

ICSM

INSTITUT DE CHIMIE SEPARATIVE DE MARCOULE



SUJETS DE STAGES 2026 – 2027

Mise à jour : 21 octobre 2026

PRESENTATION DE L'ICSM

Créé en janvier 2007, l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) est une Unité Mixte de Recherche (UMR 5257) entre le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives ([CEA](#)), le Centre National de la Recherche Scientifique ([CNRS](#)), l'Université Montpellier ([UM](#)) et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier ([ENSCM](#)). L'ICSM est composé de 3 laboratoires travaillant en étroite collaboration :

Laboratoire des Interfaces et systèmes pour la Séparation Avancée (LISA) regroupant les équipes :

- [Systèmes HYbrides pour la Séparation \(LHYS\)](#)
- [Ions aux Interfaces Actives \(L2IA\)](#)
- [Tri ionique par les Systèmes Moléculaires auto-assemblés \(LTSM\)](#)

Laboratoire des Matériaux, Interfaces et Sonochimie (LMIS) regroupant les équipes :

- [Sonochimie dans les Fluides Complexes \(LSFC\)](#)
- [Nanomatériaux Adaptatifs pour l'énergie \(LNAR\)](#)
- [Interfaces de Matériaux en Evolution \(LIME\)](#)

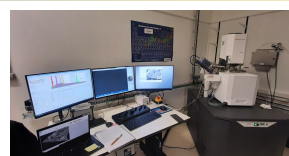
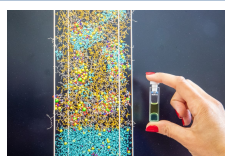
Laboratoire Théories Et Méthodologies multi-échelles (LTEM) regroupant les équipes :

- [Etude de la Matière en Mode Environnemental \(L2ME\)](#)
- [Modélisation Mésoscopique et Chimie Théorique \(LMCT\)](#)



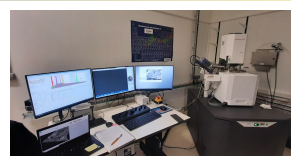
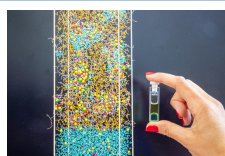
Il est également rattaché au [Pôle chimie Balard](#) réunissant les 4 instituts de chimie de Montpellier dont l'Institut Européen des Membranes (IEM), l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) et l'Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM).

Intégré au Pôle de Chimie MUSE ainsi qu'à l'Institut des Sciences et Technologies pour une Economie circulaire des énergies bas Carbone (ISEC) de la Direction des Energies du CEA (CEA/DES), l'ICSM vise à développer une recherche fondamentale dont l'objectif principal est de « proposer des choix » pour le développement des procédés de la chimie de séparation appliquée au domaine des énergies décarbonées, en intégrant les enjeux d'une énergie nucléaire durable et les défis de l'économie circulaire.



LISTE DES STAGES

Détection d'anomalies dans les données de solubilité : Impact de l'espace de descripteurs (LISA)	3
CHallenging Aot-based ionic liquids as New Eco-friendly Lubricant (CHANEL) (LTEM/LISA)	4
Compréhension du rôle des modificateurs de phase dans l'extraction de l'uranium (LISA)	5
Étude de l'influence des produits de fission sur la dissolution de composés modèles $U_{1-x}Zr_xO_2$ en conditions de refroidissement (T° , H_2O_2) (LMIS)	6
Synthèse et caractérisation de stéarates d'uranium comme lubrifiants pour la fabrication de combustibles MOx-RNR (LISA/LMIS)	7
Conversion hydrothermale de mélanges U(VI)–Th(IV) en oxydes mixtes $(U,Th)O_{2+x}$: de la solution au frittage des poudres (LMIS)	8
Mise au point d'un procédé de retraitement efficace de matériau de batteries au sodium-vanadium (LISA)	9
Étude multiparamétrique de l'altération de composés modèles simulant le MOx irradié lors de son entreposage en piscine de désactivation (LMIS)	10
Dégradation sonocatalytique de polluants organiques (LMIS)	11
Recyclage de catalyseurs d'hydrodésulfuration (LISA)	12
Effets de sel sur la solubilité de molécules organiques en milieu acide nitrique : Approches expérimentales et thermodynamiques (LISA)	13
Effet des ultrasons sur les performances d'extraction de l'uranium par des monoamides (LISA)	14
Les anhydrides d'alditols biosourcés, architectures moléculaires modulables pour une approche durable de l'extraction d'uranium (LISA)	15
Nano-ions et microgels : une nouvelle stratégie pour récupérer les métaux critiques (LISA)	16
Les complexes aquo/hydroxo d'actinides(IV) en solution simulés par dynamique moléculaire (LTEM)	17
Synthèses et caractérisation de $(Zr,Th)SiO_4$ (LMIS)	18



DETECTION D'ANOMALIES DANS LES DONNEES DE SOLUBILITE : IMPACT DE L'ESPACE DE DESCRIPTEURS

Laboratoire des Interfaces et systèmes pour la Séparation Avancée (LISA)

Master2 ; Durée 6 mois à partir de janvier / février 2027

Contacts :

- Théo BEIGBEDER – theo.beigbeder@cea.fr
- Marie SIMONNET – marie.simonnet@cea.fr
- Christophe RAYNAUD – christophe.raynaud1@umontpellier.fr

Contexte

La solubilité aqueuse est un paramètre clé dans de nombreux domaines, du cycle du combustible nucléaire à la conception de médicaments. Les bases ouvertes qui la recensent souffrent d'erreurs variées : doublons masqués, erreurs d'unité ou de signe, valeurs censurées non déclarées. Ces anomalies dégradent les modèles d'apprentissage automatique entraînés sur ces données.

Une méthode de détection a été développée dans le cadre d'une thèse au CEA : un modèle de mélange des mécanismes d'erreur de saisie, ajusté mesure par mesure, avec contrôle du taux de fausses découvertes. Deux de ses éléments dépendent directement de la représentation des molécules : l'estimation de la valeur attendue et la définition du voisinage chimique. La version actuelle repose sur des descripteurs classiques, alors que le projet dispose aujourd'hui de représentations bien plus riches (plus de 1 000 descripteurs, descripteurs quantiques calculés par g-xTB, descripteurs structurés par contribution thermodynamique).

Sujet

Le stage répondra à une question centrale : quel espace de descripteurs permet de mieux distinguer une mesure anormale d'une mesure correcte, et plus largement de structurer les données de solubilité ? Il s'articulera en deux étapes principales :

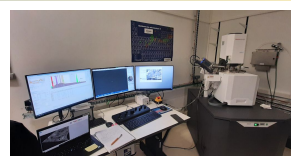
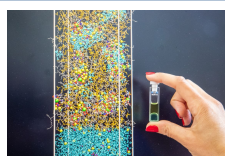
- **Construction des espaces candidats** : descripteurs 2D, empreintes moléculaires, descripteurs quantiques et thermodynamiques, représentations apprises (réseaux de graphes, modèles pré-entraînés) ;
- **Comparaison des espaces** : capacité à détecter des corruptions synthétiques reproduisant les erreurs réelles, régularité locale de la solubilité, qualité du voisinage chimique, structuration globale (clusters, zones sous-représentées).

Profil recherché

- Étudiant(e) de M2 ou dernière année d'école d'ingénieurs en mathématiques appliquées, science des données, statistique, bio-informatique, chemo-informatique ou chimie computationnelle ;
- Bonne maîtrise de Python (pandas, scikit-learn ; RDKit apprécié) ;
- Intérêt pour la représentation des molécules et des notions de physico-chimie seront des atouts.

Apports pour le/la candidat(e)

- **Transversalité des méthodes** mobilisées : détection d'anomalies, apprentissage de représentations, réduction de dimension et contrôle statistique des erreurs. Ces méthodes sont utilisées dans des secteurs très variés : nucléaire, industrie pharmaceutique, cybersécurité (détection d'intrusions), finance (détection de fraude), maintenance prédictive ;
- **Développement de compétences** directement valorisables bien **au-delà de la chimie** ;
- Travail au sein d'une équipe de recherche du CEA, avec accès à des **moyens de calcul haute performance** et **contribution** éventuelle à une **publication scientifique**.



