ce procédé n'est pas agité ce qui limite l'efficacité du transfert liquide/gaz. D'autre part, l'injection de gaz par un fritté de verre est telle que la surface d'échange liquide/gaz est assez faible. Pour comparaison, Espinoux [3] obtenait un produit $k_L \cdot A_e / V$ de l'ordre de $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ alors que dans le cadre de cette étude, ce même produit est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. L'efficacité de la désorption a été améliorée d'un facteur cinq comparée à Espinoux.

Bien que la valeur de transfert liquide/gaz ait été améliorée par rapport à l'étude précédente, il semblerait que la géométrie du volatilisateur puisse être encore optimisée. Rappelons que Carron[4] avait également identifié l'étape de volatilisation comme étant un facteur limitant du procédé d'électro-volatilisation.

D.III.2. Electrolyse indirecte des solutions commerciales de RuNO^{3+}

Les électrolyses indirectes font appel au médiateur Ag(II) électro-généré en solution. L' Ag(II) a conduit à de bons résultats d'électro-volatilisation grâce à son potentiel redox élevé d'environ $1,98 \text{ V}_{\text{ESH}}$ dans les conditions de l'étude et grâce à son important coefficient de diffusion dans l'acide nitrique ($0,71 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Ainsi cette partie est consacrée à l'étude de

l'électro-volatilisation de solutions commerciales de $RuNO^{3+}$ en présence d'un médiateur électro-généré.

D.III.2.1 Détermination de la constante cinétique globale d'électro-volatilisation

La constante cinétique globale d'électro-volatilisation est calculée dans le cas de l'électrolyse indirecte, de façon analogue à l'électrolyse directe, à des fins comparatives.

La figure III.35. représente l'évolution du taux d'élimination global d'électro-volatilisation en fonction du temps de séjour du ruthénium dans le montage (relation III.9).

$$\frac{[RuNO^{3+}]_t}{[RuNO^{3+}]_0} = \frac{1}{1 + k_{global} \cdot \frac{V}{Q_L}} \quad \text{III.11.}$$

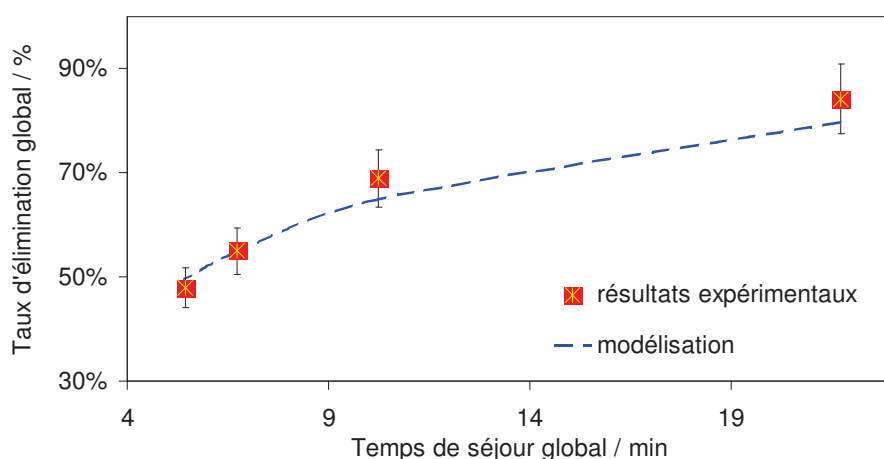


Figure III.35. Représentation de l'évolution du taux d'élimination global de ruthénium en fonction du temps de séjour du ruthénium dans l'électro-volatilisateur.

La présence du médiateur Ag(II) permet de multiplier par un facteur quatre environ la constante cinétique globale d'électro-volatilisation dans des conditions de température et d'acidité identiques :

$$k_{global,Ag} = 1,8 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ dans HNO}_3 \text{ 3 N à } 45^\circ\text{C (avec } [Ag]/[Ru] = 10)$$

L'évolution de la valeur de cette constante est conforme à celles obtenues antérieurement [2 ;4] (tableau III.5.).

Tableau III.5. Comparatif des constantes cinétiques globales d'électro-volatilisation en électrolyse indirecte.

| Références | HNO ₃ | T / °C | k _{global} / X 10 ² min ⁻¹ |
|-------------|------------------|--------|---|
| [2] | 4,0 | 35 | 3,5 |
| [4] | 4,0 | 35 | 6,0 |
| Cette étude | 3,0 | 45 | 18,0 |

En effet, les constantes cinétiques globales d'électro-volatilisation ont été multipliées par dix pour les références [2 ;4]. Les résultats ne sont certes pas obtenus à des acidités identiques mais suffisamment proches pour être comparés. Tout comme dans le cas des électrolyses directes, le montage utilisé pour la présente étude se montre visiblement plus efficace que les montages utilisés par les autres auteurs [2 ;4] en électrolyse indirecte. Cette observation conforte d'une part le choix de la géométrie d'électro-volatilisateur à fonctionnement continu et d'autre part l'utilisation du médiateur Ag(II) électro-généré dans l'objectif d'un développement industriel.

Toutefois, il reste intéressant d'étudier de plus près les performances d'électrolyse et de volatilisation de l'électro-volatilisateur en présence d'Ag(II).

D.III.2.2. Performance de l'électrolyse indirecte sur une solution commerciale de RuNO³⁺

De la même façon que pour les électrolyses directes, il est possible d'estimer le rendement faradique d'oxydation en faisant l'approximation d'une électrolyse à rendement faradique constant. La relation III.20. permet de déterminer ce rendement (figure III.36.).

Le rendement faradique, pour des temps de séjour inférieurs à trois minutes, est de l'ordre de 28% contre 12% en électrolyse directe. Cette différence peut s'expliquer par le fait qu'en électrolyse indirecte, l'oxydation se passe en solution et non plus à la surface de l'anode. Or, il a été démontré au début de ce chapitre que les complexes RuNO³⁺ s'adsorbent à la surface de l'anode ce qui influe probablement sur leur vitesse d'oxydation. De plus, la vitesse de transfert électronique du médiateur Ag(II), très rapide, contribue à une meilleure cinétique d'oxydation de l'espèce RuNO³⁺ en solution comparée à une oxydation directe à l'anode. Par ailleurs, tout comme en électrolyse directe, le rendement d'oxydation devient plus faible lorsque le temps de séjour dans l'électrolyseur augmente : ainsi pour un temps de séjour de dix minutes, le rendement faradique est de l'ordre de 10,5% contre moins de 8% en électrolyse directe.

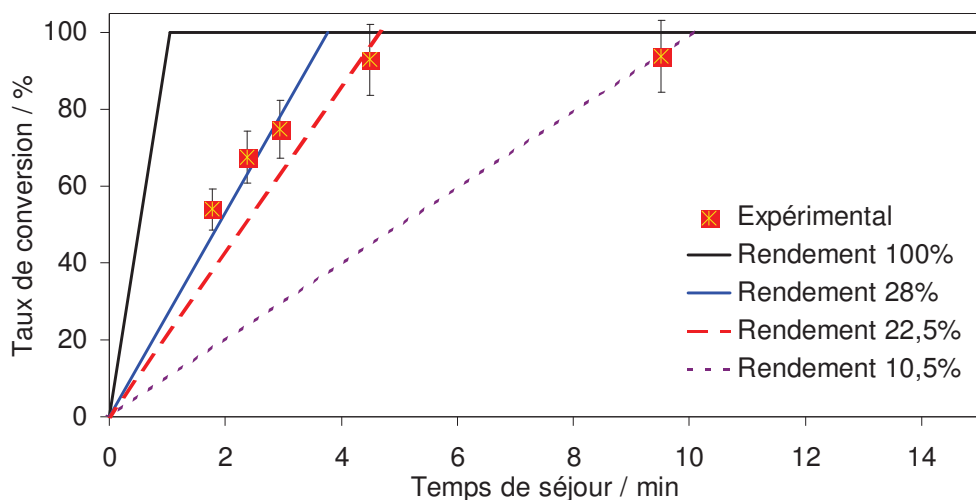


Figure III.36. Représentation du taux de conversion en RuO_4 par rapport au temps de séjour dans l'électrolyseur pour une solution commerciale de RuNO^{3+} à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans HNO_3 3 N. $[\text{AgNO}_3] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et pour des cas idéaux (100% d'élimination à différents rendements faradiques).

De la même façon qu'en électrolyse directe, une étude comparative des trois modèles mathématiques de fonctionnement d'électrolyseurs a été effectuée. La figure III.37. représente le taux de conversion du ruthénium en RuO_4 pour les modèles « réacteur agité », « en cascade » et « piston » respectivement d'après les équations III.12. ; III.13. ; III.14.

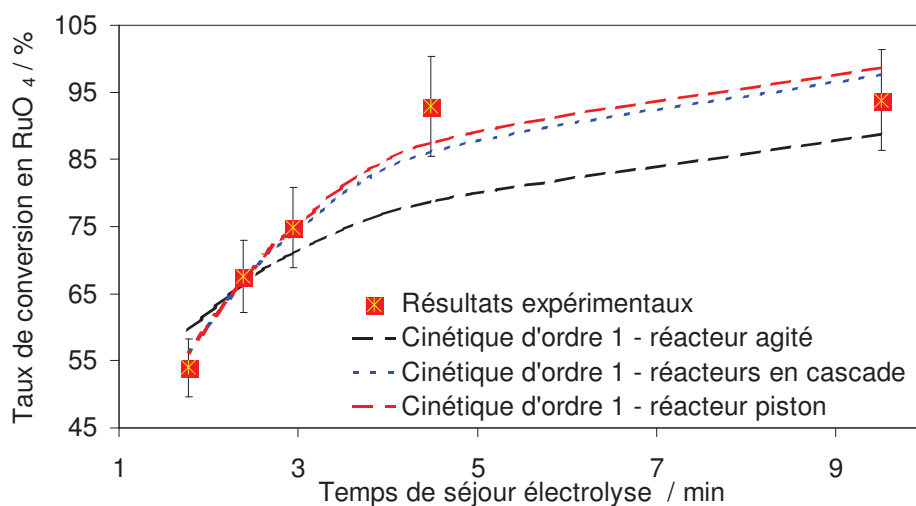


Figure III.37. Modélisation de l'électrolyse indirecte suivant un ordre 1 dans trois types de réacteurs et comparaison aux points expérimentaux.

La meilleure modélisation de l'électrolyse, pour des temps de séjour inférieurs à 5 min, est obtenue par le modèle « réacteur piston ». Par contre, au-delà d'un temps de séjour de 5 min, il est difficile de se prononcer quant à la meilleure modélisation. La constante d'oxydation apparente ($k_{ox,app}^{Ag}$), seule inconnue de l'équation du taux de conversion, a donc été déterminée en optimisant le modèle « réacteur piston » par rapport points expérimentaux grâce à un solveur d'équations :

$$k_{ox,app}^{Ag} = 3,05 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1} - \text{HNO}_3 \text{ 3 N ; } 45^\circ\text{C} - [\text{AgNO}_3] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La présence du médiateur Ag(II) permet, toutes conditions égales par ailleurs, de tripler la valeur de la constante d'oxydation apparente par rapport à l'électrolyse directe.

D.III.2.3. Etude de la volatilisation

La figure III.38. représente les rendements de volatilisation de RuO_4 en fonction du temps de séjour dans le volatilisateur d'après les expressions III.16 et III.17. Tout comme pour les électrolyses directes, l'approximation du modèle simplifié est justifiée. La constante de transfert liquide/gaz obtenue dans ces conditions est :

$$k_L^{Ag} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1} - \text{HNO}_3 \text{ 3 N à } 45^\circ\text{C} - [\text{AgNO}_3] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

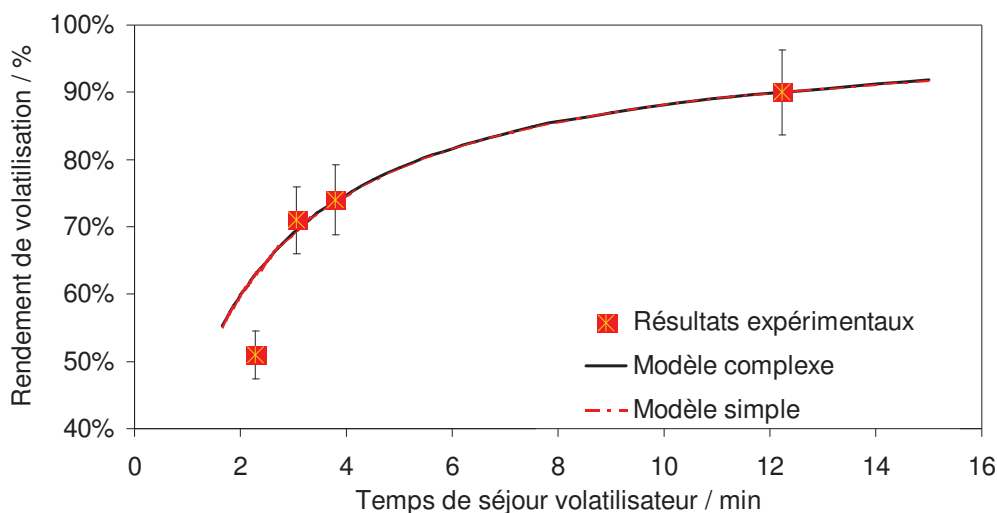


Figure III.38. Modélisation du rendement de volatilisation de RuO_4 en fonction du temps de séjour dans le volatilisateur. Comparaison aux résultats expérimentaux.

D.III.3. Bilan des essais d'électro-volatilisation des solutions commerciales de RuNO³⁺

Suite à ces études d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions commerciales de RuNO³⁺, il ressort que le nouveau montage à fonctionnement continu paraît plus performant que les montages batch précédemment utilisés.

Tableau III.6. Récapitulatif des valeurs des constantes de transfert liquide/gaz, d'oxydation apparentes et globales d'électro-volatilisation en présence et en l'absence d'Ag(II).

| Solutions | $k_L / \text{m.s}^{-1}$ | $k_L.A_e/V / \text{s}^{-1}$ | $k_{\text{ox,app}} / \text{m.s}^{-1}$ | $k_{\text{global}} / \text{min}^{-1}$ |
|---|-------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| RuNO ³⁺ - HNO ₃ 3N | $3,6 \cdot 10^{-6}$ | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | $9,6 \cdot 10^{-6}$ | $5,0 \cdot 10^{-2}$ |
| RuNO ³⁺ - HNO ₃ 3N + Ag(II) | $5,0 \cdot 10^{-6}$ | $7,0 \cdot 10^{-3}$ | $3,0 \cdot 10^{-5}$ | $1,8 \cdot 10^{-1}$ |

Comme le montre le tableau III.6., les valeurs des constantes apparentes d'oxydation sont supérieures en présence du médiateur électro-généré Ag(II) et dans une moindre mesure les constantes de transfert liquide/gaz. La présence de ce médiateur contribue également à l'amélioration du rendement faradique.

Ainsi, cette première série d'expériences a permis de valider le choix du montage d'électro-volatilisation à fonctionnement continu qui est d'une part plus efficace que la géométrie batch et d'autre part plus proche des contraintes industrielles.

Dès lors, une série d'essais d'électro-volatilisation du ruthénium est réalisée sur les solutions « simples » de dissolution de RuO₂.xH₂O dans l'acide nitrique afin d'étudier l'influence des formes chimiques du ruthénium dissous sur le procédé d'électro-volatilisation.

D.IV Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolutions de RuO₂.xH₂O - études de l'électrolyse et de la volatilisation

Les solutions de dissolution de RuO₂.xH₂O dans l'acide nitrique ont une composition *a priori* plus proche des solutions de dissolution de combustible. En effet, la forme chimique de l'espèce RuNO³⁺ n'est pas imposée par dissolution de poudres commerciales de RuNO³⁺-nitrates contrairement aux précédentes études [1,2,4] mais elle est générée *in-situ* et co-existe avec une forme Ru(IV). Ainsi, une première approche de l'influence de la nature des formes chimiques du ruthénium sur le procédé d'électro-volatilisation est réalisée.

D.IV.1. Electrolyses directe et indirecte des nouvelles solutions modèles
simples de dissolution de $RuO_{2,x}H_2O$

D.IV.1.1. Calcul des constantes cinétiques globales d'électro-volatilisation

La constante globale d'électro-volatilisation est déterminée, d'après la relation III.11., à deux acidités différentes : 2,5 N et 6 N (Tableau III.7.).

$$\frac{[RuNO^{3+}]_d}{[RuNO^{3+}]_0} = \frac{1}{1 + k_{global} \cdot \frac{V}{Q_L}} \quad \text{III.11.}$$

Tableau III.7. Valeurs des constantes globales d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions modèles simples de dissolution dans HNO_3 2,5 N et 6 N à 45 °C.

| | k global / min ⁻¹ | |
|-----------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | [HNO ₃] = 2,5 N | [HNO ₃] = 6 N |
| Dissolution | 0,06 | 0,01 |
| Dissolution + Ag(II) | 0,18 | 0,08 |

Comme dans le cas des solutions commerciales de $RuNO^{3+}$, la constante globale d'électro-volatilisation des solutions synthétiques simples dépend fortement de l'acidité. Cependant, en électrolyse directe, cette constante globale est plus élevée pour la solution de dissolution que pour la solution commerciale de $RuNO^{3+}$ dans HNO_3 2,5 N et devient inférieure à cette dernière dans HNO_3 6 N (figure III.39.). Cette différence s'explique par la différence de composition des solutions de dissolution selon l'acidité : en effet, la solution de dissolution d'acidité 2,5 N contient près de 45% de Ru(IV) et 55% de $RuNO^{3+}$ alors que celle d'acidité 6 N ne contient que 10% de Ru(IV) et près de 90% de $RuNO^{3+}$. D'après la référence [2], la valeur de la constante cinétique globale de Ru(IV) est environ deux fois plus élevée que celle de $RuNO^{3+}$ dans les mêmes conditions. De ce fait, la constante globale d'électro-volatilisation des solutions de dissolution contenant une proportion élevée de Ru(IV) est supérieure.

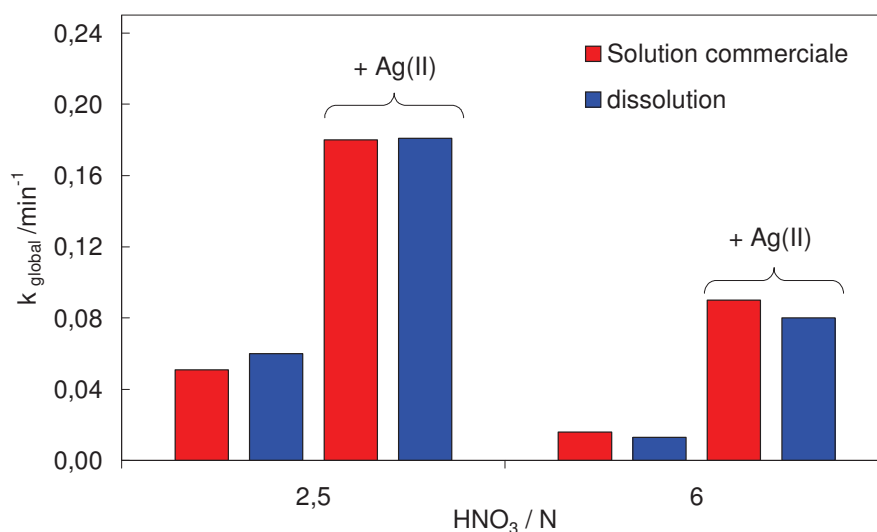


Figure III.39. Comparatif des constantes globales d'électro-volatilisation des solutions de dissolution et de celles des solutions commerciales de RuNO^{3+} avec et sans médiateur Ag(II) .

Il est également intéressant de remarquer que, pour la solution de dissolution, la constante globale est légèrement plus faible dans la solution d'acidité 6 N alors qu'elle contient quand même 10% de Ru(IV) . Cela peut en partie s'expliquer du fait de la différence de la nature des ligands de l'espèce RuNO^{3+} qui sont des nitrates dans la solution commerciale et des nitrites dans la solution de dissolution. En effet, les ligands nitrites stabilisent mieux la liaison π entre Ru et NO que les ligands nitrates.

La présence du médiateur Ag(II) accroît considérablement les constantes globales d'électro-volatilisation dans les solutions de dissolution de la même façon que dans les solutions commerciales de RuNO^{3+} . La constante globale de la solution de dissolution d'acidité 2,5 N est légèrement supérieure à celle de la solution commerciale comme dans le cas des électrolyses directes. Cette différence provient également de la nature des espèces dissoutes du ruthénium. Dans HNO_3 6 N, cette tendance est inversée. En effet, même en présence d' Ag(II) , la constante globale d'électro-volatilisation est légèrement plus faible pour la solution de dissolution. Cela provient en partie des ligands nitrés du RuNO^{3+} qui stabilisent la liaison Ru-NO. Cependant, d'après les résultats électro-analytiques de ce chapitre, la nature des ligands portés par RuNO^{3+} n'a pas une influence notable sur son comportement électrochimique. Une autre hypothèse envisageable est qu'un autre élément de la solution, généré lors de la dissolution, joue un rôle néfaste sur le procédé. Il pourrait s'agir de l'acide nitreux résiduel, généré par thermolyse de l'acide nitrique lors de la synthèse des solutions.

D.IV.1.2. Etude de l'électrolyse des solutions simples de dissolution

De la même façon que pour les solutions commerciales de RuNO^{3+} , l'électrolyse et la volatilisation sont étudiées séparément afin de déterminer les effets de la nature des formes chimiques du ruthénium sur l'une et l'autre de ces parties de l'électro-volatilisation. L'étude théorique est basée sur le modèle du réacteur agité comme cela a été convenu à la suite des études d'électrolyses directes des solutions commerciales de RuNO^{3+} .

Les solutions de synthèse contiennent un mélange d'espèces RuNO^{3+} et Ru(IV) dont les constantes apparentes d'oxydation sont connues d'après les précédentes mesures. De plus, la fraction molaire de chacune des deux espèces est connue. Ainsi, une modélisation de l'électrolyse est réalisée d'après l'équation III.21. qui prend en compte les oxydations conjointes de RuNO^{3+} et Ru(IV) d'après le modèle « réacteur agité ». Ces calculs étant confrontés aux résultats expérimentaux dans le tableau III.8.

$$\frac{[\text{RuO}_4]_e}{[\text{RuNO}^{3+}]_0} = \chi_{\text{Ru(IV)}} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{k_{\text{Ru(IV)}} \cdot S}{Q_l}} \right) + \chi_{\text{RuNO}^{3+}} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{k_{\text{ox,app}} \cdot S}{Q_l}} \right) \quad \text{III.21.}$$

Avec $\chi_{\text{Ru(IV)}}$: fraction molaire de l'espèce Ru(IV) ;

$\chi_{\text{RuNO}^{3+}}$: fraction molaire de l'espèce RuNO^{3+} ;

$k_{\text{Ru(IV)}}$: constante d'oxydation apparente de l'espèce Ru(IV) .

Les taux de conversion calculés correspondent à moins de 5% près aux valeurs expérimentales et confirment ainsi que les proportions relatives des espèces $\text{RuNO}^{3+}/\text{Ru(IV)}$ en solution sont correctement estimées par les techniques analytiques utilisées (UV-visible et ICP-AES). Par ailleurs, cette étude montre clairement que les solutions de dissolution s'électrolysent aussi bien qu'un mélange de solutions commerciales de RuNO^{3+} et Ru(IV) .

Tableau III.8. Comparatif des taux de conversion calculés et expérimentaux en fonction de l'acidité. Electrolyses directes.

| HNO_3 | Taux de conversion calculés (%) | Taux de conversion expérimentaux (%) |
|----------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| 2,5 N | 72 | 77 |
| 6 N | 25 | 24 |

La figure III.40 permet de visualiser les constantes d'oxydation apparentes des solutions de dissolution et de les comparer avec les solutions commerciales de RuNO^{3+} . Quel que soit le type de solution, il ressort que la valeur de la constante d'oxydation apparente est plus élevée lorsque :

- l'acidité est faible ;
- en présence du médiateur Ag(II) .

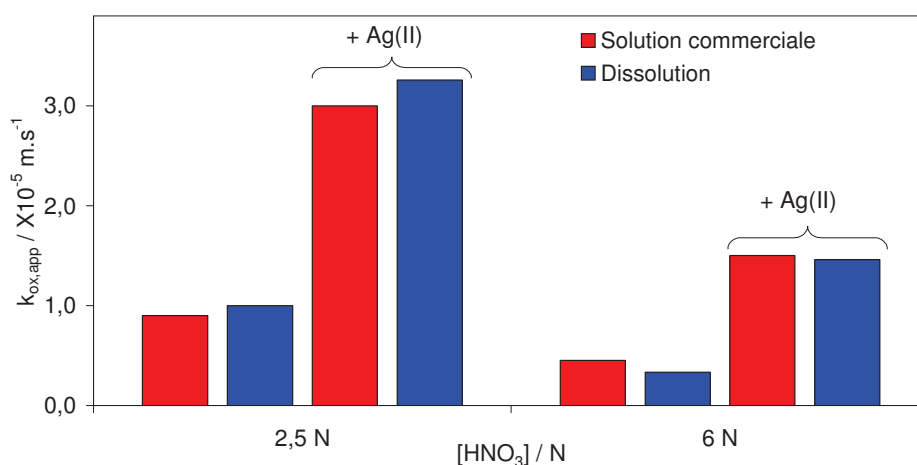


Figure III.40. Comparatifs des constantes d'oxydation apparentes des solutions commerciales de RuNO^{3+} et des solutions de dissolution de $\text{RuO}_{2,x}\text{H}_2\text{O}$ dans HNO_3 2,5 N et 6 N – Electrolyses directes et indirectes.

