



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

THÈSE présentée par :

Olivier PAUVERT

Soutenue le : **23 Octobre 2009**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : Chimie des matériaux

**Etude structurale de sels fondus d'intérêts
nucléaires par RMN et EXAFS haute
température**

THÈSE dirigée par :

Catherine BESSADA

Directrice de Recherche, CEMHTI Orléans

RAPPORTEURS :

Pierre CHAMELOT

Professeur, LGC Toulouse

Thibault CHARPENTIER

Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay

JURY:

Francis ABRAHAM

Professeur, UCCS Lille, Président du jury

Daniel AVIGNANT

Professeur, LMI Clermont-Ferrand,

Catherine BESSADA

Directrice de Recherche, CEMHTI Orléans

Pierre CHAMELOT

Professeur, LGC Toulouse

Thibault CHARPENTIER

Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay

Jean-Paul GLATZ

Docteur, ITU Karlsruhe,

Alex JOURDAN

Ingénieur AREVA NC, Pierrelatte

Dominique THIAUDIERE

Docteur, Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à M. Dominique Massiot, Directeur de Recherche au CNRS, et directeur du laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CNRS – UPR 3079), pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire durant ces trois années.

Je remercie vivement ma directrice de thèse, Mme Catherine Bessada, Directrice de Recherche, pour m'avoir encadré durant mes travaux, mais aussi pour son soutien et sa disponibilité malgré un emploi du temps chargé.

Je tiens à remercier M. Pierre Chamelot, et M. Thibault Charpentier, qui ont accepté d'être rapporteur de cette thèse, et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mes travaux de recherche. Merci également à M. Francis Abraham, M. Daniel Avignant, M. Jean-Paul Glatz, M. Alex Jourdan, M. Dominique Thiaudière d'avoir accepté de juger mon travail.

Un grand merci à Didier Zanghi, pour son aide précieuse, sa patience et sa disponibilité durant ces trois ans ; à Franck Fayon, pour ses explications en RMN du solide ; à Haruaki Matsuura, pour ses avisés conseils sur les lignes de lumière, sa gentillesse et son accueil lors de mes visites au pays de soleil levant, et ses formidables sushis ! Je n'oublie pas Mathieu Salanne, Christian Simon et François Vivet pour tout le temps qu'ils ont consacré à m'aider dans les calculs de dynamiques moléculaires ; Steffen Krämer, pour les longues soirées et nuits sur le spectro 30 Tesla ; Solenn Réguer, Masahiko Numakura et Yoshihiro Okamoto, Bruno Sitaud et Pier Lorenzo-Solari pour leurs conseils et assistance sur les lignes de lumière SOLEIL, BL27B, MARS.

J'ai eu la chance de rencontrer au cours de cette aventure des personnes que j'ai appréciées non seulement professionnellement, mais aussi personnellement ; je pense à Aydar Rakhmatullin, pour mon encadrement en RMN en début de thèse, Emmanuel Véron et Sandra Ory pour la DRX et la DSC, et Vincent Sarou Kanian, Philippe Melin et Eric Labrude, pour tout l'aspect ingénierie et fabrication des cellules et four EXAFS dédiés aux matériaux radioactifs, et Pierre Florian pour les discussions et ses encouragements.

Toutes mes amitiés et vœux de réussite aux jeunes docteurs et doctorants du laboratoire : Hector, Laetitia, Laura, Julien, Christine, Claire. Sans oublier Abdel, mon inséparable collègue de bureau !

Enfin, un grand merci à mon épouse Emilie, pour son soutien et son infinie patience durant ses trois années, mais aussi à ma mère, à Dany, à mes grands-parents, ainsi qu'à tou(te)s mes ami(e)s.

Table des matières

Introduction	7
Chapitre 1: Le Réacteur nucléaire à Sels Fondus.....	11
I.1. Energie et environnement	13
I.1.1 Le réchauffement climatique	13
I.1.2. La production d'énergie d'aujourd'hui	15
I.2. L'énergie nucléaire	16
I.2.1. Historique de l'énergie nucléaire	16
I.2.2. Le nucléaire aujourd'hui	17
I.2.3. Coût et ressources en uranium	20
I.3. Le nucléaire de 4 ^{ème} génération.....	21
I.3.1. Le Forum International Génération 4 : l'avenir du nucléaire de fission.....	21
I.3.2. Le choix de la filière thorium.....	22
I.3.3. Les six réacteurs candidats.....	24
I.4. Le Réacteur à Sels Fondus.....	25
I.4.1. Utilisation des sels fondus dans le nucléaire.....	25
I.4.1.1. Définition d'un sel fondu	26
I.4.1.2. Utilisation des sels fondus pour le nucléaire.....	26
I.4.1.3. Avantages et inconvénients des sels fondus pour le Réacteur à Sels Fondus.....	26
I.4.2. Historique des réacteurs à sels fondus	27
I.4.3. Le projet MSBR (Molten Salt Breeder Reactor)	28
I.4.4. Le choix du mélange de sels fluorés pour le RSF.....	32
I.4.5. La nouvelle stratégie d'étude et de conception du réacteur à sels fondus	33
I.5. Approche structurale des sels fondus d'intérêts nucléaires	33
I.5.1. Caractérisations physico-chimiques.....	33
I.5.2. Approche structurale des binaires MF-ZrF ₄ (M = Li, Na, K).....	35
I.5.2.1. Etudes structurales par Raman haute température	36
I.5.2.2. Les études thermodynamiques	39
I.6. Conclusion	40
Bibliographie	42

Chapitre 2: Techniques expérimentales	45
II.1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire	47
II.1.1. Les principales interactions en RMN	48
II.1.2. L'expérience RMN	51
II.1.3. RMN haute résolution solide : rotation à l'angle magique (MAS)	52
II.1.4. Acquisition des spectres RMN en phase solide du zirconium.....	54
II.1.4.1. Echo de Hahn et QCPMG	55
II.1.4.2. VOCS.....	56
II.1.4.3. Conditions d'acquisition des spectres solide du ^{91}Zr	57
II.1.5. La RMN haute température	59
II.1.5.1.Principe	59
II.1.5.2. Montage expérimental	61
II.1.6. Acquisition des spectres à haute température.....	63
II.2. L'absorption des rayons X.....	65
II.2.1. Généralités	65
II.2.2. Formulation mathématique.....	67
II.2.3. Mise en œuvre expérimentale.....	70
II.2.3.1. Préparation des échantillons	70
II.2.3.2. Systèmes de chauffage.....	71
II.2.3.3. Expériences sur synchrotron.....	72
II.2.4. Analyse des données.....	74
II.2.4.1. Traitement des données expérimentales	74
II.2.4.2. Détermination des paramètres structuraux	76
II.2.5. Utilisation du code de calcul FEFF (version 8.20).....	78
II.2.5.1. Présentation général du code	78
II.2.5.2. Paramètres pour le calcul FEFF.....	79
II.3. Dynamique moléculaire.....	80
II.3.1. Description générale	80
II.3.2. Le code PIM	81
II.3.2.1. Description du potentiel d'interaction	81
II.3.2.2. Détermination des paramètres du potentiel d'interaction.....	83
II.3.2.3. Protocole de la simulation	84
II.4. L'analyse enthalpique différentielle	85

II.5. La diffraction des rayons X	87
Bibliographie.....	90
Chapitre 3: Etude par RMN du ^{91}Zr à très hauts champs d'halogénures de zirconium solides ...	93
III.1. Le zirconium en RMN du solide	96
III.2. Les critères de distorsions des polyèdres de coordinence du zirconium.....	98
III.2.1. Mesure de distorsions dans un octaèdre	98
III.2.2. Les critères de Poraï-Koshits.....	100
III.3. Corrélations entre les paramètres RMN et les propriétés structurales	102
III.3.1. Résultats des simulations	104
III.3.2. Corrélations paramètres RMN/propriétés structurales	109
III.3.2.1. Cas des halogénures de zirconium	109
III.3.2.2. Effets des distorsions structurales sur les paramètres quadripolaires et d'anisotropie.....	110
III.3.2.3. Corrélation entre le déplacement chimique et le nombre de coordinence du zirconium.....	112
III.4. Conclusions	114
Bibliographie	115
Chapitre 4: Etude des milieux fondus MF-ZrF ₄ (M = Li, Na, K)	119
IV.1. Analyses thermiques	121
IV.1.1. Les mélanges MF-ZrF ₄ (M= Li, Na, K)	122
IV.1.1.1. LiF-ZrF ₄	122
IV.1.1.2. NaF-ZrF ₄	125
IV.1.1.3. KF-ZrF ₄	127
IV.1.2. Conclusions	129
IV.2. Etude structurale du binaire fondu LiF-ZrF ₄	129
IV.2.1. Résultats expérimentaux	129
IV.2.1.1. RMN du zirconium en milieu fondu	129
IV.2.1.2. RMN du fluor.....	133
IV.2.1.3. EXAFS au seuil K du zirconium.....	136
IV.2.2. Calculs de dynamique moléculaire	138
IV.2.2.1. Validation du potentiel d'interaction	138

IV.2.2.2. Nombre de coordination du zirconium	140
IV.2.2.3. Environnement local du lithium.....	145
IV.2.2.4. Distance moyenne Zr-F.....	147
IV.2.2.5. Nombre de fluors pontants.....	148
IV.3. Influence de l'alcalin.....	150
IV.3.1. Validation du potentiel d'interaction	151
IV.3.2. Coordinence du zirconium.....	153
IV.3.2.1. RMN du zirconium	153
IV.3.2.2. Calculs de dynamique moléculaire	155
IV.3.3. Coordinence de l'alcalin	159
IV.3.3.1. Le sodium Na^+	159
IV.3.3.2. Comparaison des coordinences moyennes de Li^+ , Na^+ et K^+ dans MF-ZrF_4	161
IV.3.4. Distance des premiers voisins fluors du zirconium	162
IV.3.5. Les fluors pontants.....	163
IV.4. Conclusions.....	164
Bibliographie.....	166
Chapitre 5: Application à la dissolution d'oxyde dans LiF-ZrF_4 fondu.....	169
V.1. RMN haute température	171
V.1.1. RMN du ^{91}Zr	171
V.1.2. RMN du ^{19}F	174
V.2. EXAFS haute température au seuil K du zirconium	175
V.2.1. Suivi des oscillations EXAFS sur la composition eutectique LiF-ZrF_4 (0.79 – 0.21) avec 15 % mol. de CaO	175
V.2.2. Identification des phases formées.....	177
V.2.3. Suivi de l'ajout d'oxyde dans l'eutectique fondu LiF-ZrF_4 (0.79-0.21)	179
V.3. Conclusion.....	180
Conclusion et perspectives.....	181

Introduction

L'étude rapportée dans ce manuscrit de thèse a pour objectif de caractériser la structure de sels fondus fluorés à haute température, par une méthode originale couplant les approches expérimentales et calculatoires. Les fluorures fondus sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles, telles que la production d'aluminium, où l'on utilise l'alumine et la cryolithe fondues. La technologie du nucléaire est aussi très consommatrice des ces sels fondus ; on peut citer à titre d'exemple la fluoration de l'uranium, ou encore le fluor provenant de l'électrolyse à grande échelle du bain $\text{KF}\cdot 2\text{HF}$. L'utilisation des sels fondus fluorés pourraient augmenter de manière très importante avec le développement des réacteurs nucléaires de IV^{ème} génération. En effet, l'idée de base des différents modèles retenus est de ne pas utiliser d'eau comme fluide caloporteur, mais d'autres fluides, comme les sels fondus, afin de minimiser la taille des réacteurs. Dans le concept du Réacteur à Sels Fondus, les sels fondus sont utilisés à la fois comme caloporteurs et/ou comme combustible sous la forme d'un mélange fluoré basé sur le binaire $\text{LiF}\text{-ThF}_4$.

Si ce concept de réacteur est prometteur, cependant, les fluorures fondus restent très méconnus, tant sur le plan de leurs propriétés que de leur organisation structurale à haute température. Cette méconnaissance soulève des questions : comment gérer et optimiser les processus de traitement des déchets par électrochimie, ou comment utiliser des sels fondus radioactifs, si l'on ne sait pas comment le liquide fondu s'organise, et quelles espèces sont présentes dans le milieu ? On peut se demander pourquoi, si les fluorures fondus semblent être si importants, peu de caractérisations structurales et d'études sur leurs propriétés ont été menées. Les fluorures, s'ils présentent des propriétés intéressantes, en possèdent aussi des très contraignantes. Ils sont tout d'abord extrêmement agressifs vis-à-vis de beaucoup de matériaux ; ils peuvent aussi être hygroscopiques et sensibles à l'oxygène. Ces propriétés impliquent que vouloir les étudier nécessite de développer de nombreux systèmes de conditionnement, et de montages expérimentaux spécialement dédiés. Ces développements sont longs, et ont des coûts importants. Par conséquent, peu d'études expérimentales ont été publiées dans les fluorures fondus. De plus, travailler avec du thorium pose des problèmes de sécurité et de radioprotection, aussi le zirconium est souvent choisi comme modèle du thorium. En effet, ces deux éléments ont le même degré d'oxydation, et les diagrammes de phases $\text{LiF}\text{-ZrF}_4$ et $\text{LiF}\text{-ThF}_4$ sont très proches l'un de l'autre. De plus, le ZrF_4 est très présent

dans la technologie nucléaire, et notamment dans le concept du réacteur à sels fondus : on le retrouve tant dans l'aval du cycle nucléaire dans le retraitement d'un combustible métallique par voie pyrochimique, que dans le combustible du réacteur à sels fondus, puisqu'il permet d'abaisser la température de fusion du mélange fondu, et qu'il sert aussi de piège à oxyde dans le bain.

Ce travail de thèse a pour objectif de caractériser du point de vue structural les sels fondus d'intérêts nucléaires, des systèmes MF-ZrF₄ (M = Li, Na, K). Une approche originale *in situ* à haute température des sels fondus a été développée au laboratoire, fruit d'un long développement, couplant la Résonance magnétique nucléaire et l'absorption des rayons X. Ces deux spectroscopies ont permis dans le cadre de cette thèse de remonter à des informations telles que la nature des complexes du zirconium dans le bain fondu, par la connaissance de la coordinence moyenne, ou encore de leur connectivité via la caractérisation de fluors pontants dans les bains à forte teneur en ZrF₄. Cependant, ces deux techniques, si elles permettent d'obtenir des données très importantes, ne permettent d'accéder qu'à des grandeurs moyennes. Pour donner des informations quantitatives, et décrire de manière plus précise le milieu fondu, des calculs de dynamique moléculaire ont été réalisés en collaboration avec M. Salanne et C. Simon, de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). Nous verrons qu'en couplant toutes ces techniques, il est possible de décrire avec précision le bain fondu.

Le manuscrit de thèse se structure sous la forme de 5 chapitres. Tout d'abord, nous aborderons dans la première partie l'histoire du réacteur à sels fondus, et nous ferons un bilan des études qui ont déjà été effectuées sur les systèmes du type MF-ZrF₄ (M = Li, Na, K). Ensuite, nous présenterons, sans rentrer trop en avant dans la théorie, les différentes techniques utilisées, ainsi que le modèle de dynamique moléculaire choisi, et tous les paramètres ayant servi aux calculs. Le chapitre suivant sera dédié à la RMN du solide du zirconium ; ce chapitre expliquera pourquoi il est impératif de s'intéresser au solide avant d'explorer le milieu fondu, et permettra pour la première fois d'élaborer une corrélation entre le déplacement chimique et la coordinence du zirconium. L'étude du système LiF-ZrF₄ fondu sera présentée, en expliquant la méthodologie, et le traitement des résultats en détail, afin de présenter la démarche qui nous permet finalement de décrire l'ensemble des espèces présentes dans le milieu fondu, ainsi que leur proportion sur tout le domaine de composition. Cette approche sera appliquée à l'étude de l'effet de l'alcalin dans ces mélanges, couplant à nouveau l'ensemble de ces techniques. Pour finir, nous présenterons un exemple d'application

ciblé notamment sur l'ajout de CaO dans le système LiF-ZrF₄, montrant la possibilité du suivi *in situ* de la dissolution d'oxyde dans le sel.

Chapitre 1

Le Réacteur nucléaire à Sels Fondus

I.1. Energie et environnement

I.1.1 Le réchauffement climatique

Le problème énergétique est au centre des débats aujourd'hui. Comme le montre la Figure 1, la demande en énergie croît très rapidement, et cette demande pourrait augmenter de près de 30% d'ici 2030. Cette augmentation se heurte à la raréfaction des ressources naturelles, telles que le pétrole, le gaz, ou encore le charbon. De nouveaux moyens de production d'énergie sont à l'étude pour parer à ce manque programmé. Ces études sur de nouveaux moyens de production doivent aussi prendre en compte les problèmes posés par le réchauffement climatique et l'effet de serre.

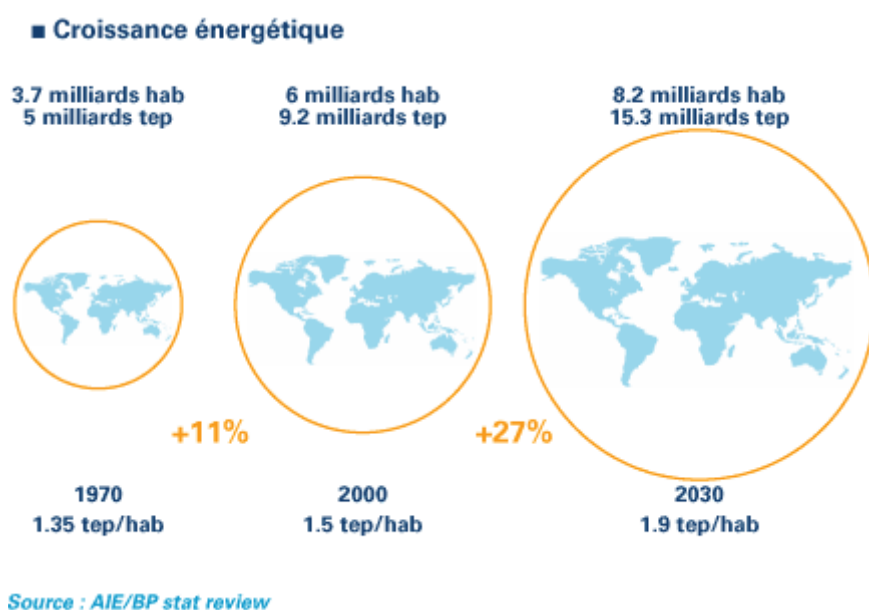
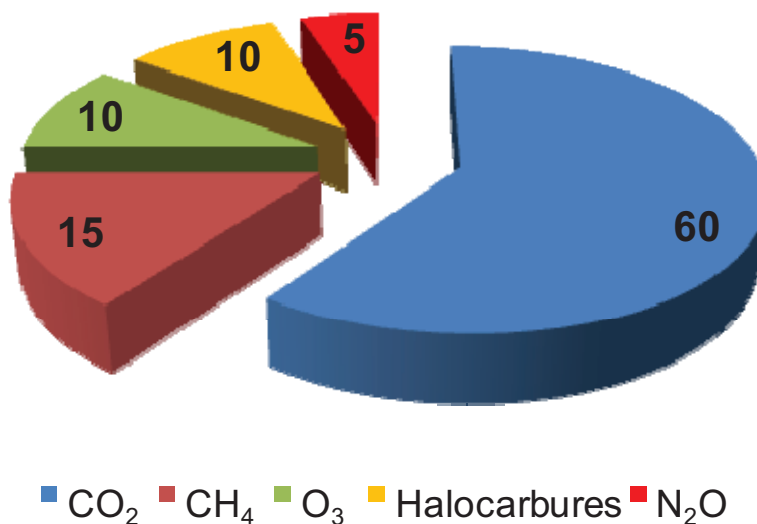


Figure 1 : Evolution de la consommation énergétique en tep¹ (tonne équivalent pétrole) par habitant entre 1970 à 2030.

La Figure 2 nous montre la contribution des principaux gaz, émis principalement par les activités humaines, à l'effet de serre. On voit clairement que la plus forte contribution est celle du dioxyde de carbone CO₂, à hauteur de 60%, les autres contributeurs étant

¹ 1 tonne équivalent pétrole = 42 GJ = 11,6 MWh. Unité mise en place afin de comparer le rendement énergétique de différentes sources d'énergie.

principalement le méthane CH_4 , l’ozone O_3 , le monoxyde de diazote N_2O , et les halocarbures de type $\text{C}_x\text{H}_y\text{X}_z$ [1].



Figures 2 : Contributions de différents gaz à l’effet de serre

La société du « tout pétrole » est particulièrement émettrice de CO_2 , et participe pleinement à l’accentuation de l’effet de serre. Le Tableau 1 résume les réserves actuelles de différentes sources d’énergie, et leurs émissions en CO_2 .

Source énergétique	Emissions de CO_2 (g.kWh ⁻¹)
Biomasse bois	1500
Charbon	800 à 1050
Photovoltaïque	60 à 150
Eolien	3 à 22
Nucléaire	6
Hydraulique	4

Tableau 1 : Emission de CO_2 par kWh produit par les principales sources d’énergie électrique.

Comme le montre ce tableau, les technologies liées au photovoltaïque et à l'éolien sont très intéressantes et motivent d'ailleurs un grand nombre de recherches, mais l'hydraulique et le nucléaire ont en plus la particularité de pouvoir produire de grandes quantités d'énergie avec des émissions très faibles de CO₂.

I.1.2. La production d'énergie d'aujourd'hui

Nos sociétés modernes utilisent aujourd'hui diverses sources d'énergie. Les sources les plus utilisées actuellement sont les matières fossiles, typiquement le pétrole, le gaz ou le charbon. Ces sources sont dites non-renouvelables, puisque leur temps de « conception » par la nature est beaucoup plus long que leur rythme de consommation. Viennent ensuite d'autres types d'énergie, appelées énergies renouvelables, puisqu'elles sont inépuisables : il s'agit de l'énergie hydraulique, du solaire, de la géothermie, etc. Enfin, l'énergie nucléaire est plus présente dans les pays développés, car elle nécessite des investissements très lourds pour la conception des centrales.

Toutes ces sources sont plus ou moins efficaces en termes de production. Ainsi, si une tonne d'eau tombant d'une chute de 360 mètres de haut fournit 1 kWh, une tonne de pétrole fournira 10 000 kWh, et une tonne d'uranium produira de 100 millions à 10 milliards de kWh en fonction du type de réacteur utilisé. Si nous considérons la production d'énergie totale dans le monde, nous voyons clairement que certaines sources sont très majoritairement utilisées, alors que d'autres sont encore marginales. La Figure 3a montre que les matières fossiles sont encore largement dominantes aujourd'hui, puisqu'elles contribuent pour 79% à la production totale mondiale pour l'année 2002. Comparées aux années 70 (Figure 3b), on voit clairement que les contributions de chaque type d'énergie ont peu changé, sauf pour le nucléaire, qui a connu une nette augmentation suite aux crises pétrolières successives, de 1 à 7%.

Malgré les efforts accomplis, 6 milliards de tonnes de CO₂ sont émises dans l'atmosphère, deux fois plus que le taux qui nous permettrait de limiter nos impacts sur l'environnement. Il faut donc repenser complètement notre production, et chercher à développer de nouvelles technologies permettant de produire suffisamment d'énergie, mais respectant les nouvelles contraintes de consommation et d'environnement. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'énergie nucléaire.

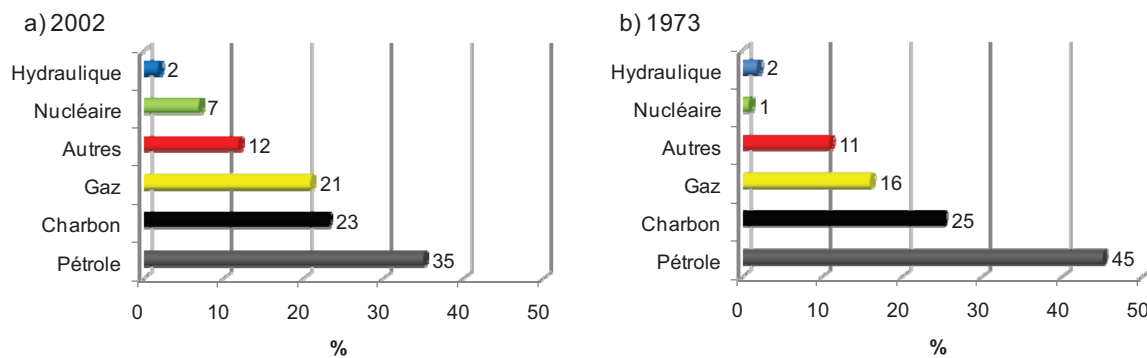


Figure 3 : Contributions (%) à la production mondiale d'énergie des différentes sources

a) 2002 (production totale : 10 Gtep [2]), b) 1973 (production totale : 6 Gtep).

I.2. L'énergie nucléaire

Devant les difficultés que connaîtra la production industrielle d'énergie dans le futur, la technologie nucléaire semble être prometteuse tant sur le plan environnemental, que sur celui de la production. L'objet de ce paragraphe est de présenter brièvement quelques notions sur l'énergie nucléaire, ainsi que les problèmes qu'engendre cette technologie.

I.2.1. Historique de l'énergie nucléaire

C'est en 1896 qu'Henri Becquerel, alors qu'il étudie la fluorescence X et l'émission de rayon X des sels d'uranium, découvre de manière fortuite la radioactivité naturelle au cours d'une série d'expériences. En 1898, Pierre et Marie Curie extraient d'une *pechblende*² tout d'abord le polonium, puis le radium. Ces résultats leur vaudront, avec Henri Becquerel, le prix Nobel de physique (1903).

Dans la même période, Ernest Rutherford s'intéresse lui aussi au rayonnement de l'uranium. Il finit par montrer que l'uranium émet deux types distincts de rayons, l'un facilement absorbé par la matière, et l'autre plus pénétrant. Il les appellera respectivement rayonnements α et β . Le même Rutherford montrera en 1911 l'existence d'un noyau au cœur

² La pechblende est composée de dioxyde d'uranium.

des atomes. Notons au passage que le français Paul Villard identifiera entre temps le rayonnement γ en 1900... Toutes ces découvertes conduiront Niels Bohr à présenter son fameux modèle homonyme sur la construction et la structure de l'atome, toujours enseigné dans les écoles et universités.

La radioactivité artificielle est découverte par Frédéric Joliot et Irène Curie. En bombardant une feuille d'aluminium par des particules α provenant du polonium, ils réussissent à produire un élément radioactif artificiellement. Cette expérience provoque un emballement pour la fabrication de nouveaux éléments. Suite aux expériences de divers scientifiques, tels qu'Enrico Fermi, Otto Hahn, Lisa Meitner et Fritz Strassmann. Otto Frisch découvre en 1939 la fission nucléaire par l'éclatement d'un noyau d'uranium sous l'impact d'un neutron. Enrico Fermi réussira en 1942 à provoquer des fissions en chaîne.

En 1954, L'Union des Républiques Socialistes Soviétiques (URSS) construit le premier réacteur pour produire de l'électricité à des fins civiles à Obninsk. La Grande-Bretagne suivra, et enfin la France, avec en 1963, l'ouverture de la centrale de Chinon, en Indre-et-Loire. La France fera le choix de l'indépendance énergétique en misant sur la filière du nucléaire, si bien qu'aujourd'hui, 80% de l'électricité consommée en France est produite par le nucléaire.

I.2.2. Le nucléaire aujourd'hui

Les réacteurs nucléaires sont classés en quatre générations. Chaque changement de génération intervient du fait des ruptures technologiques entraînant de profondes modifications dans le fonctionnement des réacteurs. Une filière nucléaire est caractérisée par plusieurs éléments : son combustible, le caloporteur utilisé pour extraire la chaleur produite, le spectre neutronique³, et la matière modératrice en cas de spectre neutronique thermique. Les trois premières générations de réacteurs, utilisant de l'uranium comme combustible, sont à spectres de neutrons thermiques.

³ Si les neutrons conservent leur énergie initiale (environ 2 MeV), le réacteur est dit à neutrons rapides, si les neutrons sont ralentis (quelques eV), le réacteur sera à neutrons thermiques.

La **première génération** est née dans les années 1950-1960, alors que la filière d'enrichissement de l'uranium n'était pas encore mise en place. La plupart des prototypes et réacteurs civils utilisèrent de l'uranium métallique.

Filière	Puissance (GWe)	Combustible	Caloporteur	Modérateur
Réacteur à eau pressurisée (REP ou PWR)	204	U enrichi à 3-4 % / UO_2	Eau liquide	Eau liquide
Réacteur à eau bouillante (REB ou BWR)	80	U enrichi à 3-4 % / UO_2	Eau bouillante	Eau bouillante
Vodo-Vodyanoi Energetichesky Reactor (VVER), analogue REP	36	U enrichi à 3-4 % / UO_2	Eau liquide	Eau liquide
Pressurized heavy water reactor	20	U naturel ou peu enrichi	Eau lourde D_2O	Eau lourde D_2O
Réacteur de grande puissance à tube de force (RBMK)	11	U enrichi à 1.8% / UO_2	Eau bouillante	Graphite
Advanced Gas-cooled Reactor (AGR)	8	U enrichi à 3% / UO_2	Gaz CO_2	Graphite

Tableau 2 : Réacteurs de seconde génération en cours de fonctionnement.

La **seconde génération** a commencé dans les années 1970. Elle constitue aujourd'hui la totalité des centrales en service dans le monde. Ces dernières sont à 80% des réacteurs à eau pressurisée (REP) et à eau bouillante (REB). Le Tableau 2 présente de manière synthétique les différents types de réacteurs de secondes générations actuellement en fonctionnement [3].

Fort de l'expérience accumulée sur ces réacteurs, la **troisième génération** est en train d'être mise en place. Il s'agit principalement de réacteurs à eau, pour lesquels les aspects de

sécurité ont été renforcés, et qui seront en service jusqu'à l'horizon 2050. Cependant, on s'intéresse déjà aux réacteurs de **quatrième génération**, qui prendront la relève vers le milieu du siècle. Les recherches ont déjà commencé afin d'optimiser au maximum les rendements énergétiques, surtout la minimisation des déchets. Nous reviendrons à ce type de réacteurs plus loin. La Figure 4 présente le calendrier passé et futur pour les 4 générations de réacteurs nucléaires [4].

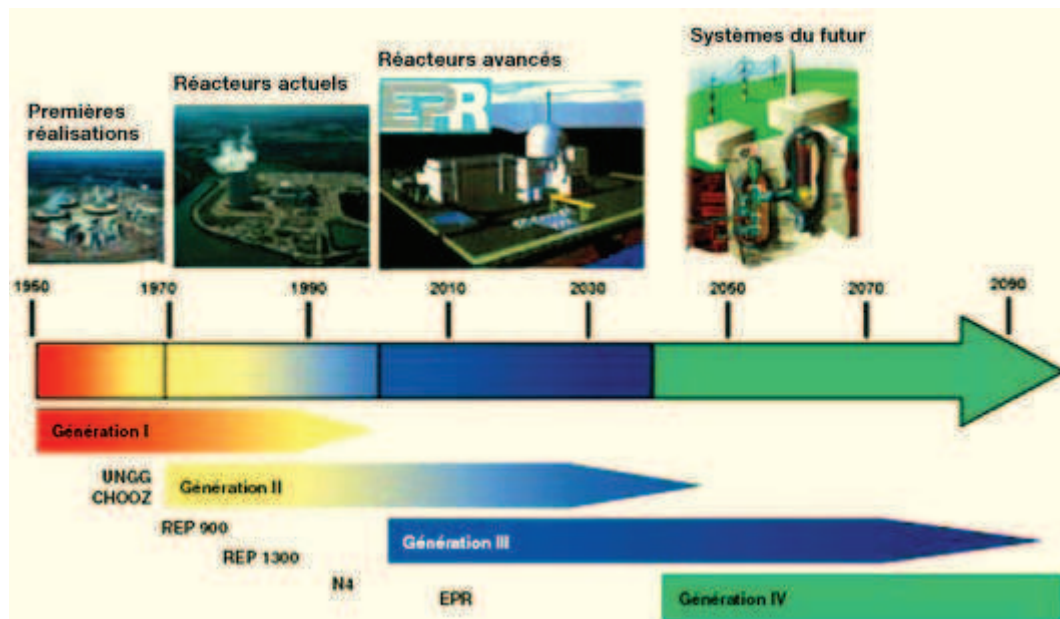


Figure 4 : Calendrier des différentes générations de réacteurs nucléaires.