CHALLENGING AOT-BASED IONIC LIQUIDS AS NEW ECO-FRIENDLY LUBRICANT (CHANEL)

Laboratoire Théories Et Méthodologies multi-échelles (LTEM) & Laboratoire des Interfaces et systèmes pour la Séparation Avancée (LISA)

Niveau M2 ; Durée 6 mois à partir de février 2027

Contacts :

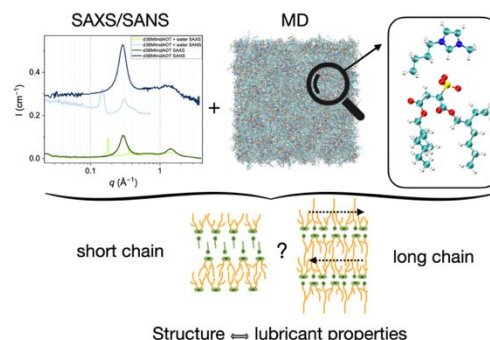
- Kateryna GOLOVIZNINA – kateryna.goloviznina@cnrs.fr
- Elise GUERINONI – elise.guerinoni@cea.fr

Contexte

La friction a un impact majeur sur la consommation énergétique mondiale et les coûts industriels [1]. Les **SAILs** (*Surface-Active Ionic Liquids*) apparaissent comme une alternative durable aux lubrifiants fluorés, offrant une excellente lubrification sans les risques environnementaux et sanitaires des PFAS [2]. Cependant, les mécanismes moléculaires sous-jacents restent mal compris. Ce projet vise à élucider comment la structure ionique influence la nanostructure, l'auto-assemblage et la dynamique collective dans les liquides ioniques, via des **simulations de dynamique moléculaire (MD)**. L'approche combine innovations méthodologiques et analyses multi-échelles pour interpréter les données expérimentales et proposer des solutions écoénergétiques.

Sujet

Ce stage vise à étudier l'anion AOT (bis(2-éthylhexyle) sulfosuccinate) combiné à des cations imidazolium/ammonium, dont les performances lubrifiantes exceptionnelles près de la phase lamellaire pourraient provenir d'une organisation en bicouches, d'une réduction des frottements inter-couches et de relaxations collectives optimisées [3]. Pour explorer ces relations structure-propriété, des expériences (SAXS, SANS, NSE) ont révélé un comportement complexe, nécessitant des simulations MD pour une interprétation atomique. Le/la stagiaire développera un champ de force polarisable [4] pour l'AOT et des cations à chaînes latérales variables, puis validera le modèle par comparaison avec des données expérimentales. Des simulations à grande échelle généreront des trajectoires atomiques pour analyser la nanostructure et la dynamique collective.



Profil recherché

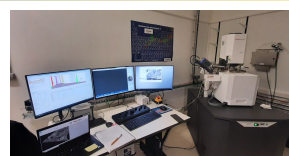
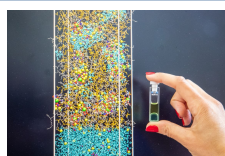
- Étudiant(e) de Master 2, école d'ingénieurs ou équivalent spécialisé(e) en chimie, physique et/ou chimie physique ;
- Intérêt pour la chimie physique, la modélisation et les calculs numériques.

Apports pour le/la candidat(e)

- Première expérience de recherche en modélisation moléculaire et développement de modèles ;
- Expérience de recherche sur des centres de calcul haute performance, renforçant ainsi vos compétences en modélisation numérique ;
- Possibilité de financement de thèse sur un sujet connexe.

Références

[1] K. Holmberg *et al.* **Friction** 5, 263 (2017) ; [2] Y. Zhang *et al.* **J. Colloid Interface Sci.** 630, 931 (2023) ; [3] E. Guerinoni *et al.* **J. Colloid Interface Sci.** 723, 140970 (2026) ; [4] K. Goloviznina *et al.* **J. Chem. Theory Comput.** 15, 5858 (2019).



COMPREHENSION DU ROLE DES MODIFICATEURS DE PHASE DANS L'EXTRACTION DE L'URANIUM

Laboratoire des Interfaces et systèmes pour la Séparation Avancée (LISA) & Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (Université Grenoble Alpes)

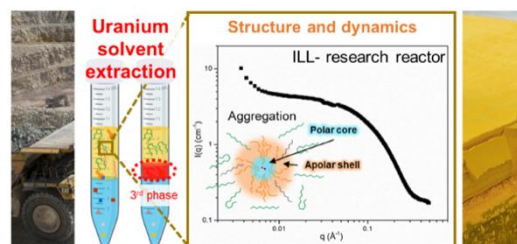
Niveau M2 ; Durée 6 mois à partir de janvier 2027

Contacts :

- Elise GUERINONI – elise.guerinoni@cea.fr
- Marie PLAZANET – marie.plazanet@univ-grenoble-alpes.fr

Contexte

L'extraction de l'uranium par des procédés de solvant est un élément central du **cycle du combustible nucléaire**. Pour garantir efficacité et sécurité, des modificateurs de phase (*n*-octanol) sont introduits dans la phase d'extraction. Leur rôle principal a longtemps été associé à la prévention de la formation de la « troisième phase », mais des observations récentes montrent que les **modificateurs de phase** jouent un rôle beaucoup plus large : ils influencent l'agrégation, la structure interfaciale, la dynamique et, en fin de compte, la sélectivité de l'extraction. Malgré leur utilisation répandue, les **mécanismes** microscopiques par lesquels les modificateurs de phase modifient la phase organique et comment ces changements affectent la récupération de l'uranium restent mal compris.



Sujet

Ce projet vise à élucider les interactions moléculaires et la **mobilité de l'octanol et de l'eau** dans les systèmes d'extraction trioctylamine (TOA)/dodécane, apportant des informations essentielles à l'optimisation des formulations industrielles. L'eau joue un rôle central dans l'extraction des métaux, mais son degré d'incorporation, de confinement et son interaction avec la TOA ou l'octanol restent peu connus. En combinant des **techniques structurales (SANS) et des mesures dynamiques (QENS, PFG-NMR, 2D-IR)**, nous déterminerons dans quelle mesure l'eau et l'octanol sont libres dans le solvant ou adsorbés sur des sites spécifiques au sein des agrégats (cœurs polaires, interfaces ou phase organique), et comment cela influence la sélectivité du procédé AMEX.

Profil recherché

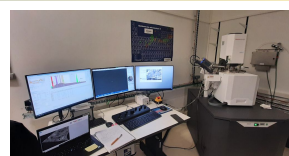
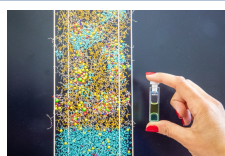
- Étudiant(e) de niveau M2, autonome et motivé(e), possédant une formation en chimie physique, en matière molle ou en physique ;
- Une expérience en analyse de données Python/Matlab, en modélisation de la matière molle ou en théorie de la diffusion constitue un atout ;
- Une curiosité pour les fluides complexes, les interfaces et les applications liées à l'énergie est souhaitée ;
- La capacité à analyser des données expérimentales et à travailler au sein d'un environnement de recherche collaboratif est indispensable.

Apports pour le/la candidat(e)

- Opportunité unique de travailler sur des lignes de faisceaux neutroniques et de contribuer à des études de pointe sur les phases d'extraction, en utilisant des méthodes structurales et dynamiques avancées pour approfondir notre compréhension des modificateurs de phase et de l'eau confinée ;
- Possibilité de financement de thèse sur un sujet connexe.

Références

[1] F. Giusti *et al.* **C. R. Chimie** 27, 1 (2024) ; [2] L. Berthon *et al.* **Solvent Extr. Ion Exch.** 2021, 39 (2), 204 (2021) ; [3] E. Guerinoni *et al.* **J. Mol. Liq.** 403, 124820 (2024) ; [4] I. Hoffmann *et al.* **EPJ Web Conf.** 272, 01003 (2022).



ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PRODUITS DE FISSION SUR LA DISSOLUTION DE COMPOSÉS MODELES $U_{1-x}Zr_xO_2$ EN CONDITIONS DE REFROIDISSEMENT (T° , H_2O_2)

Laboratoire des Matériaux, Interfaces et Sonochimie (LMIS)

Niveau M2 ; Durée 6 mois à partir du 22/02/2027

Contacts :

- Stephanie SZENKNECT – stephanie.szenknect@cea.fr
- Camille NAVAS – camille.navas@cea.fr

Contexte

Lors d'un accident nucléaire grave impliquant une perte de refroidissement, l'élévation de la température entraîne la fusion des assemblages de combustible et des interactions successives avec différents matériaux du réacteur (gaine, éléments de structure internes et de la cuve et béton) formant un matériau hautement hétérogène et polyphasé, le corium. La stratégie de gestion post-accidentelle repose sur l'utilisation de systèmes de refroidissement d'urgence permettant d'évacuer la chaleur résiduelle. Des interactions eau-corium peuvent alors se produire et induire le relâchement de radionucléides en solution. L'évaluation de ce terme source liquide constitue un enjeu majeur pour la sûreté et la gestion post-accidentelle.

