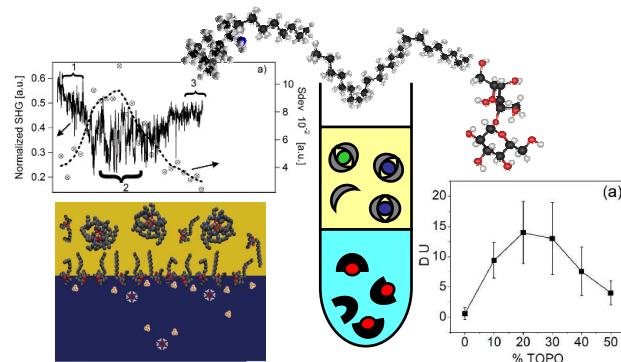




UMR 5257 CEA-CNRS-UM2-ENSCM

**INSTITUT DE CHIMIE SEPARATIVE
DE MARCOULE**
ICSM





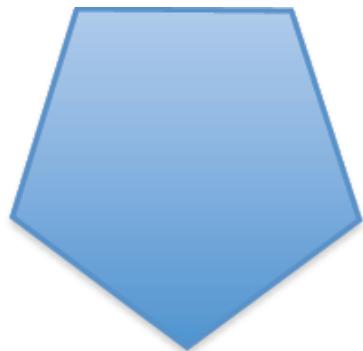
Comprendre la séparation

Optimiser la séparation

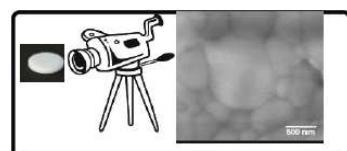


Chimie verte

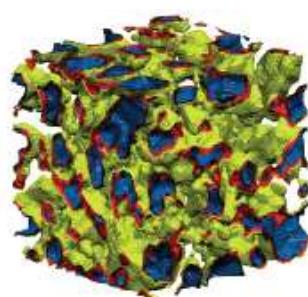
Sonoluminescence
de l'uranyle



Anticiper le cycle de vie des matériaux



Frittage “in situ” 1400°C



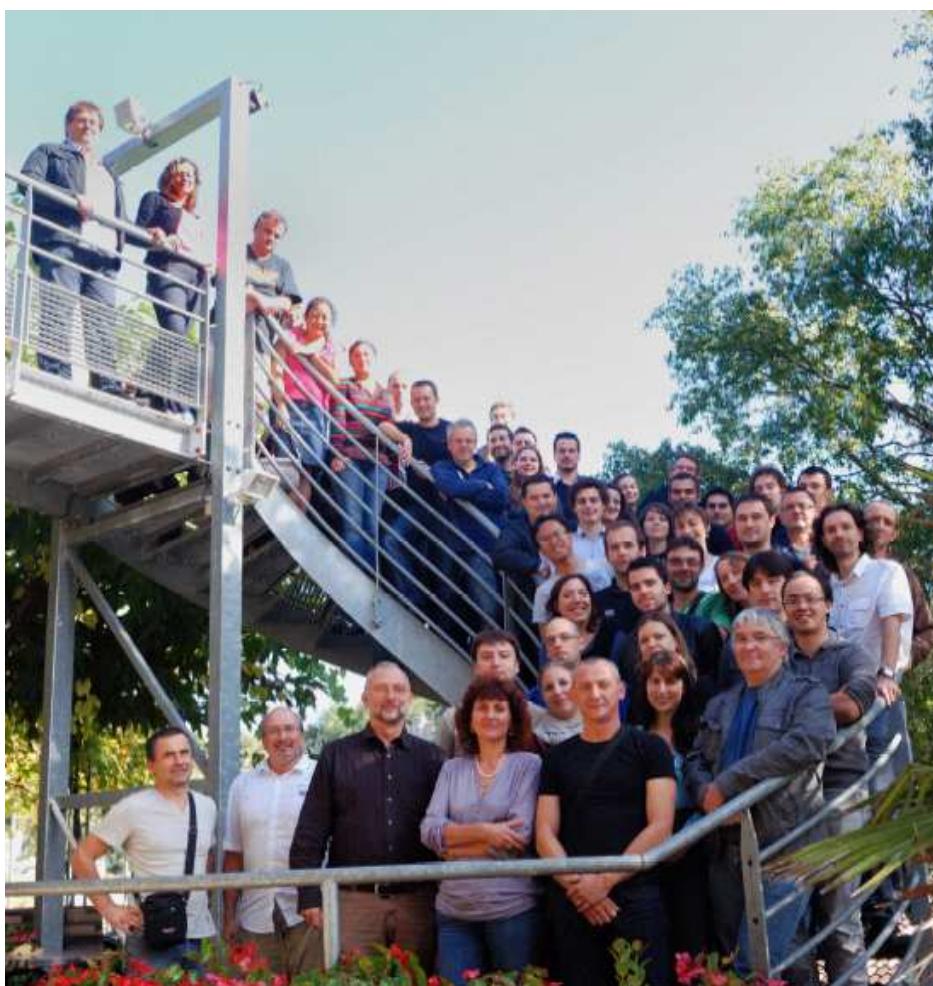
Modèle de microémulsion pauvre en eau





Institut de Chimie Séparative de Marcoule

SCIENTIFIC REPORT 2009 - 2012 Part 1



Permanent staff at ICSM as in October 2012

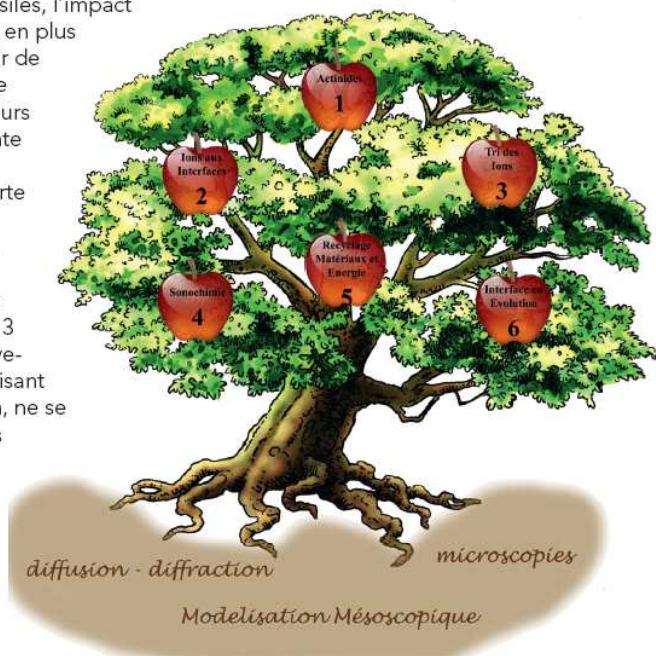




Institut de Chimie

La raréfaction inéluctable des combustibles fossiles, l'impact négatif sur le climat et l'environnement de plus en plus inacceptable de la production d'énergie à partir de ces derniers, de nouvelles exigences en matière de sécurité des installations et de gestion de leurs déchets, la nécessité d'une production croissante d'eau douce dans de nombreuses régions,... confrontent les scientifiques à une demande forte de la société pour des solutions pratiques et fiables en matière de technologies pour l'énergie. Avant la disponibilité espérée de l'énergie de fusion, et en cohérence avec une nécessaire intensification, récemment inscrite dans la loi (13 juillet 2005), de l'utilisation des énergies renouvelables, un « nucléaire durable », c'est-à-dire utilisant de manière optimale l'isotope 238 de l'uranium, ne se déclinera pas à partir de simples extrapolations de l'existant, et reposera sur des avancées en chimie séparative.