Aujourd'hui, une trentaine de pays se partagent les 441 réacteurs en fonctionnement. L'ensemble de ce parc aura fourni 2620 milliards de kWh d'électricité pour l'année 2005, représentant 17% de la production totale mondiale. D'un point de vue économique, comparé aux autres sources, le nucléaire est très compétitif, puisqu'il coûte environ 23 euros/MWh, contre environ 30 euros pour le charbon ou le gaz, ou encore 50 euros pour l'éolien [5]. De plus, le combustible ne rentre que pour environ 10% du prix de production, contre 50% pour le charbon, ou 80 pour le gaz.

I.2.3. Coût et ressources en uranium

Comme le présente le Tableau 2, les réacteurs utilisés aujourd'hui reposent sur l'utilisation de l'uranium, plus précisément sur l' ^{235}U (0.7% de l'uranium naturel), comme combustible. Cependant, le prix d'achat de l'uranium a fortement augmenté ; ce prix est amorti par le fait que l'exploitation minière ne contribue seulement que pour 50 % environ à la consommation des réacteurs, l'autre moitié provenant des échanges commerciaux, du retraitement des combustibles usés, et par le démantèlement progressif des armes nucléaires, notamment en Russie et aux Etats-Unis. On estime aujourd'hui avoir déjà utilisé 2 millions de tonnes d'uranium (MtU) [6], et compte tenu de la relance du nucléaire, les stocks restant seront-ils suffisants pour subvenir aux besoins futurs ?

La World Nuclear Association (WNA) a proposé en 2005 un scénario sur la consommation d'uranium, basé sur le doublement de la puissance installée avec un parc constitué de Réacteurs à Eau Légère (REL), et un renouvellement assuré par des réacteurs de 3^{ème} génération, montré en Figure 5.

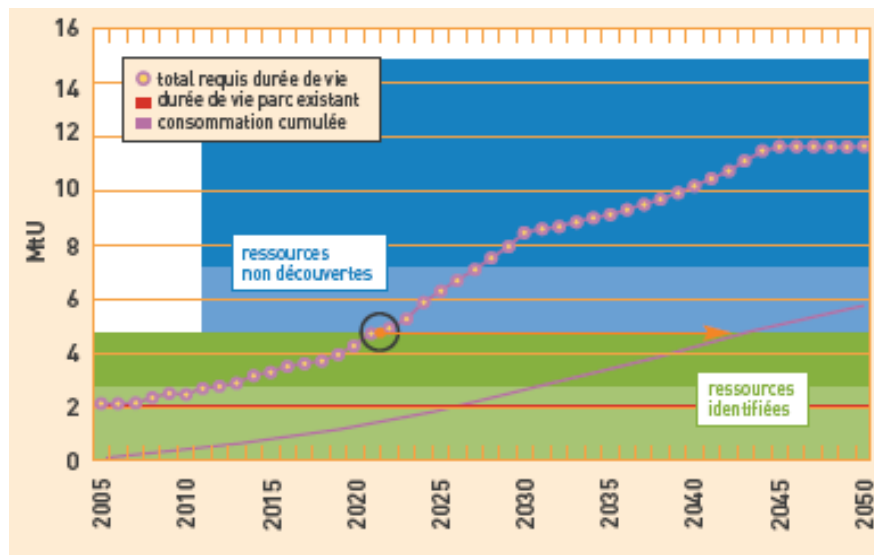


Figure 5 : Ressources d'uranium et quantités nécessaires à l'alimentation des réacteurs (d'après le scénario de la WNA, 2005).

Ce scénario prévoit qu'à l'horizon 2050, la consommation d'uranium sera d'environ 6 MtU, soit plus que les ressources connues (environ 5 MtU). Si on ajoute à cela la

consommation pour la durée de vie totale des réacteurs, auxquels s'ajouteront les nouveaux réacteurs mis en service, il faudra alors près de 12 MtU, bien plus que ce qu'il sera possible de fournir.

Afin de ne pas épuiser rapidement les réserves, il est nécessaire de développer une nouvelle génération de réacteurs, optimisant l'utilisation de l'uranium, ou basée sur un autre noyau fissile, tel que le thorium. Dans cette optique, de nouveaux concepts de réacteurs sont avancés : ce sont les réacteurs nucléaires de IV^{ème} génération.

I.3. Le nucléaire de 4^{ème} génération

I.3.1. Le Forum International Génération 4 : l'avenir du nucléaire de fission

Dix pays⁴ se sont réunis lors du Forum International Génération 4, ou GIF [7], en 2000, afin de déterminer quels types de nouveaux réacteurs devraient être développés. Ce forum a permis surtout de poser le principe du potentiel indéniable de l'énergie nucléaire pour satisfaire la future augmentation vertigineuse de la demande en énergie, et pour répondre aux critères très sévères des normes environnementales. Ce forum pose donc les bases d'une coopération internationale visant à unir les moyens de recherche et développement pour développer les nouvelles filières de système nucléaire de fission. Les grands objectifs de ce forum ont rapidement fait l'objet d'un consensus entre les différents pays membres. Une feuille de route technologique a été proposée pour servir de fil conducteur aux recherches [8]. Les quatre mots clés sont : **environnement, rentabilité, sécurité, non-prolifération**.

En effet, les futurs réacteurs devront respecter l'**environnement**, en minimisant autant qu'il sera possible l'utilisation des ressources naturelles, et l'émission des déchets radioactifs. L'idée sera d'utiliser des spectres à neutrons rapides, et de permettre le retraitement en ligne des déchets radioactif (uranium, plutonium, actinides mineurs, etc.). L'**aspect économique** est lui aussi très important. En effet, pour s'imposer, les futurs réacteurs devront être concurrentiels vis-à-vis des autres moyens de production énergétiques. En termes de **sécurité**,

⁴ Les dix pays sont : Argentine, Brésil, Canada, France, Japon, Corée du Sud, Afrique du Sud, Suisse, Royaume Uni et Etats-Unis d'Amérique.

les installations devront répondre à des critères très contraignants, et les probabilités d'endommagement du cœur devront être les plus faibles possibles, et une attention toute particulière sera portée sur la non prolifération des matières radioactives.

I.3.2. Le choix de la filière thorium

A l'état naturel, seuls existent un noyau fissile que nous avons déjà présenté, l' ^{235}U , et deux noyaux fertiles⁵, l' ^{238}U et le ^{232}Th . Comme le montre la Figure 6, ces deux noyaux permettent d'obtenir respectivement le ^{239}Pu et l' ^{233}U .

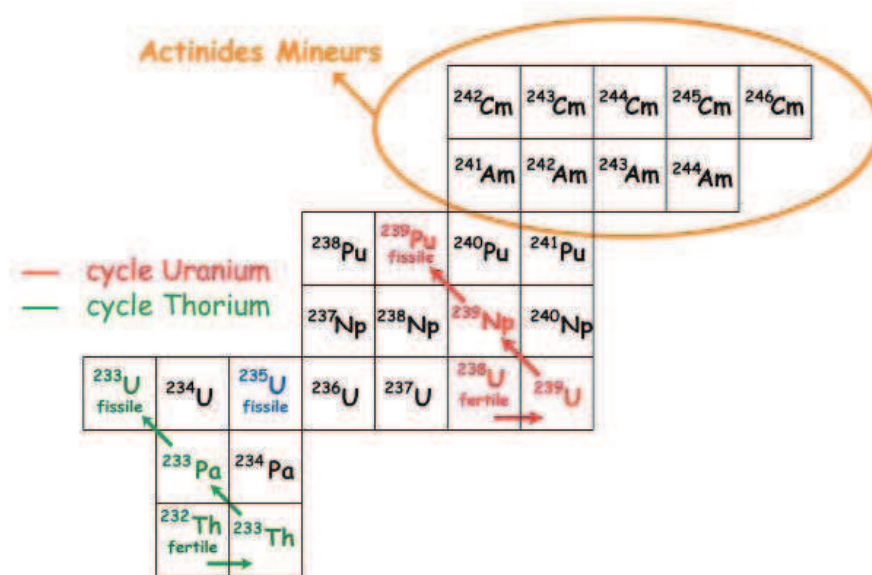


Figure 6 : Les deux cycles de combustions possibles pour les réacteurs surgénérateurs de 4^{ème} génération [9].

Deux cycles sont donc proposés : le cycle $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$, et le cycle $^{238}\text{U}/^{239}\text{Pu}$. Ces deux cycles présentent l'avantage d'utiliser deux noyaux très abondants dans la nature, puisque l' ^{238}U représente 99.3% de l'uranium naturel, et que les réserves de thorium sont estimées entre deux et trois fois supérieures aux réserves d'uranium. Ces réserves sont détaillées dans le Tableau 3.

⁵ Un noyau fertile est un noyau produisant, par capture d'un neutron, un noyau fissile.

Pays	Réserves (tonnes)
Australie	300 000
Inde	290 000
Norvège	170 000
Etats-Unis	160 000
Canada	100 000
Afrique du Sud	35 000
Brésil	16 000
Autres	95 000
Total	1 200 000

Tableau 3 : Réserves mondiales de thorium [10].

L'idée est de mettre au point des réacteurs produisant autant de matière fissile qu'ils en consomment, à partir justement de ces noyaux fertiles. Ces réacteurs sont dits régénérateurs. On permettrait ainsi de repousser la question de l'exploitation des ressources naturelles.

La filière uranium est actuellement en partie utilisée dans les réacteurs à l' ^{235}U mélangé à l' ^{238}U . Mais la quantité produite de ^{239}Pu est beaucoup trop faible, et ne compense pas la consommation de matière fissile du réacteur. A contrario, la filière thorium présente deux avantages de poids :

- Moins de déchets radiotoxiques produits (le numéro atomique du ^{232}Th étant plus faible que l' ^{238}U , le thorium aura besoin de capturer moins de neutrons pour former le premier actinide mineur) ;
- Régénération quel que soit le spectre neutronique, donnant plus de latitude aux réacteurs qui pourraient utiliser ce cycle.

Cette filière thorium a été déjà étudiée et testée aux Etats-Unis dans les années 1960 et 1970, à Oak Ridge, comme nous le détaillerons plus loin...

I.3.3. Les six réacteurs candidats

Six réacteurs différents ont été choisis pour être étudiés par les différents pays membres du GIF. Ces systèmes ont été sélectionnés pour leurs aptitudes théoriques à couvrir l'étendue des besoins prévus en 2050 : la génération d'électricité, la production d'hydrogène, la production de chaleur, et une gestion rigoureuse des déchets nucléaires:

- Le **VHTR** : Very High Temperature Reactor, ou Réacteur à Très Haute Température (1000 à 1200 °C). Ce réacteur à neutrons thermiques est constitué d'un cœur modéré au graphite, dans lequel circule de l'hélium gazeux. Ce gaz caloporteur va alors entraîner une turbine qui produira de l'énergie électrique. Il peut utiliser plusieurs matériaux fissiles (uranium, plutonium, actinides mineurs). A noter qu'il peut aussi produire de la chaleur.
- Le **SCWR** : Supercritical Water-Cooled Reactor, ou Réacteur à Eau Supercritique. Ce réacteur reprend les meilleures caractéristiques des REP et des REB. Ce réacteur à eau légère utilise de l'eau supercritique comme fluide caloporteur et comme modérateur.
- Les **SFR**, **LFR** et **GFR** : respectivement Sodium-cooled Fast Reactor (Réacteur Caloporteur Sodium), Lead-cooled Fast Reactor (Réacteur Caloporteur Plomb) et Gas-cooled Fast Reactor (Réacteur Caloporteur Gaz). Les deux premiers sont refroidis par des métaux liquides (sodium et plomb), le dernier par de l'hélium gazeux. Ces trois réacteurs sont à neutrons rapides. Ils permettent la surgénération et la transmutation des actinides mineurs.
- Enfin, le **MSR** : Molten Salt Reactor. Ce réacteur fonctionne avec des sels fondus comme combustible et caloporteurs. De plus, il est possible de retraiter en ligne les déchets. Ce réacteur sera présenté dans le paragraphe suivant.

L'étude de ces différents réacteurs doit suivre un plan pré-établi depuis la phase de mise en place des axes de recherche, l'étude de la faisabilité des réacteurs choisis par une démonstration à différentes échelles, depuis celle du laboratoire à celle du pilote industriel.

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes plus particulièrement intéressés au réacteur à sels fondus. Ses particularités notamment en matière de retraitement en ligne, et de choix de combustible ont suscité depuis quelques années différents programmes de recherche à l'échelle européenne ou internationale.

I.4. Le Réacteur à Sels Fondus

Le **Réacteur Nucléaire à Sels Fondus (RSF)** se présente comme un concept intéressant pour une production durable et responsable d'énergie nucléaire. L'étude de ce réacteur a commencé dans les années quarante [11, 12], époque où nombre de prototypes furent développés et testés, et certains mis en service (notamment le réacteur à eau pressurisée). L'avantage particulier du RSF est qu'il utilise un combustible liquide, permettant son retraitement en ligne. Ce paragraphe expliquera tout d'abord ce que sont les sels fondus, ainsi que leur utilisation dans la technologie nucléaire. Nous présenterons ensuite un court historique du concept, avant de rentrer plus avant sur ses principes physiques et chimiques.

I.4.1. Utilisation des sels fondus dans le nucléaire

Le sel combustible est l'élément clé du système, à partir duquel tout va s'organiser. Le choix de ce sel est le résultat d'un compromis entre ses propriétés physico-chimiques et les contraintes neutroniques : la température de fusion du mélange de sels doit être assez basse, le mélange doit être stable thermiquement et chimiquement. Pour finir, il doit pouvoir supporter les irradiations. Mais avant de discuter des avantages et inconvénients des sels fondus, et du choix du sel pour le réacteur, il convient de définir ce qu'est un sel fondu, et quels sont leurs rôles pour le nucléaire.

1.4.1.1. Définition d'un sel fondu

On désigne par « **sel fondu** » tout **milieu ionique** constitué d'**anions** et de **cations inorganiques** entre lesquels de **fortes interactions électrostatiques** permettent une **cohésion du liquide**. Afin de ne pas confondre les sels fondus avec les liquides ioniques à température ambiante (RTIL pour Room Temperature Ionic Liquids), il convient de préciser que les températures d'utilisation des sels fondus sont beaucoup plus élevées, de 400 à 800°C pour les chlorures ou jusqu'à 1200°C pour les fluorures.

1.4.1.2. Utilisation des sels fondus pour le nucléaire

Les sels fondus présentent des atouts intéressants pour leur utilisation dans le nucléaire. Ils ne sont pas altérés par les irradiations, contrairement aux solvants organiques qui se détériorent rapidement. Ils ne contiennent pas d'éléments modérateurs, permettant une criticité⁶ beaucoup plus souple que dans les milieux aqueux. Ces deux propriétés autorisent leurs utilisations dans des milieux très irradiants, et très chargés en matières radioactives. De plus, les hautes températures d'utilisation des sels fondus permettent d'envisager une faible période de refroidissement des combustibles avant retraitement. Enfin, du fait de leur caractère ionique, il se forme des interactions coulombiennes avec le soluté, limitant ainsi les phénomènes de transfert des espèces dissoutes vers la phase gazeuse.

1.4.1.3. Avantages et inconvénients des sels fondus pour le Réacteur à Sels Fondus

De manière générale, les sels fondus possèdent une grande capacité calorifique, une bonne conductivité thermique et une pression de vapeur relativement basse. Grâce à ces propriétés, les sels fondus montrent des avantages certains dans le cadre de leur utilisation pour le nucléaire :

⁶ Criticité : terme traduisant les risques de phénomènes de fission incontrôlée dans les matériaux fissiles

- Ils peuvent être utilisés comme combustible, caloporteur (grande capacité calorifique) et éventuellement comme cible de spallation ;
- Les dommages mécaniques dus aux irradiations n'existent plus (contrairement aux combustibles solides) ;
- Le cœur du réacteur ne sera pas sous grande pression (faible pression de vapeur) ;
- Les compositions des mélanges sont aisées à modifier et à adapter selon les contraintes de température, vaporisation, etc...

Toutes ces qualités sont néanmoins pondérées par d'autres propriétés plus gênantes, telles que leurs actions corrosives vis-à-vis de nombreux matériaux (notamment les oxydes) et leur réactivité par rapport à l'atmosphère environnante; il est donc nécessaire de développer des matériaux résistants et de concevoir des installations adaptées.

I.4.2. Historique des réacteurs à sels fondus

Le RSF est le prolongement d'un projet militaire américain, l'Aircraft Reactor Experiment (ARE) [11], sur la propulsion nucléaire d'avions. L'ARE a été testé en 1954, et a fonctionné une centaine d'heures à la puissance de 2.5 MWth. Il utilisait un mélange de sels fluorés NaF - ZrF₄ - UF₄ (53 – 41 – 6 mol.) comme combustible, à la température de 500 °C. Ce mélange fondu circulait dans un cœur constitué d'un bloc modérateur d'oxyde de béryllium. Suite à ce succès, un réacteur de démonstration à des fins civiles pour la production d'électricité voit le jour dans les années 60 : c'est le Molten Salt Reactor Experiment (MSRE) [13] (Figure 7). Il atteignit la puissance de 8 MWth. Un cœur en graphite percé de canaux permettait le passage du sel combustible, constitué d'un mélange de fluorures LiF – BeF₂ – ZrF₄ – UF₄ (65 – 29 – 5 – 1 en mol%). Parallèlement, des études ont été menées sur la corrosion des cuves et des tuyauteries, et sur la mise au point d'alliages résistant à ces conditions extrêmes, comme l'Hastelloy-N (68% Ni – 17% Mo – 7% Cr – 5% Fe). Cette expérience a montré la faisabilité d'un réacteur nucléaire utilisant des sels fondus.

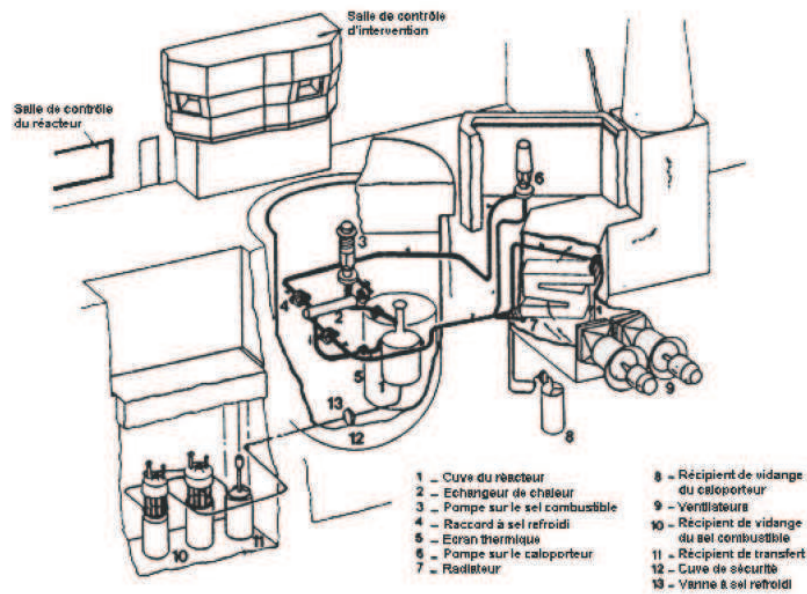


Figure 7 : Représentation du réacteur expérimental MSRE.

Un nouveau projet a ensuite été développé, associant au réacteur une usine de retraitement : le Molten Salt Breeder Reactor (MSBR) [14]. Nous allons nous attarder sur ce projet, car les recherches actuelles s'appuient sur ce prototype.

I.4.3. Le projet MSBR (Molten Salt Breeder Reactor)

Le MSBR (Figure 8) réacteur surgénérateur est basé sur un combustible $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$, pour une puissance thermique de 2500 MWth environ [12]. Il s'annonce très prometteur, tant sur le plan de la thermohydraulique [15] que du retraitement en ligne des déchets [16]. Le sel combustible passe au travers d'un cœur en graphite percé de canaux, dont la température est d'environ 650 °C, et se réchauffe d'une centaine de degrés. La chaleur est échangée avec un circuit de sel secondaire ($\text{NaBF}_4 - \text{NaF}$, 92 – 8 % mol.).

Il produit de l'électricité avec un rendement de l'ordre de 40 – 45%, pour une puissance électrique de 1GWe. Le sel combustible est un mélange de fluorures $\text{LiF} - \text{BeF}_2 - (\text{Th}+\text{U})\text{F}_4$ (72 – 16 – 12 % mol. environ), dont les principales caractéristiques physico-chimiques sont fournies dans le Tableau 4.

Propriétés physiques	Sel combustibles 650°C	Eau 25°C – 1 bar	Eau 300°C – 150 bars
Densité (g.cm ⁻³)	3.3	1	0.726
Coefficient de dilatation (°C ⁻¹)	-6.7 x 10 ⁻⁴	-2.6 x 10 ⁻⁴	-3.2 x 10 ⁻³
Température de fusion (°C)	500	0	/
Pression de vapeur à 650 °C (Pa)	13	3170	342
Viscosité à 650 °C (Pa.s)	7 x 10 ⁻³	9 x 10 ⁻⁴	9 x 10 ⁻⁵
Chaleur spécifique Cp (J.cm ⁻³ .K ⁻¹)	4.5	4.18	7.53
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	1.2	0.61	0.41

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques du sel combustible $\text{LiF} - \text{BeF}_2 - (\text{Th} + \text{U})\text{F}_4$ du réacteur MSBR, comparées avec celles de l'eau à 25°C/1 bar, et à 300°C/150 bars.

Il est intéressant de comparer ces propriétés à celles de l'eau utilisée dans les REP (Tableau 4). Alors que les REP doivent supporter une pression de l'ordre de 150 bars, la très faible pression de vapeur du sel permet au MSBR de fonctionner à pression atmosphérique. Pour finir, le sel possède de meilleures propriétés thermiques, propriétés intéressantes pour son rôle de fluide caloporteur.

Au réacteur est associée une unité de retraitement des déchets, destinée à extraire les produits de fission par traitement en ligne de l'ensemble du sel combustible (50 m³) en dix jours [12, 14]. Le retraitement vise à limiter l'empoisonnement du cœur, et à maximiser la surgénération. Le ²³³Pa, formé par capture de neutrons du ²³²Th, est extrait, puis on le laisse décroître en ²³³U. Ce dernier est alors en partie réinjecté dans le réacteur. On arrive de cette manière à avoir un réacteur surgénérateur, avec un taux de régénération de 5 % [12].

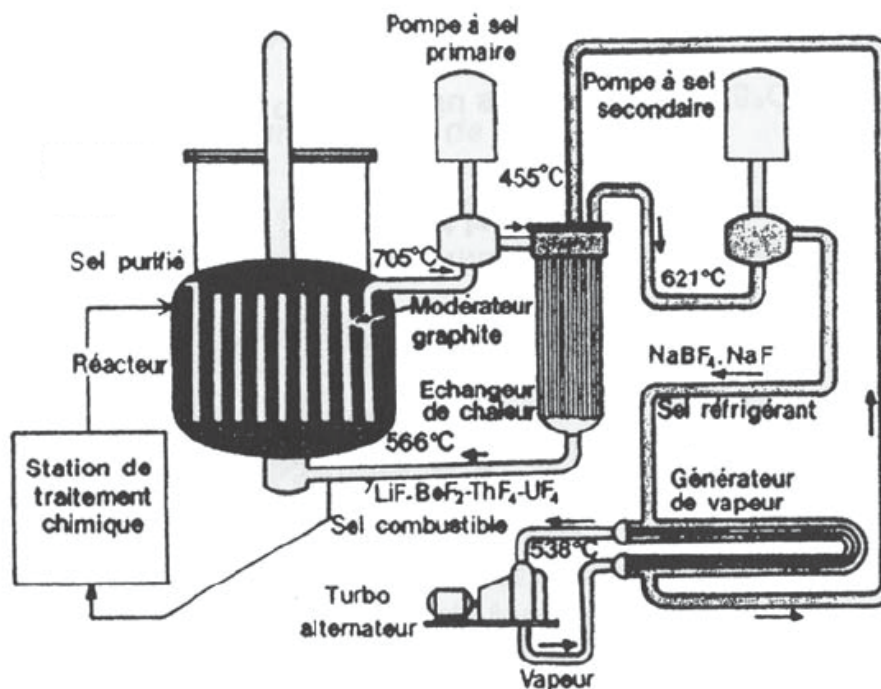


Figure 8 : Schéma de fonctionnement du MSBR

Le modérateur retenu est le graphite. Ce matériau a une faible section efficace, rendant ainsi la probabilité d'interaction entre le graphite et le sel combustible faible. C'est un bon modérateur, qui supporte très bien la température jusqu'aux environs de 3000 °C. Cependant, le ^{35}Cl présent à l'état de trace dans le graphite, se voit transformé en ^{36}Cl par capture neutronique. De plus, des produits de fission provenant du bain, tels que le Xe ou le Kr, peuvent se déposer sur les parois, se transformant ensuite en divers éléments instables, tels que le Cs ou le La [17, 18]. Du fait de cette pollution, le graphite doit être remplacé régulièrement, stocké puis décontaminé. Les matériaux utilisés, pour les canalisations notamment, doivent résister à la corrosion par les sels fondus et aux hautes températures. Une version améliorée de l'Hastelloy-N utilisé dans le MSRE est développée pour une meilleure résistance à ces contraintes.

Au cours du fonctionnement du réacteur, le sel s'appauvrit en matière fissile et des produits de fission apparaissent, tels que le fluorure de strontium SrF_2 , le fluorure de néodyme NdF_3 , le xénon Xe ou le molybdène Nd. L'apparition de ces espèces, dont les cations ont des valences différentes de celles des sels initiaux, va bouleverser le bilan en fluor du mélange combustible, conduisant à une augmentation du potentiel redox de celui-ci. On peut corriger cet effet par contrôle du ratio $\text{U}^{\text{III}}/\text{U}^{\text{IV}}$, par ajout d'uranium dans le cœur.

Sur le papier, le concept est très motivant. Ce réacteur montre pourtant un gros point faible : le retraitement des déchets en ligne se montre contraignant, et d'après certaines études, dangereux [19]. Malgré les progrès réalisés, et les perspectives plutôt positives, ce projet s'arrête donc, compliqué par des problèmes financiers et politiques en 1976. Il continue en France avec EDF et AREVA, mais stoppe en 1983 pour des raisons similaires. Le MSBR ayant suscité de nombreuses perspectives laissées en suspens, le Japon décide de lancer le projet Thorims-NES (Thorium Molten Salt Nuclear Energy Synergetics) [20]. Ce dernier, jugeant la surgénération du MSBR délicate, propose de découpler la production de matière fissile de la production d'électricité. Deux concepts sont alors proposés : le concept FUJI et le concept AMSB (Accelerator Molten Salt Breeder). Le premier vise à assurer la production énergétique via des RSF Th/U régénérateurs ou légèrement sous-générateurs, la surgénération d' ^{233}U étant réalisée par l'AMSB. Cette surgénération s'avère très complexe, conduisant à l'abandon du projet. Le CEA développa le concept de réacteur sous-critique TASSE (Thorium ADS with simplified fuel cycle for long term energy production) [21], cherchant à répondre au besoin de « plus de propreté » du cycle nucléaire, en ralentissant le retraitement pour limiter les déchets. EDF proposa le concept AMSTER (Actinide Molten Salt TransmutER), reprenant le principe du MSBR, tout en optimisant également la minimisation des déchets [22, 23] en allongeant le temps de retraitement des déchets de 10 à 300 jours.

Aujourd'hui, le RSF intéresse à nouveau, notamment dans les pays européens, avec différents projets comme MOST, dans l'optique de faire le point sur les connaissances acquises et de définir les nouveaux besoins de recherche et développement. Un nouveau réacteur démonstrateur a même été proposé. En France, le CNRS, dans le cadre du programme PACEN (Programme sur l'Aval du Cycle Electronucléaire) avec la création d'un groupement spécifique de recherche dédié aux études sur le RSF, étudie depuis 2004 le concept Molten Salt Fast Reactor (MSFR). Contrairement aux réacteurs développés à Oak Ridge, le MSFR n'utilise plus de graphite, ni de BeF_2 . En supprimant l'utilisation du graphite, on s'affranchit des problèmes liés à la dégradation du modérateur. De plus, il est prévu qu'il utilisera le cycle thorium, produisant ainsi moins de déchets transuraniens. Ce projet est en cours d'étude, et l'objectif est de donner en 2012 un design réalisable de réacteur.

I.4.4. Le choix du mélange de sels fluorés pour le RSF

Le mélange 71.7% LiF – 16% BeF₂ – 12.3% (Th+U)F₄ (composition molaire), utilisé dans le MSBR, fut motivé pour plusieurs raisons :

- une température de fusion de l'ordre de 550 °C ;
- une faible teneur en ThF₄ et UF₄ ;
- une bonne solubilisation des produits de fission, notamment des terres rares, et des transuraniens.

Les températures de fusion d'UF₄ ou de ThF₄ étant très élevées (supérieures à 1000 °C), il est nécessaire de les mélanger à d'autres sels fluorés, tels que LiF, BeF₂ ou NaF, afin d'abaisser ces températures, comme le montre les diagrammes ternaires LiF-BeF₂-ThF₄ et LiF-BeF₂-UF₄, en Figure 9 [24, 25].

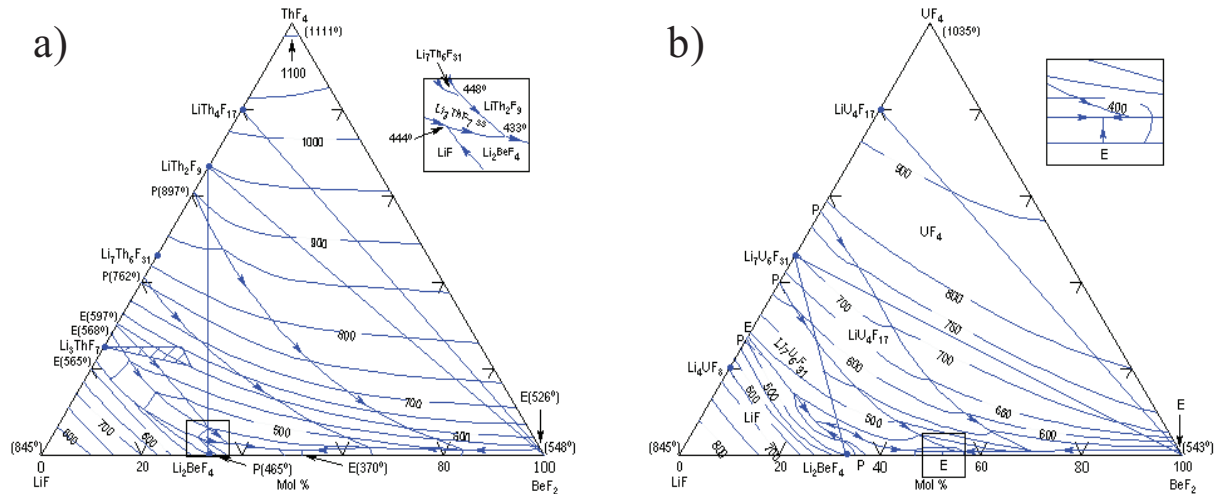


Figure 9 : Diagrammes de phase de a) LiF-BeF₂-ThF₄, et b) LiF-BeF₂-UF₄.

Les sels fluorés ont été préférés aux sels chlorés, car suite aux premiers travaux effectués à Oak Ridge, différents types de matériaux ont déjà été testés (Hastelloy-N), et un cycle de retraitement en ligne des déchets déjà expérimenté. D'autre part, les chlorures fondus

posent d'autres problèmes. Le chlore à l'état naturel est composé à 76% de ^{35}Cl , cet isotope étant très nuisible à l'économie de neutrons. De plus, il produit du ^{36}Cl , émetteur β^- ayant une demi-vie longue de 3.10^5 ans. Les sels chlorés sont extrêmement corrosifs et les expériences utilisant des matériaux coûteux à base de molybdène ou de graphite n'ont guère été concluantes [26]. Enfin, les tensions de vapeur des chlorures fondus étant très élevées, ils sont très instables.

I.4.5. La nouvelle stratégie d'étude et de conception du réacteur à sels fondus

Le Forum Génération IV a relancé l'intérêt pour ce concept. Les recherches menées sur ce réacteur, principalement réalisées à Oak Ridge, se sont brusquement arrêtées faute de moyens et de soutiens politiques, et doivent maintenant être relancées en considérant tout le travail considérable déjà réalisé. En Europe, le projet EURATOM participe aux recherches sur le réacteur à sels fondus. En France, le CNRS pilote un Programme sur l'Aval du Cycle ElectroNucléaire (PACEN), qui regroupe des laboratoires universitaires, du CNRS et du CEA. Une branche de ce programme est entièrement dédiée au réacteur à sels fondus, le Pôle Concerté de Recherche « Applications Nucléaires de Sels Fondus » (PCR ANSF). Une des missions que doivent remplir ces nouvelles recherches est de comprendre comment s'organise le bain de sels dans lequel sera dilué le combustible, et de remonter à des formations et des quantités de complexes, pour savoir comment se « structure » le liquide.

