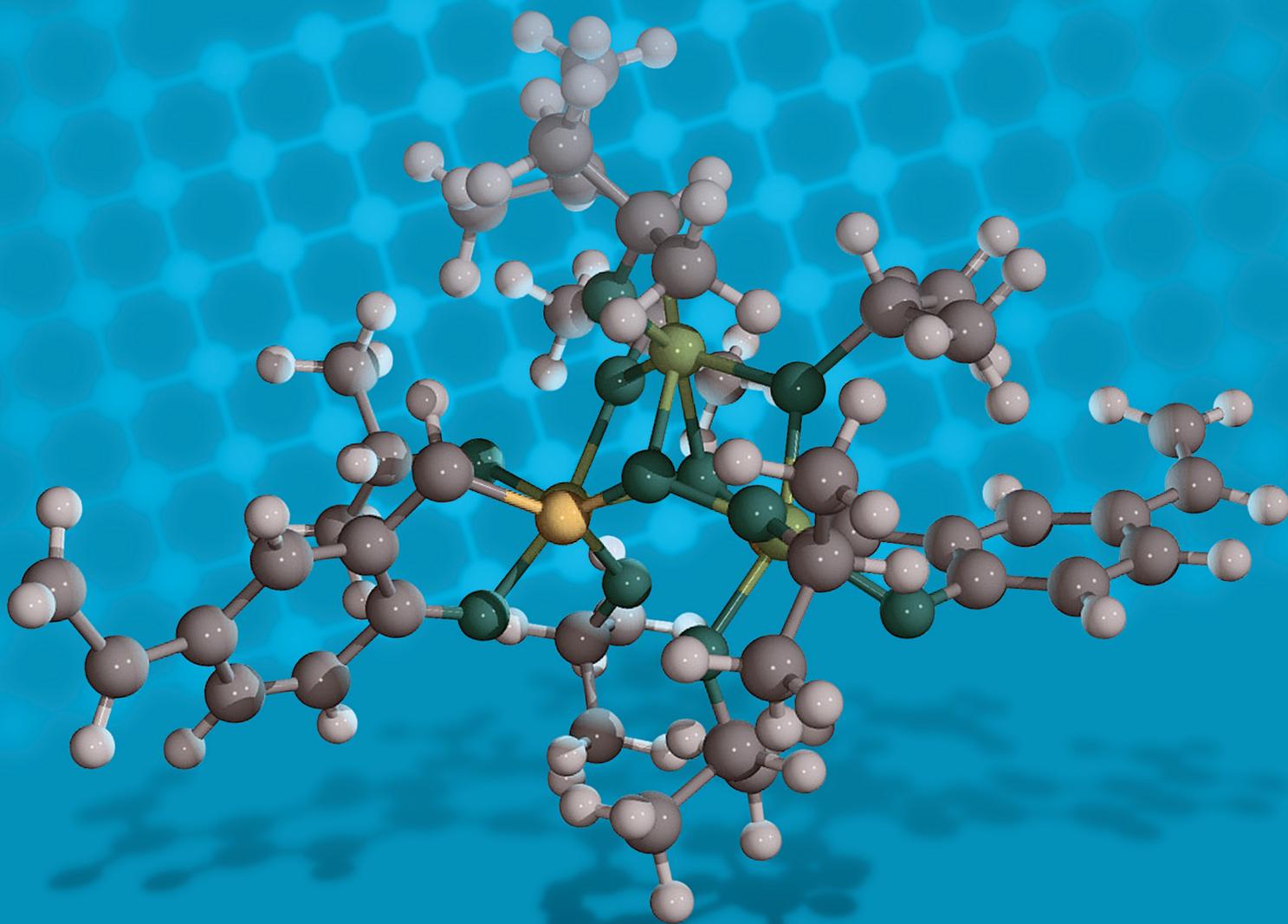


CHOCS **FOCUS** n°2 Juillet 2011  
Actualités scientifiques à la Direction des applications militaires



énergie atomique • énergies alternatives



# La chimie

## au CEA/DAM



Année internationale de la  
**CHIMIE**  
2011

# sommaire

## 1 AVANT-PROPOS

## 2 INTRODUCTION DU SÉMINAIRE « LA CHIMIE AU CEA/DAM »

C. CESARSKY

## LES NANOMATÉRIAUX BIO-INSPIRÉS

### 4 Les nanomatériaux bio-inspirés : de l'art du feu à la chimie douce

J. LIVAGE

## DÉFENSE ET SIMULATION

### 6 Synthèse de molécules tricycliques polyazotées énergétiques

C. NYFFENEGGER, E. GARNIER, E. PASQUINET, F. SUZENET, D. POUILLAIN, P. PALMAS, G. GUILLAUMET

### 8 La chimie en détonique : modélisation de la détonation

E. BOURASSEAU, N. DESBIENS, J.-B. MAILLET

### 10 Calcul d'enthalpies de formation et revue critique de la littérature

A. OSMONT

### 12 Matériaux pour cibles laser de pré-ignition : synthèse d'aérogels hybrides à fortes teneurs en titane

S. CADRA, A. BALLAND-LONGEAU, L. GUILLOT, J. THIBONNET

### 14 Composites thermostructuraux : exemples de modélisation chimique

F. TEYSSANDIER, G. VIGNOLES, J.-M. LEYSSALE

### 16 Revêtements séquencés de SiC et HfC pour la protection contre l'oxydation de matériaux composites C/C

A. ALLEMAND, Y. LE PETITCORPS, O. SZWEDEK, J.-F. EPHERRE, N. TENEZE, P. DAVID

## SÉCURITÉ

### 18 Modélisation moléculaire de capteurs chimiques

S. NEYERTZ, D. BROWN, S. KHANNICHE, D. MATHIEU

### 20 Sciences des surfaces pour des matériaux avancés

C.-M. PRADIER, L. HAIRAULT

### 22 Isotopie des actinides à l'échelle du femtogramme

A. HUBERT, F. POINTURIER, A.-L. FAURÉ, A.-C. POTTIN

## ÉNERGIE

### 24 Les liquides ioniques : de la synthèse aux applications

D. LEMORDANT, M. ANOUTI, M. CAILLON-CARAVANIER, J. JACQUEMIN, B. MONTIGNY

### 26 Les matériaux sol-gel et les nouvelles technologies pour l'énergie

K. VALLÉ, F. PEREIRA, PH. BOY, Ph. BELLEVILLE, C. LABERTY-ROBERT, C. SANCHEZ

### 28 Simulation de l'écoulement d'un liquide réactif au cours du rotomoulage

S. RIVIÈRE, S. KHELLADI, S. FARZANEH, F. BAKIR, A. TCHARKHTCHI, F. NONY, Ph. MAZABRAUD

### 30 Le plasma thermique : un milieu à haute température et à fort potentiel réactif

A. DENOIRJEAN, P. FAUCHAIS, S. VALETTE, A. VARDELLE, M. VARDELLE, L. BIANCHI, E. MEILLOT, R. VERT, K. WITTMAN-TÉNÉZE

### 32 Réduction électrochimique d'oxydes de cérium en milieu de sels fondus

B. CLAUX, J. SERP, J. FOULETIER

## ENVIRONNEMENT

### 34 L'analyse du tritium organiquement lié

N. BAGLAN, G. ALANIC

### 36 Dynamique des gaz dans la géosphère

E. PILI, S. GUILLON, P. AGRINIER, J.-C. SABROUX, P. RICHON, P.-M. ADLER, M. MOREIRA

### 38 L'analyse par spectrométrie de masse haute résolution

X. MACHURON-MANDARD

### 40 Modéliser le transport réactif d'espèces chimiques

A. MANGERET, P. CRANÇON, L. DE WINDT

## 42 ALBUM PHOTOS



Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives  
La chimie au CEA - DAM

**Image de couverture :** complexe polymérisable de titane  $Ti_3(VSO)_2(Oi-Pr)_8$  communément appelé  $Ti_3VSO$ . © S. Cadra  
**Directeur de la publication :** Thierry MASSARD. **Coordinateur scientifique :** Philippe SIMONETTI.

**Comité scientifique :** Jean-François GÉRARD (INSA Lyon), Gérald GUILLAUMET (Université d'Orléans), Daniel LEMORDANT (Université de Tours), Denis AUTISSIER, Philippe BELLEVILLE, Pierre BRUGUIÈRE, Pierre CHARRUE, Emmanuel LAPÉBIE, Christophe LELOUP, Xavier MACHURON-MANDARD, Christophe MOULIN, Stéphanie THIÉBAUT.

**Rédacteur en chef :** Michel BOIVINEAU.

**Création et réalisation :** EFIL/ www.efil.fr. **Impression :** Gibert & Clarey, Chambray-lès-Tours. **Secrétariat et diffusion :** Régis VIZET.

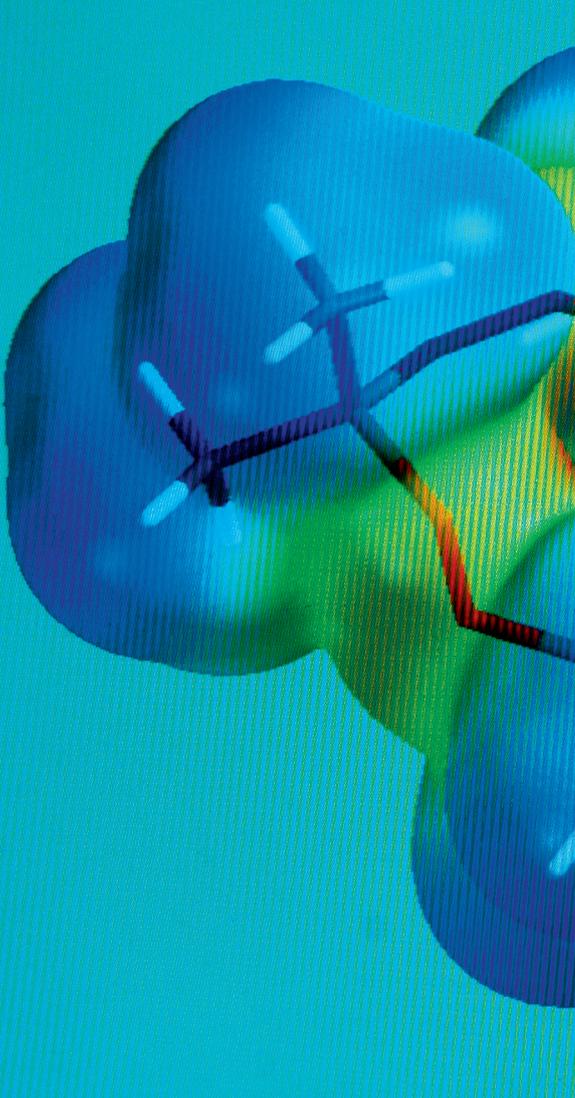
CEA - DAM

Institut supérieur des études nucléaires de défense (ISENDé)

Bruyères-le-Châtel, F-91297 Arpajon cedex, France

E-mail : chocs@cea.fr

Brochure imprimée sur papier écogéré  
ISSN 2115-7057



# avant-propos

# À

l'occasion de l'année internationale de la chimie, lancée officiellement à l'UNESCO les 27 et 28 janvier 2011, et sous le haut patronage de Madame le Haut-Commissaire à l'énergie atomique, le CEA, la DAM et le centre du Ripault ont organisé en Touraine, du 4 au 6 avril, un séminaire intitulé « La chimie au CEA/DAM », consacré aux études menées en collaboration avec leurs partenaires du monde académique, ou par les laboratoires d'autres centres du CEA.

Cette manifestation s'est déroulée pour les deux premières journées au Lycée Descartes à Tours, en présence d'une centaine de participants, parmi lesquels Yves Chauvin, prix Nobel de chimie en 2005. Jacques Livage, professeur au Collège de France, a prononcé une conférence inaugurale sur « Les matériaux bio-inspirés », c'est-à-dire ces systèmes artificiels qui imitent les processus du monde vivant. Professeurs et élèves, de la seconde aux classes préparatoires, ont assisté aux sessions orales et séances de posters. Le 6 avril, le séminaire s'est poursuivi sur le site du CEA - Le Ripault.

Ce numéro de *focus* rassemble des articles associés à certaines présentations faites durant ces journées qui ont donné lieu à de nombreux échanges scientifiques, et qui ont permis un partage des compétences et des avancées dans le domaine de la chimie.



Année internationale de la  
**CHIMIE**  
**2011**

# Introduction du séminaire

par Mme Catherine Cesarsky,  
Haut-commissaire à l'énergie atomique

**L**a chimie au CEA-DAM est une activité scientifique d'excellence. Elle est présente dans quatre de ses cinq sites : Valduc avec la chimie des actinides et les procédés associés, et à un degré moindre la physico-chimie des procédés métallurgiques, Le Ripault avec la chimie des matériaux non nucléaires (céramiques, composites, organiques...), le centre DAM Île-de-France avec la thématique des radio-nucléides dans l'environnement (air, sol, eau) mais aussi de la simulation, et enfin Gramat avec la thermo-chimie des matériaux (explosifs, substances inflammables...).

En premier lieu, la chimie des actinides, de l'élaboration au traitement des déchets, et le génie des procédés associé, constituent un domaine scientifique indispensable à la réalisation des programmes du CEA-DAM. Il s'agit de maîtriser parfaitement cette chimie, utilisée par essence en milieu nucléaire. En effet, cette R&D a notamment pour objectif de proposer des solutions fiables comportant des marges de sûreté-sécurité significatives. La compréhension des procédés mis en œuvre est fondamentale pour obtenir ces marges.

L'aspect chimie analytique, qui suppose ici des caractérisations très fines, a un impact sur la maîtrise de ces procédés et permet en outre de garantir la qualité des objets de la dissuasion en apportant notamment des informations indispensables à la garantie du fonctionnement et de la sûreté des armes, des matières et de leur surveillance.

Les travaux de recherche menés sur les actinides, notamment sur le centre de Valduc et au CEA, réunissent une communauté active mais assez peu nombreuse eu égard aux enjeux, et il est très important pour l'avenir que de jeunes scientifiques s'intéressent à ces questions, et que les compétences indispensables soient pérennes, approfondies et partagées.

La chimie des matériaux est omniprésente au CEA-Le Ripault. Elle s'applique entre autres à la synthèse de nouveaux matériaux énergétiques pour lesquels des propriétés très particulières sont recherchées : des produits très stables, insensibles aux chocs, et malgré tout capables de délivrer une grande quantité d'énergie. Elle s'applique aussi aux matériaux composites pour les protections thermiques, aux céramiques et aux polymères pour les batteries et les piles à combustibles. La recherche de nouveaux matériaux s'appuie sur la chimie prédictive reposant sur une modélisation de plus en plus détaillée des propriétés des matériaux. Elle permet de sélectionner *a priori* les molécules les plus intéressantes. Il reste à progresser sur les schémas de synthèse : en déterminer les voies les plus accessibles reste un enjeu fort. Certes la paillasse reste l'univers du chimiste mais la simulation devrait permettre de simplifier les démarches de recherche en élaguant le nombre de voies de synthèse possibles. Un autre axe important pour les matériaux est l'étude des mécanismes réactionnels *in situ* : si les modèles théoriques donnent de plus en plus d'information, l'expérimentation résolue en temps demeure un moyen fondamental. Les travaux conjoints de la DAM et de la Direction



des sciences de la matière (DSM) devraient encore se renforcer dans le domaine de la spectroscopie résolue en temps. Les techniques attosecondes qui permettront de « voir » en direct les réactions sont une voie très prometteuse. Dernier thème important pour les matériaux : le développement de la chimie hybride organique et minérale. De nombreuses solutions matériaux se trouvent dans les organométalliques ou dans les matériaux nanostructurés mixtes organiques et métalliques. L'étude des mécanismes de complexation, l'étude des solvants et des procédés nano-agrégation ouvre un champ de possibilités nouvelles très vaste qu'il faut s'approprier pour les enjeux de l'avenir (batteries, cibles pour le LMJ...).

Le troisième pilier du CEA - DAM dans le domaine de la chimie réside dans les analyses des matériaux nucléaires dans l'environnement, présents à l'état de microtraces, données indispensables pour la surveillance de nos sites nucléaires mais également dans la recherche « policière » d'indices de prolifération. Cette recherche très nouvelle a conduit à des développements de très haut niveau comme le couplage d'un Microscope électronique à balayage (MEB) avec un spectromètre micro Raman qui permet de détecter des particules d'actinides déposées à la surface et de faire *in situ* les analyses Raman sur les « objets » microscopiques identifiés.

L'autre aspect de cette compétence se situe dans la modélisation du transport des particules dans l'environnement, simulation extrêmement complexe, multi-échelle et qui s'appuie de plus en plus sur des moyens de calcul haute performance tels que ceux disponibles au Très grand centre de calcul (TGCC) du CEA à Bruyères-le-Châtel.

Le laboratoire commun Yves Rocard nouvellement créé entre le CEA - DAM et l'ENS travaille dans le domaine des interactions fluide-roche et s'inscrit dans le plan national sur la sismotechnique et les tsunamis.

Enfin, au CEA-Gramat, la chimie s'applique à la sécurisation de matériaux énergétiques de défense et de substances inflammables utilisées dans les bâtiments. Des études visent également à améliorer les modèles de prévision des effets de la dégradation des explosifs.

Les technologies de pointe développées au CEA - DAM résultent toujours ou presque de collaborations scientifiques ouvertes avec les meilleures équipes françaises du CNRS, des grandes écoles et des universités... Il est important pour le CEA - DAM de poursuivre cette stratégie de recherche partenariale, de l'ouvrir encore plus à l'international. Cependant, il ne faut pas négliger les partenariats et synergies internes au CEA, entre pôles. Je pense notamment à la chimie des actinides, si spécifique à la maison CEA, et de la science des matériaux en conditions extrêmes, mais aussi aux nanomatériaux, à la nanostructuration, en particulier son contrôle et sa caractérisation. Nous devons donc favoriser le dialogue entre nos chercheurs au sein du CEA et au meilleur niveau national.

Il faut également veiller à ce que ces progrès réalisés au profit de la Défense servent d'autres champs de la recherche ou participent à des innovations dans d'autres domaines. La valorisation de vos techniques et de vos savoir-faire doit toujours, et encore plus à l'avenir, servir la recherche et l'innovation de l'industrie et de la recherche française. Je souhaite que ce séminaire en soit l'occasion. ■

 **Les technologies de pointe développées au CEA - DAM résultent toujours ou presque de collaborations scientifiques ouvertes avec les meilleures équipes françaises du CNRS, des grandes écoles et des universités. »**

# Les nanomatériaux bio-inspirés : de l'art du feu à la chimie douce

J. Livage Collège de France, Paris

Depuis des millénaires les verres et céramiques sont fabriqués en chauffant le sable ou l'argile dans des fours à très haute température. Pourtant, l'observation de la nature nous montre que le vivant a appris à développer des conditions de synthèse beaucoup plus douces. Les diatomées offrent une superbe illustration de ce que le vivant sait faire (figure 1). Elles jouent un rôle essentiel dans notre écosystème puisqu'elles consomment, par photosynthèse, 20% du gaz carbonique de l'atmosphère. Ces algues unicellulaires, qui ne mesurent que quelques microns, se protègent en s'entourant d'une coque de silice (frustule). La synthèse de ce verre biogénique s'effectue à température ambiante, dans des conditions compatibles avec la vie. Les matériaux obtenus présentent des propriétés souvent bien supérieures à celles de nos matériaux les plus sophistiqués. C'est ainsi que l'on vient de découvrir que les frustules de diatomées se comportent comme de véritables cristaux photoniques qui permettent de jouer avec la lumière pour

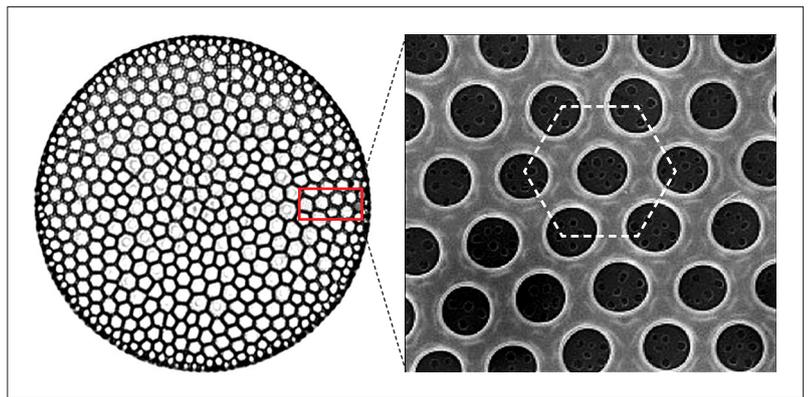


Figure 2. Vue au microscope de l'organisation hiérarchique multi-échelle de la porosité d'une frustule de diatomée. Les pores de cette frustule forment un réseau périodique de « canaux » qui s'apparente à celui d'un cristal photonique.

optimiser la photosynthèse (figure 2). Comment s'inspirer de l'exemple du vivant pour élaborer de nouveaux nanomatériaux « bio-inspirés » ?

C'est ce qui a été réalisé avec la chimie douce qui permet de synthétiser des verres ou des céramiques par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution [1,2]. En plus d'un gain d'énergie évident, les procédés « sol-gel » permettent de contrôler le déroulement de la polymérisation à chaque étape de la synthèse, depuis le précurseur jusqu'au solide final. On peut ainsi élaborer des matériaux nanostructurés dont la composition, la structure et même la morphologie sont optimisées en fonction de l'application désirée. Ces procédés permettent aussi, et surtout, de synthétiser de nouveaux matériaux, comme les hybrides organo-minéraux, impossibles à obtenir par les voies classiques [3]. Ces « hybrides » sont de véritables nano-composites dans lesquels

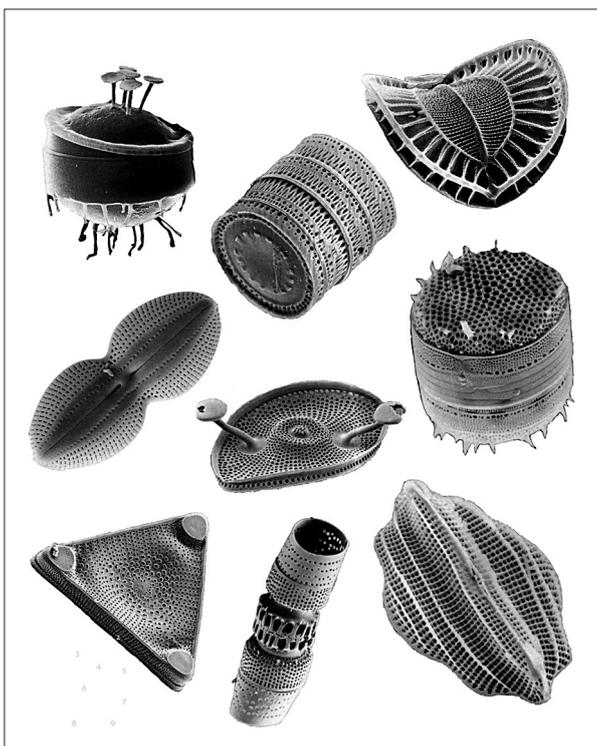
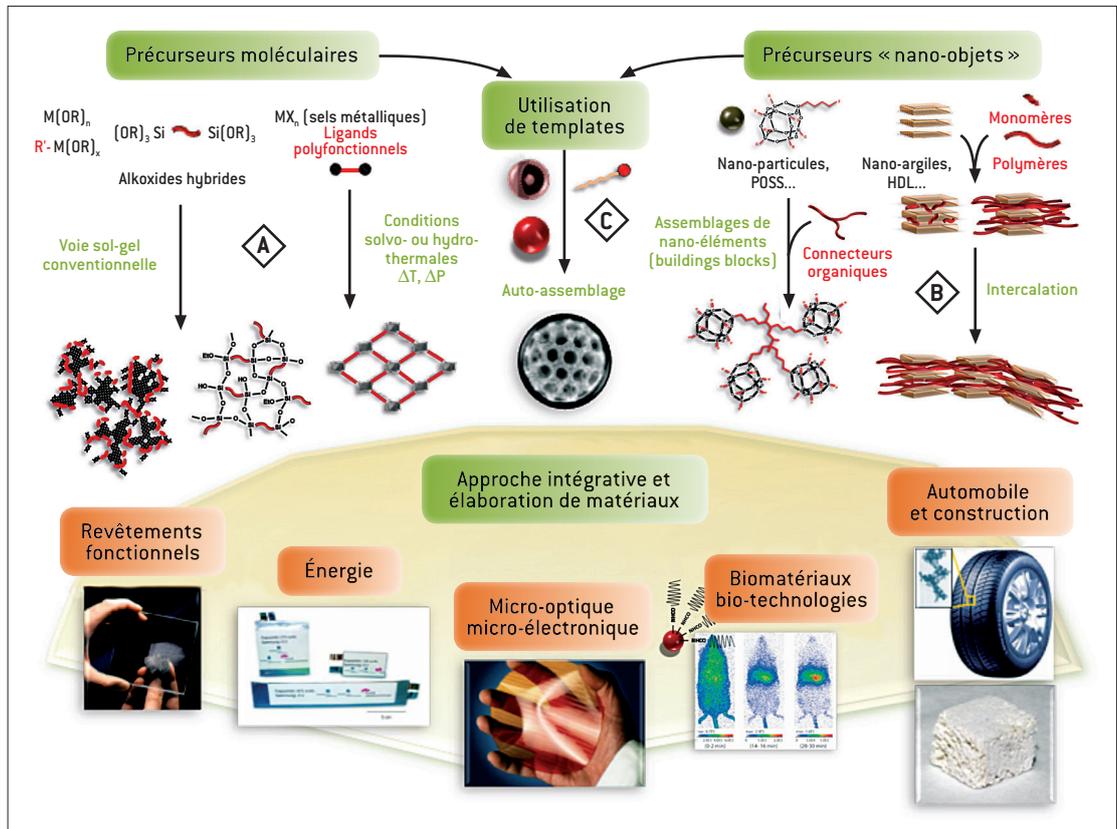


Figure 1. Source d'inspiration pour le chimiste des matériaux, les diatomées se protègent en élaborant une carapace de silice (frustule) dont la beauté avait séduit Charles Darwin. Contrairement à nos verres obtenus par fusion du sable au-dessus de 1 000°C, ces frustules se forment dans les conditions ambiantes à partir de la silice dissoute dans nos océans. PHOTO. J. LOPEZ

**Figure 3.** Illustration des différentes stratégies de synthèse par chimie douce permettant d'élaborer de nouveaux matériaux qui trouvent aujourd'hui des applications dans de nombreux secteurs industriels.



composantes minérales et organiques, voire même biologiques, sont intimement mélangées à l'échelle moléculaire. Leurs applications industrielles sont aujourd'hui très nombreuses (figure 3), depuis la simple semelle d'un fer à repasser jusqu'au toit du grand théâtre national de Pékin. Un domaine particulièrement développé concerne l'optique « sol-gel » dans laquelle des molécules organiques optiquement actives sont dispersées dans une matrice minérale qui assure transparence, propriétés mécaniques et protection.