L'une des principales phases constitutives du corium provient de l'interaction combustible-gaine entraînant la formation de solutions solides $U_{1-x}Zr_xO_2$, au sein desquelles différents produits de fission peuvent être incorporés. Les relâchements élémentaires en solution peuvent varier en fonction des conditions de dissolution, notamment de la température et de la présence d'espèces radiolytiques oxydantes comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Sujet

Dans ce contexte, le sujet de stage portera sur l'étude de l'influence de la température sur la **cinétique de dissolution** des **composés modèles $U_{1-x}Zr_xO_2$** , ainsi que sur l'impact de la présence de H_2O_2 dans la solution de refroidissement. Une attention particulière sera également portée au comportement des produits de fission incorporés dans ces composés modèles au cours du processus de lixiviation.

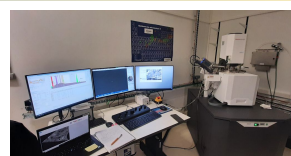
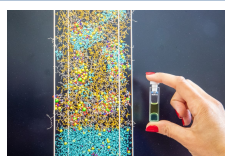
Pour atteindre ces objectifs, des **expériences de dissolution** seront menées sur des composés modèles $U_{1-x}Zr_xO_2$, avec ou sans incorporation de produits de fission. Ces composés modèles auront été préalablement synthétisés et caractérisés. Les expériences de dissolution seront réalisées dans différentes conditions de température et en présence ou non de H_2O_2 suivant un protocole développé au préalable. Les flux élémentaires en solution seront évalués par analyses en ICP-AES ou MS. L'analyse de la concentration en H_2O_2 sera effectuée par spectroscopie UV-visible. Les résidus de dissolution seront caractérisés par différentes techniques disponibles à l'ICSM (DRX, MEB-EDX, spectroscopie Raman et/ou IR) afin d'identifier les éventuelles modifications des phases initiales et la formation de phases secondaires. L'ensemble des résultats sera interprété avec l'aide du logiciel de simulation PHREEQC, permettant d'évaluer la spéciation des éléments et la stabilité des phases solides dans les conditions des essais.

Profil recherché

- Étudiant(e) en Master 2 en chimie des matériaux, géochimie ;
- Intérêt pour la chimie des matériaux et des solutions appliquées au cycle du combustible nucléaire.

Apports pour le/la candidat(e)

- Passage du PR1 obligatoire (une semaine) en début de stage ;
- Première expérience dans l'étude des phénomènes de dissolution et de lixiviation des matériaux ;
- Compétence en techniques analytiques avancées : ICP-AES/ICP-MS, UV-visible, DRX, MEB-EDX, Raman et/ou IR.



SYNTHESE ET CARACTERISATION DE STEARATES D'URANIUM COMME LUBRIFIANTS POUR LA FABRICATION DE COMBUSTIBLES MOX-RNR

Laboratoires Interfaces pour la Séparation Avancée (LISA) & Matériaux, Interfaces et Sonochimie (LMIS) & CEA/DMRC : Laboratoire de chimie du Solide et d'Elaboration des Matériaux d'actinides

Niveau M2 ; Durée 6 mois à partir de 22/02/2027

Contacts :

- Jérôme MAYNADIE – jerome.maynadie@umontpellier.fr
- Nicolas CLAVIER – nicolas.clavier@icsm.fr
- Julien MARTINEZ – julien.martinez@cea.fr

Contexte

Les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) sont actuellement le concept de Quatrième Génération privilégié en France en vue d'assurer le futur de la filière électro-nucléaire. Ce type de réacteur permet en effet de fermer complètement le cycle du combustible, en utilisant le stock existant d'uranium appauvri, et du plutonium, sous la forme de combustibles de type MOx (oxydes mixtes (U,Pu)O_{2-x}). Le plutonium utilisé proviendra du « multi-recyclage » des combustibles usés actuels et futurs. Les multiples passages en réacteur du plutonium vont néanmoins entraîner une dégradation de son vecteur isotopique. Les effets les plus notables de cette dégradation sont la diminution de la quantité d'isotopes fissiles et l'augmentation du pourcentage de ²³⁸Pu, qui vont accroître la radiolyse et la température au sein du mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium.

Ces phénomènes sont pénalisants, en particulier au stade de l'opération de pressage des poudres préalable à la fabrication des pastilles de combustible, qui met en œuvre un lubrifiant, tel que le stéarate de zinc, indispensable pour obtenir des comprimés conformes. De précédentes études ont montré que même sans atteindre son point de fusion, l'échauffement du stéarate de zinc peut avoir un impact négatif sur ses propriétés lubrifiantes. Par ailleurs, l'élimination du stéarate de zinc lors du traitement thermique de frittage peut conduire à un encrassement progressif des fours.

Sujet

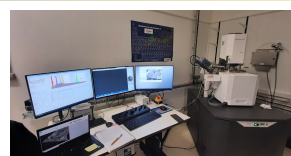
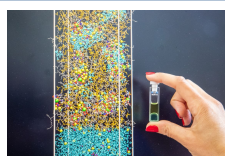
Ce stage, initié dans le cadre d'une collaboration entre l'ICSM et le DMRC du CEA Marcoule, se propose ainsi d'étudier les stéarates d'uranium en tant que lubrifiants alternatifs pour la fabrication de combustibles RNR, une première étude ayant montré que les stéarates d'uranyle présentent des points de fusion élevés (~190 °C) sans toutefois confirmer leur pouvoir lubrifiant. Une première partie de ce nouveau travail, menée dans les laboratoires de l'ICSM, sera dédiée à la synthèse et à la caractérisation de ces composés, en considérant à la fois des systèmes à base d'U(IV) et d'U(VI). Une attention particulière sera portée à la cristallinité des composés obtenus et à leur morphologie, respectivement explorées par DRX et par MEB. Le comportement thermique des échantillons sera également étudié, de manière à mesurer leur température de fusion, et à préciser leur mécanisme de dégradation (ATG-ATD). A l'issue de cette première étape, les composés présentant les propriétés les plus prometteuses seront mis en œuvre lors du pressage de poudres dans les installations du DMRC. Le pouvoir lubrifiant sera mesuré à l'aide d'une presse électromécanique instrumentée équipée de différents capteurs, dont des jauges de déformation, qui permettront de calculer les contraintes radiales afin d'en déduire l'indice de friction.

Profil recherché

- Étudiant(e) en Master 2 ;
- Intérêt pour la chimie de coordination, la chimie des matériaux et leur application à l'énergie nucléaire.

Apports pour le/la candidat(e)

- Travail en zone réglementée et passage de la formation PRI en début de stage ;
- Première expérience de recherche dans deux environnements différents et complémentaires ;
- Expérience pratique en DRX, ATG-MS, MEB, et dans la mise en forme et de poudres céramiques.



CONVERSION HYDROTHERMALE DE MELANGES U(VI)–Th(IV) EN OXYDES MIXTES (U,Th)O_{2±x} : DE LA SOLUTION AU FRITTAGE DES POUDRES

Laboratoire des Matériaux, Interfaces et Sonochimie (LMIS)

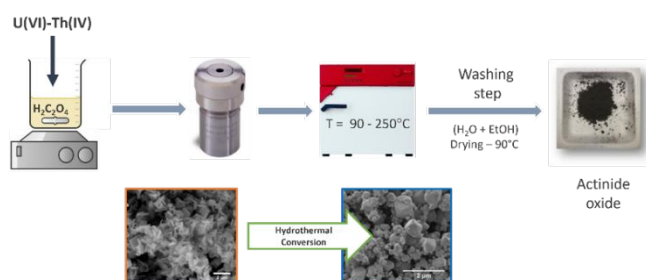
Niveau M2 ; Durée 6 mois à partir de 22/02/2027

Contacts :

- Nicolas CLAVIER – nicolas.clavier@icsm.fr
- Dorian LAFFONT – dorian.laffont@cea.fr

Contexte

Le développement des réacteurs nucléaires de 4^{ème} génération stimule la recherche de nouvelles voies de synthèse des combustibles MOx (U,Pu)O_{2±δ}. L'un des objectifs principaux vise à améliorer l'homogénéité cationique de ces matériaux pour les scénarios de recyclage avancé, en particulier dans les réacteurs à neutrons rapides (RNR). Les voies humides, telles que la précipitation oxalique, peuvent favoriser cette homogénéité, mais la morphologie des poudres obtenues peut compliquer leur mise en forme et leur frittage. Dans ce cadre, **la conversion hydrothermale d'oxalates d'actinides en oxydes** constitue une alternative innovante pour maîtriser les caractéristiques des poudres. Le travail de thèse de D. Laffont explore en particulier une voie originale combinant la réduction de l'uranium (VI) et sa précipitation sous forme de dioxyde au cours d'un même traitement, en utilisant différents acides carboxyliques. Cette approche est maintenant étendue au **système U(VI)–Th(IV)**, utilisé comme simulant du couple U(VI)–Pu(IV) nécessaire à la fabrication des combustibles MOx.