I.5. Approche structurale des sels fondus d'intérêts nucléaires

I.5.1. Caractérisations physico-chimiques

Il est nécessaire de caractériser d'un point de vue structural les bains fondus servant de combustible au réacteur et de connaître quelles sont les espèces ou complexes en présence, de comprendre les effets d'ajout d'autres sels fluorés tels que les fluorures d'alcalin, dans les

mélanges, ou encore, les effets d'ajout d'oxydes. La caractérisation physico-chimique de ces mélanges doit permettre de remonter à des informations telles que la fluoroacidité⁷, de déterminer les degrés d'oxydation des différents éléments. Toutes ces données sont cruciales pour les électrochimistes qui mettent au point le suivi du bain combustible, et les procédés d'extraction des produits de fission. Cependant, à cause de leurs propriétés, peu d'études sur la structure des bains fluorés sont disponibles dans la littérature. Rajoutons à ces propriétés les problèmes de radioprotection, et nous voyons que les expérimentateurs doivent faire face à de nombreux problèmes.

Quelques équipes ont cependant procédé à des études structurales sur des systèmes fondus à base de thorium, tant dans les chlorures que dans les fluorures, moyennant des développements expérimentaux adaptés tant au niveau du système de chauffage que de l'environnement de l'échantillon. Toth *et al.* [27], par Raman haute température dans le mélange ternaire LiF-NaF-ThF₄, ont montré la présence de [ThF₈]⁴⁻ à basse teneur en ThF₄ (de 14 à 20 % mol.), et de [ThF₇]³⁻ pour des teneurs plus élevées (de 20 à 40 % mol.). Photiadis *et al.* [28], encore par spectroscopie Raman haute température, se sont intéressés à l'environnement du thorium dans des systèmes fondus ThCl₄-ACl (A = Li, Na, K, Cs), mettant en avant qu'à faible concentration en ThCl₄, le thorium se complexe sous la forme [ThCl₆]²⁻ en équilibre avec [ThCl₇]³⁻, et qu'en ajoutant du ThCl₄ dans le bain, les espèces [Th₂Cl₁₀]²⁻, [Th₃Cl₁₄]³⁻, et [Th₃Cl₁₀]²⁺ se forment, reliées entre elles par un réseau de chlores pontants. Bessada *et al.* [29], par RMN et EXAFS haute température, ont observé les binaires LiF-LnF₃ (Ln = Ce, Lu, Y) et LiF-ThF₄.

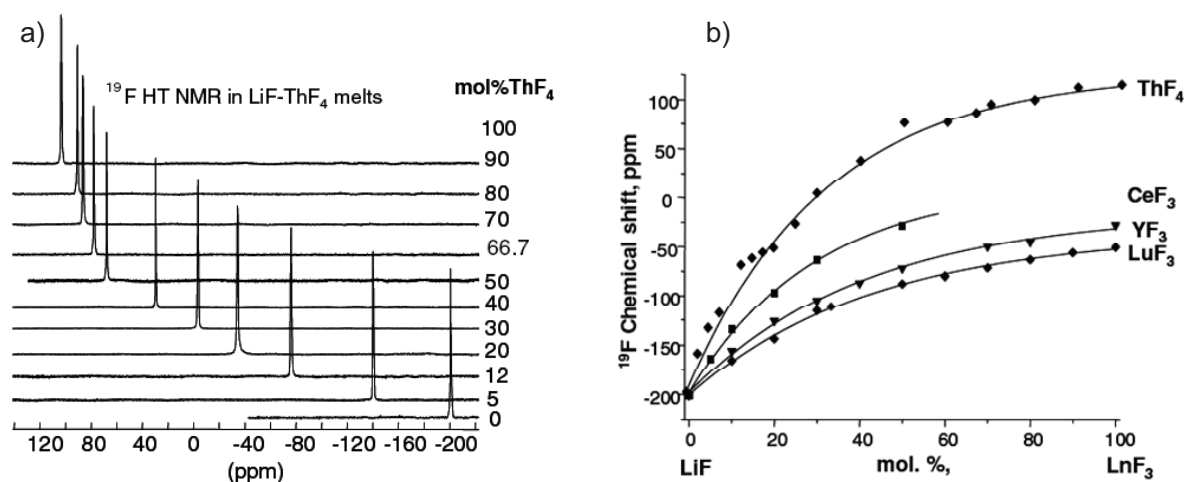


Figure 10 : a) Evolution des spectres RMN du fluor ¹⁹F avec l'ajout de ThF₄ dans LiF-ThF₄ (T = 600°C à 1200°C), et b) évolutions de la position des signaux RMN obtenus en milieu

⁷ Un fluoroacide est un accepteur d'ion F⁻. Une fluorobase est un donneur de F⁻. La fluoroacidité pF⁻ d'un milieu fluoré se calcule de la manière suivante : pF⁻ = -log a[F⁻], où a est l'activité des ions F⁻.

fondue avec la teneur en LnF_3 et ThF_4 dans les mélanges LiF-LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Lu}, \text{Y}$) et LiF-ThF_4 respectivement [29].

L'évolution des spectres RMN du fluor ^{19}F (Figure 10a et b) en milieu fondu avec la composition du mélange montre la formation d'un pseudoréseau liquide, constitué de complexes fluorés plus ou moins connectés par des fluors pontants. Pour la première fois, des expériences EXAFS au seuil L_{III} du thorium à haute température sont réalisées ; cependant, l'extraction des données s'avère difficile, nous expliquerons pourquoi plus loin dans le manuscrit.

Hormis ces quelques études, très peu de résultats expérimentaux dans les mélanges de fluorures de thorium et d'alcalins sont disponibles, tant à cause des difficultés expérimentales liées aux propriétés des sels fluorés, qu'aux problèmes liés à la sécurité qu'impose l'observation d'élément radioactif. Comment, donc, faciliter les études structurales des bains fluorés de ce type ? Le système LiF-ZrF_4 est un bon candidat et a souvent été considéré comme un système modèle du LiF-ThF_4 . En effet, le zirconium présente des similitudes avec le thorium : ils ont le même degré d'oxydation, et les diagrammes de phase des deux binaires sont très voisins, avec les mêmes composés définis aux mêmes compositions, et des courbes de liquidus très semblables. Au-delà de ces similitudes, le système à base de ZrF_4 présente d'autres intérêts. Il peut être ajouté dans le bain LiF-ThF_4 initial, car il permet de baisser la température de fusion du bain, et il peut servir de piège à oxydes. On le retrouve aussi dans les déchets comme l'un des produits de corrosion, etc...

I.5.2. Approche structurale des binaires MF-ZrF_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

L'observation des fluorures fondus est difficile expérimentalement (cf. I.4.2.3. *Avantages et inconvénients des sels fondus pour le RSF*). Du fait de ces complications, peu de groupes de recherche se sont intéressés à l'étude de ces systèmes. Par conséquent, la bibliographie concernant l'approche structurale et la détermination expérimentale des espèces présentes dans les bains de fluorures fondus n'abonde pas, contrairement aux chlorures, qui du fait de leurs températures plus basses, et leur compatibilité avec des matériaux oxydes, sont observables plus facilement. Nous allons dans ce chapitre revenir sur quelques études structurales qui ont porté sur les systèmes fondus MF-ZrF_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

1.5.2.1. Etudes structurales par Raman haute température

Le Raman haute température est une des techniques spectroscopiques les plus utilisées pour l'étude des sels fondus. En effet, elle permet, par analogie avec le Raman en phase solide, de remonter à l'identification de certaines espèces, et de montrer les tendances d'évolution des espèces complexées dans le fondu. Des premières études ont porté sur des verres à base de fluorozirconates d'alcalin, notamment par Almeida et McKenzie [30, 31], car ces verres entrent dans la fabrication des fibres optiques, et intéressent fortement les industries verrière et des télécommunications. L'idée était de donner une image structurale du liquide mais à partir de celle du verre, obtenu par refroidissement rapide.

Les difficultés d'observation des mélanges fluorés imposent des développements expérimentaux spécifiques pour palier aux problèmes de corrosion, d'atmosphère et de température. On peut citer le système de la cellule sans fenêtre (window-less) ou « goutte pendante » qui permet d'obtenir des spectres Raman in situ dans des fluorures fondus sans contact, tout en limitant les problèmes d'émission thermique (corps noir) inévitables avec un four traditionnel dans les gammes de températures concernées. [32, 33]

On peut citer les travaux de Toth *et al.* [34], qui ont publié les premiers une étude structurale en milieu fondu d'un système à base de fluorures de zirconium, dans le ternaire LiF-NaF-ZrF₄ par spectroscopie Raman à haute température, entre 550°C et 650°C. Se plaçant à l'eutectique LiF-NaF (46.5-53.5 mol%), ils ont ajouté des quantités croissantes de ZrF₄ (14, 20, 25, 29, 33 et 40 % mol.). Suite à de nombreux problèmes de pollution des cellules faisant échouer les expériences, ils ont dû développer un montage expérimental plus adapté, préparer les échantillons en boîte à gants sous atmosphère d'hélium et développer un four spécifique.

Leur démarche a consisté tout d'abord à comparer les spectres obtenus dans le liquide avec les spectres Raman à température ambiante de composés définis dont les structures cristallographiques étaient parfaitement connues. [28, 33-36]. Les spectres Raman obtenus pour les phases solides Li₂ZrF₆, Na₃ZrF₇ et K₂ZrF₆ sont présentés en Figure 11a. Dans ces différents composés, le zirconium se trouve respectivement en coordinence 6, 7 et 8. Les auteurs établissent ainsi une corrélation entre la fréquence des bandes de vibrations, et le nombre de voisins autour du zirconium : la bande à 585 cm⁻¹ est attribuée aux espèces [ZrF₆]²⁻, à 556 cm⁻¹ à la forme [ZrF₇]³⁻, et à 525 cm⁻¹ à [ZrF₈]⁴⁻.

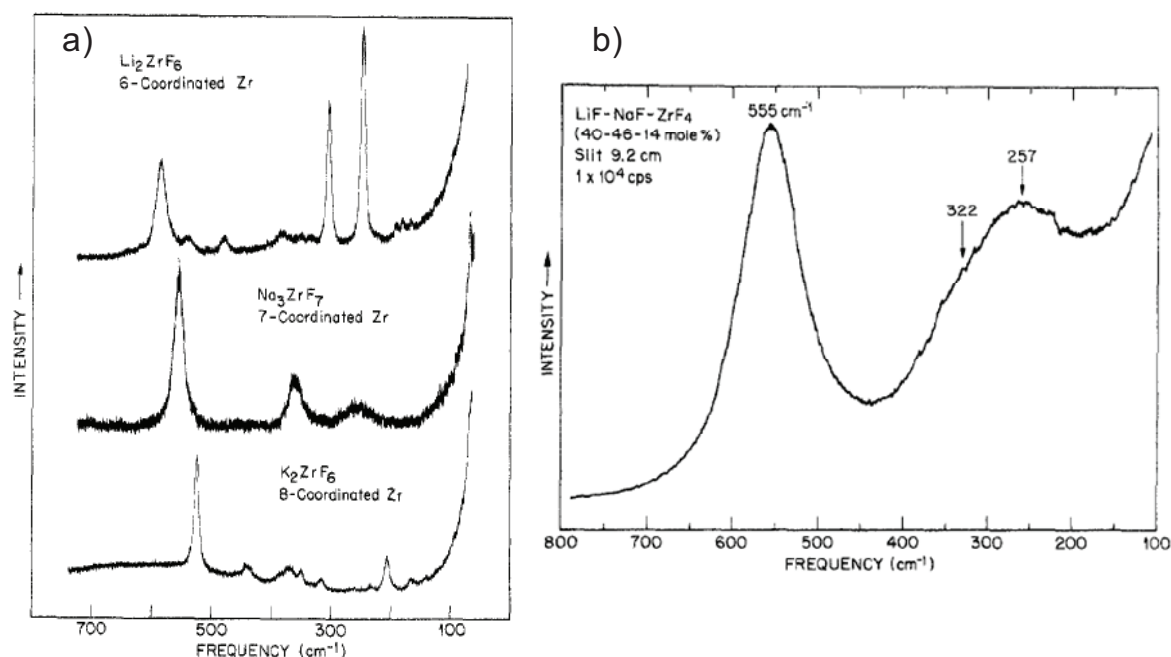
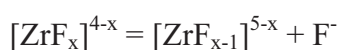


Figure 11 : Spectres Raman obtenus dans a) les phases pures cristallisées Li_2ZrF_6 , Na_3ZrF_7 et K_2ZrF_6 , b) le mélange ternaire LiF-NaF-ZrF_4 (40-45-14 % mol.) [34].

Les spectres Raman obtenus dans le liquide pour les mêmes compositions (cf. Figure 11b), sont discutés par comparaison. On remarque sur la figure 11 b) que les spectres sont très larges, du fait du désordre existant dans le liquide, et il est plus difficile d'en extraire les contributions. Les auteurs décrivent néanmoins une forte correspondance entre le spectre de Li_2ZrF_6 solide et le spectre de la même composition (33 % mol. de ZrF_4) fondue. Par analogie, ils en déduisent que dans le milieu fondu la coordinence reste de 6 et que l'espèce prépondérante est bien $[\text{ZrF}_6]^{2-}$. Pour les autres concentrations, le déplacement de la bande de vibration de 555 cm^{-1} à 577 cm^{-1} entre 14 % mol. à 33 % mol. en ZrF_4 montrerait que le zirconium adopte une coordinence maximum de 8, alors que la bande de vibration à 593 cm^{-1} , pour 40 % mol. ZrF_4 , suggérerait que le zirconium pourrait s'entourer de moins de 6 voisins à haute teneur en ZrF_4 . Du fait de l'importante largeur des bandes, les auteurs sont obligés pour rendre compte des spectres obtenus, d'introduire plusieurs composantes dans leur simulation et donc de supposer la coexistence de différentes espèces dans le milieu fondu. Ces observations ont déjà été reportées pour des mélanges $\text{LiF-BeF}_2\text{-UF}_4$ [35]. Ils proposent un équilibre entre les différents complexes selon l'équation suivante :



Pour finir, ils ont établi que les complexes étaient isolés dans le liquide, et qu'il n'y avait pas de fluors pontants entre eux, à haute teneur en ZrF_4 .

Dracopoulos et al. [36] ont étudié le binaire KF-ZrF₄ et les composés Li₂ZrF₆, K₂ZrF₆, K₃ZrF₇, et Cs₃ZrF₇, ces quatre derniers échantillons étant observés à température ambiante, et ensuite au-delà du point de fusion. Suivant la même logique que Toth, par comparaison des spectres du solide et du fondu, ils ont pu remonter à des informations structurales sur les espèces en présence dans le bain fondu. La Figure 12a montre les spectres Raman obtenus pour le binaire KF-ZrF₄ en milieu fondu.

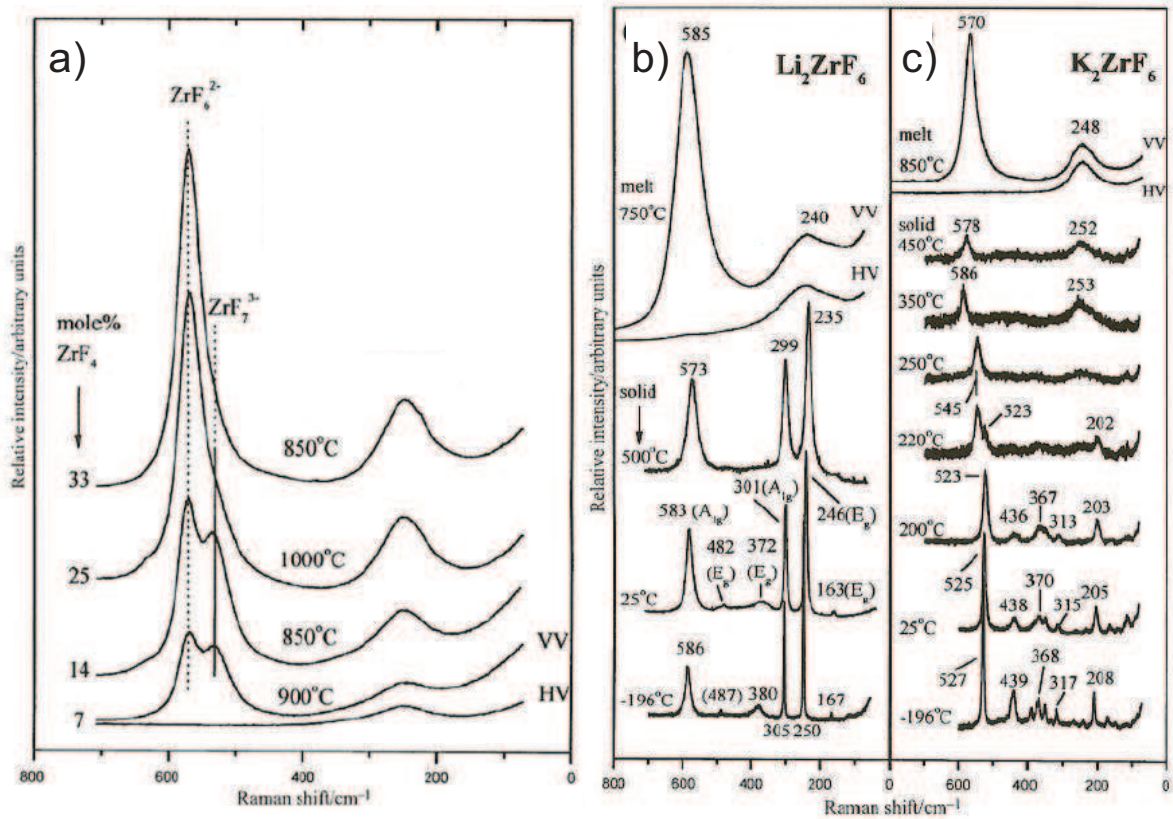
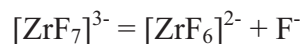


Figure 12 : Spectres Raman a) du binaire KF-ZrF₄ (7 à 33 % mol. en ZrF₄) en milieu fondu, et évolution des spectres Raman avec la température de b) Li₂ZrF₆, et c) K₂ZrF₆.

Ils montrent dès les faibles teneurs en ZrF₄, entre 500 et 600 cm⁻¹, la signature d'espèces [ZrF₆]²⁻ et [ZrF₇]³⁻. Les évolutions d'intensité de ces deux bandes en fonction de la teneur en ZrF₄ montrent qu'à partir de 25 mol%, l'espèce [ZrF₆]²⁻ devient prépondérante selon la réaction :



A plus basses températures, l'existence des espèces à coordinence 7 semble favorisée. Pour Li₂ZrF₆ fondu, l'espèce prédominante est [ZrF₆]²⁻, et on retrouve la même coordinence que dans le solide à température ambiante, comme le montre la Figure 12b. Pour K₂ZrF₆,

(Figure 11c), on note un changement de coordinence entre le solide (CN=8) et le liquide (CN= 6). Dans les composés K_3ZrF_7 et Cs_3ZrF_7 , le zirconium s'entoure aussi de 6 voisins dans le fondu.

La spectroscopie Raman semble tout à fait adaptée pour l'étude de la spéciation de ces mélanges, puisqu'elle met en évidence des formes complexées du zirconium, voire même une coexistence des complexes. Cependant, du fait du fort élargissement des bandes dans le liquide, les déconvolutions sont parfois délicates et peuvent poser question. Cette technique laisse un flou sur la présence de certaines espèces, comme on l'a vu avec l'étude de Toth où sont proposés des complexes du type $[ZrF_5]^-$.

1.5.2.2. Les études thermodynamiques

A partir des mesures d'enthalpie de formation de mélanges par calorimétrie à haute température [37-41], dans les systèmes MF-ZrF₄, différents auteurs ont proposé des modèles thermodynamiques afin de remonter aux espèces présentes dans le bain.

Hatem *et al.* [42, 43] ont étudié les mélanges LiF-, NaF- et KF-ZrF₄. La Figure 13 rapporte les enthalpies de mélange, ainsi que leur évolution avec l'ajout de ZrF₄, pour les trois binaires considérés.

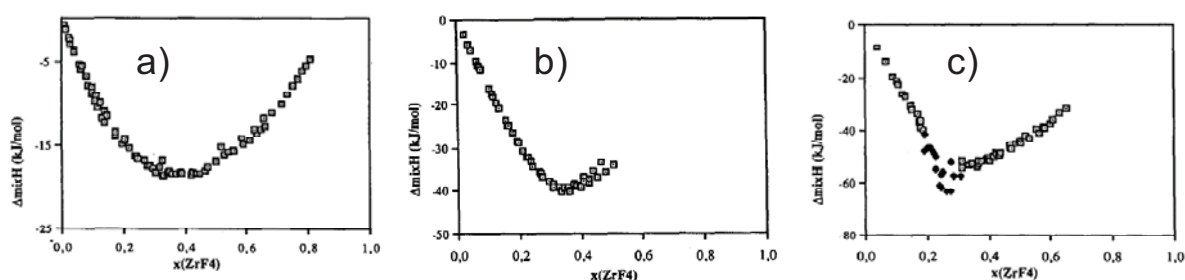


Figure 13 : Enthalpies de mélange en fonction de la proportion en ZrF₄, pour a) LiF-ZrF₄, b) NaF-ZrF₄ et c) KF-ZrF₄.

Nous voyons sur cette figure que les enthalpies de mélange des trois systèmes sont fortement négatives. En accord avec les études de Toth *et al.* [34], et par analogie avec le système MgCl₂-MCl (M = Li, Na, K) [44], ces valeurs très négatives des enthalpies de mélanges traduit l'existence dans le liquide de très fortes interactions conduisant à la formation d'espèces ioniques complexes $[ZrF_x]^{4-x}$ (x = 4 à 8) dans le milieu fondu. De plus,

les valeurs d'enthalpies minimums mesurées dans chacun des trois systèmes correspondent à des compositions pour lesquelles il existe des composés définis ; cette singularité est relevée, mais non expliquée.

Grande *et al.* [45, 46], reprenant les travaux précédents, proposent de traiter la formation des complexes à base de zirconium en faisant intervenir les concepts d'acido - basicité, où ZrF_4 est un acide de Lewis, et le fluorure d'alcalin une base. Ils proposent alors un modèle thermodynamique qui reproduit les valeurs d'enthalpies mesurées dans ces systèmes, et qui permet de déterminer pour chaque composition les espèces en présence. Les minima d'enthalpies mesurées s'expliquent par la présence majoritaire de complexes très stables $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ isolés dans le milieu fondu. Ces minima d'enthalpies mesurées correspondent à des compositions en ZrF_4 pour lesquelles existent des composés définis dans le solide (Li_2ZrF_6 , Na_2ZrF_6 et K_2ZrF_6), où le zirconium a une coordinence de 6. Le zirconium ne changerait donc pas de coordinence lors de la transition du solide au liquide pour ces compositions particulières. Les expériences de Toth *et al.* et Dracopoulos *et al.*, présentées précédemment, corroborent les résultats du modèle thermodynamique. Pour les mélanges à faibles et hautes teneurs en ZrF_4 , le milieu fondu comporterait les espèces $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ et $[\text{ZrF}_8]^{4-}$, sans que le modèle ne puisse indiquer leurs proportions respectives. Pour terminer, les faibles viscosités mesurées dans ces systèmes [47] suggèrent que les espèces semblent très mobiles dans le fondu. Cette mobilité indique que les espèces sont très peu reliées entre elles, et qu'il n'y a pas ou très peu de fluors pontants entre les complexes dans le bain.

I.6. Conclusion

Devant les nouveaux problèmes environnementaux et énergétiques que nous pouvons présager pour le futur, il nous faut changer de mode de production d'énergie. La technologie du nucléaire, malgré toutes les critiques et défauts qu'elle soulève, présente des avantages qui en font un mode de production d'énergie incontournable. Aujourd'hui, en prenant en compte les erreurs technologiques et stratégiques faites sur les réacteurs de II^{ème} génération, la IV^{ème} génération de réacteurs nucléaires proposent six concepts très prometteurs. Le réacteur à sels fondus, comme nous l'avons montré, semble un projet convainquant : les essais et les tests déjà réalisés dans les années 60 et 70, ont permis de collecter des données et des informations, notamment sur le traitement des déchets en ligne, limitant ainsi le transport des matières

dangereuses. Ce réacteur fonctionnerait avec un combustible liquide, à base de sels fondus fluorés, LiF-ThF_4 . Il est primordial afin de mieux maîtriser le procédé et les propriétés du sel au cours de son utilisation d'étudier les propriétés physico chimiques du bain fondu et plus particulièrement sa structure en terme d'espèces anioniques, de pouvoir caractériser leur nature et leur proportions et ce en fonction de la composition, de la teneur en oxydes ou des différents traitements possibles. Seules quelques études expérimentales ont été abordées du fait de la difficulté inhérente à l'étude de tels systèmes, et la description structurale reste parfois très controversée.

L'objet de la thèse est de développer une approche expérimentale originale et unique des mélanges de fluorures fondus, couplant la Résonance Magnétique Nucléaire, l'absorption des rayons X à hautes températures, et la dynamique moléculaire. La combinaison de ces deux techniques avec les calculs de dynamique moléculaire doit nous permettre de mieux décrire les espèces en présence dans les mélanges de fluorures.

Dans un premier temps et c'est l'objet de ce travail, nous avons appliqué cette approche à l'étude de mélange de fluorures de zirconium et d'alcalins. Ces systèmes présentent l'avantage de ne pas être radioactifs, et du fait des nombreuses similitudes avec le système au thorium, leur étude doit permettre une meilleure description de ce type de bain fondu.

Nous présentons une méthodologie tout d'abord décrite dans le cas du système LiF-ZrF_4 , ensuite appliquée aux systèmes NaF-ZrF_4 et KF-ZrF_4 , afin d'observer l'effet de l'alcalin sur la structure de ces milieux fondus à haute température.

Bibliographie

- [1] www.manicore.com (adresse valide au 01/07/09).
- [2] www.aie.org (adresse valide au 01/07/09).
- [3] Commissariat à l'Energie Atomique, « Les Centrales Nucléaires dans le monde », ELECNUC **(2006)**.
- [4] G. H. Marcus, Progress in Nuclear Energy, **37**, 5, **(2000)**.
- [5] B. Bonin, “L'énergie nucléaire du future: quelles recherches pour quels objectifs?”, Ed. Le Moniteur, **(2005)** ; ISBN : 2-281-11307-8.
- [6] J. F. Luciani, A. Simon, « Les ressources naturelles d'uranium fissile permettent-elles de répondre à une forte croissance de l'énergie mondiale ? », rapport CEA HC/AS/em/2002-192, **(2002)**.
- [7] www.gen-4.org (adresse valide au 01/07/09).
- [8] US DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum. “A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems”, GIF-002-00, **(2002)**.
- [9] Elsa Merle-Lucotte, “Le cycle Thorium en réacteurs nucléaires à sels fondus peut-il être une solution aux problèmes énergétiques du XXI^{ème} siècle ? », Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Grenoble, **(2008)**.
- [10] US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Technical Report, **(1999)**.
- [11] R. C. Briant, A. M. Weinberg, Nuclear Science and Engineering, **2**, 795, **(1957)**.
- [12] M. W. Rosenthal, P. R. Kasten, R. B. Briggs, Nuclear Application and Technology, **8**, 107, **(1970)**.
- [13] P. Haubenreich, J. R. Engel, Nuclear Application and Technology, **8**, 118, **(1970)**.
- [14] ORNL, “Conceptual design study of a single fluid molten salt breeder reactor”, Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL-4541, **(1971)**.
- [15] E. S. Bettis, R. C. Roberston, Nuclear Applications and Technology, **8**, 190, **(1970)**.

- [16] M. E. Whatley, L. E. McNeese, W. L. Carter, L. M. Ferris, E. L. Nicholson, Nuclear Applications and Technology, **8**, 170, (1970).
- [17] W. R. Grimes, Nuclear Applications and Technology, **8**, 137, (1970).
- [18] S. Dunlap, W. P. Eatherly, Nuclear Applications and Technology, **8**, 179, (1970).
- [19] A. Nuttin, D. Heuer, A. Billebaud, R. Brissot, C. Le Brun, E. Liatard, J. M. Loiseaux, L. Mathieu, O. Meplan, E. Merle-Lucotte, H. Nifenecker, F. Perdu, S. David, Progress in Nuclear Energy, **46**, 77, (2005).
- [20] K. Furukawa, A. Lecocq, Y. Kato, K. Mitachi, Journal of Nuclear Science and Technology, **27**, 1157, (1990).
- [21] V. Berthou, “Le Concept TASSE (Thorium ADS with simplified fuel cycle for long term energy production)”, Thèse de doctorat, Université d’Evry, Val d’Essonne, (2000).
- [22] D. Lecarpentier, “Le concept AMSTER, aspects physiques et sûreté », Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, (2001).
- [23] D. Lecarpentier, J. Vergnes, Nuclear Engineering and Design, **216**, 43, (2002).
- [24] R. E. Thoma, H. Insley, H. A. Friedman, C. F. Weaver, Journal of Physical Chemistry, **64**, [7], 865, (1960).
- [25] L. V. Jones, D. E. Etter, C. R. Hudgens, A. A. Huffman, T. B. Rhinehammer, N. E. Rogers, P. A. Tucker, L. J. Wittenberg, Journal of American Ceramic Society, **45**, [2], 79, (1962).
- [26] P. Faugeras, “Revue des domaines clefs d’études sur les réacteurs à sels fondus”, note CEA SPRC/LEDC 98/405, (1998).
- [27] L. M. Toth, G. E. Boyd, Journal of Physical Chemistry, **77**, [22], 2654, (1973).
- [28] G. M. Photiadis, G. N. Papatheodorou, Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 3541, (1999).
- [29] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.-L. Rollet, D. Zanghi, Journal of Nuclear Materials, **360**, 43, (2007).
- [30] R. M. Almeida, J. D. McKenzie, Journal of Chemical Physics, **74**, 5954, (1981).
- [31] R. M. Almeida, J. D. McKenzie, Journal of Chemical Physics, **78**, 6502, (1983).
- [32] B. Gilbert, T. Materne, Applied Spectroscopy, **44**, 299 (1990).

- [33] G. M. Photiadis, G. N. Papatheodorou, Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 981, **(1998)**.
- [34] L. M. Toth, A. S. Quist and G. E. Boyd, Journal of Physical Chemistry B, **77**, 1384, **(1973)**.
- [35] L. M. Toth, Journal of Physical Chemistry B, **75**, 631, **(1971)**.
- [36] V. Dracopoulos, J. Vagelatos, G. Papatheodorou, Journal of Chemical Society, Dalton Transactions 1117, **(2001)**.
- [37] M. Gaune-Escard, J. C. Mathieu, P. Desre, Y. Doucet, Journal de Chimie Physique, **11-12**, 1666, **(1973)**.
- [38] G. Hatem, M. Gaune-Escard, Journal de Chimie Physique, **77**, (10), 925, **(1980)**.
- [39] P. Sem, G. Hatem, J. P. Bros, M. Gaune-Escard, Journal of Chemical Society, Faraday Transactions, **80**, 297, **(1984)**.
- [40] M. Gaune-Escard, J. C. Mathieu, P. Desre, Y. Doucet, Journal de Chimie Physique, **7-8**, 1033, **(1973)**.
- [41] G. Hatem, B. de Gasquet, M. Gaune-Escard, Journal of Chemical Thermodynamics, **11**, 927, **(1979)**.
- [42] G. Hatem, F. Tabaries, M. Gaune-Escard, Thermochemica Acta, **149**, 15, **(1989)**.
- [43] G. Hatem, K. Mahmoud, M. Gaune-Escard, Thermochemica Acta, **182**, 91, **(1991)**.
- [44] T. Ostvold, High Temperature Science, **41**, [1], 51, **(1972)**.
- [45] T. Grande, S. Aasland, S. Julsrud, Journal of Non-Crystalline Solids, **184**, 114, **(1995)**.
- [46] T. Grande, S. Aasland, S. Julsrud, Journal of American Ceramics Society, **80**, 1405, **(1997)**.
- [47] T. Grande, H. A. Øye, S. Julsrud, Journal of Non-Crystalline Solids, **161**, 152, **(1993)**.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

II.1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique sélective non destructive qui permet d'obtenir des informations structurales et dynamiques en sondant l'ordre local des noyaux par manipulation de leurs spins nucléaires via des champs magnétiques intenses.

Ces spins nucléaires ont pour origine les particules élémentaires (neutrons, protons), qui constituent les noyaux atomiques. Si les noyaux considérés ont un nombre de nucléons et/ou un nombre de protons impairs, autrement dit un nombre de masse (A) ou un nombre de charges (Z) impairs, ils présentent alors une rotation autour de leur axe vertical appelé « spin ». Ce mouvement de rotation provoque l'apparition d'un moment magnétique μ [48]:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$$

où γ est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau, et $\hbar$ la constante de Planck divisée par 2π ($\hbar = 1,054.10^{-34}$ J.s).