L'immobilisation d'entités biologiques (protéines, enzymes, cellules...) au sein de matrices minérales ouvre la voie à la réalisation de bio-réacteurs et de bio-capteurs originaux [4].

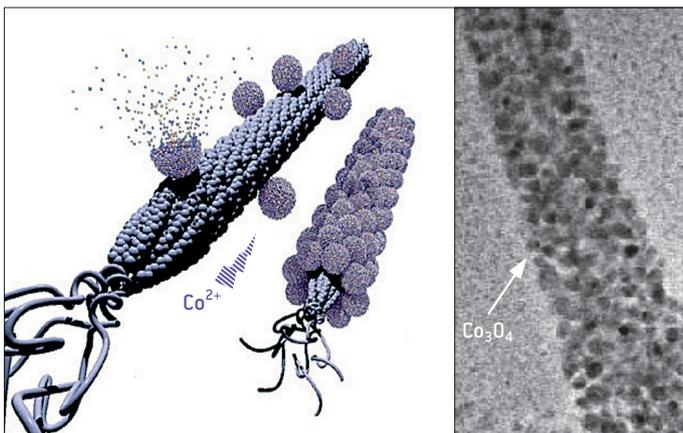
Les nano-capsules de silice mésoporeuse ouvrent des voies intéressantes dans le domaine de la nano-

médecine. Elles sont suffisamment petites pour traverser les parois cellulaires. Elles peuvent être fonctionnalisées de façon à se concentrer spécifiquement sur les cellules cancéreuses. On diminue ainsi la toxicité des agents thérapeutiques et on accroît leur efficacité en les délivrant au sein même des tumeurs tout en épargnant les autres cellules.

Les micro-organismes peuvent aussi être utilisés pour élaborer de nouveaux nanomatériaux. C'est ainsi qu'en déposant des sels de cobalt à la surface de virus en forme de bâtonnets, on obtient des nanofils d'oxyde de cobalt qui, utilisés comme anode, permettent de doubler la capacité des nano-batteries au lithium (figure 4).

**POUR EN SAVOIR PLUS**

[1] J. LIVAGE, T. CORADIN, "Le verre biologique inspire les chimistes", *Pour la science*, n°371, p.30-37 (2008).  
 [2] J. LIVAGE, "Vers une chimie douce bio-inspirée", *L'actualité chimique*, n°348-349, p.1-6 (2011).  
 [3] N. NASSIF, J. LIVAGE, "From diatoms to silica-based biohybrids", *Chemical Society Review*, 40, p. 849-859 (2011).  
 [4] W. YANG, P.J. LOPEZ, G. ROSENGARTEN, "Diatoms: Self assembled silica nanostructures, and templates for bio/chemical sensors and biomimetic membranes", *Analyst*, 136, p. 42-53 (2011).



**Figure 4.** Schéma illustrant la préparation de nano-bâtonnets d'oxyde de cobalt à partir d'une capsid de virus jouant le rôle de gabarit (template). Utilisés comme anode dans une batterie au lithium, ces nanofils d'oxyde métallique permettent d'en doubler la capacité.

# Synthèse de molécules tricycliques polyazotées énergétiques

Dans le cadre de la recherche de nouvelles molécules énergétiques peu sensibles, nous décrivons la synthèse d'architectures tricycliques polyazotées condensées. Dans un premier temps, diverses méthodologies de synthèse de molécules bicycliques constituées de deux hétérocycles fortement azotés ont été mises au point. Dans un second temps, la cyclisation de ces bicycles donne accès aux tricycles visés. Cette stratégie a été valorisée en développant une cyclisation par formation de liaison N-N *via* un nitrène. En particulier, des précurseurs bicycliques porteurs de groupements nitro et azoture mènent, après cyclisation, à des molécules tricycliques fortement azotées et fonctionnalisées par des groupes explosophores, molécules qui présentent des vitesses de détonation calculées allant jusqu'à 7 500 m/s.

F. Suzenet • C. Nyffenegger • E. Garnier • G. Guillaumet Institut de chimie organique et analytique, Université d'Orléans, UMR CNRS N°6005, LRC CEA M09, Orléans

C. Nyffenegger • E. Garnier • E. Pasquinet • D. Poullain • P. Palmas CEA - Le Ripault

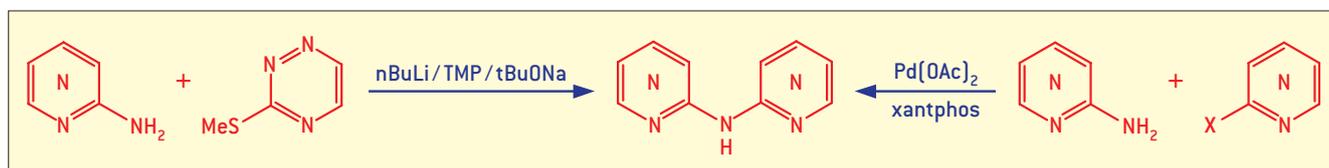
Les composés tricycliques accolés et fortement azotés sont à même de présenter de fortes densités et enthalpies de formation, ainsi qu'une bonne stabilité, ce qui leur confèrerait des propriétés énergétiques intéressantes. Ils sont destinés à des applications dans le domaine de la propulsion, des explosifs et des générateurs de gaz.

La stratégie qui a été adoptée réside dans la création d'un troisième cycle à partir d'une entité en contenant déjà deux. Le premier objectif de ce projet a donc été de mettre au point diverses méthodologies d'accès à des molécules bicycliques constituées de deux hétérocycles fortement azotés. Des couplages catalysés au palladium, ainsi que des réactions de substitution en milieu basique, ont permis la synthèse de tels composés difficilement accessibles par d'autres moyens [1] (figure 1). Dans un deuxième temps, l'utilisation de précurseurs présentant les fonctionnalités

adéquates a permis d'obtenir les premières molécules tricycliques, présentant deux atomes d'azote dans le cycle central [2], validant ainsi la stratégie globale.

À partir de ces résultats, l'étape suivante a consisté à optimiser le potentiel énergétique des structures visées en augmentant le nombre d'atomes d'azote et de groupes explosophores (par exemple des groupes nitro: NO<sub>2</sub>). Pour ce faire, nous avons privilégié une cyclisation par création de liaison N-N mettant à profit la chimie des nitrènes. Ces derniers sont des espèces chimiques, particulièrement instables et donc très réactives, qui peuvent être générées à partir de différents groupements chimiques azotés, notamment les groupes nitro (NO<sub>2</sub>) ou azoture (N<sub>3</sub>). De telles cyclisations à partir d'un précurseur bis (hétérocyclique) sont jusqu'alors très rares dans la littérature.

Figure 1. Synthèse de tricycles fortement azotés et nitrés.



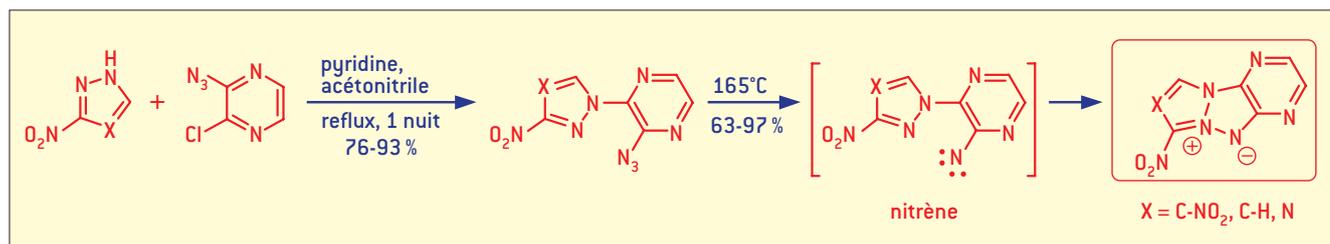


Figure 2. Méthodologies d'accès à des molécules bicycliques fortement azotées.

### Cyclisation à partir de nitrènes

Que ce soit à partir d'un précurseur présentant un groupe  $\text{NO}_2$  ou un motif azoture comme précurseur de nitrène, nous avons montré que la cyclisation s'effectuait avec une totale chimiosélectivité en faveur de la formation de la liaison N-N. Notamment, nous n'observons pas de composés venant d'une cyclisation C-N, bien que cette réaction parasite ait été rencontrée sur des structures analogues. Notons que l'utilisation d'une activation par les micro-ondes accélère considérablement la conversion et permet la formation des tricycles attendus avec des rendements élevés en quelques minutes (de l'ordre de 80%). La faisabilité de la cyclisation a ainsi été démontrée pour la synthèse de tricycles contenant, comme cycle central, un cycle à 5 chaînons et 2 ou 3 atomes d'azote [3]. Les structures de ces molécules originales ont été confirmées par diffraction des rayons X. Le nombre important d'exemples de composés obtenus (plus de 10 sur les 2 séries) atteste de la généralité de cette méthodologie, qui tolère la présence de différents groupes fonctionnels sur les noyaux aromatiques azotés.

L'utilisation de précurseurs azotés est avantageuse dans notre cas. En effet, la cyclisation s'effectue par simple thermolyse (chauffage dans un solvant à température élevée), sans requérir d'autres réactifs, ce qui permet de conserver des groupes nitro sur la molécule. Ainsi, nous avons pu synthétiser et caractériser des molécules originales possédant trois atomes d'azote dans le cycle central et des groupes explosophores [4,5] (figure 2). Les tricycles nitrés ainsi formés possèdent des propriétés énergétiques intéressantes, avec des vitesses de détonation calculées allant jusqu'à 7500 m/s. Ces bons résultats offrent donc

des perspectives importantes dans le domaine de la synthèse de nouvelles molécules énergétiques. En effet, une optimisation de ces structures tricycliques pourrait mener à d'autres nouveaux composés très performants et peu sensibles. Cette optimisation peut être envisagée essentiellement selon deux axes : *i*) utilisation de dérivés azotés encore plus azotés et/ou nitrés ; *ii*) introduction de groupes explosophores supplémentaires sur les structures tricycliques par formation de sels énergétiques.

### RÉFÉRENCES

- [1] E. GARNIER, J. AUDOUX, E. PASQUINET, F. SUZENET, D. POUILLAIN, B. LEBRET, G. GUILLAUMET, "Easy access to 3- or 5-heteroaryl-amino-1,2,4-triazines by SNAr, S-N(H), and palladium-catalyzed N-heteroarylations", *J. Org. Chem.*, **69**, p. 7809-7815 (2004).
- [2] E. GARNIER, F. SUZENET, D. POUILLAIN, B. LEBRET, G. GUILLAUMET, "New polynitrogen materials based on fused 1,2,4-triazines", *Synlett*, p. 472-474 (2006).
- [3] C. NYFFENEGGER, E. PASQUINET, F. SUZENET, D. POUILLAIN, C. JARRY, J.-M. LÉGER, G. GUILLAUMET, "An efficient route to polynitrogen-fused tricycles via a nitrene-mediated N-N bond formation under microwave irradiation", *Tetrahedron*, **64**, p. 9567-9573 (2008).
- [4] C. NYFFENEGGER, E. PASQUINET, F. SUZENET, D. POUILLAIN, G. GUILLAUMET, "Synthesis of nitro-functionalized polynitrogen tricycles bearing a central 1,2,3-triazolium ylide", *Synlett*, p. 1318-1320 (2009).
- [5] P. PALMAS, C. NYFFENEGGER, E. PASQUINET, G. GUILLAUMET, "H-1, C-13 and N-15 NMR spectral assignments for new triazapentalene derivatives", *Magn. Reson. Chem.*, **47**, p. 752-756 (2009).

# La chimie en détonique : modélisation de la détonation

Deux types de modèles sont aujourd'hui disponibles pour la simulation microscopique de matériaux énergétiques par dynamique moléculaire : d'une part, les modèles « inertes », les plus répandus, qui considèrent les molécules comme entités indissociables. Ces modèles permettent d'étudier le comportement de l'explosif avec des tailles de systèmes allant jusqu'à quelques centaines de milliers de molécules. De l'autre, les modèles « réactifs », qui incluent la possibilité pour chaque molécule de se décomposer, permettent d'étudier le comportement chimique de l'explosif. Ces derniers modèles, plus gourmands en temps de calcul, ne permettent pas la simulation de systèmes de grandes tailles (et notamment l'étude d'une onde réactive). Pour combler le manque entre ces deux types d'approche, les chercheurs de la DAM ont développé récemment un modèle qui permet de simuler à l'échelle mésoscopique l'évolution dynamique et chimique d'un ensemble de mésoparticules. Typiquement, chaque mésoparticule représente une molécule, et les degrés de liberté internes de cette molécule sont négligés au profit d'un paramètre de la simulation permettant de coupler l'énergie interparticulaire avec l'énergie intra-particulaire. Cette méthode est la seule actuellement qui permette de simuler une onde de réaction au niveau moléculaire.

E. Bourasseau • N. Desbiens • J.-B. Maillet CEA - DAM Île-de-France

Dans cette méthode, nous nous proposons donc de remplacer une molécule d'explosif par une seule particule. Cette approximation se justifie par la différence d'échelle de temps entre les mouvements internes de la molécule faisant intervenir les vibrations atomiques, et les mouvements de son centre de masse qui s'apparentent aux vibrations du réseau (phonons). Dans le modèle mésoscopique, nous ne considérons que la dynamique des degrés de liberté externes de la molécule (rotation et translation). Les degrés de liberté internes, rapides, sont représentés de façon moyenne par deux forces non conservatives qui sont rajoutées aux équations du mouvement, pour donner l'équation de Langevin. Le premier avantage est que les mouvements que l'on souhaite reproduire étant plus lents, on peut augmenter le pas de temps utilisé pour l'intégration des équations du mouvement. Le second avantage est que l'on diminue de manière importante le nombre d'interactions à calculer pour connaître la force qui s'exerce sur une particule.

## Dissipative Particle Dynamics (DPD, DPDE, DPDER)

La méthode DPD (Dissipative Particle Dynamics) est construite à partir de l'équation de Langevin, qui couple les équations du mouvement des particules à un thermostat modélisé par une force de friction et une force aléatoire. Dans la DPD, ces forces non conservatives sont modélisées par des interactions

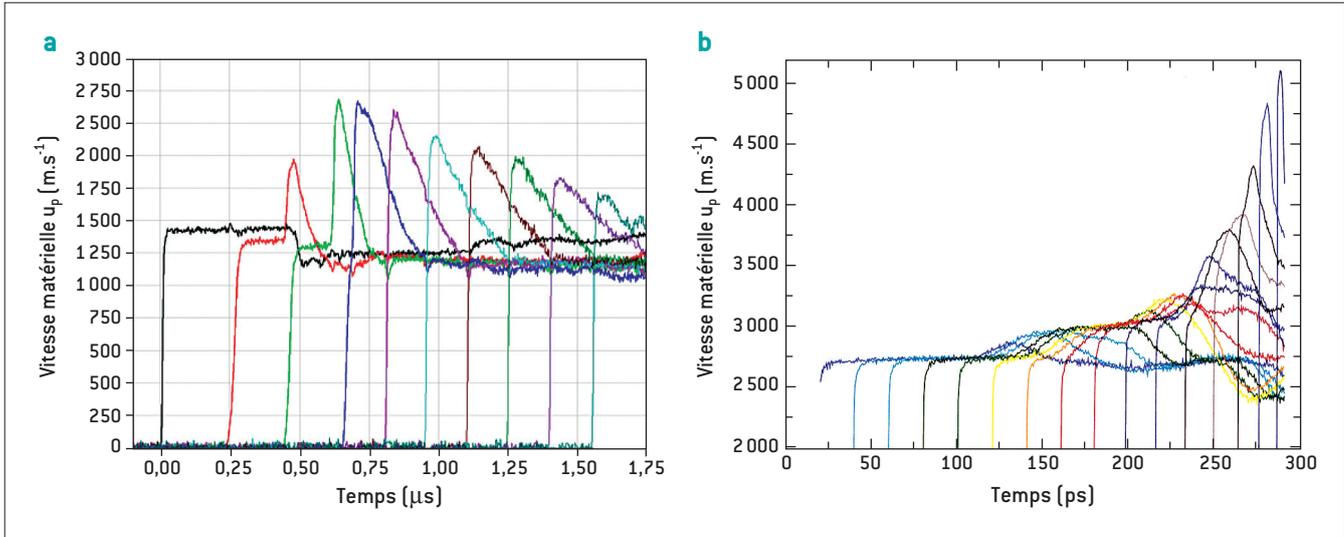
de paires. Néanmoins il faut encore effectuer deux modifications pour obtenir une méthode capable de simuler une onde de réaction telle qu'une détonation.

La première amélioration, effectuée lors des travaux de thèse de G. Stoltz à la DAM [1], a consisté à construire un modèle DPD à énergie constante (DPDE) dans lequel un degré de liberté interne  $\varepsilon$  est ajouté à chaque particule. Les échanges d'énergie entre les degrés de liberté internes et externes sont alors possibles, et permettent de maintenir l'énergie totale du système constante. Associée à cette énergie interne on définit une température interne, par le biais d'une équation d'état faisant intervenir la chaleur spécifique à volume constant  $C_v$ . La méthode DPDE (pour DPD à énergie constante) permet de simuler une onde de choc.

La deuxième amélioration a consisté à construire un modèle mésoscopique permettant de simuler l'évolution chimique d'un système [2]. Pour cela, un degré de liberté supplémentaire  $\lambda$  est ajouté sur chaque particule pour reproduire l'avancement d'une réaction chimique. L'équation d'évolution de ce degré de liberté dépend du type de réaction chimique que l'on souhaite modéliser. Par exemple, pour une réaction du premier ordre irréversible, nous avons :

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_1(1-\lambda)$$

où  $k_1$  est la constante de la réaction chimique.



**Figure 1.** Comparaison expérience de jauges multibrins [4] (a) simulation DPDER, (b) de la mise en évidence du mécanisme de transition choc détonation.

Dans les deux cas, les premières jauges mesurent l'arrivée d'une onde de choc, puis d'une onde de réaction, tandis que les jauges suivantes ne voient l'arrivée que de l'onde de détonation. Compte tenu de la taille réduite du système simulé, la chimie a été artificiellement accélérée, ce qui explique le facteur d'échelle existant entre l'expérience et la simulation.

Dans le cas d'une réaction chimique réversible d'ordre 2, l'évolution de la réaction est donnée par (*i* et *j* représentant 2 particules différentes) :

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_1(1-\lambda_i)(1-\lambda_j) - k_2\lambda_i\lambda_j$$

Les constantes de réaction *k*, *k*<sub>1</sub> et *k*<sub>2</sub> ne dépendent que des températures internes des particules et peuvent être calculées par exemple dans le formalisme d'Arrhénius.

Au cours d'une réaction chimique ainsi simulée, les interactions entre particules peuvent évoluer. Ceci permet de modéliser par exemple l'expansion de volume entre les réactifs et les produits de détonation. Pour cela, nous introduisons une dépendance explicite des paramètres d'interaction entre particules avec l'avancement de la réaction. Cette méthode, la DPDER (pour DPDE Réactive), est la seule qui permet actuellement de simuler une onde réactive stationnaire en 3 dimensions, autrement dit une détonation.

### Application

Pour effectuer une application de cette méthode, il convient enfin de paramétrer judicieusement ce modèle. Dans le but de simuler la détonation du nitrométhane, nous avons ajusté les différents paramètres sur des données de calculs déjà obtenues à l'aide de méthodes de simulation microscopiques traditionnelles [3]. Ainsi, notre modèle mésoscopique est construit de manière intrinsèque pour reproduire les propriétés obtenues par un modèle microscopique. La **figure 1** montre que le modèle

et la méthode développés permettent de mettre en lumière le mécanisme de transition choc-détonation, et donc de reproduire une partie des résultats expérimentaux correspondants.

### Conclusion

La méthode DPDER apparaît extrêmement prometteuse pour simuler des ondes réactives, et donc des détonations, dans des systèmes de taille allant jusqu'à quelques microns. À l'aide de cette méthode, nous espérons à moyen terme apporter des réponses à des questions posées depuis de nombreuses années en détonique, notamment concernant le mécanisme de transition choc-détonation en milieu homogène, au cœur de la compréhension du phénomène de détonation.

### RÉFÉRENCES

[1] G. STOLTZ, "A reduced model for shock and detonation waves. I. The inert case", *Europhys. Lett.*, **76**, p. 849-855 [2006].  
 [2] J.-B. MAILLET *et al.*, "A reduced model for shock and detonation waves. II. The reactive case", *Europhys. Lett.*, **78**, 68001 [2007].  
 [3] A. HERVOUËT *et al.*, "Microscopic approaches to liquid nitromethane detonation properties", *J. Phys. Chem. B*, **112**, p. 5070-5078 [2008].  
 [4] S.A. SHEFFIELD *et al.*, "Homogeneous shock initiation process in neat and chemically sensitized nitromethane", Proc. of the 13<sup>th</sup> Symposium of Detonation, 2006.

# Calcul d'enthalpies de formation et revue critique de la littérature

Depuis de nombreuses années, le CEA - Gramat mène des études sur les matériaux énergétiques au profit de la Direction générale de l'armement (DGA). La modélisation du comportement de ces explosifs nécessite, entre autres données, l'enthalpie de formation qui n'est pas toujours disponible dans la littérature. Nous présentons brièvement les différents outils empiriques et numériques qui nous permettent d'évaluer cette valeur, ainsi que d'autres paramètres physiques. Ces méthodes sont appliquées avec succès à différentes familles de molécules organiques (polycycles aliphatiques, explosifs et biocarburants). Plus récemment, nous avons commencé une revue critique des enthalpies de formation disponibles dans la littérature.

A. Osmont CEA - Gramat

## Description des outils

La chimie quantique, via la résolution de l'équation de Schrödinger sur une molécule, permet d'obtenir un niveau énergétique qui peut être relié à l'enthalpie de formation en phase gazeuse. Des calculs statistiques sur le potentiel électrostatique et la densité électronique de la molécule (**figure 1** : méthane, **figure 2** : urée) permettent d'obtenir l'enthalpie de vaporisation ou de sublimation, conduisant à l'enthalpie de formation en phase condensée.

L'intérêt de tels calculs est qu'ils permettent de déterminer les caractéristiques d'une molécule non encore synthétisée ou délicate à manipuler.

Le modèle a été validé en phase gazeuse sur plus de 340 molécules et radicaux organiques, l'écart moyen avec les données de la littérature étant de 2,5 kcal/mol. Pour l'enthalpie de sublimation, la précision est de 1,5 kcal/mol sur 37 composés. Le traitement des explosifs, molécules essentiellement nitrées, a nécessité une adaptation de la méthode pour tenir compte de la variabilité des environnements dans lesquels se trouve l'atome d'azote. Les résultats obtenus sont satisfaisants [1].

Nous disposons d'outils empiriques pour estimer certains autres paramètres physiques. Ainsi, la méthode de Marrero et Gani permet d'évaluer les températures de fusion et d'ébullition et le point critique. Celle de Catoire et Naudet est utilisée pour estimer le point éclair. Enfin, la méthode de Reid et Prausnitz permet d'évaluer la densité de liquides [1].

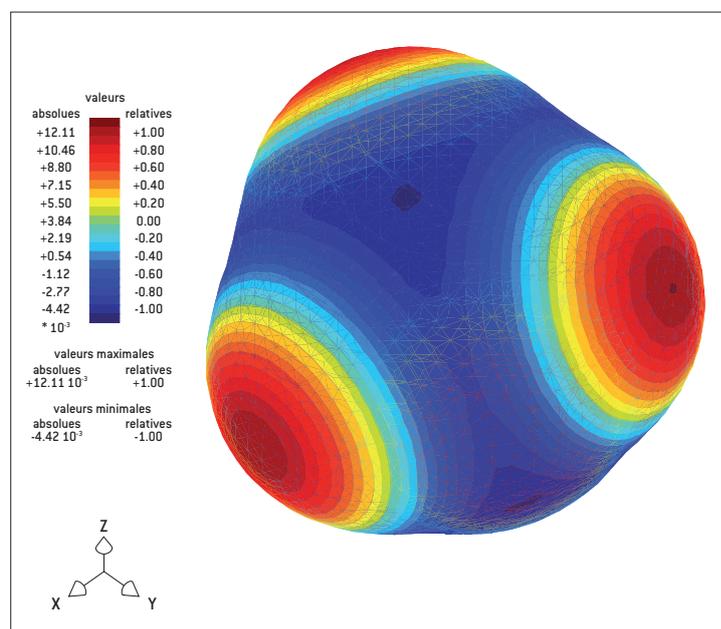
Tous ces outils ont été utilisés pour l'étude de diverses familles de molécules, comme les combustibles liquides de missile, les biocarburants, les explosifs et des molécules atypiques.

Figure 1. Potentiel électrostatique sur une surface iso-densité électronique de la molécule de méthane.

## Application à l'analyse critique des enthalpies de formation de molécules explosives disponibles dans la littérature

Les résultats ainsi obtenus permettent d'avoir un regard critique sur les valeurs disponibles dans la littérature. Les sources d'erreur sont nombreuses : des erreurs de transcription aux erreurs de conversion, en passant par les erreurs de calculs, les changements de systèmes de référence et les arrondis non justifiés. Une revue critique des données disponibles sur les explosifs a été engagée, afin de remonter aux valeurs expérimentales.