Dans le domaine des énergies alternatives, rendre celles-ci durables dans la même acception revient à fermer efficacement de la même manière les cycles des fluides et des matériaux d'usage dans les autres technologies de l'énergie décarbonée. Dans un monde fini en ressources naturelles, fermer les cycles relève d'une démarche de tri sélectif, qui est au niveau du chimiste une séparation ionique, moléculaire ou colloïdale. Recycler les terres rares au lieu de les extraire du sol en sont un premier défi d'importance pour cette chimie qui relève des nanosciences, via les aspects colloïdaux qui sont au cœur de nombreux procédés.



Dans le but de développer la recherche fondamentale au service des « utopies nécessaires » de la chimie pour l'énergie, neuf équipes de recherche mixtes CEA/CNRS/UM2/ENSCM ont débuté en 2009 à Marcoule :

Chimie et chimie physique des actinides (Daniel MEYER)

Chimie des ions aux interfaces actives (Olivier DIAT)

Tri ionique et isotopique par les systèmes moléculaires auto-assemblés (Stéphane PELLET-ROSTAING)

Sonochimie dans des fluides complexes (Sergueï NIKITENKO)

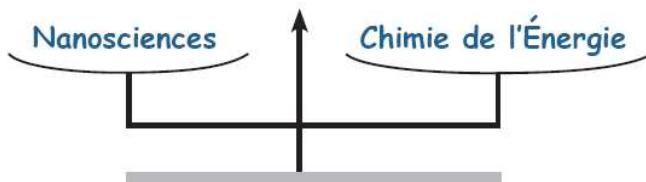
Nanomatériaux pour l'énergie et le recyclage (Agnès GRANDJEAN)

Surfaces de matériaux en évolution (Nicolas DACHEUX)

Microscopies électronique et environnementale (Renaud PODOR)

Diffusion-diffraction (Olivier DIAT)

Modélisation mésoscopique et chimie théorique (Jean-François DUFRECHE).



Séparative de Marcoule



Comprendre la séparation : il s'agit de caractériser du point de vue structural et thermodynamique les systèmes organisés fonctionnels qui permettent le tri ionique efficace par transfert aux interfaces en allant vers la prédictibilité des transferts entre phases associés, aussi bien dans le cas liquide-liquide que liquide-solide.

Optimiser la séparation : lorsqu'un système de transfert d'espèces pour le recyclage est compris et modélisé à l'échelle de la liaison ainsi qu'aux échelles supramoléculaire et mésoscopique, il faut imaginer, synthétiser, formuler et mettre en œuvre dans des dispositifs de recyclage les mélanges de molécules sélectionnés.

Chimie verte : il s'agit d'intégrer dans la chimie pour l'énergie autant que possible les douze principes de la chimie verte et les douze principes du « green engineering » dans la chimie du recyclage et de l'énergie durable car renouvelable. Un effort particulier est porté sur la sonochimie, science des réactions chimiques induites par les ultrasons.

Anticiper les cycles de vie : il s'agit d'observer la dégradation et la corrosion de surface qui dépendent -au-delà de leur simple composition- de la voie de synthèse. Ceci permettra d'adapter les matériaux et les fluides d'usage aux dispositifs de recyclage associés à leur cycle. Au-delà des matériaux d'usage, ceci s'applique aussi aux combustibles ou aux matrices de stockage.

Théorie et méthodes d'observation : la quasi-totalité des méthodes de séparation ioniques ou moléculaires dépendent de systèmes auto-assemblés : il faut d'une part les observer en microscopie environnementale et d'autre part, dans l'espace réciproque via la diffusion de rayons X aux petits angles. La théorie doit permettre de modéliser toutes les séparations, notamment en assurant le couplage entre l'échelle supra-moléculaire et l'échelle mésoscopique.