Pour un noyau de spin I, il existe (2I+1) niveaux d'énergie, chacun étant défini par un nombre magnétique m tel que $-I \leq m \leq +I$, variant par pas d'une unité dans cet intervalle.

En l'absence de champ magnétique extérieur, le moment magnétique du noyau n'est pas orienté selon une direction privilégiée, et tous les niveaux d'énergie sont dégénérés. La dégénérescence des (2I+1) niveaux d'énergie est levée par application d'un champ magnétique externe statique $\vec{B}_0$ (effet Zeeman). L'écart entre deux niveaux d'énergie obéit à la relation de Bohr :

$$\Delta E = |\gamma \hbar B_0| = h \nu$$

En soumettant le système à une impulsion radiofréquence B1 de fréquence $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$, correspondant à la fréquence de résonance, ou la fréquence de Larmor du noyau observé, il est possible de provoquer 2I transitions entre ces niveaux.

Le Tableau 5 donne les valeurs des fréquences de Larmor de différents noyaux pour un champ magnétique B_0 de 9,4 Tesla et 17,6 Tesla.

II.1.1. Les principales interactions en RMN

La RMN va s'intéresser à la perturbation de la résonance d'un noyau donné par son environnement dans le cas où l'interaction Zeeman est dominante. Nous pouvons distinguer quatre contributions à cette perturbation qui diffèrent par leurs caractéristiques physiques et leurs intensités :

Isotope	Spin	Abondance naturelle (%)	Fréquence de Larmor à 9,4 T (ν_0 , MHz)	Fréquence de Larmor à 17,6 T (ν_0 , MHz)
^{19}F	1/2	100,0	376,50	705,83
^{91}Zr	5/2	11,22	37,20	69,74
^7Li	3/2	92,41	155,51	291,53
^{23}Na	3/2	100,0	105,84	198,42
^{39}K	3/2	93,26	18,67	35,00
^{17}O	5/2	0,038	54,24	101,69

Tableau 5 : Caractéristiques RMN (isotopes, spins, abondance naturelle, et fréquences de Larmor) de quelques noyaux à deux différents champs magnétiques.

- Le déplacement chimique

Cette interaction est à l'origine du déplacement de la fréquence de résonance du noyau observé. Elle est directement reliée à la nature et à la géométrie de la sphère de coordinence de ce noyau. Sous l'effet de B_0 , les électrons de liaison d'un atome vont entrer en mouvement et produire un champ s'opposant à B_0 . Le déplacement de la résonance s'exprime comme suit :

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma)$$

où σ est le tenseur d'écran. Afin de faciliter l'utilisation de cette grandeur, et pour pouvoir comparer des spectres réalisés à différents champs B_0 , il est d'usage d'exprimer le déplacement chimique en partie par million (ppm) de la fréquence de résonance d'un produit de référence (ν_{ref}) (Ex : solution saturée de $Zr(C_5H_5Cl)_2$ pour ^{91}Zr) :

$$\delta = \left[\frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \right] \times 10^6$$

où ν est la fréquence de résonance expérimentale. Le déplacement chimique possède une contribution isotrope et une anisotrope, cette dernière étant dépendante de l'orientation du nuage électronique dans le champ B_0 .

- *L'interaction dipolaire*

Cette interaction est une interaction de dipôle magnétique à dipôle magnétique. Elle décrit la perturbation du champ magnétique au site du noyau observé due à la proximité spatiale d'autres noyaux porteurs d'autres spins nucléaires non nuls. Cette interaction est directement proportionnelle à la distance entre les noyaux. L'effet de cette interaction est d'élargir les raies de résonance.

- *L'interaction de couplage J*

L'interaction de couplage J rend compte du couplage entre le noyau observé et un noyau voisin porteur d'un spin nucléaire via les électrons de liaisons. Elle permet de différencier la proximité spatiale et la connectivité par liaison chimique.

- *L'interaction quadripolaire*

Elle n'apparaît que pour les noyaux ayant un spin nucléaire supérieur à $\frac{1}{2}$. La densité de charge de ce type de noyau n'est plus sphérique, elle est déformée, ce qui va induire un gradient de champ électrique, qui va interagir avec le moment quadripolaire, eQ , du noyau observé. Cette interaction est dépendante du tenseur de gradient de champ électrique V . L'écart de symétrie de gradient du champ électrique par rapport à la symétrie cylindrique est exprimé par le paramètre η_Q , qui est compris entre 0 et 1.

La constante de couplage quadripolaire C_Q s'exprime sous la forme suivante :

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} = \frac{e Q V_{zz}}{h}$$

où e est la charge de l'électron ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C). Cette interaction est très souvent dominante. Elle est extrêmement dépendante de la géométrie et de la symétrie de l'environnement du noyau observé.

Les interactions décrites ci-dessus, ainsi que leurs ordres de grandeurs, sont listées dans le Tableau 6.

Interaction	Origine physique	Informations	Intensité (Hz)
Déplacement chimique	Ecrantage du champ magnétique par les électrons	Premiers voisins, coordinence	10^2 - 10^5
Dipolaire	Interaction entre spins voisins (spatialement)	Proximité spatiale, distances	10^3 - 10^4
Couplage J	Interaction entre spins nucléaires liés chimiquement	Liaisons, distances	1 - 10^3
Quadripolaire (Spins > 1/2)	Interaction entre le moment quadripolaire nucléaire et le gradient de champ électrique	Géométrie des sites	10^3 - 10^7

Tableau 6 : Principales interactions rencontrées en Résonance Magnétique Nucléaire [49].

Toutes ces interactions sont anisotropes dans les solides, le spectre RMN reflétera donc la distribution d'orientation des différentes cristallites de l'échantillon, dans le champ magnétique principal, comme présenté en Figure 14a, ce qui peut conduire à des spectres extrêmement larges.

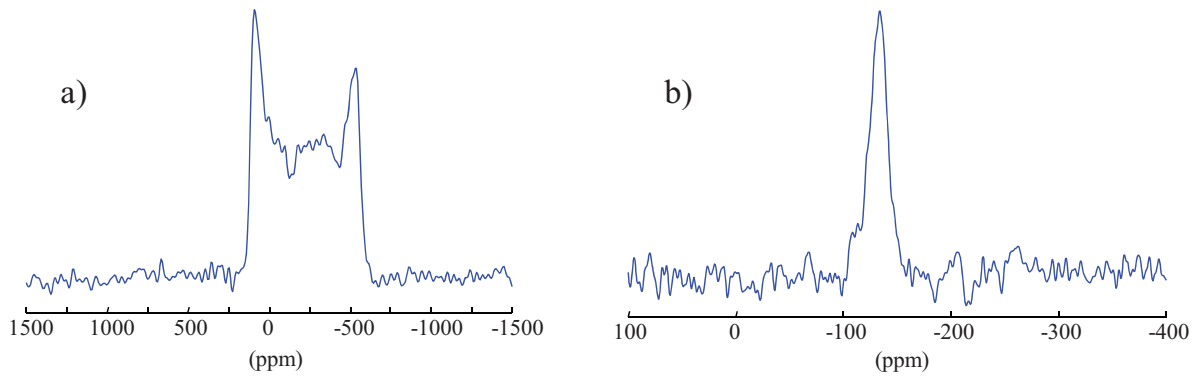


Figure 14 : a) spectre ^{91}Zr statique de Li_2ZrF_6 solide à température ambiante, b) spectre ^{91}Zr en milieu fondu (700 °C) dans LiF-ZrF_4 , 30 % mol. en ZrF_4 .

Dans un milieu fondu (Figure 14b), les spectres se présentent sous la forme d'une raie fine. En effet, les atomes se déplaçant rapidement, l'ensemble des interactions est moyenné. Les formes spécifiques dues aux interactions quadripolaires de second ordre ou aux effets dipolaires sont moyennées. On obtient donc un signal fin qui sera la moyenne dans le temps de toutes les configurations prises pendant la durée de l'expérience RMN.

II.1.2. L'expérience RMN

On peut séparer l'expérience RMN en trois étapes distinctes. Sur la Figure 15 sont représentées de manières schématiques les différentes périodes d'une expérience RMN pour une impulsion simple. La première étape, dite période d'équilibre, a lieu lorsque l'échantillon est introduit dans l'aimant ; les spins s'alignent alors suivant le champ principal $\vec{B}_0$. Cet alignement correspond à une aimantation macroscopique maximale, qui sera orientée selon $\mathbf{Z}$. Suit la période d'excitation, où via un champ magnétique radiofréquence $\vec{B}_1$ perpendiculaire au champ principal $\vec{B}_0$, le système de spins est excité. Cette impulsion se fait à une fréquence proche de la fréquence de Larmor du noyau observé, sur un très court temps (de 0,5 à 50 μs environ). Suite à cette impulsion, il est nécessaire d'attendre un certain temps, appelé « temps mort » (de l'ordre de quelques μs) : l'impulsion radiofréquence et l'acquisition du signal se faisant par le même canal, c'est le temps nécessaire à l'électronique pour passer du mode impulsion au mode acquisition. En fonction de la durée et de la puissance de l'impulsion,

l'aimantation va basculer d'un certain angle. A la fin de la période d'excitation, commence l'étape d'acquisition. L'aimantation nucléaire va revenir à sa position initiale suivant un mouvement de précession libre autour de $\mathbf{Z}$. C'est ce signal de retour à l'équilibre (FID : Free Induction Decay) qui est mesuré. En appliquant une transformée de Fourier à cette FID, nous obtenons un spectre RMN.

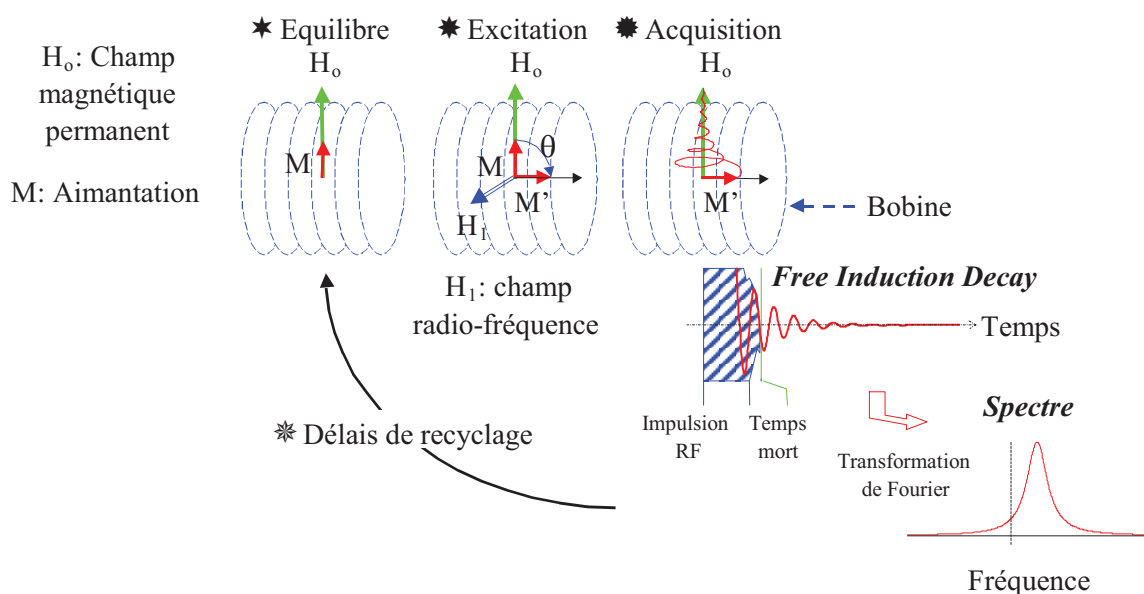


Figure 15 : Description schématique d'une expérience RMN à une impulsion.

II.1.3. RMN haute résolution solide : rotation à l'angle magique (MAS)

En RMN du solide, différentes techniques permettent d'obtenir des spectres résolus en minimisant, voire en s'affranchissant de l'élargissement inhomogène des spectres, comme la rotation à l'angle magique (MAS) [50, 51]. Comme décrit en Figure 16, l'échantillon en poudre contenu dans un rotor est placé à $54,7^\circ$ par rapport à au champ principal $\vec{B}_0$. Cet angle est appelé angle magique.

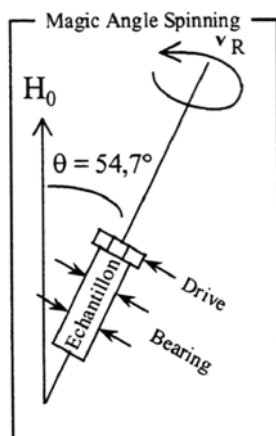


Figure 16 : Description schématique de la rotation à l'angle magique.

Le rotor est mis en rotation rapide (jusqu'à 66 kHz avec des sondes récentes à très hautes vitesses). Cette rotation mécanique autour de cet angle particulier permet de moyenniser ou de moduler la partie anisotrope des interactions faibles par rapport à la valeur du champ principal (anisotropie de déplacement chimique, couplage dipolaire, couplage quadripolaire du 1^{er} ordre). On obtient des spectres isotropes, permettant de déterminer de façon plus précise les déplacements chimiques du noyau observé, donc son environnement local. La Figure 17 présente le cas du ^{19}F dans K_2ZrF_6 (spin $I = 1/2$). On voit que la rotation fait apparaître des bandes rotations, séparées par une valeur égale à la vitesse de rotation, et que le spectre apparaît sous la forme de raies isotropes, dont les positions (indépendantes de la vitesse de rotation) donnent le déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) de chaque site.

Dans le cas des noyaux quadripolaires (spins $I > 1/2$), les spectres sont plus complexes, présentant souvent de forts recouvrements des différentes composantes, rendant leur interprétation difficile, voire impossible.

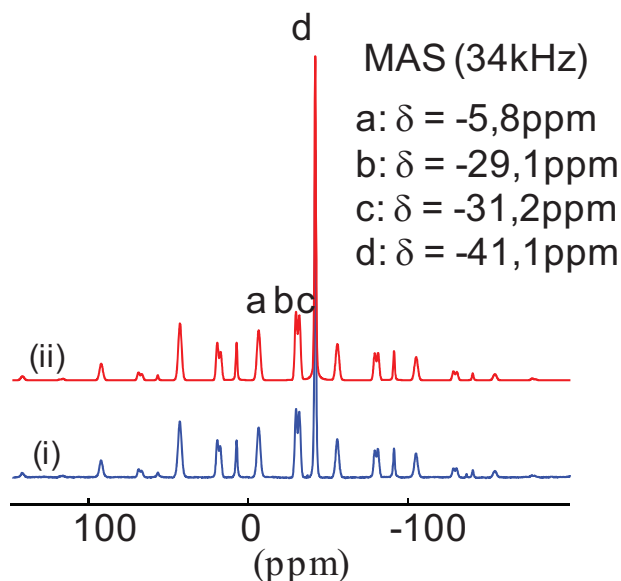


Figure 17 : (i) Spectre du ^{19}F (spin $I = \frac{1}{2}$) dans K_2ZrF_6 , obtenu par rotation à l'angle magique ($\nu_{\text{rot}} = 34 \text{ kHz}$), et (ii) sa simulation, avec l'identification des 4 sites en fluors (a, b, c et d) présents dans ce composé.

Dans le cas de la RMN du zirconium à l'état solide, qui nous intéresse plus particulièrement dans cette thèse, nous sommes confrontés à ce dernier cas. L'interaction quadripolaire du second ordre est tellement forte, que la technique MAS ne parvient pas à la minimiser suffisamment : les bandes de rotation se superposent dans l'enveloppe du spectre, rendant leur simulation impossible. Il a donc dû falloir utiliser d'autres outils pour acquérir les spectres en RMN solide du zirconium.

II.1.4. Acquisition des spectres RMN en phase solide du zirconium

Dans le cadre des expériences de RMN du solide du zirconium ^{91}Zr , nous avons étudié les halogénures de zirconium, ainsi que plusieurs fluorozirconates d'alcalins et de terres-rares, présentés plus loin dans le manuscrit. Du fait de leur réactivité avec l'air ambiant, les rotors contenant l'échantillon sont remplis en boîte à gants sur atmosphère inerte. Le rotor n'est pas en ZrO_2 , mais en Si_3N_4 , afin d'éviter le signal parasite du ^{91}Zr présent dans la zircone, qui viendrait se superposer avec le signal du composé observé. Les spectres du ^{91}Zr ont été obtenus en travaillant avec des sondes optimisées pour les noyaux ayant de basses fréquences

de résonnance, en conditions statiques et à champ magnétique élevé. Toutes les expériences ont eu lieu sur le spectromètre Bruker Avance 750 du laboratoire, à un champ magnétique de 17.6 Tesla. Certains échantillons, ceux pour lesquels les couplages quadripolaires n'étaient pas trop importants ont aussi été observés à 9.4 Tesla (Bruker Avance 400). Enfin, des expériences ont été conduites à un champ de 30.0 Tesla au laboratoire des Haut Champs Magnétiques à Grenoble. Travailler à deux champs magnétiques différents permet une meilleure détermination des paramètres RMN qu'il est impossible d'extraire des simulations des spectres obtenus à un seul champ. Ces problèmes sont commentés avec détails dans le Chapitre 3.

Deux séquences différentes ont été utilisées : la séquence « Echo de Hahn », et la séquence QCPMG, pour Quadrupolar Carr Purcell Meiboom Gill. Du fait des couplages quadripolaires très fort présents dans les composés observés, la technique VOCS (Variable Offset Cumulative Spectrum) a dû être employée afin d'obtenir les spectres en entier. L'objet de ce paragraphe a pour but de détailler ces différentes séquences.

II.1.4.1. Echo de Hahn et QCPMG

1°) L'écho de Hahn [52]:

Lors d'une impulsion RMN, les spins du noyau observé ne vont pas précesser à la même vitesse, provoquant par conséquent des déphasages lors de leur retour à l'équilibre. L'écho de Hahn consiste à ajouter au bout d'un certain temps, suite à la première impulsion radiofréquence basculant l'aimantation de 90° selon l'axe y, une nouvelle impulsion, qui aura pour conséquence de basculer les spins dans le plan et d'inverser ainsi tous les déphasages. A la fin du retour à l'équilibre, les spins sont de nouveau en phase. Cette séquence permet d'éviter des problèmes lors du phasage des spectres. La Figure 18a montre le signal obtenu par un écho de Hahn, et le spectre obtenu par sa transformée de Fourier sur la Figure 18b, pour le ^{91}Zr dans Cs_2ZrF_6 .

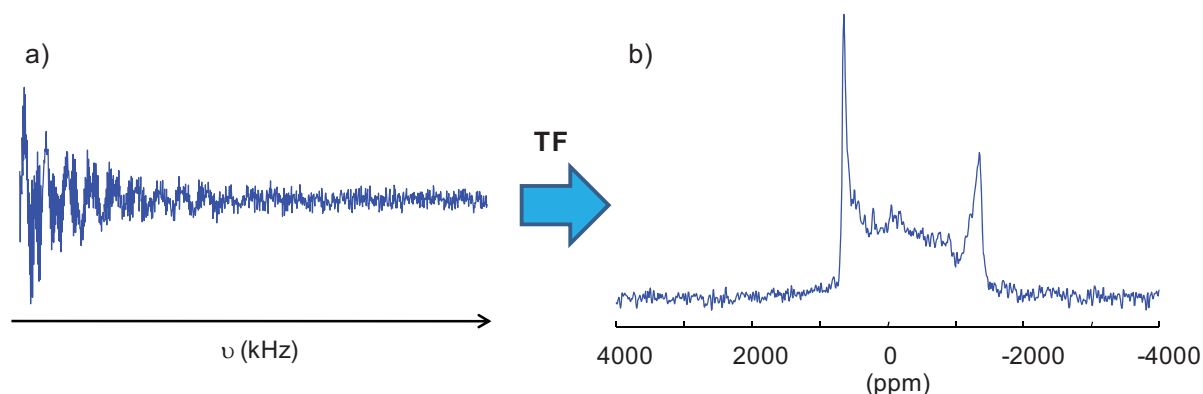


Figure 18: a) Signal obtenu par un écho de Hahn, et b) spectre obtenu après une transformée de Fourier, pour le ^{91}Zr dans Cs_2ZrF_6 .

2°) Séquence « Quadrupolar Carr-Purcell-Maiboom-Gill » (QCPMG) [53-55]:

Dans cette séquence, une série d'échos de Hahn est collectée. La première impulsion de 180° est suivie d'autres impulsions à 180° , le nombre d'impulsions est limité par la durée de vie des cohérences. Cette séquence permet d'augmenter la sensibilité du signal par rapport à un simple écho de Hahn, et ainsi d'obtenir plus rapidement des spectres avec de bons rapports signal/bruit. Le spectre se présente sous la forme d'une série de raies, l'enveloppe de ces raies ayant la même forme que l'enveloppe obtenue avec un écho de Hahn.

II.1.4.2. VOCS

Les très forts couplages quadripolaires du ^{91}Zr présents dans la plupart des composés observés conduisent à des spectres extrêmement larges. En conséquence, l'impulsion radiofréquence appliquée ne parvient pas à irradier la totalité du spectre. Afin d'obtenir le spectre entièrement, nous avons employé la technique appelé VOCS, pour Variable Offset Cumulative Spectrum [56-59]. Cette technique est expliquée par la Figure 19.

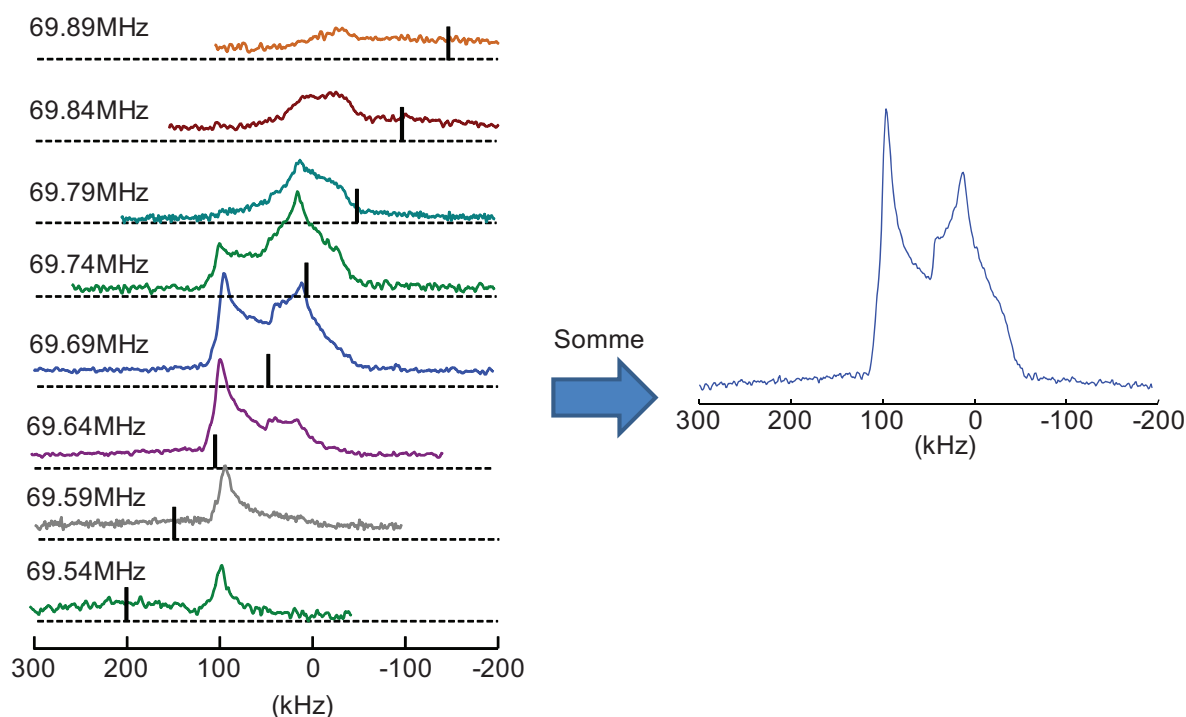


Figure 19 : Technique VOCS utilisée pour acquérir un spectre complet du ^{91}Zr , ici dans ZrCl_4

On voit clairement sur la Figure 19 que si l'on acquiert un spectre du ^{91}Zr dans ZrCl_4 en se plaçant à la fréquence de résonance du noyau (69.74 MHz à 17.6 Tesla), le spectre obtenu n'est pas complet. On va donc déplacer la fréquence de résonance d'un pas donné, appelé l'offset (ici un pas de 50 kHz), et acquérir des spectres jusqu'à ne plus avoir de signal de part et d'autre du spectre. Toutes les tranches accumulées seront ensuite sommées pour reconstruire le spectre total.

II.1.4.3. Conditions d'acquisition des spectres solide du ^{91}Zr

Dix composés ont été observés par RMN du ^{91}Zr : les quatre halogénures de zirconium ZrF_4 , ZrCl_4 , ZrBr_4 et ZrI_4 , et les six fluorozirconates de terres rares et d'alcalins Ba_2ZrF_8 , $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, Cs_2ZrF_6 , K_2ZrF_6 , Li_2ZrF_6 et YZrF_7 . Tous ces échantillons se présentent sous la forme de poudres. Les échantillons sont préalablement insérés dans des rotors en Si_3N_4 en boîte à gants sous atmosphère inerte, la plupart des composés étant très sensibles à l'humidité et à l'oxygène de l'air. Nous avons utilisé des sondes spécialement développées pour

l'observation de noyaux à basse fréquence de Larmor, soit développées par le fabricant (Bruker), ou, dans le cadre des expériences à 30 T, développées pour le noyau zirconium et pour la géométrie de l'échantillon (S. Krämer). Les tableaux 7 et 8 répertorient les conditions d'accumulation des spectres par RMN du ^{91}Zr dans les divers composés étudiés, ainsi que le nombre de tranches VOCS qui ont été nécessaires pour obtenir le spectre total.

Composé	B_0 (T)	Nombre de tranches VOCS	Offset (kHz)	Durée de l'impulsion $\pi/2$	Temps de recyclage (s)	Nombre de scans
ZrCl_4	17.6	5	50	3.0	0.4	8192
ZrBr_4	17.6	5	50	3.0	0.4	8192
ZrI_4	17.6	7	25	3.0	0.4	8192
$\beta\text{-ZrF}_4$	17.6	15	50	3.0	0.4	16384
	30.0	7	100	2.5	0.5	2400
$\alpha\text{-Ba}_2\text{ZrF}_8$	17.6	7	50	3.0	0.4	8192
$\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$	17.6	7	50	3.0	0.8	8192
Cs_2ZrF_6	17.6	5	50	3.0	0.8	6144
K_2ZrF_6	17.6	33	50	3.0	0.8	16384

Table 7: Paramètres expérimentaux utilisés pour l'acquisition des spectres VOCS du ^{91}Zr avec un écho de Hahn.

Composé	B ₀ (T)	Nbre de tranches VOCS	Offset (kHz)	Impulsion $\pi/2$ (μ s)	Nbre de boucles Meiboom- Gill	Délai (μ s)	Temps de recyclage (s)	Nombre de scans
ZrCl ₄	17.6	5	40	3.0	256	800	0.4	256
ZrBr ₄	17.6	5	40	3.0	320	400	0.4	512
ZrI ₄	17.6	7	30	3.0	160	600	0.4	256
Li ₂ ZrF ₆	9.4	3	40	2.1	8	500	0.5	18756
	17.6	1	/	3.0	16	400	0.4	2048
α -Ba ₂ ZrF ₈	17.6	7	40	3.0	82	100	0.4	512
Na ₅ Zr ₂ F ₁₃	17.6	7	40	3.0	44	200	0.4	256
Cs ₂ ZrF ₆	17.6	7	30	3.0	20	400	0.4	512
K ₂ ZrF ₆	17.6	43	40	3.0	130	100	0.4	3072

Table 8: Paramètres expérimentaux utilisés pour l'acquisition des spectres VOCS du ⁹¹Zr avec la séquence QCPMG.

Les spectres sont ensuite traités avec le logiciel DMfit [60], afin de déterminer le déplacement chimique isotrope, les paramètres de couplage quadripolaire et les paramètres d'anisotropie de chacun des composés étudiés.

II.1.5. La RMN haute température

II.1.5.1.Principe

Le spectre obtenu en RMN en milieu fondu se présente sous la forme d'un pic unique et fin (Figure 14b). Cette raie unique est une moyenne dans le temps de toutes les

configurations prises par l'élément observé au cours de l'acquisition. Deux paramètres caractérisent le spectre :

- Son déplacement chimique,
- Sa largeur à mi-hauteur (exprimée en Hz).

Dans notre cas, le déplacement correspond à la valeur moyenne des déplacements chimiques des différentes espèces en présence dans le bain, pondérée par leur proportion. De manière générale, le déplacement chimique du noyau N s'exprime sous la forme :

$$\delta(X) = \sum_i X_{A_i}^N \cdot \delta^N(A_i)$$

$\delta^N(A_i)$ est le déplacement chimique du noyau N dans l'espèce A_i (ex : F^- , ZrF_6^{2-} , ZrF_7^{3-} , ZrF_8^{4-}) et $X_{A_i}^N$ est le nombre de N contenu dans l'espèce A_i , pondéré par le nombre total de N.

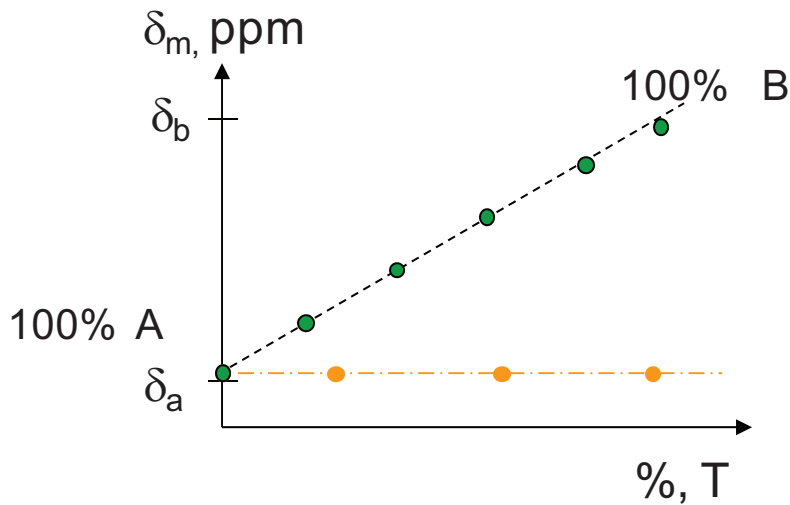


Figure 20 : Evolution du déplacement chimique d'un élément donné en fonction de paramètres tels que la température et la composition du mélange observé.

Si les déplacements chimiques extraits des spectres obtenus en milieu fondu pour un élément donné n'évoluent ni en température, ni en fonction de la composition du bain, cela traduit soit la présence d'une seule espèce de cet élément, ou bien que les proportions des différentes espèces ne varient pas avec ces paramètres. Une évolution du déplacement chimique traduira par contre un changement structural du bain fondu, et une évolution des espèces en présence, comme montré en Figure 20.

Si une seule espèce A est présente dans le système fondu quelque soit la composition ou la température, alors le déplacement chimique restera constant et égal à celui de l'espèce A, alors que si dans le liquide, deux espèces A et B, existent avec des proportions variant en fonction de l'un de ces paramètres, alors on obtiendra une variation linéaire. Dans le cas d'un système contenant plus de deux espèces, alors il devient difficile de déterminer avec précision les espèces en présence et leur proportion par la simple connaissance du déplacement chimique moyen. Dans ce cas, il faut soit faire appel à d'autres techniques, comme il est décrit dans cette étude, soit utiliser des méthodes de calculs de déplacement chimique.

II.1.5.2. Montage expérimental

Les milieux fluorés fondus, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, sont très corrosifs vis-à-vis de leur environnement, et peuvent de plus être hygroscopiques. Les températures de fusion sont élevées et peuvent être supérieures à 1000°C. Leur étude par RMN nécessite de développer un système de chauffage associé à une cellule porte échantillon adaptés.