Sujet

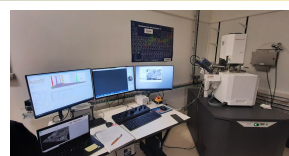
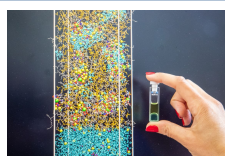
Le stage portera sur la synthèse d'oxydes mixtes (U,Th)O_{2±x} par cette voie hydrothermale innovante, en utilisant les acides glycolique et formique comme agents réducteurs, et sur leur comportement au frittage. Les oxydes mixtes préparés seront tout d'abord caractérisés afin d'évaluer l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des poudres. Leur structure cristalline sera étudiée par diffraction des rayons X (DRX), et leur comportement thermique sera suivi par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM). Leur teneur résiduelle en carbone sera également déterminée. La densification des pastilles sera ensuite suivie par dilatométrie. Enfin, la microstructure et l'homogénéité des échantillons frittés seront examinées par microscopie électronique à balayage couplée à une analyse élémentaire. Ces travaux permettront d'évaluer l'intérêt de cette voie de synthèse pour la fabrication d'oxydes mixtes homogènes, et pour envisager sa transposition au système (U,Pu)O_{2±δ}.

Profil recherché

- Étudiant(e) en Master 2 ;
- Intérêt pour la chimie des matériaux et matériaux appliqués à l'énergie nucléaire.

Apports pour le/la candidat(e)

- Passage du PRI (Formation d'une semaine) obligatoire en début de stage ;
- Première expérience de recherche en synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes ;
- Expérience pratique en DRX, ATG-MS, dilatométrie, MEB et dans la mise en forme et le frittage de poudres céramiques.



MISE AU POINT D'UN PROCEDE DE RETRAITEMENT EFFICACE DE MATERIAU DE BATTERIES AU SODIUM-VANADIUM

Laboratoire des Interfaces et systèmes pour la Séparation Avancée (LISA)

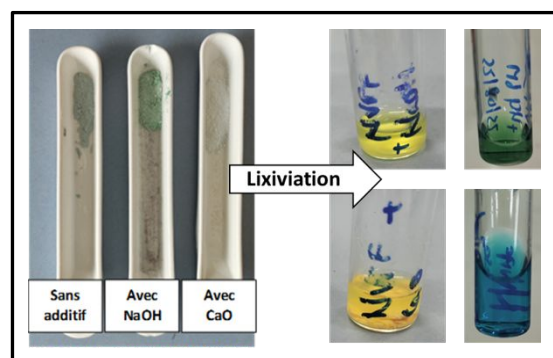
Niveau Master (M1 ou M2) ; Durée 4 à 6 mois à partir de février 2027

Contact :

- Damien BOURGEOIS – damien.bourgeois@cnrs.fr

Contexte

Le vanadium est un métal utilisé pour améliorer les performances d'alliages pour les rendre résistants sous conditions extrêmes, comme pour l'aérospatial ou le nucléaire. Des scientifiques ont récemment démontré son utilité pour la fabrication de batteries rechargeables, de LEDs et d'écrans qui pourraient compléter ou remplacer les systèmes actuels. Cependant, la production actuelle en vanadium ne saurait soutenir l'amplification de la demande suite au développement de ces nouvelles technologies. De plus, la France ne dispose pas d'accès aux ressources primaires. Le développement d'une filière de recyclage permettrait donc de pallier ces deux problèmes, tout en anticipant le cycle de vie de ces nouveaux produits.



Le LHYS a travaillé dès 2010 sur le recyclage des métaux utilisés dans les batteries Li-ion (nickel, cobalt et manganèse), ainsi que sur la réutilisation des métaux ainsi récupérés. Le laboratoire s'intéresse aussi au recyclage des matériaux de nouveaux types de batteries, tels que les systèmes sodium-ion. En effet, face à la raréfaction du lithium actuellement employé, de nombreuses études se focalisent sur le développement de batteries sodium-ion, dont les cathodes comprennent quasiment toutes du vanadium sous forme de phosphate. Le cycle du vanadium dans ces batteries du futur va donc devenir primordial.

Sujet

Ce stage a pour but d'explorer certaines voies de **recyclage du vanadium à partir de matériau d'électrode de batterie**, seul ou formulé sous forme d'encre, dans le but d'en récupérer le vanadium de manière efficace. A partir de résultats obtenus récemment au laboratoire, il s'agira d'effectuer l'enchaînement d'un (éventuel) traitement thermique, puis d'une lixiviation (mise en solution), suivie de précipitation sélective ou extraction liquide-liquide. Finalement, le vanadium ainsi récupéré sera évalué en tant que **matière première secondaire pour la refabrication de matériau d'électrodes** de type NVPF : il est ainsi important de bien caractériser le profil d'impuretés du vanadium recyclé, tout en démontrant que l'activité électrochimique reste comparable à celle obtenue avec une matière première traditionnelle.

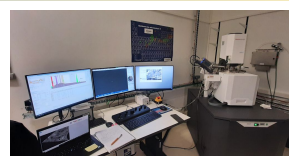
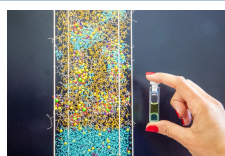
Il sera primordial de bien comprendre la spéciation du vanadium lors des différentes étapes (UV-vis, DRX) ainsi que d'effectuer des bilans matières complets sur le vanadium, ainsi que sur le phosphore contenu dans les matériaux et qu'il faudra valoriser au mieux (ICP-OES).

Profil recherché

- Étudiant(e) de niveau Master en chimie moléculaire ou équivalent ;
- Intérêt pour un sujet à l'interface entre chimie moléculaire (chimie de coordination) et génie chimique (hydrométallurgie et recyclage), et impliquant à la fois des connaissances fondamentales et appliquées.

Apport pour le/la candidat(e)

- Première expérience de recherche en hydrométallurgie, matériaux de batteries.



ÉTUDE MULTIPARAMETRIQUE DE L'ALTERATION DE COMPOSES MODELES SIMULANT LE MOX IRRADIE LORS DE SON ENTREPOSAGE EN PISCINE DE DESACTIVATION

Laboratoire des Matériaux, Interfaces et Sonochimie (LMIS)

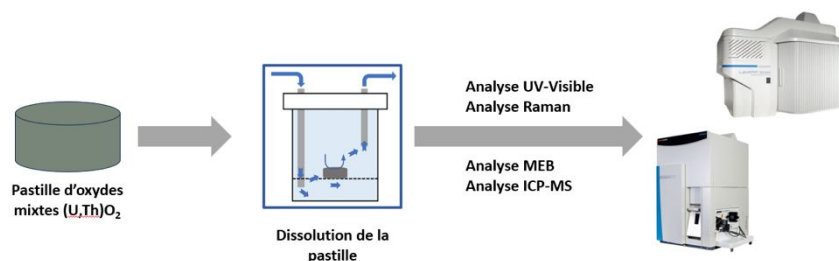
Niveau M1 ; Durée 3 à 5 mois à partir de 10/05/2027

Contacts :

- Laurent CLAPAREDE – laurent.claparede@umontpellier.fr
- Anthony DI RINALDO – anthony.dirinaldo@cea.fr

Contexte

Après leur passage en réacteur nucléaire, les assemblages combustibles MOX (oxyde mixte) irradiés sont stockés en piscine dans l'attente d'un retraitement ou d'un stockage géologique définitif. Cette période d'entreposage prolongé impose de prendre en compte un scénario accidentel dans lequel la gaine du combustible présenterait un défaut d'étanchéité. Une telle défaillance permettrait à l'eau d'entrer en contact direct avec le combustible, pouvant conduire à son altération via un mécanisme de dissolution oxydante. Afin d'étudier ce phénomène, des matériaux modèles $\text{Th}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_2$, homogènes et enrichis en produits de fission, platinoïdes et lanthanides, seront utilisés.