Du point de vue de l'électrolyse, le mélange des deux formes chimiques du ruthénium, à savoir le RuNO^{3+} -nitré et le Ru(IV) , n'altère donc pas significativement les constantes apparentes d'oxydation et de ce fait les taux de conversion en RuO_4 .

D.IV.2.3. Etude de la volatilisation

Les valeurs des constantes de transfert liquide/gaz sont déterminées à partir de l'équation III.21.

$$\frac{[\text{RuO}_4]_e - [\text{RuO}_4]_s}{[\text{RuO}_4]_e} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{k_l \cdot A_e}{Q_L}} \quad \text{III.7.}$$

Le tableau III.9. regroupe les valeurs des constantes des transfert liquide/gaz dans les solutions de dissolution et sont comparées aux solutions commerciales de RuNO^{3+} . Les

constantes de transfert liquide/gaz dépendent moins de l'acidité que les constantes d'oxydation apparentes. Toutefois, la valeur s'infléchit légèrement lorsque l'acidité augmente (figure III.41.). Ceci provient de la stabilisation de la forme RuO_4 sous forme H_2RuO_5 dans les acides concentrés.

Tableau III.9. Constantes de transfert liquide/gaz (k_L) dans les solutions commerciales et de dissolution dans HNO_3 2,5 N et 6 N – Electrolyses directes et indirectes.

| | Constante k_L de transfert liquide/gaz / $\text{X}10^6 \text{ m.s}^{-1}$ | |
|---|--|--------------------|
| | HNO_3 2,5 N | HNO_3 6 N |
| RuNO^{3+} | 2,56 | 2,10 |
| Dissolution | 2,58 | 2,12 |
| RuNO^{3+} / Ag(II) | 3,01 | 2,76 |
| Dissolution / Ag(II) | 2,82 | 2,58 |

En électrolyse directe, les constantes de transfert liquide/gaz sont quasi identiques dans les solutions commerciales et dans les solutions de dissolution. Il semble donc qu'aucune espèce réductrice pour le RuO_4 ne se trouve en solution de dissolution.

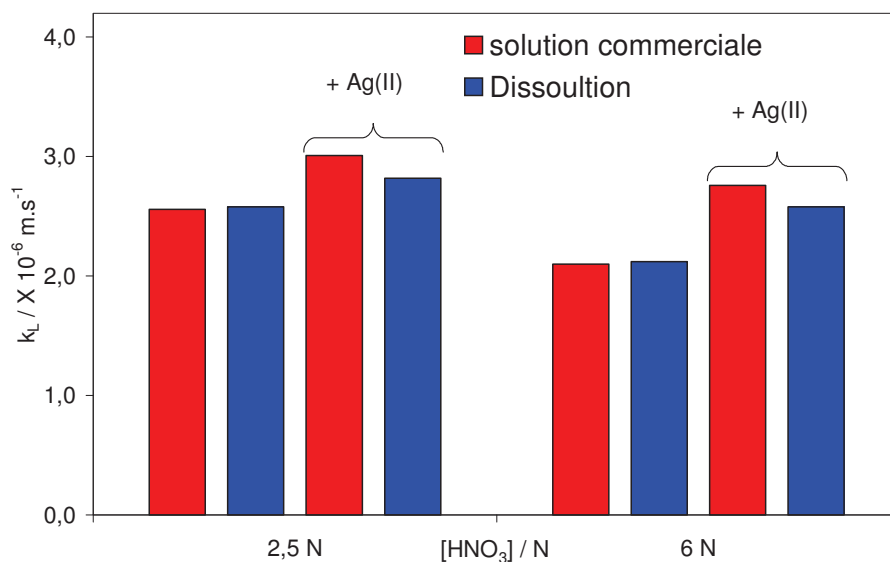


Figure III.41. Comparatif des constantes de transfert liquide/gaz (k_L) dans les solutions commerciales et de dissolution dans HNO_3 2,5 N et 6N– Electrolyses directes et indirectes.

En électrolyse indirecte, les constantes de transfert liquide/gaz ont des valeurs comparables mais légèrement inférieures dans les solutions de dissolution. Cela peut provenir des incertitudes liées aux mesures des concentrations de RuO_4 en entrée et sortie de volatilisateur. En effet, pour doser RuO_4 par spectrométrie UV-Visible, il est nécessaire de réduire Ag(II) , très absorbant, par addition d'une microgoutte d'eau oxygénée. La réaction de réduction d' Ag(II) par l'eau oxygénée est beaucoup plus rapide que celle de la réduction de RuO_4 par le même réducteur. Lors des dosages spectro-photométriques, cette seconde réduction est négligée, toutefois il est possible qu'elle conduise à une très légère sous estimation de la concentration en RuO_4 .

Ainsi, il est possible de conclure que les constantes de transfert liquide/gaz sont quasi identiques dans les deux types de solutions étudiées, ce qui confirme que la forme chimique du ruthénium dans la solution de départ n'a pas d'influence notable sur le rendement de volatilisation.

E. BILAN DES ETUDES ELECTRO-ANALYTIQUES ET D'ELECTRO-VOLATILISATION – DISCUSSION

Une différence a été mise en évidence, par les études de spéciation de la partie B de ce chapitre, entre la structure chimique des complexes du ruthénium dans les solutions commerciales de RuNO^{3+} nitratées et celles des solutions modèles simples de dissolution. Le comportement global en électro-volatilisation directe de ces deux types de solutions a été étudié. La constante globale d'électro-volatilisation, qui traduit ce comportement, a montré que les performances du procédé étaient légèrement inférieures pour les solutions de synthèse comparées à celles obtenues pour les solutions commerciales. Cette légère baisse s'explique principalement par l'oxydation moins aisée des espèces RuNO^{3+} -nitrées, contenues dans les solutions de dissolution, que celles des espèces RuNO^{3+} -nitratées des solutions commerciales. Par ailleurs, les performances de volatilisation, traduites par la constante de transfert liquide/gaz k_L , ne sont pas affectées par cette différence. Toutefois, de grandes similitudes restent sur le comportement des deux types de solutions en électro-volatilisation et leurs variations attendues selon l'acidité ou la présence du médiateur Ag(II) . Aussi, il est possible de conclure que les faibles rendements observés sur les solutions de dissolution de combustible irradié ne sont *a priori* pas dus à la forme chimique du ruthénium. Cette affirmation est étayée par les études spectro-électrochimiques de composés RuNO^{3+} -non nitratés qui ont également permis de démontrer la similitude comportementale entre ces espèces et les RuNO^{3+} -nitratés.

Une hypothèse alternative est alors envisageable : une espèce contenue dans la solution de dissolution de combustible pourrait se montrer électrophage vis-à-vis du procédé d'électro-volatilisation et ainsi limiter les rendements d'élimination du ruthénium des solutions de dissolution de combustible. Dans ce chapitre, il a notamment été postulé que l'acide nitreux pouvait éventuellement se montrer réducteur vis-à-vis de RuO_4 . Le chapitre IV présente donc la synthèse de nouvelles solutions de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dites « complexes ». Une étude de l'électro-volatilisation de ces nouvelles solutions modèles contenant des espèces thermodynamiquement électrophages y est détaillée. Outre les informations majeures sur le rôle électrophage de certaines espèces, ce chapitre permet de proposer un mécanisme complet de dissolution de l'espèce $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique.

- [1] SATO T., *Radiochimica Acta*, **47**, 219-228, (1989)
- [2] SATO T., MOTOKI R., *Radiochimica Acta*, **48**, 101-113, (1989)
- [3] ESPINOUX D., rapport CEA-interne, (1996)
- [4] CARRON V., Thèse de doctorat, Université de Grenoble I, (2000)
- [5] MAYA L., *J. of Inorg. and Nucl. Chem.*, **41**, 67-71, (1979)
- [6] ADNET J.M., Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (1991)
- [7] POURBAIX M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, (1963)
- [8] LE NAOUR C., Thèse de doctorat, Université de Paris XI, (1994)
- [9] BURKE L.D., BUCKLEY D.T., *Russian Journal of Electrochemistry*, **31**(9), 957-967, (1995)
- [10] SCHENGLI C., BINGLINAG W., HONG Z., *J. of Natural Sciences*, **3**(1), 102-107, (1998)
- [11] ATAKA K., YOTSUYANAGI T., OSAWA M., *J. of Physical Chemistry*, **100**, 10664-10672, (1996)
- [12] FOERSTERLING H.U., *ZFI Mitteilungen*, **82**, 5-85, (1983);
- [13] HERMAN L., VAN NYEN H., D'OLIESLAGER W., Meeting of International Society of Electrochemistry. 37. Meeting. V. 3. Extended abstracts, 452-454, (1986);
- [14] WALLACE R.M. & PROST R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3779-3785, (1969)
- [15] JOHNSON B.G., McCLEVERTY J.A., *Prog. Inorg. Chem.*, **7**, 277, (1966)
- [16] DUBOIS J.C., LECOMTE J., LESSART P., RETALI G., Rapport CEA interne
- [17] BLANC P., BOURGES J, Rapport CEA interne
- [18] CHABOT J., DE LA PERRIERE G., LECOMTE J., Rapport CEA interne
- [19] IGARASHI H., KATO K., TAKAHASHI, *Radiochimica Acta*, **60**, 143-148, (1993)
- [20] CAINS P.W., YEWER K.C., WARING S., *Radiochimica Acta*, **59**, 99-104, (1992)
- [21] WILSON A.S., *Journal of Chemistry and Engineering Data*, **5**(4), 521-524, (1960)
- [22] SASAHIRA A., KAWAMURA F., *J. of Nucl. Sci. and Technol.*, **25**(5), 472-478, (1988)
- [23] SASAHIRA A., HOSHIKAWA T., KAMOSHIDA M., KAWAMURA F., *J. of Nucl. Sci. and Technol.*, **31**(11), 1222-1229, (1994)
- [24] SASAHIRA A., HOSHIKAWA T., KAMOSHIDA M., KAWAMURA F., *J. of Nucl. Sci. and Technol.*, **33**(10), 753-757, (1996)
- [25] LYON C.E., SCARGILL D., *AERE-R 4537*, (1964)
- [26] NIKITINA G.P., SHUMKOV V.G., IVANOV Y.E., EGOROVA V.P., *Kineteka i Kataliz*, **15**(4), 873-878, (1974)
- [27] MUSIKAS C. Rapport CEA interne
- [28] MOTOJIMA K., *J. of Nucl. Sci. and Technol.*, **27**(3), 262-266, (1990)

[29] BARD A.J., FAULKNER L.R., *Electrochimie, Principes, méthodes et applications*, ed. MASSON, 450-458, (1983)

[30] COEURET F., STORCK A., *Eléments de génie électrochimique*, Tec&Doc, Lavoisier, (1984)

[31] CHARPENTIER J.C., *Am. Chem. Soc., Gas-liquid reactors.* , Symposium Series (72), 223-261, (1978)

CHAPITRE IV

SYNTHESES DE SOLUTIONS COMPLEXES DE RUTHENIUM MODELISANT LA DISSOLUTION DU COMBUSTIBLE IRRADIE– INFLUENCE DES COMPOSES ELECTRO- ACTIFS SUR L'ELECTRO-VOLATILISATION DU RUTHENIUM

| | |
|---|------------|
| A. Introduction | 181 |
| B. Synthèse de solutions modèles complexes : étude de la dissolution de diverses espèces du ruthénium en milieu nitrique en présence d'acide nitreux | 182 |
| B.I. Introduction | 182 |
| B.II. Dissolution de Ru(0) et d'une forme polymétallique du ruthénium en présence d'acide nitreux | 183 |
| B.II.1. Dissolution de l'espèce Ru(0) | 183 |
| B.II.2. Dissolution de l'alliage polymétallique Ru-Pd-Mo | 184 |
| B.III. Dissolution de l'espèce RuO ₂ .xH ₂ O dans l'acide nitrique en présence d'acide nitreux | |
| B.III.1. Etude cinétique | 186 |
| B.III.2. Etude de spéciation | 188 |
| B.III.2.1. Suivi par spectrométrie UV-visible et ICP-AES | 192 |
| B.III.2.2. Suivi par voltammétrie | 193 |
| B.III.2.3. Suivi par spectroélectrochimie (SPAIRS) – Adsorption des complexes RuNO ³⁺ | 195 |
| B.III.2.4. Suivi par spectroélectrochimie (SUVÉR) – Effet réducteur de l'acide nitreux | 198 |
| B.IV. Génération d'acide nitreux dans une solution de RuNO(NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂ en milieu nitrique | 199 |

| | |
|---|------------|
| B.V. Bilan, discussion : influence de l'acide nitreux sur les vitesses de dissolution, sur la forme chimique et le comportement électrochimique du ruthénium | 200 |
| C. Etude de l'électro-volatilisation des solutions modèles complexes issues de la dissolution des espèces $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et RuNO^{3+} en présence d'acide nitreux | 202 |
| C.I. Introduction | 202 |
| C.II. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en présence d'acide nitreux – Etudes des constantes apparentes d'oxydation et de volatilisation | 203 |
| C.II.1. Détermination de la constante globale d'électro-volatilisation | 203 |
| C.II.2. Détermination de la constante apparente d'oxydation | 203 |
| C.II.3. Détermination de la constante apparente de volatilisation | 204 |
| C.II.4. Bilan, discussion | 205 |
| C.III. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions commerciales de RuNO^{3+} en présence d'acide nitreux – Détermination des constantes apparentes d'oxydation et de volatilisation | 206 |
| C.III.1. Détermination de la constante globale d'électro-volatilisation | 206 |
| C.III.2. Etude du taux de conversion en RuO_4 en sortie d'électrolyseur en fonction de la concentration d'acide nitreux | 207 |
| C.III.3. Détermination de la constante apparente de volatilisation | 209 |
| C.III.4. Conclusion – Effet de l'acide nitreux sur le procédé | 209 |
| C.IV. Etude de l'influence de certains éléments présents dans les solutions de dissolution de combustible irradié sur le procédé d'électro-volatilisation | 210 |
| C.IV.1. Modélisation de la compétition faradique | 211 |
| C.IV.2. Détermination du rendement faradique d'électrolyse | 213 |
| C.V. Bilan de l'étude des solutions complexes de ruthénium | 215 |
| D. Conclusion de l'étude des solutions modèles complexes de ruthénium – Discussion | 215 |

CHAPITRE IV

SYNTHESES DE SOLUTIONS COMPLEXES DE RUTHENIUM MODELISANT LA DISSOLUTION DU COMBUSTIBLE IRRADIE- INFLUENCE DES COMPOSES ELECTRO-ACTIFS SUR L'ELECTRO-VOLATILISATION DU RUTHENIUM

Objectifs :

Suite aux conclusions du Chapitre III, il a semblé intéressant d'étudier des solutions de ruthénium complexes contenant des éléments électro-actifs pouvant se montrer potentiellement électrophages lors de l'électro-volatilisation. La première partie du chapitre IV est consacrée à la synthèse d'une solution modèle comparable à celle réalisée pour les solutions « simples » mais avec adjonction d'acide nitreux dès la dissolution : une étude cinétique est présentée ainsi qu'une étude de spéciation. A l'issue de cette étude le mécanisme de dissolution a été conforté en précisant le rôle de l'acide nitreux. La seconde partie de l'étude présente les résultats obtenus en électro-volatilisation sur les nouvelles solutions de dissolution ainsi que sur des solutions synthétiques de RuNO^{3+} contenant des cations présents dans les solutions de dissolution de combustible irradié. Ce chapitre conduit à des explications quant aux mauvais rendements faradiques et d'élimination du ruthénium des solutions de dissolution de combustible irradié lors des essais d'électro-volatilisation.

A. INTRODUCTION

Les résultats d'électro-volatilisation obtenus sur les solutions « simples » n'ont pas permis de déterminer la cause de l'importante baisse de rendement faradique et d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolution de combustible irradié bien que les solutions modèles de l'étude aient été synthétisées à partir de dissolutions contenant un mélange de Ru(IV) et de RuNO^{3+} nitrés. De même, les études spectro-électrochimiques et électrochimiques des solutions de RuNO^{3+} dans les acides nitrique et perchlorique ont conduit au constat que les espèces RuNO^{3+} nitrées ou non, possèdent un comportement électrochimique très voisin. Les différentes formes chimiques du ruthénium ne semblent

donc pas influencer fondamentalement sur le comportement de cet élément en électro-oxydation. Partant de ce constat et de la description donnée pour une composition moyenne de solution de dissolution de combustible irradié, il est apparu intéressant d'étudier deux paramètres supplémentaires :

- d'une part, les solutions de dissolution de combustible irradié de l'acide nitreux jusqu'à $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ [1]. En effet, l'acide nitreux provient de la dissolution du dioxyde d'uranium ainsi que de la radiolyse et de la thermolyse de l'acide nitrique [2]. Comme présenté au Chapitre III, la présence résiduelle de cet acide dans les solutions de dissolution peut modifier sensiblement les résultats d'électro-volatilisation comparés à ceux des solutions commerciales de RuNO^{3+} . Une étude plus exhaustive de l'influence de l'acide nitreux sur les dissolutions et sur le procédé d'électro-volatilisation a donc été entreprise ;
- d'autre part, les solutions de dissolution de combustible contiennent des espèces cationiques potentiellement électrophages pour le procédé d'électro-volatilisation. Ainsi une étude théorique et expérimentale d'électro-volatilisation des solutions de RuNO^{3+} en présence de certains de ces éléments est exposée.

La première partie du chapitre concerne l'étude de l'influence de l'acide nitreux sur la dissolution de diverses espèces de ruthénium dans l'acide nitrique. Les études cinétiques et de spéciation permettent de préciser la forme chimique potentielle du ruthénium dans les solutions de dissolution du combustible.

La seconde partie traite des essais d'électro-volatilisation des nouvelles solutions modèles issues de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et RuNO^{3+} en présence d'acide nitreux et d'espèces potentiellement électrophages.

B. SYNTHÈSES DE SOLUTIONS MODÈLES COMPLEXES: ÉTUDE DE LA DISSOLUTION DE DIVERSES ESPÈCES DU RUTHENIUM EN MILIEU NITRIQUE EN PRÉSENCE D'ACIDE NITREUX

B.I. Introduction

De la même façon qu'au Chapitre III, une étude cinétique puis de spéciation a été réalisée lors de dissolution de diverses espèces de ruthénium ($\text{Ru}(0)$, polymétalliques Ru -

Mo-Pd, $\text{RuO}_{2,x}\text{H}_2\text{O}$ et RuNO^{3+}) dans l'acide nitrique en présence d'acide nitreux dont la concentration est contrôlée. Pour ce faire, ces dissolutions sont effectuées dans le montage présenté au Chapitre II qui utilise un générateur de NO_x en parallèle du dissolvant.

B.II. Dissolution de Ru(0) et d'une forme polymétallique du ruthénium en présence d'acide nitreux

B.II.1. Dissolution de l'espèce Ru(0)

La forme Ru(0) est testée du fait de sa représentativité par rapport à la forme supposée du ruthénium dans le combustible irradié. La dissolution de la forme Ru(0) est testée en présence d'acide nitreux afin d'observer les effets de cet acide sur les vitesses de dissolution. La surface spécifique de la poudre de Ru(0) est $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

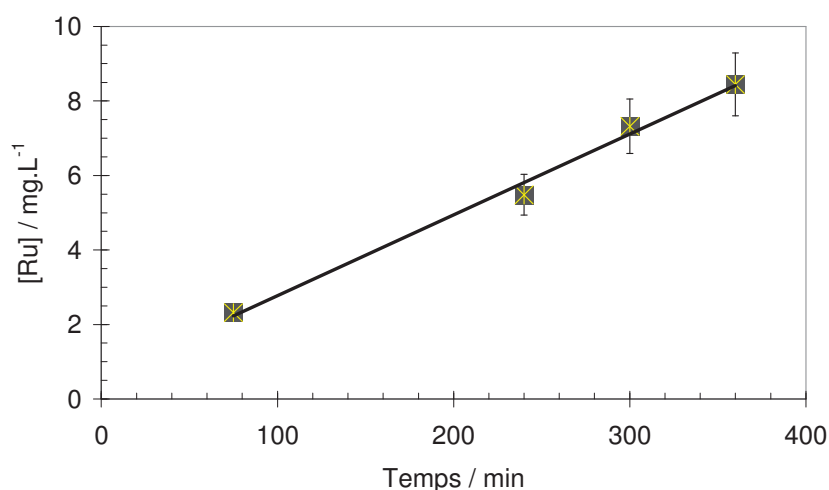


Figure IV.1. Suivi de l'évolution de la concentration en ruthénium en fonction du temps au cours des dissolutions de Ru(0). $[\text{HNO}_3] = 6 \text{ N}$; $[\text{HNO}_2] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. $T = 117^\circ\text{C}$ (ébullition).

Contrairement aux dissolutions de Ru(0) dans l'acide nitrique 10 N sans acide nitreux ajouté, pour lesquelles aucune espèce soluble du ruthénium n'a été détectée, cet essai a permis de déterminer une cinétique de dissolution de Ru(0). La vitesse de dissolution du ruthénium métal, calculée en tenant compte de la surface spécifique de Ru(0) est $k_{\text{diss}}^{\text{Ru}(0)} = 44 \mu\text{g}.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Pour comparaison, cette valeur est de l'ordre de grandeur de celle obtenue lors de la dissolution du $\text{RuO}_{2,x}\text{H}_2\text{O}$ dans HNO_3 6 N ($k_{\text{diss}}^{\text{RuO}_{2,x}\text{H}_2\text{O}} = 37 \mu\text{g}.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

Ceci montre le rôle catalytique joué par l'acide nitreux à la dissolution de Ru(0). En effet, son action permet de déterminer une vitesse de dissolution de $44 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ alors que sans acide nitreux, cette vitesse est inférieure à $1 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. D'après Pourbaix [3], à $\text{pH} = 0$, le Ru(0) se passive lorsque la solution possède un potentiel compris entre $0,8 V_{\text{ESH}}$ et $1,3 V_{\text{ESH}}$ et au-delà seulement de ce potentiel, le métal se corrode. Il est donc possible que les oxydes d'azote (NOx) dans la solution nitrique de dissolution imposent un potentiel de solution supérieur ou égal à $1,3 V_{\text{ESH}}$ ce qui aurait pour conséquence de corroder Ru(0). Alors que dans l'acide nitrique seul, ce potentiel est de l'ordre de $1,0 V_{\text{ESH}}$.

B.II.2. Dissolution de l'alliage polymétallique Ru-Pd-Mo

La dissolution des polymétalliques est testée en présence d'acide nitreux car il s'agit de la forme chimique du ruthénium dans le combustible irradié. La surface spécifique de cette poudre de polymétalliques est $0,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

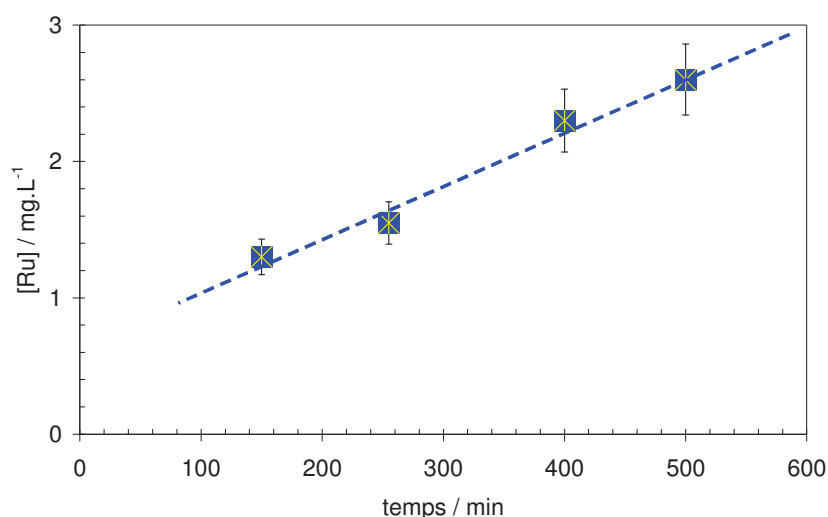


Figure IV.2. Suivi de l'évolution de la concentration en ruthénium en fonction du temps au cours des dissolutions de polymétalliques Ru-Pd-Mo. $[\text{HNO}_3] = 6 \text{ N}$; $[\text{HNO}_2] = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. $T = 103^\circ\text{C}$.

Tout comme dans le cas de Ru(0), les polymétalliques Ru-Pd-Mo se dissolvent légèrement en présence d'acide nitreux alors que sans cet acide, ils demeureraient réfractaires à la dissolution. En effet, une vitesse de dissolution de $1200 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ est obtenue alors que cette vitesse est inférieure à $15 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ en l'absence d'acide nitreux.