Le système développé au CEMHTI, est basé sur le chauffage d'un creuset en nitrure de bore contenant l'échantillon au centre de la bobine radiofréquence par un ou deux lasers CO₂ [61-69]. Le montage est présenté sur la Figure 20 :

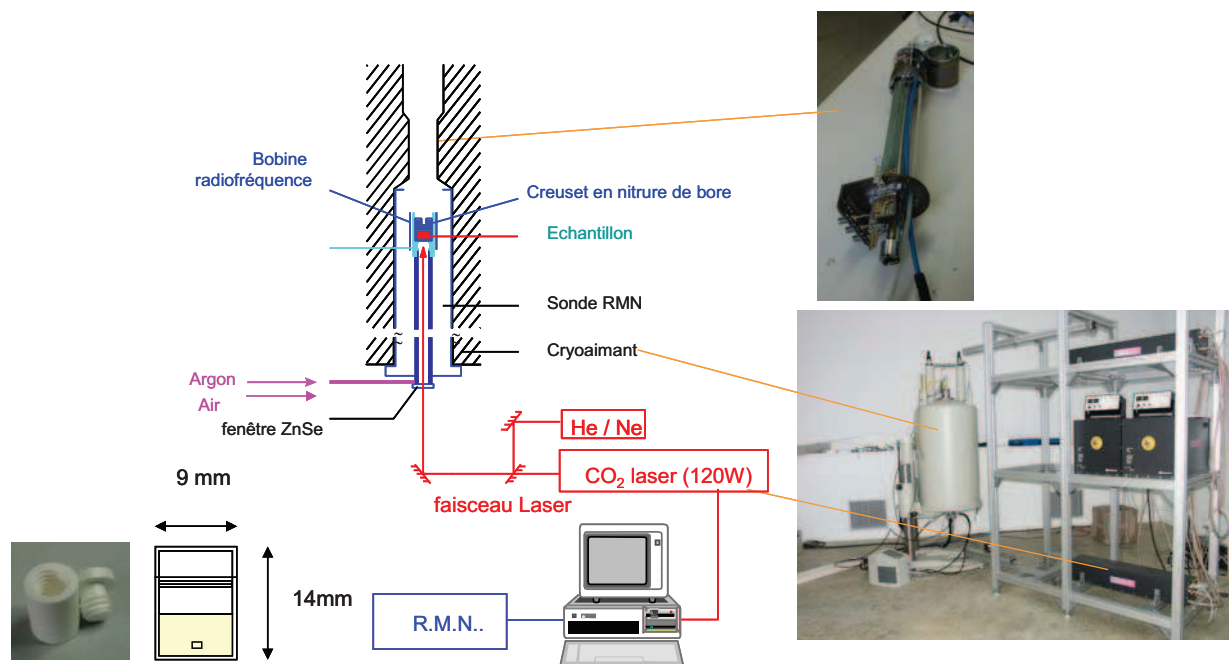


Figure 20 : Montage expérimental RMN haute température par chauffage Laser.

L'échantillon est préparé en boîte à gants sous atmosphère inerte (Argon), afin d'éviter toute pollution par l'atmosphère environnante (H_2O , O_2). Il est conditionné dans un creuset en nitrure de bore de haute pureté (NB AX05, Carborundum) (diamètre extérieur 9 mm, hauteur 14 mm), dont l'étanchéité est assurée par un bouchon à vis. L'utilisation d'un joint n'est pas nécessaire, et poserait d'autres problèmes, tel que le choix du matériau, qui devra supporter les hautes températures et, en cas de fuite, la corrosion due aux sels fluorés.

Le creuset est introduit dans une sonde spécialement développée au laboratoire en collaboration intense avec Bruker. C'est une sonde axiale, initialement prévue pour la RMN du liquide à température ambiante et optimisée pour observer un noyau X de ^{31}P à ^{109}Ag et le ^{19}F . Cette sonde a été transformée pour pouvoir faire passer les 2 faisceaux lasers, et insérer des protections thermiques pour éviter toute surchauffe de la bobine radiofréquence. Le creuset est chauffé axialement par deux lasers CO_2 ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$), l'un chauffant par-dessus, l'autre par le dessous, afin de minimiser le gradient de température à l'intérieur du creuset. Ce système permet un chauffage rapide de l'échantillon et d'atteindre des températures de l'ordre de 1400°C en quelques minutes. La variation de la puissance des lasers, pilotée par ordinateur, permet de contrôler la température. Néanmoins la mesure de la température n'est pas directe et ne peut pas être mesurée pendant l'expérience, mais déterminée par un étalonnage dans les mêmes conditions. La température est enregistrée en fonction de la

puissance à l'aide d'un thermocouple de type K (chromel/alumel) placé dans le creuset rempli d'une poudre de nitrure de bore, inerte sur la gamme de température considérée. La précision de la température est de ± 10 °C.

Le creuset est maintenu à l'intérieur de la sonde RMN grâce à un tube de zircone qui fait aussi office d'écran thermique. La bobine est en effet très proche de l'échantillon, et en plus de cette protection céramique, un flux d'air à température ambiante permet de protéger les caractéristiques électriques de la bobine. Un balayage d'argon permet d'autre part de protéger le creuset BN de toute oxydation pour les températures supérieures à 800°C.

II.1.6. Acquisition des spectres à haute température

Nous nous sommes intéressés dans cette étude aux systèmes LiF-ZrF₄, NaF-ZrF₄ et KF-ZrF₄ sur une gamme de compositions s'étendant de 0 à 50 % mol. en ZrF₄. Il est délicat, voire impossible de dépasser cette teneur, du fait de la sublimation de ZrF₄ ($T_{\text{sub}} = 912^\circ\text{C}$). Le Tableau 9 indique toutes les compositions étudiées, ainsi que les températures d'expériences. Ces températures suivent pour chacun des systèmes les courbes de liquidus des diagrammes de phases

ZrF ₄ (% mol)		0	5	10	15	20 ¹	25	30	35	40	45	50
T (°C)	LiF-ZrF ₄	870	880	800	775	800	750	750	750	750	750	750
	NaF-ZrF ₄	1020	1020	940	890	840	870	870	660	590	590	590
	KF-ZrF ₄	850	840	870	900	900	940	900	840	500	590	500

¹ : 21 %mol dans le cas de LiF-ZrF₄

Tableau 9 : Composition des binaires MF-ZrF₄ ($M = \text{Li, Na, K}$) et températures des expériences RMN haute température

Des mesures ont été systématiquement faites pour la plupart des compositions en faisant varier la température sur 100 à 150°C au dessus de la température de fusion, afin de contrôler d'éventuelles évolutions.

Les conditions d'acquisition des spectres RMN en milieu fondu sont données dans le Tableau 10.

Chaque composition est portée directement dans le liquide. L'acquisition ne débute que 5 minutes après le début du chauffage, afin d'assurer une bonne homogénéité du chauffage à l'intérieur du creuset. Les spectres du fluor et du zirconium sont enregistrés successivement. L'acquisition d'un spectre du ^{91}Zr peut nécessiter entre 10 à 20 minutes pour atteindre un bon rapport signal sur bruit. Afin de vérifier une éventuelle évolution du système sur la durée de l'expérience, un spectre ^{19}F est à nouveau acquis en fin de chauffage.

A la fin de l'expérience, le chauffage est coupé, et l'échantillon se refroidit rapidement à température ambiante.

Noyau observé	Fréquence de Larmor (MHz) à 9.4 Tesla	Conditions d'acquisition RMN haute température			
		P1 (μs)	D1 (s)	NS	Prg
^{19}F	376.46	7.5	0.50	16	zg
^{23}Na	105.86	20.0	0.10	16	zg
^{91}Zr	37.20	40.0	0.25	2048	zg

P1 : temps d'impulsion (μs), D1 : délai de recyclage (s), NS : nombre de scans accumulés, Prg : programme d'impulsion : ici zg (expérience à une impulsion)

Tableau 10 : Conditions d'acquisition des spectres RMN haute température

Les études sur les systèmes MF-ZrF₄ (M= LiF, NaF, KF) ont été complétées par une étude de la dissolution d'oxydes dans ce type de mélange. Différentes additions de CaO de 0 à 20 % mol sont ajoutées à la composition eutectique LiF-ZrF₄, (21 % mol en ZrF₄) et les

différents mélanges sont chauffés entre 750°C et 850°C, afin de suivre la dissolution en fonction du temps et de la température par l'évolution des signaux des deux noyaux, ^{19}F et ^{91}Zr .

II.2. L'absorption des rayons X

Depuis une quinzaine d'année, la possibilité d'obtenir des sources multi longueur d'ondes et intenses de photons dans les centres de rayonnement synchrotron de 2^{ième} et 3^{ième} génération a permis à la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) de devenir un des outils les plus puissants pour l'étude des propriétés physicochimiques de la matière inerte.

Nous débuterons cette partie par une description générale et simplifiée du phénomène d'absorption de rayons X. Cette présentation permettra de comprendre l'origine des différentes approximations qui conduisent à la formulation mathématique dans le cas des systèmes ordonnés, pour aborder ensuite le cas particulier des systèmes désordonnés comme les sels fondus. En effet, nous verrons que dans ce type de milieu, le système classique de traitement des données n'est pas approprié. La suite consistera à décrire la mise en œuvre de la spectrométrie XAS et l'analyse des signaux obtenus en couplant des calculs de dynamique moléculaire et des calculs générés par le code "FEFF" que nous présenterons brièvement.

II.2.1. Généralités

La spectroscopie d'absorption des rayons X permet de sonder la structure locale (distances interatomiques, nature et nombre de voisins) autour d'un atome absorbant donné, quel que soit l'état du matériau (solide cristallin ou amorphe, liquide, gaz ...) [70].

Le mécanisme prépondérant d'absorption des RX est l'ionisation ou l'effet photoélectrique. Si on néglige la diffusion cohérente et la diffusion inélastique par effet Compton, l'absorption des RX suit la même loi que la lumière traversant un milieu imparfaitement transparent. La décroissance de l'intensité des rayons X, durant la traversée d'un échantillon d'épaisseur x , s'exprime par un coefficient d'absorption μ , fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents

Le matériau observé est irradié par un faisceau de rayons X, dont l'énergie $h\nu$ varie. Lorsque l'énergie $h\nu$ du photon incident est supérieure à l'énergie de liaison E_0 d'un électron de cœur, ce dernier est excité vers un état vide du continuum. On observe alors un saut d'absorption correspondant à l'éjection d'un électron. A ce photoélectron peut être associée une onde électronique sphérique de vecteur d'onde k se propageant à partir de l'atome absorbeur. En l'absence de voisins (atome isolé) le coefficient d'absorption décroît de façon monotone après seuil. En revanche dans un solide, les courbes d'absorption présentent, au-dessus du seuil d'absorption, des oscillations autour de cette courbe monotone décroissante que donneraient des atomes isolés.

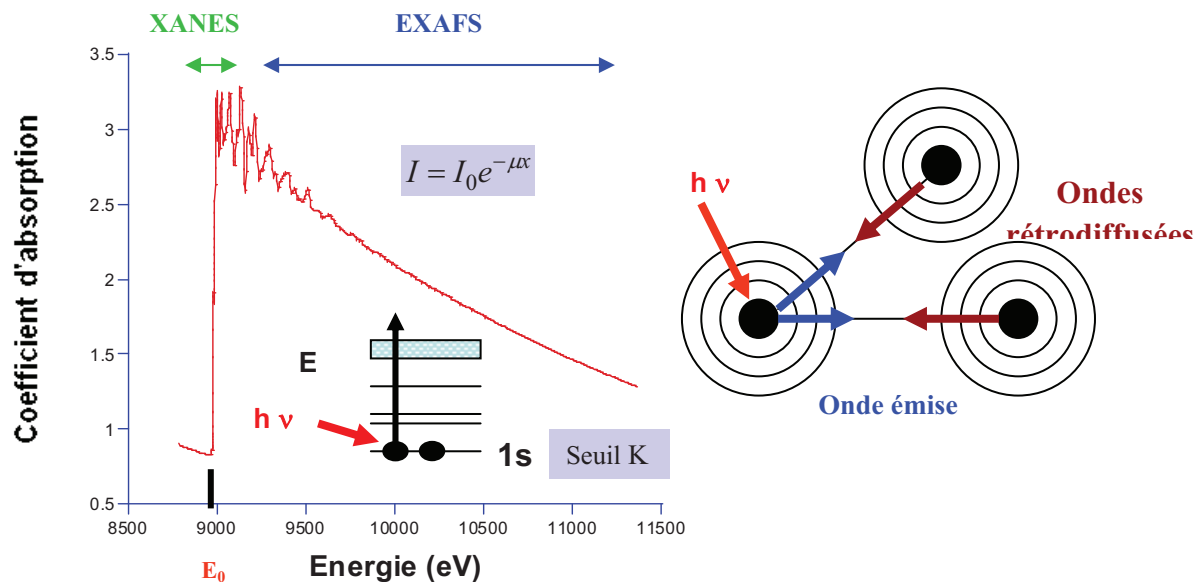


Figure 21: Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X.

Ces oscillations dites EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) situées entre 50 eV et 1000 eV au-dessus du seuil E_0 , résultent de l'interférence entre l'onde émise par l'atome absorbeur et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins. Notons également qu'au voisinage immédiat du seuil (à moins de 50 eV), on observe d'autres structures (région dite XANES pour X-ray Absorption Near Edge Structure) qui proviennent de transitions entre orbitales au sein de l'atome absorbeur. Elles reflètent la symétrie du site et l'état électronique de l'élément excité. L'interprétation de cette région est assez complexe car elle nécessite des

calculs de structure électronique faisant intervenir tous les atomes du solide. Le principe, ainsi que les zones EXAFS et XANES sont présentées en Figure 21.

II.2.2. Formulation mathématique

Expérimentalement, pour un élément et un seuil d'absorption donnés, le signal EXAFS normalisé, est calculé à partir des coefficients d'absorption après seuil par la relation :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

Le terme $\mu(E)$ désigne le coefficient d'absorption et $\mu_0(E)$ le coefficient d'absorption atomique. La formulation du signal EXAFS suppose en premier lieu une approche semi-classique : le caractère quantique de la matière est pris en compte alors que le rayonnement électromagnétique est décrit par l'électromagnétisme classique. De plus, on suppose que seulement un électron intervient dans le processus (approximation monoélectronique) et que cet électron a une énergie cinétique suffisamment grande pour être considéré comme libre. Le coefficient d'absorption $\mu(E)$ est donné par la règle d'or de Fermi :

$$\chi \propto \sum \left| \langle f | H | i \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f + h\nu)$$

où $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont les fonctions d'onde de l'atome dans l'état initial et final. H est l'hamiltonien d'interaction rayonnement - matière. La somme doit être effectuée sur tous les états finaux qui conservent l'énergie totale du système.

Le calcul menant à l'expression théorique du signal EXAFS [71] obtenue au seuil K pour un cristal isotrope ou un polycristal, tient compte de plusieurs hypothèses :

- on suppose que seul le photoélectron participe au phénomène d'absorption (approximation à un électron) ;
- le potentiel de l'atome central possède une symétrie sphérique. Dans ces conditions les fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger sont le produit d'un harmonique sphérique par une fonction de Hankel sphérique [72] ;
- on se place dans le cas d'une diffusion simple ;

- on néglige la courbure de l'onde sphérique sortante au voisinage de l'atome absorbeur devant la faible dimension de celui-ci (approximation du petit atome) ;
- on néglige la variation spatiale du potentiel vecteur sur l'extension de la fonction d'onde ;
- l'hamiltonien d'interaction entre le photon et l'atome est donc de la forme $\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$, produit scalaire de la direction de polarisation du champ électrique et du rayon vecteur (approximation dipolaire électrique) ;
- la distance entre premiers voisins autour de la valeur moyenne R_i est approximée à une gaussienne.

En définissant une couche atomique comme l'ensemble des atomes (N_i) qui sont de nature chimique identique (i) et à la même distance de l'atome central (R_i) alors le signal EXAFS total s'écrit comme la somme sur toutes les couches (i) de signaux EXAFS partiels. En tenant compte de toutes les approximations mentionnées ci-dessus, on obtient la formule classique du signal EXAFS en diffusion simple au seuil K en fonction du vecteur d'onde k :

$$k\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \frac{N_i A_i(k)}{R_i^2} \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right) \sin(2kR_i + \phi_i(k))$$

On peut classer les termes qui apparaissent dans cette formule en deux catégories :

a) les termes électroniques : $A_i(k)$, $\phi_i(k)$ et $\lambda(k)$

b) les termes structuraux : N_i , R_i , σ_i^2

S_0^2 est un facteur de réduction d'amplitude qui permet de tenir compte de processus multiélectroniques de type "shake-up" et "shake-off" [71]. Ils contribuent au saut d'absorption sans contribuer au signal EXAFS, diminuant ainsi l'amplitude des oscillations du fait de la normalisation de χ par le saut de μ_0 .

$A_i(k)$ est l'amplitude de rétrodiffusion de chacun des atomes composant la couche de coordination i et $\phi_i(k)$ est le déphasage total produit par la rétrodiffusion du photoélectron par un atome dans la couche de coordination i. Le terme $\exp(-2R_i / \lambda(k))$ décrit l'amortissement de l'onde dû au libre parcours moyen λ du photoélectron dans la matière. Il correspond aux pertes extrinsèques subies par le photoélectron lors de sa propagation dans le solide. Il joue un rôle prépondérant dans le signal EXAFS pour les faibles valeurs de k .

Le terme de Debye-Waller σ_i représente l'écart type de la distribution des distances $g(r)$ de la paire (atome central + atome rétro diffuseur) engendrée par le désordre d'origine thermique et structurale. La formulation EXAFS classique suppose que cette distribution des distances est une gaussienne de largeur σ (cas des systèmes peu désordonnés). Le désordre intervient alors dans le signal EXAFS comme un terme en $\exp(-2\sigma^2 k^2)$.

En généralisant la formule EXAFS avec une fonction de distribution radiale $g(r)$ quelconque, l'expression du signal EXAFS s'écrit :

$$\chi(k) = \frac{N S_0^2(k) A(k)}{k} \int_0^\infty \frac{g(r)}{r^2} e^{\frac{-2r}{\lambda(k)}} \sin(2kr + \phi(k)) dr$$

Dans le cas des systèmes fortement désordonnés où cette distribution devient très asymétrique, il n'est pas simple de connaître la forme de cette distribution. En l'absence de formule analytique, il est donc très difficile de calculer l'expression exacte du signal EXAFS. Pour contourner cette difficulté, Bunker et al. ont proposé une méthode dite des "cumulants"[73] qui consiste à partir de la formule standard en rajoutant arbitrairement des termes d'ordre 4 dans le terme exponentiel $\exp(-2\sigma^2 k^2 - 2/3 C_4 k^4)$ et d'ordre 3 dans $\sin(2kr + \phi(k) - 4/3 C_3 k^3)$ pour rendre compte de l'asymétrie sur la distribution des distances. Le problème de cette méthode est qu'elle ne repose sur aucun modèle physique. Les paramètres d'affinement C_3 et C_4 n'ont pas vraiment de signification physique.

D'autres auteurs [74, 75] ont choisi de recalculer directement le signal EXAFS en considérant la formule analytique d'une distribution $g(r)$ qu'ils ont pu valider grâce à des mesures de diffusion élastique de rayons X ou de neutrons. En plus des termes classiques R et σ , l'affinement du signal EXAFS fait intervenir un paramètre supplémentaire β appelé skewness qui rend compte de l'asymétrie de la distribution. Cette méthode à priori plus séduisante repose néanmoins sur un modèle physique de distribution particulier. Dans le cas des liquides ioniques cette distribution n'est pas forcément la plus adaptée. Nous verrons dans un prochain paragraphe, qu'il existe une autre méthode qui permet de s'affranchir de la formule explicite de la fonction de distribution radiale $g(r)$.

II.2.3. Mise en œuvre expérimentale

II.2.3.1. Préparation des échantillons

Comme pour les expériences de RMN à haute température, les échantillons ont été préparés en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Pour réaliser les mélanges MF -ZrF₄ (M=Li, Na, K) ou LiF- ZrF₄ (21 % mol. en ZrF₄) + x % mol. CaO, nous avons déterminé avec le logiciel Absorbix [76] les quantités de chaque constituant afin d'obtenir une variation du saut au seuil d'absorption de l'ordre de 1 lors de la transmission des rayons X par l'échantillon (soit 36 % du flux de photons incident transmis).

Les différents sels composant l'échantillon ont été broyés manuellement durant une dizaine de minutes, puis mélangés avec du nitrure de bore (BN) sous forme de poudre. Pour assurer une bonne homogénéité le rapport sel/BN est environ de 1/3. 70 mg environ de mélange est pesé, puis pressé sous 5 tonnes pour obtenir une pastille de 400µm d'épaisseur et 1 cm de diamètre.

L'ajout de BN présente un triple avantage. Inerte aux fluorures il ne subit donc aucune transformation dans la phase liquide. Il est également quasi "transparent" aux rayons X de 16 keV. Enfin grâce à *son réseau poreux* formé lors du compactage de l'échantillon, il sert à piéger le sel devenu liquide à haute température. En évitant au liquide de tomber par gravité, il permet de s'assurer que le faisceau de rayons X passe bien au travers du mélange fondu, et que la quantité de matière vue par ce faisceau soit constante au cours du temps.

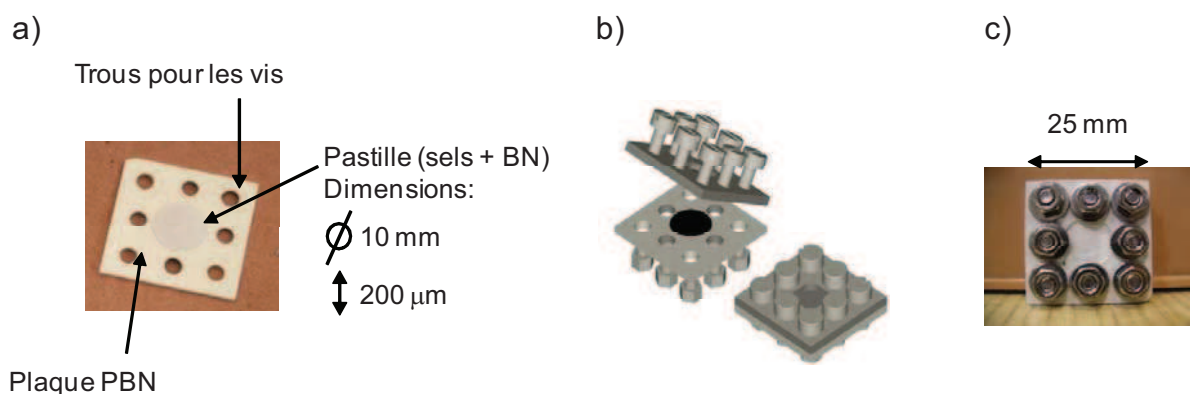


Figure 22: Système d'échantillonnage utilisé pour les expériences EXAFS haute température : a) plaque en nitrure de bore pyrolytique contenant la pastille de sels fluorés, b) dessin de la cellule EXAFS, c) photographie de la cellule EXAFS montée.

Pour protéger l'échantillon de l'air, une cellule spéciale a été développée au laboratoire [77]. La pastille est enfermée entre deux plaques carrées de nitrure de bore pyrolytique (PBN) d'une largeur de 25 mm vissées ensemble pour assurer une bonne étanchéité (Figure 22).

II.2.3.2. Systèmes de chauffage

La cellule est déposée dans un four, dont la géométrie est compatible avec l'environnement d'une ligne de lumière sur rayonnement synchrotron et des mesures en transmission (Figure 23).

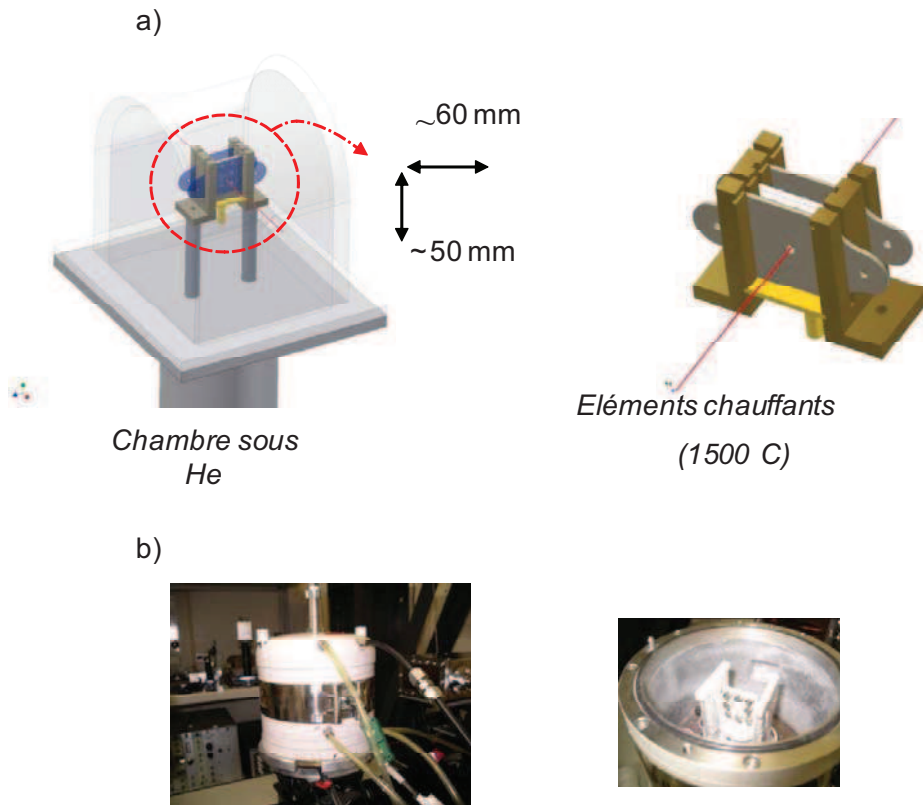


Figure 23 : Fours utilisés pour les expériences EXAFS au seuil K du zirconium a) sur la ligne DIFFABS (synchrotron SOLEIL, France), b) sur la ligne BL27B (Proton Factory, Japon).

Suivant nos expériences, nous avons utilisé deux types de fours. Le premier système de chauffage a été développé dans notre laboratoire [29] pour les expériences sur le synchrotron SOLEIL, sur la ligne DIFFABS. L'ensemble se présente (figure 23a) sous la forme d'une enceinte en aluminium refroidie à l'eau (19°C) et balayée par un flux d'hélium constant (0.2 L/min) contrôlé par un débitmètre placé à la sortie de la bouteille de gaz.

L'échantillon se positionne entre 2 éléments chauffants en graphite recouverts de BN, percés en leur milieu pour laisser passer les rayons X. A l'entrée et à la sortie, deux fenêtres de Kapton permettent le passage des rayons X. Ce four permet par sa géométrie de mener des études d'absorption de rayons X en transmission et de diffraction. Le deuxième four (Figure 23b) utilisé sur la ligne BL27B au Japon a été développé par H. Matsuura *et al.* [81]. Le mode de chauffage et les fenêtres utilisées sont identiques au premier four.

II.2.3.3. Expériences sur synchrotron

Le coefficient d'absorption se mesure classiquement en enregistrant l'intensité du faisceau avant et après traversée de l'échantillon. Ces expériences nécessitant un flux de photons important, elles sont le plus souvent réalisées avec le rayonnement synchrotron. Quel que soit l'anneau sur lequel on travaille, un montage expérimental en transmission est constitué d'un monochromateur et de deux détecteurs placés avant et après l'échantillon (Figure 24).

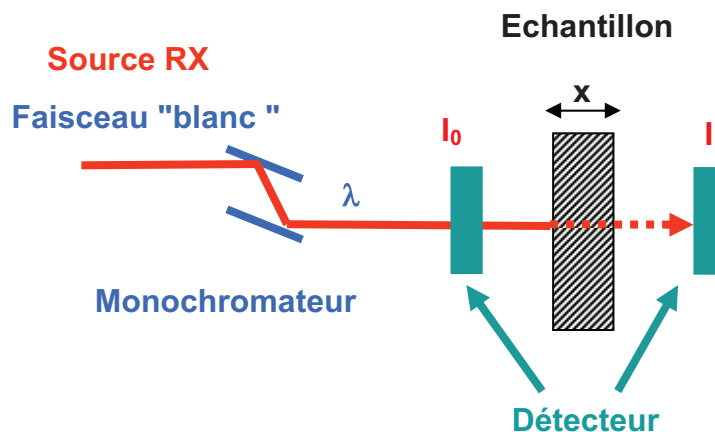


Figure 24: Schéma explicatif du montage expérimental disponible sur les lignes de lumière.

Toutes les expériences présentées dans ce mémoire ont été réalisées au seuil K du zirconium (17998 eV), sur les lignes de lumière DIFFABS (synchrotron SOLEIL, Gif/Yvette, France) et BL27B (Proton Factory, Tsukuba, Japon) [82]. Ces deux lignes utilisent des doubles cristaux de Si (111) comme monochromateur.

Sur la ligne de lumière DIFFABS, nous avons utilisé un faisceau de 930×170 (H×V μm^2) et 2 photodiodes Si pour la détection. Afin de minimiser le temps d'expérience et

d'obtenir une meilleure résolution au niveau du saut d'absorption, la zone balayée en énergie a été divisée en trois domaines: (17.8 – 17.9 keV; 17.9 – 18.5 keV; 18.5 – 18.8 keV), avec un pas de 4 eV/s dans la première et troisième zone, et 2 eV/s dans la deuxième.

Sur la ligne de lumière japonaise, BL27B, les flux des photons incidents et transmis sont détectés grâce à deux chambres à ionisation sous N₂ et un mélange N₂-Ar (50 %) pour I₀ et I respectivement. Avec un faisceau incident de 1.5 mm verticalement, et de 5 mm horizontalement, nous avons exploré une zone en énergie autour du seuil d'absorption comprise entre 17.7 et 18.9 keV et divisée en 4 secteurs : (17.7 – 17.95 keV), (17.95 – 18.1 keV), (18.1 – 18.5 keV), (18.5 – 18.9 keV). Pour chaque segment, nous avons fixé le pas en énergie à 2, 0.5, 2 et 4 eV respectivement. Le taux de comptage est de 1s par point.

Dans les deux cas, la durée d'une acquisition est d'environ 15 minutes. Pour obtenir un bon rapport signal/bruit (Figure 25), il est nécessaire de faire plusieurs acquisitions. Typiquement pour la phase solide, 2 acquisitions suffisent. En revanche pour la phase liquide, il est nécessaire de compter au moins 1 heure (soit 4 acquisitions). Pour chaque expérience, l'échantillon a été chauffé 50°C au dessus des températures de fusion. Pour atteindre la phase liquide nous avons utilisé des rampes de chauffage relativement "lente" de 10°C / min. Avant de lancer une acquisition, nous avons appliqué systématiquement un temps d'attente de 10 minutes afin que le système s'homogénéise.

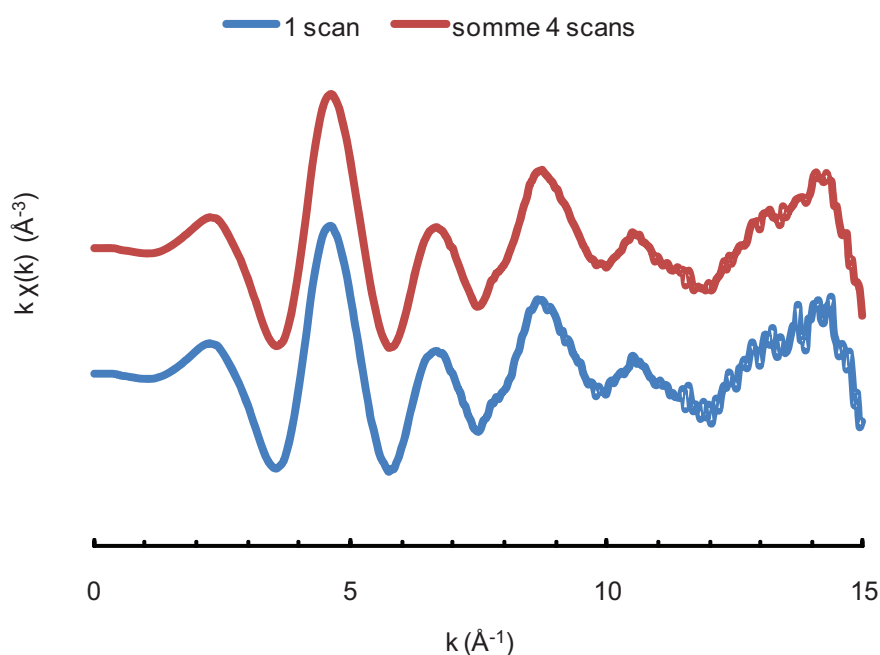


Figure 25 : Oscillations EXAFS brutes (sans traitements) obtenues pour le mélange LiF-ZrF₄ (25 % mol. en ZrF₄) après une acquisition (bleu) et quatre acquisitions (rouge).

II.2.4. Analyse des données

II.2.4.1. Traitement des données expérimentales

Ce paragraphe résume les différentes étapes permettant d'extraire les oscillations EXAFS expérimentales des composés étudiés. Pour le traitement des données, nous avons utilisé le logiciel Athéna [83].