Cette réflexion a été conduite sur 38 molécules explosives à partir de la base ICT [2]. Pour chacune de ces molécules, nous avons effectué une recherche bibliographique afin



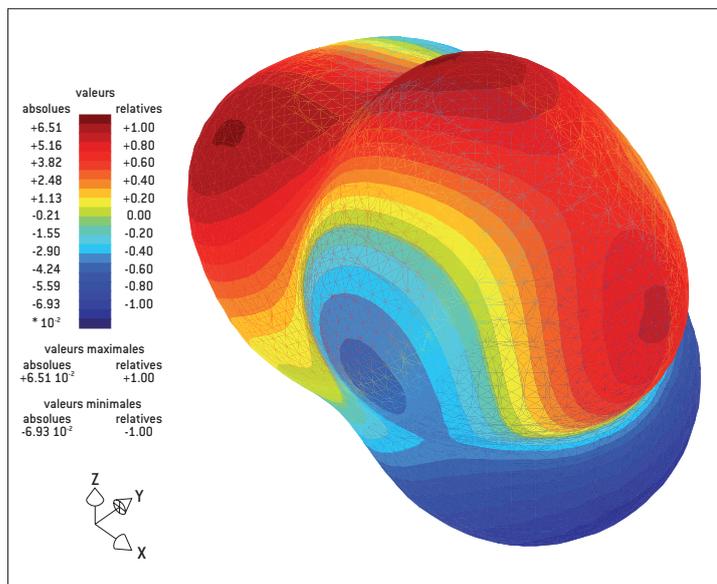


Figure 2. Potentiel électrostatique sur une surface iso-densité électronique de la molécule d'urée.

raisonnable de penser qu'Ornellas cite la même source que Price et Hurwitz. En 1994, Raun et Butcher citent une valeur légèrement différente : -37,0 kcal/mol [10]. Cette valeur est issue d'un ouvrage de Kinney et Graham qui donne en fait des énergies de formation. Ils citent eux-mêmes l'ouvrage de Mader en 1979 sur la modélisation de la détonation qui donne des énergies par rapport aux éléments à 0 K. Comme Dobratz apparaît dans ses sources, on peut donc estimer que la valeur rapportée par Raun et Butcher provient de la même source que Price et Hurwitz.

de déterminer si la valeur est expérimentale et si elle a été correctement retranscrite... Souvent, les articles que nous avons consultés font référence à d'autres publications plus anciennes, nous conduisant à analyser un nombre croissant de publications, qui a dépassé la centaine.

Il n'est pas possible, dans le cadre de cet article, de passer en revue toutes les molécules. Nous citons juste quelques anomalies que nous avons relevées. Par exemple, les mesures de Rouse [3] sont reprises dans les compilations de Dobratz [4] et de Gibbs et Popolato [5]. Dans son article, Rouse présente un premier tableau indiquant tous les paramètres d'une expérience et la procédure expérimentale. Dans un second tableau, il rapporte les résultats issus des moyennes sur les différents essais. Malheureusement, tant Dobratz [4] que Gibbs et Popolato [5] citent l'enthalpie de formation du premier tableau, qui peut parfois différer de plusieurs kcal/mol de celle du second tableau.

Par ailleurs, les valeurs rapportées dans les tables de Cox et Pilcher [6], d'une part, et de Stull *et al.* [7], d'autre part, sont différentes. Pourtant, la recherche des sources des différentes valeurs, conduit à constater que les deux ouvrages rapportent des valeurs différentes pour des articles identiques, ou que l'un conserve un article que l'autre ne considère pas fiable. Chacun a apporté des corrections différentes à des mesures qui peuvent dater des années 1930. Il faut donc déterminer lequel des deux ouvrages a apporté les corrections les plus justifiées.

Pour le TATB (triaminotrinitrobenzène), Iyer rapporte en 1984 une valeur de -36,85 kcal/mol [8]. Celle-ci est issue d'un rapport introuvable de Price et Hurwitz en 1963 [9] dont le titre laisse à penser qu'il est plus numérique qu'expérimentale. La détermination d'origine peut donc être plus ancienne. En 1985, Dobratz [4] rapporte la même valeur comme une communication personnelle d'Ornellas. Il est

L'analyse critique des valeurs disponibles dans la littérature est donc un vaste travail, qui recèle beaucoup de surprises et permet de se rendre compte que le nombre de valeurs de références réellement fiable est assez restreint.

## RÉFÉRENCES

- [1] A. OSMONT, *Élaboration d'une méthode théorique de calcul des enthalpies de formation en phase gazeuse et condensée des molécules et radicaux de masse molaire élevée. Application à l'énergétique*, Thèse de l'université d'Orléans [2007].
- [2] ICT database of thermochemical values, v7, Fraunhofer institute, Germany [2004].
- [3] P. E. ROUSE Jr., "Enthalpies of formation and calculated detonation properties of some thermally stable explosives", *J. Chem. Eng. Data*, **21**(1), p. 16-20 [1976].
- [4] B. M. DOBRATZ, *LLNL Explosives Handbook*, University of California, Livermore, March 1981, UCRL-52997 with UCRL-52997 Change 2 [1985].
- [5] T. R. GIBBS, A. POPOLATO, *LASL explosive property data*, University of California press [1980].
- [6] J. D. COX, G. PILCHER, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London [1970].
- [7] D. R. STULL, E. F. WESTRUM, G. C. SINKE, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, Inc. [1969].
- [8] S. IYER, "Explosive Desensitization Studies via Chemical Group Modification II. 3,5-Diamino- and 3,5-Dichloro-2,4,6-TNT", *J. Energ. Mater.*, **3**, p. 151-158 [1984].
- [9] D. PRICE, H. HURWITZ, *Ruby code calculation of detonation properties*, US naval ordnance laboratory, White Oak NOLTR, p. 63-216 [1963].
- [10] R. L. RAUN, A. G. BUTCHER, "Estimating Heat of Formation of Energetic Compounds Using Corrected Semiempirical Molecular Orbital Theory", Joint Army Navy Air Force: Combustion Subcommittee Meeting; 31<sup>st</sup>, p. 185-196 [1994].

# Matériaux pour cibles laser de pré-ignition : synthèse d'aérogels hybrides à fortes teneurs en titane

La fusion par confinement inertiel du mélange deutérium-tritium (DT) est une problématique depuis longtemps abordée par le CEA. Les expérimentations liées à cette thématique, effectuées prochainement sur le Laser Mégajoule (LMJ), nécessitent l'utilisation de matériaux particuliers. Cela concerne entre autres les mousses de polymères (aérogels organiques) composant les cibles de pré-ignition. De tels matériaux doivent associer une importante porosité à une forte teneur métallique [1 % atomique de Ti], tout en étant compatible avec le procédé de préparation utilisé. Dans ce contexte, un nouveau complexe polymérisable de titane a été préparé et caractérisé. Ce monomère dispose d'une forte teneur métallique tout en présentant une bonne stabilité vis-à-vis de l'air et de l'humidité. Selon différentes conditions suivies d'un séchage en condition supercritique, sa copolymérisation radicalaire a permis l'obtention d'une série d'aérogels organiques. Les caractérisations chimiques (RMN, infrarouge et analyses élémentaires) ainsi que les caractérisations structurales (MEB-EDS, MET, mesure des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote et SAXS) de ces polymères ont permis de valider les critères mentionnés dans notre cahier des charges. En outre, ces données ont permis de déterminer les mécanismes de formation de la nanostructure des mousses.

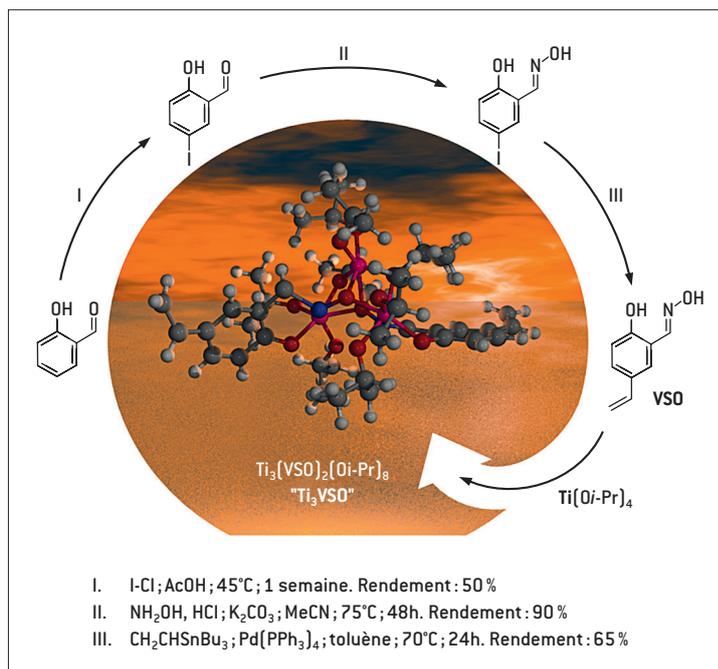
S. Cadra • J. Thibonnet Laboratoire de physicochimie des matériaux et des biomolécules (PCMB, EA4244), LRC CEA/PCMB n°1, Université F. Rabelais, Tours  
 A. Balland-Longeau CEA - Le Ripault  
 L. Guillot CEA - Valduc

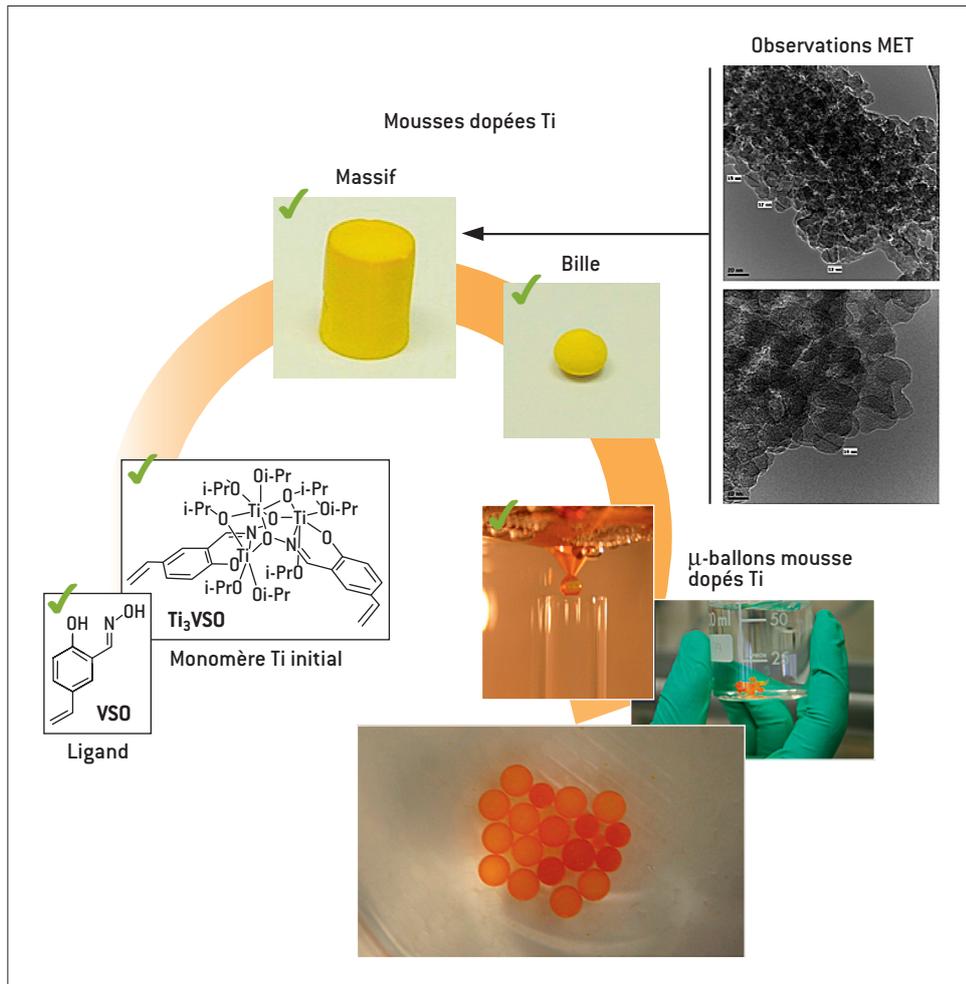
Les matériaux organométalliques et hybrides présentent un intérêt grandissant dans le contexte de la fusion par confinement inertiel [1,2]. L'atome de titane, une fois intégré dans une cible laser, fait notamment office d'élément « diagnostic » intéressant. Celui-ci va en effet permettre de calculer la quantité de faisceau laser convertie en énergie ainsi que le rendement d'implosion [3,4]. La problématique majeure réside dans l'incorporation fine et uniforme du titane dans le polymère poreux composant la cible (microballon). La stratégie optimale consiste à incorporer un monomère organométallique lors de la polymérisation. Cependant, le procédé d'injection triphasique, développé par le CEA-Valduc pour la préparation de tels objets [5], nécessite d'effectuer cette polymérisation en suspension dans une phase aqueuse. Or, il s'avère que les complexes de titane décrits dans la littérature sont réputés très instables en présence d'eau. Ainsi, un nouveau complexe de titane polymérisable a été synthétisé à partir d'un ligand développé spécifiquement pour ses propriétés stabilisatrices : la 5-vinylsalicylaldoxime (VSO).

La figure 1 décrit la synthèse du cluster polymérisable de formule  $Ti_3(VSO)_2(Oi-Pr)_8$  communément appelé  $Ti_3VSO$ . Le ligand VSO est d'abord obtenu en trois étapes à partir de l'aldéhyde salicylique : une substitution électrophile (I), une addition nucléophile (II) et un couplage pallado-catalysé de Stille (III). Le ligand VSO est isolé avec de bons rendements et une grande pureté. Il est

ensuite mis en réaction avec du tétraisopropoxytitane (IV) de façon à obtenir le cluster trimétallique  $Ti_3VSO$ . Ce complexe dispose d'une bonne stabilité. Aucune dégradation

Figure 1. Synthèse du complexe polymérisable de titane  $Ti_3(VSO)_2(Oi-Pr)_8$ .





**Figure 2.** Réalisation de matériaux à partir du complexe polymérisable Ti<sub>3</sub>VSO.

particulière n'est détectée même après une semaine d'exposition à l'air libre. Sa copolymérisation avec un monomère réticulant (divinylbenzène DVB ou triacrylate de triméthylolpropane TMPTA) en présence d'un porogène (phtalate de dibutyle DBP) suivie d'un séchage au CO<sub>2</sub> supercritique, a permis la réalisation de différents matériaux poreux (aérogels organiques: voir **figure 2**). Des massifs d'aérogels ont d'abord été obtenus par polymérisation en dispersion à l'étuve afin de vérifier la polymérisabilité du complexe de Ti. Des billes pleines ont ensuite été réalisées par polymérisation en suspension dans une phase aqueuse afin de confirmer la stabilité du complexe en conditions extrêmes d'humidité. Ces essais préliminaires ont permis de valider l'utilisation de Ti<sub>3</sub>VSO dans le processus de synthèse de microballons par tri-injection. Cette dernière campagne d'essai a été menée au CEA-Valduc et a abouti à la réalisation d'une série de microballons creux dopés avec l'élément titane.

Différentes caractérisations ont prouvé que le complexe de titane était correctement incorporé dans le polymère. La teneur en dopant peut être ajustée de façon précise par simple modification du ratio de Ti<sub>3</sub>VSO dans le mélange de polymérisation. Une teneur maximale en titane de 4% atomique peut être obtenue de cette façon. Les matériaux préparés disposent également de surfaces spécifiques comprises entre 300 et 800 m<sup>2</sup>/g, ce qui est conforme à un

système aérogel composé d'agrégats de nanoparticules. En outre, l'homogénéité de répartition du titane a été confirmée jusqu'à l'échelle de la dizaine de nanomètres.

De nouveaux microballons mousse dopés Ti pour cibles LMJ ont ainsi été développés à partir d'un nouveau complexe de titane polymérisable. Ces matériaux sont stables et disposent d'une porosité uniforme et contrôlée. L'élément dopant (le titane) est réparti de façon homogène et sa teneur peut être ajustée jusqu'à de très fortes valeurs (4% atomique).

#### RÉFÉRENCES

- [1] A. BALLAND-LONGEAU, C. CROIX, J. THIBONNET, A. DUCHÊNE, *Chocs*, **32**, p. 46-52 [2006].
- [2] A. BALLAND-LONGEAU, L. MOREAU, J. THIBONNET, E. VELASQUEZ, "Method for preparing polymer materials doped with metal elements and resulting materials", PCT Int. Appl. WO 2009047245 A1 20090416 [2009].
- [3] N. E. ELLIOTT, M. A. MITCHELL, "Characterization of density and metal content in low-density foam targets for inertial confinement fusion", *Nucl. Inst. Met. Phys. Res. A*, **362**, p. 112-113 [1995].
- [4] S. H. LANGER, H. A. SCOTT, M. M. MARINAK, O. L. LANDEN, "Modeling titanium line emission from ICF capsules in three dimensions", *J. Quantitative Spectro. Rad. Trans.*, **71**, p. 479-492 [2001].
- [5] L. GUILLOT, P. VEDRENNE, J. ETHEVE, "Method and device for making polymer foam beads or balloons", PCT Int. Appl. WO 2006061544 [2006].

# Composites thermostrostructuraux : exemples de modélisation chimique

La conception de matériaux « sur mesure » requiert une approche rapide et versatile permettant de concevoir ces matériaux et de tester leur comportement : le réacteur virtuel et le matériau virtuel. Cette démarche qui accélère les études de matériaux est illustrée dans cet article par la modélisation d'un système chimique utilisé pour l'infiltration de la préforme d'un composite afin de former la matrice, et dans la simulation à l'échelle atomique de la structure de pyrocarbone.

F. Teyssandier • G. Vignoles • J.-M. Leyssale Laboratoire des composites thermostrostructuraux (LCTS), UMR 5801 CNRS - Université de Bordeaux 1 - SPS - CEA, Pessac

Le Laboratoire des composites thermostrostructuraux (LCTS) étudie les matériaux composites à matrice céramique (CMC) dont les applications sont majoritairement en conditions extrêmes : à hautes températures, sous contraintes mécanique et thermique, en milieu oxydant. Ils sont constitués de fibres longues en carbone ou carbure de silicium qui assurent les propriétés mécaniques de la pièce. Ces fibres tissées sont enrobées dans une matrice constituée de matériaux céramiques destinés à lui conférer les propriétés de résistance souhaitées : par exemple, l'auto-cicatrisation pour une résistance accrue à l'oxydation. Ces composites sont tenaces grâce au contrôle du couplage fibre/matrice par une interphase suffisamment forte pour assurer le transfert de charge, mais suffisamment faible pour éviter la rupture prématurée de la fibre sous l'effet d'une fissure matricielle.

La matrice est principalement réalisée en infiltrant la préforme fibreuse par voie gazeuse (CVI), procédé modélisé au LCTS depuis de nombreuses années. La simulation physicochimique de l'infiltration par voie gazeuse est réalisée dans une préforme numérique obtenue par tomographie d'une préforme réelle. On utilise pour cela un algorithme décrivant le transport de gaz raréfiés par une marche aléatoire de Pearson dans le milieu poreux, discrétisé par « marching cube » simplifié. Cet algorithme permet de simuler l'infiltration en prenant en compte la réaction aux parois (probabilité de collage) et la croissance du dépôt (interface mobile). Ensuite, un deuxième algorithme de marche aléatoire permet de transposer ces résultats à l'échelle supérieure [1]. Finalement, les résultats sont combinés à la cinétique chimique pour donner des prévisions d'infiltration à l'échelle d'une pièce de matériau.

Le bore est un élément clé des matrices auto-cicatrisantes ; cependant, les données relatives aux molécules gazeuses porteuses de cet élément et les réactions les impliquant sont incomplètes. C'est pourquoi l'étude de la chimie homogène et hétérogène des systèmes B-C-Cl-H et Si-B-C-Cl-H, faisant largement appel à la chimie théorique, a été entreprise. Les calculs de chimie théorique sont effectués sur de nombreuses espèces gazeuses dans le but de vérifier et compléter les bases de données thermo-chimiques. Des états de transition sont également caractérisés pour diverses réactions possibles.

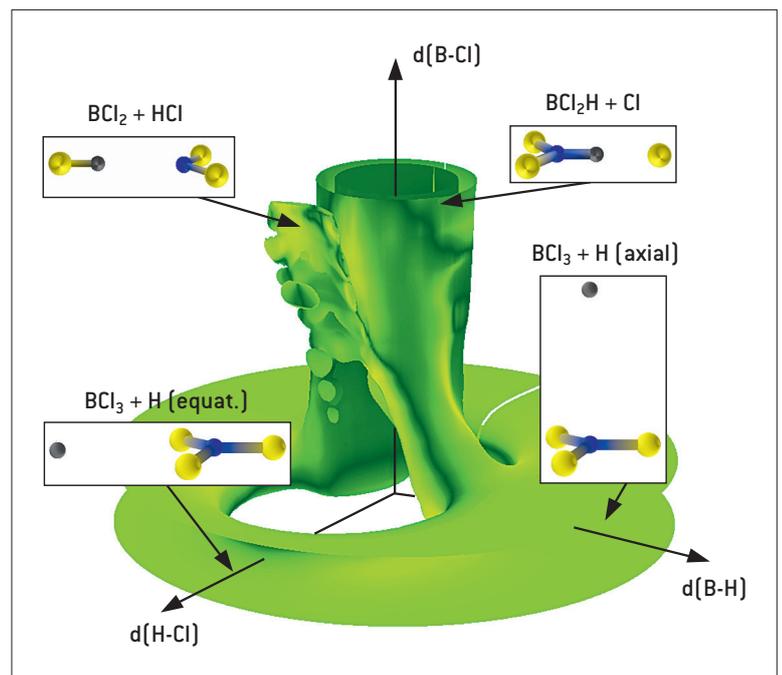
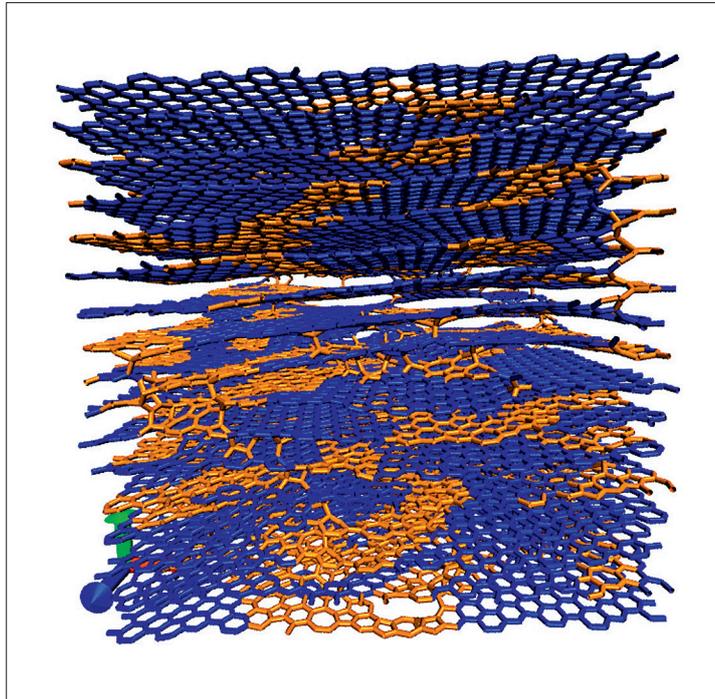


Figure 1. Isosurface d'énergie potentielle à 18 kcal/mol pour la réaction  $BCl_3 + H \rightarrow [BCl_3H] \rightarrow BCl_2 + HCl$  ou  $BCl_2H + Cl$  [2].



**Figure 2.** Arrangement reconstitué d'atomes de carbone obtenu par simulation de recuit avec guidage par l'image [3].

**En bleu :** zones constituées uniquement de cycles hexagonaux; **en orange :** zones présentant des défauts de structure.

Ceux-ci sont ensuite exploités pour l'obtention de données cinétiques. Il a fallu utiliser et développer de nouveaux modèles vibrationnels pour traiter des réactions dans lesquelles des modes de mouvement moléculaire passent progressivement de la vibration harmonique à la rotation libre en fonction de la température, ainsi que des réactions présentant un branchement (plusieurs produits à partir du même état de transition : voir **figure 1**) [2]. Ces données cinétiques sont utilisées pour simuler les systèmes réactifs en écoulement afin de réaliser les analyses de sensibilité et déduire le mécanisme chimique. *In fine*, ces données sont destinées à être utilisées pour la modélisation complète (incluant la thermique, les écoulements, la thermochimie et la cinétique) du four CVD/CVI afin de produire des quantités directement comparables aux résultats expérimentaux. Ceci permet de quantifier les réactions hétérogènes de dépôt et donc de fournir un mécanisme complet utilisable par l'industriel.

Il existe deux familles de réactions : les réactions moléculaires, actives dès les basses températures, et les réactions radicalaires qui sont actives à plus haute température, ou bien par initiation. Plusieurs étapes radicalaires identifiées sont encore inédites dans la littérature.

À l'échelle atomique, une approche pluridisciplinaire a été entreprise pour offrir une voie originale de reconstruction informatisée de la structure de

carbones denses afin d'étudier ses relations structure/propriétés [3]. Elle est fondée en particulier sur des clichés établis en transmission électronique à haute résolution en franges de réseau. Une extension 3D de ces franges est d'abord réalisée grâce à l'analyse et la synthèse des images. Les atomes de carbone sont ensuite disposés sur les franges obtenues précédemment, grâce à une simulation de dynamique moléculaire « guidée par l'image » (**figure 2**). Cette approche permet en particulier l'estimation de propriétés physiques (mécaniques, thermiques, spectre Raman...) et chimiques (résistance à l'oxydation et à l'ablation). Ces travaux sont développés dans le cadre du programme ANR Blanc PyroMaN.

## RÉFÉRENCES

- [1] G.L. VIGNOLES, W. ROS, I. SZELENGOWICZ, C. GERMAIN, "A Brownian motion algorithm for tow scale modeling of chemical vapor infiltration", *Comput. Mater. Sci.*, **50**(6), p. 1871-1878 [2011].
- [2] G. REINISCH, J.-M. LEYSSALE, G.L. VIGNOLES, "Theoretical study of the decomposition of BCl<sub>3</sub> induced by a H radical", *J. Phys. Chem. A*, DOI: [10.1021/jp201035g](https://doi.org/10.1021/jp201035g) [2011].
- [3] J.-M. LEYSSALE, J.-P. DA COSTA, C. GERMAIN, P. WEISBECKER, G.L. VIGNOLES, "An image-guided atomistic reconstruction of pyrolytic carbons", *Appl. Phys. Lett.*, **95**(23) 231912 [2009].

# Revêtements séquencés de SiC et HfC pour la protection contre l'oxydation de matériaux composites C/C

Dans le cadre d'une utilisation des composites carbone-carbone (C/C) à haute température (2 000°C) sous air, il est impératif de protéger ces matériaux contre une oxydation rapide et catastrophique. Deux concepts de revêtements sont présentés. Le premier consiste en une succession de couches de quelques microns de HfC et de SiC réalisées dans un même four de CVD. Le second consiste à revêtir de la poudre de HfC par du SiC grâce à la technique de CVD en lit fluidisé, puis de fritter directement sur la pièce en C/C à protéger. Dans les deux cas les protections obtenues sont efficaces jusqu'à des températures pouvant aller jusqu'à 2 000°C sous air.