Notons également que la vitesse de dissolution du ruthénium contenu dans les polymétalliques est presque 30 fois supérieure à celle obtenue pour une poudre de Ru(0). Cette observation conforte l'idée que le ruthénium à la valence 0 se dissout mieux lorsqu'il se trouve sous forme d'alliages polymétalliques comme dans le combustible. D'autre part, la concentration de l'acide nitreux a été maintenue à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ lors de ces essais or elle est de l'ordre de $3,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ lors de la dissolution du combustible donc il est probable que cette vitesse de dissolution soit supérieure dans les conditions du retraitement. Toutefois, la surface spécifique de la poudre de polymétalliques utilisée est faible, les concentrations finales de ruthénium en solution ne sont donc pas suffisantes (environ $4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) pour des études analytiques approfondies notamment en électrochimie et spectro-électrochimie.

D'un point de vue plus qualitatif, la figure IV.3. montre que les trois métaux et plus particulièrement le ruthénium et le palladium se dissolvent à la même vitesse. Ce phénomène est particulièrement intéressant car lorsqu'ils ne sont pas sous forme d'alliages, leur co-dissolution conduit à des vitesses de dissolution très différentes. En effet, Ru(0) se dissout beaucoup moins vite alors que Pd(0) et Mo(0) se dissolvent rapidement et en totalité dans l'acide nitrique.

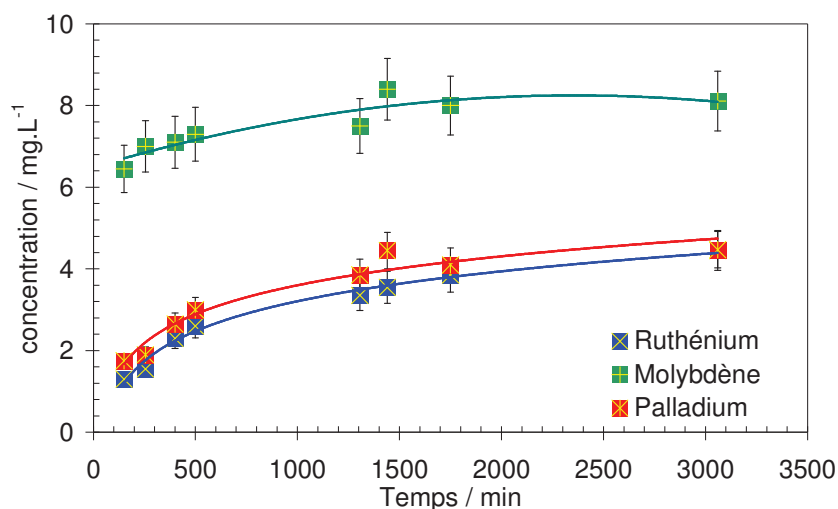


Figure IV.3. Suivi de l'évolution de la concentration en ruthénium, molybdène et palladium en fonction du temps au cours des dissolutions de polymétalliques Ru-Rh-Pd. $[\text{HNO}_3] = 6 \text{ N}$; $[\text{HNO}_2] = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. $T = 103^\circ\text{C}$.

B.III. Dissolution de l'espèce $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique en présence d'acide nitreux

Les dissolutions des espèces $\text{Ru}(0)$ et polymétalliques n'ayant pas conduit à des concentrations suffisantes de ruthénium dissous, l'étude de l'influence de l'acide nitreux s'est poursuivie avec des dissolutions de l'espèce $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ qui s'est montrée plus soluble lors de l'étude dans l'acide nitrique seul. Des études cinétiques puis de spéciation des espèces dissoutes sont présentées dans cette partie.

B.III.1. Etude cinétique

Cette partie de la thèse est consacrée à l'étude de l'influence de la concentration de l'acide nitreux dans l'acide nitrique sur les cinétiques de dissolution de l'espèce $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Un suivi de la concentration de l'acide nitreux par UV-Visible (méthode de Griess – Annexe 8) et de la concentration totale de ruthénium dissous (ICP-AES) est effectué à intervalles de temps connus.

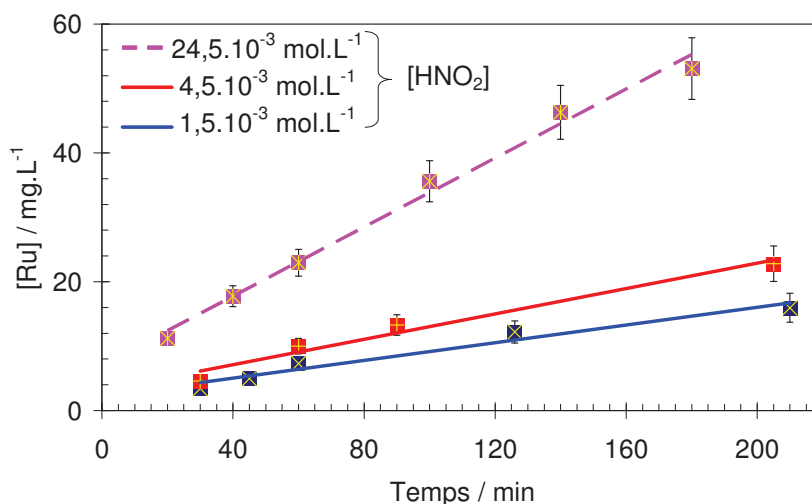


Figure IV.4. Suivi de l'évolution de la concentration en ruthénium en fonction du temps au cours des dissolutions de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique. $T = 100^\circ\text{C}$; $[\text{HNO}_3] = 6 \text{ N}$. $[\text{HNO}_2] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $2,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La concentration d'acide nitreux très élevée en solution peut surprendre du fait de l'instabilité de ce composé. En effet, l'acide nitreux se transforme facilement en divers dérivés azotés en milieu nitrique concentré [4]. Mais dans le cadre de l'étude, cette concentration est obtenue grâce à une injection gazeuse permanente d'oxydes d'azote ce qui permet de la maintenir à un niveau élevé. Il est toutefois intéressant de noter que la

concentration d'acide nitreux est comprise entre 2.10^{-2} mol.L⁻¹ et $3,5.10^{-2}$ mol.L⁻¹ lors de la dissolution de combustible irradié selon les conditions de température, les quantités de plutonium et d'uranium [1 ; 5].

Sur la figure IV.4., les pentes des droites correspondent aux vitesses de dissolution de l'espèce RuO₂.xH₂O. Ces vitesses augmentent conjointement à l'augmentation de la concentration d'acide nitreux dans le dissolvant comme cela est détaillé dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Vitesses de dissolution de l'espèce RuO₂.xH₂O obtenues dans HNO₃ 6 N en présence d'acide nitreux à diverses concentrations. T = 100 °C.

| Espèce à dissoudre | HNO ₃ / N | HNO ₂ / mol.L ⁻¹ | k _{diss} / μg.m ⁻² .h ⁻¹ |
|-------------------------------------|----------------------|--|---|
| RuO ₂ .xH ₂ O | 6 | $1,5.10^{-3}$ | 28,0 |
| RuO ₂ .xH ₂ O | 6 | $4,5.10^{-3}$ | 40,0 |
| RuO ₂ .xH ₂ O | 6 | $24,5.10^{-3}$ | 109,0 |

Par analogie aux relations III.3, il est possible de calculer l'ordre apparent de la réaction de dissolution par rapport à l'acide nitreux :

$$k_{diss} \propto [HNO_2]^z$$

IV.1.

avec z : ordre de la réaction par rapport à HNO₂ ;

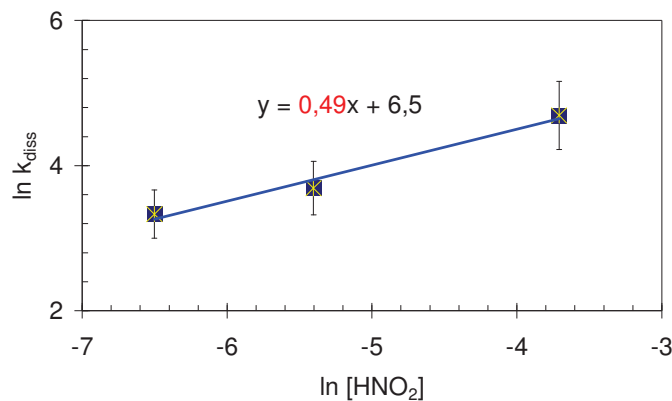


Figure IV.5. Détermination de l'ordre apparent de la réaction de dissolution de la poudre de RuO₂.xH₂O par rapport à HNO₂.

La figure IV.5. représente la courbe $\ln(k_{diss}) = f(\ln([HNO_2]))$. La pente donne une valeur de z d'environ 0,5.

$$k_{diss} \alpha [HNO_2]^{0.5}$$

IV.2.

Il convient de souligner que l'ordre de réaction par rapport à HNO_3 , déterminé au chapitre III, correspond vraisemblablement à un ordre global par rapport à HNO_3 et HNO_2 . En effet, il a été démontré que l'acide nitrique contient des traces d'acide nitreux à température élevée de ce fait, lors des dissolutions, le milieu réactionnel contient, même sans ajout volontaire, une fraction d'acide nitreux d'autant plus importante que la température et l'acidité sont élevées.

B.III.2. Etudes de spéciation

B.III.2.1. Suivi par spectrométrie UV-Visible et ICP-AES

L'objectif de ce travail est d'étudier la spéciation des espèces du ruthénium lors de dissolutions dans l'acide nitrique en présence d'acide nitreux. L'étude cinétique ayant déjà révélé une action catalytique de l'acide nitreux.

Le dosage de l'acide nitreux est, dans ce cas, réalisé par spectrométrie UV-visible par mesure de l'absorbance des bandes nitrites à 357 nm ($\epsilon = 51 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) du fait de la concentration trop élevée d'acide nitreux en solution. En effet, pour le dosage par la méthode de Griess, il aurait fallu diluer l'échantillon par un facteur 1000 environ ce qui aurait conduit à des résultats moins précis que le dosage direct en UV-visible. La concentration d'acide nitreux est maintenue à $5,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ +/- 5% dans le dissolvant par barbotage permanent d'oxydes d'azote à $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

La rupture cinétique observée à 180 min lors de la dissolution en l'absence d'acide nitreux ne se produit pas. En effet, au cours de la dissolution, l'absorbance croît régulièrement à environ 470 nm et aucune bande d'absorbance n'est visible à 484 nm (figure IV.6.). A priori, seul RuNO^{3+} se forme en solution. Cette hypothèse est confirmée par le dosage en ICP-AES (figure IV.7.) qui permet de corroborer les absorbances de la solution à 470 nm.

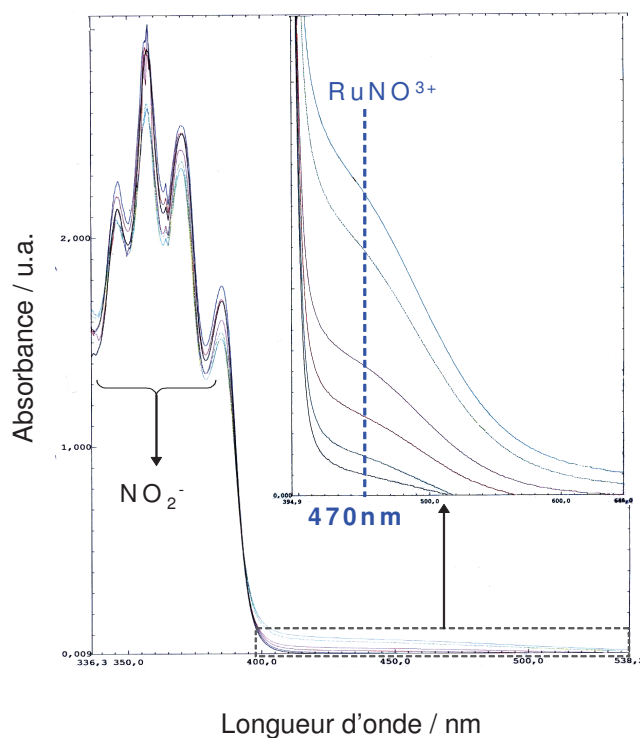


Figure IV.6. Suivi par spectrométrie UV-visible de l'absorbance d'une solution au cours d'une dissolution dans HNO₃ 6 N et HNO₂ à $5,7 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. T= 100°C.

La figure IV.7. représente l'évolution de la concentration du ruthénium au cours du temps lors de la dissolution de RuO₂.xH₂O.

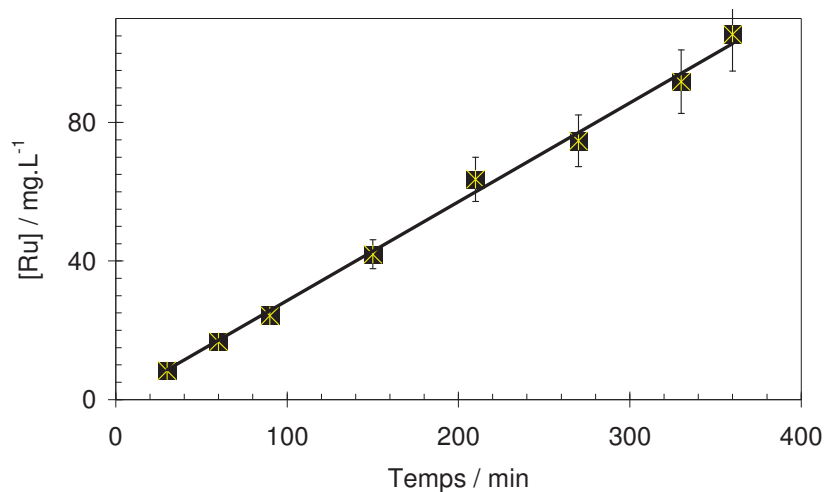


Figure IV.7. Suivi par ICP-AES de la concentration en ruthénium au cours d'une dissolution de RuO₂.xH₂O dans HNO₃ 6 N en présence d'HNO₂ à $5,7 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. T= 100°C.

En reportant les absorbances ($Abs = f(t)$) relevées sur les spectres à 470 nm, en fonction des concentrations de ruthénium mesurées par ICP-AES ($[Ru] = f(t)$), il est possible de déterminer, grâce à la pente de la droite, un coefficient d'absorption molaire apparent de $80,17 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (figure IV.8.).

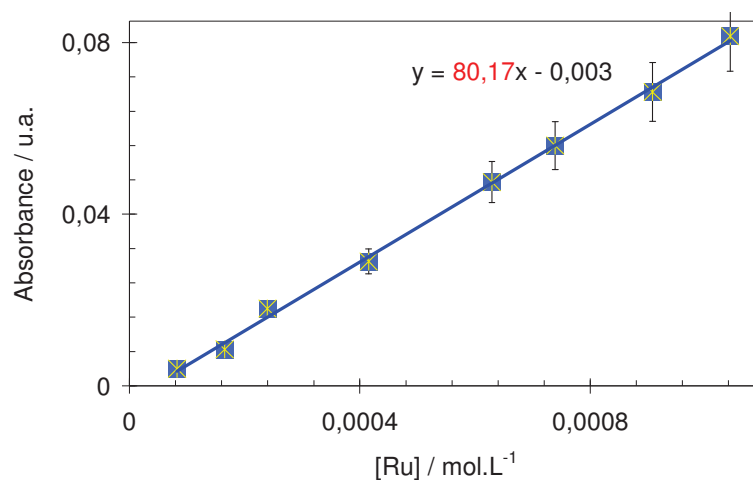


Figure IV.8. Détermination du coefficient d'extinction molaire d'une solution de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans HNO_3 6 N en présence d' HNO_2 à $5,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $T = 100^\circ\text{C}$.

D'après les relations II.5. et II.6, les fractions molaires de chacune des espèces Ru(IV) et RuNO^{3+} sont calculées et indiquent la présence de plus de 93% de l'espèce RuNO^{3+} . L'hypothèse que Ru(IV) est rapidement réduit par l'acide nitreux en RuNO^{3+} est confortée en rapprochant ce résultat de celui des dissolutions sans acide nitreux ajouté.

Afin de mieux appréhender la vitesse de réduction de Ru(IV) par l'acide nitreux, un bullage d'oxydes d'azote a été réalisé à 100°C dans une solution de Ru(IV) en milieu d'acide nitrique 6 N (figure IV.9.). La concentration de ruthénium en solution reste constante et égale à $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'espèce Ru(IV) est stable dans les conditions opératoires: seule une légère baisse de 2% du coefficient d'absorption molaire moyen est observée lors du chauffage. Le bullage de NO_x débute après 73 min de chauffage.

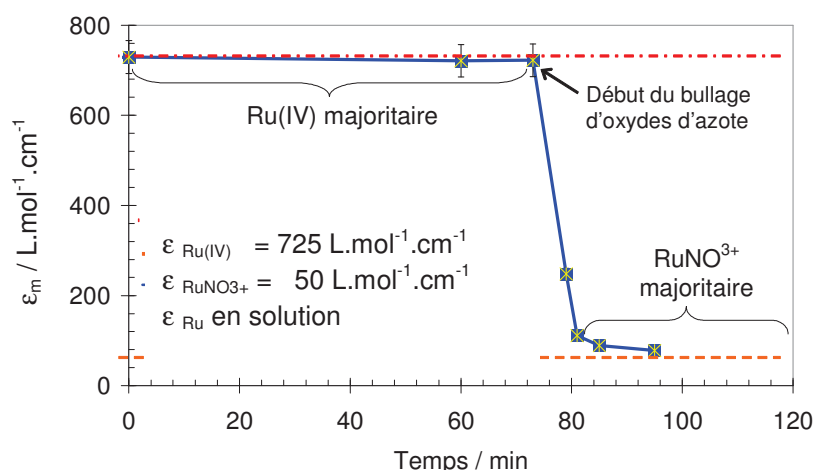


Figure IV.9. Evolution du coefficient d'absorbance moyen à 470 nm d'une solution de Ru(IV) à 100°C dans HNO₃ 6 N soumise à un bullage de NO_x après 73 min de chauffage. [HNO₂] = 3.10⁻² mol.L⁻¹. (Photos de la solution en Annexe 2).

Après 8 min d'injection de NO_x, le coefficient d'absorption molaire de la solution, déterminé par couplage des résultats UV-Visible et ICP-AES d'après la relation II.1. ($\epsilon_m = A / l \cdot [Ru]$), est passé progressivement de 725 L.mol⁻¹.cm⁻¹ (à 485 nm) à 111 L.mol⁻¹.cm⁻¹ (à 470 nm). De façon plus explicite, cela signifie que 91% du Ru(IV) est réduit en RuNO³⁺ par l'acide nitreux en 8 min.

Il est possible d'estimer la valeur de la vitesse V_{R1} qui correspond à la vitesse de réduction de Ru(IV) par HNO₂ (3.10⁻² mol.L⁻¹) dans HNO₃ 6 N à 100°C. Sa valeur, déterminée pour les huit premières minutes de bullage d'oxyde d'azote, est de 1,3.10⁻⁴ mol.L⁻¹.min⁻¹.

Après 22 min de bullage NO_x, le coefficient d'absorption molaire moyen atteint 78 L.mol⁻¹.cm⁻¹. La solution contient alors près de 96% de RuNO³⁺.

Cette expérimentation confirme que Ru(IV) est rapidement réduit par l'acide nitreux en RuNO³⁺. La deuxième étape du mécanisme de dissolution est ainsi mise en évidence.



Il est alors intéressant d'étudier le comportement électrochimique de la forme RuNO^{3+} obtenue dans des conditions de dissolution les plus proches possibles des conditions industrielles de retraitement.

B.III.2.2. Suivi par voltammétrie

La figure IV.10. présente deux voltammogrammes superposés : d'une part celui d'une solution synthétique de Ru(IV) dans HNO_3 2,5 N et d'autre part celui de la solution de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ obtenue dans HNO_3 2,5 N avec une concentration de HNO_2 de $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration de l'acide nitreux n'est volontairement pas élevée lors de la synthèse de ces solutions. Ceci permet de s'affranchir en partie de l'important pic d'oxydation de l'acide nitreux qui intervient à $1,34 \text{ V}_{\text{ESH}}$. Si ce pic avait une intensité trop élevée, alors le système réversible Ru(IV)/Ru(4,38) ne serait plus visible. Toutefois, l'acide nitreux est en grande partie dégazé sous forme d'oxydes d'azote dans le laps de temps séparant la dissolution de l'analyse voltammétrique.

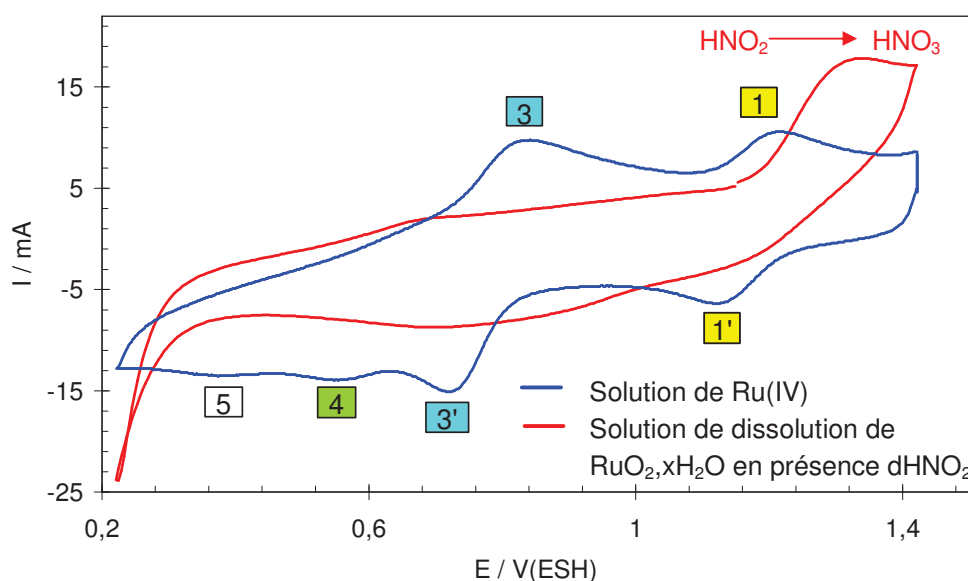


Figure IV.10. Voltammétrie cyclique comparative sur Pt (2 mm) d'une solution synthétique de Ru(IV) ($[\text{Ru}] = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; HNO_3 2,5 N) et d'une solution de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Ru}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). $[\text{HNO}_2] = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Contrairement au voltammogramme de la solution de dissolution sans acide nitreux ajouté, aucun système redox de Ru(IV) n'apparaît dans ces solutions de dissolution. Seul, le pic d'oxydation de l'acide nitreux en acide nitrique se manifeste à $1,34 \text{ V}_{\text{ESH}}$. Ce résultat confirme la très faible quantité voire l'absence de Ru(IV) dans ces solutions de dissolution.

Des études spectro-électrochimiques sont alors réalisées. Dans un premier temps il s'agit de mettre en évidence l'environnement structural de la forme RuNO^{3+} de ces nouvelles solutions modèles complexes puis, dans un second temps, de comparer leur comportement électrochimique avec les espèces obtenues par dissolution sans acide nitreux ajouté.

B.III.2.3. Suivi par spectro-électrochimie (SPAIRS) – adsorption des complexes RuNO^{3+}

Le spectre SPAIRS d'une solution de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique 2,5 N en présence d'acide nitreux (figure IV.11.) est relativement analogue à celui d'une dissolution sans acide nitreux ajouté. Une bande d'intensité négative νNO apparaît à 1865 cm^{-1} : elle est attribuée à la forme $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ conformément aux résultats de Johnson et al. [6]. Au balayage aller (sens anodique), cette bande apparaît à partir de $0,17 \text{ V}_{\text{ESH}}$ et disparaît à $0,95 \text{ V}_{\text{ESH}}$. Il s'agit d'une adsorption réversible spontanée de l'entité RuNO^{3+} sur l'électrode de platine. Entre la mise en contact de l'électrode avec le milieu et l'analyse, un temps de réglage de la réflectivité de 10 min intervient. C'est pendant ce laps de temps que le RuNO^{3+} s'adsorbe sur l'électrode de platine. En effet, la bande νNO dirigée vers le bas traduit l'apparition de la forme RuNO^{3+} en solution or cette espèce ne peut provenir que de la désorption de RuNO^{3+} adsorbé initialement. De la même façon, au balayage retour (sens cathodique), RuNO^{3+} est désorbé réversiblement entre $0,78 \text{ V}_{\text{ESH}}$ et $0,11 \text{ V}_{\text{ESH}}$. La désorption intervient alors qu'un important pic de réduction apparaît en voltammétrie cyclique lors d'un balayage anodique lent. Ce pic est directement lié à la présence d'acide nitreux qui, apparemment, s'adsorberait réversiblement sur l'électrode de platine dans cette plage de potentiels. Cependant, l'étude de l'acide nitreux sur électrode de platine n'est pas traitée dans ce manuscrit.

Conjointement à l'apparition de la bande νNO de RuNO^{3+} , les bandes νNO des ions NO_3^- apparaissent à 1350 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} et la bande νOH de l'eau à 1640 cm^{-1} , ce qui démontre bien que les espèces initialement adsorbées sur l'électrode sont désorbées temporairement au profit d'une autre espèce, *a priori* l'acide nitreux.