L'**Institut de Chimie séparative de Marcoule**, créé sans murs en 2007, est dirigé par Thomas Zemb. L'ICSM a été inauguré en juin 2009 et a ouvert ses laboratoires le 20 janvier 2010. Il est situé à 110 km au NE de Montpellier et à 25 km au Nord d'Avignon, avec une partie située au Max Planck de Potsdam et des programmes à ITU Karlsruhe. L'ICSM fait partie du Pole de Chimie Balard et du LABEX « CheMISyst » 2012 - 2020 sur la chimie des systèmes moléculaires et interfaciaux. L'ICSM est dimensionné pour accueillir en 2019 cinquante chercheurs permanents, cinquante non-permanents et une équipe de quatre techniciens ingénieurs exploitants. En octobre 2012, 37 chercheurs permanents sont affectés à l'UMR ICSM et les besoins 2013-2014 via mutations CNRS ou Universités se trouvent dans la grande majorité des neuf équipes actives actuellement. Les propositions de stages au niveau master, post-doc et thèses sont accessibles sur le site www.icsm.fr.



Foreword



The mixed research unit "Institute for Separation Chemistry" was created jointly by CEA, CNRS, University of Montpellier and Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier in March 2007.

The building has been inaugurated in June 2009, with laboratories opened in the fall 2009 and has obtained authorisation to start experiments including a few grams of depleted uranium and natural thorium in January 2010. Last take-off was from our theory group, who started in October 2009.

But the unit "Institut de Chimie Séparative de Marcoule" existed as a team scattered in several places in France since 2007. Scientific activity began in the fall of 2007 with progressive joining of ICSM of team leaders, co-workers, technicians and students, today with 44 permanent staff and 46 non-permanent scientists (post-docs and students). Also, about 20 master students join the nine teams for a few months every year.

Our practical summer school in Analytical and separation chemistry, is held yearly for a full week including practical sessions since the first edition 2006 in Montpellier. The detailed program of these summer school are reproduced in the Annex, as well as the menu of the Thursday lectures in separation chemistry" Since 2012, the Practical summer school is in common with the associated teams within the Excellence laboratory "CheMISyst", a project 2012 till 2020 devoted to chemistry using weak so-called Long Range interactions, i.e. molecular interactions beyond binding to the nearest neighbour¹.

Resources in Uranium are scarce, if only the 235 isotope is used and wastes related to nuclear energy production are potentially dangerous. The use of fast neutrons allows to multiply existing resources in national independence, but will be based on new separation processes, that can be modelled using predictive theory. Understanding and optimizing separation in the nuclear fuel cycle is the central aim of the ICSM. Enlarging this central goal to the needs for chemistry of recycling, for instance, strategic metals crucial for alternative energy, is the natural extension surfaces of needs and development of science, with a strong link for technology and implementation with our 600 colleagues from R. Departments in Marcoule, as well as the chemists form the "Pôle de Chimie Balard du Languedoc-Roussillon".