A. Allemand • Y. Le Petitcorps • O. Szwedek Laboratoire des composites thermostructuraux, UMR 5801 CNRS - Université de Bordeaux 1 - SPS - CEA, Pessac

A. Allemand • O. Szwedek • N. Teneze • P. David CEA - Le Ripault

J.-F. Epherre CEA - Cesta

Le carbure d'hafnium (HfC) est l'une des céramiques les plus réfractaires ( $T_f = 3\,900^\circ\text{C}$ ), rigide et dure. HfC pourrait donc être un matériau d'intérêt pour protéger les composites C/C dans des conditions d'oxydation sévère ou d'ablation [1]. Cependant HfC, comme la plupart des carbures métalliques, est très sensible à l'oxygène [2] et il s'oxyde dès  $500^\circ\text{C}$ . Pour pallier ce problème, HfC peut être associé à un autre carbure (ex : SiC) qui présente une meilleure tenue à l'oxydation [1,3]. La technique de Chemical Vapor Deposition (CVD) est celle qui permet d'obtenir des revêtements HfC et SiC les plus denses et les plus purs [1,3].

La CVD basse pression a été choisie pour obtenir un revêtement séquencé multicouches de HfC et SiC sur un substrat de composite C/C. La CVD en lit fluidisé a permis, quant à elle, de revêtir individuellement des particules de carbure d'hafnium par du carbure de silicium. Ce semi produit a ensuite été densifié sur un substrat de C/C par le procédé de Spark Plasma Sintering.

Le comportement thermique sous air de ces composites protégés a été évalué lors d'un chauffage par un four à image d'arc.

## Procédure expérimentale C/C revêtu d'un dépôt alterné par CVD basse pression

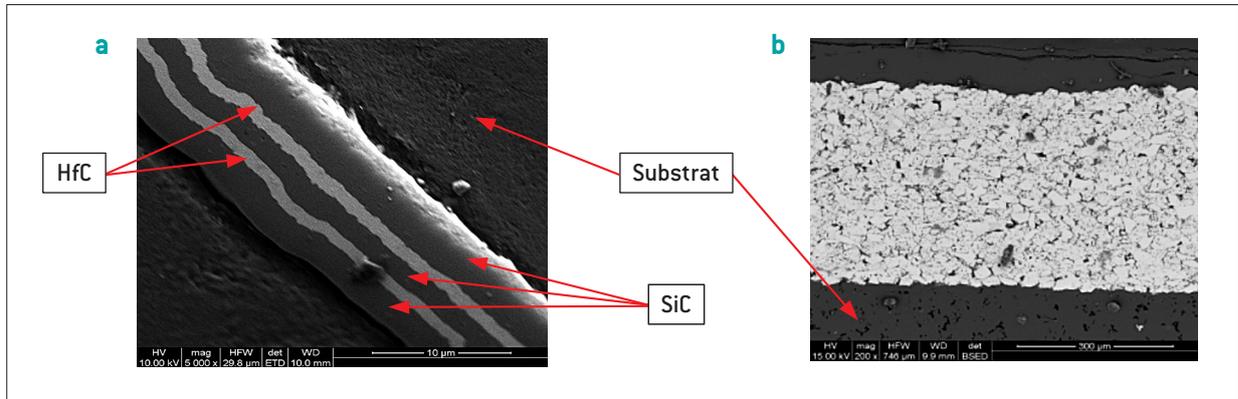
Le dispositif expérimental comprend (1) un four de chloruration (réaction de Hf métallique avec HCl

à  $700^\circ\text{C}$  pour former des chlorures d'hafnium) relié via une ligne chauffée à (2) un four de CVD dans lequel le composite C/C est placé. Ce dispositif permet de réaliser en une seule étape un multicouche SiC/HfC (5 couches de SiC/5 couches d'HfC) adhérent au composite.

Le MTS (Méthyltrichlorosilane) emporté par de l'hydrogène est le précurseur de SiC; les précurseurs du carbure d'hafnium sont : le chlorure métallique  $\text{HfCl}_4$  ainsi que le méthane. La température de dépôt est de l'ordre de  $1\,000^\circ\text{C}$  et la durée est d'environ 2 heures par revêtement. Le dépôt basse pression permet quant à lui de favoriser l'ancrage sur le composite de la première couche de SiC, voire dans certains cas une infiltration du composite est possible.

## Frittage de poudres de HfC revêtues de SiC à la surface d'un C/C dense

Dans le cas de la poudre d'HfC revêtue de SiC, la poudre initiale d'HfC présente un diamètre moyen des grains  $d_{50} = 35\ \mu\text{m}$ , le revêtement de SiC est réalisé par CVD en lit fluidisé. L'hexamethyldisilane est utilisé comme précurseur pour favoriser le dépôt SiC sur la poudre d'HfC. La manipulation est conduite sous hydrogène (transport et réduction) et sous azote (gaz de fluidisation) à  $900^\circ\text{C}$ . Elle dure environ la journée en tenant compte de la montée et de la descente en température; les épaisseurs déposées sur les poudres sont de l'ordre du micron.



**Figure 1.** Clichés au Microscope électronique à balayage [MEB].  
 (a) Microstructure d'un dépôt alterné SiC/HfC multicouche obtenu par CVD.  
 (b) Revêtement obtenu par frittage SPS d'une poudre de HfC revêtue de SiC.

Cette poudre revêtue est ensuite directement frittée au contact du C/C par la technique de Spark Plasma Sintering. Les paramètres de frittage sont les suivants : température 1950°C, pression 75 MPa, temps de palier 5 minutes.

Ces deux concepts de revêtements ont été testés sous air jusqu'à 2050°C dans un four à image d'arc au CEA-Cesta. Le cycle en flux, identique pour tous les tests, a permis d'atteindre des températures mesurées par thermocouple de 1600°C au bout de 50 secondes et de 2050°C au bout de 200 secondes.

## Résultats

### C/C revêtu d'un dépôt alterné par CVD

Les dépôts ne présentent aucune fissuration inter et intra couches. Les couches SiC/HfC sont parfaitement distinctes et alternées d'une épaisseur d'environ 2 µm (figure 1a). Les dépôts sont parfaitement denses et suivent la surface du composite C/C en s'infiltrant dans les porosités ouvertes. Les tests d'oxydation ont montré qu'un échantillon constitué de 10 couches, d'une épaisseur totale de 20 µm, commençait à se détériorer pour une durée de 130 secondes correspondant à une température de 1800°C, et qu'il est ruiné au bout de 160 secondes, soit 1900°C. Afin d'obtenir une tenue jusqu'à 2050°C, la microstructure de la première couche de SiC a été modifiée [4]. Cela amène à une microstructure tridimensionnelle du dépôt.

### C/C revêtu d'un dépôt fritté de poudres revêtues

Ce dépôt est dense (95% de la densité théorique), non fissuré, et présente une épaisseur de 300 µm (figure 1b). Les tests d'oxydation ont montré qu'une épaisseur de 100 µm était consommée pour un temps de 200 secondes sous air, soit 2050°C [5].

La présence simultanée de HfC et SiC permet, lors de l'oxydation, de former un verre à base de HfSiO<sub>4</sub> qui est suffisamment fluide pour venir napper la surface du matériau.

## Conclusion

La CVD sous ses diverses variantes permet d'obtenir des protections testées jusqu'à 2000°C. Les deux concepts ici décrits ont fait l'objet de deux dépôts de brevets [4,5]. Si la CVD de couches alternées permet d'obtenir des dépôts fins inférieurs à 50 µm, en revanche, le frittage d'une poudre revêtue aboutit à des épaisseurs de protection supérieures à 100 µm. Dans les deux cas les dépôts sont denses, non fissurés et parfaitement adhérents au substrat en C/C.

## RÉFÉRENCES

- [1] B. BAVARIAN, V. ARRIETA, "Chemical vapor deposition of HF/Si compounds as a high temperature coating for carbon/carbon composites", Proc. 35<sup>th</sup> International Society of Advanced Materials Process Engineers Symposium, Vol. 35, p. 1348-1362 [1990].
- [2] W.J. LACKEY, J.A. HANIGOSKY, G.B. FREEMAN, "Experimental whisker growth and thermodynamic study of the hafnium-carbon system for chemical vapour-deposition applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, p. 1593-1598 [1990].
- [3] V.K. WUNDER, N. POPOVSKA, G. EMIG, "Hafnium carbide as a barrier in multilayer coatings by chemical vapor deposition (CVD)", *J. Phys. IV*, **9**(P8), p. 509-516 [1999].
- [4] A. ALLEMAND, Y. LE PETITCORPS, O. SZWEDEK, J.-F. EPHERRE, "Concept et réalisation de PAO tridimensionnelle obtenue par CVD", brevet en cours de dépôt.
- [5] A. ALLEMAND, Y. LE PETITCORPS, O. SZWEDEK, L. BIANCHI, "Procédé pour revêtir une pièce d'un revêtement de protection contre l'oxydation", brevet déposé le 25/10/2010.

# Modélisation moléculaire de capteurs chimiques

Les techniques de modélisation moléculaire peuvent contribuer au développement de capteurs chimiques pour la détection dans l'atmosphère de substances dangereuses telles que les explosifs et les gaz toxiques. En effet, ces dispositifs reposent sur les interactions au niveau atomique entre les molécules-cibles et un matériau sensible tel que la silice, dont la surface est aisément modifiable. Des codes spécifiques ont permis de construire des modèles réalistes de surfaces de silice hydroxylée, tout en contrôlant les taux de groupements silanols. La description correcte des interactions des cibles considérées, le TNT et le 2,4-DNT, a d'abord nécessité le développement d'un nouveau champ de forces. Des simulations de silice hydroxylée avec de l'eau et/ou du TNT montrent une compétition pour l'établissement de liaisons hydrogène avec les silanols de la couche sensible. Le TNT maximise les interactions avec la silice en se plaçant de manière parallèle à la surface, tandis que l'eau forme des petites chaînes d'agrégats.

S. Neyertz • D. Brown • S. Khanniche Laboratoire d'électrochimie et de physicochimie des matériaux et des interfaces (LEPMI), UMR CNRS 5279 - Grenoble INP - Université de Savoie - Université Joseph Fourier, Le Bourget-du-Lac

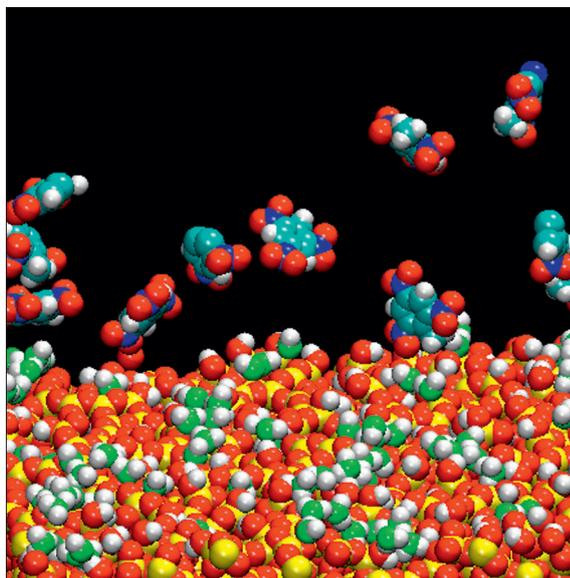
S. Khanniche • D. Mathieu CEA - Le Ripault

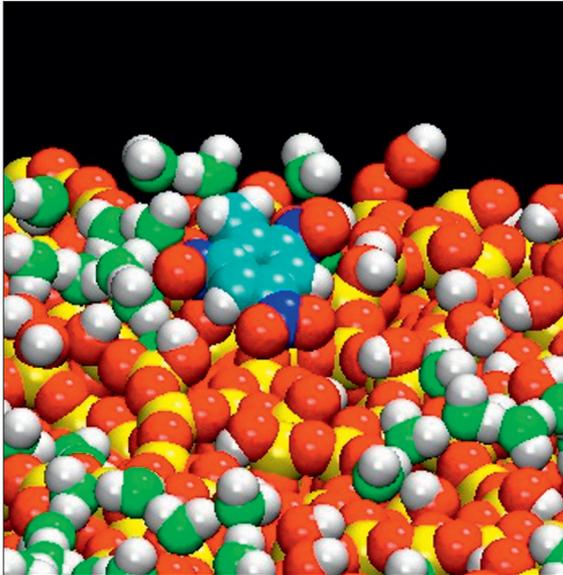
La détection de substances toxiques dans l'atmosphère constitue un enjeu important aussi bien pour la sécurité civile que pour les environnements industriels. Pour ce faire, le centre du Ripault au CEA est fortement engagé dans le développement de capteurs chimiques [1]. En tant que matériau sensible à la base de ces dispositifs, des systèmes hybrides constitués de silice poreuse fonctionnalisée ont été retenus de par leurs caractéristiques intéressantes et versatiles [2]. Dans ce contexte, les techniques de modélisation moléculaire peuvent compléter les résultats expérimentaux en fournissant des informations précises au niveau atomique sur le devenir de cibles rencontrant la couche sensible. En particulier, la Dynamique moléculaire (DM) permet de modéliser l'évolution du système en fonction du temps. Au préalable, il est nécessaire de définir des modèles réalistes au niveau moléculaire aussi bien pour les cibles que pour le matériau sensible, qui sont d'abord considérés séparément avant d'être mis en contact (figure 1).

En ce qui concerne le matériau sensible, cela implique de s'affranchir des limites des techniques courantes de simulation disponibles dans les codes commerciaux. Elles sont en effet inadaptées pour décrire avec précision des surfaces aussi complexes

que celles des silices utilisées pour la détection. Il faut donc recourir à des algorithmes spécifiques, tels que ceux développés au LEPMI dans le code parallélisé *gmq* [3]. Par exemple, la création d'un

Figure 1. Modèle moléculaire de silice hydroxylée avec de l'eau et du TNT (code de couleurs : Si jaune, O rouge, O<sub>eau</sub> vert, H blanc, C cyan, N bleu).





**Figure 2.** Adsorption du TNT sur la silice hydroxylée humide (code de couleurs: Si jaune, O rouge, O<sub>eau</sub> vert, H blanc, C cyan, N bleu).

modèle pour la silice hydroxylée [4] nécessite, après découpe d'une surface plane ou courbe dans la silice amorphe, d'effectuer des réarrangements d'atomes de manière à rendre compte des liaisons covalentes au niveau de la surface tout en conservant les caractéristiques ioniques du cœur. Il est alors possible de contrôler le nombre de groupes silanols par nm<sup>2</sup> en l'ajustant en fonction des données expérimentales, les performances des surfaces sensibles étant très dépendantes de leur degré d'hydroxylation. Un algorithme pour un modèle de silice plus hydrophobe fonctionnalisée par des groupes méthyles et éthyles est actuellement en cours de développement.

Malgré l'importance des composés nitroaromatiques tels que le TNT ou le DNT dans le domaine des explosifs, une étude bibliographique a révélé l'absence de champs de forces fiables pour cette famille de composés. Un potentiel spécifique à ces deux molécules a donc été optimisé de manière à reproduire leurs structures d'équilibre en phase gazeuse obtenues par des calculs de structure électronique [5], ainsi que les données expérimentales disponibles pour les phases condensées: structures cristallines, enthalpies de vaporisation et de fusion, et densités à différentes températures. Le champ de forces optimisé permet une excellente restitution des propriétés des phases gazeuses, liquides et cristallines et constitue donc une bonne base pour représenter les interactions du TNT et du DNT avec les surfaces de silice. En vue de rendre

compte de l'influence de l'humidité sur les réponses des capteurs, des molécules d'eau décrites par un potentiel standard sont également introduites.

Les premières simulations de silice hydroxylée (3,8 OH nm<sup>-2</sup>, 60x60x40 Å<sup>3</sup>) (figure 2) avec 200 molécules d'eau montrent une nette tendance pour l'eau à s'adsorber rapidement sur la silice en formant des liaisons hydrogène avec les silanols. Les molécules d'eau ayant également tendance à former des agrégats en chaînes, la répartition de l'eau sur la silice n'est pas aussi homogène qu'attendu. Sur la silice sèche, 20 molécules de TNT (soit environ une molécule pour 2 nm<sup>2</sup>) s'adsorbent également facilement sur la couche sensible en formant des liaisons hydrogène entre les groupements NO<sub>2</sub> et les silanols. Les cibles se positionnent parallèlement à la surface pour maximiser la formation de telles liaisons. Sur la silice humide, les molécules de TNT sont clairement en compétition avec l'eau pour la couche sensible et tendent à se placer dans des endroits où l'eau est absente.

## RÉFÉRENCES

- [1] P. MONTMÉAT, F. THERY-MERLAND, L. HAIRAUT, *Capteurs chimiques pour la détection d'explosifs*, Techniques de l'Ingénieur, IN 14 -1 (2003).
- [2] K. VALLÉ, P. BELLEVILLE, F. PEREIRA, C. SANCHEZ, "Hierarchically structured transparent hybrid membranes by in situ growth of mesostructured organosilica in host polymer", *Nature Materials*, **5**, p. 107-111 (2006).
- [3] D. BROWN, *The gmq User Manual Version 4* ([www.lmops.univsavoie.fr/brown/gmq.html](http://www.lmops.univsavoie.fr/brown/gmq.html)) (2008).
- [4] D. BARBIER, D. BROWN, A.-C. GRILLET, S. NEYERTZ, "Interface between endfunctionalized PEO oligomers and a silica nanoparticle studied by molecular dynamics simulations", *Macromolecules*, **37**, p. 4695-4770 (2004).
- [5] M. J. FRISCH *et al.*, *Gaussian 09*, Gaussian Inc.: Wallingford (2009).

# Sciences des surfaces pour des matériaux avancés

Dans le cadre du LRC-CEA/UPMC/CNRS n°1, des caractérisations de surfaces de matériaux ont été mises en œuvre pour optimiser des matériaux sensibles et/ou élucider les mécanismes de fonctionnement et de vieillissement de capteurs chimiques de gaz mis au point au CEA - Le Ripault. Grâce à des caractérisations en présence de molécules à détecter dans des cellules spécialement conçues pour des mesures par infrarouge de surface avec modulation de polarisation (PM-IRRAS) et microbalance à quartz (QCM), nous avons également pu mettre en évidence les effets de l'humidité ou encore les variations de sensibilité en fonction du pH d'une solution de cations à détecter. Les résultats présentés montrent l'intérêt de coupler caractérisations de surfaces et mesures de sensibilité des capteurs.

**C.-M. Pradier** CNRS, UMR CNRS 7197, Laboratoire de réactivité de surface (LRS), Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, LRC-CEA/UPMC/CNRS n°1, Paris

**L. Hairault** CEA - Le Ripault

Une coopération de plusieurs années entre le Laboratoire de réactivité de surface (UMR 7197) et le CEA Le Ripault, a été concrétisée en 2007 par la création d'un Laboratoire de recherche correspondant (LRC n°1). Cette collaboration s'articule autour de deux axes principaux :

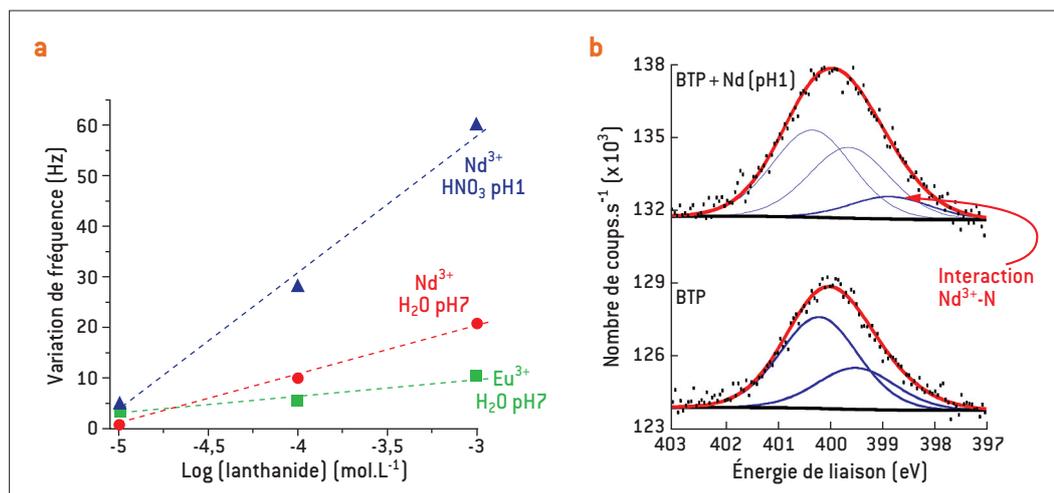
- > les capteurs pour la détection d'explosifs ou de cations lanthanides en solution [1]. Dans ce premier volet, étaient concernés les capteurs à base de matériaux sol-gel ou matériaux fluorescents, ainsi que des capteurs mis au point par immobilisation de récepteurs moléculaires habituellement utilisés pour les procédés de séparations des actinides,
- > la caractérisation de différents matériaux préparés par les équipes du CEA - Le Ripault, comme des nanocompositions explosives ou des matériaux développés pour leurs propriétés optiques.

Les compétences et techniques complémentaires des équipes du LRS et du Ripault ont permis de progresser dans la compréhension des mécanismes d'élaboration, de fonctionnement et de vieillissement des capteurs, et de caractériser des matériaux innovants.

## Détection de lanthanides en phase liquide

Dans le contexte de la séparation des actinides, l'enjeu est de pouvoir vérifier la présence ou non de cations résiduels. La difficulté consistait à immobiliser une molécule capable de retenir sélectivement le cation,  $\text{Nd}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$  dans notre cas, et de détecter sa présence en solution à l'état de trace.

Une molécule de Bis-triazinylpyridine (BTP), modifiée chimiquement, a été greffée sur un substrat d'or. Les tests de détection ont été réalisés avec des solutions de sels de lanthanides, nitrates d'euprium et de néodyme; les caractérisations physicochimiques (XPS et PM-IRRAS) des



**Figure 1.** Variations de fréquence QCM corrélées à la variation de concentration de cations **(a)**; spectres XPS, région N1S, avant et après interaction avec une solution d' $\text{Eu}^{3+}$  **(b)**.

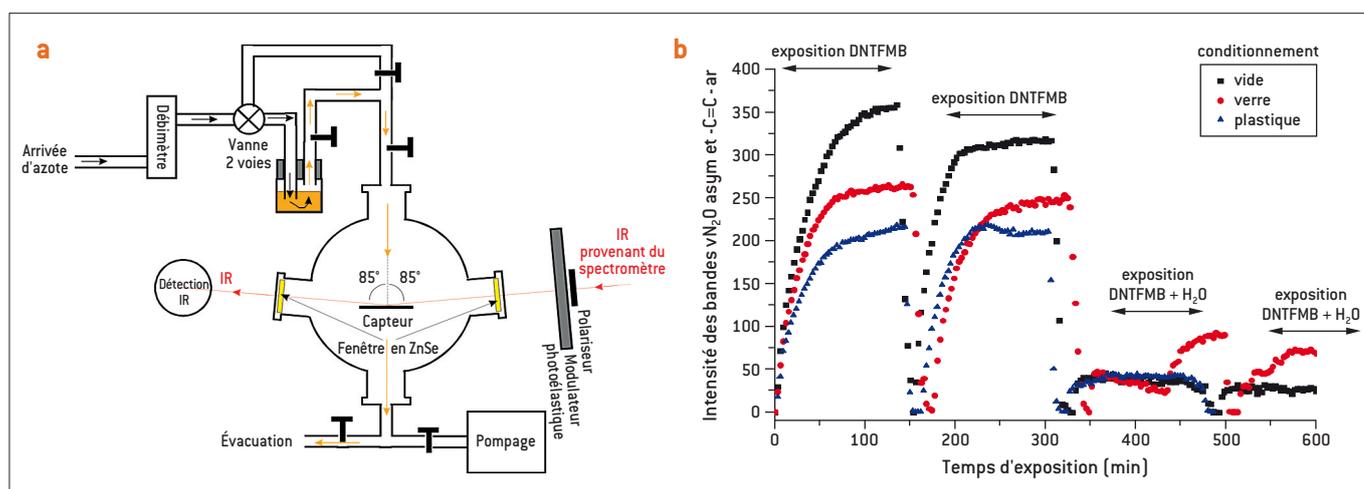


Figure 2. Cellule pour mesures IR *in situ* (a); signal IR du NAC sur capteurs vieilliss dans diverses conditions; mesure en présence d'humidité (b).

capteurs ont révélé une interaction privilégiée entre l'azote du cycle de la molécule BTP et le cation, qui permet ainsi la capture de ce dernier.

À pH7, des concentrations aussi faibles que  $10^{-5}$  M/L de  $\text{Nd}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$  ont donné un signal mesurable. Des droites d'étalonnage ont été construites montrant la possibilité de détecter et même mesurer la concentration de cations en solution [2] (figure 1).

### Détection d'explosifs nitroromatiques Par des capteurs de type silice sol-gel

Les capteurs élaborés au CEA consistent en une couche sensible de silice colloïdale déposée sur une lame d'or. Une question clé est le comportement des capteurs au vieillissement, à leur régénération après trempage dans un solvant, et en présence d'une atmosphère humide.

Des caractérisations par PM-IRRAS dans une cellule sous pression partielle de nitroaromatiques (NAC) ont apporté les réponses suivantes [3] (figure 2) :

- > la conservation de ces capteurs dans certaines conditions entraîne une dégradation des performances, corrélée à l'apparition sur la surface de composés de type carbonyles,
- > les capteurs «vieillis» peuvent être régénérés par immersion dans le cyclohexane afin de retrouver leurs performances initiales en détection,
- > la sensibilité des capteurs est fortement diminuée en atmosphère humide.

### Par des matériaux fluorescents

Des capteurs, constitués de polymères  $\pi$ -conjugués fluorescents sont caractérisés d'un point de vue chimique par XPS et structural par microscopie électronique. Ces matériaux se détériorent à la lumière, peut-être par modification chimique des couches superficielles, couche de contamination ou variation de la composition chimique. Des caractérisations XPS et des mesures de détection par PM-IRRAS en cellule ont permis :

- > de corréler la fraction d'azote, l'absorbance et les performances en détection de nitroaromatiques,
- > de mettre en évidence l'apparition de fonctions éther, ester et acide carboxylique lors du processus de dégradation ce qui va permettre de pouvoir établir des mécanismes de décomposition de ces composés.

## Conclusion et perspectives

Ces quelques exemples d'études de nouveaux matériaux pour les capteurs montrent l'intérêt de corréler leurs performances à l'état chimique de la couche sensible en surface. On a pu ainsi optimiser la sensibilité de capteurs de lanthanides, expliquer le vieillissement, et donc régénérer, des capteurs de type silice sol-gel, ou encore corréler la dégradation de capteurs fluorescents à des modifications de la chimie des polymères fluorescents.