Sujet

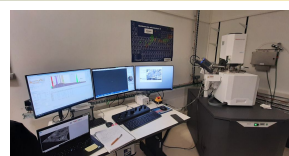
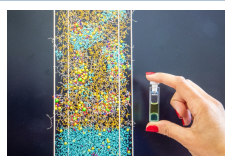
L'étudiant aura ensuite pour mission de suivre cinétiquement le relâchement des différents éléments composant ces échantillons, dans le but d'en évaluer la durabilité chimique en milieu boraté. Ce travail de recherche s'appuiera sur une approche multiparamétrique de la cinétique d'altération, en examinant l'influence de facteurs tels que le pH, la température ou encore la concentration en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Pendant les essais de lixiviation, la solution sera régulièrement échantillonnée grâce à un système de prélèvement automatisé, puis analysée par ICP-MS et spectrométrie UV-visible. Par ailleurs, les pastilles altérées seront caractérisées à l'aide de diverses techniques dont la spectrométrie Raman ou la microscopie électronique à balayage (MEB) permettant de repérer les zones préférentiellement attaquées ainsi que la formation éventuelle de phases secondaires précipitées. Un suivi *operando* de la dissolution par microscopie 3D pourra également être mis en œuvre, afin de reconstituer numériquement l'évolution de l'interface solide/solution au cours des processus de dissolution et/ou de précipitation.

Profil recherché

- Étudiant(e) en Master 1 ;
- Intérêt pour la chimie des matériaux et matériaux appliquées à l'énergie nucléaire ;
- Intérêt pour la chimie des solutions.

Apports pour le/la candidat(e)

- Passage du PRI (Formation d'une semaine) obligatoire en début de stage ;
- Première expérience de recherche en lixiviation d'oxydes mixtes ;
- Expérience pratique en ICP-OES, spectroscopie UV, spectroscopie Raman, MEB et Microscopie 3D.



DEGRADATION SONOCATALYTIQUE DE POLLUANTS ORGANIQUES

Laboratoire Matériaux structurés, Interfaces et Sonochimie (LMIS)

Niveau M1 ou M2 ; Durée de 4 à 6 mois à partir d'avril 2027

Contact :

- Tony CHAVE – tony.chave@cea.fr

Contexte

L'accumulation des **substances per- et polyfluoroalkylées** (PFAS) dans l'ensemble des compartiments environnementaux est au cœur de nombreuses **préoccupations sociétales et industrielles** en raison du caractère extrêmement stable et persistant de ces composés anthropogènes. La **sonochimie** repose sur l'utilisation d'**ondes ultrasonores** qui, au sein d'un milieu liquide, vont entraîner la **nucléation, croissance et implosion de bulles** remplies de gaz et de vapeurs de solvant. Au moment de l'implosion de la bulle de cavitation, des **conditions locales extrêmes** de température et de pression peuvent être observées et sont à l'origine de nombreux **effets physiques** (ondes de choc...) et **chimiques** (formation de radicaux...). Grâce à ces conditions très spécifiques, la sonochimie apparaît comme une **technique prometteuse** pour répondre à la problématique de **dégradation de ces polluants** dits éternels.

Sujet

Des études récentes sur la dégradation des **polluants organiques** de type PFAS (per- et polyfluoroalkylées) par sonochimie ont permis de mettre en évidence la **dégradation préférentielle** de ces molécules hydrophobes selon un **processus de pyrolyse** à l'interface bulle-solution plutôt que par voie radicalaire. Au cours de ce stage, nous proposons d'étudier de manière plus approfondie la dégradation de ces composés par voie sonochimique mais également par voie **sonocatalytique** en présence de **catalyseurs hétérogènes** avec ou sans métaux nobles. Cette étude permettra de comprendre de manière plus fine les mécanismes de dégradation sonochimique et l'influence du catalyseur en **fonction de l'atmosphère** (gaz rare, mélange...), de la **fréquence ultrasonore** (haute ou basse fréquence, couplage...) et de la **nature du catalyseur** (morphologie, support, nature chimique) sur la dégradation des différents PFAS étudiés.

Profil recherché

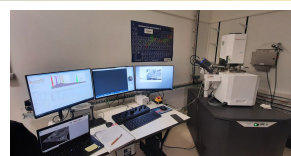
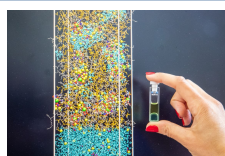
- Étudiant(e) de niveau Master M1 ou M2 en chimie ;
- Intérêt pour la dégradation de polluants organiques ;
- Intérêt pour la synthèse de matériaux inorganiques.

Apports pour le/la candidat(e)

- Première expérience de recherche en sonochimie et en synthèse innovante de nanomatériaux ;
- Découverte de différentes techniques de caractérisation physicochimique des matériaux ainsi que d'analyse des solutions aqueuses (COT-mètre, chromatographie, DRX, MEB, MET...).

Références

Sidnell *et al.* **Ultrason. Sonochem.** 87, 105944 (2022).



RECYCLAGE DE CATALYSEURS D'HYDRODESULFURATION

Laboratoire des Interfaces et systèmes pour la Séparation Avancée (LISA)

Niveau Master (M1 ou M2) ; Durée 4 à 6 mois à partir de février 2027

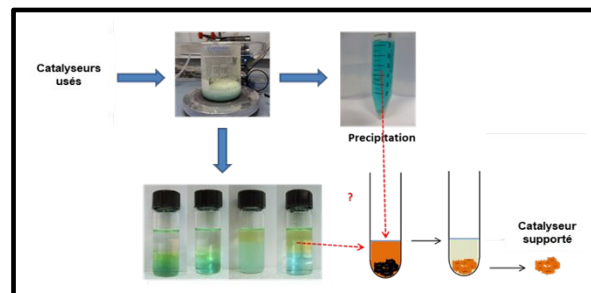
Contact :

- Damien BOURGEOIS – damien.bourgeois@cnrs.fr

Contexte

Dans le cadre d'un projet sur le recyclage des métaux critiques (PEPR recyclage projet CYCLALOOP), notre équipe travaille avec le BRGM et l'IFPEN sur la récupération et la valorisation de l'ensemble des métaux des catalyseurs d'hydrotraitement (Ni, Co, Mo). Les catalyseurs d'hydrotraitement les plus couramment utilisés sont des sulfures de Mo promus soit au Co, soit au Ni, déposés sur un support oxyde poreux, essentiellement de l'alumine. En rupture avec les procédés actuels, nous proposons de valoriser les métaux de ces catalyseurs en

boucle fermée [1]. Actuellement, l'IFPEN travaille à la préparation de catalyseurs modèles pour étudier les paramètres optimaux de mise en solution de ces métaux. Fort de son expérience en hydrométallurgie et notamment en procédés de récupération des métaux de batterie de type NMC, le LHYS doit ensuite s'attacher à gérer les impuretés présentes, afin de produire des solutions multi-métalliques adaptées à la fabrication de nouveaux catalyseurs.



Sujet

L'objectif de ce stage consiste à isoler des mélanges de métaux (Mo-Ni et Mo-Co), à partir de ces solutions de lixiviation polymétalliques fournies par l'IFPEN. Ces mélanges serviront ensuite à étudier la possibilité de les utiliser pour la fabrication de nouveaux catalyseurs. Après mise en solution des métaux d'intérêt, l'obtention des solutions bimétalliques Ni-Mo ou Co-Mo comme précurseur d'imprégnation sera une cible d'études privilégiée dans la mesure où elle permet de ne pas complètement isoler et purifier chacun de ces métaux. La séparation par précipitation sera privilégiée, mais au besoin des techniques plus pointues seront abordées comme l'extraction L/L. L'accent sera mis sur la gestion des impuretés spécifiques de ce type de catalyseur dans les procédés hydrométallurgiques proposés, en particulier du phosphore (promoteur utilisé en imprégnation), ainsi que de l'aluminium (issu du support aluminique du catalyseur). Seront aussi étudiés le comportement du fer présent dans le milieu de lixiviation, ainsi que l'influence des ions sulfate.

Les techniques d'analyse et de caractérisation structurales employées, disponibles au laboratoire, seront variées (ICP-AES, MEB, DRX, BET). Les études expérimentales pourront être complétées par des modélisations thermodynamiques des équilibres en solutions aqueuses/solides minéraux (type PhreeqC ou JChess).

Profil recherché

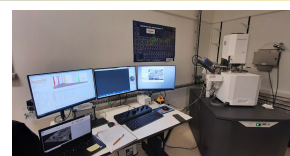
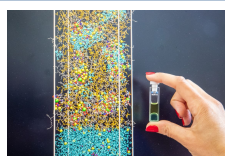
- Étudiant(e) de niveau Master en chimie moléculaire ou équivalent ;
- Intérêt pour un sujet à l'interface entre chimie moléculaire (chimie de coordination), génie chimique (hydrométallurgie et recyclage), et catalyse hétérogène (préparation des catalyseurs), impliquant à la fois des connaissances fondamentales et appliquées.

Apport pour le/la candidat(e)

- Première expérience de recherche en hydrométallurgie, matériaux de batteries.