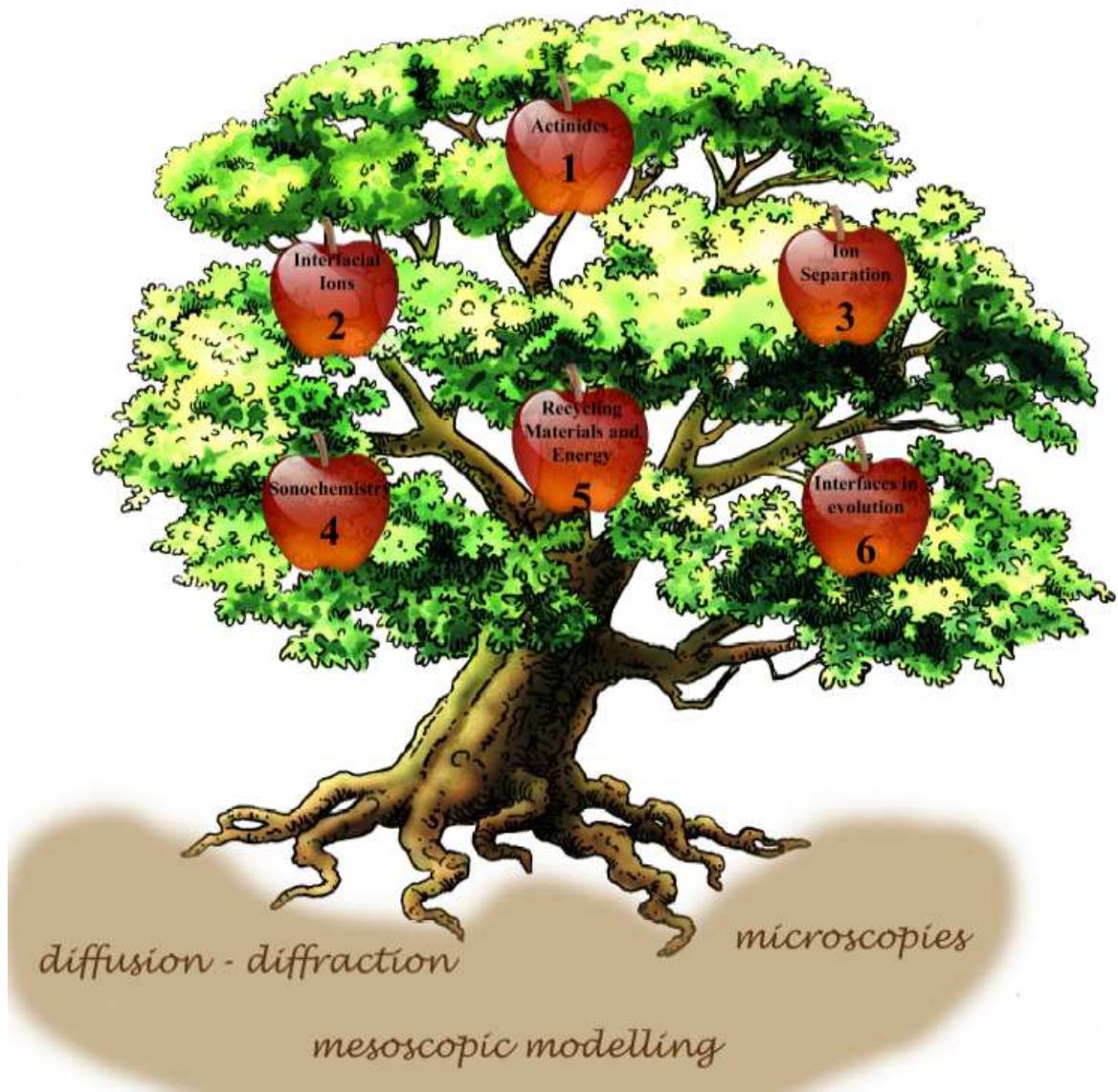
The report here gives an overview of the work published and submitted since January 2009. The nine active research teams still work in the direction of the scientific open questions as defined and published by the French academy in 2007². Separation chemistry, a branch of physical chemistry, is a key part of « green chemistry ». The science required is the emerging « Nanoscience », as defined by Bernard Bigot, then *Haut-Commissaire à l'Energie Atomique* at the launching of the ICSM as a project in July 2004.

Stéphane Pellet-Rostaing
Marcoule, November 29, 2012

Thomas Zemb
Marcoule, November 29, 2012

¹ « Long-range Interactions in Nanoscale science », R G French, V A Parsegian et al., Rev. Mod. Physics **82** n°2 (2010) pp. 1887-1944

² M. Leroy, M. H. Hengé-Napoli et Th. Zemb, « Complex fluids, divided solids and their interfaces : Open questions addressed at the ICSM for a sustainable nuclear energy » ; CRAS Chimie (2007) 10 , pp. 1042-1049



- 1 - Chemistry and Physical-chemistry of the Actinides** Erreur ! Signet non défini.
- 2 - Ions at Active Interfaces.....** Erreur ! Signet non défini.
- 3 - Ionic Separation from self-assembled Molecular systems.....** Erreur ! Signet non défini.
- 4 - Sonochemistry in Complex Fluids.....** Erreur ! Signet non défini.
- 5 – Nanomaterials for Energy and Recycling processes** Erreur ! Signet non défini.
- 6 – Evolving Interfaces in Materials.....** Erreur ! Signet non défini.
- 7 - Scattering and diffraction** Erreur ! Signet non défini.
- 8 - Microscopies** Erreur ! Signet non défini.
- 9 - Mesoscopic Modelisation and Theoretical Chemistry** Erreur ! Signet non défini.