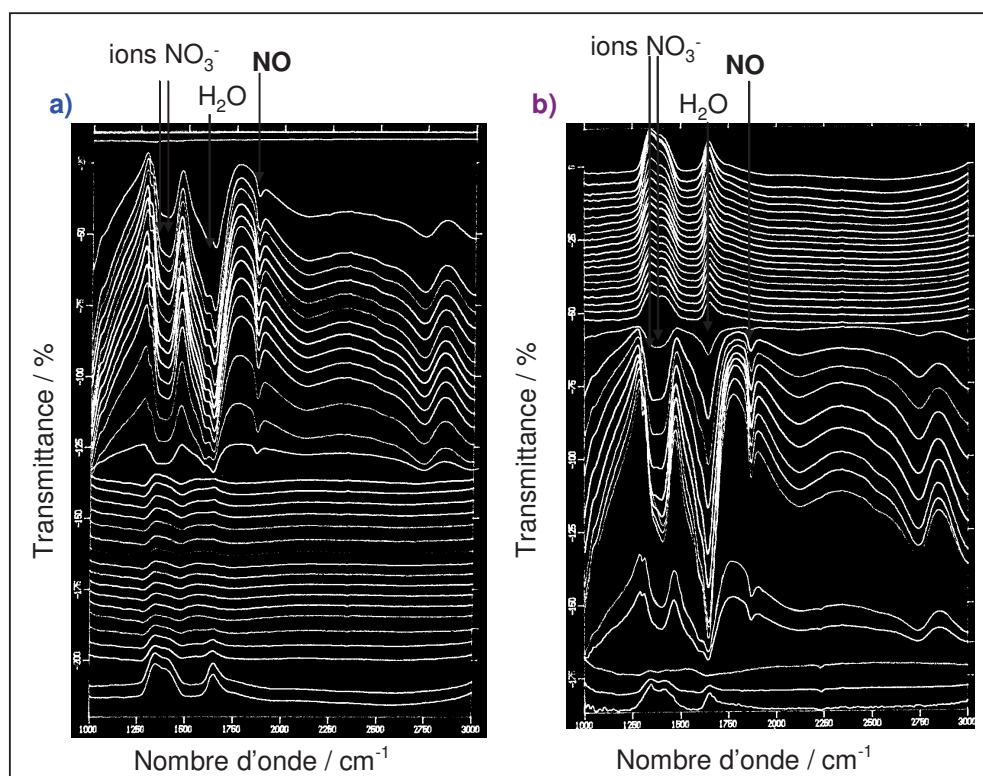


Figure IV.11. Spectres SPAIRS d'une solution obtenue par dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans HNO_3 2,5 N / HNO_2 $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. $V_{\text{bal}} = 1 \text{ mV.s}^{-1}$. Platine. a) de $0,05 \text{ V}_{\text{ESH}}$ à $1,9 \text{ V}_{\text{ESH}}$, balayage aller et b) de $1,9 \text{ V}_{\text{ESH}}$ à $0,0 \text{ V}_{\text{ESH}}$, balayage retour.

En résumé, le comportement de la forme RuNO^{3+} de solutions de dissolution complexes est très analogue à celui de la forme obtenue par dissolution dans l'acide nitrique sans acide nitreux ajouté : les deux formes s'adsorbent spontanément sur l'électrode de platine puis se désorbent réversiblement à des potentiels compris globalement entre $0,2 \text{ V}_{\text{ESH}}$ et $1,0 \text{ V}_{\text{ESH}}$. De plus, la fréquence de vibration ν_{NO} est de 1865 cm^{-1} et 1868 cm^{-1} respectivement dans les solutions de dissolution avec et sans acide nitreux ajouté. L'espèce RuNO^{3+} est donc *a priori* identique dans ces deux types de solutions et se trouve sous forme $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$.

B.III.2.4. Suivi par spectro-électrochimie (SUVER) – effet réducteur de l'acide nitreux

Afin de déterminer le potentiel d'oxydation de la forme $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ générée par dissolution d'une poudre de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique en présence d'acide nitreux, une étude spectro-électrochimique dans l'UV-Visible (SUVER) a été réalisée.

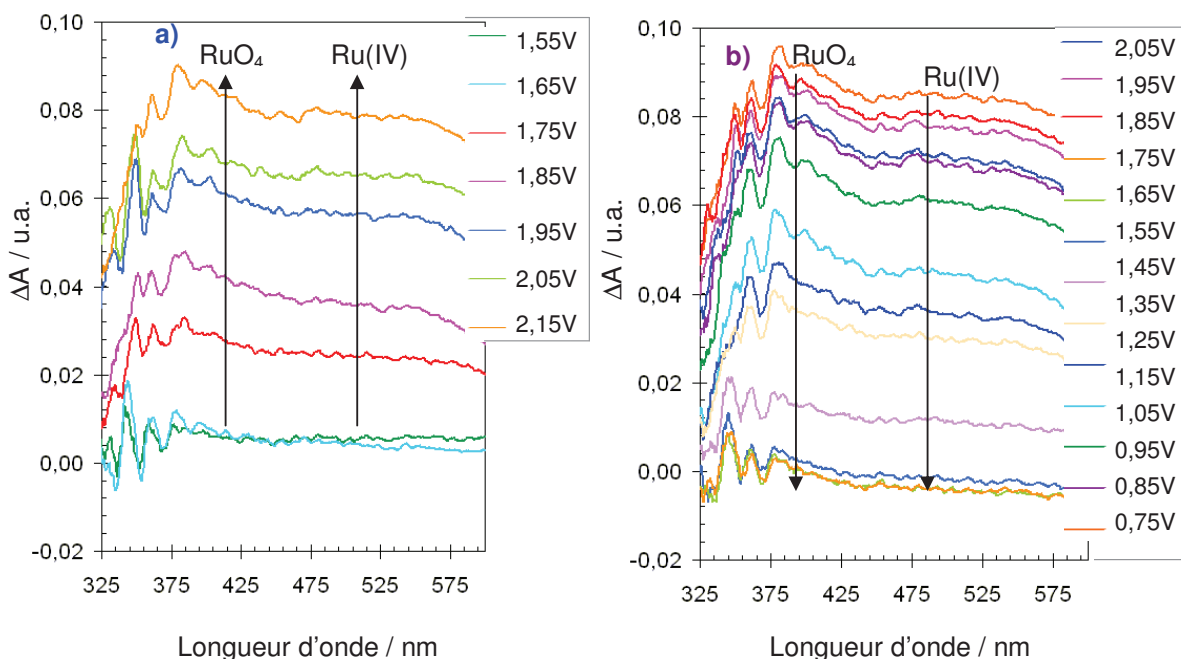


Figure IV.12. Spectre SUVER représentant les variations d'absorbance d'une solution de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans HNO_3 3 N sur électrode de platine. Premier cycle de voltammétrie cyclique, balayages **a)** aller et **b)** retour. $V_{\text{bal}} = 2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Réflectivité initiale prise à $1,25 \text{ V}_{\text{ESH}}$.

La figure IV.12. représente l'évolution de la variation d'absorbance de la solution au cours d'un balayage lent de potentiel (SUVER) initié dans le sens de l'oxydation. Au cours du balayage de potentiel, l'absorbance de la solution est constante entre 325 nm et 600 nm jusqu'à un potentiel de $1,65 \text{ V}_{\text{ESH}}$. Au-delà de ce potentiel, l'absorbance croît progressivement à deux longueurs d'onde distinctes : d'un côté, une bande multiplet à 385 nm et de l'autre une large bande centrée à 480 nm.

Au balayage aller, la bande à 385 nm correspond à l'apparition de RuO_4 . L'espèce $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ s'oxyde donc en RuO_4 à un potentiel compris entre $1,65 \text{ V}_{\text{ESH}}$ et $1,75 \text{ V}_{\text{ESH}}$. Notons que ce potentiel est environ 200 mV plus anodique que celui relevé lors

de l'oxydation des espèces obtenues par dissolution sans acide nitreux. Cela peut s'expliquer par le fait que la solution sans acide nitreux ajouté contient un mélange de RuNO^{3+} -nitré et de Ru(IV) . En effet, l'oxydation du Ru(IV) débute avant celle de RuNO^{3+} -nitrée, de ce fait, lorsque les deux espèces co-existent, l'apparition de RuO_4 correspond au potentiel d'oxydation de Ru(IV) . La valeur du potentiel d'oxydation de RuNO^{3+} -nitrée n'est alors plus accessible car intervenant en à un potentiel plus anodique. Mais dans le cas des dissolutions en présence d'acide nitreux, les études spectro-photométriques ont démontré que plus de 95% du ruthénium se trouve sous forme RuNO^{3+} -nitrée. Par conséquent, dans ce cas, le potentiel auquel apparaît massivement RuO_4 est le potentiel d'oxydation de l'espèce RuNO^{3+} -nitrée.

La bande à 480 nm, qui évolue de la même façon que la bande à 385 nm, est attribuable à l'espèce Ru(IV) issue de la réduction du RuO_4 . Cette réduction n'est probablement pas issue de l'anti-dismutation des espèces $\text{RuO}_4/\text{RuNO}^{3+}$. En effet, comme cela a été démontré au chapitre III et par Carron [6], l'anti-dismutation est négligeable à une acidité supérieure à 1 N. Suite à cette observation, une réduction chimique avec une espèce en solution est postulée.

Au balayage retour, RuO_4 semble être réduit continuellement sur le spectre SUVER à partir de 1,65 V/ESH . Ce potentiel de réduction est trop élevé pour correspondre à la réduction électrochimique de RuO_4 qui est attendu vers 1,25 V/ESH . Ceci confirme la réduction chimique postulée précédemment.

La figure IV.13. représente les absorbances à 385 nm et 480 nm en fonction du potentiel. Elle permet de mieux visualiser le mécanisme de réduction de RuO_4 qui se déroule en deux étapes :

- La première étape de réduction de RuO_4 intervient à partir de 1,75 V/ESH , potentiel en deçà duquel l'espèce RuNO^{3+} -nitrée n'est plus oxydée. Cette réduction se poursuit jusqu'à 1,25 V/ESH . Elle est attribuable au probable effet réducteur de l'acide nitreux sur RuO_4 . Ru(IV) est alors généré puis réduit à son tour en RuNO^{3+} -nitré comme cela a été démontré en B.III.2.1. La première étape de réduction est donc liée à un processus chimique. Pour comparaison, un suivi de l'absorbance d'une solution de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sans acide nitreux, a été ajouté : cette réduction chimique de RuO_4 n'y apparaît pas.

- Ensuite, une seconde réduction de RuO_4 , plus franche, se produit à partir de $1,25 \text{ V}_{\text{ESH}}$ et consomme totalement RuO_4 : il s'agit ici de la réduction électrochimique de RuO_4 qui se retrouve également sur le spectre de la solution simple de dissolution.

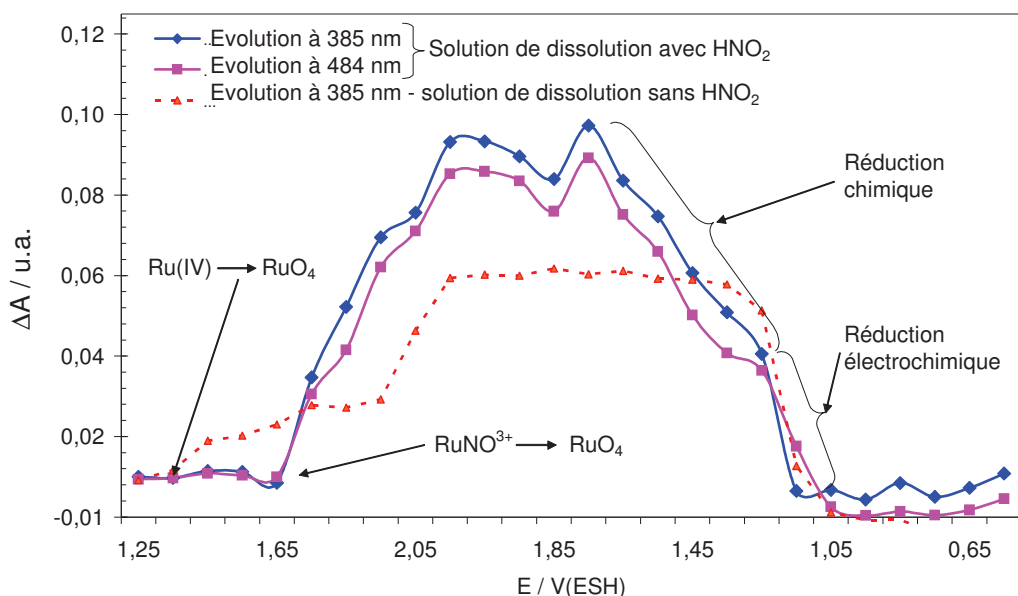


Figure IV.13. Suivi des variations d'absorbance à 385 nm et 480 nm en fonction du potentiel. Solution de dissolution de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), HNO_3 3 N avec HNO_2 sur électrode Pt 7 mm. 1^{er} cycle de voltammétrie, $V_{\text{bal}} = 2 \text{ mV.s}^{-1}$. Réflectivité initiale à $1,25 \text{ V}_{\text{ESH}}$. Suivi d'absorbance à 385 nm d'une solution de dissolution de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans HNO_3 3 N sans HNO_2 .

Afin de mettre en évidence la réaction de réduction de RuO_4 par l'acide nitreux, une expérimentation a été réalisée. Celle-ci consiste à effectuer des ajouts dosés de solutions de nitrite de sodium à une solution de RuO_4 dans l'acide nitrique 3 N. Rappelons que la réaction entre les ions nitrites et l'acide nitrique génère instantanément l'acide nitreux. L'évolution de l'absorbance du milieu réactionnel est suivie par spectrométrie UV-Visible (figure IV.14.).

La méthode des ajouts dosés est utilisée afin de limiter le dégazage d'oxydes d'azote. En effet, si une quantité importante de NaNO_2 est additionnée à l'acide nitrique alors l'acide nitreux, fortement concentré, se volatilise sous forme d'oxydes d'azote ($\text{NO} + \text{NO}_2$). Ainsi la méthode des ajouts dosés permet de minimiser cette volatilisation.

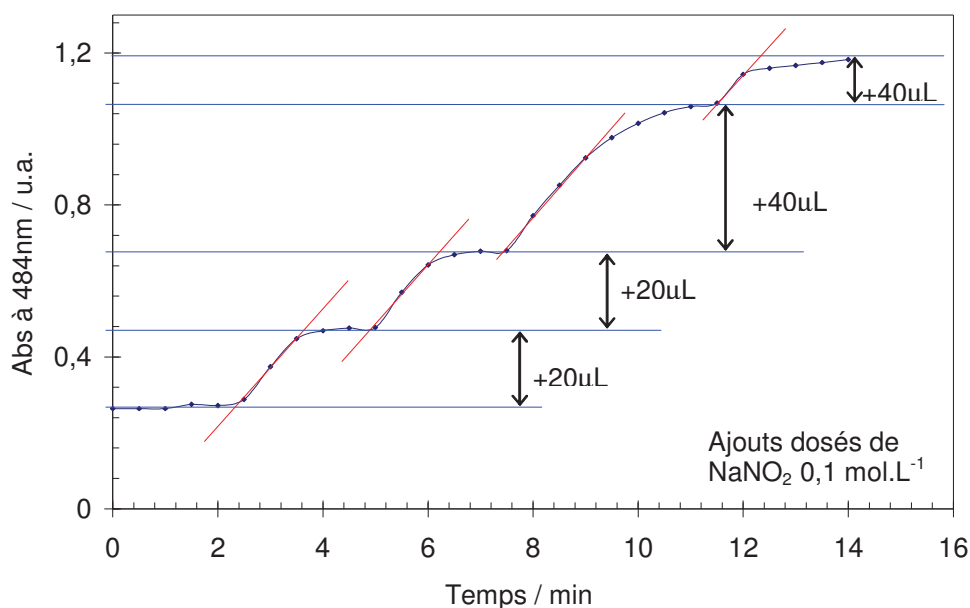
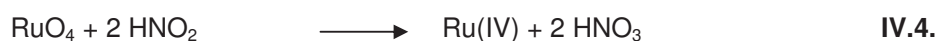
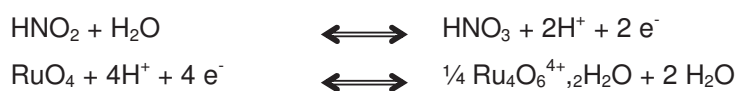


Figure IV.14. Suivi de l'absorbance spécifique du Ru(IV) à 484 nm pendant des ajouts dosés de NaNO₂ à une solution de RuO₄. T = 25 °C ; HNO₃ = 3 N ; [Ru] = 2,15.10⁻³ mol.L⁻¹.

Lors de l'addition de nitrites de sodium, l'absorbance à 385 nm (RuO₄) baisse au profit d'une large bande centrée à 480 nm (Ru(IV)). Tout au long des ajouts, RuO₄ est rapidement réduit en Ru(IV). La vitesse de réduction, notée k_{R2} , est de l'ordre de 2,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹.min⁻¹ à 25 °C dans HNO₃ 3 N.

La réaction est rapide et totale ce qui permet de déterminer une stoechiométrie de deux moles d'acide nitreux nécessaires à la réduction d'une mole de RuO₄. En considérant la forme Ru₄O₆⁴⁺.₂H₂O pour le Ru(IV), il est alors possible d'écrire l'équation IV.4.



B.III.2.5. Bilan de l'étude de spéciation du ruthénium des solutions de dissolution en milieu nitrique en présence d'acide nitreux

L'étude des solutions obtenues par dissolution de RuO₂.xH₂O dans l'acide nitrique en présence d'acide nitreux conduit à plusieurs conclusions :

- d'un point de vue de la spéciation, l'apparition d'un pic νNO à un nombre d'onde de l'ordre de 1870 cm^{-1} permet d'affirmer que l'espèce majoritaire obtenue dans ces solutions est la forme $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$;
- d'un point de vue électrochimique, une adsorption réversible spontanée de l'espèce RuNO^{3+} est observée. Puis entre $0,10\text{ V}_{\text{ESH}}$ et $0,95\text{ V}_{\text{ESH}}$, une désorption temporaire de RuNO^{3+} intervient. Ce phénomène se produit probablement suite à l'adsorption réversible de l'acide nitreux. Cette adsorption est comparable à celle observée dans les solutions de dissolution dans l'acide nitrique ne contenant qu'une quantité résiduelle d'acide nitreux naturellement en équilibre chimique dans l'acide nitrique concentré. Aucune différence majeure n'est relevée entre ces deux types de solutions, cependant elles présentent des différences de comportement avec les solutions commerciales de RuNO^{3+} utilisées jusqu'à présent comme simulant du ruthénium dans les solutions de dissolution de combustible. Toutefois, dans chaque cas, les potentiels d'oxydation du ruthénium dissous ont des valeurs comprises en $1,50\text{ V}_{\text{ESH}}$ et $1,75\text{ V}_{\text{ESH}}$;
- d'un point de vue du processus de dissolution, l'étude permet de confirmer l'hypothèse que la dissolution débute par un passage en solution du $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sous forme Ru(IV) , comme cela a été montré au chapitre III, et ensuite Ru(IV) est réduit rapidement par l'acide nitreux en RuNO^{3+} . Cet acide semble être à l'origine de la formation de la forte liaison π entre Ru et NO.
- Enfin, il a également été démontré que la cinétique de réduction de RuO_4 par l'acide nitreux est rapide.

B.IV. Génération d'acide nitreux dans une solution de $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ en milieu nitrique

Suite aux observations expérimentales des effets de l'acide nitreux sur la forme chimique du ruthénium dans les solutions de dissolution, il est apparu intéressant d'étudier l'effet de l'acide nitreux sur une solution commerciale de $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Un bullage d'oxydes d'azote est réalisé à 100 °C dans une solution de $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ grâce au montage de dissolution avec générateur d'acide nitreux. L'évolution de l'absorbance de la solution est suivie par spectroscopie UV-Visible.

Outre l'apparition des bandes nitrites provenant de l'acide nitreux formé en solution, aucune autre évolution n'intervient sur le spectre. L'espèce RuNO^{3+} qui absorbe à 471 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $50 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ n'évolue pas alors que visuellement la solution passe de la couleur rouge/brune à orange (voire photos en annexe 2). Conformément aux observations de Carron [7], la solution RuNO^{3+} -nitratée change de couleur lorsqu'elle est soumise au bullage d'oxydes d'azote. Cet auteur a additionné directement une solution de NaNO_2 à la solution de RuNO^{3+} -nitratée et la couleur de la solution est devenue jaune/orangée. Il est possible, d'après les acquisitions SPAIRS, de décrire l'évolution de la couleur par la substitution des ligands NO_3^- par les ligands NO_2^- .

B.V. Bilan – Discussion : influence de l'acide nitreux sur les vitesses de dissolution, sur la forme chimique et le comportement électrochimique du ruthénium

L'étude de la dissolution de diverses espèces du ruthénium dans l'acide nitrique en présence d'acide nitreux généré *in-situ* permet de modéliser plus fidèlement la dissolution du combustible irradié. En effet, l'omniprésence de cet acide dans les solutions industrielles de dissolution conduit naturellement à le prendre en considération lors des études en milieu modèle sans espèce radioactive.

Les études réalisées à partir du composé $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ ont ainsi permis de mettre en évidence le rôle majeur de l'acide nitreux. D'une part cet acide joue un rôle catalytique sur les vitesses de dissolution qui peuvent être multipliées par un facteur dix dans certains cas par rapport à une dissolution sans acide nitreux ajouté. D'autre part, il est à la source de la formation de la forte liaison π entre Ru et NO, ce qui confirme l'étape finale du mécanisme de dissolution. En revanche, la première étape du mécanisme, à savoir le passage en solution de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ sous forme Ru(IV), n'a pas pu être clairement mise en évidence lors de ces travaux. Cependant, en corrélant certaines observations expérimentales avec les travaux de Maslennikov et al. [8 ;9] sur l'électro-dissolution du ruthénium, il est possible de proposer un mécanisme pour cette première étape. D'après ces auteurs, l'électro-dissolution de $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ débute par une oxydation du $\text{RuO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ en RuO_3 soluble vers $1,3 \text{ V}_{\text{ESH}}$. Cette espèce se dissout, puis étant instable en milieu acide, dismute en Ru(IV) et RuO_4 (H_2RuO_5). Bien que le potentiel de la réaction d'oxydation soit légèrement plus élevé que le

potentiel d'abandon des solutions de dissolution qui est compris entre 1,0 V_{ESH} et 1,1 V_{ESH}, le mécanisme de Maslennikov reste conforme à certaines observations expérimentales. En effet, la présence de RuO₄ a été mise en évidence lors des dissolutions à forte ébullition au cours desquelles un dépôt de RuO₂, produit de réduction du RuO₄, est apparu sur les parois du dissolvant (photo en annexe). Ensuite, le Ru(IV) a été formellement identifié dans les solutions de dissolution sans acide nitreux ajouté : ces solutions ne contiennent que l'acide nitreux issu de la thermolyse de l'acide nitrique, donc en faible quantité. Ainsi, ces résultats conduisent à la proposition d'un schéma réactionnel global de dissolution de RuO_{2,x}H₂O (figure IV.15).

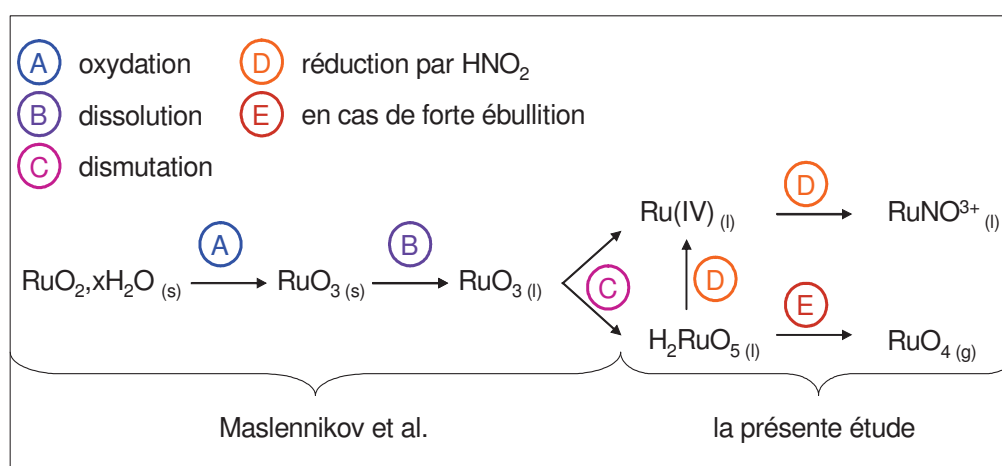


Figure IV.15. Mécanisme schématique de la dissolution du RuO_{2,x}H₂O dans l'acide nitrique bouillant.

Les études spectro-électrochimiques dans l'IR ont révélé une adsorption spontanée des composés RuNO³⁺, issus de la dissolution de RuO_{2,x}H₂O, sur l'électrode de platine. Dans l'UV-Visible, ces études ont permis de déterminer le potentiel d'oxydation de l'espèce RuNO³⁺-nitrée entre 1,65 V_{ESH} et 1,75 V_{ESH}.