Dans un autre domaine, des mesures d'interactions entre surfaces fonctionnalisées et deux composés énergétiques, l'amidon et le perchlorate d'ammonium, ont permis de mettre au point une fonctionnalisation spécifique de pointes AFM et réaliser une cartographie d'un mélange énergétique à l'échelle nanométrique [4].

Des matériaux de type silices colloïdales, empilables, et intéressants pour leurs propriétés optiques sont aussi en cours d'étude.

## REMERCIEMENTS

Le CEA et le CNRS sont remerciés pour le soutien à ce projet. Nos remerciements s'adressent aux personnes qui ont activement participé à ces projets : D. Autissier, C. Barthet, A. Keromnes-Wuillaume, C. Mercader, P. Montméat, F. Pereira, S. Quéré, T. Caron, S. Clavaguera, J. J. Klingenfus, P. Palmas, N. Leconte, D. Mercier, C. Méthivier, C. Clodic.

## RÉFÉRENCES

- [1] F. THERY-MERLAND, C. MÉTHIVIER, E. PASQUINET, L. HAIRAUT, C.-M. PRADIER, "Adsorption of functionalised thiols on gold surfaces: how to build a sensitive and selective sensor for a nitroaromatic compound", *Sensors & Actuators, B. Chemicals*, **114**, p. 223-228 [2006].
- [2] D. MERCIER, N. LECONTE, C. MÉTHIVIER, F. SUZENET, G. GUILLAUMET, A. WUILLAUME, C.-M. PRADIER, "Synthesis and grafting of a BTP derivative onto a quartz crystal microbalance for lanthanide detection", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, p. 6099-6106 [2010].
- [3] D. MERCIER, F. PEREIRA, C. MÉTHIVIER, P. MONTMÉAT, L. HAIRAUT, C.-M. PRADIER, "Stability and activity of silica-based nitroaromatic sensors", *J. Phys. Chem. B*, en préparation.
- [4] D. MERCIER, C. MERCADER, S. QUERE, L. HAIRAUT, C. MÉTHIVIER, C.-M. PRADIER, "Gold fonctionnalisation, and IR, QCM and AFM measurements of interactions with ammonium perchlorate, starch or their mixture", soumis à *J. Coll. Interf. Sci.*

# Isotopie des actinides à l'échelle du femtogramme

Dans le cadre de ses missions de surveillance de l'environnement et de détection de la prolifération nucléaire, notre laboratoire réalise des mesures de la composition isotopique en uranium et en plutonium dans des échantillons environnementaux. Les teneurs en actinides de ces échantillons sont inférieures au nanogramme ( $10^{-9}$  g) pour les isotopes majeurs ( $^{238}\text{U}$ ) et de l'ordre du femtogramme ( $10^{-15}$  g) pour les isotopes mineurs. Les techniques de mesure ultra-sensibles et les méthodes de traitement des signaux de très faibles intensités mises en œuvre permettent la détection des isotopes les moins abondants au niveau du femtogramme. Ces instruments sont des spectromètres de masse à thermo-ionisation (TIMS), à source plasma (ICP-MS), et à ions secondaires (SIMS). Les objectifs des développements instrumentaux et méthodologiques effectués dans notre laboratoire sont, d'une part, d'abaisser les limites de détection et, d'autre part, d'améliorer l'exactitude des mesures afin d'obtenir des indices fiables de prolifération nucléaire ou de marquage de l'environnement.

A. Hubert • F. Pointurier • A.-L. Fauré • A.-C. Pottin CEA - DAM Île-de-France

Les échantillons analysés par notre laboratoire peuvent être divisés en deux catégories : les échantillons macroscopiques et les micro-échantillons.

Les échantillons macroscopiques proviennent de matrices variées (eaux, sols, biologiques, frottis...). Après une mise en solution préalable, les éléments d'intérêt (U, Pu) sont séparés par chromatographie sur résine échangeuse d'ions. Les analyses isotopiques sont ensuite réalisées par ICP-MS. Avec les instruments disponibles au laboratoire, optimisés pour obtenir des sensibilités extrêmement élevées, des limites de détection de l'ordre du femtogramme, soit environ 2 millions d'atomes, sont régulièrement atteintes. Cependant, pour éviter les fausses détections, il est nécessaire de corriger les signaux bruts de nombreux artefacts et interférences qui peuvent affecter la justesse des mesures et produire de fausses détections. Des études récentes menées au laboratoire [1,2] ont permis d'identifier l'origine de ces interférences polyatomiques et de corriger leur contribution lors de la mesure des isotopes du Pu (figure 1). Ces espèces se forment à partir des métaux présents dans les échantillons (principalement Ir, Hg et Pb). Les taux de formation sont calculés à partir de solutions mono-élémentaires et une correction mathématique est systématiquement appliquée dès que ces éléments sont mesurés dans les échantillons.

Plus récemment, une nouvelle méthode [3] visant à s'affranchir de toute correction mathématique a été développée. Elle combine l'utilisation de la moyenne résolution du spectromètre de masse afin de séparer en masse le pic interférant du pic du Pu avec un système de désolvatation qui permet de compenser la perte de transmission due à l'augmentation de la résolution en améliorant le rendement d'ionisation des ions dans le plasma.

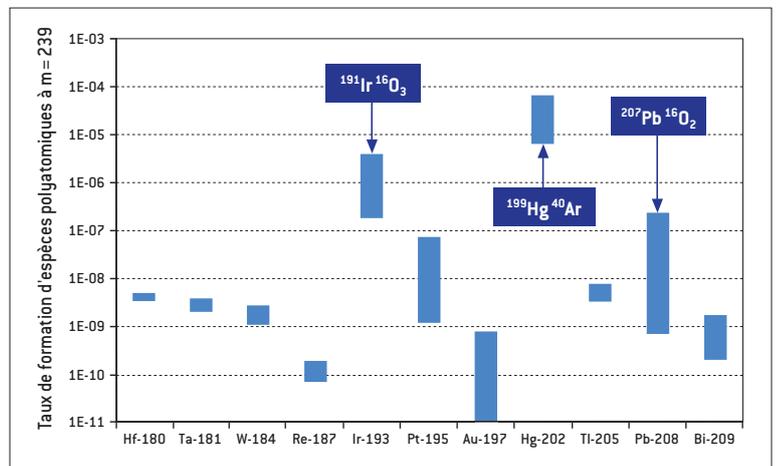


Figure 1. Taux de formation des différentes espèces polyatomiques à la masse 239.

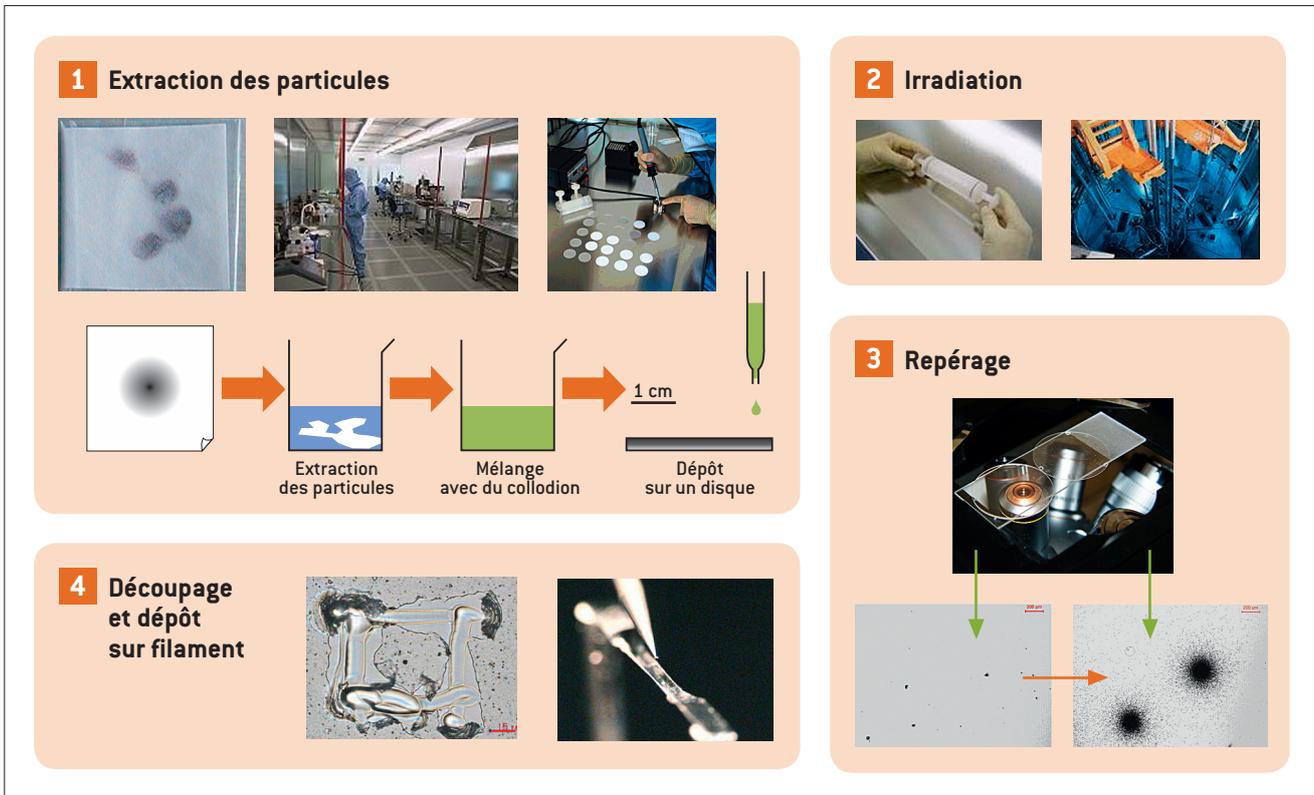


Figure 2. Étapes de préparation d'un échantillon particulaire pour analyse par FT-TIMS.

L'analyse d'échantillons microscopiques (ou analyse particulaire) nécessite au contraire la mise en œuvre de protocoles de préparation spécifiques. Dans le cas de la méthode traces de fission - TIMS (FT-TIMS), il s'agit d'isoler des particules d'uranium de taille micrométrique, afin de déterminer leur composition isotopique individuellement. Les quantités d'uranium sont de l'ordre du picogramme ( $10^{-12}$  g) pour les isotopes majeurs et de l'ordre du femtogramme pour les autres isotopes. Les étapes de cette méthode sont présentées dans la **figure 2**.

Les particules sont extraites du frottis et mises en suspension avant d'être déposées sur des disques de polycarbonate qui sont ensuite irradiés dans un réacteur (Orphée, CEA - DEN Saclay). Ce traitement permet d'identifier et de localiser sur les disques les particules qui contiennent de la matière fissile. Ces particules sont repérées, découpées et déposées sur des filaments pour être analysées par TIMS.

Le laboratoire développe également d'autres méthodes d'analyse afin d'améliorer la détection des isotopes mineurs de l'U et du Pu et de diminuer les temps d'analyses grâce à l'utilisation des techniques SIMS et couplage ablation laser - ICP-MS.

Enfin, de nouvelles études menées dans le domaine des « Nuclear Forensics » (ou criminalistique nucléaire) sont en cours d'étude au laboratoire. Il s'agit par exemple de déterminer l'origine géographique d'un échantillon de matière nucléaire ou de déterminer la date de la dernière purification chimique qu'a subie ce matériau. Ceci nécessite de développer la mesure, toujours à l'échelle du femtogramme, de nouveaux systèmes isotopiques comme  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  et  $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ .

#### RÉFÉRENCES

- [1] F. POINTURIER, P. HÉMET, A. HUBERT, "Assessment of plutonium measurement in the femtogram range by ICP-MS; correction from interfering polyatomic species", *J. Anal. Atom. Spectr.*, **23**, p. 94-102 (2008).
- [2] F. POINTURIER, A. HUBERT, A.-L. FAURÉ, P. HÉMET, A.-C. POTTIN, "Polyatomic interferences in plutonium determination in the femtogram range by double focusing sector field ICP-MS", *J. Anal. Atom. Spectr.*, DOI: [10.1039/c0ja00097c](https://doi.org/10.1039/c0ja00097c) (2011).
- [3] F. POINTURIER, A.-C. POTTIN, P. HÉMET, A. HUBERT, "Combined use of medium mass resolution and desolvation introduction system for accurate plutonium determination in the femtogram range by inductively coupled plasma-sector-field mass spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, DOI: [10.1016/j.sab.2011.03.003](https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.03.003) (2011).

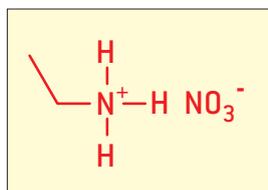
# Les liquides ioniques : de la synthèse aux applications

Les liquides ioniques, bien que connus depuis longtemps, connaissent un regain d'intérêt du fait des progrès faits en synthèse et des applications potentielles de ces nouveaux milieux solvants. Les liquides ioniques peuvent être protiques ou aprotiques et de structure très variée mais présentent quand même quelques propriétés communes, comme celle d'avoir une très faible tension de vapeur et d'être des conducteurs ioniques. Cette conduction les rend utilisables comme électrolytes dans divers dispositifs électrochimiques : batteries, supercondensateurs, piles à combustible, films électrochrome, etc. Le but de cet article est de faire le point sur la recherche actuelle dans ce domaine.

D. Lemordant • M. Anouti • M. Caillon-Caravanier • J. Jacquemin • B. Montigny Laboratoire de physicochimie des matériaux et des biomolécules (PCMB, EA4244), LRC CEA/PCMB n°1, Université F. Rabelais, Tours

Depuis la découverte du nitrate d'éthylammonium (NEA, **figure 1**) par Walden en 1914, l'intérêt pour les liquides ioniques (LI) n'a cessé de croître et ce, de manière quasi exponentielle depuis une quinzaine d'années. Un LI est un milieu solvant composé entièrement d'ions dont le cation ou l'anion (ou parfois les deux) est de nature organique.

Les LI se distinguent des sels fondus par le fait que leur point de fusion est nettement plus bas, soit moins de 100°C. Certains LI comme le NEA, sont liquides à température ordinaire, voire même à des températures bien inférieures à 0°C. Du fait du grand nombre possible d'anions et de cations à associer, les propriétés chimiques peuvent être ajustées en vue d'une utilisation. En raison de leur faible tension de vapeur, ces milieux solvants n'émettent pas de composés organiques volatils (COV) comme les alcools, hydrocarbures halogénés, éthers, cétones... que l'on retrouve jusque dans les glaces du pôle sud ! Leur constitution ionique les rend aussi difficilement inflammable, voire ininflammable. Des études récentes montrent que si certains sont relativement toxiques, ce n'est que par contact direct avec la peau qu'ils présentent un danger.



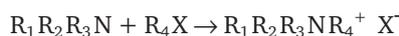
**Figure 1.** Structure du nitrate d'éthylammonium (NEA).

## Classification des Liquides Ioniques

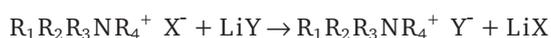
Les LI se répartissent en deux catégories : les liquides ioniques aprotiques et protiques (dénommés LIP). Les LI aprotiques ne comportent pas d'atomes d'hydrogène labiles et sont des milieux comparables aux solvants dipolaires aprotiques (acétonitrile par exemple) et peuvent se substituer à eux. Les LIP ont, au contraire, des atomes d'hydrogène mobiles comme l'eau ou les alcools. Ils présentent des propriétés très originales et encore assez mal connues mais qui se rapprochent de celles des mélanges hydro-organiques. La notion d'acidité a un sens dans les LIP et on peut définir pour chacun d'eux une échelle de pH. La préparation (ou synthèse) des LI est en général simple mais leur purification peut se révéler extrêmement délicate.

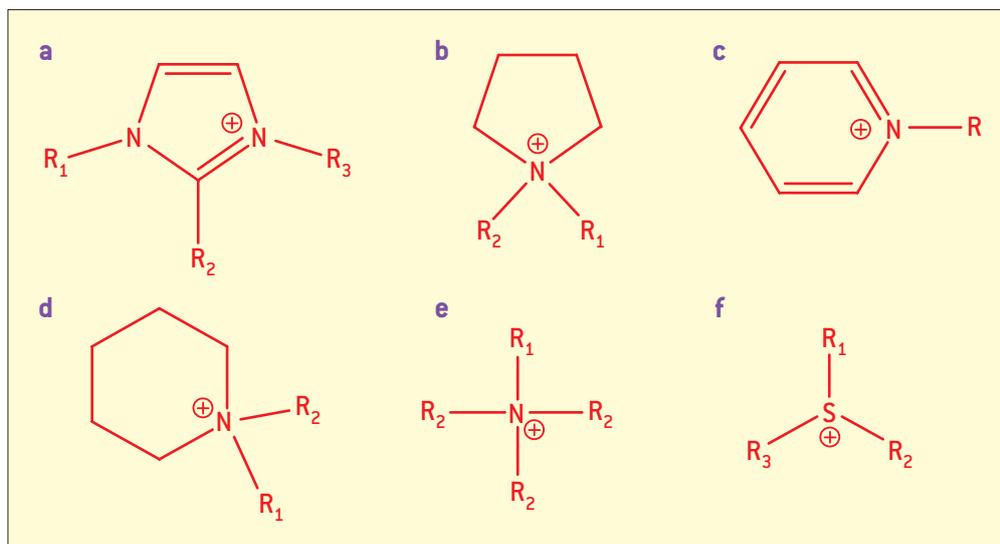
## Synthèse des LI aprotiques et utilisation comme électrolyte

La méthode usuelle se déroule en 2 étapes successives. La première consiste à obtenir un ammonium quaternaire (**figure 2**) à partir d'une amine tertiaire (souvent hétérocyclique) par la réaction d'alkylation d'Hofmann (RX est un halogénure d'alkyle) :



La deuxième étape est la métathèse de l'anion. Pour cela on utilise souvent le sel de lithium de l'anion (LiY) que l'on veut introduire ( $Y = BF_4^-, PF_6^-, CF_3SO_3^-,$  etc.), dissous dans l'eau. La réaction de métathèse se traduit par l'équation suivante :



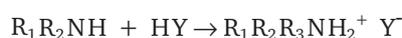


**Figure 2.** Quelques ions utilisés pour synthétiser des liquides ioniques [LI].

Le LI forme spontanément une phase séparée du milieu aqueux et peut donc facilement être extrait. Si l'on se limite au domaine du stockage de l'énergie électrique, ils peuvent être utilisés comme électrolytes dans les accumulateurs ou les supercondensateurs avec l'avantage d'une meilleure stabilité thermique que les solvants usuels et d'une exceptionnelle stabilité électrochimique (accumulateurs 5 Volt). Le principal obstacle à leur utilisation au niveau industriel est leur conductivité plus faible que celle des électrolytes classiques et surtout leur coût de fabrication.

### Synthèse des LIP et utilisation comme électrolyte

La synthèse des LIP est encore plus simple puisqu'il s'agit de faire réagir une base azotée ( $\text{RNH}_2$ ) ou phosphorée ( $\text{RPH}_2$ ) sur un acide en milieu aqueux, par une réaction du type :



Comme la réaction est très exothermique, le mélange réactionnel doit être énergiquement refroidi. L'eau servant de milieu réactionnel est ensuite éliminée par évaporation sous vide ou/et lyophilisation. La difficulté est qu'il reste toujours un peu d'eau qui agit comme une impureté (0,1% ou plus) et peut modifier les propriétés physico-chimiques. Les LIP peuvent être utilisés comme fluide caloporteur ou comme électrolytes dans les supercondensateurs. Les avantages sont un large domaine d'utilisation en température, une tension de fonctionnement supérieure à celle de l'eau, une capacité massique très élevée du fait de l'absence de solvant, un moindre risque de corrosion des métaux et un coût de fabrication acceptable.

### Conclusion

Les liquides ioniques ont parfois été présentés comme «solvant vert» du fait de l'absence d'émission de COV et de leur toxicité présumée faible. Leur utilisation dans les procédés industriels est effective comme par exemple la dimérisation des oléfines (procédé DIFASOL) inventé par Y. Chauvin [1]. Ce procédé met particulièrement bien en valeur les propriétés physico-chimiques «caméléonesques» des LI capables de dissoudre aussi bien des composés ioniques que moléculaires. Il a été récemment montré que cette exceptionnelle adaptabilité est due à une structure nanohétérogène [2] composée de zones polaires (les têtes ioniques) et de zones apolaires (les chaînes carbonées). Selon la taille relative et la structure chimique des ions, les zones apolaires occupent plus ou moins d'espace et modulent donc les propriétés chimiques du milieu.

### RÉFÉRENCES

- [1] Y. CHAUVIN, B. GILBERT, I. GUIBARD, "Catalytic dimerization of alkenes by nickel-complexes in organochloroaluminate molten-salts", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **23**, p. 1715-1716 [1990].
- [2] M. F. COSTA GOMES *et al.*, "Thermodynamics and Micro Heterogeneity of Ionic Liquids", *Top. Curr. Chem.*, **290**, p. 161-183 [2009]; DOI: [10.1007/128\\_2009\\_2](https://doi.org/10.1007/128_2009_2).

# Les matériaux sol-gel et les nouvelles technologies pour l'énergie

Le procédé « sol-gel » est une technique de choix pour la synthèse et la mise en forme de matériaux fonctionnels, de par sa versatilité, son coût et sa reproductibilité. Nous avons choisi de l'utiliser pour synthétiser des matériaux fonctionnels, de structure, de microstructure (dense, poreux) et de composition variée. Les matériaux préparés se trouvent sous la forme de poudre de morphologie contrôlée, de membranes et de films minces ou épais. Ils sont intégrés dans des dispositifs complets de production d'électricité comme les piles à combustible basse température (PEMFC) et les piles à combustible haute température (SOFC). Ces travaux sont réalisés dans le cadre du Laboratoire de recherche correspondant (LRC) entre le Laboratoire sol-gel et simulation du CEA - Le Ripault et le Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris.

C. Laberty-Robert • C. Sanchez Laboratoire de chimie de la matière condensée UMR 7574, Université Pierre et Marie Curie, Paris - LRC CEA/UPMC/CNRS n°2

K. Vallé • F. Pereira • Ph. Boy • Ph. Belleville CEA - Le Ripault

Dans les dispositifs électrochimiques haute température (SOFC et électrolyse haute température), nous avons travaillé sur des matériaux connus et notre objectif est de proposer des méthodes de synthèse dites « bas coût » pour concevoir des empilements performants contenant cinq couches (collecteur de courant cathodique / interface mésostructurée cathodique / électrolyte / interface mésostructurée anodique / support anodique). L'objectif final est de synthétiser une cellule complète, compétitive vers 800°C. La première étape de notre étude a été de préparer des couches d'interface mésostructurées pour limiter la chute ohmique des dispositifs électrochimiques complets et améliorer la polarisation d'activation cathodique. Des couches fines (200 à 500 nm), mésostructurées (diamètres des trous 10 à 20 nm) d'oxyde de cérium dopé au gadolinium ont été préparées par la méthode de « trempage-retrait »

et intégrées dans des dispositifs complets (figure 1a) [1]. Les courbes I-V obtenues sur des cellules complètes (demi-pile : support commercial) montrent clairement l'intérêt de mésostructurer les interfaces, puisque nous constatons une amélioration des performances liées à une diminution de la chute ohmique.

La méthode dite de « trempage-retrait » a également été utilisée pour synthétiser des films denses, épais (15 µm) de zircone yttrée (ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : YSZ). Ces films seront utilisés comme électrolyte. Ici, nos efforts ont porté sur la formulation de « sols » stables et homogènes, qui seront par la suite déposés sur des demi-cellules commerciales. Ces sols, de formulation complexe, contiennent des nanoparticules d'YSZ synthétisées par l'hydrolyse des alcoxydes de zirconium en milieu acide et des précurseurs inorganiques, qui cristallisent au cours du traitement thermique. Après

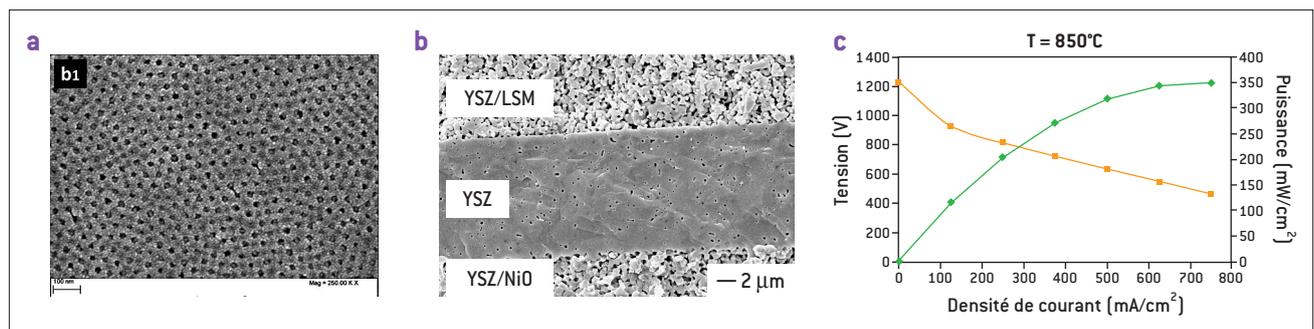
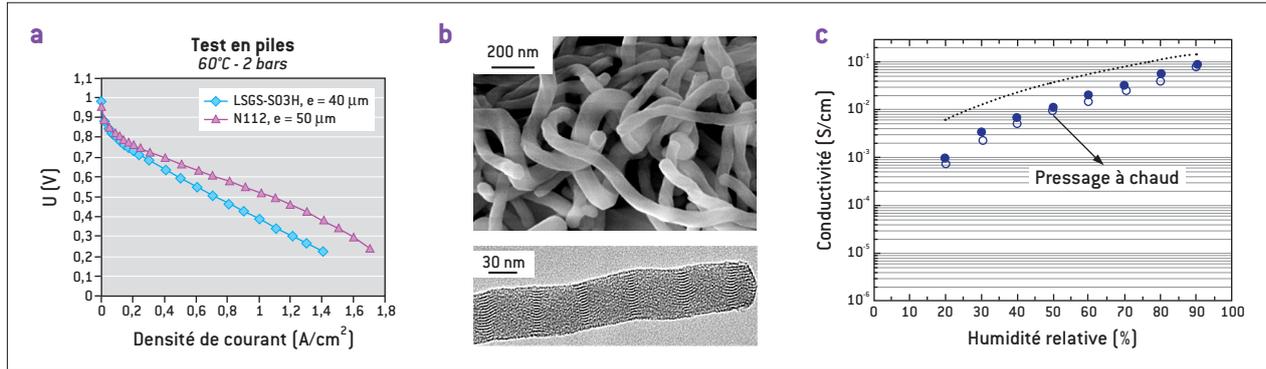


Figure 1. [a] Couches mésostructurées de Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub> calcinées à 500°C; [b] Microstructure d'une couche dense de YSZ élaborée par une méthode dérivée du procédé sol-gel après test à 850°C; [c] Courbe I-V à 850°C d'une cellule complète intégrant un électrolyte YSZ élaboré par une approche basée sur le procédé sol-gel.