Organigramme de l'ICSM



ICSM-2012- Permanents

Direction ICSM		
Statut	Nom	Partenaire
Directeur	ZEMB	CEA/DSM
Directeur adj	PELLET-ROSTAING	CNRS
Adj Directeur	ALPE-CONCHY	CEA/DEN
Assistante	MARTIN	CEA/DEN
Ass Communication	RUSSELLO	UM2
Secrétariat/Gestion	MENASRIA	UM2
Gestionnaire	VIDAL	CNRS
Exploitation	GUILLOT	CEA/DEN
Exploitation	VARON	CEA/DEN
ISI	DIAS	CEA/DEN

Equ. 1 - LCPA		
Statut	Nom	Partenaire
Chef d'équipe	MEYER	CEA/DEN
Chercheur	GENRE	CEA/DSM
MDC	MAYNADIE	UM2
Chercheur	BOURGEOIS	CNRS

Equ. 2 - L2IA		
Statut	Nom	Partenaire
Chef d'équipe	DIAT	CEA/DSM
Chercheur	BAUDUIN	CEA/DSM
MDC	GIRARD	ENSCM

- 43 fin 2012 + 1
- dont : 15 CEA/DEN & 7 CEA/DSM
- 12 CNRS, 6 UM2 & 3 ENSCM

Equ. 3 - LTSM		
Statut	Nom	Partenaire
Chef d'équipe	PELLET-ROSTAING	CNRS
MDC	ARRACHART	UM2
Chercheur	DOURDAIN	CEA/DSM
Technicienne	DUBOIS	CEA/DEN

Equ. 4 - LSFC		
Statut	Nom	Partenaire
Chef d'équipe	NIKITENKO	CNRS
Chercheur	PFLIEGER	CEA/DEN
Chercheur	CHAVE	CNRS
Chercheur	VIROT	CEA/DEN

Equ. 5 - LNER		
Statut	Nom	Partenaire
Chef d'équipe	GRANDJEAN	CEA/DEN
Chercheur	CAUSSE	CEA/DEN
Chercheur	DESHANELS	CEA/DEN
MDC	TOQUER	ENSCM
IE	REY	UM2

Equ. 6 - LI ME		
Statut	Nom	Partenaire
Chef d'équipe	DACHEUX	UM2
Chercheur	CLAVIER	CNRS
Chercheur	SZENKNECT	CEA/DEN
CR	MESBAH	CNRS

Equ. 7 – LM2E		
Statut	Nom	Partenaire
Chef d'équipe	PODOR	CNRS
Ingénieur	BRAU	CEA/DEN
IE	RAVAUX	CNRS
IE	MAYNADIE	CNRS

Equ. 8 - LDD		
Statut	Nom	Partenaire
Chef équipe	DIAT	CEA/DSM
MDC	CAMBEDOUZOU	ENSCM
IE	JONCHERE	CNRS
IE	LE GOFF	CNRS
Technicien	CORSO	CEA/DSM

Equ. 9 - LMCT		
Statut	Nom	Partenaire
Chef d'équipe	DUFRECHE	UM2
Chercheur	DUVAIL	CEA/DSM
Chercheur	SIBOULET	CEA/DEN

Organisation of the quadriennal report 2009-2012 of ICSM



The report is organized by scientific topics: each of the nine active research groups gathers a community of researchers and engineers from different expertises, who publish in various domains in the corresponding journals, and who participate at different international meetings.