La présence de l'acide nitreux lors des dissolutions du RuO_{2,x}H₂O conduit majoritairement à l'espèce RuNO(NO₂)₂(OH)(H₂O)₂ qui est différente de l'espèce RuNO(NO₃)₃(H₂O)₂ utilisée lors des précédentes études d'électro-volatilisation. En revanche, cette forme chimique nitrée du RuNO³⁺ est probablement plus représentative de la forme contenue dans les solutions de dissolution de combustible irradié, plus concentrées en acide nitreux.

Partant du constat que les solutions de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique obtenues en présence d'acide nitreux présentent des différences comportementales par rapport aux solutions de RuNO^{3+} -nitrates précédemment utilisées, des essais d'électro-volatilisation sont réalisés sur ces nouvelles solutions modèles.

C. ETUDE DE L'ELECTRO-VOLATILISATION DES SOLUTIONS MODELES COMPLEXES ISSUES DE LA DISSOLUTION DES ESPECES $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ET RuNO^{3+} EN PRESENCE D'ACIDE NITREUX

C.I. Introduction

Les études de dissolution ont montré que l'acide nitreux joue un rôle considérable autant sur les cinétiques de dissolution que sur la forme chimique du ruthénium en solution. L'espèce majoritaire en solution nitrique en présence d'acide nitreux est le $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$. D'après les conclusions de Carron [4] et d'après les présentes études électrochimiques et spectro-électrochimiques de ces composés nitrés, il apparaît que leurs formes chimiques influent peu sur leur potentiel d'oxydation en RuO_4 . Cette observation est étayée par les résultats d'électro-volatilisation des solutions de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ obtenue par chauffage d'acide nitrique. En effet, l'acide nitreux généré lors de ces dissolutions est suffisant pour réduire Ru(IV) en RuNO^{3+} -nitré caractérisé par son faible nombre d'onde en infrarouge. A priori, l'espèce nitrée s'électrolyse et se volatilise sans difficulté. Cette partie est donc consacrée à l'étude de l'influence de l'acide nitreux dans les solutions de ruthénium sur le procédé d'électro-volatilisation. Dans un premier temps, des essais d'électro-volatilisation des solutions de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ obtenues en présence d'acide nitreux sont présentées puis, dans un second temps, comparées à une étude des solutions commerciales de RuNO^{3+} ayant été soumises à un barbotage d'oxyde d'azote. Enfin, une étude de l'influence de certains éléments, produits de fission présents dans les solutions de dissolution de combustible, sur le procédé d'électro-volatilisation est présentée.

C.II. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolution de RuO₂xH₂O en présence d'acide nitreux - étude des constantes apparentes d'oxydation et de volatilisation

C.II.1. Détermination de la constante globale d'électro-volatilisation

La détermination de la constante globale d'électro-volatilisation se fait, de la même façon qu'au Chapitre III, grâce à l'équation III.11. rappelée ci-après :

$$\frac{[RuNO^{3+}]_f}{[RuNO^{3+}]_0} = \frac{1}{1 + k_{global} \cdot \frac{V}{Q_L}} \quad \text{III.11.}$$

Tableau IV.2. Comparatif des constantes globales d'électro-volatilisation des solutions obtenues par dissolution dans l'acide nitrique avec et sans acide nitreux.

| Conditions expérimentales | | | | Résultats |
|-----------------------------------|---|------------------------------|----------------------|--|
| solutions | [Ru] ₀ / mol.L ⁻¹ | Ag(II) / mol.L ⁻¹ | HNO ₃ / N | k _{global} / X10 ² min ⁻¹ |
| dissolution simple | 1.10 ⁻³ | 0 | 6 | 1,00 |
| dissolution avec HNO ₂ | 1.10 ⁻³ | 0 | 6 | 0,43 |
| dissolution simple | 1.10 ⁻³ | 5.10 ⁻² | 6 | 8,00 |
| dissolution avec HNO ₂ | 1.10 ⁻³ | 5.10 ⁻² | 6 | 5,96 |

Les résultats d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolution obtenues en présence d'acide nitreux (Tableau IV.2.) montrent que les constantes globales sont inférieures à celles obtenues sur les solutions de dissolution « simples ». La seule différence entre ces solutions est la présence d'acide nitreux bien que sa quantité soit faible (de l'ordre de 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹) dans les solutions « complexes » de dissolution, étant donné que les dissolutions ont été réalisées plusieurs jours avant les électrolyses. Toutefois, la faible concentration d'acide nitreux semble malgré tout altérer les rendements d'électro-volatilisation.

C.II.2. Détermination de la constante apparente d'oxydation

Les constantes d'oxydation apparentes du ruthénium (Tableau IV.3.) sont plus faibles pour les solutions complexes contenant l'acide nitreux pour l'électrolyse directe et dans une moindre mesure pour l'électrolyse indirecte. Ces données montrent que même en faible

quantité ($< 5.10^{-5}$ mol.L⁻¹), l'acide nitreux altère l'étape d'oxydation à cause de son effet réducteur sur RuO₄.

Tableau IV.3. Comparatif des constantes d'oxydation apparentes des solutions obtenues par dissolution dans l'acide nitrique avec et sans acide nitreux.

| Conditions expérimentales | | | | Résultats |
|-----------------------------------|---|------------------------------|----------------------|---|
| solutions | [Ru] ₀ / mol.L ⁻¹ | Ag(II) / mol.L ⁻¹ | HNO ₃ / N | k _{ox} ^{app} / X10 ⁶ m.s ⁻¹ |
| dissolution simple | 1.10 ⁻³ | 0 | 6 | 2,00 |
| dissolution avec HNO ₂ | 1.10 ⁻³ | 0 | 6 | 1,26 |
| dissolution simple | 1.10 ⁻³ | 5.10 ⁻² | 6 | 13,50 |
| dissolution avec HNO ₂ | 1.10 ⁻³ | 5.10 ⁻² | 6 | 11,70 |

C.II.3. Détermination de la constante de transfert liquide/gaz

Le tableau IV.4. permet de comparer les valeurs des constantes de transfert liquide/gaz entre une solution simple de dissolution et une solution complexe ayant subi un barbotage d'oxydes d'azote pendant la dissolution.

Tableau IV.4. Comparatif des constantes apparentes de transfert liquide/gaz d'une solution de dissolution simple et d'une solution de dissolution avec acide nitreux – HNO₃ 6 N – Electrolyses directes et indirectes (Ag(II)).

| Conditions expérimentales | | | | Résultats |
|-----------------------------------|---|------------------------------|----------------------|--|
| solutions | [Ru] ₀ / mol.L ⁻¹ | Ag(II) / mol.L ⁻¹ | HNO ₃ / N | k _L ^{app} / X10 ⁶ m.s ⁻¹ |
| dissolution simple | 1.10 ⁻³ | 0 | 6 | 2,12 |
| dissolution avec HNO ₂ | 1.10 ⁻³ | 0 | 6 | 1,90 |
| dissolution simple | 1.10 ⁻³ | 5.10 ⁻² | 6 | 2,58 |
| dissolution avec HNO ₂ | 1.10 ⁻³ | 5.10 ⁻² | 6 | 2,30 |

Tout comme la constante apparente d'oxydation, la valeur de la constante de transfert liquide/gaz baisse légèrement lorsque la concentration d'acide nitreux augmente. Ceci traduit une diminution de la volatilisation de RuO₄ probablement liée à sa réduction par l'acide nitreux dans le volatilisateur. La réduction de RuO₄ se poursuit donc dans le volatilisateur et cette réaction est concurrentielle de la volatilisation.

C.II.4. Bilan - Discussion

L'acide nitreux dans les solutions de ruthénium altère les taux de conversion en RuO_4 . En effet, les constantes apparentes d'oxydation sont plus faibles dans les solutions de dissolution contenant de l'acide nitreux. De plus, comme le montre le spectre UV-visible représenté sur la figure IV.16., la bande caractéristique de Ru(IV) apparaît sur les enregistrements en entrée et en sortie de volatilisateur alors que cette espèce est absente des solutions initiales. Aussitôt formé RuO_4 commence à être réduit en Ru(IV) par l'acide nitreux. Par ailleurs, la bande Ru(IV) n'a jamais été observée au cours des essais d'électro-volatilisation des solutions ne contenant pas d'acide nitreux.

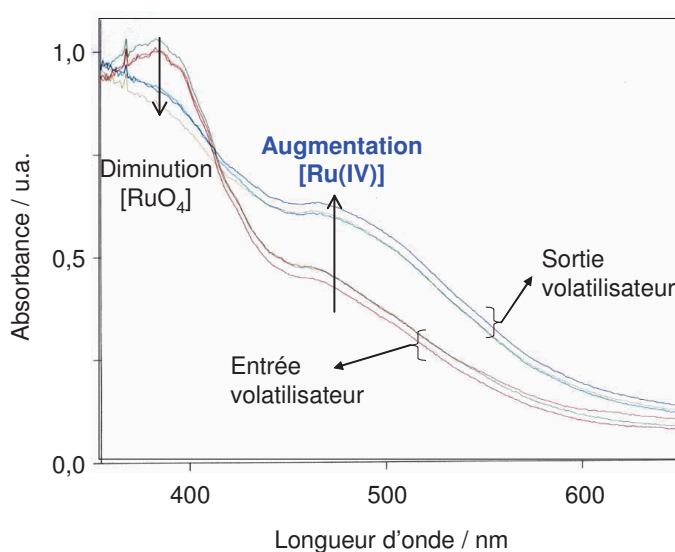


Figure IV.16. Spectre UV-Visible représentant l'absorbance de la solution en entrée et en sortie de volatilisateur. Mise en évidence de la réduction de RuO_4 par HNO_2 .

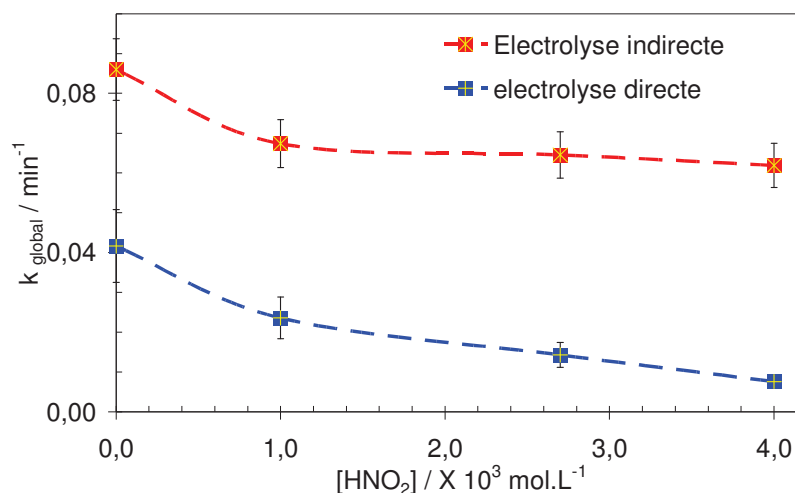
Comme cela a été démontré au chapitre III, la forme chimique du ruthénium en solution a peu d'incidence sur ses rendements d'élimination, par contre la présence d'acide nitreux altère ces rendements. Ainsi, dans le paragraphe suivant, les solutions commerciales de RuNO^{3+} sont à nouveau utilisées après avoir subi un barbotage d'oxyde d'azote générant *in-situ* de l'acide nitreux.

C.III. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions commerciales de RuNO^{3+} en présence d'acide nitreux – détermination des constantes apparentes d'oxydation et de volatilisation

Les solutions commerciales subissent un barbotage d'oxyde d'azote grâce au montage de dissolution décrit au chapitre II. L'étude de l'électro-volatilisation du ruthénium de ces solutions est réalisée suite à un vieillissement de quelques heures à quelques jours après le barbotage. Ainsi, chaque solution contient une quantité différente d'acide nitreux selon le temps de dégazage des oxydes d'azote. La quantité d'acide nitreux est déterminée par la méthode de Griess décrite en Annexe 8.

C.III.1. Détermination de la constante globale d'électro-volatilisation

La figure IV.17. représente les valeurs de la constante globale d'électro-volatilisation pour des solutions commerciales de RuNO^{3+} qui ont subi un barbotage d'oxydes d'azote ainsi que celles d'une solution commerciale initiale dans l'acide nitrique seul.



FigureIV.17. Comparatif des constantes globales d'électro-volatilisation des diverses solutions de RuNO^{3+} contenant de l'acide nitreux avec une solution commerciale de RuNO^{3+} sans acide nitreux - $Q_L = 13,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ - $\text{HNO}_3 = 3 \text{ N}$.

Plus la concentration d'acide nitreux est élevée en solution, plus la constante globale d'électro-volatilisation est faible notamment en oxydation directe. L'oxydation indirecte permet une ré-oxydation en solution du ruthénium, réduit par l'acide nitreux, en RuO_4 . En effet, la présence d' Ag(II) dans toute la solution, en quantité très supérieure à celle de ruthénium ($[\text{Ag}]/[\text{Ru}] = 10$), lui permet de conserver son pouvoir oxydant jusque dans le

volatilisateur. Par contre, l'oxydation se déroulant à l'électrode en électrolyse directe, le RuO₄ réduit par l'acide nitreux en solution se ré-oxydera plus difficilement. Cette différence notable de la valeur de la constante globale d'oxydation s'explique donc par la différence de mode d'oxydation : en solution (Ag(II)) ou à l'électrode.

Il est également important de noter que la concentration maximum d'acide nitreux atteinte lors de cette étude est de 4,5.10⁻³ mol.L⁻¹ or dans les solutions de dissolution de combustible irradié, cette concentration peut atteindre 3,5.10⁻² mol.L⁻¹ par les effets cumulés de la dissolution du dioxyde d'uranium, de la radiolyse et de la thermolyse de l'acide nitrique. Il est donc possible que les solutions de dissolution de combustible utilisées par Espinoux [10] lors de ses essais d'électro-volatilisation contenaient plus d'acide nitreux que les solutions utilisées pour cette étude. Dès lors, si la concentration d'acide nitreux devient proche de celle de Ag(II) alors les électrolyses indirectes seront probablement très altérées.

C.III.2. Etude du taux de conversion en RuO₄ en sortie d'électrolyseur en fonction de la concentration d'acide nitreux

Afin de modéliser l'électrolyse le plus fidèlement possible, il a été décidé de prendre en compte la réduction de RuO₄ par l'acide nitreux dans le développement mathématique du modèle « réacteur agité ». Ainsi, en considérant la vitesse de réduction très élevée et sachant que la stoechiométrie de cette réaction est deux moles d'acide nitreux pour une mole de RuO₄, il a été possible d'établir l'expression IV.5.

$$\frac{[RuO_4]_e}{[Ru]_0} = \frac{1}{1 + \frac{S.Q_L}{k_{II}}} - \frac{[HNO_2]_0}{2.[Ru]_0 \cdot \left(1 + \frac{k_{IV}}{S.Q_L}\right)} \quad \text{IV.5.}$$

Les valeurs des constantes apparentes d'oxydation de RuNO³⁺ et Ru(IV) dans l'acide nitrique 3 N sont consignées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Valeurs des constantes apparentes d'oxydation des espèces RuNO³⁺ et Ru(IV) dans HNO₃ 3 N.

| | | constantes apparentes d'oxydation / X 10 ⁻⁵ m.s ⁻¹ | |
|-----------------|---|--|-----------|
| | | HNO ₃ / N | |
| | | | directe |
| | | | indirecte |
| k _{II} | 3 | 1,0 | 3,0 |
| k _{IV} | 3 | 2,8 | 4,0 |

La figure IV.18. représente les taux de conversion expérimentaux, du ruthénium en RuO_4 , pour des solutions de RuNO^{3+} contenant de l'acide nitreux ainsi que ceux du modèle « réacteur agité ». Les résultats expérimentaux sont comparés au modèle du réacteur agité d'après l'équation IV.4. Les constantes apparentes d'oxydation des espèces RuNO^{3+} et Ru(IV) utilisées pour le calcul ont été déterminées dans les mêmes conditions de milieu.

En électrolyse directe, l'évolution expérimentale du taux de conversion du ruthénium en RuO_4 est légèrement différente de celle du modèle du réacteur agité, modèle *a priori* le plus représentatif de la réalité. Cette légère divergence entre l'expérience et la modélisation peut provenir de deux facteurs. D'une part, il est possible que la quantité d'acide nitreux en solution soit sous-estimée. En effet, la méthode de Griess utilisée pour le dosage des nitrites en solution est généralement utilisée pour doser de faibles concentrations d'acide nitreux ainsi, pour ces expérimentations, les échantillons ont été très dilués afin d'atteindre des concentrations d'acide nitreux dosables par cette méthode. De ce fait, la marge d'erreur sur les mesures est accrue. D'autre part, il est considéré que RuO_4 se réduit directement en Ru(IV) . Donc, seule la ré-oxydation du Ru(IV) entre en jeu dans la modélisation. Or, d'après les résultats de certaines expériences en spectrométrie UV-visible, il est possible qu'une espèce intermédiaire, telle Ru(VI) , intervienne dans la réaction de réduction. Si tel était le cas, il serait nécessaire d'introduire la constante d'oxydation de cette espèce Ru(VI) ainsi que les proportions relatives de Ru(IV) , RuNO^{3+} et Ru(VI) en solution.

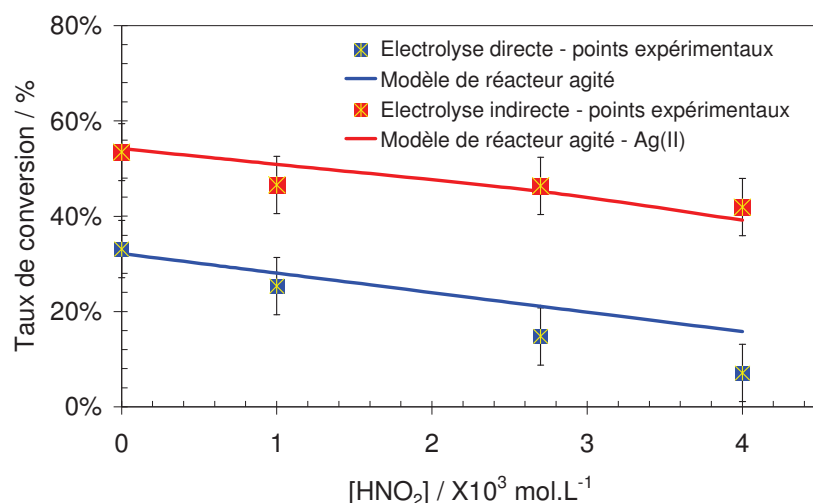


Figure IV.18. Comparatif des taux de conversion expérimentaux avec ceux du modèle de réacteur agité – oxydations directe et indirecte (Ag(II)) – $Q_L = 13,5 \text{ mL.min}^{-1}$ - HNO_3 3 N.

En électrolyse indirecte, les résultats calculés pour un réacteur agité semblent mieux correspondre aux points expérimentaux. Toutefois, les incertitudes sur les mesures de concentration de l'acide nitreux demeurent. Le taux de conversion en RuO_4 est naturellement moins affecté dans ce cas qu'en électrolyse directe du fait de l'oxydation par Ag(II) en solution jusque dans le volatilisateur.

C.III.3. Détermination de la constante apparente de transfert liquide/gaz

La figure IV.19. représente les valeurs des constantes de transfert liquide/gaz de RuO_4 en fonction de la concentration de la solution en acide nitreux.

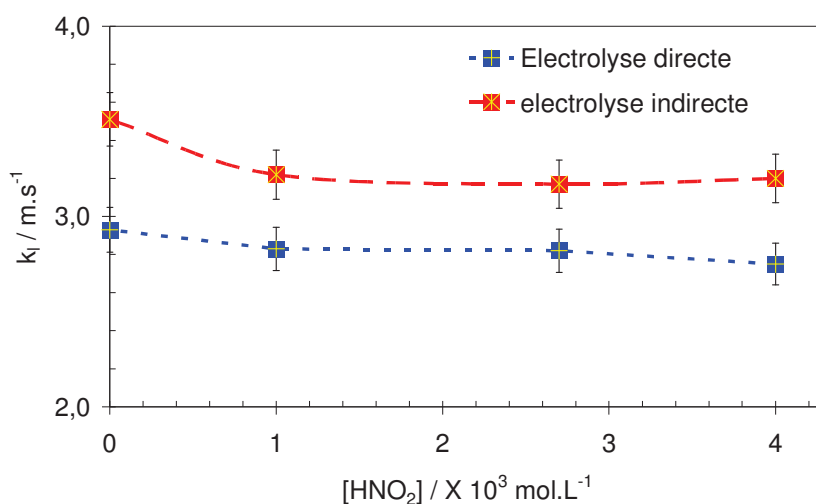


Figure IV.19. Comparatif des valeurs des constantes de transfert liquide/gaz en électrolyse directe et indirecte – $Q_L = 13,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ - HNO_3 3 N.

Que ce soit en électrolyse directe ou indirecte, un léger fléchissement de la valeur de la constante de transfert liquide/gaz est observé proportionnellement à l'augmentation de la concentration de l'acide nitreux. Toutefois, cette constante semble moins affectée par l'acide nitreux que la constante apparente d'oxydation. Il est probable que la réaction de réduction de RuO_4 par l'acide nitreux est rapide et intervient essentiellement dans l'électrolyseur.

C.III.4. Conclusion – effet de l'acide nitreux sur le procédé

L'acide nitreux étant très présent dans les solutions de dissolution de combustible irradié, il est possible que sa présence diminue significativement les rendements faradiques et les rendements d'élimination du ruthénium de ces solutions. Rappelons que lors des essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolution réelles de

combustible, de faibles rendements d'élimination et faradiques avait été observés [7]. Ainsi, la présente étude permet de démontrer que plus la concentration d'acide nitreux est élevée :

- plus la constante globale d'électro-volatilisation est basse que ce soit en électrolyse directe ou indirecte ;
- plus les taux de conversion du ruthénium en RuO_4 sont faibles ;
- plus les valeurs des constantes de transfert liquide/gaz (k_i) sont altérées mais dans une moindre mesure.

De plus, l'étude UV-visible de la réduction de RuO_4 par l'acide nitreux a montré que cette réaction est très rapide. Ceci se confirme au vu des résultats de volatilisation et d'électrolyse qui se trouvent d'autant plus altérés que la concentration de l'acide nitreux est élevée. Ainsi, une amélioration du procédé consisterait à faire intervenir la volatilisation plus rapidement après l'électrolyse afin de limiter la réaction concurrentielle de réduction de RuO_4 par l'acide nitreux. Il est également envisageable de monter des électrolyseurs et des volatilisateur en série afin de ré-oxyder les espèces qui ont été réduites par l'acide nitreux.

Notons aussi que le système à fonctionnement continu conduit à des constantes d'oxydation et de volatilisation supérieures à celles obtenues sur les systèmes batch utilisés pour les essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions réelles. De ce fait, la présence d'acide nitreux devrait avoir un impact encore plus important sur les rendements d'élimination du ruthénium lors des essais en batch. Ainsi, les mauvais rendements globaux d'élimination du ruthénium des solutions réelles de dissolution de combustible obtenues par Espinoux [10] pourraient trouver leur explication dans une présence importante d'acide nitreux dans ces solutions.

C.IV. Etude de l'influence de certains éléments présents dans les solutions de dissolution de combustible irradié sur le procédé d'électro-volatilisation

Les solutions de dissolution de combustible ont une composition complexe. Outre la présence d'acide nitreux qui est probablement un facteur limitant du procédé d'électro-volatilisation du ruthénium, d'autres cations pourraient, d'après les données thermodynamiques [1], générer des boucles catalytiques ou se montrer simplement électrophages. Ainsi, les effets cumulés de la réduction de RuO_4 par l'acide nitreux et de la consommation d'électrons par certains éléments lors des électrolyses, pourraient être co-

responsables des faibles rendements d'électro-volatilisation du ruthénium contenu dans les solutions de dissolution de combustible.

C.IV.1. Modélisation de la compétition faradique

En se basant sur la composition moyenne d'un combustible irradié, il est possible de prévoir les quantités d'électrons que consommerait chacun des cations électro-actifs en solutions connaissant leurs concentrations respectives et leurs degrés d'oxydation en solution nitrique avant et après oxydation (tableau IV.6.). D'un point de vue thermodynamique, cette approche permet de modéliser la perte faradique lors des électro-oxydations du ruthénium.

Tableau IV.6. Bilan faradique théorique pour l'électro-volatilisation du ruthénium d'une solution de dissolution de combustible irradié prenant en compte les concentrations et valences des espèces électro-actives.

| Eléments ou composés | Concentration de l'espèce en solution $\times 10^3 \text{ mol.L}^{-1}$ | Valence initiale | Valence finale | Nombre d'électrons consommés | Bilan faradique % |
|----------------------|--|------------------|----------------|------------------------------|-------------------|
| ruthénium | 5,6 | II | VIII | 6 | 24 |
| plutonium | 10,5 | IV | VI | 2 | 23 |
| acide nitreux | 5,0 | III | V | 2 | 21 |
| chrome | 5,7 | III | VI | 3 | 18 |
| cérium | 4,3 | III | IV | 1 | 5 |
| palladium | 3,2 | II | IV | 2 | 7 |
| manganèse | 0,1 | II | VII | 5 | 1 |
| autres | | | | | 1 |

Comme le montre la figure IV.20., si tous les éléments potentiellement oxydables sont pris en compte, il apparaît que le rendement faradique théorique de l'oxydation de RuNO^{3+} en RuO_4 ne peut excéder 24%. Les hypothèses de ce calcul se basent sur des concentrations moyennes de $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en RuNO^{3+} et $1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en acide nitreux. D'après cette modélisation, il apparaît que le plutonium, à la valence +IV dans les solutions de dissolution, peut potentiellement s'oxyder jusqu'à la valence +VI dans nos conditions d'électrolyses, ce qui aurait pour conséquence de consommer près du quart des électrons. Toutefois, il est important de noter que selon la nature du combustible et le taux de combustion, les proportions et concentrations relatives de ces éléments évoluent.