Références

[1] M. Martin Romo y Morales *et al.* **ChemCatChem** 15, e202300354 (2023).



EFFETS DE SEL SUR LA SOLUBILITE DE MOLECULES ORGANIQUES EN MILIEU ACIDE NITRIQUE : APPROCHES EXPERIMENTALES ET THERMODYNAMIQUES

Laboratoire des Interfaces et systèmes pour la Séparation Avancée (LISA)

Niveau Master M2 ; Durée 6 mois à partir de janvier / février 2027

Contacts :

- Jérôme MAYNADIE – jerome.maynadie@umontpellier.fr
- Marie SIMONNET – marie.simonnet@cea.fr

Contexte

Le recyclage du combustible nucléaire usé par hydrométallurgie repose sur des procédés d'extraction liquide-liquide mis en œuvre en milieu acide nitrique concentré. La solubilité des molécules organiques impliquées (extractants, complexants, produits de dégradation) conditionne directement l'efficacité du procédé, les pertes de solvant et les marges de sûreté. Si la solubilité dans l'eau pure est relativement bien documentée, celle en milieu électrolytique concentré reste mal comprise : la force ionique du milieu modifie profondément les interactions soluté-solvant et donne lieu à des effets de « salting-in » et de « salting-out » dont l'amplitude, voire le sens, sont difficiles à anticiper. Comblar cette lacune nécessite à la fois des données expérimentales fiables et un cadre thermodynamique solide : c'est l'ambition de ce stage.

Sujet

Le stage associe expérimentation et modélisation thermodynamique, à parts à peu près égales :

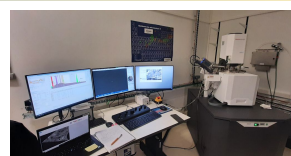
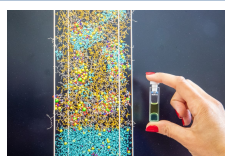
- Étude expérimentale.** Mesurer la solubilité d'un ensemble de molécules organiques d'intérêt dans des solutions nitrées de concentrations variables, à l'aide des techniques disponibles à l'ICSM (COT, RMN) ;
- Interprétation thermodynamique.** Rationnaliser les effets de sel et d'acidité observés à l'aide de modèles pré-existants afin d'évaluer une potentielle transférabilité d'une molécule et d'une acidité à l'autre, et ainsi définir un modèle prédictif de solubilité dans un milieu différent des données connues.

Profil recherché

- Étudiant(e) en M2 de chimie physique, de chimie ou de physique, avec de solides bases en thermodynamique des solutions ;
- Un goût affirmé pour le travail expérimental est indispensable ; une familiarité avec Python pour l'analyse de données est un plus ;
- Rigueur, autonomie et curiosité feront la différence.

Apports pour le/la candidat(e)

- Une expérience pratique des techniques analytiques (COT, RMN) et de la construction de protocoles expérimentaux robustes, incluant la quantification des incertitudes ;
- Une maîtrise concrète des modèles de coefficients d'activité appliqués à des données réelles, compétence recherchée aussi bien en recherche académique que dans les industries chimiques et nucléaires ;
- Une immersion dans un institut de recherche du CEA au cœur du cycle du combustible nucléaire français, au sein d'une équipe réunissant expérimentateurs et modélisateurs ;
- Une contribution directe à un projet de thèse en cours sur la prédiction de la solubilité, avec la possibilité d'être associé à une publication qui en découlerait ;
- Un tremplin solide vers une thèse en chimie physique, en thermodynamique ou en chimie nucléaire.



EFFET DES ULTRASONS SUR LES PERFORMANCES D'EXTRACTION DE L'URANIUM PAR DES MONOAMIDES

Laboratoire des Interfaces et systèmes pour la Séparation Avancée (LISA)

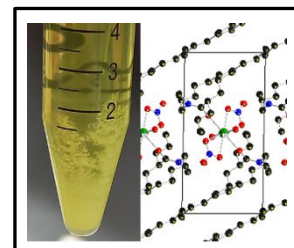
Niveau Master M2 ; Durée 6 mois à partir de janvier / février 2027

Contacts :

- Rachel PFLIEGER – rachel.plieger@cea.fr
- Elise GUERINONI – elise.guerinoni@cea.fr

Contexte

L'**extraction liquide-liquide** de l'uranium par des monoamides peut être limitée par des phénomènes complexes, notamment la formation d'une troisième phase ou de précipités. Les **ultrasons** constituent une piste intéressante pour modifier les phénomènes de transfert et la structuration des phases. Ce stage s'inscrit dans une démarche de compréhension et d'optimisation d'un procédé d'intérêt industriel.



Sujet

L'objectif du stage sera d'étudier l'**influence des ultrasons** (fréquence, puissance, durée...) sur les **performances d'extraction de l'uranium par des monoamides**.

Les travaux porteront sur deux échelles :

- Nanoscopique : étude de l'effet des ultrasons sur la taille et les interactions des agrégats de la phase organique et leur influence sur l'extraction et la formation d'une troisième phase ;
- Macroscopique : étude du mélange, de la viscosité, des cinétiques d'extraction et de démixtion.

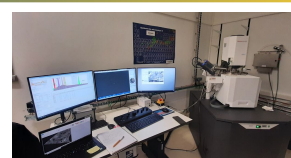
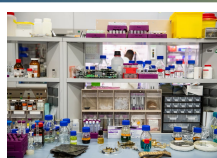
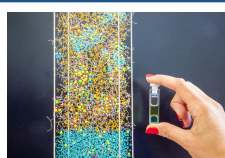
Le stage comprendra également une dimension instrumentation, avec la conception et la mise au point d'une cellule expérimentale adaptée à l'étude sous ultrasons.

Profil recherché

- Étudiant(e) de **niveau M2** en chimie, physico-chimie, physique, génie des procédés ou instrumentation ;
- Autonome, rigoureux(se) et intéressé(e) par les problématiques expérimentales **multidisciplinaires**, à l'interface entre chimie et physique.

Apports pour le/la candidat(e)

- Ce stage permettra d'acquérir une expérience en **physico-chimie, instrumentation** et **étude des procédés**, tout en travaillant sur une problématique proche des enjeux industriels ;
- Les techniques expérimentales mises en œuvre sont variées : ICP, sonification (US), mesures de viscosité, mesures optiques de démixtion etc. ;
- Il offrira également la possibilité d'envisager, selon les résultats et les opportunités, une **poursuite en thèse**.



LES ANHYDRIDES D'ALDITOLS BIOSOURCES, ARCHITECTURES MOLECULAIRES MODULABLES POUR UNE APPROCHE DURABLE DE L'EXTRACTION D'URANIUM

Laboratoire des Interfaces et systèmes pour la Séparation Avancée (LISA)

Niveau Master M2 ; Durée 6 mois à partir de mars 2027

Contacts :

- Fabrice GIUSTI – fabrice.giusti@cea.fr
- Guilhem ARRACHART – guilhem.arrachart@cea.fr

Contexte

Les procédés actuels d'extraction de l'uranium en milieux sulfurique, phosphorique et nitrique reposent sur l'extraction liquide-liquide. Bien qu'appliqués à grande échelle, leur performance reste perfectible. Ce projet a pour objectif l'**optimisation** des **efficacité, sélectivité et impact environnemental** de la phase d'extraction liquide-liquide (ELL) intervenant dans l'AMEX, procédé appliqué en milieu sulfurique.

Sujet

La phase ELL consiste à transférer **sélectivement l'uranium**, extrait après concassage, broyage et lixiviation des roches, vers une phase organique contenant un ligand lipophile, essentiellement la **trioctylamine**. L'ambition est ici de développer de nouvelles structures **d'extractants analogues aux trialkylamines** utilisées dans le **procédé AMEX**.

Dans ce contexte, des extractants amphiphiles chiraux [1-3], dérivés **d'anhydrides bicycliques d'alditols biosourcés** (isosorbide, isomannide et isoidide) seront synthétisés, caractérisés par différentes techniques spectroscopiques et analytiques (RMN multinoyaux, IR, UV-Visible, etc.) et évalués pour leur **affinité** vis-à-vis de l'uranium et leur **sélectivité** vis-à-vis des ions compétiteurs présents dans les lixiviats.

Profil recherché

Ce stage s'adresse à un(e) étudiant(e) de Master 2 en chimie avec une **spécialisation en chimie organique** et une solide connaissance des fondamentaux de la chimie organique. Il est notamment requis une bonne maîtrise de :

- La synthèse organique et la mise en œuvre de réactions multi-étapes ;
- La synthèse sous atmosphère inerte ;
- Les techniques de purification et de séparation (distillation, extraction, recristallisation, chromatographie, etc.) ;
- La caractérisation des molécules organiques, notamment par RMN, IR et spectroscopie UV-Visible.