**Figure 2.** (a) Courbes I-V de membranes hybrides obtenues par coulée évaporative; (b) Synthèse de fibres de silice, de fonctionnalité et de taille contrôlées; (c) Conduction protonique à 120°C de membranes hybrides par la pulvérisation de solution-électro-assistée.

une optimisation des conditions thermiques, des films d'épaisseur ~10-15 μm ont été synthétisés et leurs propriétés électrochimiques ont été évaluées. Les résultats obtenus montrent que les objectifs fixés ont été atteints: l'OCV (Open Current Voltage: tension en circuit ouvert) est de 1,1 eV, certifiant ainsi l'étanchéité de la couche aux gaz (figure 1b). De plus, les performances d'une cellule complète intégrant cette couche dense sont comparables à celle obtenue sur une cellule commerciale, sans aucune optimisation du matériau d'électrode.

Dans les dispositifs électrochimiques basse température (PEMFC), nos travaux ont porté sur l'élaboration de membranes conductrices de proton. Notre travail visait à trouver une solution de remplacement du Nafion, efficace pour faire fonctionner ces dispositifs à plus haute température, vers 120°C, afin de faciliter leur intégration dans le véhicule électrique. Dans ce cadre, nous avons synthétisé des membranes hybrides dans lesquelles la microstructure du Nafion est reproduite: le composé inorganique assure la conduction du proton et la rétention d'eau; le composé organique donne la flexibilité, la tenue mécanique, l'inertie chimique, et l'étanchéité des gaz [2]. Plusieurs stratégies ont été explorées afin de synthétiser des membranes, denses, étanches au gaz, de tenue mécanique suffisante et d'épaisseur contrôlée (10-15 μm). Ces stratégies sont basées sur la méthode «sol-gel» couplée à des procédés de mise en forme différents: la coulée évaporative, la pulvérisation de solution, la pulvérisation de solution électro-assistée [3].

Parmi les résultats obtenus, nous pouvons citer les faits marquants suivants:

- > la croissance *in situ* d'un réseau de silice mésostructurée, fonctionnalisée dans un polymère hydrophobe, le PVDF-HFP. Les courbes I-V montrent que les membranes sont étanches et que le transport du proton est facilité puisque la chute ohmique est comparable à celle obtenue dans le cas du Nafion testé dans les mêmes conditions (figure 2a);
- > la synthèse d'objets préformés anisotropes, fonctionnalisés. Ces fibres de silice incorporées dans un polymère fluoré assurent le transport du proton. Cependant, elles

peuvent être également utilisées comme support pour l'organisation de nanoparticules fonctionnelles par un choix judicieux des fonctions en surface (figure 2b) [4];

- > l'élaboration de membranes hybrides avec des microstructures originales par la pulvérisation de solutions électro-assistée. Les membranes obtenues présentent des propriétés de conduction intéressantes à haute température et sous faible taux d'hydratation (figure 2c) [5].

Ces travaux de recherche menés dans le cadre du Laboratoire de recherche correspondant ont permis d'étendre le procédé sol-gel à différentes techniques de mise en forme, ce qui a conduit à l'élaboration de matériaux originaux, performants.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier la Région Centre, l'ANR-MENHYR et le CEA - Le Ripault pour le financement des thèses et des post-doctorants.

## RÉFÉRENCES

- [1] J. HIERSO, O. SEL, A. RINGUEDE, Ch. LABERTY-ROBERT, L. BIANCHI, D. GROSSO, C. SANCHEZ, "Design, synthesis, structural and textural characterization, and electrical properties of mesoporous thin films made of rare earth oxide binaries", *Chem. Mater.*, **20**, p. 5055-5060 (2009).
- [2] K. VALLÉ, F. PEREIRA, Ph. BELLEVILLE, C. SANCHEZ, "Hierarchically structured transparent hybrid membranes by in situ growth of mesostructured organosilica in host polymer", *Nature Mater.*, **5**(2), p. 107-111 (2006).
- [3] Ch. LABERTY-ROBERT, K. VALLÉ, F. PEREIRA, C. SANCHEZ, "Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells", *Chem. Soc. Rev.*, **40**(2), p. 961-1005 (2011).
- [4] F. RAMBAUD, K. VALLÉ, S. THIBAUD, B. JULIAN-LOPEZ, C. SANCHEZ, "One-pot synthesis of functional helicoidal hybrid organic-inorganic nanofibers with periodically organized mesoporosity", *Adv. Funct. Mater.*, **19**(18), p. 2896-2905 (2009).
- [5] K. VALLÉ, F. PEREIRA, Ph. BELLEVILLE, J. BASS, Ch. LABERTY-ROBERT, C. SANCHEZ, "Nanofibres sol-gel hybrides mésoporeuses élaborées par extrusion électroassistée pour membrane et/ou support catalytique pile à combustible PEMFC", Brevet CEA (2010).

# Simulation de l'écoulement d'un liquide réactif au cours du rotomoulage

Cette étude concerne la simulation du procédé de rotomoulage réactif. Elle a été réalisée dans les domaines de la synthèse d'un système réactif, de l'évolution de la rhéologie et de l'écoulement de ce système au cours de la mise en œuvre. Cette simulation a été confrontée à des résultats expérimentaux obtenus par analyse calorimétrique différentielle (DSC), spectrométrie infrarouge (FTIR) et rhéométrie. La simulation d'écoulement a été effectuée en 2D et en 3D, en utilisant la méthode de SPH.

S. Rivière • S. Khelladi • S. Farzaneh • F. Bakir • A. Tcharkhtchi Arts et Métiers ParisTech (ENSAM), Paris - LRC CEA IPOLYTE (Ingénierie des Polymères Techniques)  
F. Nony • Ph. Mazabraud CEA - Le Ripault

Le rotomoulage est une technique pour la fabrication de pièces creuses de dimensions variées. Malgré les efforts de ces dernières années, elle reste toujours très empirique, ce qui montre la limite d'utilisation de cette technique pour la fabrication des pièces de haute technicité. Celles-ci demandent l'utilisation de nouveaux matériaux et leur fabrication exige une bonne maîtrise du procédé. C'est pourquoi la simulation peut être un outil très efficace et nécessaire pour l'optimisation des paramètres lors de la fabrication de pièces complexes. De plus, pour les polymères thermodurcissables et les élastomères, le procédé de rotomoulage est associé aux réactions chimiques de la synthèse du polymère [1-3]. On peut citer plusieurs avantages à cette technique. Cependant, le procédé est relativement complexe et le nombre de paramètres influents est assez important.

## Évolution de la viscosité

La figure 1a illustre bien cette complexité et l'interaction de différents phénomènes physicochimiques. L'évolution de la rhéologie du système réactif peut être représentée par celle de la viscosité en fonction du temps (figure 1b). On peut ainsi trouver un modèle qui montre la variation de la viscosité en fonction du taux de conversion.

La viscosité est le paramètre clé lors du rotomoulage. On peut distinguer les quatre régimes suivants :

- > quand la viscosité est très faible, le fluide reste en bas du moule formant une flaque. Dans cette condition, une couche très mince de polymère peut être formée sur la paroi du moule ;
- > la viscosité augmente un peu mais elle reste encore faible. Dans cette condition, le moule peut entraîner

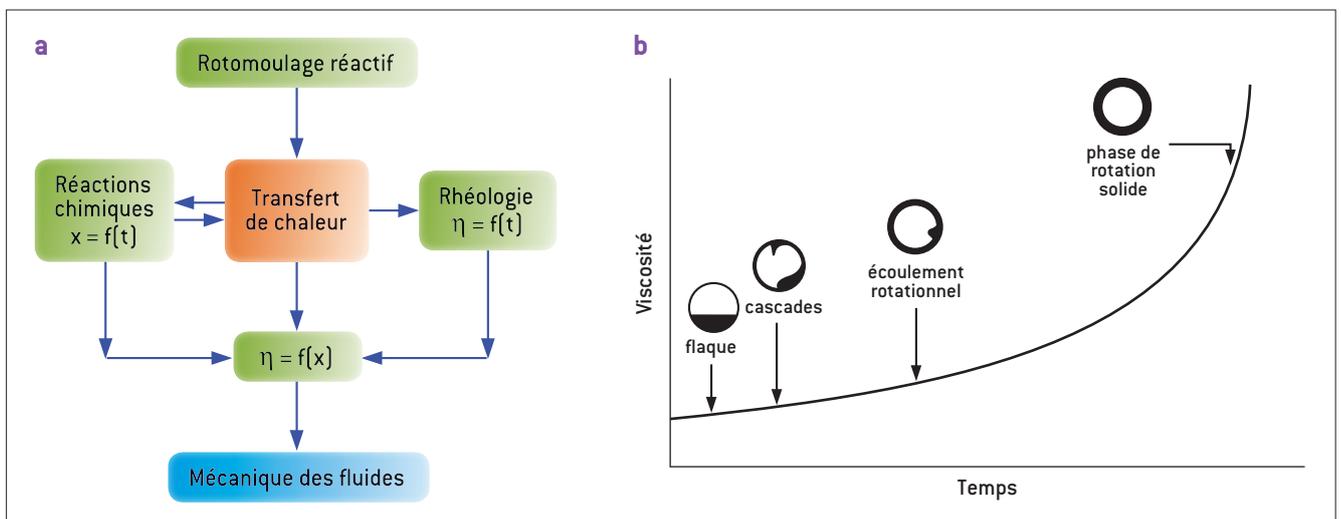
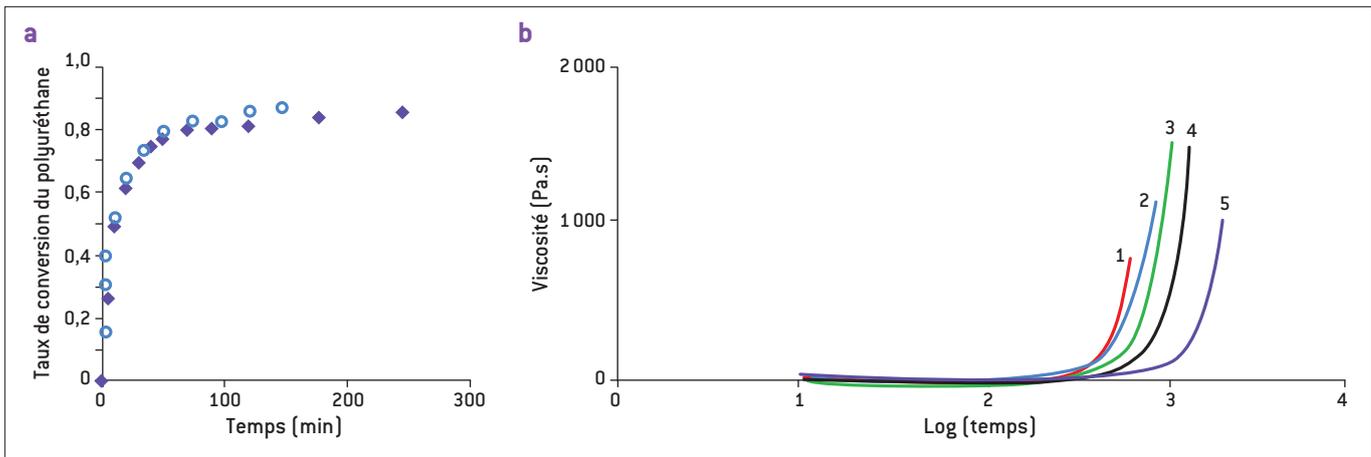


Figure 1. Système réactif. (a) Organigramme représentant l'interaction entre les différents phénomènes au cours du rotomoulage réactif, (b) évolution de la viscosité en fonction du temps.



**Figure 2.** Résultats des analyses. (a) Taux de conversion du polyuréthane [DSC et FTIR], (b) Viscosité en fonction de la température de cuisson [Rhéomètre]: 1) 45°C, 2) 40°C, 3) 35°C, 4) 30°C, 5) 25°C.

une quantité importante du fluide lors de la rotation du moule mais, sous l'effet de la gravité, des cascades peuvent se former ;

- > la viscosité devient plus importante ce qui est favorable à la formation d'une épaisseur plus ou moins homogène ;
- > enfin, la viscosité est assez élevée et le fluide peut se déplacer à la même vitesse que le moule.

### Matériaux, méthodes et résultats d'analyse

Les matériaux utilisés dans cette étude sont le polyépoxy et le polyuréthane. Les méthodes d'analyse principales sont : l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) pour suivre l'évolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  et du taux de conversion en fonction du temps ; la spectrométrie infrarouge qui permet également de modéliser l'évolution du taux de conversion en fonction du temps ; et la rhéométrie pour suivre l'évolution de la viscosité et pour modéliser cette évolution. Les résultats sont présentés sur la **figure 2**.

### Simulation de l'écoulement

Pour la simulation de l'écoulement, nous avons utilisé la méthode SPH (Smoothed Particule Hydrodynamics) [4,5]. Celle-ci consiste en une méthode particulière lagrangienne particulièrement adaptée à la simulation d'écoulements à surface libre de grandes déformations. Le fluide est représenté par un ensemble de  $n$  particules de masse  $m_i$ , de vitesse  $v_i$ , de pression  $P_i$ . On peut attribuer également à chaque particule une température  $T_i$ , une énergie interne  $U_i$ , une entropie  $S_i$ , etc. L'idée principale de cette méthode est de pouvoir interpoler une fonction  $A(r)$  de la façon suivante :

$$A(r) = \int A(r')W(r-r',h)dr$$

où  $W$  est la fonction noyau et  $h$  est la distance d'influence (la longueur de lissage). En calculant le gradient de la fonction noyau, on peut calculer le gradient de la grandeur  $A(r)$ .

Nous avons effectué une simulation en 3D de l'écoulement d'un fluide à l'intérieur d'un moule en rotation selon

deux axes perpendiculaires. 40000 particules sont nécessaires pour représenter le fluide et le moule. La vitesse de rotation des axes est de 10 rpm ; les températures du moule et du fluide sont respectivement de 130°C et 30°C ; enfin, la viscosité du fluide est de 3 Pa.s ce qui correspond à une viscosité faible de début de réaction de polymérisation.

### Conclusion

La simulation de ce procédé concerne les trois domaines suivants : la chimie, la rhéologie et l'écoulement. Lors du rotomoulage réactif, la viscosité est le paramètre clé du procédé. Son évolution est liée à celle de la microstructure du système réactif. La rhéométrie permet de déterminer la variation de la viscosité au cours du rotomoulage. Avec la méthode SPH nous avons développé un code de calcul qui permet de simuler en 2D et en 3D l'écoulement d'un liquide réactif dans un moule relativement complexe.

### REMERCIEMENTS

Nous remercions la société Raigi pour son aide précieuse dans la réalisation et l'avancement de cette étude.

### RÉFÉRENCES

- [1] E. HARKIN-JONES, R. J. CRAWFORD, *Rotational moulding of liquid polymers*, in *Rotational Moulding of Plastics*, edited by R. J. Crawford, 2<sup>nd</sup> edition, p. 243-255 [1996].
- [2] E. MOUNIF, V. BELLENGER, A. TCHARKHTCHI, "Time-Temperature-Transformation (TTT) diagram of the isothermal crosslinking of an epoxy/amine system: Curing kinetics and chemorheology", *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**(5), p. 2908-2916 [2008].
- [3] A. TCHARKHTCHI, J. VERDU, "Structure-processibility relationships during rotational moulding of plastics", *Adv. Eng. Mater.*, **6**, p. 983-992 [2004].
- [4] R. A. GINGOLD, J.J. MONAGHAN, "Smoothed particle hydrodynamics - Theory and application to non-spherical stars", *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.*, **181**, p. 375-389 [1977].
- [5] P. W. CLEARY, "Modelling confined multi-material heat and mass flows using SPH", *Appl. Math. Modelling*, **22**, p. 981-993 [1998].

# Le plasma thermique : un milieu à haute température et à fort potentiel réactif

Les procédés de projection thermique consistant à fondre un matériau pulvérulent et à le projeter à grande vitesse pour recouvrir la surface des pièces, sont bien adaptés pour réaliser des couches allant de 30  $\mu\text{m}$  au mm d'épaisseur. Pour assurer le traitement thermocinétique du matériau, un écoulement plasma en extinction, jet de gaz ionisé à forte enthalpie et grande vitesse, permet de traiter des matériaux à haut point de fusion pour obtenir des revêtements à très haute performance. Le jet de plasma est un milieu fortement dissocié et ionisé qui engendre une forte réactivité chimique à haute température (3 000 à 15 000K). De plus, sa forte interaction avec l'environnement dans lequel il s'écoule génère des espèces non initialement présentes dans les gaz de formation du jet. Cette réactivité joue un rôle important dans la production de dépôts nano- ou submicrométriques structurés.

A. Denoirjean • P. Fauchais • S. Valette • A. Vardelle • M. Vardelle Centre européen de la céramique, Science des procédés céramiques et de traitements de surface, Limoges - LRC CEA/SPCTS M09  
L. Bianchi • E. Meillot • R. Vert • K. Wittman-Ténéze CEA - Le Ripault

Le procédé de projection par torche à plasma d'arc est utilisé pour développer à la surface des pièces des modifications superficielles ou des revêtements capables de conférer des propriétés de résistance compatibles avec les contraintes appliquées.

Dans une torche à plasma d'arc, le plasma est produit par une décharge électrique dans un gaz en écoulement. Il est alors possible d'utiliser la forte énergie contenue dans le jet (enthalpie massique) pour traiter des matériaux, qu'ils soient à l'état liquide, solide ou gazeux [1]. L'interaction entre le plasma et le matériau à traiter est :

- > d'une part, physique, de par les transferts thermique et cinétique conduisant à la fusion/évaporation de l'intrant et à son accélération pour atteindre des vitesses comprises entre 100 et 400  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  selon les paramètres de fonctionnement de la torche ;
- > d'autre part, chimique, par un transfert de masse à la surface de l'intrant mais également à la surface de la pièce à revêtir [2] et du dépôt en cours de construction.

## Diagnostic / modélisation

Selon la nature initiale de l'intrant, liquide, solide ou gazeux et son état de dispersion pour les liquides et les solides (échelle micrométrique ou nanométrique), la réactivité sera très différente et contrôlée par des processus complexes

d'interaction entre le plasma et la surface de l'intrant. En effet, les jets de plasma en écoulement présentent de très forts gradients de température ( $2500 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ ) et de vitesse ( $2500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) radiaux et axiaux, avec des niveaux de température atteints relativement importants (12 000 - 15 000 K), ce qui génère des espèces particulièrement réactives, en particulier dans les zones supérieures à 8000 K.

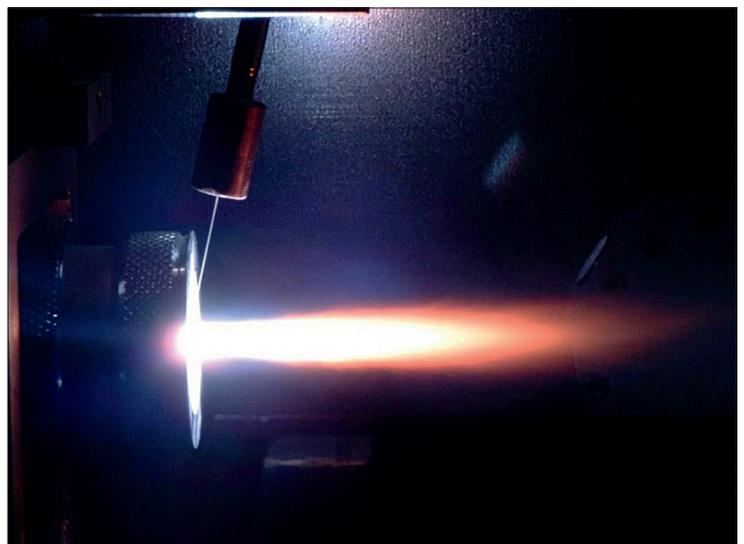
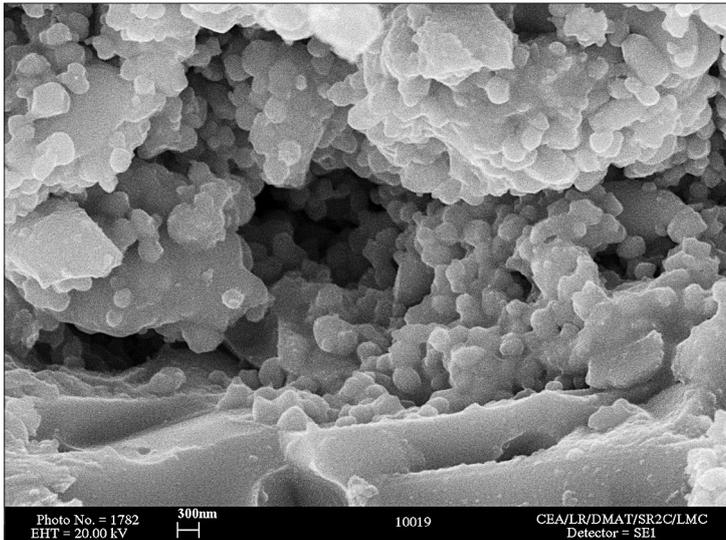


Figure 1. Procédé de projection de suspension : injection mécanique du jet de liquide chargé en nanoparticules dans le jet de plasma en écoulement.



**Figure 2.**  
 Dépôt nanostructuré  
 $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_x\text{C}$   
 pour support de catalyseur (Rh)  
 en vue du reformage  
 du méthane.

Dès lors, pour appréhender les processus élémentaires, il est nécessaire de développer des diagnostics ou des modélisations complexes. La métrologie doit être résolue en temps et en espace et est basée sur des techniques de pyrométrie, ombroscopie, spectroscopie, imagerie... Quant à la modélisation, il faut coupler le modèle physique de mécanique des fluides avec une approche thermodynamique et cinétique. Ainsi, par exemple, il est possible de simuler les mouvements de vortex au sein de la particule en fusion, sources de transport des produits de réaction de la surface au cœur de la particule dans le cas de la projection à l'air libre de poudre métallique [3].

### Dépôt nanostructuré

Une des méthodes pour produire des dépôts nanostructurés par projection plasma, est d'injecter dans le jet de plasma (figure 1) un intrant liquide constitué :

- > de particules nanométriques en solution dans un liquide tel que l'alcool ou l'eau, le liquide permettant la pénétration et la fusion des particules nanométriques dans le plasma ;
- > de solutions de précurseurs dont les gouttelettes micrométriques pyrolysées dans le jet, puis fondues pour former des dépôts nanométriques, dont les compositions peuvent être chimiquement très complexes.

C'est dans le cas où les précurseurs sont introduits en solution contenant des sels dissous dans le jet plasma, que les processus de nature chimique

(évaporation/saturation de la solution, germination/croissance du matériau) transforment le jet de plasma en un réacteur chimique contrôlant la synthèse en vol du matériau avec des temps d'interaction et de séjour de l'ordre de la milliseconde. Il est ainsi possible d'obtenir des dépôts composites zircone ytriée/nickel en partant de sel de nitrate dissous. Toutefois il faut noter qu'une part non négligeable du nickel au sein du dépôt est sous forme oxydée et non métallique [4].

Par ailleurs, par combinaison d'une double injection, poudre agglomérée pour former le support et solution de chlorure pour introduire le catalyseur (Rh), il est possible de réaliser, par exemple, un dépôt composite nanostructuré pour le réformage du méthane (figure 2) [5].

### RÉFÉRENCES

- [1] P. FAUCHAIS, "Understanding plasma spraying", *J Phys. D: Appl. Phys.*, **37**, R86-R108 [2004].
- [2] J. PECH, B. HANNOYER, A. DENOIRJEAN, P. FAUCHAIS, *Influence of substrate preheating monitoring on alumina splat formation in dc plasma process*, in Thermal Spray: Surface engineering via Applied Research, (ed.) C.C. Berndt, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, p. 759-765 [2000].
- [3] A. A. SYED, A. DENOIRJEAN, P. FAUCHAIS, J.C. LABBE, "On the oxidation of stainless steel particles in the plasma jet", *Surface & Coatings Technology*, **200**, p. 4368-4382 [2006].
- [4] P. MICHAUX, G. MONTAVON, A. GRIMAUD, A. DENOIRJEAN, P. FAUCHAIS, "Elaboration of porous NiO/8YSZ layers by several SPS and SPPS routes", *J. Thermal Spray Technology*, **19**, p. 317-327 [2010].
- [5] D. GUÉNADOU, L. BIANCHI, E. PUZENAT, "Methane reforming deposit by suspension plasma spraying", Proc. 11th International Ceramic Congress and 4th Forum on New Materials (CIMTEC 2006), Acireale (Sicily), June 4-9 2006, Advances in Science and Technology, P. Vincenzini et al. Eds, Trans Tech Publications, Switzerland, Vol. 45 [2006].

# Réduction électrochimique d'oxydes de cérium en milieu de sels fondus

La pyroméallurgie permet de produire de nombreux métaux (fer, zinc, aluminium, silicium, titane...) à partir de leurs minerais, éventuellement après une étape de grillage permettant de les convertir en oxydes. Ces procédés à haute température (supérieure à 300°C) sont incontournables pour l'obtention de métaux réactifs (*i.e.* avides d'oxygène) tels que les actinides, les lanthanides ou l'aluminium, puisqu'ils permettent d'atteindre les conditions thermodynamiques favorables à la réaction de réduction (conversion de l'oxyde en métal). De plus, les hautes températures employées dans ce type de procédés induisent des cinétiques de réaction élevées. Le procédé pyrochimique décrit dans cet article a pour objectif la production d'actinides métalliques à partir de leurs oxydes. Cette étape est employée au CEA-Valduc dans le cadre du traitement et du recyclage des matériaux nucléaires.