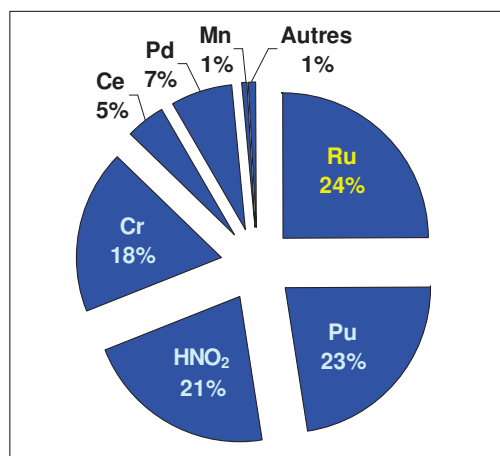


Figure IV.20. Représentation des rendements faradiques théoriques pour les principaux cations électro-actifs contenus dans les solutions de dissolution de combustible.

Afin de vérifier si des espèces en solution génèrent des boucles catalytiques, des essais d'électro-volatilisation du ruthénium sont réalisés en leur présence. Bien que ne consommant théoriquement que 1% des électrons, le manganèse est particulièrement étudié. D'après Pourbaix [3], il est susceptible de générer des boucles catalytiques dans l'acide nitrique comme le montre la figure IV.21. et ce, d'autant plus que l'acidité est élevée.

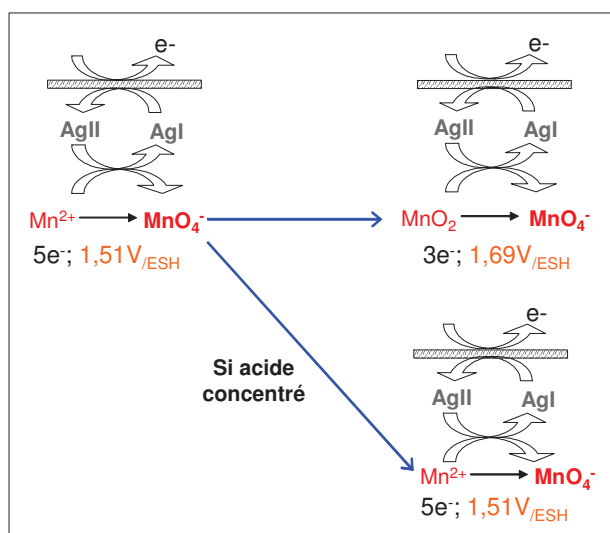


Figure IV.21. Représentation thermodynamique de la boucle catalytique du manganèse en milieu acide lors d'une oxydation électrochimique (en présence du médiateur électrochimique Ag(II)).

Le manganèse, qui se trouve sous la forme Mn^{2+} en solution, peut s'oxyder en MnO_4^- . Cette espèce oxydée peut se réduire en Mn^{2+} à nouveau mais aussi en MnO_2 lorsque l'acidité est élevée : ce qui est le cas des solutions de dissolution de combustible. Toutefois, Mn^{2+} et MnO_2 sont oxydables à partir de 1,51 V/ESH et 1,69 V/ESH respectivement donc à des potentiels inférieurs à celui d'Ag(II). Ainsi, elles peuvent être ré-oxydées en MnO_4^- dans les conditions d'électrolyse de $RuNO^{3+}$ ($E > 1,6$ V/ESH) dans HNO_3 concentré que ce soit en électrolyse directe ou indirecte

C.IV.2. Détermination du rendement faradique d'électrolyse

Afin d'étudier l'impact de la présence de manganèse, des essais d'électrolyse sont réalisés en milieu nitrique 3 N en présence d'Ag(II). La figure IV.22. représente les taux de conversion en RuO_4 en fonction du temps de séjour dans l'électrolyseur. Notons également que la quantité de manganèse en solution est volontairement supérieure à celle des solutions de dissolution de combustible afin de mieux appréhender son effet.

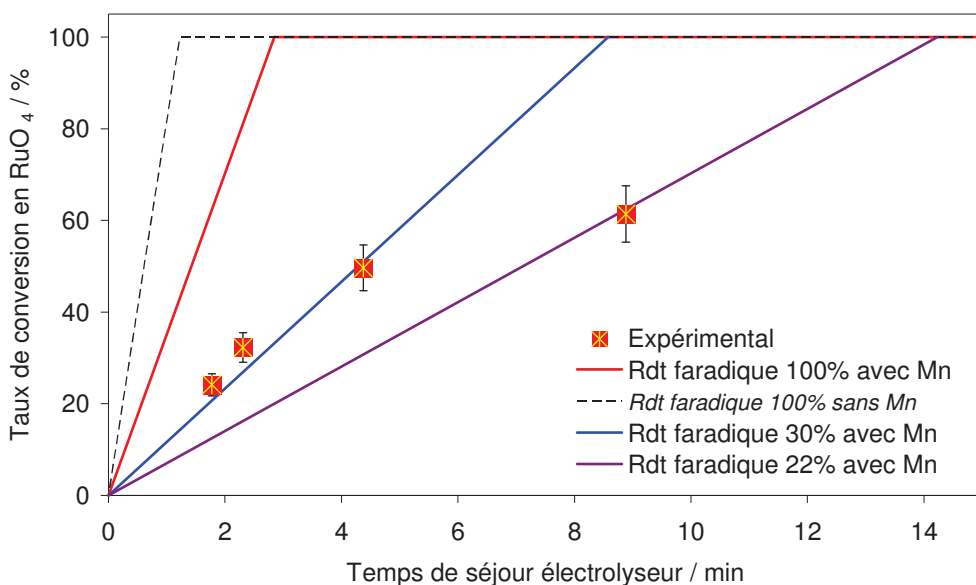


Figure IV.22. Représentation du taux de conversion en RuO_4 par rapport au temps de séjour dans l'électrolyseur pour une solution commerciale de $RuNO^{3+}$ ($[Ru] = 5.10^{-3}$ mol.L $^{-1}$; HNO_3 3 N ; $[Mn^{2+}] = 7,5.10^{-3}$ mol.L $^{-1}$; $[AgNO_3] = 5.10^{-2}$ mol.L $^{-1}$) et pour des cas idéaux (100% d'élimination à différents rendements faradiques).

Il ressort de cette étude que le rendement faradique est de l'ordre de 30% lorsque les deux réactions d'oxydation de $RuNO^{3+}$ en RuO_4 et de Mn^{2+} en MnO_4^- sont considérées pour des temps de séjour dans l'électrolyseur inférieurs à 5 min. Ce rendement est à 2% près

identique à celui obtenu sans manganèse. Aucune boucle catalytique n'est ainsi observée de façon significative. Dans les proportions représentatives de celles du combustible irradié, le manganèse se comporte simplement comme un élément légèrement électrophage et n'explique pas à lui seul les faibles rendements faradiques obtenus lors des électrolyses des solutions de dissolution de combustible.

Les taux de conversion en RuO_4 obtenus lors des essais d'électro-volatilisation en présence de cérium présentés sur la figure IV.23., montrent que cet élément se conduit plus en médiateur électrochimique qu'en élément électrophage et ceci grâce au potentiel d'oxydation de Ce(IV) supérieur à $1,75 \text{ V/ESH}$ dans les conditions de l'étude [1]. En effet, les taux de conversion en présence de cérium sont supérieurs d'environ 10% à ceux obtenus en électrolyse directe de RuNO^{3+} . Toutefois, le cérium est beaucoup moins efficace que l' Ag(II) qui conduit à des taux de conversion proches de 100%.

Par conséquent, la présence du cérium dans les solutions de dissolution de combustible irradié n'altère *a priori* pas les rendements du procédé d'électro-volatilisation : au contraire, il aurait tendance à les améliorer de par le léger effet oxydant de Ce(IV) vis-à-vis de RuNO^{3+} -nitraté. Toutefois, s'il s'avère que la forme chimique du ruthénium dans les solutions de dissolution de combustible est l'espèce $\text{RuNO(NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})$, alors le cérium n'aura pas ce léger effet de médiateur. Ce(IV) n'a probablement pas un potentiel d'oxydation suffisant pour oxyder cette espèce dont le potentiel est supérieur à $1,70 \text{ V/ESH}$ dans l'acide nitrique concentré ($> 1 \text{ N}$) d'après les études SUVER.

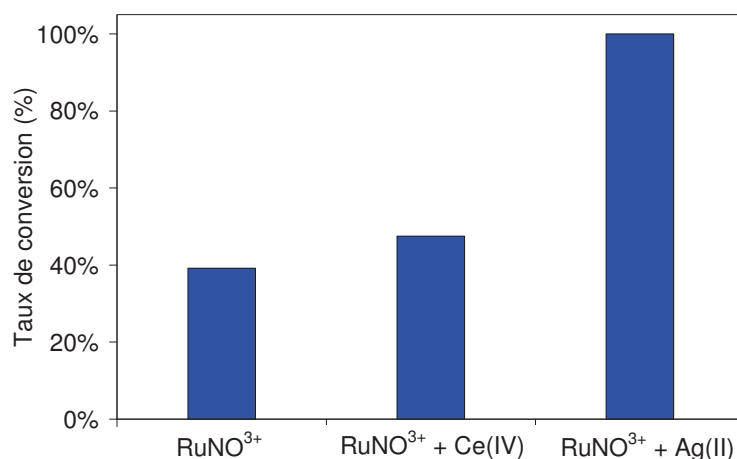


Figure IV.23. Représentation du taux de conversion de RuNO^{3+} en RuO_4 en présence de Ce(IV) et d' Ag(II) . $[\text{Ce(NO}_3)_3] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Ag(NO}_3)] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. $Q_L = 8,5 \text{ mL.min}^{-1}$. $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ N}$.

Le chrome n'a volontairement pas fait l'objet d'expérimentation. Cet élément se trouve sous forme Cr(III) dans les solutions nitriques de dissolution de combustible irradié. D'après les données thermodynamiques, il s'oxyde en H_2CrO_4 (Cr(VI)), dans les conditions de l'électro-volatilisation, vers 1,35 V/ESH. Une fois le degré d'oxydation maximum atteint (+VI), le chrome est stable en milieu nitrique concentré et ne possède pas un potentiel suffisamment élevé pour oxyder $RuNO^{3+}$ ou les autres espèces présentes en quantités significatives en solution. De ce fait, on peut considérer que le chrome ne consomme que 3 électrons par mole lors de l'électrolyse pour passer de l'état Cr(III) à celui de Cr(VI). Par conséquent, il est probable qu'il se comporte simplement comme un élément légèrement électrophage.

C.V. Bilan de l'étude des solutions complexes de ruthénium

L'ensemble des résultats des essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions complexes montre que le procédé est potentiellement altéré par les facteurs décrits ci-dessous :

- d'une part, l'acide nitreux a un effet néfaste sur le procédé. Sa présence conduit à une réduction rapide de RuO_4 en Ru(IV) et altère ainsi les bilans faradiques, les taux de conversion et les rendements de volatilisation ;
- d'autre part, l'étude révèle le comportement potentiellement électrophage de plusieurs cations en solutions tels le plutonium, le chrome, le cérium, le palladium ou le manganèse. L'étude précise également que le manganèse, dans les proportions du combustible irradié, ne génère pas de boucle catalytique et consomme des électrons selon une loi strictement faradique.

D. CONCLUSION DE L'ETUDE DES SOLUTIONS MODELES COMPLEXES DE RUTHENIUM – DISCUSSION

La synthèse de solutions complexes de ruthénium avec génération d'acide nitreux *in-situ* a permis de démontrer que cet acide a un effet notable sur les cinétiques de dissolution. En effet, les vitesses de dissolution du ruthénium sont multipliées par un facteur 10 dans certains cas ce qui tend à rapprocher les vitesses de dissolution mesurées à celles observées lors de la dissolution du combustible irradié. Toutefois les vitesses apparentes de mise en solution demeurent beaucoup plus élevées que celles obtenues en laboratoire. Ces

différences pourraient provenir d'une surface spécifique plus importante du ruthénium issu du combustible irradié et d'une quantité d'acide nitreux supérieure dans le procédé industriel. De plus, notons que l'acide nitreux influe également sur la forme chimique des espèces en solution : le $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$, très majoritaire, a été formellement identifié par spectro-électrochimie. Cette étude confirme les données bibliographiques mentionnant la présence majoritaire de la forme ruthénium-nitrosyle dans les solutions de dissolution de combustible. Par ailleurs, ces travaux démontrent que RuNO^{3+} est plutôt sous forme nitrée que nitratée en présence d'acide nitreux. Or les solutions de dissolution de combustible contiennent une quantité importante de cet acide, donc il est raisonnable d'extrapoler que l'espèce majoritaire contenue dans les solutions de dissolution de combustible irradié est une forme RuNO^{3+} -nitrée. Sato [11 ;12] avait quant à lui mis en évidence, par HPLC, des espèces RuNO^{3+} -mixtes nitrées-nitratées dans une solution nitrique d'oxyde d'uranium irradié. Le temps de vieillissement de la solution étudiée par Sato avait probablement conduit à une évolution des complexes RuNO^{3+} -nitrés vers les complexes mixtes suite au dégazage des oxydes d'azote comme cela a été exposé au chapitre I. Ainsi, les espèces du ruthénium obtenues par dissolution dans l'acide nitrique en présence d'acide nitreux sont *a priori* analogues à celles recensées dans les solutions de dissolution de combustible irradié.

Par ailleurs, cette étude montre que des éléments chimiques présents dans les solutions de dissolution de combustible irradié peuvent conduire à une altération importante du procédé d'électro-volatilisation. Les essais menés sur des solutions complexes synthétiques de RuNO^{3+} montrent que l'acide nitreux est une espèce pénalisante pour le procédé car elle agit comme réducteur puissant vis-à-vis de RuO_4 . De plus, d'après la modélisation, d'autres éléments chimiques présents dans les solutions de dissolution de combustible, tels le plutonium ou le chrome, sont susceptibles de consommer près de la moitié des électrons lors des électrolyses. Ainsi, les rendements faradiques théoriques pour le ruthénium n'excéderaient pas 24%.

L'ensemble de ces nouvelles informations permet donc de proposer une explication quant aux faibles rendements d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolution de combustible irradié comparés à ceux des solutions commerciales de RuNO^{3+} -nitratées. La première hypothèse provient de la concentration élevée de l'acide nitreux dans les solutions industrielles. Cet acide est en effet capable de réduire rapidement RuO_4 , donc d'altérer significativement le procédé. La seconde explication est basée sur le fait que les solutions de combustible contiennent de nombreux éléments électrophages comme le chrome, le palladium ou le cérium qui, d'après les calculs réalisés dans ce chapitre, pourraient consommer près de la moitié des électrons lors de l'électrolyse. Toutefois, ces

éléments électrophages, une fois leur valence maximum atteinte, ne se réduisent théoriquement pas. Aucune boucle catalytique n'a été observée lors de ces essais notamment pour le manganèse alors que cette espèce a été jusqu'alors comme susceptible d'en générer en milieu nitrique concentré.

- [1] PHILIPPE M., MASSON M., GUE J.P., *Document interne CEA*, (1990)
- [2] JIANG P.Y., NAGAISHI R., YOTSUYANAGI T., KATSUMURA Y., ISHIGURE K., *J. Chem. Soc. Faraday Transactions.*, **90**, 93-95, (1994)
- [3] POURBAIX M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, (1963)
- [4] CAU DIT COUMES C., Thèse de doctorat, Université de Paris VI, (1998)
- [5] ESBELIN E., Thèse de doctorat, Université de Paris VI, (1998)
- [6] JOHNSON B.G., McCLEVERTY J.A., *Prog. Inorg. Chem.*, **7**, 277, (1966)
- [7] CARRON V., Thèse de doctorat, Université de Grenoble I, (2000)
- [8] MASLENNIKOV A., FOUREST B., DAVID F., MASSON M., *Radiochimica Acta*, **91(7)**, 419-426, (2003)
- [9] MASLENNIKOV A., FOUREST B., DAVID F., MASSON M., *Radiochimica Acta*, **91(12)**, 761-768, (2003)
- [10] ESPINOUX D., *Document interne CEA*, (1996)
- [11] SATO T., *Radiochimica Acta*, **47**, 219-228, (1989)
- [12] SATO T., MOTOKI R., *Radiochimica Acta*, **48**, 101-113, (1989)

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans ce mémoire étaient consacrés à l'étude des influences respectives de la nature des formes chimiques du ruthénium et de la composition des solutions modèles de dissolution sur les performances du procédé d'électro-volatilisation. L'objectif était de comprendre pourquoi le procédé d'élimination du ruthénium conduit à des rendements altérés sur des solutions de dissolution de combustible irradié alors qu'ils sont satisfaisants sur les solutions commerciales de RuNO^{3+} -nitraté, alors même que la littérature prévoit que les espèces majoritaires dans les solutions de dissolution de combustible sont des complexes plus ou moins nitrés ou nitrates de la forme RuNO^{3+} .

Suite à l'étude bibliographique il est apparu que, d'une part, les solutions commerciales de RuNO^{3+} ne possédant que des ligands nitrato ne modélisaient pas fidèlement la forme chimique du ruthénium dans les solutions de dissolution de combustible et d'autre part, que les solutions de combustible sont beaucoup plus complexes que ces solutions commerciales de RuNO^{3+} -nitraté. En effet, outre le ruthénium, ces solutions contiennent de nombreuses autres espèces chimiques comme le plutonium, le manganèse, le palladium, l'acide nitreux...etc. qui sont susceptibles d'avoir des comportements électrophages lors des électrolyses et ainsi d'altérer les performances du procédé d'électro-volatilisation.

La première partie des travaux s'est attachée à la synthèse d'un nouveau type de solutions modèles dites "solutions simples" obtenues par dissolution de poudres de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique chaud à des concentrations variables (de 2,5 N à 10 N) dans des conditions les plus proches possibles de celles qui sont postulées pour la mise en solution du combustible irradié. D'un point de vue des vitesses de mises en solution du ruthénium solide, les acquisitions expérimentales issues des poudres choisies sont restées inférieures aux vitesses apparentes obtenues sur combustible irradié indiquant un défaut de représentativité des simulants solides choisis. D'un point de vue de la spéciation des espèces dissoutes, le suivi analytique a permis de mettre en évidence l'existence des formes Ru(IV) en début de dissolution avant d'être réduites en RuNO^{3+} di-nitré ($\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$). Cette forme di-nitrée a été mise en évidence par spectro-électrochimie dans l'IR. Selon, la température, l'acidité et le temps de dissolution, la composition finale de la solution est variable mais ne contient *a priori* que les espèces Ru(IV) et RuNO^{3+} d'après les études voltammétriques et spectro-électrochimiques. Ainsi, la voie de

synthèse choisie a abouti à une forme chimique RuNO^{3+} -dinitrée différente de l'espèce trinitratée commerciale et donc à un simulant du ruthénium structurellement plus proche de celui des solutions de dissolution de combustible. En même temps, la signature électrochimique de la solution synthétisée n'a montré qu'une légère différence dans les étapes d'adsorption à faible potentiel et des différences mineures dans les étapes de transfert de charge et de réactions chimiques couplées aux potentiels plus élevés. En dernier ressort, des études spectro-électrochimiques sur des composés RuNO^{3+} non nitrés et non nitrés du type $\text{RuNO}(\text{OH})_5$ dans l'acide perchlorique ont également conduit à la conclusion que la nature des ligands de RuNO^{3+} et que la présence de nitrates dans la solution n'altéraient pas fondamentalement les potentiels d'oxydation des espèces RuNO^{3+} et que l'environnement structural du ruthénium nitrosyle ne peut expliquer des changements de comportements électrochimiques significatifs.

Les solutions synthétiques simples ont été soumises en macro-électrolyse au procédé d'électro-volatilisation en mode intensostatique et en alimentation continue. Les constantes d'oxydation apparentes et les constantes de transfert liquide/gaz des solutions synthétiques simples ont à nouveau confirmé des performances comparables à celles obtenues avec les solutions commerciales de RuNO^{3+} -nitraté. Les rendements d'élimination du ruthénium de ces solutions sont satisfaisants (jusqu'à 85%) dans les deux types de solutions et d'autant plus en présence du médiateur $\text{Ag}(\text{II})$ (jusqu'à 96%). En effet, le médiateur déplace l'oxydation en solution et permet ainsi de s'affranchir des phénomènes d'adsorption des espèces RuNO^{3+} sur l'anode en platine. Indépendamment de la nature des solutions, l'équipement d'électro-volatilisation choisi pour cette étude a montré une plus grande efficacité que les systèmes batch utilisés dans les études d'optimisation antérieures : les constantes globales d'électro-volatilisation sont 10 à 50 fois supérieures aux précédentes valeurs et plus particulièrement les constantes de volatilisation qui sont de 3,5 à 15 fois supérieures. Comme l'avait indiqué Carron, l'étape de volatilisation reste limitante pour les électrolyses réalisées malgré l'amélioration obtenue dans cette étude grâce à l'utilisation d'une nouvelle géométrie d'électro-volatilisateur. En conclusion de cette première partie des travaux, il s'est donc avéré que les différences de formes chimiques du ruthénium, hypothèse formulée initialement, n'expliquent pas à elles seules les importants écarts de rendement d'élimination du ruthénium des solutions commerciales de RuNO^{3+} par rapport aux solutions réelles de dissolution de combustible irradié.

Dans une suite logique, les travaux ont été étendus à l'étude de l'influence d'autres éléments sur le procédé d'électro-volatilisation. Ces éléments présents dans les solutions de dissolution de combustible peuvent, d'après leurs potentiels normaux, se montrer

électrophages lors des électrolyses. Des solutions « complexes » de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ont été synthétisées en présence d'acide nitreux généré *in-situ* grâce au développement d'un montage spécifique. Lors de ces dissolutions, des études cinétiques ont permis de démontrer que la présence d'acide nitreux pouvait augmenter significativement les vitesses de dissolution du ruthénium (autour d'un facteur 10). Parallèlement, des études de spéciation des espèces dissoutes ont conforté la proposition du mécanisme de dissolution de l'espèce $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique en éclairant le rôle de l'acide nitreux présumé. Une première étape de la dissolution commencerait par une oxydation de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en RuO_3 , espèce instable, qui dismute instantanément en RuO_4 et Ru(IV) . RuO_4 est rapidement réduit par l'acide nitreux en Ru(IV) qui est à son tour réduit par HNO_2 , mais moins rapidement, en RuNO^{3+} -nitré. Au final, l'espèce RuNO^{3+} -dinitrée a été formellement identifiée par spectro-électrochimie dans l'infrarouge comme dans le cas des solutions simples. Les essais d'électro-volatilisation de ces solutions de dissolution complexes contenant en fait la même espèce de ruthénium que les solutions simples de dissolution, à savoir $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$, ont conduit à des rendements d'élimination du ruthénium plus faibles que pour les solutions simples. La nature des espèces étant semblable entre ces deux types de solution, il a alors été possible de focaliser les interprétations sur l'influence de la quantité résiduelle de l'acide nitreux qui s'avère significativement différente dans les deux solutions (inférieure à $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans les solutions "simples" et comprise entre $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans les solutions complexes). Par ailleurs, les études spectro-électrochimiques de ces solutions complexes dans l'UV-visible ont révélé une réduction chimique de RuO_4 antérieure à sa réduction électrochimique : il s'agit en fait de la réduction de RuO_4 par HNO_2 . Dès lors, plusieurs solutions de RuNO^{3+} contenant des quantités variables mais pré-déterminées d'acide nitreux ont été soumises au procédé d'électro-volatilisation. Il est apparu que l'acide nitreux altère de façon non négligeable les constantes d'oxydation apparentes ainsi que les constantes apparentes de transfert liquide/gaz et donc les rendements d'élimination du ruthénium.

L'influence des cations a enfin été abordée dans la logique de complexification des solutions. Parmi les cations présents dans les solutions de dissolution et potentiellement électro-actifs, figure le manganèse qui est susceptible de générer des boucles catalytiques par l'intermédiaire du couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ dans l'acide nitrique concentré. Après expérimentation, il s'est avéré que son comportement s'apparente à celui d'un simple élément électrophage pour atteindre son degré d'oxydation le plus élevé (+VII) sans qu'une boucle catalytique n'ait été observée. En extrapolant ce même comportement à des éléments qui n'ont pas été testés, il est prévisible que le plutonium et dans une moindre

mesure le chrome soient responsables de la consommation de près de la moitié des électrons lors de l'électrolyse.