Des compétences en **chimie de coordination, chimie nucléaire, chimie de l'uranium** ou **chimie séparative** (notamment en extraction liquide-liquide) seront un atout majeur. Une première expérience dans le domaine des **extractants** ou des **procédés de séparation** sera valorisée, sans être exigée.

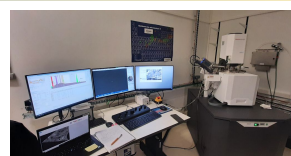
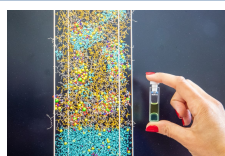
Le/la candidat(e) devra faire preuve de **rigueur** dans la conduite de ses expériences, d'**autonomie** et de **curiosité scientifique**. Une capacité à **analyser et discuter les résultats** obtenus ainsi qu'un **esprit d'équipe** garantissant une collaboration efficace seront également appréciés.

Apport pour le/la candidat(e)

- Première immersion en recherche** à l'interface entre chimie organique et chimie séparative, avec un **objectif applicatif** dans le domaine du cycle du combustible et de la récupération sélective de l'uranium.

Références

- [1] D. Abenhaïm *et al.* **Carbohydrate Research** 261, 255 (1994) ; [2] J. E. Cho *et al.* **J. Surfact. Deterg.** 21, 817 (2018) ; [3] Y. Zhu *et al.* **Green Chem.** 10, 532 (2008).



NANO-IONS ET MICROGELS : UNE NOUVELLE STRATEGIE POUR RECUPERER LES METAUX CRITIQUES

Laboratoire des Interfaces et systèmes pour la Séparation Avancée (LISA)

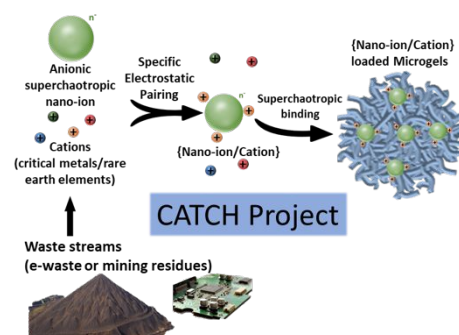
Niveau Master M2 ; Durée 6 mois à partir de février/mars 2027

Contacts :

- Maria BOLTOEVA – maria.boltoeva@cea.fr
- Pierre BAUDUIN – pierre.bauduin@cea.fr

Contexte

Les **terres rares et autres métaux critiques** sont essentiels aux technologies modernes, mais leur récupération à partir de déchets électroniques et de résidus miniers reste complexe. Le projet **CATCH** (ANR 2027-2031) explore une nouvelle approche fondée sur les propriétés **superchaotropes de nano-ions**, notamment les polyoxométalates (POM), pour favoriser la fixation des métaux sur des matériaux polymères non ioniques, tels que des microgels et des éponges, et ainsi faciliter leur extraction.



Sujet

Ce stage de Master 2 vise à étudier l'adsorption de polyoxométalates sur des microgels et des éponges polymères non ioniques, et leur capacité à favoriser la fixation de métaux critiques. Les études seront d'abord menées sur des solutions modèles, puis étendues à des solutions issues de déchets électroniques ou de résidus miniers. Au cours de ce stage, il s'agira de :

- Déterminer les isothermes d'adsorption des polyoxométalates ;
- Étudier la fixation des cations métalliques, notamment des terres rares ;
- Évaluer l'influence du pH et de la composition des solutions ;
- Comparer les performances des microgels suivant leur structure, taille, taux de réticulation, fonctionnalisation ;
- Tester, éventuellement, l'approche sur des solutions réelles ou représentatives de ressources secondaires.

Profil recherché

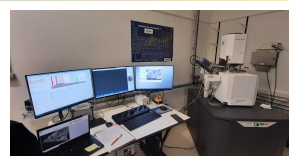
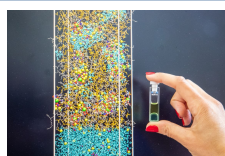
- Étudiant(e) de Master 2 en physico-chimie ;
- Intérêt pour la physico-chimie en solution, les systèmes colloïdaux et la spectroscopie.

Apports pour le/la candidat(e)

- Première expérience de recherche en physico-chimie ;
- Participation à un projet de recherche sur de nouvelles stratégies de récupération des métaux critiques, dosages analytiques, expériences de diffusion du rayonnement ;
- Financement CEA, avec possibilité de financement d'une thèse à l'issue du stage, sous réserve de son bon déroulement

Références

[1] S. Buritica, O. Diat, P. Bauduin, V. Ravaine *et al.* **J. Colloid Interface Sci.** 699, 138257 (2025).



LES COMPLEXES AQUO/HYDROXO D'ACTINIDES(IV) EN SOLUTION SIMULES PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE

Laboratoire Théories Et Méthodologies multi-échelles (LTEM)

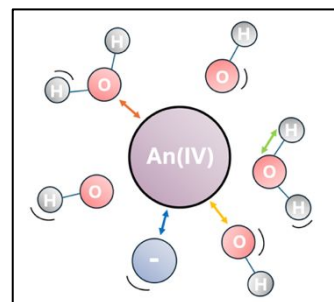
Niveau Master M2 ; Durée 6 mois à partir de février 2027

Contacts :

- Giovanni PIREDDU – giovanni.pireddu@cea.fr
- Jean-François DUFRECHE – jean-francois.dufreche@umontpellier.fr

Contexte

Les **actinides tétravalents (Th, U, Pu)** jouent un rôle central dans le **cycle du combustible nucléaire** et dans le **devenir des radionucléides dans l'environnement**. En solution aqueuse, ils forment des **colloïdes**, acteurs clés dans la **dispersion environnementale des actinides** et la **synthèse du combustible**.^[1] Malheureusement, **leur formation est mal connue**. Ils pourraient être issus de précurseurs présents en solution sous forme de **complexes aquo ou hydroxo**. Les études expérimentales portent majoritairement sur des oligomères, des clusters et des colloïdes, alors que la **structure et la dynamique des complexes individuels** restent **mal connues**. Nous proposons un stage où la **simulation moléculaire** ^[2,3] comblera ce manque. Il s'agira d'étudier, à l'**échelle atomique**, ces complexes isolés. Ce travail est d'autant plus important que la **structure de solvation** et la **dynamique des complexes hydroxo** restent peu explorées, alors que ce sont des éléments importants pour comprendre la **spéciation de ces éléments en solution**.



Sujet

Ce stage vise à décrire, à l'**échelle atomique**, des **complexes mononucléaires aquo/hydroxo d'actinides(IV)** en solution aqueuse, dont l'**hydrolyse est supposée déjà réalisée**. Ces espèces, difficiles à isoler expérimentalement, seront considérées comme des **modèles de référence**, précurseurs potentiels des colloïdes. Les simulations seront réalisées par **dynamique moléculaire *ab initio***, sur des **dizaines de picosecondes**. Le **thorium(IV)** et l'**uranium(IV)** constitueront les **systèmes principaux**, et le **plutonium(IV)** pourra être étudié en option.

Différents complexes $An(OH)_n(H_2O)_m^{(4-n)+}$ seront comparés et mis en regard des résultats de simulation présentés dans la littérature. Seront analysées la **structure de solvation** (distances, coordinations), les **liaisons hydrogène**, la **réorientation de l'eau**, les **fluctuations structurales** et la **mobilité des espèces**. L'**influence du nombre de ligands hydroxo** sur ces propriétés sera discutée.

Profil recherché

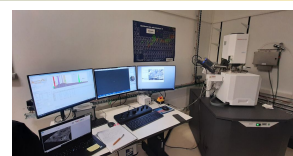
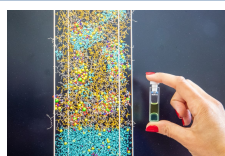
Ce stage s'adresse à un(e) étudiant(e) de M2 en chimie, chimie-physique ou physique, intéressé(e) par la simulation numérique et la modélisation.

Apport pour le/la candidat(e)

- Expériences en chimie-physique théorique/computationnelle, en calcul scientifique et en analyse de données ;
- Utilisation de centres de calcul haute performance ;
- Expérience en communication des résultats scientifiques ;
- Possibilité de financement d'une thèse dans le même domaine à l'issue du stage.

Références

[1] C. Walther *et al.* **Chem. Rev.** *113*, 995 (2013) ; [2] E. Acher *et al.* **Phys. Chem. Chem. Phys.** *22*, 2343 (2020) ; [3] S. Odoh *et al.* **J. Phys. Chem. A** *117*, 12256 (2013).