Lors d'une expérience, les données enregistrées sont les intensités avant (I_0) et après échantillon (I) en fonction de l'énergie E des photons incidents (Figure 26a). Le coefficient d'absorption est calculé par $\mu \cdot x = \ln(I_0/I)$ si l'expérience s'est déroulée en transmission. Le signal EXAFS s'exprime théoriquement à partir de μ comme $(\mu - \mu_0) / \mu_0$ où μ_0 est l'absorption atomique. Or le coefficient d'absorption expérimental contient également l'absorption de l'ensemble de l'échantillon (μ_1). En effet, le signal obtenu est proportionnel à la somme de tous les coefficients d'absorption, y compris ceux qui ne sont pas dus au seuil de l'élément étudié. Cette absorption étant quasiment constante sur tout le domaine en énergie, elle équivaut à un fond continu linéaire qui doit être soustrait au coefficient d'absorption μ . Le signal EXAFS s'écrit donc $(\mu - \mu_1 - \mu_0) / \mu$.

Théoriquement, la formule EXAFS s'exprime comme une fonction de k . Sur le signal expérimental, il est donc nécessaire de transformer les énergies en vecteurs d'onde. Cette transformation s'opère par la relation $E - E_0 = \hbar^2 k^2 / 2 m_e$ (m_e masse d'un électron), ce qui nécessite la détermination de l'énergie seuil E_0 . Ce seuil est choisi arbitrairement, soit au premier point d'inflexion (maximum de la dérivée première), soit à la mi-hauteur du saut d'absorption. Pour notre étude nous avons choisi la première solution.

Le signal EXAFS $\chi(k)$ ainsi obtenu (Figure 26b) représente la contribution de toutes les couches de coordination.

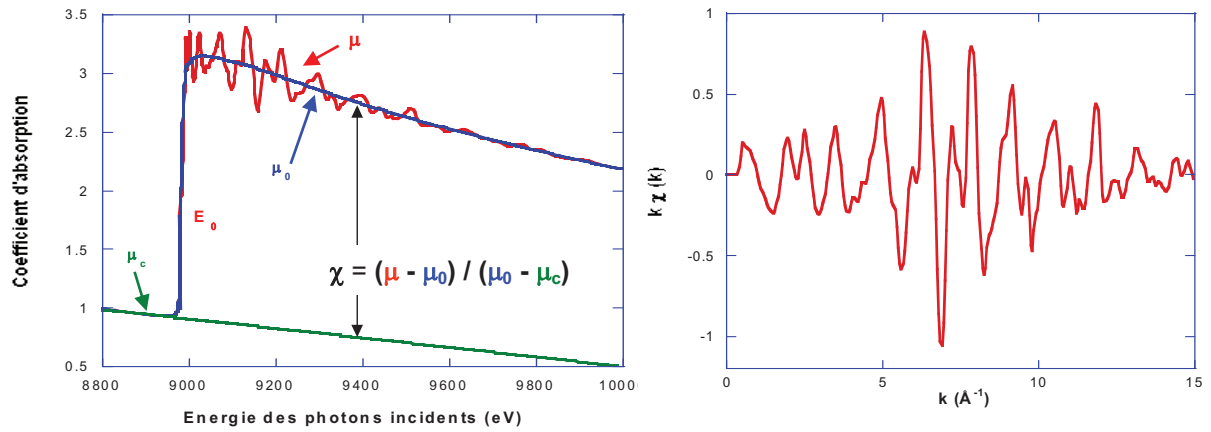


Figure 26: a) Evolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents, et b) oscillations EXAFS.

Afin de visualiser ces différentes contributions, on calcule la transformée de Fourier de ce signal [84]. Le calcul conduit à l'obtention de deux fonctions qui sont la partie réelle et la partie imaginaire. Généralement, on représente le module qui est aussi appelé fonction de distribution radiale (FDR). La FDR présente plusieurs pics centrés à des distances R'_i et dont l'amplitude est proportionnelle au nombre de voisins N_i de l'atome sondé. Par ailleurs, les distances R'_i sont décalées par rapport aux distances cristallographiques R_i , en raison du déphasage de l'onde rétrodiffusée par rapport à l'onde incidente (Figure 27).

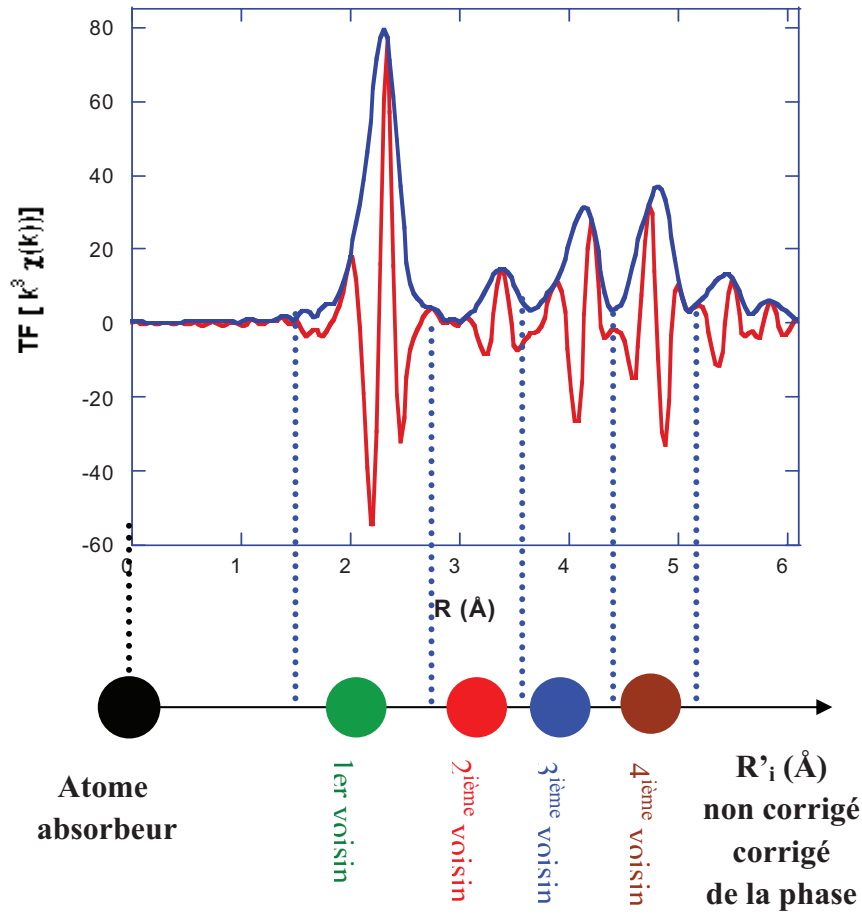


Figure 27 : Transformée de Fourier d'oscillations EXAFS rendant compte des différentes couches de voisins de l'atome absorbeur.

II.2.4.2. Détermination des paramètres structuraux

La plupart des programmes d'analyse de données permettent d'accéder aux paramètres structuraux N_i (coordination) et R_i (distance interatomique) par une technique de filtrage de Fourier (transformée de Fourier directe puis inverse) du signal EXAFS $\chi(k)$ total. Le signal résultant de cette procédure est un spectre EXAFS partiel qui correspond à la contribution d'une ou plusieurs couches atomiques au spectre EXAFS total. Le nombre de paramètres à déterminer est alors réduit, ce qui facilite l'analyse. Ils sont obtenus par ajustement par moindres carrés du signal EXAFS expérimental avec le signal EXAFS théorique calculé avec la formule standard présentée précédemment.

Dans le cas des systèmes fortement désordonnés où la distribution des distances n'est plus gaussienne, cette procédure d'analyse conduit à des valeurs erronées. Nous avons donc choisi une autre méthode décrite par Okamoto [85].

Il propose une nouvelle approche qui consiste à combiner des calculs de dynamique moléculaire (DM) avec des simulations du signal EXAFS généré par le code de calcul FEFF (version 8.20) [83]. Dans cette procédure analytique, l'idée originale est d'injecter la position des atomes issue des calculs de dynamique moléculaire à une température donnée dans le fichier d'entrée "feff.inp" utilisé par FEFF pour calculer des oscillations EXAFS théoriques. On répète cette procédure sur un grand nombre de configurations atomiques (typiquement 20 000) jusqu'à ce que l'on obtienne un signal EXAFS moyen théorique comparable à la courbe EXAFS expérimentale. Cette accumulation sur un grand nombre de configurations atomiques permet de reproduire ainsi l'effet de la vibration anharmonique sur les distances interatomiques dû à l'agitation thermique.

L'exploitation des fichiers générés par la simulation de dynamique moléculaire qui donnent entre autres les positions des atomes et la fonction de distribution radiale $g(r)$ d'une paire d'atomes donnés (atome absorbeur – atome voisin) permet de déduire alors la coordinence (CN) moyenne N et la distance moyenne R des atomes voisins situés autour de l'atome absorbeur.

L'écriture d'un programme Fortran nous a permis d'établir la répartition des voisins fluors (CN =6, 7 et 8) autour du zirconium (dans le cas de notre étude) en examinant l'ensemble des fichiers "positions.out" générés tous les 10 pas de temps (un pas de temps correspondant à 0.5 fs) par le calcul de dynamique moléculaire. La distance moyenne Zr – F a été déterminée en simulant le premier pic de la fonction de distribution radiale $g(r)$ par une fonction "Exponentially Modified Gaussian" (EMG) [86].

$$g(r) = y_0 + \frac{A}{t_0} e^{\frac{1}{2} \left(\frac{w}{t_0} \right)^2 - \frac{(r-r_c)}{t_0} Z} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2}} dy \quad \text{avec} \quad Z = \frac{r-r_c}{w} - \frac{w}{t_0}$$

Cette fonction particulière faisant intervenir 4 paramètres (y_0 , A , r_c , w , t_0) est le résultat d'une convolution entre une gaussienne et une fonction exponentielle. Elle est la seule qui permette de reproduire correctement l'asymétrie du pic de la $g(r)$ dans notre cas. Pour

obtenir la distance moyenne R du pic nous avons utilisé la formule suivante : $\overline{R} = x_c + t_0$. Il est possible également de déterminer la CN moyenne à partir de l'aire du pic de la fonction $4\pi r^2 g(r)$ grâce à la formule $\overline{CN} = \frac{N}{V} \times \int 4\pi r^2 g(r) dr$ où N désigne le nombre de voisins fluors et V le volume de la boîte utilisée pour le calcul de dynamique moléculaire.

II.2.5. Utilisation du code de calcul FEFF (version 8.20)

II.2.5.1. Présentation général du code

Feff8 [83] est un programme *ab-initio* qui permet de calculer le signal EXAFS $\chi(k)$ en tenant compte des phénomènes de diffusion multiple, à partir d'un cristal dont on a imposé la taille et la structure. Il comporte quatre sous-modules dont nous donnons ici une brève description.

Le premier module (mphase) calcule les phases et amplitudes de rétrodiffusion ainsi que le potentiel de chaque atome en considérant qu'ils sont isolés. Ces potentiels atomiques obtenus en l'absence de voisins, se recouvrent en fonction de la symétrie du cristal pour donner des potentiels moléculaires moyens, qui tiennent compte de l'influence des atomes autour de l'atome absorbeur. Le second module (mpath) dénombre tous les chemins de diffusion dans la limite d'un trajet maximal défini au préalable et du nombre de diffusions maximal choisi. Pour chaque parcours, le troisième module (mfeff) détermine le paramètre de Debye-Waller et l'amplitude du chemin en considérant des ondes planes. Il néglige ensuite tous les chemins qui donnent une contribution au signal EXAFS inférieure à 2.5 % (valeur par défaut que l'utilisateur peut changer) de la contribution d'un chemin de diffusion simple sur un premier voisin. Le calcul est ensuite repris avec les chemins restants dans un formalisme d'onde courbe. La somme de toutes ces contributions permet d'obtenir le spectre $\chi(k)$ total (mchi).

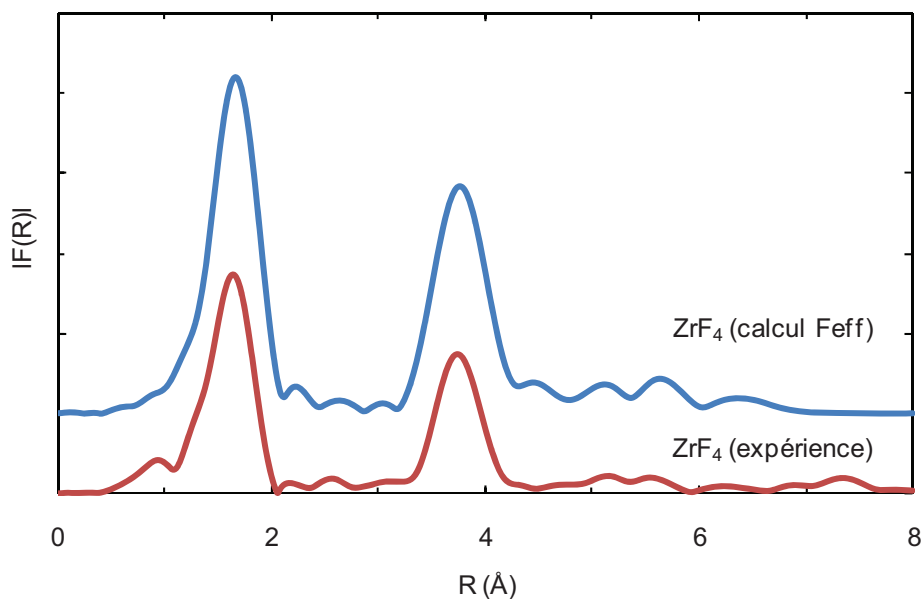


Figure 28 : Comparaison entre le module de la transformée de Fourier de ZrF_4 calculé à partir des oscillations EXAFS obtenues expérimentalement au seuil K du Zr, et le module déduit des oscillations EXAFS calculées par Feff.

La comparaison des oscillations calculées pour des structures cristallographiques connues avec les spectres expérimentaux sert à identifier dans certains cas le type de voisins autour de l'atome absorbeur et à interpréter l'origine des pics observés sur les transformées de Fourier. FEFF reproduit relativement bien les oscillations EXAFS au seuil K du zirconium (Figure 28) pour ZrF_4 solide à température ambiante.

II.2.5.2. Paramètres pour le calcul FEFF

La première étape avant de lancer le calcul d'une fonction EXAFS théorique $\chi(k)$ consiste à créer un fichier d'entrée « feff.inp » dans lequel il faut renseigner un certain nombre de paramètres (seuil d'absorption, amplitude du facteur de réduction S_0 ...).

Il faut ensuite indiquer les coordonnées cartésiennes des différentes espèces atomiques présentes dans l'échantillon. Ces dernières sont obtenues grâce aux trajectoires des atomes calculées par un programme de dynamique moléculaire (voir paragraphe suivant). Il faut également définir la taille du "cluster" que l'on souhaite construire sachant qu'avec la version de FEFF utilisée nous sommes limités à 230 atomes. Il faut préciser la longueur maximale du

chemin de diffusion du photoélectron éjecté de l'atome absorbeur lors du processus d'absorption. Lors de nos calculs, nous avons estimé que les chemins de diffusion de plus de 8 Å contribuaient très peu au signal EXAFS total (moins de 2.5% de l'amplitude). Nous avons également considéré que les chemins de rétrodiffusion simple ($N_{\text{leg}} = 2$). En effet, dans le cas des systèmes liquides à haute température, les phénomènes de diffusion multiple peuvent être négligés du fait de l'absence d'ordre à grande distance. Enfin nous avons fixé le facteur de Debye-Waller à zéro ($\sigma^2 = 0$). Grâce à un programme Fortran que nous avons développé, nous avons pu simuler l'agitation thermique des atomes autour de leurs positions d'équilibre, en lançant le calcul FEFF de façon automatique sur plusieurs milliers de configurations atomiques (entre 10000 et 20000). Pour chaque configuration, nous avons extrait l'oscillation EXAFS théorique ainsi calculée. Le signal EXAFS total correspond à la moyenne de ces oscillations.

II.3. Dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire, en collaboration avec M. Salanne et C. Simon du PECSA (Paris VI), ont été réalisées en utilisant le code "PIM" développé par P. Madden [87, 88]. Ce code de calcul basé sur un modèle physique d'ions polarisables est adapté à l'étude de liquides ioniques tels que les sels fondus [89, 90].

Dans ce paragraphe, nous décrirons dans un premier temps le principe général d'une simulation de dynamique moléculaire puis nous présenterons succinctement le potentiel d'interaction utilisé par le code PIM et la manière d'obtenir les paramètres intervenants dans ce potentiel. Enfin nous parlerons du mode opératoire employé pour nos simulations.

II.3.1. Description générale

Une simulation de dynamique moléculaire consiste à calculer l'évolution d'un système de particules au cours du temps. Ces simulations servent de modèles structuraux et dynamiques pour la compréhension de résultats expérimentaux. Dans ces simulations, le

temps évolue de manière discrète et l'on souhaite connaître la position et la vitesse des particules à chaque pas de temps. Le calcul des forces d'interaction entre les particules permet de déterminer l'évolution des vitesses, et donc des positions, en utilisant les lois de la dynamique classique de Newton discrétisées.

$$\sum \vec{F}_i = m\vec{a}$$

Où $\vec{F}_i$ désigne les forces extérieures exercées sur l'objet, m sa masse et $\vec{a}$ correspond à l'accélération de son centre d'inertie G.

Pour simuler un matériau infini dans les trois dimensions de l'espace, on place les particules dans un espace périodique, appelé boîte de simulation. Lors du calcul des forces, on doit donc tenir compte de cette périodicité de l'espace. En pratique, on distingue dans la force d'interaction des termes à courte portée, qui ne sont pas affectés par la périodicité, c'est-à-dire que seules les particules les plus proches seront prises en compte, et un terme à longue portée, qui doit en tenir compte. Le terme à longue portée est généralement de type coulombien c'est-à-dire "charge charge", "charge dipôle", et "dipôle dipôle", suivant le niveau d'affinement du calcul.

II.3.2. Le code PIM

II.3.2.1. Description du potentiel d'interaction

Pour notre étude, nous avons choisi d'utiliser le code PIM particulièrement adapté aux milieux ioniques. Ce dernier utilise des potentiels d'interaction de paires semi-empiriques ($V_{\text{charge-charge}}$, $V_{\text{dispersion}}$, $V_{\text{répulsion}}$). Mais il prend également en compte la polarisabilité des ions ($V_{\text{polarisation}}$). Cette aptitude que les ions ont à se déformer sous l'influence du champ électrique dû à leur entourage, induit en effet la création de dipôles. L'existence de ces dipôles en plus de la charge portée par l'ion modifie l'interaction à courte portée en rajoutant des interactions "charge – dipôles" et "dipôles - dipôles" au potentiel d'interaction total.

Le potentiel d'interaction "classique" que nous avons utilisé dans nos calculs est donc décrit par la somme de quatre composantes :

$$V_{\text{total}} = V_{\text{charge-charge}} + V_{\text{dispersion}} + V_{\text{répulsion}} + V_{\text{polarisation}}$$

Chacune de ces composantes peut-être décrite de la manière suivante :

$$V_{\text{charge-charge}} = \sum_{i < j} \frac{q^i q^j}{r^{ij}}$$

où q^i et q^j représentent les charges, r^{ij} les distances

$$V_{\text{dispersion}} = - \sum_{i,j > i} \left(\frac{f_6^{ij}(r^{ij}) C_6^{ij}}{(r^{ij})^6} + \frac{f_8^{ij}(r^{ij}) C_8^{ij}}{(r^{ij})^8} \right)$$

où C_6^{ij} et C_8^{ij} sont respectivement les coefficients de dispersion dipolaire-dipolaire et dipolaire-quadrupolaire, et f_n^{ij} des fonctions de Tang-Toennies [91], permettant une correction à courte portée aux interactions de Tang-Toennies. Ces dernières fonctions s'expriment ainsi :

$$f_n^{ij}(r^{ij}) = 1 - e^{-b^{ij} r^{ij}} \sum_{k=0}^n \frac{(b^{ij} r^{ij})^k}{k!}$$

La troisième composante de paires est la composante de répulsion :

$$V_{\text{répulsion}} = \sum_{i,j > i} B^{ij} e^{-\alpha^{ij} r^{ij}}$$

Pour finir, la quatrième composante est la polarisation, contenant des termes charge-dipôle et dipôle-dipôle :

$$V_{\text{polarisation}} = \sum_{i,j} q^i \mu_{\alpha}^j (1 - c^{ij} f_4(b_D^{ij} r^{ij})) T_{\alpha}^{(1)} - q^i \mu_{\alpha}^j (1 - c^{ij} f_4(b_D^{ij} r^{ij})) T_{\alpha}^{(1)} - \sum_{i,j} \mu_{\alpha}^i \mu_{\beta}^j T_{\alpha\beta}^{(2)} + \sum_i \frac{1}{2\alpha^i} |\vec{\mu}|^2$$

Ici, $T_{\alpha}^{(1)}$ et $T_{\alpha}^{(2)}$ sont les tenseurs d'interactions de charge-dipôle et dipôle-dipôle, et α^i la polarisabilité de l'ion i . Le paramètre b_D correspond aux distances pour lesquelles le recouvrement des densités électroniques des ions commence à affecter les multipôles induits. Le paramètre c^{ij} mesure la force de la réponse d'un ion à ces effets de recouvrement, et est donc différent en fonction de l'ion. Les interactions à courte portée anion-anion ou cation-cation sont négligées.

II.3.2.2. Détermination des paramètres du potentiel d'interaction

Les différents paramètres du potentiel d'interaction pour une paire ionique ij donnée (B^{ij} , α^{ij} , C_6^{ij} , C_8^{ij} , b^{ij} , b_D^{ij} , c^{ij} , c^{ji}) ont été obtenus par la procédure dite de “force-fitting”. Cette technique a déjà été testée avec succès dans le cas de l'étude d'oxydes [92] et plus récemment pour l'étude de sels fluorés de LiF-BeF₂ et LiF-NaF-ZrF₄ [89, 90].

Ion pair ij	B^{ij}	α^{ij}	C_6^{ij}	C_8^{ij}	b^{ij}	b_D^{ij}	c^{ij}	c^{ji}
F⁻-F⁻	282.3	2.444	15.0	150.0	1.9	1.0	0.0	0.0
F⁻-Li⁺	18.8	1.974	1.2	12.2	1.9	1.83	1.34	0.0
F⁻-Na⁺	52.8	1.974	13.3	88.2	1.9	1.84	2.54	-0.19
F⁻-K⁺	138.8	2.043	3.9	38.7	1.9	1.75	2.50	-0.31
F⁻-Zr⁴⁺	72.2	1.791	33.5	335.0	1.9	1.8	1.7	-0.9
Li⁺-Li⁺	5.0	1.0	0.1	1.0	1.9	1.0	0.0	0.0
Li⁺-Na⁺	5.0	1.0	1.1	7.0	1.9	1.0	0.0	0.0
Li⁺-K⁺	5.0	1.0	0.3	3.2	1.9	1.0	0.0	0.0
Li⁺-Zr⁴⁺	5.0	1.0	2.7	27.4	1.9	1.0	0.0	0.0
Na⁺-Na⁺	5.0	1.0	11.7	51.8	1.9	1.0	0.0	0.0
Na⁺-K⁺	5.0	1.0	3.4	22.8	1.9	1.0	0.0	0.0
Na⁺-Zr⁴⁺	5.0	1.0	29.6	197.1	1.9	1.0	0.0	0.0
K⁺-K⁺	5.0	1.0	1.0	10.0	1.9	1.0	0.0	0.0
K⁺-Zr⁴⁺	5.0	1.0	8.7	86.6	1.9	1.0	0.0	0.0
Zr⁴⁺-Zr⁴⁺	5.0	1.0	75.0	750.0	1.9	1.0	0.0	0.0

Tableau 11 : Paramètres du potentiel d'interaction (unités atomiques) [87].

Elle consiste à déterminer les forces et les dipôles nécessaires à l'étude de la dynamique du système par le biais du calcul de la structure électronique de certaines configurations atomiques, représentatives du système que l'on souhaite étudier. Ces calculs quantiques sont réalisés en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres du potentiel (Tableau 11) sont alors obtenus en minimisant la différence entre les forces et les dipôles ainsi obtenus avec ceux prédits par le modèle "classique" décrit par l'équation 1.

II.3.2.3. Protocole de la simulation

Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées pour des mélanges fondus du type $\text{ZrF}_4 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Afin d'avoir un échantillonnage suffisamment représentatif du système chaque boîte de simulation contient entre 400 et 500 ions (Tableau 12). Le nombre d'ions de chaque espèce est fixé par le pourcentage molaire de ZrF_4 et MF et le fait que la somme des charges est nulle. Les températures pour les simulations sont identiques à celles utilisées lors des expériences d'absorption de rayons X, c'est-à-dire 50°C au-dessus de la température de fusion du composé étudié.

La simulation s'est déroulée en deux étapes : la première étape consiste à équilibrer le système dans l'ensemble microcanonique (NPT) avec une pression fixée à 0 GPa tout en laissant varier le volume de la boîte à une température donnée. Une fois l'équilibre atteint, on lance dans une seconde phase la simulation dans l'ensemble microcanonique (NVT) c'est-à-dire en fixant le volume tout en permettant à la pression du système de fluctuer. Cette procédure est décrite en détail dans les références 93 et 94. Pour obtenir une bonne statistique de la dynamique du système, les temps de simulation sont de 200 ps soient 400 000 pas de temps (1 pas de temps = 0.5 fs). Les positions atomiques nécessaires pour le calcul du signal EXAFS avec le code FEFF sont enregistrées tous les 10 pas de temps.

% mol. ZrF ₄	Nombre d'atomes			ratio F/Zr	Taille de la boîte (Å ³)	T (K)
	F	Zr	M			
5	260	11	216	23.6	18.2	1120
10	247	19	171	13.0	17.6	1100
15	222	23	130	9.7	16.8	1070
21	273	35	133	7.8	17.6	970
25	287	41	123	7.0	18.1	1050
30	367	58	135	6.3	19.5	970
35	340	58	108	5.9	19.2	920
40	297	54	81	5.5	18.0	870
45	272	52	64	5.2	17.4	840
50	290	58	58	5.0	17.5	800

Tableau 12 : Conditions des calculs de dynamique moléculaire dans les systèmes MF-ZrF₄ (M = Li, Na, K).

II.4. L'analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle (DSC pour Differential Scanning Calorimetry) permet d'observer les différentes évolutions d'un système, comme les transitions de phase, par la mesure directe et quantitative des énergies mises en jeu lors des transformations.

L'appareil utilisé (SETARAM HTC 96) permet de mesurer des effets thermiques par des détecteurs différentiels entourant les creusets de référence et de l'échantillon, le tout étant placé dans une enceinte thermostatée, comme montré en Figure 29a. Le signal enregistré est proportionnel à la différence des effets thermiques entre l'échantillon et la référence, donc à

dH/dT . L'intégration du signal permet par conséquent d'obtenir l'enthalpie de transformation.

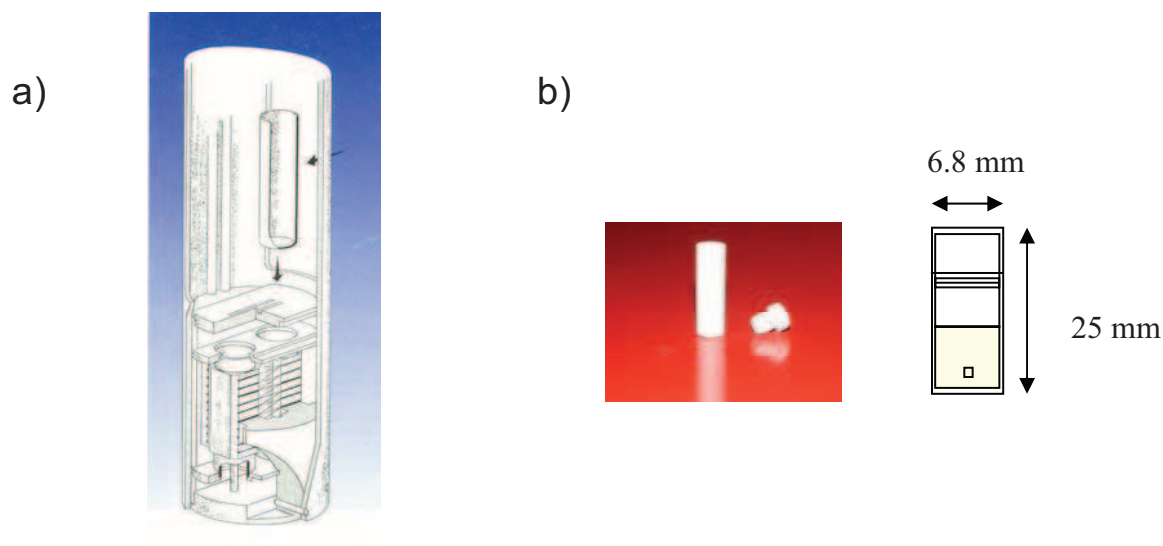


Figure 29 : a) Coupe du capteur entourant l'échantillon ; b) Creuset BN utilisé comme conteneur de l'échantillon pour les expériences DSC, ainsi que ses dimensions.

Le calorimètre est préalablement étalonné par des métaux de grande pureté (Au, Ag, Al, Sn, Pb ou Zn) dont les températures et les enthalpies de fusion sont parfaitement connus..

Encore une fois, du fait des propriétés des fluorures fondus, ces expériences nécessitent un conditionnement adapté de l'échantillon. Des creusets ont été spécialement conçus sur le modèle des creusets BN pour la RMN, mais adaptés à la géométrie spécifique du DSC. Comme le montre la Figure 29b, nous utilisons des creusets cylindriques fermés par un bouchon à vis, le système étant parfaitement étanche, et évitant donc toute pollution extérieur. La géométrie du conteneur, imposée par l'appareil, est de 6.8 mm pour le diamètre extérieur, de 25 mm de hauteur, bouchon compris. Un balayage d'argon assure un environnement inerte autour des creusets.

L'échantillon subit deux chauffages successifs à 5°/minutes. Le premier chauffage permettant d'homogénéiser le mélange.

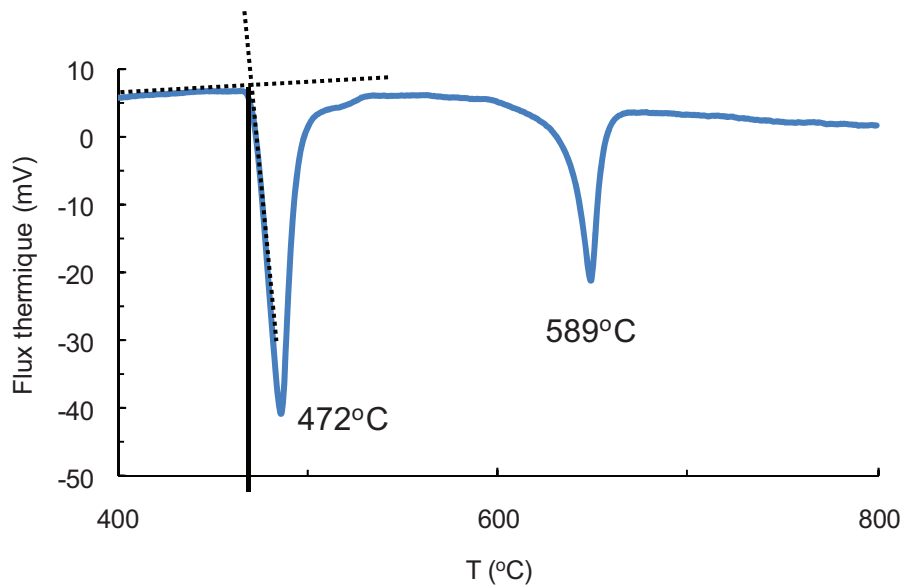


Figure 30 : Thermogramme de LiF-ZrF₄, 25 % mol. en ZrF₄, de 20 à 800°C. Deux pics endothermiques à 472°C, correspondant à une transition de phase dans le solide, et à 589°C, correspondant à la fusion du mélange.

La température de transition est déterminée par le « T_{onset} », correspondant au point d'intersection entre la tangente à la ligne de base et celle au sommet du pic, comme le montre la Figure 30. L'incertitude sur la température est de $\pm 2^\circ\text{C}$.

II.5. La diffraction des rayons X

Lors de leur interaction avec la matière, les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence, ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés sont alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons X est plus ou moins important. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées "pics de diffraction", peuvent être déterminées très simplement par la loi de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$) où d désigne la distance entre deux plans cristallographiques, 2θ l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur, n l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde des rayons X.