A partir du bilan de ces travaux expérimentaux, il convient de souligner particulièrement le rôle de l'acide nitreux qui est au cœur de la problématique de l'élimination du ruthénium. En effet, dès la dissolution sa présence est responsable de l'accroissement significatif des vitesses de dissolutions. A contrario, lors des électrolyses continues réalisées, les rendements d'élimination du ruthénium ont été considérablement altérés de par son effet très réducteur sur RuO_4 . Il est également probable que cet effet soit accentué pour les solutions réelles de dissolution, sachant que le domaine de concentration de l'acide nitreux obtenu pour cette étude est *a priori* inférieur à celui des concentrations moyennes ou à celui des surconcentrations locales de l'acide nitreux généré dans les solutions réelles. Rappelons que ses processus de génération principaux sont la dissolution de l'oxyde d'uranium et dans une moindre mesure la radiolyse de l'acide nitrique. Ainsi, il est probable que les difficultés d'élimination du ruthénium des solutions de dissolution de combustible irradié soient liées à la présence massive de l'acide nitreux. De plus, d'après la modélisation, d'autres éléments présents en solution de dissolution de combustible peuvent également être partiellement responsables du mauvais rendement faradique, notamment le plutonium.

Ce travail a permis d'apporter des réponses quant aux influences respectives de la nature des formes chimiques du ruthénium et de la complexité des solutions modèles de dissolution sur le procédé d'électro-volatilisation. Il serait toutefois intéressant de poursuivre l'étude afin d'éclaircir ou d'optimiser certains points :

- tout d'abord, en étudiant le comportement en électrolyse d'autres éléments, contenus dans les solutions de dissolution de combustible, tels le chrome, le palladium et le plutonium ;
- en second lieu, il semble important de tester le procédé d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolution de combustible dénitrées (élimination par désorption gaz/liquide et/ou ajout d'agents anti-nitreux électro-inactifs) afin de mieux quantifier dans quelle mesure l'acide nitreux est le facteur limitant vis-à-vis des rendements du procédé ;
- puis, une optimisation du montage d'électro-volatilisation, d'un point de vue génie électrochimique, pourrait être envisageable afin de s'affranchir au maximum de l'effet réducteur de l'acide nitreux sur RuO_4 . D'une part, les conditions de volatilisation

devraient être optimisées en augmentant la surface de contact liquide/gaz et d'autre part, il serait souhaitable de volatiliser RuO_4 aussitôt après sa formation afin de limiter le temps de contact entre les deux réactifs RuO_4 et HNO_2 ;

- enfin, d'un point de vue plus fondamental, il serait enrichissant de mettre formellement en évidence l'espèce intermédiaire RuO_3 postulée d'une part dans le mécanisme de dissolution oxydante de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et d'autre part en tant qu'intermédiaire de la réduction de RuO_4 par HNO_2 . L'électrochimie à basse température pourrait être envisagée pour mener à bien cette étude.

ANNEXES

ANNEXES

| | |
|---|------------|
| <u>ANNEXE 1</u> | 228 |
| Produits Chimiques et synthèses | |
| <u>ANNEXE 2</u> | 231 |
| Photos des solutions de complexes RuNO-dinitrés | |
| <u>ANNEXE 3</u> | 232 |
| Synthèses des alliages polymétalliques | |
| <u>ANNEXE4</u> | 233 |
| Développements mathématiques des réacteurs modèles d'électrolyse et de volatilisation | |
| <u>ANNEXE 5</u> | 242 |
| Mise en évidence de la formation de RuO ₄ pendant les dissolutions | |
| <u>ANNEXE 6</u> | 243 |
| Photographies des poudres RuO ₂ .xH ₂ O avant et après attaque acide par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). | |
| <u>ANNEXE 7</u> | 244 |
| Etudes des noyaux ⁹⁹ Ru et ¹⁰¹ Ru par Résonance Magnétique Nucléaire | |
| <u>ANNEXE 8</u> | 246 |
| Dosage de l'acide nitreux par la méthode de Griess | |

ANNEXE 1**Produits chimiques et Synthèses****A.1.I. Principaux produits chimiques utilisés**

| Produit | Conditionnement | Fournisseur | Pureté / concentration |
|---|-----------------|-------------|--|
| HNO ₃ | Solution | Fluka | 14,42 N / 65% |
| HClO ₄ | Solution | Merck | 15,97 N / 72% |
| NaOH | Solution | Aldrich | 18,9 N / 50% |
| RuNO ₃ ⁺ -nitraté | Poudre | Aldrich | 31,3% en Ru mini. |
| RuO ₂ ·xH ₂ O | Poudre | Aldrich | RuO ₂ · _{2,3} H ₂ O |
| KRuO ₄ | Poudre | Aldrich | 49% en Ru mini |
| Ru(0) | Poudre | Merck | > 99,9% |
| NaNO ₂ | Poudre | Merck | Proanalysis >99% |
| Mn(NO ₃) ₂ | Poudre | Prolabo | > 98,5% |
| AgNO ₃ | Poudre | Prolabo | >99% |
| Mo(0) | Poudre | Aldrich | > 99,95% |
| Pd(0) | Poudre | Merck | > 99,9% |
| Ce(NO ₃) ₃ | Poudre | Prolabo | Rectapur > 99,5% |
| H ₂ O ₂ | Solution | Fluka | 30% en masse |

A.1.II. Synthèse des solutions modèles de RuNO³⁺

Les études électrochimiques et spectroélectrochimiques ont, en partie, été réalisées sur des solutions de RuNO³⁺ issues de dissolution de poudres commerciales de RuNO(NO₃)₃(H₂O)₂.

Une masse prédéfinie de poudre commerciale est dissoute à température ambiante dans les acides nitrique ou perchlorique. Ces deux acides ayant été préparés à partir des solutions commerciales précitées dans le tableau du paragraphe A.I.1.

Les solutions sont préparées au moins dix jours avant les expérimentations afin que leur composition puisse être considérée comme invariable dans le temps d'après les données de la bibliographie. Toutefois, en milieu nitrique, ces solutions évoluent lentement (jusqu'à 1an) vers des complexes RuNO³⁺ plus ou moins nitrates selon l'acidité : une acidité élevée favorisant la forme trinitratée.

A.1.III. Synthèse des solutions de RuO₄

Les solutions de RuO₄ sont obtenues par dissolution en solution nitrique à température ambiante de poudre commerciale de KRuO₄. La dissolution est réalisée en deux heures dans un erlenmeyer fermé par un septum afin d'éviter toute fuite de RuO₄ gaz (nocif). La poudre ne se dissout pas en totalité ce qui contraint à filtrer, sur support papier, la solution à l'issue des deux heures (sous sorbonne, gaz toxique). Les expérimentations sont ensuite réalisées dans les 24 heures afin d'éviter l'éventuelle apparition de Ru(IV) par réduction spontanée.

A.1.IV. Synthèse des solutions de Ru(IV)

Les solutions de Ru(IV) sont obtenues par réduction des solutions de RuO₄ par l'eau oxygénée. Typiquement, la poudre KRuO₄ est dissoute dans l'acide nitrique dans un erlenmeyer, fermé par un septum afin d'éviter toute fuite de RuO₄ gaz. La couleur de la solution est verte/marron. Au bout de deux heures d'agitation, une quantité mesurée d'eau oxygénée est additionnée par seringue à travers le septum. En quelques minutes, la solution devient marron foncé. L'agitation est maintenue 30 minutes afin que la réduction soit totale. Tout en conservant l'agitation, la solution est ensuite chauffée à 60°C (sous sorbonne) afin d'éliminer l'excès d'eau oxygénée. La synthèse se termine par une filtration sur support papier afin d'éliminer les indissous.

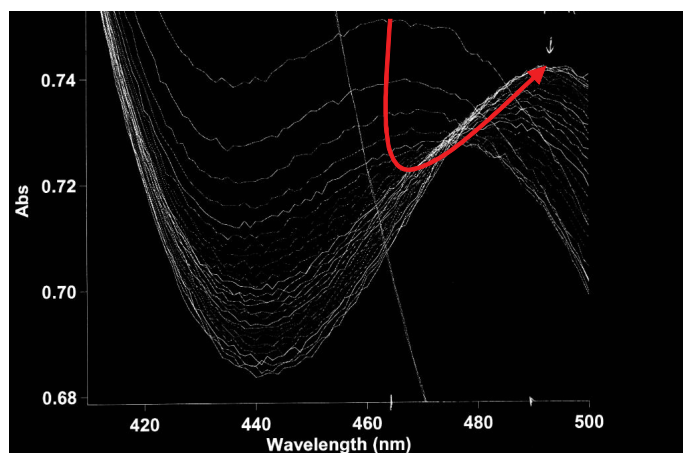


Figure A.1.1. Evolution de l'absorbance d'une solution de Ru(IV) en UV-visible. Un spectre toutes les 10 minutes.

Un suivi UV-visible (figure A.1.1.) de la solution a permis de montrer que l'espèce Ru(IV) obtenue aussitôt après la dissolution absorbe à 460 nm alors qu'après un temps

d'équilibrage de la solution de quelques heures, un pic d'absorbance à bande large centré à 485/490 nm est observé conformément aux données bibliographiques. Il est probable que l'espèce à 460 nm soit le monomère de Ru(IV) qui évolue ensuite vers sa forme tétramère.

A.1.V. Synthèse des solutions de RuNO³⁺-nitré

Les solutions de RuNO³⁺-nitré sont obtenues par bullage d'oxyde d'azote dans une solution de RuNO³⁺-trinitraté dont la synthèse est décrite au paragraphe II de cette annexe. La synthèse se déroule dans le montage de dissolution couplé au générateur d'oxyde d'azote permettant une génération d'acide nitreux *in situ*. La réaction se déroule à 60°C en 30 minutes environ. La solution passe de la couleur marron à orange intense (voir photo en Annexe 2). Aucune évolution notable du spectre UV-visible n'est relevée.

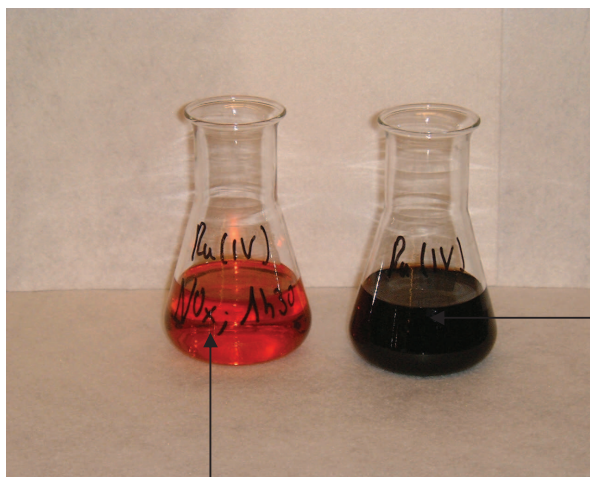
Une autre voie de synthèse a également été démontrée dans cette étude. Les solutions de RuNO³⁺-nitrées peuvent en effet être obtenues par bullage d'oxyde d'azote à 60°C dans une solution de Ru(IV) dont la synthèse est décrite au paragraphe IV de cette annexe. En 30 minutes environ, la solution passe de la couleur brune à orange intense (voir photo en annexe 2). L'absorbance de la solution en UV-visible permet de déterminer l'évolution du coefficient d'extinction molaire qui passe de 725 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à environ 60 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

ANNEXE 2

Photos des solutions de complexes RuNO-dinitrés

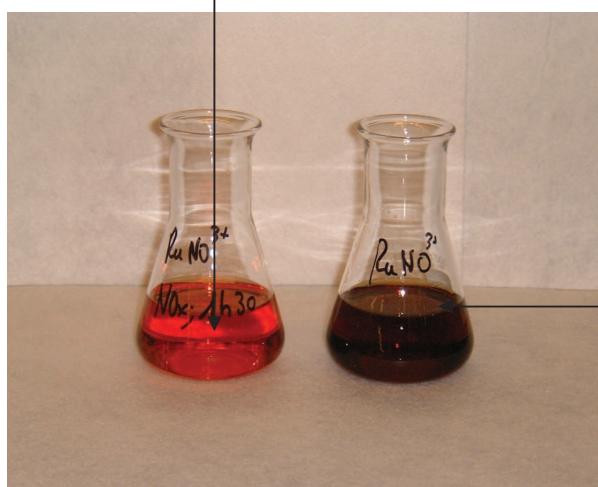
Formation de l'espèce RuNO-dinitrée après bullage d'oxydes d'azote dans des solutions de RuNO-trinitraté et Ru(IV)

Les solutions de Ru(IV) et $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_2$ soumises à un bullage d'oxydes d'azote conduisent à une même espèce du ruthénium en solution identifiée au cours de cette étude comme étant l'espèce dinitrée : $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_3$.



Solution de Ru(IV)

**Espèce
 $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_3$**



Solution de
 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_2$

ANNEXE 3**Synthèse des alliages polymétalliques
Surface spécifique des diverses composés****Synthèses des alliages polymétalliques Ru-Mo-Pd**

Dans le combustible irradié, la forme thermodynamiquement la plus probable du ruthénium est le ruthénium métal au degré d'oxydation 0 essentiellement reportée, dans la littérature, sous forme d'alliage polymétalliques (phase ϵ).

Après une étude bibliographique des diagrammes ternaires de ces alliages, il s'est avéré que la phase ϵ de l'alliage pouvait être atteinte à des températures de l'ordre de 1300°C avec une composition comparable aux alliages générés dans le combustible. Les synthèses ont été réalisées à l'ENSEEG de Grenoble. Le procédé utilisé est une fusion à 1300°C sous atmosphère légèrement réductrice permettant ainsi de s'affranchir de l'oxydation des trois métaux (Ru, Mo et Pd). Notamment, on peut craindre que le molybdène s'oxyde facilement à température élevée or les alliages contenus dans le combustible ne contiennent pas d'oxygène d'où la nécessité d'opérer sous atmosphère réductrice. Les proportions massiques des trois métaux sont : 45,6% de Ru, 34,4% de Mo et 20% de Pd. Des telles proportions relatives permettent de synthétiser un alliage polymétallique en phase ϵ conformément au diagramme ternaire présenté au chapitre I. Cette phase est alors identique à celle rencontrée dans le combustible irradié.

Les analyses BET ont révélé une surface spécifique de 0,1 m².g⁻¹. Cette valeur est relativement faible comparée à celle des autres poudres utilisées : Ru(0) et RuO₂.xH₂O. (Tableau A.3.1)

Tableau A.3.1 Surfaces spécifiques des poudres étudiées lors des dissolutions.

| Espèce | Surface spécifique / m².g⁻¹ |
|-------------------------------------|--|
| Polymétalliques Ru-Mo-Pd | 0,1 |
| Ru(0) | 1 |
| RuO ₂ .xH ₂ O | 146 |

ANNEXE 4

Développements mathématiques des modèles de réacteurs modèles d'électrolyse et de volatilisation

A.4.I. Modèle « réacteur agité »

D'après le principe de la conservation de la matière, la quantité de $RuNO^{3+}$ qui entre dans l'électrolyseur est égale à la quantité de RuO_4 qui en ressort plus la quantité restante à l'électrolyseur. Le bilan global s'écrit :

$$[RuNO^{3+}]_0 = [RuNO^{3+}]_e + [RuO_4]_e \quad \text{A.4.1.}$$

Avec $[RuNO^{3+}]_0$: concentration initiale de la solution en $RuNO^{3+}$;
 $[RuNO^{3+}]_e$: concentration de la solution en $RuNO^{3+}$ en sortie d'électrolyseur ;
 $[RuO_4]_e$: concentration de la solution en RuO_4 en sortie d'électrolyseur.

D'autre part, le bilan sur l'espèce $RuNO^{3+}$ s'écrit :

$$Q_L \cdot [RuNO^{3+}]_0 = Q_L \cdot [RuNO^{3+}]_e + k_{ox,app} \cdot S \cdot [RuNO^{3+}]_e \quad \text{A.4.2.}$$

Avec $k_{ox,app}$: constante apparente d'oxydation ($m \cdot s^{-1}$).

A partir des relations A.4.1. et A.4.2., on peut écrire :

$$Q_L \cdot [RuNO^{3+}]_0 = Q_L \cdot ([RuNO^{3+}]_0 - [RuO_4]_e) + k_{ox,app} \cdot S \cdot ([RuNO^{3+}]_0 - [RuO_4]_e) \quad \text{A.4.3.}$$

$$\text{D'où } \frac{[RuO_4]_e}{[RuNO^{3+}]_0} = \frac{1}{1 + \frac{Q_L}{k_{ox,app} \cdot S}} \quad \text{A.4.4. (ou III.12.)}$$

avec S : surface de l'anode (m^2)
 Q_L : débit analytique ($m^3 \cdot s^{-1}$) ;
 $k_{ox,app}$: constante d'oxydation apparente ($m \cdot s^{-1}$).

A.4.II. Modèle « n réacteurs en cascade »

De la même façon que précédemment, le bilan global s'écrit sur le réacteur i :

$$[RuO_4]_i + [RuNO^{3+}]_i = [RuNO^{3+}]_{i+1} + [RuO_4]_{i+1} = [RuNO^{3+}]_0 \quad \text{A.4.5.}$$

avec $[RuNO^{3+}]_i$: concentration en $RuNO^{3+}$ à la sortie de l'électrolyseur i+1 ;

$[RuO_4]_{i+1}$: concentration en RuO_4 à la sortie de l'électrolyseur i+1

Et le bilan en $RuNO^{3+}$:

$$Q_L \cdot [RuNO^{3+}]_i = Q_L \cdot [RuNO^{3+}]_{i+1} + k_{ox,app} \cdot \frac{S}{n} \cdot [RuNO^{3+}]_{i+1} \quad \text{A.4.6.}$$

avec $[RuO_4]_i$: concentration en $RuNO^{3+}$ à la sortie de l'électrolyseur i+1 ;

$[RuNO^{3+}]_{i+1}$: concentration en $RuNO^{3+}$ à la sortie de l'électrolyseur i+1

A partir des relations A.4.5. et A.4.6., on obtient :

$$[RuNO^{3+}]_i = ([RuNO^{3+}]_i + [RuO_4]_i - [RuO_4]_{i+1}) \left(1 + \frac{k_{ox,app} \cdot S}{Q_L} \right) \quad \text{A.4.7.}$$

D'où :

$$\frac{[RuO_4]_{i+1} - [RuO_4]_i}{[RuNO^{3+}]_i} = \frac{1}{1 + \frac{n \cdot Q_L}{k_{ox,app} \cdot S}} \quad \text{A.4.8.}$$

Soit pour n réacteurs :

$$\frac{[RuO_4]_n - [RuO_4]_0}{[RuNO^{3+}]_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{n \cdot Q_L}{k_{ox,app} \cdot S} \right)^n} \quad \text{A.4.9.}$$

Etant donné que $[RuO_4]_0 = 0$ et que $[RuO_4]_n = [RuO_4]_e$, on obtient :

$$\frac{[RuO_4]_e}{[RuNO^{3+}]_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{n \cdot Q_L}{k_{ox,app} \cdot S}\right)^n} \quad \text{A.4.10. (ou III.13.)}$$

A.4.III. Modèle « réacteur piston»

Le modèle de réacteur piston est régi par l'expression III.15. d'après la référence [1], non démontrée ici. Elle est issue de l'intégration d'une équation de bilan décrivant un écoulement piston sans dispersion axiale.

$$\frac{[RuO_4]_e}{[RuNO^{3+}]_0} = \exp\left(-\frac{k_1 \cdot S_{elec}}{Q_L}\right) \quad \text{A.4.11. (ou III.14.)}$$

A.4.IV. Cas particulier : modèle « réacteur agité» appliqué aux électrolyses en présence d'acide nitreux

Le bilan matière en $RuNO^{3+}$ est décrit par l'expression A.4.12. Il prend en compte la réduction de RuO_4 par HNO_2 pour un modèle « réacteur agité ».

$$Q_L \cdot [RuNO^{3+}]_0 = Q_L \cdot ([RuNO^{3+}]_0 - ([RuO_4] + [Ru(IV)]_t)) + k_{II} \cdot S \cdot ([RuNO^{3+}]_0 - ([RuO_4] + [Ru(IV)]_t))$$

avec $[Ru(IV)]_t$: concentration de la solution en Ru(IV) à un instant t. **A.4.12.**

Soit r_H , la quantité de RuO_4 réduite en Ru(IV) par l'acide nitreux. La réaction est considérée comme très rapide et totale, d'où :

$$r_H = Q_L \cdot \frac{[HNO_2]_0}{2} \quad \text{A.4.13.}$$

r_H est aussi égal à la concentration de la solution en Ru(IV) aussitôt après la réduction. Or, en conditions d'électro-volatilisation, Ru(IV) se ré-oxyde en RuO_4 d'où le bilan en Ru(IV) :

$$r_H = Q_L \cdot [Ru(IV)]_t + k_{IV} \cdot S \cdot [Ru(IV)]_t \quad \text{A.4.14.}$$

¹ COEURET F., STORCK A., *Éléments de génie électrochimique*, Tec&Doc, Lavoisier (1984)

$$\text{D'où} \quad Q_L \cdot \frac{[HNO_2]_0}{2} = Q_L \cdot [Ru(IV)]_t + k_{IV} \cdot S \cdot [Ru(IV)]_t \quad \text{A.4.15.}$$

$$\text{Soit :} \quad [Ru(IV)]_t = \frac{[HNO_2]_0}{2 \cdot \left(1 + \frac{k_{IV} \cdot S}{Q_L}\right)} \quad \text{A.4.16.}$$

D'autre part, la relation A.4.12. peut également s'écrire :

$$[RuNO^{3+}]_0 = \left([RuNO^{3+}]_0 - [RuO_4]_e - [Ru(IV)]_t \right) \left(1 + \frac{k_{II} \cdot S}{Q_L} \right) \quad \text{A.4.17.}$$

ce qui conduit à :

$$\frac{1}{\left(1 + \frac{k_{II} \cdot S}{Q_L}\right)} = \frac{\left([RuNO^{3+}]_0 - [RuO_4]_e - [Ru(IV)]_t \right)}{[RuNO^{3+}]_0} \quad \text{A.4.18.}$$

soit :

$$\frac{[RuO_4]_e}{[RuNO^{3+}]_0} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{k_{II} \cdot S}{Q_L}\right)} - \frac{[Ru(IV)]_t}{[RuNO^{3+}]_0} \quad \text{A.4.19.}$$

En remplaçant $[Ru(IV)]_t$ par son expression (relation A.4.16.), on obtient l'expression du taux de conversion en RuO_4 en présence d'acide nitreux.

$$\frac{[RuO_4]_e}{[RuNO^{3+}]_0} = \frac{1}{1 + \frac{Q_L}{k_{II} \cdot S}} - \frac{[HNO_2]_0}{2 \cdot [Ru]_0 \cdot \left(1 + \frac{k_{IV} \cdot S}{Q_L}\right)} \quad \text{A.4.20. (ou IV.5.)}$$

A.4.V. Calcul de la constante de transfert liquide/gaz

A.4.V.1. Détermination de la surface d'échange liquide/gaz dans le volatilisateur

Dans le volatilisateur on peut approximer la surface d'échange liquide/gaz A_e par la surface des bulles (S_{bulles}).

Soit n le nombre de bulles formées et d le diamètre moyen estimé d'une bulle :

$$V_{bulles} = n \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \quad \text{et} \quad S_{bulles} = n \cdot 4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad \mathbf{A.4.21.}$$

Afin de s'affranchir du terme n , il convient d'effectuer le rapport S_{bulles}/V_{bulles} :

$$S_{bulles} = \frac{6}{d} \cdot V_{bulles} \quad (\mathbf{A.4.22.}) \quad \text{or} \quad V_{bulles} = S_{vol} \cdot H_{vol}$$

avec S_{vol} : surface de l'anneau liquide du volatilisateur ;

H_{vol} : épaisseur du tapis de bulles dans le volatilisateur.

D'où :

$$S_{bulles} = \frac{6}{d} \cdot S_{vol} \cdot H_{vol}$$

Les conditions expérimentales donnent les valeurs suivantes : $S_{vol} = 2,80 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$; $H_{vol} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $d = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

D'où

$$\mathbf{A_e = S_{bulles} = 0,112 \text{ m}^2}$$

A.4.V.2. Démonstration de la relation du taux de transfert liquide/gaz

La figure A.4.1. propose une description schématique du flux de transfert liquide/gaz entre une espèce dissoute dans le liquide à la concentration C_L et à la concentration C_G dans le gaz.

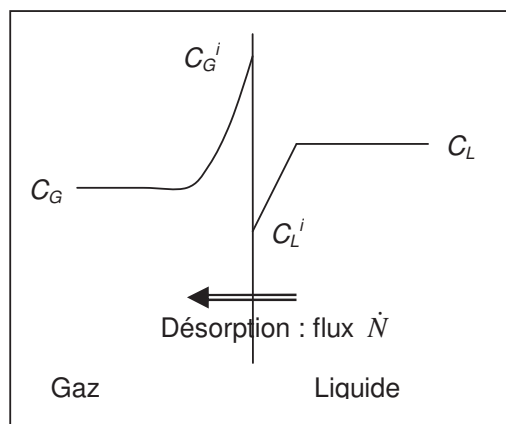


Figure A.4.1. Schéma du flux de transfert liquide/gaz.