However, a large fraction of crucial results are obtained and published in common between teams within ICSM, *via* collaborations

A large fraction with our international contractual partners: ITU Karlsruhe, MPI Potsdam within the Laboratoire européen associé LEA “SONO” (2008-2014) and in the near future our partners from Jülich.

Five focussed objectives of the research actions undertaken guide the choice of financially supported priorities within the large autonomy of creative chemists working at ICSM:

Understand Separation	Understand chemical mechanisms underlying processes of chemical separation
Optimize Separation	Optimize known methods for separation , in order to imagine, propose and test new separation methods, including supramolecular systems.
Anticipate life-cycle	Anticipate the life-cycle of materials used in the context of nuclear and alternative energy productions
Optimize Separation	Develop theory , with special attention to mesoscopic modelling, a well as develop methods of characterisation of fluid and solid samples: small angle scattering as well as environmental electronic microscopy.
Green Chemistry	Develop “ Green Chemistry ” in all its facets, including sonochemistry.

Coloured rectangles appearing on each page of report identify the objectives related to each scientific theme

Liste des fiches-actions par objectif

Understand Separation - Comprendre la séparation

	Page
Fluorinates vs hydrogenated molecules: organic phase model systems.....	21
Liquid/liquid Extraction of palladium with diamides	22
Uranyl interaction with bone mimics	23
Dynamics at interfaces	28
Surfactant transfer across a liquid/liquid interface probed with dynamics interfacial tension measurements	29
A Theta-Shaped Amphiphilic Cobaltabisdicarbollide Anion.....	30
Carboxylate based surfactant for Ion flotation	31
Probing ion distribution at solid/liquid interface with x-ray standing waves.....	32
Ionic liquids as an advanced solvent compatible with self-assembly and cooperative extraction processes.....	33
Synergism by co-assembly in liquid-liquid extraction of uranium from phosphoric ores	36
Extraction of acids and water by a malonamide in an alkane: effect of anion on extraction and aggregation properties	37
Weak absorption of salts and oil-water solubility balance of peptides: Is the concept of molecular intrinsic hydrophilicity sel-consistent?.....	38
Instabilities in liquid/liquid extraction: a colloidal approach	39
The supra-molecular mechanisms at the origin of ion extraction processes in hydrometallurgy.....	44
Self-assembly of amphiphilic peptides for ion separation.....	46
Catanionic aggregates with surface charge controlled by mole ratio of co-crystallizing amphiphiles	49
Excitation of chemical species by ultrasound	53
Sonoluminescence of Tb (III) at the extended solid-liquid interface	57
Mesoporous materials in the field of nuclear industry	60
Elaboration and partitioning chemistry properties of functionalized mesoporous materials	62
What can we learn from combined SAXS and SANS measurements of the same sample?	85
Modelling diffusion and hydration forces in confined silica.....	93
Multi-scale modelling of electrolyte solutions.....	95
A multi-scale approach to ion transport in clays	97
Mesoscopic modelling of microemulsions.....	99
Long rage interactions at work: universality of hydration force	101

Optimize Separation - Optimiser la séparation

	Page
Separation of lanthanides (III) by inorganic nanofiltration membranes using a water soluble complexing agent.....	41
Actinides (III) / Lanthanides (III) separation by nanofiltration assisted by complexation and liquid/liquid extraction	42
Liquid/liquid cation extraction without solvent	43
The supra-molecular mechanisms at the origin of ion extraction processes in hydrometallurgy.....	44
Self-assembly of amphiphilic peptides for ion separation.....	46
Sequestering agents for uranyl decorporation	47
Development of a methodology for the synthesis of hybrid silica with high extractant capacity	48
Unexpected effect of ultrasonic frequency on the mechanism of formic acid sonolysis	56
Mesoporous materials in the field of nuclear industry	60
Elaboration and partitioning chemistry properties of functionalized mesoporous materials	62
Separation in flotation of a rare-earth based microparticles	106