La position et l'intensité de ces raies en fonction de l'angle de détection sont caractéristiques d'une phase cristalline donnée. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudre ou échantillon massif polyphasique), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase. La détermination de cette signature peut se faire de manière expérimentale.

Le laboratoire est équipé d'un diffractomètre "Bruker D8 Advance" muni d'un tube à rayons X fonctionnant avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$). L'échantillon est placé sur un support plan en rotation autour d'un axe horizontal. La mesure est effectuée en utilisant un montage de type Bragg-Brentano (Figure 31). Le rayonnement issu du tube à rayons X est diffracté par l'échantillon et capté par le détecteur. L'échantillon subit une rotation à une vitesse angulaire constante, tandis que le détecteur tourne autour de l'échantillon à une vitesse angulaire double. De cette manière, l'angle de diffraction (2θ) est constamment égal au double de l'angle de réflexion (θ). Chaque fois que les conditions de Bragg sont réunies, le faisceau primaire est réfléchi par l'échantillon sur le détecteur. L'intensité du rayonnement réfléchi est mesurée à l'aide du détecteur raccordé à l'électronique de mesure en fonction de l'angle (2θ) du détecteur.

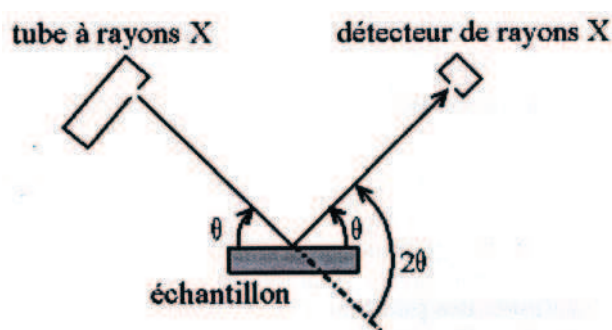


Figure 31: Montage de type Bragg-Brentano.

Les échantillons étudiés se présentent sous la forme d'une poudre constituée de grains très fins. Cette poudre a été broyée dans un mortier afin d'atteindre une granulométrie satisfaisante pour ne pas entraîner de modification de la forme des raies. Nous avons utilisé un

porte-échantillon spécial constitué d'une plaque où l'on vient déposer la poudre et d'un dôme en plexiglas que l'on vient visser par-dessus pour éviter tout contact avec l'air. La poudre a été tassée puis lissée en surface à l'aide d'une plaque de verre dépoli afin d'éviter une orientation préférentielle des grains. Le remplissage du porte-échantillon a été réalisé en boîte à gants sous balayage d'argon pour éviter toute contamination avec l'air.

La visualisation des diffractogrammes et l'analyse des données brutes sont effectuées à l'aide du logiciel "EVA". Après avoir éliminé le bruit de fond et supprimé la contribution du rayonnement $\text{Cu}_{K\alpha 2}$, nous avons identifié les composés cristallins présents dans nos échantillons. Pour cela nous avons comparé les diffractogrammes de nos échantillons avec les clichés de diffraction de références cristallisées répertoriées sous forme de fiches J.C.P.D.S. (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) dans la base de données PDF (Powder diffraction file) de l'ICDD (International Centre for diffraction Data) (Figure 32).

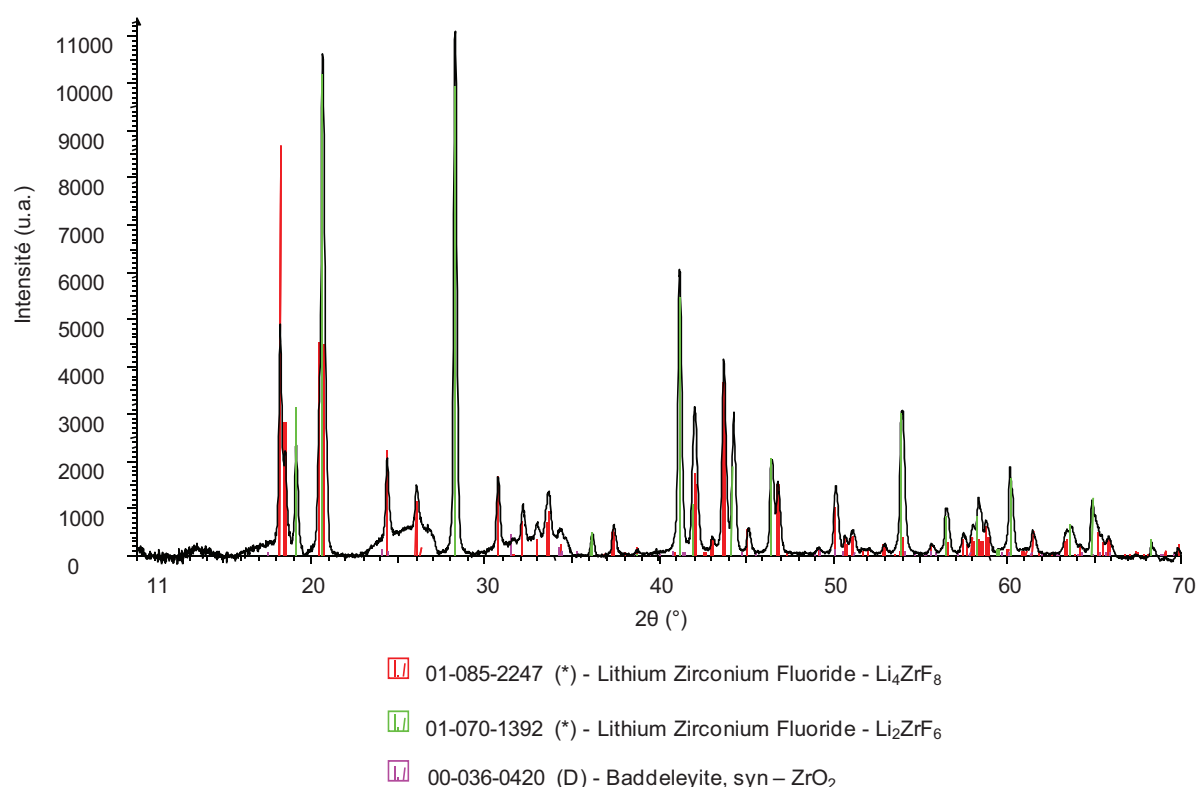


Figure 32 : Diffractogramme du résidu obtenu après chauffage à 750°C d'un mélange binaire LiF-ZrF_4 (21 %mol en ZrF_4).

Bibliographie

- [48] D. Canet, « La R.M.N. concepts et methods », InterEditions, Paris **(1991)**.
- [49] K.J.D. MacKenzie, M. Smith, « Multinuclear solid-state NMR of Inorganic Materials », Pergamon Materials Series, Elsevier Science **(2002)**.
- [50] E.R. Andrew, A. Bradbury, G. Eads, Nature, **183**, 1659, **(1959)**.
- [51] I.G. Lowe, Physical Review Letters, **2**, 285, **(1959)**.
- [52] E. L. Hahn, Physical Review, **4**, 80, **(1950)**.
- [53] T. Vosegaard, F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis, N. C. Nielsen, Journal of Americal Chemical Society, **119**, 9055, **(1995)**.
- [54] F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis, N. C. Nielsen, Journal of Physical Chemistry A, **101**, 8597, **(1997)**.
- [55] F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis, N. C. Nielsen, Journal of Magnetic Resonance, **131**, 144, **(1998)**.
- [56] D. Massiot, I. Farnan, N. Gautier, D. Trumeau, A. Trokiner, J.-P. Coutures, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, **4**, 241, **(1995)**.
- [57] F. Fayon, C. Landron, K. Sakurai, C. Bessada, D. Massiot, Journal of Non-Crystalline Solids, **243**, 39, **(1999)**.
- [58] W. G. Clark, M. E. Hanson, F. Lefloch, P. Ségransan, Review of Scientific Instruments, **66**, 2453, **(1995)**.
- [59] Y. Y. Tong, Journal of Magnetic Resonance A, **119**, 22, **(1996)**.
- [60] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Magnetic Resonance in Chemistry, **40**, 70, **(2002)**.
- [61] F. Taulelle, J.-P. Coutures, D. Massiot, J.-P. Rifflet, The Bulletin of Magnetic Resonance, **11**, 318, **(1989)**.
- [62] D. Massiot, C. Bessada, P. Echegut, J.-P. Coutures, Solid State Ion, **37**, 223, **(1990)**.
- [63] L. Bonafous, B. ollivier, Y. Auger, H. Chaudret, C. Bessada, D. Massiot, I. Farnan, J.-P. Coutures, Journal de Chimie Physique, **92**, 1867, **(1995)**.

- [64] V. Lacassagne, C. Bessada, B. Ollivier, D. Massiot, P. Florian, J.-P. Coutures, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **325**, 91, (1997).
- [65] V. Lacassagne, « Approche structurale par Résonance Magnétique Nucléaire des milieux fondus cryolithe-alumine », thèse de doctorat, Université d'Orléans, (1998).
- [66] V. Lacassagne, P. Florian, V. Montouillout, C. Gervais, F. Babonneau, D. Massiot, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **36**, 956, (1998).
- [67] C. Bessada, V. Lacassagne, D. Massiot, P. Florian, J.-P. Coutures, E. Robert, B. Gilbert, *Zeitschrift für Naturforsch*, **54a**, 162, (1999).
- [68] C. Bessada, A.-L. Rollet, A. Rakhmatullin, I. Nuta, P. Florian, D. Massiot, *Comptes Rendus de Chimie*, **9**, 374, (2006).
- [69] I. Nuta, C. Bessada, E. Véron, G. Matzen, *Comptes Rendus de Chimie*, **7**, 395, (2004).
- [70] B. K. Agarwal, "X-ray Spectroscopy", 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York (1991).
- [71] E. A. Stern, B. A. Bunker, S. M. Heald, *Physical Review B*, **21**, [12], 5521, (1980).
- [72] A. Messiah, *Mécanique quantique* tome 1, ed Dunod p 301.
- [73] G. Bunker, *Nuclear Instruments and Methods*, **207**, 437, (1983).
- [74] D. S. Yang, D. R. Fazzini, T. I. Morrison, L. Tröger, G. Bunker, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **210**, 275, (1997).
- [75] A. Di Cicco, M. J. Rosolen, R. Tossici, A. Filipponi, J. Rybicki, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **8**, 10779, (1996).
- [76] A. Michalowics, C. Charlier, 'Absorbix: Programme de calcul des coefficients d'absorption', <http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article578> (adresse valide au 01/07/09).
- [77] A. L. Rollet, C. Bessada, Y. Auger, P. Melin, M. Gailhanou, D. Thiaudière, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **226**, 447, (2004).
- [78] A.-L. Rollet, A. Rakhmatullin, C. Bessada, *International Journal of Thermophysics*, **26**, 1115, (2005).
- [79] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.-L. Rollet, D. Zanghi, *Journal of Nuclear Materials*, **360**, 43, (2007).

- [80] C. Bessada, A. L. Rollet, D. Zanghi, O. Pauvert, C. Thefany, H. Matsuura, B. Sitaud P. L. Solari, « A double barrier cell for high temperature XAFS experiments in molten actinides fluoride mixtures », Actinide-XAS-2008, Publication of the OECD/Nuclear Energy Agency, **(2009)**.
- [81] M. Matsuura, S. Watanabe, H. Akatsuka, Y. Okamoto, A. K. Adya, Journal of Fluorine Chemistry, **130**, 53, **(2009)**.
- [82] Projets n° 20060237 et 20080276 (synchrotron SOLEIL, France), et 2006G318 et 2008G065 (synchrotron KEK, Japon).
- [83] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D.; Conradson, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 7565.
- [84] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, Physical Review Letters, **27**, 1204, **(1971)**.
- [85] Y. Okamoto, Nuclear Instruments and Methods A, **526**, 572, **(2004)**.
- [86] J. R. Torres-Lapasio, J. J. Baeza-Baeza, M. C. Garcia-Alvarez-Coque, Analytical Chemistry, **69**, 3822, **(1997)**.
- [87] F. Hutchinson, M. Wilson, P. A. Madden, Molecular Physics, **99**, 811, **(2001)**.
- [88] P. Madden, M. Wilson, Chemical Society Review, **25**, 5339, **(1996)**.
- [89] M. Salanne, C. Simon, P. Turq, P. A. Madden, Journal of Fluorine Chemistry, **130**, 38, **(2009)**.
- [90] M. Salanne, C. Simon, H. Groult, F. Lantelme, T. Goto, A. Barhoun, Journal of Fluorine Chemistry, **130**, 61, **(2009)**.
- [91] K. Tang, J. Toennies, Journal of Chemical Physics, **80**, [8], 3726, **(1984)**.
- [92] A. Aguado, P. A. Madden, Physical Review B, **70**, 245103, **(2004)**.
- [93] S. Nosé, Molecular Physics, **52**, 255, **(1984)**.
- [94] G. Martyna, M. Klein, M. Tuckerman, Journal of Physical Chemistry, **97**, 42635, **(1992)**.

Chapitre 3

Etude par RMN du ^{91}Zr à très hauts champs
d'halogénures de zirconium solides

Le zirconium est l'élément clé de cette étude et nous chercherons à déterminer son environnement local dans les milieux fondus, c'est-à-dire le nombre de voisins, leur nature et la répartition des différents environnements en termes de distribution et en fonction de la composition ou de la température. La coordinence est donc une des informations recherchées pour décrire les espèces anioniques formées. Cette information nous est donnée par le déplacement chimique mesuré. Dans les expériences à haute température, nous mesurons un déplacement chimique moyen associé à une coordinence moyenne dans le liquide. A l'échelle de temps de la RMN, les différentes configurations ioniques autour du noyau observé vont s'échanger rapidement et donner un signal moyen. Cette moyenne sera par contre pondérée par la proportion de chacune de ces configurations. Connaissant les correspondances déplacement chimique/coordinence pour ce noyau, nous pourrons alors extraire les différentes contributions à cette moyenne (coordinence et proportion).

Dans le cas de noyaux tels que l'aluminium ou le silicium, de très nombreuses études permettent aujourd'hui de définir une échelle de déplacements chimiques corrélant de façon empirique la coordinence du noyau considéré et son déplacement chimique. La démarche est en général basée sur la caractérisation RMN d'un maximum de composés de structures cristallographiques connues, et ainsi de collecter un grand nombre de déplacements chimiques correspondant.

Dans le cas du zirconium, peu d'études ont été rapportées, du fait des difficultés d'observation de ce noyau. Nous le verrons dans ce chapitre, l'isotope observable du zirconium, le ^{91}Zr , est relativement peu abondant, possède une fréquence de résonance basse, et surtout est caractérisé en général dans les solides par des couplages quadripolaires très forts, ce qui explique qu'à des champs magnétiques « standards » le signal du zirconium est difficile, voire impossible, à observer. Peu de travaux ont été publiés sur ce noyau jusqu'à aujourd'hui, mais avec l'arrivée des spectromètres à très haut champ et le développement de nouvelles séquences de pulses, il devient alors possible d'aborder de tels noyaux. Notre démarche a été basée sur une étude systématique de composés du zirconium essentiellement halogénés, de structure connue. Les fluorures de zirconium, de part leur forte sensibilité à l'oxygène, sont souvent difficiles à synthétiser, et les diagrammes de phases existants ne sont pas toujours en parfait accord. Les différentes expériences ont été effectuées à haut et très haut champs (17.6 T du CEMHTI et 30T au LCMI de Grenoble), nous permettant ainsi de bénéficier d'un ensemble de conditions favorables à l'observation de ce noyau et de proposer une corrélation utilisable pour l'exploitation des spectres en milieu fondu.

III.1. Le zirconium en RMN du solide

L'isotope observable du zirconium est le ^{91}Zr . Cet isotope possède une abondance naturelle relativement faible (11.23%), ainsi qu'un moment gyromagnétique faible (3.958 MHz.T⁻¹). Le ^{91}Zr est un noyau quadripolaire avec un spin nucléaire $I = 5/2$. Il possède un très fort moment quadripolaire ($-0.176 \times 10^{-28} \text{ m}^2$) [96]. De fait, le ^{91}Zr présente des couplages quadripolaires très forts, conduisant à l'obtention de spectres extrêmement larges où seule la transition centrale $\langle 1/2, -1/2 \rangle$ est observable, s'étendant sur plusieurs centaines de kilohertz [97-109], même en travaillant à de très hauts champs magnétiques. La technique de rotation à l'angle magique, qui rappelons-le, permet de minimiser certaines interactions, ne peut-être utilisée dans ce cas, car les bandes de rotations viennent se confondre avec le spectre, qui reste très large. Ces bandes de rotations rendent tout traitement du spectre obtenu impossible [56]. Cependant, si on augmente la valeur du champ magnétique utilisé, on peut diminuer très fortement l'effet de l'interaction quadripolaire de second ordre, responsable de la très forte largeur des spectres. Mais augmenter le champ donne lieu à un autre problème. En effet, le zirconium ayant une très forte polarisabilité, l'interaction d'anisotropie de déplacement chimique se trouve très présente sur les spectres [97, 105, 106], et cette interaction étant proportionnelle à la valeur du champ principal, on devine tout de suite que l'on se retrouve face à deux difficultés : d'une part chercher à diminuer l'interaction de second ordre quadripolaire, sans d'autre part exacerber l'anisotropie de déplacement chimique. Quelques équipes se sont tout de même penchées sur la RMN de ce noyau, de part l'intérêt que le zirconium représente.

En effet, le zirconium est un élément chimique présent dans divers matériaux très utilisés par l'industrie. A titre d'exemple, citons le zircon (ZrSiO_4) ou la zircone (ZrO_2), ou le fluorure de zirconium, ZrF_4 , l'un des principaux composants des fibres optiques. Dans le domaine du nucléaire le zirconium est aussi très présent. De par sa faible section efficace de capture neutronique, il est présent dans divers matériaux, comme le Zircaloy, alliage à base de zirconium, supportant très bien la corrosion à haute température.

Tim Bastow [97] fut le premier à réaliser un spectre du ^{91}Zr dans le solide. Il détermine un couplage quadripolaire C_Q très large de 20.5 MHz, et une anisotropie de déplacement chimique δ_{CSA} de -170 ppm. Hartman *et al.* [98] montrent, à partir de spectres solides du ^{91}Zr obtenus à 9.4 T dans différents oxydes (BaZrO_3 , SrZrO_3 , Ba_2ZrO_4 , ZrSiO_2 ,

ZrO₂, et ZrO₂ dopé au CaO et MgO), la très forte dépendance du couplage quadripolaire à la symétrie locale du site de zirconium. De nouveau, Bastow *et al.* [99] mesurèrent les paramètres d'interaction quadripolaire, les Knight shifts et les déplacements chimiques dans le zirconium métallique, le ZrCo, ZrC, ZrH₂, et dans les formes monoclinique et quadratique de ZrO₂ dopée à 3 % molaire en Y₂O₃. Face au problème d'extrême largeur des spectres, ils adoptèrent une méthode originale : en reportant le maximum de chaque FID (Free Induction Delay) réalisées à des fréquences différentes, ils reconstruisirent l'enveloppe statique du spectre, comme montré sur la Figure 33.

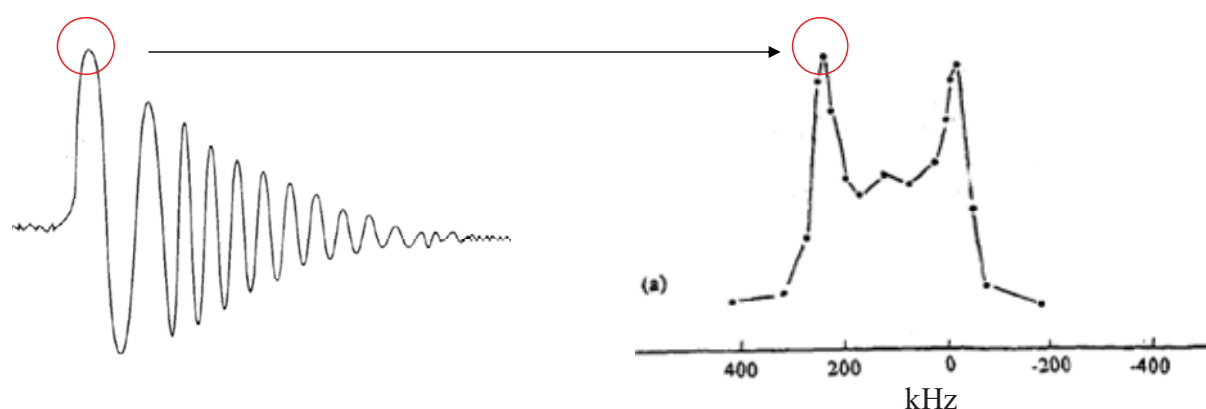


Figure 33 : Technique d'acquisition utilisée par Bastow *et al.* [99] pour obtenir des spectres en solide du ⁹¹Zr, ici dans le Zr métallique. La méthode consiste à obtenir des FID via des échos de Hahn à différentes fréquences, et ensuite à reporter en fonction de ces fréquences les maxima des FID pour reconstruire l'enveloppe statique du spectre.

Dans cette étude, la forme hexagonale compacte (h.c.p. : hexagonal close-packed) du zirconium métallique montre un relativement fort C_Q (18.2 MHz), alors que des valeurs de couplage quadripolaire nulles sont trouvées pour ZrCo et ZrC, ces deux matériaux présentant des structures locales autour du zirconium très symétriques. Encore une fois, la dépendance du couplage quadripolaire avec la géométrie de la structure est montrée. Elle est renforcée par diverses expériences dans des polymorphes de ZrO₂, pour lesquelles les C_Q évoluent de 19.1 MHz pour la forme quadratique, à 23.1 MHz pour la forme monoclinique [100]. Bastow *et al.* ont poursuivi leurs études à d'autres systèmes, et ont mesuré des valeurs de couplages de 29.4 MHz, 7.3 MHz et 53.7 MHz, respectivement pour le système ternaire Na₂O-ZrO₂-SiO₂ [101], l'alliage Al₃Zr [102] et ZrF₄ [103].

D'autres auteurs s'intéressent aux phosphates, oxydes et fluorures de zirconium, et mesurent des C_Q allant de 300 kHz à 17.9 MHz [104]. Dans les années 2000, Hung *et al.* [105] enregistrent un spectre du ^{91}Zr dans un complexe organométallique (le bis(cyclopentadienyl)-dichlorozirconium) en utilisant la séquence Quadrupolar Carr-Purcell-Meiboom-Gill (QCPMG). Comme on l'a vu dans le chapitre 2, cette séquence d'acquisition permet, en augmentant la sensibilité du noyau, d'obtenir un spectre plus rapidement qu'un écho de Hahn. Elle a été utilisée depuis par d'autres auteurs pour observer de nouveaux matériaux à base de zirconium [106-109].

III.2. Les critères de distorsions des polyèdres de coordinence du zirconium

Nous avons étudié différents composés à base de zirconium : les quatre halogénures de zirconium ($\beta\text{-ZrF}_4$, ZrCl_4 , ZrBr_4 et ZrI_4), et des fluorozirconates de zirconium ($\alpha\text{-Ba}_2\text{ZrF}_8$, Cs_2ZrF_6 , $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, K_2ZrF_6). En plus de construire une corrélation $\delta_{\text{iso}} = f(\text{CN})$, CN étant la coordinence du zirconium dans ces composés, nous avons cherché à étendre cette corrélation entre les valeurs de couplages quadripolaires ou les paramètres d'anisotropie de déplacement chimique et des critères de distorsions des polyèdres de coordination. Nous allons nous attacher ici à décrire les critères de distorsions choisis, afin de pouvoir les corrélérer ensuite aux paramètres RMN que nous aurons extraits des spectres du ^{91}Zr obtenus pour ces composés.

III.2.1. Mesure de distorsions dans un octaèdre

Un atome entouré de 6 proches voisins aura pour polyèdre de coordination un octaèdre, comme montré en Figure 34a. Pour définir les distorsions au sein cet octaèdre, Ghose et Tsang [110] proposent un modèle dans lequel deux paramètres vont être calculés, et qui rendront compte de la déformation du polyèdre : la contrainte longitudinale α , et la contrainte angulaire Ψ . Clairement, α rendra compte des distorsions dues aux variations des distances de liaisons Zr-X, tandis que Ψ exprimera la distorsion provenant des déformations des angles X-Zr-X. Ces deux paramètres s'expriment comme suit :

$$\alpha = \sum |\ln(l_i / l_0)|$$

$$\Psi = \sum |\ln(\theta_i - \theta_0)|$$

l_i est la distance Zr-X, l_0 est la distance Zr-X idéale dans un octaèdre parfait ayant même volume que le polyèdre de coordination considéré, θ_i est l'angle X-Zr-X, et θ_0 est l'angle idéale de X-Zr-X de l'octaèdre, soit 90° .

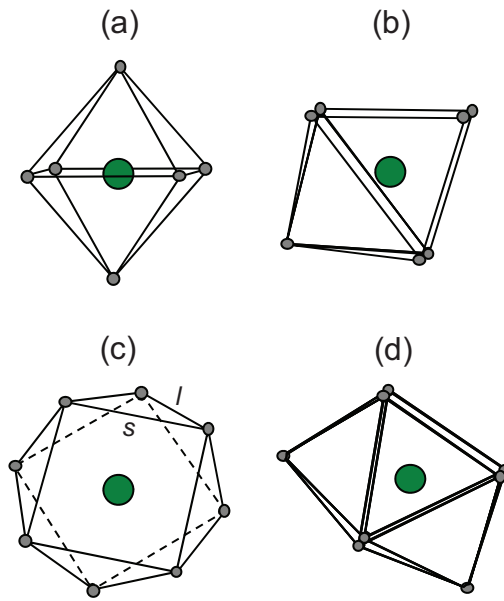


Figure 34 : Représentation des différents polyèdres de coordination du zirconium : (a) octaèdre (coordination 6), (b) prisme trigonal mono-capé (coordination 7), (c) anti prisme d'Archimède et (d) prisme trigonal bi-capé (coordination 8).

Ce modèle a l'avantage de présenter des critères relativement simples à calculer. Malheureusement, il ne peut s'appliquer pour des coordinences supérieures à 6, car les polyèdres de coordination devenant plus complexes d'un point de vue géométrique, il devient vite très compliqué, voire impossible de calculer ces paramètres. Il est donc nécessaire de trouver d'autres facteurs rendant compte des déformations pour les coordinences 7 et 8.

III.2.2. Les critères de Porai-Koshits

Le modèle de Ghose et Tsang n'est pas adapté pour les coordinences 7 et 8. Pour ces coordinences, Porai-Koshits et Aslanov [111] proposent un modèle basé sur des mesures d'angles au sein du polyèdre de coordination de l'atome considéré, afin d'identifier de manière rigoureuse le polyèdre, et d'ensuite comparer les angles idéaux de ce polyèdre avec les angles réellement mesurés et de pouvoir discuter de la déformation. La coordinnence 7, selon ce modèle, adopte la forme d'un prisme trigonal mono-capé, comme le montre la Figure 34b. Pour la coordinnence 8, le polyèdre peut adopter 3 formes différentes : le dodécaèdre, l'antiprisme d'Archimède (Figure 34c), et le prisme trigonal bi-capé (Figure 34d). Porai-Koshits et Aslanov, en prenant en compte un jeu d'angles appelés δ , permettent d'identifier de manière claire laquelle des trois formes adopte le polyèdre de coordination du zirconium.

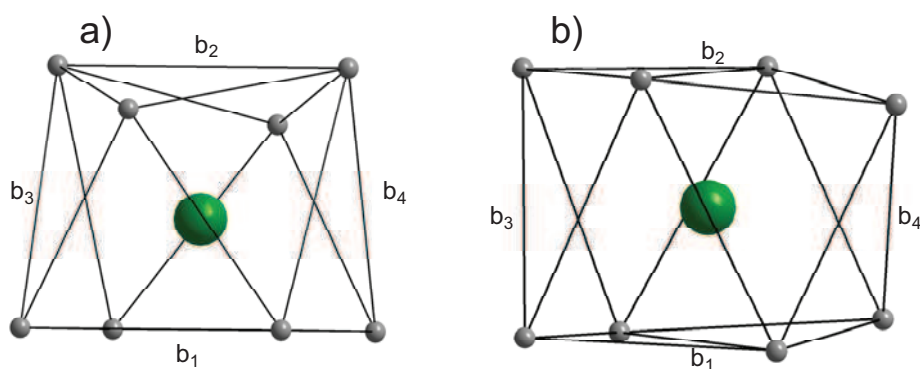


Figure 35 : Identification des arêtes b_n ($n = 1, 2, 3$ ou 4) pour mesurer les angles entre deux faces pour identifier les polyèdres de coordination en coordinnence 8 dans le a) prisme trigonal bi-capé et b) anti prisme d'Archimède.

Quatre angles δ doivent être mesurés, tous ces angles étant des angles entre deux faces du polyèdre considéré. δ_1 correspond à l'angle entre les deux faces jointes par l'arête b_1 ; δ_2 correspond à l'angle entre les deux faces jointes par l'arête b_2 , et ainsi de suite... Toutes ces arêtes sont identifiées sur la Figure 35.

Composés	Paramètres de maille (Å)	Groupe d'espace	Coordination du Zr	Polyèdre de coordination du zr	Distance moyenne Zr-F (Å)	$ \alpha $	$ \psi $
ZrCl₄	$a = 6.361, b = 7.407,$ $c = 6.256, \beta = 109.30^\circ$	<i>P2/c</i>	6	O	Zr-Cl = 2.49	0.300	1.313
ZrI₄	$a = 8.356, b = 8.326,$ $c = 17.926, \beta = 103.21^\circ$	<i>P2/c</i>	6 (Zr1) 6 (Zr2)	O O	Zr1-I = 2.86 Zr2-I = 2.86	0.247 0.262	1.102 1.057
β-ZrF₄	$a = 9.57, b = 9.93,$ $c = 7.73, \beta = 94.28^\circ$	<i>I2/c</i>	8 (Zr1) 8 (Zr2)	AA BTP	Zr1-F = 2.08 Zr2-F = 2.12	-	-
Li₂ZrF₆	$a=4.973, c=4.658$	<i>P$\bar{3}$m1</i>	6	O	Zr-F = 2.04	0.071	0.373
α-Ba₂ZrF₈	$a = 9.743, b = 5.616,$ $c = 11.888$	<i>Pnma</i>	8	BTP	Zr-F = 2.12	-	-
Na₅Zr₂F₁₃	$a = 11.62, b = 5.49,$ $c = 8.44, \beta = 97.72^\circ$	<i>P2₁/c</i>	7	MTP	Zr-F = 2.09	-	-
Cs₂ZrF₆	$a = 6.410, c = 5.010$	<i>P$\bar{3}$m1</i>	6	O	Zr-F = 2.04	0.070	1.739
K₂ZrF₆	$a = 6.582, b = 11.442, c =$ 6.942	<i>C2/c</i>	8	AA	Zr-F = 2.11	-	-

O: Octaèdre, AA, anti-prisme d'Archimède, BTP: prisme trigonal bi-capé, MTP: prisme trigonal mono-capé.

Tableau 13 : Données cristallographiques des composés étudiés en RMN solide du ⁹¹Zr, ainsi que les valeurs calculées pour les distorsions.

Une fois ces valeurs relevées, on peut aisément identifier le polyèdre en comparant les valeurs d'angles mesurées et les angles idéaux pour chaque polyèdre :

- Si $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta_4 = 29.5^\circ$, alors le polyèdre est un dodécaèdre ;
- Si $\delta_1 = 0^\circ$, $\delta_2 = 21.7^\circ$ et $\delta_3 = \delta_4 = 48.2^\circ$, alors le polyèdre est un prisme trigonal bi-capé,
- Si $\delta_1 = \delta_2 = 0^\circ$, et $\delta_3 = \delta_4 = 52.5^\circ$, alors il s'agit d'un anti-prisme d'Archimède.

Connaissant les angles réels au sein de la structure, et connaissant les angles théoriques, on peut, en les comparants, discuter de la distorsion par rapport aux valeurs idéales.

Pour aller plus loin qu'une simple comparaison entre angles, on peut, dans le cas de l'anti-prisme d'Archimède, mesurer la distorsion de manière quantitative en prenant en compte le ratio s/l , ces deux arêtes étant identifiées sur la Figure 34c. Nous introduisons ici un nouveau paramètre de distorsion ξ :

$$\xi = \sum |s_i / l_i - s_0 / l_0|$$

où s_i/l_i est le ratio entre les arêtes des faces carrées et les arêtes des faces triangulaires dans le polyèdres considéré, et s_0/l_0 est égal à 1 dans un anti-prisme idéal.

Le Tableau 13 rassemble toutes les données cristallographiques de tous les composés étudiés ainsi que les facteurs $|\alpha|$ et $|\Psi|$ calculés. ξ est donné plus loin dans la discussion.