Des profils de concentration s'établissent dans les couches limites côté gaz et liquide de telle sorte qu'à l'interface, les concentrations C_G^i et C_L^i , respectivement côté gaz et côté liquide, soient considérées à l'équilibre. Le flux \dot{N} de soluté peut s'écrire :

$$\dot{N} = -k_L(C_L^i - C_L) = -k_G(C_G - C_G^i) = k_{GL}(KC_L - C_G) \quad \text{A.4.23. (ou III.15.)}$$

avec k_L : conductance de transfert dans la couche limite côté liquide ;

k_G : conductance de transfert dans la couche limite côté gaz ;

k_{GL} : conductance de transfert globale $1/k_{GL} = 1/k_G + K/k_L$;

K : constante d'équilibre = C_G^i/C_L^i (hypothèse de l'équilibre interfacial).

Dans les conditions de notre étude, on considère que l'espèce RuO_4 est suffisamment volatile (K élevé, figure A.4.1.) et que la résistance de transfert de matière se situe principalement dans le liquide, d'où l'approximation :

$$k_{GL} \approx \frac{k_L}{K}$$

La valeur de la constante d'équilibre K pour RuO_4 est issue de la littérature [2] et reportée sur la figure A.4.2. en fonction de l'acidité et de la température.

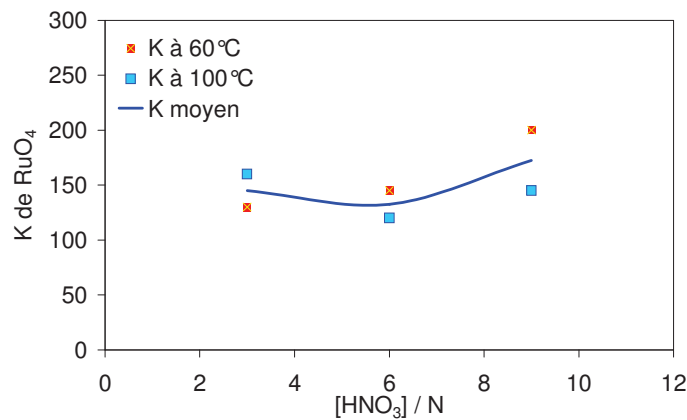


Figure A.4.2. Evolution de la valeur de la constante d'équilibre liquide/gaz en fonction de l'acidité.

² Document interne CEA, *Formation and volatility of RuO₄ in nitric acid solutions*, (1987)

Ceci permet d'établir les équations de bilan matière suivantes :

Dans le gaz :

$$Q_G C_G = \frac{k_L A_e}{K} (K C_L - C_G) \quad \text{ou} \quad C_G = \frac{k_L A_e K}{Q_g K + k_L A_e} C_L \quad \text{A.4.24.}$$

Dans le liquide :

$$Q_L C_{L,e} = Q_L C_L + \frac{k_L A_e}{K} (K C_L - C_G) \quad \text{A.4.25.}$$

Avec A_e : surface d'échange liquide/gaz (m²) ;

$C_{L,e}$: concentration de l'espèce volatile à l'entrée du volatilisateur ;

C_L : concentration de l'espèce volatile non désorbée ;

k_L : conductance de transfert dans la couche limite côté liquide ;

K : constante d'équilibre = C_G^i / C_L^i (hypothèse de l'équilibre interfacial).

En remplaçant C_G par son expression définie en A.4.24. dans l'équation A.4.25., il ressort que :

$$Q_L C_{L,e} = Q_L C_L + \frac{k_L A_e}{K} \left(K C_L - \frac{k_L A_e K}{Q_g K + k_L A_e} C_L \right) \quad \text{A.4.26.}$$

$$Q_L C_{L,e} = Q_L C_L + \frac{k_L A_e}{K} \left(K C_L - \frac{K}{\frac{Q_g K}{k_L A_e} + 1} C_L \right) \quad \text{A.4.27.}$$

$$Q_L C_{L,e} = Q_L C_L + k_L A_e C_L \left(1 - \frac{1}{\frac{Q_g K}{k_L A_e} + 1} \right) \quad \text{A.4.28.}$$

$$C_{L,e} = C_L \left(1 + \frac{k_L A_e}{Q_L} \cdot \frac{K Q_G}{k_L A_e + K Q_G} \right) \quad \text{A.4.29.}$$

$$\frac{C_L}{C_{L,e}} = \frac{1}{\frac{k_L A_e K}{Q_L} \frac{Q_G}{k_L A_e + K Q_G} + 1} \quad \text{A.4.30.}$$

D'où l'expression de la quantité de matière restante en solution :

$$\frac{C_L}{C_{L,e}} = \frac{1}{K \frac{Q_G}{Q_L} + 1 + \frac{KQ_G}{k_L A_e}} \quad \text{A.4.31.}$$

Par analogie, en appliquant la relation A.4.31. au cas de RuO_4 dans le volatilisateur, on obtient l'expression A.4.32. qui représente la quantité de RuO_4 le taux de volatilisation.

$$\frac{[\text{RuO}_4]_e - [\text{RuO}_4]_s}{[\text{RuO}_4]_e} = 1 - \frac{1}{K \cdot \frac{Q_G}{Q_L} + 1 + \frac{K \cdot Q_G}{k_L \cdot A_e}} \quad \text{A.4.32. (ou III.16.)}$$

La figure A.4.3. permet de mieux visualiser les transfert de matière dans le volatilisateur utilisé pour cette étude.

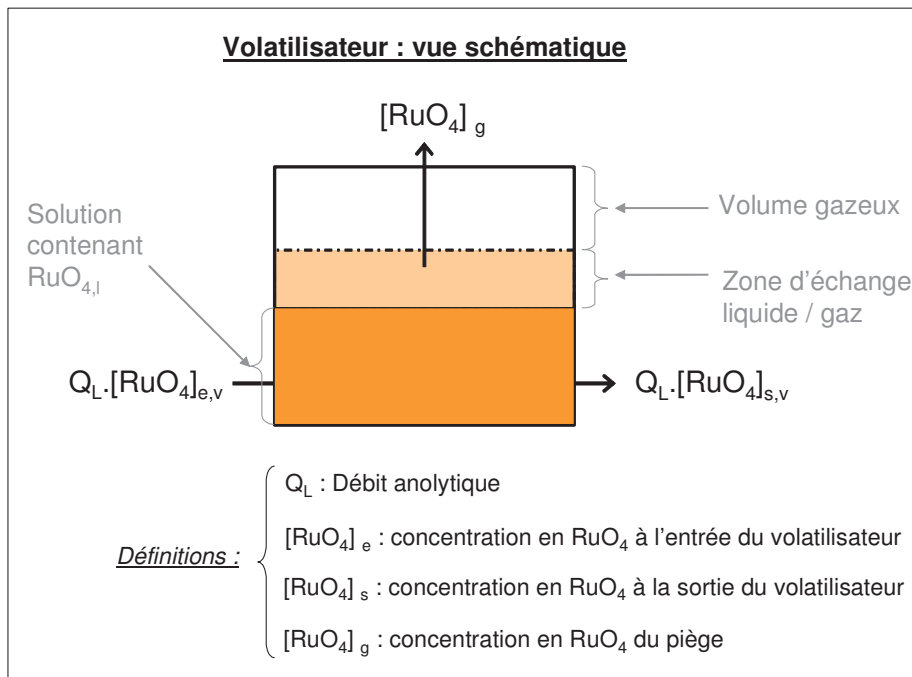


Figure A.4.3. Représentation schématique des flux de matière dans le volatilisateur.

La relation A.4.33. découle directement de la A.4.32. :

$$\frac{[RuO_4]_e - [RuO_4]_s}{[RuO_4]_e} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{Q_L}{\frac{1}{K \cdot Q_G} + \frac{1}{k_L \cdot A_e}}} \quad \text{A.4.33.}$$

Or d'après les valeurs numériques de K, Q_G, k_l et A_e, il est possible de négliger le terme 1/(K.Q_G) (# 9.10⁻⁶) devant le terme 1/(k_l.A_e) (#160) ce qui conduit à l'expression simplifiée A.4.24. qui est utilisée dans les calculs des chapitres III et IV. Il s'avère que l'approximation est tout à fait justifiée dans les conditions opératoires choisies pour cette étude.

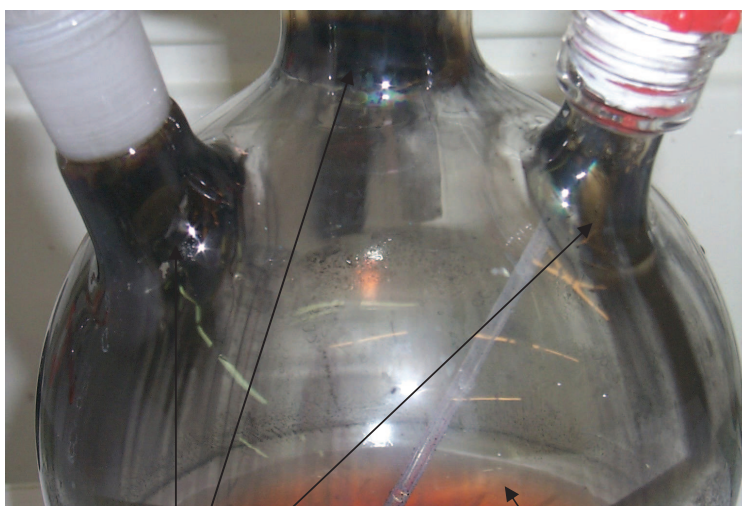
$$\frac{[RuO_4]_e - [RuO_4]_s}{[RuO_4]_e} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{k_l \cdot A_e}{Q_L}} \quad \text{A.4.34. (ou III.17.)}$$

ANNEXE 5

Mise en évidence de la formation de RuO_4 pendant les dissolutions

Dépôts de RuO_2 sur la surface du dissolvant

La formation de l'espèce RuO_4 lors des dissolutions est ici mise en évidence. En effet, RuO_2 ne peut *a priori* provenir que de la réduction de l'espèce RuO_4 qui a été volatilisée suite à une forte ébullition.



Dépôts de RuO_2 sur
les parois de verre

Solution de dissolution

ANNEXE 6

Images MEB des poudres $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avant et après attaque acide

Analyses par Microscopie à Balayage Electronique (MEB) de poudres de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avant et après attaque acide. Réalisés au LEMA de Marcoule (DEN/DRCP/SEAA)

L'attaque acide des poudres $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ semble générer des grains sphériques de plus grandes tailles (1 μm environ). La surface spécifique de ces grains est inférieure, de par leurs formes, à celle de la poudre initiale. Cette observation peut en partie expliquer les diminutions de la vitesse de dissolution après de nombreuses heures d'expérimentations.

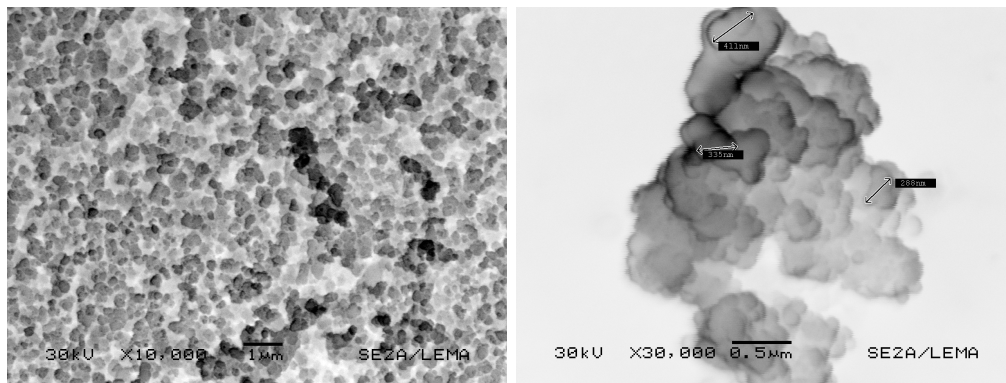


Figure A.6.1. : Clichés MEB d'une poudre de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ **avant** attaque acide.

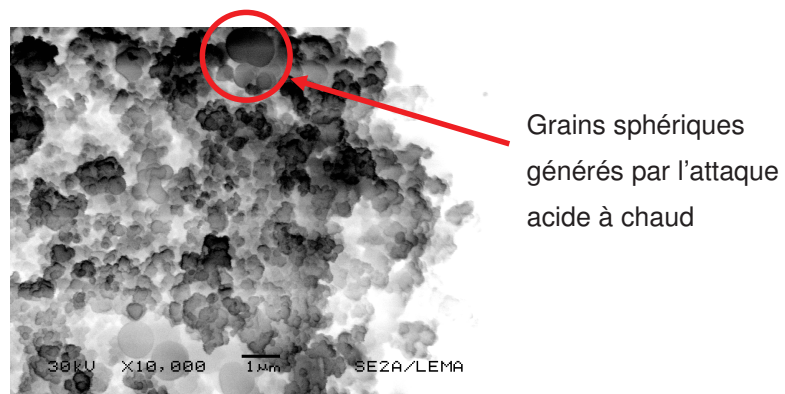


Figure A.6.2. : Clichés MEB d'une poudre de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ **après** attaque acide.

ANNEXE 7

Etude des noyaux ^{99}Ru et ^{101}Ru par Résonance Magnétique Nucléaire

A.7.1. Etude des composés RuNO^{3+} et Ru(IV) par RMN des noyaux ^{99}Ru et ^{101}Ru

Le but de cette analyse était d'envisager des études sur des solutions de ruthénium en milieu nitrique (3 N à 10 N) à des concentrations de Ru comprises entre $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Les fréquences de résonance des noyaux ^{99}Ru et ^{101}Ru sont reportées dans le tableau A.7.1. ainsi que leurs caractéristiques physiques [3].

Tableau A.7.1. Fréquences de résonance des noyaux ^{99}Ru et ^{101}Ru .

| Noyau | Spin I | Fréquence MHz ($B_0 = 7 \text{ T}$) | Fréquence MHz ($B_0 = 9,4 \text{ T}$) | Abondance naturelle | Moment quadripolaire (Q/fm^2) | Stick |
|-------------------|--------|---------------------------------------|---|---------------------|---|-------|
| ^{99}Ru | 5/2 | 13,813 | 18,418 | 12,70% | 7,9 | B |
| ^{101}Ru | 5/2 | 15,481 | 20,643 | 17,01% | 45,7 | A |

Une solution de $\text{Ru(CN)}_6\text{K}_4$ (**Alfa Aesar Johnson Matthey** réf. :011876 ; lot : G11N17) à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ dans D_2O a permis de calibrer le spectromètre VXR300-S ($d1 = 0 \text{ s}$, $at = 0,1 \text{ s}$; $pw90 = 72,5 \mu\text{s}$ ou $58 \mu\text{s}$ respectivement pour les isotopes 101 et 99) et de référencer l'échelle de déplacement chimique à 0 ppm.

Le signal $\text{Ru(CN)}_6\text{K}_4$ est obtenu rapidement (2 s pour $nt = 20$) pour un signal dont la largeur à mi-hauteur est d'environ 30 Hz. La durée du $pw90$ étant assez longue, la zone d'irradiation est d'environ 20 kHz (vérifiée en faisant évoluer le tof). La gamme de déplacements chimiques du ruthénium s'étendant de 13000 ppm à 6000 ppm, soit de 270 kHz à 300 kHz selon l'isotope, il est nécessaire de faire varier le tof tous les 20 kHz pour rechercher le signal d'un composé inconnu.

Aucun signal n'a été observé pour les composés suivants aussi bien en ^{99}Ru qu'en ^{101}Ru :

³ *Pure Appl. Chem.*, **73**(11), 1801, (2001)

$\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ à environ $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$;

Ru(IV) à environ $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les seuls signaux observés sont très larges (quelques kHz) et proviennent du bruit de fond généré par l'amplificateur d'impulsions. Cette affirmation a été vérifiée sur trois spectres avec : $pw = 0 \mu\text{s}$; $pw = pw90$; avec HNO_3 et $pw = pw90$ avec la solution de ruthénium.

Les complexes RuNO^{3+} sont théoriquement de symétrie octaédrique (Oh). Il est possible que cette géométrie soit déformée auquel cas le moment quadripolaire du noyau pourrait élargir le signal jusqu'à le faire disparaître dans la ligne de base. Cependant, pour des symétries Oh, la littérature, bien que peu précise, donne une valeur de déplacement chimique vers 13000 ppm.

Afin d'éviter la formation de complexes isotopiques deutérés du ruthénium, susceptibles d'abaisser l'intensité du signal, l'échantillon analysé n'a pas été dilué dans D_2O afin de conserver une seule forme chimique du ruthénium en solution. D_2O est en fait placé dans un tube interne de 5 mm contenu dans le tube d'analyse de 10 mm.

En conclusion, outre l'absence de signal sur les molécules étudiées, un autre problème se pose. Les sensibilités de ^{99}Ru et ^{101}Ru sont respectivement de 0,85 et 1,6 par rapport au carbone (^{13}C). Or pour obtenir un spectre RMN de ^{13}C , les échantillons doivent être de concentrations supérieures à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en carbone. Par conséquent, seules les solutions les plus concentrées (supérieures à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) auraient pu être analysées en ^{101}Ru en accumulant une dizaine d'heures.

Bibliographie :

GAEMERS S., Van SLAGEREN J., O'CONNOR C.M., ^{99}Ru NMR spectroscopy of organometallic and coordination complexes of Ru(II), *Organometallics*, **18**, 5238-5244, (1999)

GRANGER P., *Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry*, Ed. By GIELEN M. and WRACKMEYER B., Chap. 11 NMR of metallic nuclei in clusters (book) 313-356 , John Wiley and son, (1996)

BENN R., *Transition Nuclear Magnetic Resonance*, Ed. By Pregosin, group 8 Iron to Osmium (book), 102-142, Elsevier, Amsterdam, (1991)

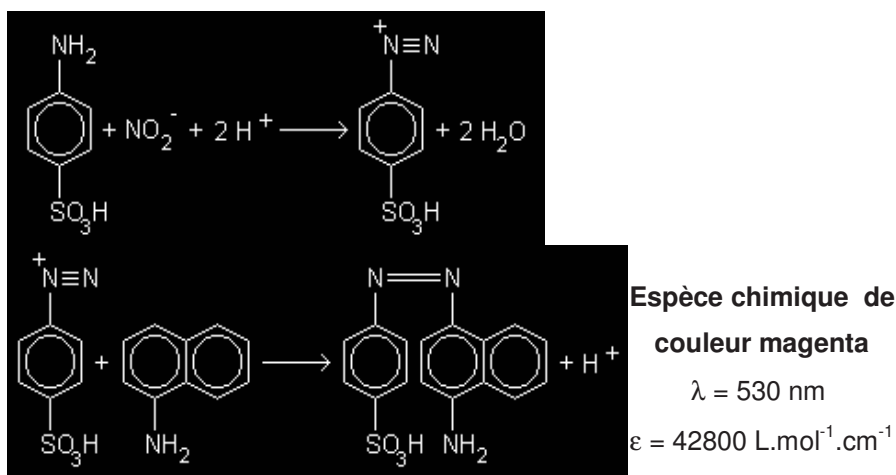
ANNEXE 8**Dosage de l'acide nitreux par la méthode de Griess****Réactifs et protocole d'analyse**

- Réactif de Griess commercial (Aldrich) ;
- Acide acétique glacial à 30%: Normapur pour analyses ;
- Acide sulphanilique (0,5 g dans 150 mL d'acide acétique).

Dans une fiole de 10 mL, un volume de 500 μL à 2mL de la solution à doser est ajouté à 1 mL d'acide sulphanilique puis 1 mL de solution tampon (acide acétique). Attendre 5 min le temps que la di-azotation se fasse puis ajouter 3 mL de réactif de Griess et compléter à 10 mL par la solution tampon (acide acétique). L'absorbance à 530 nm ($\epsilon = 42800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) est mesurée 30 min plus tard en raison de la lenteur de la réaction de complexation.

Un étalonnage est réalisé dans les mêmes conditions avec des solutions stabilisées de nitrites de concentrations connues. Avec ce protocole, la limite de détection de l'acide nitreux est évaluée à $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le domaine de concentrations d'acide nitreux étudié est compris entre $4\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $8\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ainsi, il est nécessaire pour les concentrations élevées de diluer les solutions à doser afin de se situer dans un domaine de concentration satisfaisant pour rester à des absorbances mesurables.

Principe

RESUME : Le ruthénium est l'un des produits de fission les plus pénalisants pour le procédé de retraitement du combustible irradié. Son élimination en amont du procédé PUREX est envisagée. Un procédé, appelé électro-volatilisation, tirant profit de la volatilité de RuO_4 , a été optimisé pour cette étude. Il consiste à électrolyser en continu les solutions de ruthénium afin de générer RuO_4 qui est ensuite volatilisé puis aisément piégé. Ce procédé conduit à des rendements d'élimination du ruthénium satisfaisants sur des solutions synthétiques de $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ mais pas sur les solutions de dissolution de combustible. Ce travail a donc consisté à étudier la spéciation des espèces dissoutes du ruthénium en simulant la dissolution du combustible par attaque dans l'acide nitrique à chaud de diverses espèces du ruthénium ($\text{Ru}(0)$, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, alliage polymétallique). Parallèlement à une étude cinétique de dissolution, a été menée l'étude de spéciation des espèces dissoutes grâce à la voltammétrie, la spectrométrie et la spectro-électrochimie. Cette étude a révélée la co-existence des espèces $\text{Ru}(\text{IV})$ et $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$. Bien que différentes de l'espèce synthétique $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$, leurs comportements en électro-oxydation sont analogues. Les essais d'électro-volatilisation de ces solutions de dissolution ont conduit à des résultats comparables à ceux obtenus sur les solutions synthétiques. Une complexification des solutions modèles a alors été réalisée par génération d'acide nitreux *in-situ* au cours de la dissolution. L'acide nitreux a montré un effet catalytique sur la dissolution du ruthénium. Sa présence conduit presque exclusivement à l'espèce $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$. Il est donc responsable de la formation de la forte liaison π entre Ru^{2+} et NO^+ . De plus, son action très réductrice sur RuO_4 s'est révélée être pénalisante lors des essais d'électro-volatilisation. Dans une moindre mesure, les cations Mn^{2+} et Ce^{3+} se sont également montrés électrophages et les données thermodynamiques laissent penser que Pu^{4+} et Cr^{3+} le sont également. L'ensemble des résultats permet d'une part de proposer un mécanisme de dissolution de l'espèce $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide nitrique et d'autre part de quantifier, grâce aux calculs des constantes apparentes d'oxydation de volatilisation, les effets néfastes de l'acide nitreux sur le procédé d'électro-volatilisation. Une explication probable quant aux faibles rendements d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolution de combustible irradié est alors proposée.

ELECTRO-VOLATILISATION OF RUTHENIUM IN NITRIC ACID – Influence of the nature of ruthenium species and models solutions composition.

ABSTRACT: Ruthenium is one of the fission products in the reprocessing of irradiated fuels that requires a specific processing management. Its elimination, upstream by the PUREX process, has been considered. A process, called electro-volatilization, which take advantage of the RuO_4 volatility, has been optimised in the present study. It consists in a continuous electrolysis of ruthenium solutions in order to generate RuO_4 species that is volatilized and easily trapped. This process goes to satisfying ruthenium elimination yields with $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ synthetic solutions but not with fuel dissolution solutions. Consequently, this work consisted in the speciation studies of dissolved ruthenium species were carried out by simulating fuel solutions produced by hot acid attack of several ruthenium compounds ($\text{Ru}(0)$, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, polymetallic alloy). In parallel with dissolution kinetic studies, the determination of dissolved species was performed using voltammetry, spectrometry and spectro-electrochemistry. The results showed the co-existence of $\text{Ru}(\text{IV})$ and $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$. Although these species are different from synthetic $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$, their electro-oxidation behaviour are similar. The electro-volatilisation tests of these dissolution solutions yielded to comparable results as the synthetic $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ solutions. Then, complexity increase of models solutions was performed by *in-situ* generation of nitrous acid during ruthenium dissolution. Nitrous acid showed a catalytic effect on ruthenium dissolution. Its presence goes to quasi exclusively $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ species. It is also responsible of the strong π -bond formation between Ru^{2+} and NO^+ . In addition, it has been shown that its reducing action on RuO_4 hinders the electro-volatilization process. Mn^{2+} and Ce^{3+} cations also reveal, but to a lesser extent, an electro-eater behaviour as well as Pu^{4+} and Cr^{3+} according to the thermodynamics data. These results allow one to purpose a dissolution mechanism of $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ species in nitric acid as well as quantify, thanks to the determination of oxidation and volatilization apparent constants, the baneful effect of nitrous acid on the electro-volatilization process. An explanation of the low yield of ruthenium electro-volatilization from irradiated fuel solutions has been proposed.

DISCIPLINE : Chimie Analytique

MOTS CLES : ruthénium nitrosyle, électrochimie, spectro-électrochimie, acide nitrique, acide nitreux, dissolution, électro-volatilisation, médiateur électro-généré, cycle du combustible.

Service d'expérimentations, analyses, actinides – Laboratoire d'études en Haute Activité-
Centre d'études de Marcoule - BP 17171 - 30207 Bagnols-sur-Cèze, France.