B. Claux • J. Serp CEA-Valduc

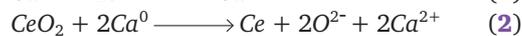
J. Fouletier Laboratoire d'électrochimie et de physicochimie des matériaux et des interfaces (LEMPI), École nationale supérieure d'électrochimie et d'électroméallurgie de Grenoble (ENSEEG), Université de Grenoble, St-Martin-d'Hères

Le procédé étudié est une électrolyse dans un sel de chlorure de calcium fondu entre 800 et 900°C. À cette température, le chlorure de calcium est un liquide ionique ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ ). Ce solvant est un bon conducteur électrique particulièrement adapté à un processus électrolytique. Les manipulations sont pour l'instant réalisées sur un simulant d'actinide, le cérium, appartenant à la famille des lanthanides considérés comme des analogues chimiques des actinides.

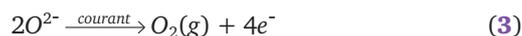
Afin de convertir l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) en métal ( $\text{Ce}^0$ ), il est placé au contact de la cathode en tantale (pôle -) servant à amener le courant (figure 1). Le courant d'électrolyse permet la transformation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  du solvant en calcium métallique,  $\text{Ca}^0$  (1). Celui-ci peut alors réduire l'oxyde de cérium en métal (réaction de calciothermie : (2)). Cette réaction chimique libère dans la solution des ions  $\text{O}^{2-}$ ; ce type de mécanisme est qualifié d'indirect [1] car les électrons ne sont pas directement transférés de l'électrode à l'espèce à réduire ( $\text{CeO}_2$ ). Le procédé s'apparente à une calciothermie assistée

par électrochimie. Les ions oxyde libérés par la réaction de réduction diffusent dans le sel et sont transformés à l'anode en dioxygène gazeux (3). L'anode (pôle +) est en métal noble (platine, or), résistant à l'action fortement corrosive de l'oxygène à haute température. Les réactions suivantes présentent le principe de l'électrolyse :

Réaction de réduction :



Réaction d'oxydation :



Les expériences sont réalisées dans un creuset en céramique stable à haute température et compatible d'un point de vue chimique avec des métaux comme le calcium et le cérium qui possèdent un fort pouvoir réducteur. Un montage expérimental (figure 1) a été développé afin d'étudier la réduction d'échantillons de 10 g d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) en cérium métal (Ce). Les essais sont réalisés à cette échelle en six heures d'électrolyse.

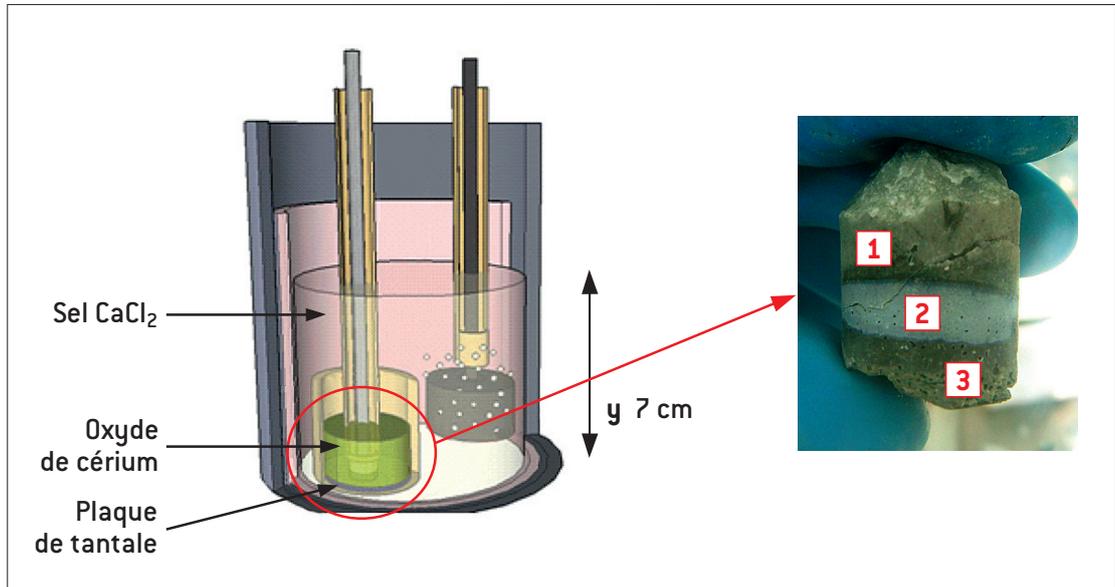


Figure 1. Schéma du montage de réduction en voie pyrochimique.  
1 : sel  $\text{CaCl}_2$ ; 2 : oxyde de cérium; 3 : cérium métall.

Divers paramètres (matériaux d'anode, quantité de courant échangée, température, etc.) ont été étudiés. Le procédé permet actuellement de convertir 90 % des 10 g d'oxyde de cérium engagés dans chaque opération. Le meilleur taux de conversion en cérium métallique jusque-là obtenu atteint 80 % [2]. Ces résultats sont encourageants dans la mesure où l'oxyde de cérium est, d'un point de vue thermodynamique, plus difficile à réduire que les oxydes d'actinides.

Certains points doivent être encore étudiés avant de pouvoir transférer le procédé sur de la matière nucléaire :

- > la gestion de calcium réactif et soluble dans le sel. Il peut entraîner des courts circuits qui diminuent l'efficacité du courant d'électrolyse. La présence de calcium métallique dissous dans le sel peut aussi provoquer des réactions chimiques secondaires comme la réduction de la céramique qui constitue le creuset pouvant entraîner une pollution du métal visé ;
- > le dimensionnement des électrodes : pour l'anode, il s'agit d'éviter sa corrosion qui peut survenir par dissolution anodique du métal noble ou par attaque chimique du dichlore issu de l'oxydation électrochimique des ions chlorure du solvant. La géométrie et la surface de

la cathode doivent également être optimisées afin de favoriser l'efficacité de la réaction de réduction de l'oxyde en métal.

La mise en œuvre d'un tel procédé constituerait un véritable saut technologique par rapport aux procédés habituels d'élaboration des actinides apportant des gains significatifs en termes d'exposition externe et de génération de déchets. L'optimisation des conditions opératoires ainsi que l'industrialisation du procédé sont actuellement en phase d'étude tant sur le point de vue scientifique que technique pour sa nucléarisation.

#### RÉFÉRENCES

- [1] B. CLAUX, J. SERP, J. FOULETIER, "Electrochemical reduction of cerium oxide into metal", *Electrochim. Acta*, **56**, p. 2771-2780 (2011).
- [2] B. CLAUX, *Étude de la réduction électrochimique d'oxydes d'actinides en milieu de sels fondus*, Thèse de l'université de Grenoble (2011).

# L'analyse du tritium organiquement lié

Dans les échantillons du règne végétal ou animal, le tritium est associé à la fraction eau libre et inclus dans les composés organiques sous forme de Tritium organiquement lié (TOL). Dans ce cas, deux formes existent : la fraction dite échangeable (TOL-E) et la fraction dite non échangeable (TOL-NE). L'analyse du tritium sous ses différentes formes, est une étape importante pour l'évaluation des risques environnementaux et sanitaires associés. Néanmoins, la norme ISO existante [1] concerne la mesure du tritium dans l'eau avec comme technique analytique de référence la scintillation liquide dont les principaux points forts sont la fiabilité, la robustesse et la simplicité de mise en œuvre. L'analyse du TOL dans des échantillons environnementaux est abordée uniquement dans une méthode CETAMA. Cette analyse est fiable pour des valeurs de l'ordre de 50 Bq.kg<sup>-1</sup> d'échantillon frais mais des problèmes de conservation, de contamination des échantillons et de reproductibilité demeurent. De plus, les temps de traitement et de mesure pour des échantillons environnementaux sont longs et la séparation entre TOL-E et TOL-NE n'est toujours pas validée à ce jour.

N. Baglan • G. Alanic CEA - DAM Île-de-France

Le tritium est un émetteur  $\beta$  ayant une énergie moyenne de  $5,68 \pm 0,01$  keV, une période de  $12,312 \pm 0,025$  ans [2] et une activité spécifique de  $3,58 \cdot 10^{14}$  Bq.g<sup>-1</sup>. Sa présence dans l'environnement a deux origines : soit naturelle, suite à l'interaction des neutrons cosmiques sur l'azote ou l'oxygène, soit anthropique, avec plusieurs sources possibles comme les retombées liées aux anciens essais nucléaires atmosphériques, les installations de retraitement de combustibles irradiés, les réacteurs nucléaires et quelques sources industrielles [3,4].

Il peut exister sous des formes physiques très différentes, hydrogène gaz (HT), eau ou vapeur d'eau (HTO) ou méthane (CH<sub>3</sub>T). Dans les échantillons environnementaux, on le trouve souvent associé à la fraction eau libre, mais également sous forme de tritium organiquement lié (TOL), sous la forme de TOL-E où il est lié à des atomes d'oxygène, de soufre et d'azote ou de TOL-NE où il est lié aux atomes de carbone [3].

L'eau est intégrée à la matière organique des plantes lors de la photosynthèse, suivie de nombreuses réac-

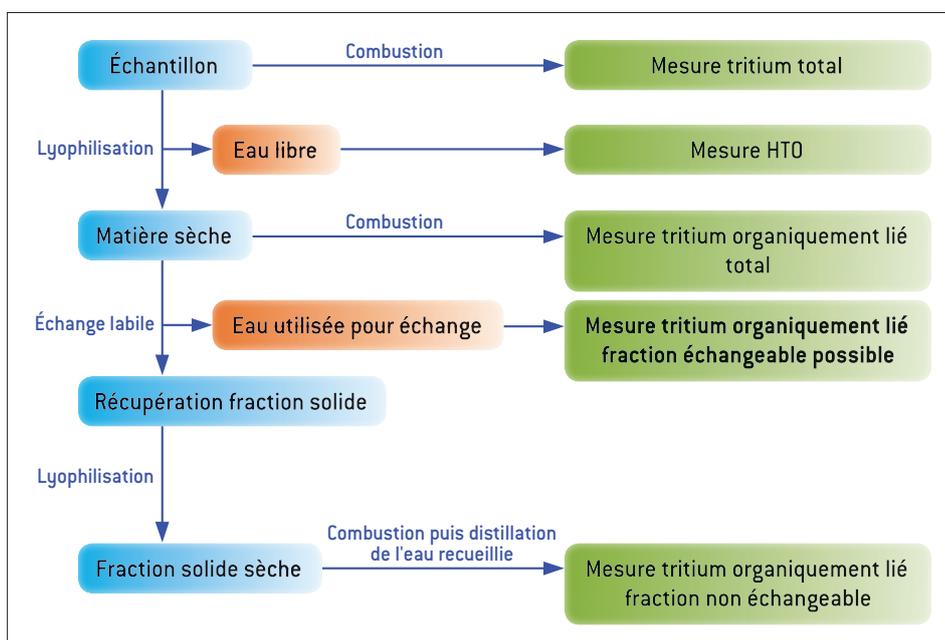


Figure 1. Analyse des diverses formes de tritium.

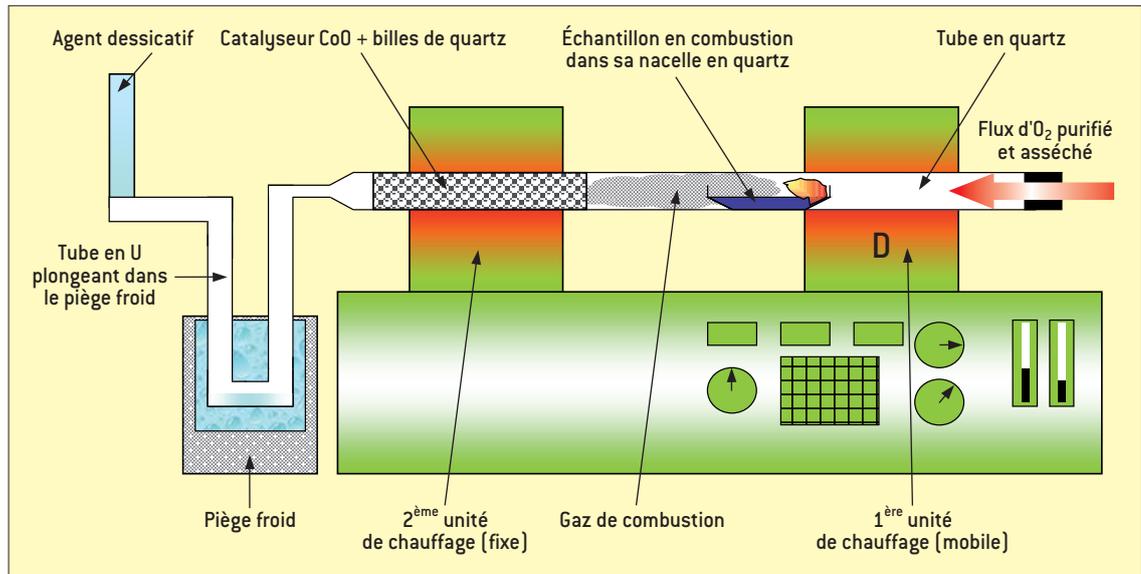


Figure 2. Schéma de principe de la combustion des échantillons.

tions biochimiques qui conduisent à un peu plus d'un million de composés organiques. Chaque molécule a un devenir particulier, très différent de l'eau de constitution des cellules. La Commission internationale de protection radiologique (CIPR) considère par simplification que le tritium organique est pour moitié retransformé rapidement en eau ( $T_{1/2} = 10$  j) et pour moitié, a une durée de vie égale à la durée de vie moyenne observée pour le carbone ( $T_{1/2} = 40$  j). De ce fait l'exposition par unité de tritium incorporée est plus forte pour le tritium organiquement lié que pour le tritium de l'eau (facteur 2 à 3 selon l'âge).

Au niveau analytique, il convient d'analyser les diverses formes chimiques de tritium présentes dans des échantillons environnementaux (figure 1). Les échantillons prélevés sont ramenés frais au laboratoire ou séchés sur place. Dans le premier cas, l'analyse de toutes les formes de tritium est possible, dans le second, seuls le TOL et ses formes dérivées le sont. L'analyse du tritium présent dans l'eau constitutive de l'échantillon est réalisée après récupération de l'eau éliminée lors du séchage. L'analyse du tritium total et du Tritium organiquement lié (TOL) est réalisée après récupération de l'eau de combustion de l'échantillon frais ou de l'échantillon sec respectivement. L'analyse des formes échangeables et non échangeables du TOL reste marginale car elle nécessite une étape supplémentaire d'échange labile. Le TOL-E peut être mesuré après récupération de l'eau d'échange. Le TOL-NE est mesurée à partir de l'eau recueillie lors de la combustion du solide sec. Le four est composé d'un tube en quartz inséré dans deux unités chauffantes (figure 2). L'échantillon est placé dans le tube au niveau de la première unité. Le tube contient, au niveau de la deuxième unité, un catalyseur. La première unité est mobile de façon à ce que la combustion se déroule à une allure optimale. La deuxième unité permet l'oxydation catalytique des gaz de combustion pour former les eaux de combustion recueillies dans un piège

froid. L'eau récupérée est traitée avant l'ajout du liquide scintillant. Le mélange, une fois homogénéisé, est introduit dans le détecteur pour comptage et détermination de l'activité tritium. La technique de référence utilisée en routine pour l'analyse du tritium, est la scintillation liquide permettant de mesurer des concentrations de l'ordre de quelques  $Bq.L^{-1}$ .

L'analyse du tritium dans les échantillons de l'environnement nécessite préalablement à la mesure de réaliser un nombre d'étapes plus ou moins grand en fonction de l'information recherchée. Cela se traduit par des durées de préparation, avant mesure, croissantes : de l'ordre de la journée pour le tritium total ou la fraction HTO mais augmentant jusqu'à trois jours pour le TOL et 6 jours pour le TOL-NE.

De plus, pour les applications environnementales, le signal obtenu lors de la mesure de l'activité des échantillons est souvent indiscernable de celui du bruit de fond. Les temps de comptage utilisés sont de l'ordre d'un jour et demi pour atteindre une limite de détection voisine du  $Bq.kg^{-1}$ . En dépit des limitations temporelles et analytiques, la détermination du TOL est fiable pour des activités de  $50 Bq.kg^{-1}$ . Le point dur demeure l'analyse du TOL-NE pour laquelle la non-significativité de l'impact de l'échange labile *a minima* du point de vue analytique doit être démontrée.

#### RÉFÉRENCES

- [1] NF-ISO 9698, *Qualité de l'eau - Détermination de l'activité volumique du tritium* [2011].
- [2] LNE-LNHB/CEA, *Table de radionucléides* [2006].
- [3] Y. BELOT, M. ROY, H. MÉTIVIER, *Le tritium : de l'environnement à l'homme*, EDP sciences [1996].
- [4] Ph. GUÉTAT, C. DOUCHE, J.-C. HUBINOIS, "Le tritium et l'environnement : sources, mesures et transferts", *Radioprotection*, **43**, p. 547-569 [2008].



# Dynamique des gaz dans la géosphère

Les transferts de gaz dans la géosphère occupent une place de tout premier plan, tant scientifique que sociétale, touchant à l'environnement et à la sécurité. Sont concernés les émissions de gaz anthropiques et naturelles et leurs rôles sur le climat, l'enregistrement des paléoclimats, les phénomènes précurseurs de risques naturels, l'impact des sols contaminés par des substances volatiles, la séquestration du CO<sub>2</sub> ou la détection des essais nucléaires cachés. Un projet de recherche associant expérimentation et modélisation a pour objectif de suivre la libération à l'atmosphère de traceurs gazeux (gaz rares, SF<sub>6</sub> et CO<sub>2</sub>) à partir d'une chambre isolée dans le tunnel du Laboratoire naturel de Roselend (Savoie) à travers une section verticale de 55 m de roche. Cette recherche vise à compléter les connaissances sur les mécanismes de transfert et le comportement tant physique que chimique des gaz dans les milieux poreux fracturés, pour disposer à terme d'outils opérationnels les prenant en compte.

E. Pili • S. Guillon • P. Richon CEA - DAM Île-de-France

S. Guillon • P. Agrinier • M. Moreira Institut de physique du globe, Sorbonne Paris Cité, UMR 7154 CNRS, Paris

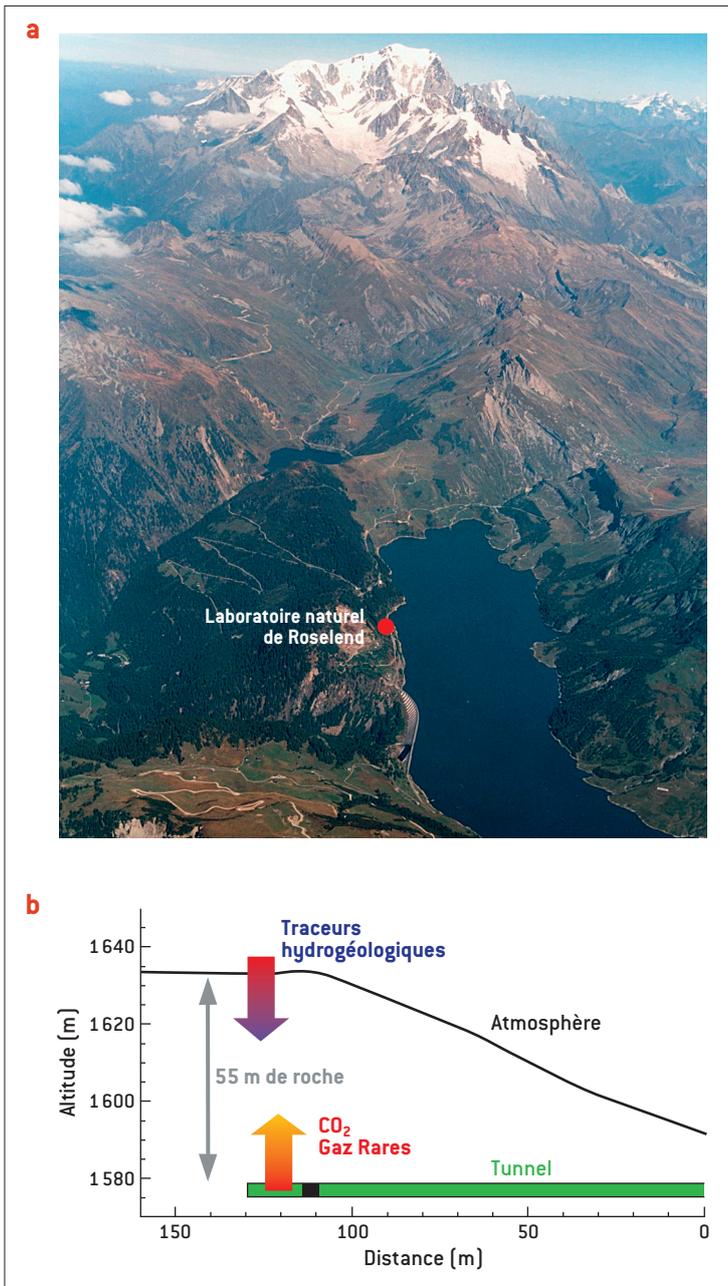
J.-C. Sabroux Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN), Gif-sur-Yvette

P.-M. Adler Université Pierre et Marie Curie (UPMC), Sisyphe, Paris

Les fonctions de transfert dans les milieux poreux fracturés sont complexes et résultent de sollicitations variées, d'ordres météorologique, hydrogéologique, mécanique et biogéochimique [1,2], dont l'origine peut être naturelle ou anthropique. Nos recherches visent à mieux comprendre et quantifier ces transferts par des expériences en laboratoire naturel couplées à la simulation numérique. Un laboratoire naturel est un site naturel abondamment instrumenté pour le suivi de la réponse du système à des paramètres d'entrée mesurés ou contrôlés. Le Laboratoire naturel de Roselend, localisé en Savoie dans le Massif du Beaufortain, est constitué d'un tunnel creusé dans des roches cristallines ainsi que des terrains alentours. Comme récapitulé sur la **figure 1**, nous avons étudié les transferts descendants [3], ce qui permet d'adresser les problématiques relatives à la migration des contaminants, à la qualité des ressources en eau, ou encore à l'enregistrement des paléoclimats. Nous étudions maintenant les transferts ascendants qui permettent d'adresser les problématiques relatives aux émissions naturelles de gaz à effet de serre, à la sécurisation de la séquestration du CO<sub>2</sub>, et à l'amélioration de la détection des essais nucléaires.

La compréhension des mécanismes de transfert repose sur l'interprétation de phénomènes naturels observés (traçage naturel) ou sur l'interprétation d'expériences au cours desquelles un traceur,

gazeux ou en solution, est injecté dans le système et son parcours suivi dans le temps et l'espace (traçage artificiel). Cela nécessite le développement de systèmes d'observation ou de prélèvement, notamment des gaz et des eaux de percolation, ainsi que le développement de systèmes d'injection de traceurs. Afin d'étudier les propriétés de transfert des roches à l'échelle métrique, un ensemble de forages horizontaux de 2 m de long et distants de 1 m a été réalisé dans la paroi du tunnel de Roselend. Un fluide (gaz ou solution) comportant un traceur peut ainsi être injecté dans l'un des forages et sa sortie mesurée dans les autres. Pour étudier les transferts à l'échelle de 55 m, entre le tunnel et l'atmosphère, il faut pouvoir modifier la composition de l'air du tunnel et en détecter la sortie en surface. Une paroi étanche a ainsi été construite au fond du tunnel de Roselend afin de créer une chambre de 60 m<sup>3</sup> isolée des influences extérieures, hormis le transfert des gaz par le milieu poreux fracturé. Cette paroi doit s'enraciner au-delà de la zone d'intense fracturation qui existe à la périphérie du tunnel du fait de son creusement à l'explosif. La mise en légère surpression (+ 300 mbar par rapport à la pression atmosphérique) des forages ou de la chambre isolée et le suivi de la décroissance suffit à calculer une perméabilité à l'air des roches entourant ces systèmes. Les perméabilités calculées à partir des forages et de la chambre sont similaires, validant ainsi la parfaite isolation de cette dernière.



**Figure 1.** (a) Photographie aérienne montrant la localisation du Laboratoire naturel de Roselend (point rouge), avec le Mont Blanc en arrière plan. (b) Coupe montrant la position du tunnel et les deux types de traçages réalisés, pour caractériser les transferts descendants et ascendants.

sur le terrain, avec des instruments portables d'une précision similaire. Toutefois des développements restent encore à apporter avant de généraliser l'usage de ces instruments. Il s'agit notamment de la définition des gaz de référence, leur raccordement à des échelles internationales, la définition des corrections à apporter, ainsi que la justesse et la précision ainsi obtenues.

L'exploitation des données fournies par les expériences nécessite des développements numériques. Au premier chef, il s'agit des codes de simulation des écoulements multiphasiques en milieux poreux fracturés non saturés. Afin de calculer les propriétés de transfert des milieux d'intérêt, les techniques de changement d'échelle à partir de mesures locales (upscaling) sont importantes, de même que les techniques de reconstruction des milieux poreux fracturés par analyse stéréologique [4]. Enfin, l'exploitation des séries temporelles à haute résolution nécessite des développements en traitement du signal. Les effets des marées barométriques, thermiques et gravitaires peuvent ainsi être mis en évidence et révèlent les contrôles qui opèrent sur la dynamique des gaz [5].

Une fois les expériences de traçages engagées, il faut pouvoir suivre le devenir des traceurs avec une bonne résolution temporelle. Les seules concentrations des traceurs ne sont parfois pas suffisantes pour discriminer le traceur employé des substances naturellement présentes sur le site. On a pour cela recours à des analyses isotopiques. C'est notamment le cas du CO<sub>2</sub>, caractérisé par le rapport isotopique <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C. Pour effectuer ces analyses, la spectroscopie d'absorption laser a le potentiel pour remplacer la spectrométrie de masse de type Isotope-Ratio Mass Spectrometry. Par opposition à cette méthode de référence au laboratoire, très lourde à mettre en œuvre et dont la capacité de mesure est de l'ordre de 10 échantillons par jour, la spectroscopie d'absorption laser offre une cadence de 1 mesure par minute en continu, directement

## RÉFÉRENCES

- [1] M. TRIQUE, P. RICHON, F. PERRIER, J.-P. AVOUAC, J.-C. SABROUX, "Radon emanation and electric potential variations associated with transient deformation near reservoir lakes", *Nature*, **399**[6732], p. 137-141 [1999].
- [2] E. PILI, F. PERRIER, P. RICHON, "Dual porosity mechanism for transient groundwater and gas anomalies induced by external forcing", *Earth and Planetary Science Letters*, **227**[3-4], p. 473-480 [2004].
- [3] E. PILI *et al.*, "Reactive transport and residence times in unsaturated fractured rocks from field-scale experiments", in: *Developments in Earth and Environmental Sciences*, M. Barnett, O. & D.B. Kent (Ed.), Elsevier, pp. 441-468 [2008].
- [4] D. PATRIARCHE, E. PILI, P.-M. ADLER, J.-F. THOVERT, "Stereological analysis of fractures in the Roselend tunnel and permeability determination", *Water Resources Research*, **43**, W09421 [2007].
- [5] P. RICHON, F. PERRIER., E. PILI, J.-C. SABROUX, "Detectability and significance of 12 hr barometric tide in radon-222 signal, dripwater flow rate, air temperature and carbon dioxide concentration in an underground tunnel", *Geophys. J. Int.*, **176**[3], p. 683-694 [2009].