SYNTHESES ET CARACTERISATION DE $(\text{Zr,Th})\text{SiO}_4$

Laboratoire des Matériaux, Interfaces et Sonochimie (LMIS)

Niveau Master M1 ; Durée 3 à 4 mois à partir de 10/05/2027

Contacts :

- Nicolas DACHEUX – nicolas.dacheux@umontpellier.fr
- Shinhyo BANG – shinhyo.bang@cea.fr
- Maxence ROUSSELLE – maxence.rouselle@cea.fr

Contexte

Dans le contexte d'un accident majeur survenant dans un réacteur nucléaire, une défaillance du système de refroidissement peut entraîner la fusion du cœur du réacteur et l'interaction du combustible avec les matériaux structuraux. Dans le cas d'un réacteur utilisant un combustible MOx, ces interactions à haute température peuvent conduire à la formation de phases silicatées mixtes, telles que $(\text{Zr,U,Pu})\text{SiO}_4$. La compréhension de ces phases est donc essentielle afin de mieux caractériser leur formation et leur stabilité dans les conditions accidentelles. Afin de mieux comprendre les mécanismes de formation de ces phases, l'étude de systèmes simplifiés tels que $(\text{Zr,Th})\text{SiO}_4$ (voire $(\text{Zr,Th,U})\text{SiO}_4$) constitue une approche pertinente. Ce système permet notamment d'étudier la substitution d'un actinide tétravalent au zirconium dans la structure zircon. Les données disponibles sur les solutions solides entre ZrSiO_4 et ThSiO_4 restant limitées, son étude permettra d'acquérir des données structurales et thermodynamiques utiles à la compréhension de systèmes silicatés plus complexes contenant plusieurs actinides.

Sujet

L'objectif de ce stage sera d'explorer la synthèse et la caractérisation de phases de type $(\text{Zr,Th})\text{SiO}_4$ (voire $(\text{Zr,Th,U})\text{SiO}_4$) afin d'identifier leurs conditions de formation et de mieux comprendre leurs stabilités ainsi que les mécanismes associés à leurs formations. Le choix du thorium revêt un intérêt particulier en raison de sa chimie principalement dominée par l'état d'oxydation +IV. En effet, le thorium (IV) présente une forte affinité pour l'oxygène et peut former différents composés de type oxyde et silicate. Sa substitution au zirconium (IV) dans la structure du zircon (ZrSiO_4) permet ainsi d'étudier la formation de solutions solides et d'évaluer l'influence de la composition sur leurs propriétés structurales et leur stabilité. La thorite (ThSiO_4), de structure zircon, est un analogue structural de ZrSiO_4 et constitue ainsi un composé de référence pour l'étude du système $(\text{Zr,Th})\text{SiO}_4$. L'étude de la substitution entre Th(IV) et Zr(IV) permettra notamment de déterminer la capacité de la structure zircon à incorporer le thorium et d'identifier les domaines de composition dans lesquels des solutions solides peuvent être obtenues. Une attention particulière pourra également porter sur l'identification des éventuelles phases secondaires susceptibles de se former au cours de la synthèse, telles que les oxydes ou les phases silicatées riches en thorium ou en zirconium.

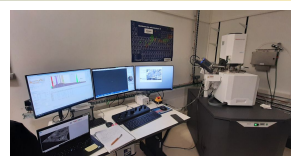
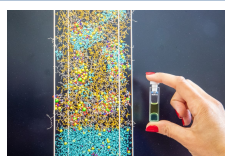
L'étudiant réalisera la synthèse des phases silicatées ainsi que des phases oxyde associées, nécessaires notamment à l'identification et à l'évaluation de la pureté des phases obtenues. Plusieurs voies de synthèse pourront être étudiées, notamment la voie hydroxyde et la voie hydrothermale. Les matériaux synthétisés seront ensuite caractérisés à l'aide de différentes techniques complémentaires telles que la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge (IR). Ce stage offrira ainsi l'opportunité de contribuer à l'étude du système $(\text{Zr,Th})\text{SiO}_4$ dans le domaine de la chimie des actinides, tout en développant des compétences en synthèse, caractérisation et étude des matériaux contenant des actinides.

Profil recherché

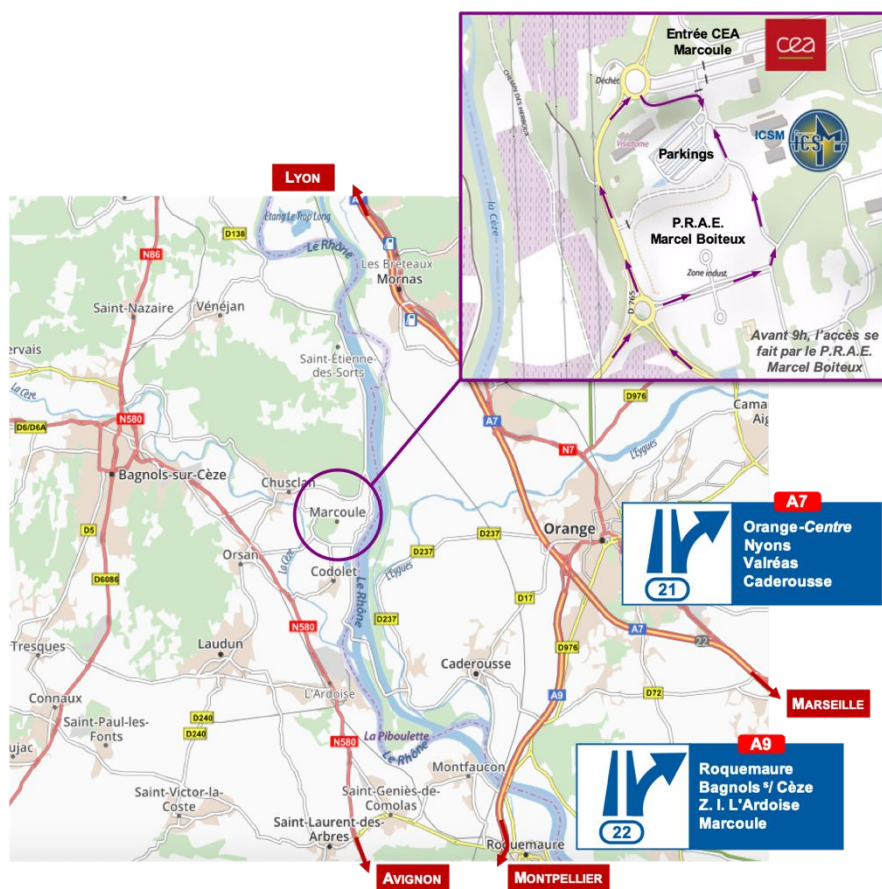
- Étudiant(e) en Master 1 ;
- Intérêt pour la chimie des matériaux, matériaux appliqués à l'énergie nucléaire et chimie des solutions.

Apport pour le/la candidat(e)

- Passage du PRI (Formation d'une semaine) obligatoire en début de stage ;
- Utilisation de nombreuses méthodes de synthèse et de caractérisation.



VENIR A L'ICSM



Depuis MONTPELLIER : Rejoindre l'A9 direction NÎMES/ORANGE. Prendre la sortie 22 ROQUEMAURE et continuer sur la N580 direction BAGNOLS s/ CEZE / MARCOULE. Au rond-point, prendre la D765A direction MARCOULE (puis voir loupe)

Depuis MARSEILLE : Rejoindre l'A7 direction AVIGNON/ORANGE, puis prendre la sortie 21 ORANGE CENTRE. Continuer direction CADEROUSSE sur la D17. Continuer sur la D237 direction BAGNOLS S/ CEZE / MARCOULE. Tourner à gauche sur la D238 direction BAGNOLS s/ CEZE / MARCOULE. Continuer sur la D138A, puis au rond-point prendre à gauche sur la D138B direction MARCOULE. Continuer sur la D765 (puis voir loupe)

Depuis LYON : Rejoindre l'A7 direction ORANGE/AVIGNON, puis prendre la sortie 21 ORANGE CENTRE/CADEROUSSE. Continuer direction CADEROUSSE sur la D17 (puis voir indication depuis MARSEILLE)

Depuis la gare TGV d'AVIGNON : Prendre la direction A9/NÎMES. Rejoindre la N100 en direction de REMOULINS/NÎMES. Au rond-point, continuer sur la D6580 direction A9 (ORANGE)/BAGNOLS. Continuer sur la N580 direction BAGNOLS s/ CEZE / MARCOULE (puis voir indication depuis MONTPELLIER)

[Télécharger le plan](#)

Coordonnées GPS : N 44° 8' 25.9", E 4° 41' 49.3"