Anticipate life-cycle - Anticiper le cycle de vie des matériaux

	Page
From coordination polymer to doped rare-earth oxides	18
Rare-earth coordination polymers with controlled morphology	19
UO ₂ and ThO ₂ nanocrystals	24
Development of a methodology for the synthesis of hybrid silica with high extractant capacity	48
Catalytic dissolution of ceria under mild conditions	55
Mesoporous materials in the field of nuclear industry	60
Soft chemistry routes for the synthesis of carbides	66
Irradiation of mesoporous silica under ionic irradiation	68
From oxalates to oxides: study of the thermal conversion of Th _{1-x} U _x (C ₂ O ₄) ₂ .2H ₂ O	74
Dynamics aspects of ceramic sintering	75
Influence of structural and microstructural parameters on fluorite-type (An,Ln)O ₂ mixed oxide dissolution	76
Thermodynamic properties of Th _{1-x} U _x SiO ₄	78
Dissolution of uranyl phosphates and vanadates	79
Initial stage of shape-controlled oxides sintering	89
Modelling diffusion and hydration forces in confined silica.....	93

Methods and Theory - Méthodologies et théories de la chimie séparative

	Page
Comparative theoretical study on actinide complexes reactivity	25
Dynamics at interfaces	28
Weak absorption of salts and oil-water solubility balance of peptides: Is the concept of molecular intrinsic hydrophilicity sel-consistent?.....	38
Study of nonequilibrium plasma formed during ultrasonic cavitation in water	51
Single-bubble sonoluminescence studies: line emission and similarities with multibubble sonoluminescence	52
Molecular force balance allows the prediction of wall thickness of mesoporous materials	61
Colloidal physical chemistry	64
Irradiation of mesoporous silica under ionic irradiation	68
Specific characterisation of nanostructured materials	69
Dynamics aspects of ceramic sintering	75
Influence of structural and microstructural parameters on fluorite-type (An,Ln)O ₂ mixed oxide dissolution	76
Quantitative small angle scattering on mesoporous silica powders: from morphological features to specific surfaces estimation.....	82
Time-resolved SWAXS experiments for studying a geopolymmerization	83
<i>In-situ</i> HT-XRD study of precursor thermal conversion.....	84
What can we learn from combined SAXS and SANS measurements of the same sample?	85
Automatic self-repairing glassy materials	88
Initial stage of shape-controlled oxides sintering	89
Determination of thermodynamic properties of Metal Organic Framework mesoparticles using in-situ ESEM	90
Multi-scale modelling of electrolyte solutions	95
A multi-scale approach to ion transport in clays	97
Mesoscopic modelling of microemulsions	99
Long range interactions at work: universality of hydration force	101
Hydration force in wood as a multi-scale material: modelling of wood fibres swelling/deswelling by atmospheric humidity	105

	<i>Page</i>
Molecular heavy metal matter: photophysical properties.....	20
Carboxylate based surfactant for Ion flotation	31
Ionic liquids as an advanced solvent compatible with self-assembly and cooperative extraction processes.....	33
Catanionic aggregates with surface charge controlled by mole ratio of co-crystallizing amphiphiles	49
Mechanism and application of sonochemical reduction of noble metals	54
Catalytic dissolution of Ceria under mild conditions	55
Unexpected effect of ultrasonic frequency on the mechanism of formic acid sonolysis	56
Synthesis of nanoparticles using colloidal routes.....	70
Hydration force in wood as a multi-scale material: modelling of wood fibres swelling/deswelling by atmospheric humidity	105
Separation in flotation of a rare-earth based microparticles	106

Origine scientifique/géographique des chefs d'équipes



T. Zemb >1/2007

D. Meyer >1/2007

O. Diat >1/2007

R. Astier >1/2007 (< 4/2010)

N. Dacheux >10/2007

Grandjean >3/2008

R. Podor >1/2008

S. Nikitenko >10/2008

S. Pellet-Rostaing >1/2009

J-F. Dufrêche >10/2009



"Paniscoule" - castle used initially for monthly meetings of ICSM (2006-2009)