# L'analyse par spectrométrie de masse haute résolution

Les progrès de l'instrumentation analytique modifient les principes de la détection et de l'identification moléculaire. La spectrométrie de masse haute résolution, couplée à diverses sources d'ionisation douce, offre désormais la possibilité à de nombreux laboratoires d'effectuer cette identification par une mesure exacte et précise des masses moléculaires, et de déterminer ainsi la formule brute de chacun des constituants d'un mélange. Le recours à une identification par spectrométrie de fragmentation, en haute résolution, persiste néanmoins pour discriminer certains composés isomères. Ces nouvelles méthodes peuvent être appliquées aussi bien pour la recherche directe de composés spécifiques présents dans des mélanges complexes (environnementaux ou de procédés industriels) que pour l'étude des différentes formes moléculaires ou complexes d'un même élément (spéciation moléculaire ou de complexes ioniques en solution).

X. Machuron-Mandard CEA - DAM Île-de-France

L'évolution réglementaire environnementale et les besoins spécifiques du CEA dans le cadre de ses programmes de recherche conduisent à des besoins croissants en méthodes de détection et d'identification chimique, qu'il s'agisse de composés inorganiques ou organiques. Une des missions des chimistes travaillant dans les laboratoires d'analyse du CEA consiste donc à identifier et quantifier une diversité croissante de substances présentes dans des matrices diverses souvent complexes. La chimie analytique intervient ainsi pour la recherche de polluants multiples (ex. solvants ou réactifs chimiques) présents à l'état de traces dans des milieux environnementaux (sols, eaux ou air), la caractérisation de nouveaux matériaux ou l'étude de molécules spécifiques (ex. extractants hydrométallurgiques, substances énergétiques...), ainsi que pour le suivi et le pilotage d'installations industrielles.

Les progrès de la science analytique, subordonnés de nos jours à ceux de l'instrumentation scientifique, offrent des réponses à ces besoins et ouvrent de nouvelles perspectives méthodologiques qui facilitent le travail des experts. Chacune des étapes du processus analytique est ainsi améliorée : du prélèvement de terrain (étape première de l'analyse) aux expertises en laboratoire.

L'identification de substances chimiques moléculaires (composés organiques ou organométalliques) ou d'ions complexes (structures d'espèces complexantes et d'ions métalliques), présents dans des milieux riches en produits divers, repose encore majoritairement sur des principes de séparation chimique et de spectrométries spécifiques. Parmi ces techniques, il convient de citer naturellement les méthodes chromatographiques ou d'électrophorèse, ainsi que les spectrométries d'identification par absorption électromagnétique (infrarouge et UV-visible) ou par résonance magnétique (RMN, RPE).

Cette identification peut toutefois être réalisée plus directement par une mesure de la masse moléculaire exacte des espèces présentes, sans séparation des constituants d'un mélange.

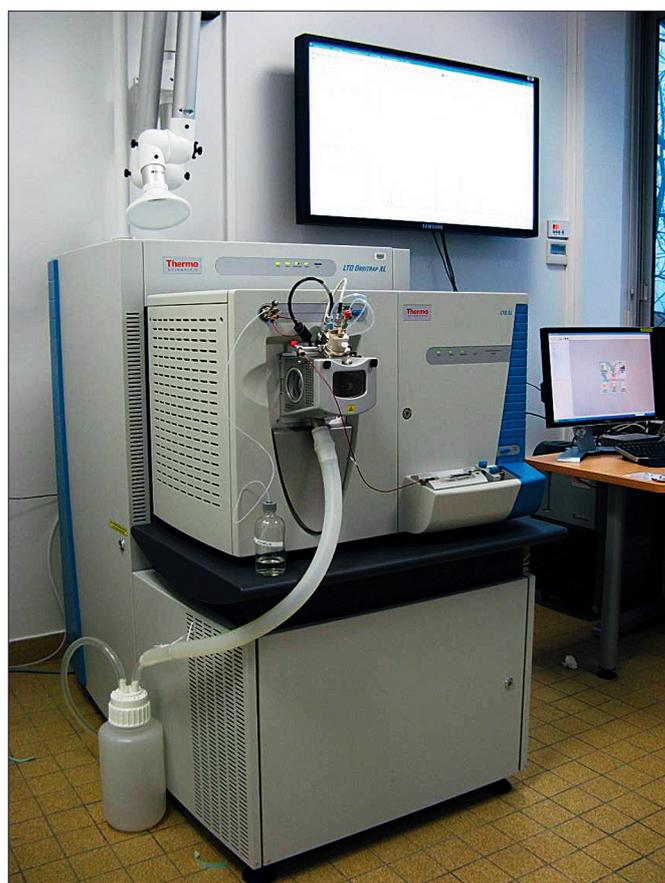


Figure 1. Spectromètre de masse haute résolution [Orbitrap™].

Atomes ou ions moléculaires	Masse exacte (u)
Hydrogène ( $^1\text{H}$ )	1,007825032
Deutérium ( $^2\text{H}$ )	2,014101778
Carbone ( $^{12}\text{C}$ )	12,000000000
Azote ( $^{14}\text{N}$ )	14,003074007
Oxygène ( $^{16}\text{O}$ )	15,994914622
Monoxyde de carbone ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ )	27,9949
Azote (molécule) ( $^{14}\text{N}_2^+$ )	28,0062
Éthylène ( $^{12}\text{C}_2^{1}\text{H}_4^+$ )	28,0312

**Tableau 1.** Masses exactes de différents atomes et ions moléculaires.

Les spectromètres de masse de haute résolution, couplés à des sources d'ionisation douce, constituent le socle instrumental de ce type d'expertises. Ils ont bénéficié depuis quelques années de simplifications technologiques permettant à un nombre croissant de chimistes d'en maîtriser le fonctionnement et l'utilisation quotidienne. C'est le cas, entre autres, du spectromètre de type « Orbitrap » inventé en 1999 par le russe Alexandre Makarov [1] (figure 1), qui offre des résolutions moyennes supérieures à 100 000 sur une gamme de masse étendue (i.e. de 50 à 4000 u).

Dans son principe, l'utilisation de la masse moléculaire exacte pour identifier des composés chimiques repose sur la mesure très précise de la masse des ions issus des molécules présentes dans l'échantillon. Une ionisation douce, qui respecte l'intégrité moléculaire, constitue la première étape de l'analyse et permet d'introduire dans l'analyseur des ions dont la masse ne dépend que de la formule brute du composé, c'est-à-dire de la nature et de la proportion de ses atomes. La connaissance précise que l'on a de la masse des atomes constituant l'univers permet ainsi, par calcul, de déterminer la formule brute la plus pertinente qui rend compte de la masse moléculaire expérimentale (mesurée typiquement avec 3 ou 4 décimales). Cela conduit à l'identification de la nature et de la proportion de chacun des éléments qui composent une molécule, et à une différenciation des espèces présentes même lorsque leurs masses sont très proches (ex. le diazote, le monoxyde de carbone et l'éthylène, de masse approchée égale à 28 u peuvent être discriminées par leurs masses exactes : tableau 1). Dans bon nombre de cas, cette opération suffit pour identifier de manière univoque les constituants d'un mélange. Toutefois, certaines molécules existent sous plusieurs formes « isomères » ; elles ont donc la même formule brute et se caractérisent dans leurs structures par des différences de position observées pour certains groupements fonctionnels (ex. ortho et para-nitrotoluène), ou par des différences fonctionnelles (ex. acide acétylsalicylique -

aspirine - et phtalate de méthyle - plastifiant). La formule brute déterminée dans ces cas ne fait que contribuer à l'identification des composés ; elle doit être complétée par une spectrométrie de fragmentation. Les ions moléculaires obtenus à partir de l'échantillon sont dans ce cas accélérés et se désintègrent partiellement sous l'effet d'un excès d'énergie. L'analyse des fragments moléculaires ainsi produits permet d'identifier de manière univoque les composés initiaux présents dans l'échantillon.

Un des avantages majeurs de l'analyse par spectrométrie de masse haute résolution couplée à des modes d'ionisation douce est de pouvoir effectuer une expertise globale sur des échantillons de natures variées. Les sources d'ionisation utilisables sont multiples (électrospray liquide, jet d'atomes gazeux métastables, photoionisation...) et produisent intrinsèquement peu de fragments, ce qui simplifie les spectres expérimentaux [2]. Des mélanges complexes, comportant plusieurs centaines de substances, peuvent alors être analysés plus facilement sans séparation chimique préalable.

Une autre caractéristique de ces sources d'ionisation consiste en une possible analyse directe de solides, là encore sans préparation spécifique. Des matériaux divers (métaux, verres, polymères, textiles naturels ou synthétiques, tissus végétaux ou animaux...) servant de support de prélèvement peuvent alors révéler leurs secrets de manière simplifiée et rapide.

Outil d'identification moléculaire par excellence, la spectrométrie de masse haute résolution constitue de ce fait un champ de développement instrumental et méthodologique exceptionnel. Ses applications dans des domaines aussi variés que les études environnementales [3,4], la recherche biologique et pharmaceutique, ou l'expertise criminalistique [5] en démontrent les hautes performances et le fort potentiel applicatif.

## RÉFÉRENCES

- [1] A. MAKAROV, "Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A high-Performance Technique of Mass Analysis", *Anal. Chem.*, **72**, p. 1156-1162 (2000).
- [2] A. VENDER *et al.*, "Ambient Desorption Ionization Mass Spectrometry", *Trends in Analytical Chemistry*, **27**(4), p. 284-290 (2008).
- [3] J. HOLLENDER *et al.*, "The Challenge of the Identification of Transformation Products in the Aquatic Environment using High Resolution Mass Spectrometry", *Environmental Pollution*, **16**, part II, p. 195-211 (2010).
- [4] J. SZPUNAR *et al.*, "Speciation in the Environmental Field - Trends Analytical Chemistry", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **363**, p. 550-557 (1999).
- [5] F. M. GREEN, "Ambient Mass Spectrometry: Advances and Applications in Forensics", *Surface and Interface Analysis*, **42**, p. 347-357 (2010).

# Modéliser le transport réactif d'espèces chimiques

La modélisation numérique est un outil très utilisé depuis quelques années pour la surveillance environnementale et notamment pour étudier la migration d'espèces chimiques dans le milieu naturel, par exemple dans les eaux souterraines. Le fond géochimique de l'aquifère étudié est caractérisé par la dissolution congruente des minéraux carbonatés dans la zone insaturée en eau et par l'enrichissement en éléments traces métalliques associé à la reprécipitation de calcite pure, caractéristique de la dissolution incongruente dans la nappe phréatique. La modélisation 2D du devenir des espèces chimiques dissoutes a été réalisée à l'aide du code numérique HYTEC, tenant compte des processus de dissolution/précipitation de minéraux et du transport de ces espèces jusqu'à l'exutoire de bassins versants. Les résultats des simulations ont permis de distinguer les processus clés régissant le transport réactif d'éléments traces dans un milieu géologique fissuré comme la craie : cette démarche peut être étendue à l'investigation d'autres sites.

A. Mangeret • P. Crançon CEA - DAM Île-de-France  
L. De Windt Mines Paristech, Centre de géosciences, Fontainebleau

La modélisation numérique constitue depuis ces dernières années un outil d'expertises particulièrement performant et adapté au domaine des études d'impact environnemental, par exemple au travers de l'étude de la migration d'espèces chimiques dissoutes dans les eaux souterraines. Étudier le devenir de ces espèces dans le milieu souterrain nécessite alors la prise en compte de deux composantes principales : *i*) les réactions chimiques entre les eaux et la roche, et *ii*) le transport des espèces dissoutes dans le milieu souterrain.

Des travaux antérieurs ont permis la caractérisation précise des réactions de dissolution et de précipitation de minéraux carbonatés et ont fait l'objet d'une publication scientifique à la base de nouveaux développements [1]. De nouveaux travaux portant sur le transport aqueux et la comparaison entre expérimentation et modélisation tiennent compte des écoulements dans la fraction non saturée en eau et dans la nappe phréatique. Le couplage entre

ces différents processus est effectué par le code HYTEC (Hydrodynamic Transport and Equilibrium Chemistry), développé depuis 10 ans à Mines ParisTech [2]. HYTEC est un code de transport réactif, conçu pour la résolution de problématiques environnementales telles que le stockage de déchets ou la pollution des eaux souterraines.

L'aquifère d'intérêt est localisé à l'aplomb d'un massif crayeux de grande pureté et de composition chimique homogène (figure 1). Le fond géochimique est gouverné par un système calcium-hydrogénocarbonates, associé à la présence d'éléments métalliques à l'état de traces, dont le magnésium et le strontium. La connaissance précise de ce système constitue un cadre idéal d'application de la modélisation numérique.

L'approche la plus réaliste pour modéliser la dissolution de la craie par le dioxyde de carbone a consisté à définir une phase solide carbonatée composite et homogène,

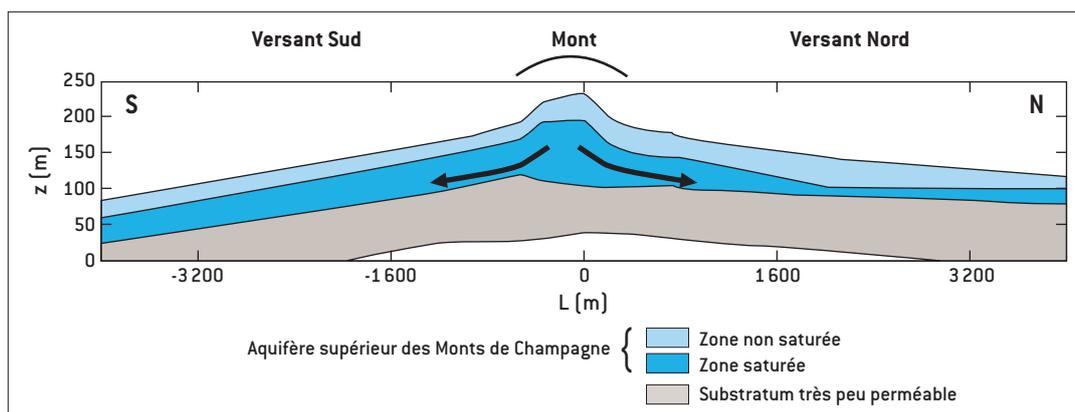
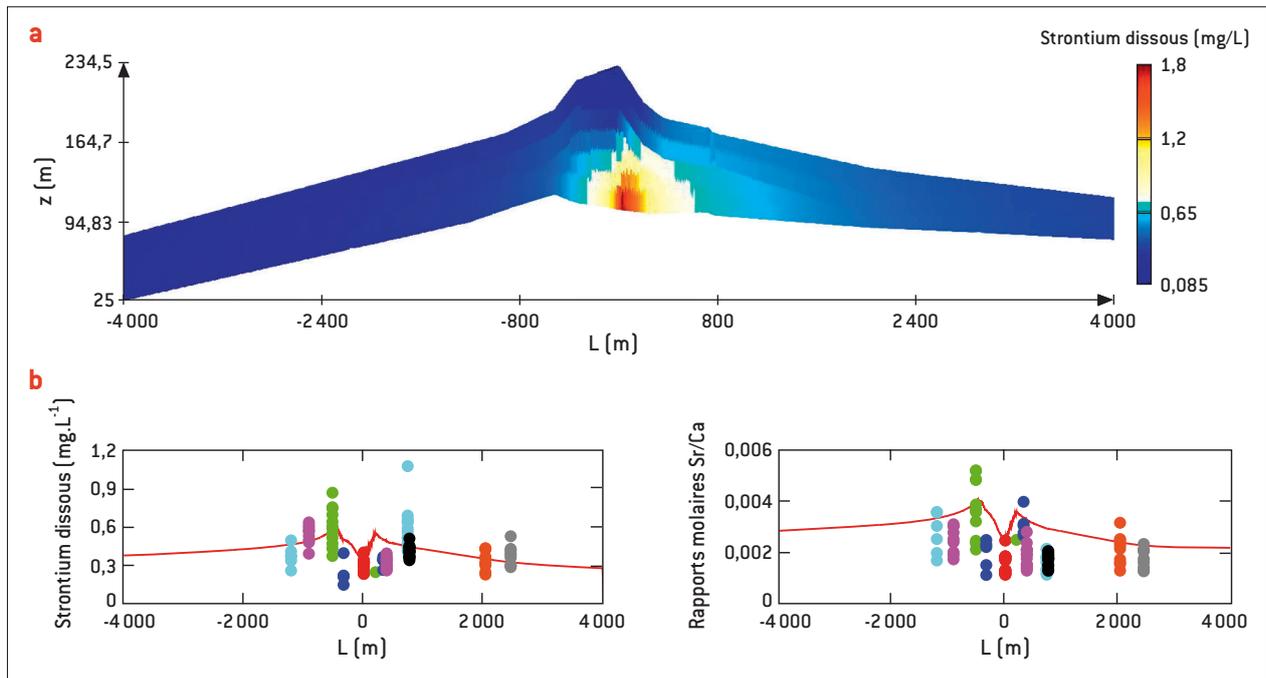


Figure 1. Coupe bidimensionnelle de l'aquifère d'intérêt (Monts de Champagne). Les flèches représentées indiquent les deux sens d'écoulement principaux subhorizontaux des eaux souterraines.



**Figure 2.** (a) Profil bidimensionnel des teneurs en strontium dissous [modélisées dans les eaux souterraines] et (b) comparaison de profils unidimensionnels [courbe rouge] avec les points expérimentaux. Les longueurs L en mètres représentent les distances par rapport à la ligne de partage des eaux alors que les hauteurs z indiquent l'altitude.

plutôt qu'un mélange de minéraux carbonatés purs. La nature des mécanismes de dissolution de ces carbonates a été identifiée. Une minéralisation des eaux a lieu dans les premiers mètres de la zone insaturée. En raison de la présence d'impuretés dans la craie, un processus de dissolution incongruente a lieu le long des lignes d'écoulement principales de l'aquifère. Ce mécanisme est caractérisé par un enrichissement en éléments traces dans les eaux de la nappe phréatique, associé à une précipitation de calcite pure.

Les écoulements des eaux souterraines sont régis par les propriétés physiques de la craie : c'est un milieu à double porosité, où l'ensemble des interstices de la roche, que les eaux peuvent traverser, comprend un réseau de fissures et la matrice rocheuse. Cette propriété conditionne les écoulements d'eaux dans la zone insaturée et dans les nappes phréatiques. La caractérisation physique de la craie a ainsi permis de montrer que les écoulements des eaux ont lieu préférentiellement dans les fractures pour la nappe souterraine. L'hypothèse la plus viable serait une recharge préférentielle de cette nappe par les eaux matricielles.

Les premiers calculs ont montré que l'équilibre thermodynamique entre les eaux infiltrées et les carbonates étaient rapidement atteints dans les premiers mètres du sol. La loi cinétique classique des processus de dissolution ne peut alors être appliquée ; une constante apparente de réaction, indépendante de la surface des minéraux, a alors été imposée.

Les principaux résultats montrent que malgré la variabilité temporelle des mesures de terrain, acquises dans des conditions physicochimiques différentes, le modèle est

en relatif bon accord avec les données expérimentales du site d'étude (figure 2). Le cortège minéralogique, défini à partir des analyses chimiques de la craie, semble bien restituer la chimie des eaux de l'aquifère.

Des incertitudes demeurent quant au rôle exact de la zone non saturée dans ce réservoir carbonaté. Cette connaissance s'avère nécessaire dans une application plus concrète du modèle, notamment sur l'investigation du devenir d'un polluant dans un système naturel.

Certaines pistes restent encore à exploiter, notamment les réactions d'oxydoréduction. En effet, les analyses de plusieurs échantillons de craie ont mis à jour des traces de pyrite, susceptible de jouer un rôle dans la géochimie du système. La présence de nitrates, en association avec la pyrite, pourrait modifier les tendances observées dans le modèle. Cette étude permettra de valider les calculs d'impact sur la ressource en eau réalisés avec le code RAPIDE (Rapide adapté à la problématique de l'impact des toxiques dans l'environnement).

## RÉFÉRENCES

- [1] M. GILLON, P. CRANÇON, J. AUPIAIS, "Modelling the baseline geochemistry of groundwater in a Chalk aquifer considering solid solutions for carbonate phases", *Appl. Geochem.*, doi:10.1016/j.apgeochem.2010.08.006 [2010].
- [2] J. VAN DER LEE, L. DE WINDT, V. LAGNEAU, P. GOBLET, "Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC", *Comput. & Geosci.*, 29, p. 265-275 [2003].

## Séminaire «La Chimie au CEA/DAM» au lycée Descartes à Tours les 4 et 5 avril 2011

PHOTOS: D. AUTISSIER



Alexia Balland-Longeau  
(CEA - Le Ripault),  
Jean-François Gérard  
(INSA Lyon) et  
Jérôme Thibonnet  
(PCMB Tours)  
pendant la 1<sup>ère</sup> séance  
de posters.



Serge Dufort,  
Directeur du  
CEA - Le Ripault.



Thierry Massard  
(CEA - DAM, Directeur  
Scientifique).



Gérald Guillaumet  
(Université d'Orléans),  
Président de  
la 1<sup>ère</sup> session  
(Défense et Simulation).



Claire-Marie Pradier  
(Université Pierre  
et Marie Curie, Paris).



Jacques Livage,  
professeur au Collège  
de France.



Éric Pili  
(CEA - DAM Ile-de-France).



Arnaud Mangeret  
(CEA - DAM Ile-de-France).



Elsa Anselmi (PCMB Tours),  
Anne Keromnes et  
Pascal Palmas  
(CEA - Le Ripault) pendant  
la 1<sup>ère</sup> séance de posters.

Chrystel Laberty  
(Université Pierre et  
Marie Curie, Paris).



Jérôme Serp (CEA - Valduc).



Christophe Leloup (CEA - Valduc),  
Président de la session sur l'énergie.



Yves Chauvin (Prix Nobel de Chimie en 2005) et Jacques Livage.



Gérald Guillaumet  
(Université d'Orléans),  
Daniel Lemordant  
(Université de Tours)  
et Philippe Le Poac  
(Directeur adjoint  
du CEA - Le Ripault)  
à la soirée  
du séminaire.



Morgane Fouqué  
(CEA - Valduc).



L'auditoire dans l'amphi Léopold Sédar Senghor  
(Lycée Descartes, Tours).



Les élèves du Lycée Balzac (Tours)  
à la 2<sup>ème</sup> séance de posters.

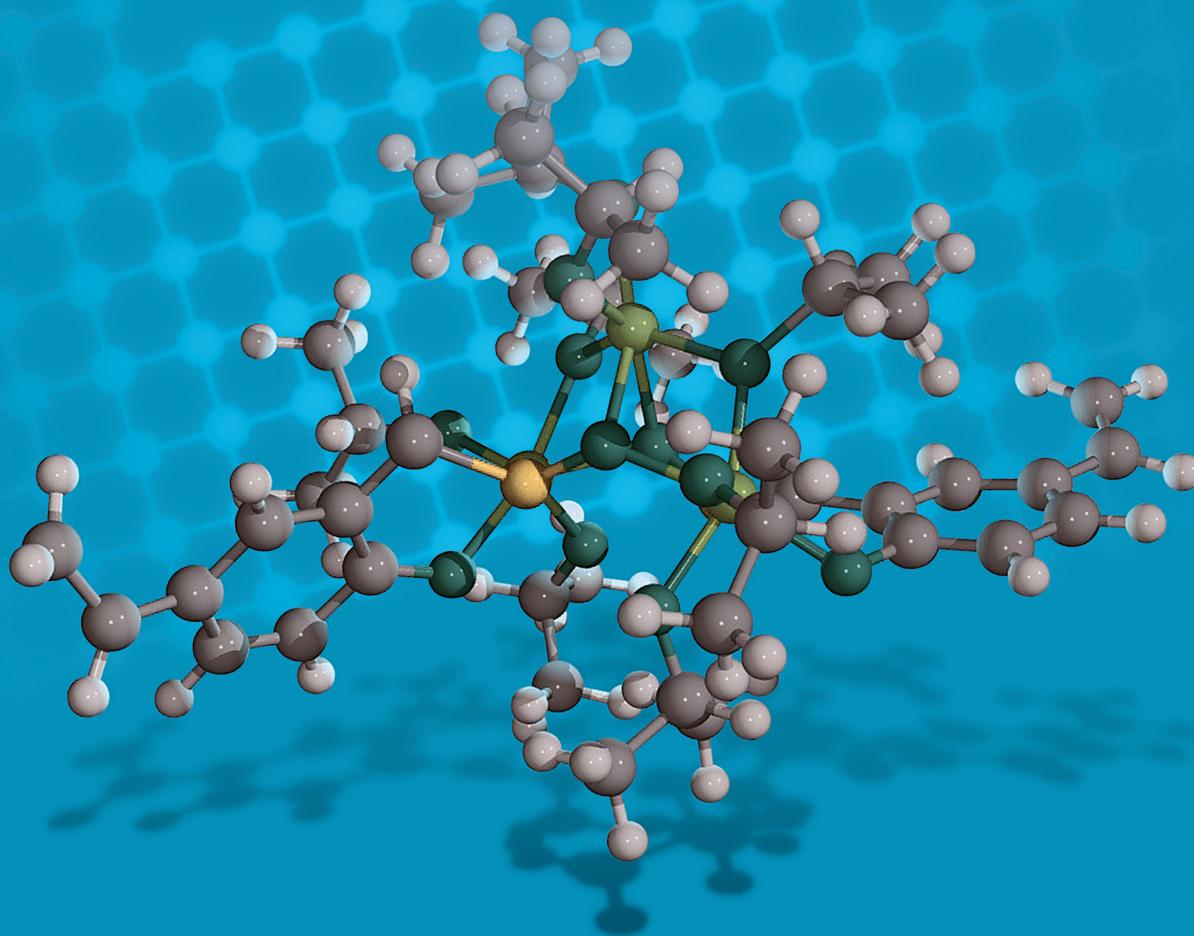


**CHOCS** **FOCUS** n°2 **Juillet 2011**  
Actualités scientifiques à la Direction des applications militaires

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives  
**La chimie au CEA/DAM**



Année internationale de la  
**CHIMIE**  
2011



**cea**