III.3. Corrélations entre les paramètres RMN et les propriétés structurales

Les spectres obtenus par RMN du ^{91}Zr pour les halogénures de zirconium sont présentés Figure 36, pour le ZrF_4 en Figure 37 et pour les fluorozirconates en Figure 38. Tous les spectres présentent un profil typiquement quadripolaire du second ordre. Comme nous l'avons déjà dit, du fait de sa très forte polarisabilité, le Zirconium est sujet à une très forte anisotropie de déplacement chimique [97, 105, 106], qui doit être prise en compte lors des simulations de spectre. Rappelons encore une fois que les deux paramètres que sont le couplage quadripolaire C_Q et l'anisotropie de déplacement chimique δ_{CSA} évoluent de manière totalement inverse lorsque le champ magnétique augmente. En effet, alors que l'effet du couplage sera minimisé en travaillant à haut champ, l'élargissement du spectre dû à l'anisotropie de déplacement chimique augmentera proportionnellement à ce champ [112, 113]. En se basant uniquement sur un spectre, il est très difficile d'extraire des valeurs fiables de paramètres d'anisotropie. Il est donc nécessaire de travailler à des champs différents, puis de simuler les spectres obtenus simultanément afin de déterminer de manière certaine le couplage quadripolaire et l'anisotropie de déplacement chimique [114-116]. La majorité des

spectres obtenus ont été enregistrés à 17.6 T. Nous avons pu dans le cas du ZrF_4 acquérir un spectre à 30 T. A 9.4T, du fait des largeurs spectrales importantes, et des durées d'acquisition nécessaires à l'obtention d'un rapport signal sur bruit exploitable, seuls les composés présentant un couplage quadripolaire « modéré » ont été examinés. Les durées d'acquisition peuvent en effet être très longues même à des champs élevés : à 17.6 T, en travaillant avec des échos de Hahn, si le temps nécessaire pour obtenir le spectre total du ^{91}Zr dans ZrI_4 est d'environ une journée et demie, ZrF_4 nécessite 3 jours, et K_2ZrF_6 au moins 5 jours !

Dans le cas de $\beta\text{-ZrF}_4$, les spectres obtenus à deux champs (17.6 T et 30 T) ont pu être simulés simultanément avec le même jeu de paramètres, de même pour Li_2ZrF_6 , pour les spectres à 9.4 et 17.6 T. Pour les autres composés, dont les spectres sont obtenus à un seul champ, les simulations des spectres peuvent être plus discutables mais sont néanmoins satisfaisantes (Figure 36). Dans le cas des fluorozirconates ($\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, K_2ZrF_6 , Cs_2ZrF_6 , $\alpha\text{-Ba}_2\text{ZrF}_8$), seule l'interaction de second ordre quadripolaire est prise en compte. La contribution de l'interaction d'anisotropie de déplacement chimique n'améliore pas la qualité des simulations, on peut alors la négliger. Pour les halogénures, il est impératif de tenir compte de l'anisotropie, sans quoi il est impossible d'obtenir une bonne simulation des spectres expérimentaux. Mais plusieurs jeux de paramètres d'anisotropie peuvent être utilisés, il nous est difficile de déterminer de manière précise ces paramètres, sans l'utilisation de spectres à plus haut champ. Cependant, si on change les paramètres d'anisotropie dans les simulations, on n'influence pas de manière significative les valeurs du couplage quadripolaire et du déplacement chimique, qui restent dans leur barre d'erreur respective.

Pour tous les composés observés, les paramètres RMN extraits des simulations des différents spectres sont rassemblés dans le Tableau 14. Avant de nous intéresser aux corrélations proprement dites, il est intéressant de relever quelques points, et de donner des tendances pour chacun des halogénures de zirconium observé.

Composés	δ_{ISO} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	δ_{CSA} (ppm)	η_{CSA}	α (°)	β (°)	γ (°)
ZrCl₄	844(4)	14.65(20)	0.48(2)	385(30)	0.66(9)	2(6)	76(4)	4(3)
ZrBr₄	1185(11)	13.16(70)	0.53(2)	330(21)	0.68(9)	0(6)	77(2)	4(2)
ZrI₄ (Zr1)	1690(18)	11.00(73)	0.51(12)	268(39)	0.75(31)	0(12)	73(4)	0(10)
(Zr2)	1667(5)	10.58(18)	0.60(4)	310(15)	0.90(10)	0(5)	80(2)	0(5)
ZrF₄ (Zr1)	-280(80)	29.96(47)	1.00(5)	710(325)	0.87(30)	10(9)	80(5)	165(6)
(Zr2)	-360(25)	34.70(21)	0.33(1)	260(100)	0.48(28)	65(40)	5(10)	30(40)
Li₂ZrF₆	-128	10.03	0.02	40	0.90	0	57	0
Ba₂ZrF₈	-190(30)	19.26(54)	0.68(2)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
Na₅Zr₂F₁₃	-140(20)	16.48(14)	0.45(2)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
Cs₂ZrF₆	-70(6)	17.74(7)	0.02(2)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
K₂ZrF₆	-150(145)	44.71(28)	0.94(3)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)

^(a) non mesuré.

Tableau 14 : paramètres déterminés par simulation du ^{91}Zr . Déplacement chimique isotrope (δ_{ISO}), constante de couplage quadripolaire (C_Q), paramètre d'asymétrie du tenseur de couplage quadripolaire (η_Q), anisotropie de déplacement chimique (δ_{CSA}), paramètre d'asymétrie du tenseur de déplacement chimique (η_{CSA}) and angles d'Euler décrivant l'orientation des deux tenseurs déterminés pour chacun des halogénures de zirconium.

III.3.1. Résultats des simulations

ZrCl₄ a une structure monoclinique avec un site unique de zirconium et deux sites inéquivalents de chlore, le zirconium étant au centre d'un octaèdre formé de six chlores ZrCl₆. Les octaèdres sont reliés entre eux par leurs arêtes, et forment une chaîne selon l'axe c [117, 118].

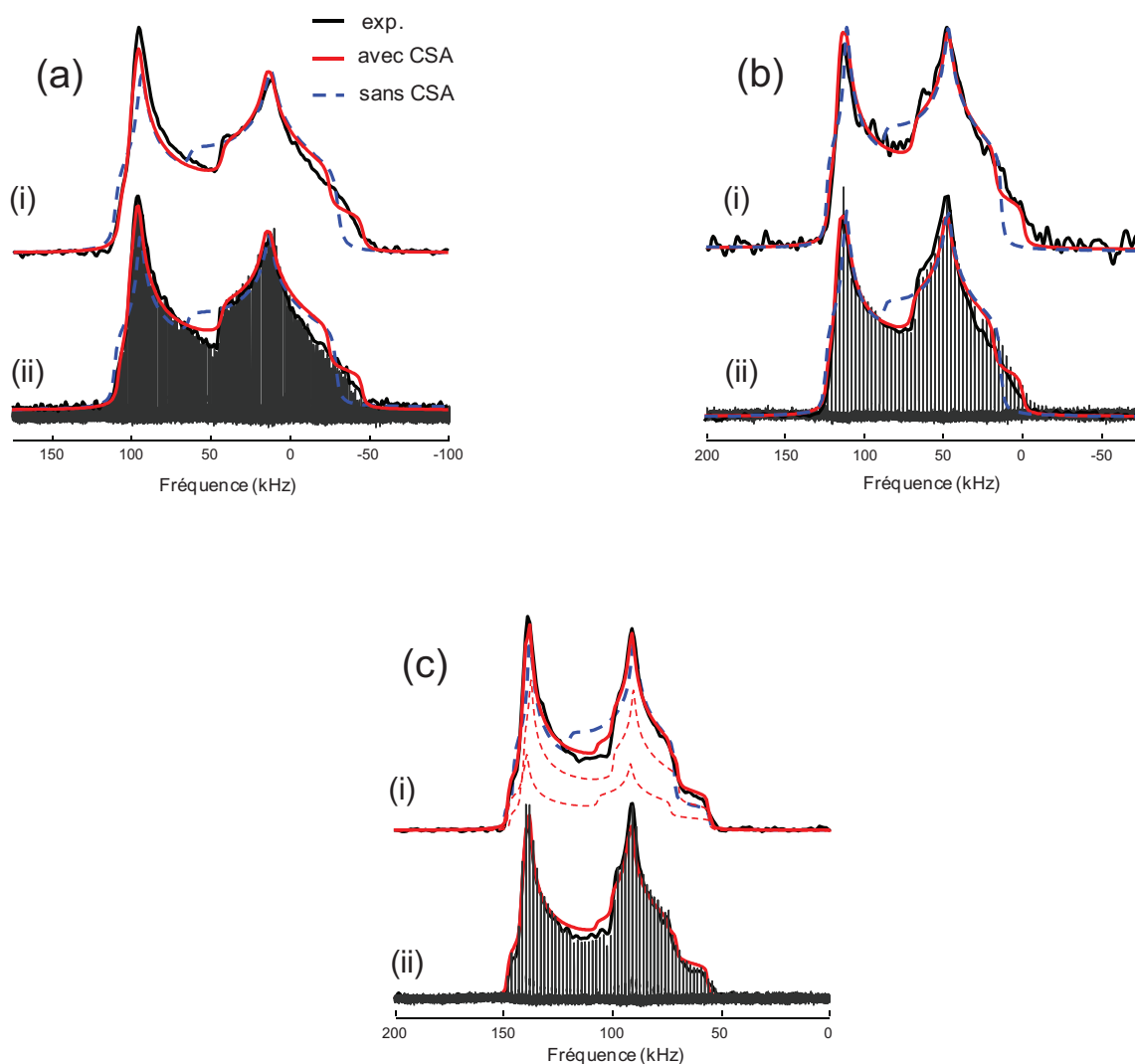


Figure 36 : spectres VOCS expérimentaux du ^{91}Zr acquis à 17.6 T par un écho de Hahn (i) par la séquence QCPMG (ii) : (a) ZrCl_4 , (b) ZrBr_4 , (c) ZrI_4 , et leurs simulations analytiques avec (rouge) et sans CSA (pointillé bleu).

Les spectres obtenus avec un écho de Hahn et par QCPMG (Figure 36a) montrent un profil typique de second ordre quadripolaire s'étendant sur plus de 150 kHz. Par simulation du spectre, nous trouvons un C_Q de 14.65 MHz, avec un paramètre d'asymétrie η_Q de 0.48.

Concernant ZrBr_4 , aucune structure n'est actuellement disponible. Cependant, on admet qu'il est iso-structural à ZrCl_4 . Cette hypothèse est confirmée par l'aspect du spectre (Figure 36b) très similaire à celui obtenu pour ZrCl_4 . Le couplage quadripolaire est de 13.16

MHz. Cette valeur de couplage est plus faible que celle déterminée pour ZrCl_4 , suggérant que l'octaèdre de coordination du Zr est moins déformé dans le cas du bromure.

Comme pour ZrCl_4 et ZrBr_4 , ZrI_4 est monoclinique. Sa structure contient deux sites de Zr inéquivalents de multiplicité 2 et 4 (Zr1 et Zr2), et 6 sites d'iodes inéquivalents. Chaque zirconium est entouré de six iodes, formant un octaèdre ZrI_6 . Ces octaèdres sont reliés entre eux par leurs arêtes et forment une chaîne en zig-zag selon l'axe c [119]. Le spectre statique obtenu (Figure 36c) s'étend sur environ 90 kHz, et les valeurs de C_Q simulées (Zr1 : $C_Q = 11.00$ MHz ; Zr2 : $C_Q = 10.58$ MHz) sont plus petites que celles trouvées pour les deux halogénures précédents.

Le $\beta\text{-ZrF}_4$ possède une structure monoclinique, où des polyèdres ZrF_8 sont reliés entre eux par leurs arêtes pour former un réseau tridimensionnel. On note la présence de deux sites inéquivalents pour le zirconium (4 pour Zr1, et 8 pour Zr2), et de sept sites inéquivalents pour le fluor [120, 121]. Chaque zirconium est entouré de huit fluors, et chaque fluor est connecté à deux zirconiums. Les deux zirconiums ont ici leur propre polyèdre de coordination ; en accord avec les critères de Poraï-Koshits et d'Aslanov [111], le polyèdre de Zr1 est identifié comme un anti-prisme d'Archimède (Figure 34c), tandis que celui de Zr2 est un prisme trigonal bi-capé (Figure 34d). Les spectres du ^{91}Zr réalisés avec des échos complets, en statique, sont présentés en Figure 37. La Figure 37a montre le spectre obtenu à un champ de 30 Tesla, au LNCMI de Grenoble, la Figure 37b le spectre obtenu à 17.6 Tesla. L'intérêt de travailler à deux champs est de séparer et de simuler sans ambiguïté les deux contributions du zirconium. Nous voyons que le spectre enregistré à 30 T a une largeur réduite d'un facteur 1.7. Les deux spectres ont été simulés simultanément. Nous remarquons que la simulation donne un ratio de 1 site Zr1 pour 3 sites Zr2, et non pas (1:2) selon les données cristallographiques. Cette différence semble être la conséquence de la relaxation longitudinale ou des effets du déphasage transverse. Cependant, nous pouvons de manière sûre donner une constante de couplage quadripolaire de 29.96 MHz pour le site 1, et 34.70 MHz pour le site 2. C'est deux résultats sont à comparer aux travaux de Bastow *et al.* [103], où la forme du spectre obtenu n'est pas en accord avec notre résultat, avec un C_Q de 53.7 MHz. La simulation proposée par Bastow *et al.* ne prend en compte qu'une seule contribution et les conditions de préparation de l'échantillon ne sont pas indiquées non plus, sachant que le $\beta\text{-ZrF}_4$ est extrêmement sensible à l'atmosphère, il se peut qu'il soit oxydé.

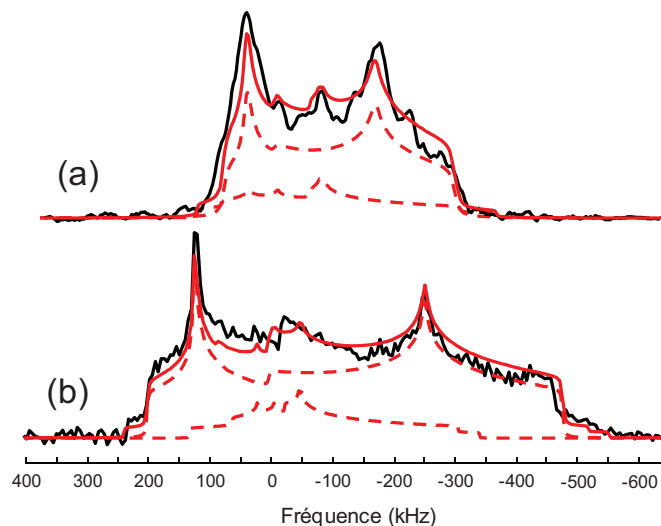


Figure 37 : Spectres VOCS expérimentaux du ^{91}Zr obtenu avec un écho de Hahn dans $\beta\text{-ZrF}_4$ à 30 T (a) et 17.6 T (b), et leurs simulations.

$\alpha\text{-Ba}_2\text{ZrF}_8$ est de structure orthorhombique. Un seul site de Zr est référencé, de coordinence 8. La structure se compose de prismes trigonaux bi-capés ZrF_8 isolés les uns des autres [122]. La simulation des spectres obtenus (échos et QCPMG), exposés en figure 38a, notamment la valeur de η_Q trouvée (0.68) nous indique que l'environnement local du Zr est éloigné de la symétrie axiale. Le couplage quadripolaire élevé (19.26 MHz) confirme cette tendance.

$\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ se présente sous la forme d'une structure monoclinique, où l'unique site de Zr est entouré de 7 fluors voisins, formant des prismes trigonaux mono-capés ZrF_7 (Figure 34b). Ces prismes sont connectés par deux, par leurs sommets [123]. La simulation des spectres donnent un C_Q de 16.48 MHz, et un paramètre d'asymétrie de 0.45 (Figure 38b).

La structure rhomboédrique de Cs_2ZrF_6 est formée d'octaèdres ZrF_6 isolés, avec un seul site de Zr présent [124]. Les simulations des spectres obtenus (Figure 38c) donnent un C_Q de 17.74 MHz, pour un η_Q de 0. Cette dernière valeur est en accord avec la structure cristallographique, qui montre une très faible déformation de l'octaèdre. Les paramètres RMN sont de plus en accord avec ceux trouvés par Hartmann *et al.* [104] ($C_Q = 17.88$ MHz, $\eta_Q = 0$).

La structure monoclinique de K_2ZrF_6 est construite par des anti-prismes ZrF_8 reliés entre eux par leurs arêtes, formant une chaîne infinie selon l'axe c [125, 126].

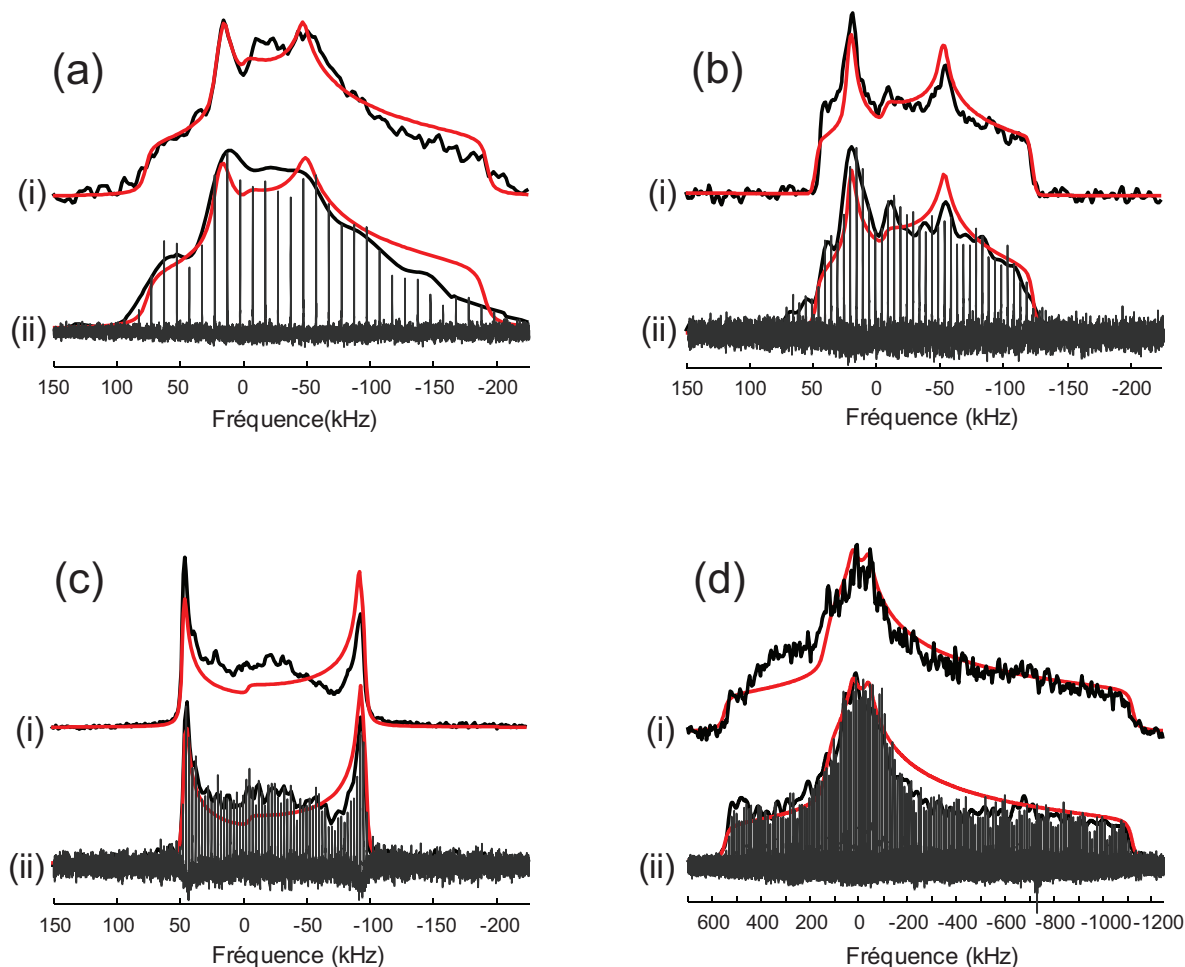


Figure 38 : spectres VOCS expérimentaux du ^{91}Zr enregistrés à 17.6 T avec un écho de Hahn (i) et la séquence QCPMG (ii) : (a) $\alpha\text{-Ba}_2\text{ZrF}_8$, (b) $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, (c) Cs_2ZrF_6 , (d) K_2ZrF_6 , avec leurs simulations sans CSA (rouge).

Comme montré en Figure 38d, le spectre obtenu de l'unique site cristalllographique du Zirconium dans la structure est extrêmement large, puisqu'il s'étend sur près de 1.7 MHz, pour un couplage quadripolaire de 44.71 MHz. Cet énorme couplage est relié à la très forte distorsion du site, où les fluors peuvent être séparés en deux groupes de quatre fluors pontants, et quatre fluors non pontants. Deux de ces fluors pontants sont placés à une grande distance du Zr, étirant considérablement le polyèdre de coordination, et formant un angle F-Zr-F de 107.7° , très loin de la valeur idéale de 118.5° .

Li_2ZrF_6 est isostructural à Cs_2ZrF_6 [127]. Les simulations des spectres (Figure 39a) donnent un C_Q de 10.03 MHz, pour un η_Q de 0.02. Les facteurs de distorsion corrélient ces faibles valeurs de paramètres quadripolaires. Les paramètres RMN sont en accord avec ceux trouvés par Hartmann *et al.* [104] ($C_Q = 9.9$ MHz).

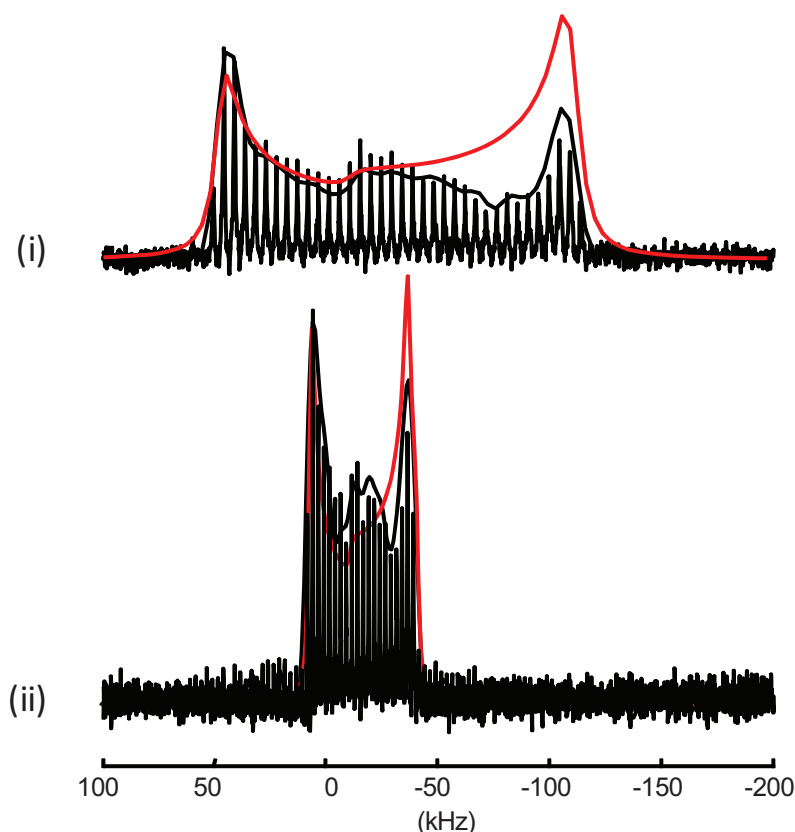


Figure 39 : spectres VOCS expérimentaux du ^{91}Zr acquis avec la séquence QCPMG de Li_2ZrF_6 à (i) 9.4 T et (ii) 17.6 T.

III.3.2. Corrélations paramètres RMN/propriétés structurales

III.3.2.1. Cas des halogénures de zirconium

Le déplacement chimique δ_{ISO} est le paramètre RMN rendant compte de l'influence des atomes voisins sur l'atome observé. Dans le cas du zirconium, l'effet des quatre différents halogènes (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) est clairement illustré par la gamme de déplacement chimique isotrope δ_{ISO} mesuré sur environ 2000 ppm (de -360 ppm pour ZrF_4 , à 1690 ppm pour ZrI_4).

L'électronégativité des différents halogènes est en partie responsable de cette importante variation de δ_{ISO} . La Figure 40a illustre cet effet par la bonne corrélation entre le déplacement chimique isotrope du zirconium relevé pour chacun des sites de zirconium présents dans les quatre halogénures, et l'électronégativité de Pauling [128, 129] des différents halogènes ($n = 6$; $R^2 = 0.998$) :

$$\delta_{\text{ISO}} = -1505 \text{ EN} + 5658$$

Nous voyons sur cette figure qu'une augmentation de l'électronégativité de l'anion conduit à une diminution du δ_{ISO} . Le potentiel ionique Z/r (r étant le rayon ionique) [130, 131] rend bien compte aussi de l'effet de ses voisins sur le zirconium, comme le montre la Figure 40b. L'augmentation du potentiel ionique entraîne une diminution du déplacement chimique isotrope. Cependant, comme le montre R^2 , la corrélation entre ces deux paramètres est légèrement moins bonne que celle présentée précédemment ($n = 6$; $R^2 = 0.986$) :

$$\delta_{\text{ISO}} = -4990 (Z/r) + 4006$$

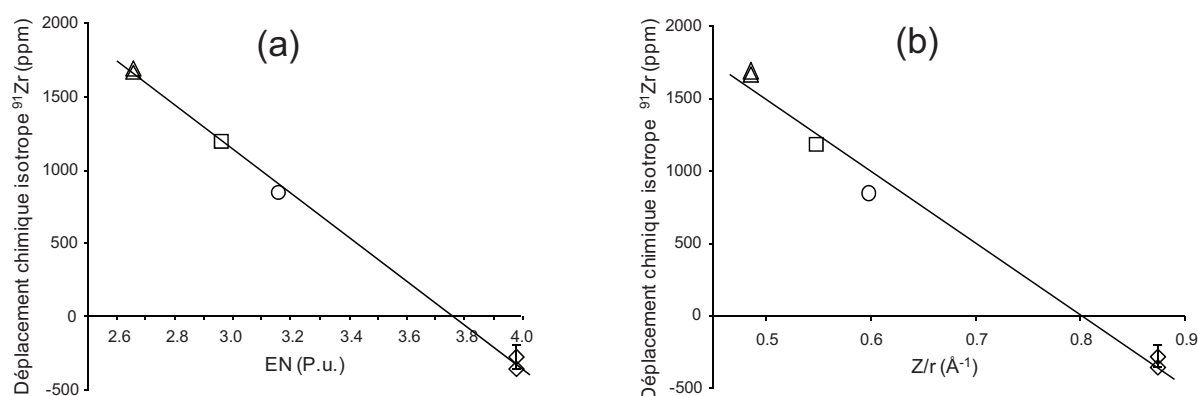


Figure 40 : Evolution du déplacement chimique isotrope du ^{91}Zr dans les halogénures de zirconium, en fonction de (a) l'électronégativité des halogènes (unité de Pauling) et (b) leurs potentiels ioniques (Z/r). Triangles, carrés, ronds, et losanges correspondent à ZrI_4 , ZrBr_4 , ZrCl_4 , and $\beta\text{-ZrF}_4$, respectivement.

III.3.2.2. Effets des distorsions structurales sur les paramètres quadripolaires et d'anisotropie

Comme nous l'avons indiqué et expliqué au début de ce chapitre, le polyèdre de coordination du zirconium dans les composés étudiés peut adopter différentes formes, que nous rappelons ici : l'octaèdre pour la coordinence 6, le prisme trigonal mono-capé pour la coordinence 7, et soit l'anti-prisme d'Archimède ou le prisme trigonal bi-capé pour une coordinence de 8. Toutes ces formes géométriques sont présentées en Figures 34 et 35.

Les distorsions structurales des polyèdres de coordination induisent un effet sur les paramètres quadripolaires [110, 132-136]. Par conséquent, il est intéressant d'établir une réelle corrélation entre cette distorsion et les couplages quadripolaires. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux distorsions au sein des octaèdres (CN = 6). Rappelons que les déformations ont été calculées avec le modèle proposé par Ghose et Tsang [110], où α est la contrainte longitudinale, et Ψ la contrainte angulaire.

La Figure 41a montre l'évolution de C_Q en fonction de Ψ , la Figure 41b la même évolution en fonction de α :

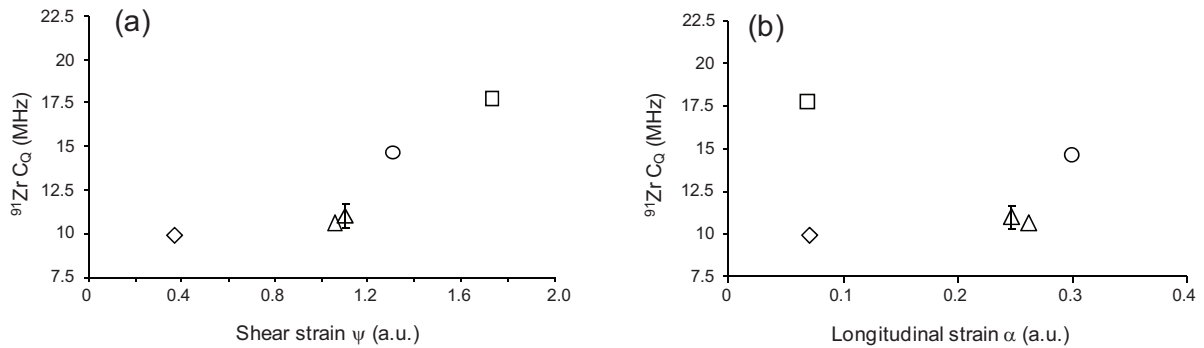


Figure 41 : Evolution du couplage quadripolaire C_Q du ^{91}Zr mesuré pour les différents octaèdres ZrX_6 en fonction de (a) la contrainte angulaire et (b) la contrainte longitudinale calculées dans ces octaèdres. Triangles, ronds, carrés et losanges correspondent à ZrI_4 (Zr1 et Zr2), ZrCl_4 , Cs_2ZrF_6 et Li_2ZrF_6 , respectivement.

Clairement, le couplage quadripolaire semble plus sensible aux distorsions angulaires qu'aux déformations dues à des élongations ou contractions de distance : alors que l'on voit que plus les angles au sein des polyèdres sont distordus, plus le couplage quadripolaire augmente proportionnellement à cette déformation, il est délicat de tirer une conclusion concernant la relation entre une élongation des distances et un effet sur le couplage. Cette particularité a déjà été observée dans le cas des couches minces à base phosphates de zirconium [107], mais aussi dans les pérovskites, formées par des octaèdres TiO_6 [136].

Cependant, ces critères de distorsion ne peuvent pas être utilisés dans des polyèdres de coordination de 7 ou 8. Dans le cas de $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, pour lequel la coordinence du Zr est de 7, le polyèdre de coordination est identifié comme étant un prisme trigonal mono-capé, où la distance Zr-F formant une sorte de pointe (cf. Figure 34b) est plus étirée que les autres

distances. Cette déformation très forte de la structure du polyèdre entraîne l'apparition d'un couplage quadripolaire très fort, comme le montre le C_Q mesuré dans ce composé ($C_Q = 16.48$ MHz).

Les valeurs de ξ calculées pour K_2ZrF_6 , et pour le site Zr1 de β - ZrF_4 sont respectivement de 0.63 et 0.40. Le ratio entre ces deux valeurs nous donne 1.58, résultat proche du ratio entre les deux couplages quadripolaires, qui est de 1.49. Encore une fois, le fait qu'une structure est plus distordue qu'une autre implique une augmentation du couplage quadripolaire entre ces deux structures.

Les distorsions du prisme trigonal bi-capé (cas de α - Ba_2ZrF_8 et site Zr2 de β - ZrF_4) peuvent-être évaluées en considérant les angles caractéristiques δ , dont une description détaillée est donnée dans le paragraphe III.2.2. Dans un prisme trigonal bi-capé idéal, ces angles sont définis comme suit : $\delta_1 = 0^\circ$, $\delta_2 = 21.7$, $\delta_3 = \delta_4 = 48.2^\circ$. Les angles relevés pour le site Zr2 de β - ZrF_4 sont $\delta_1 = 3.3^\circ$, $\delta_2 = 17.2$, $\delta_3 = 42.8$ et $\delta_4 = 45.0^\circ$, et ceux de α - Ba_2ZrF_8 sont $\delta_1 = 0^\circ$, $\delta_2 = 24.8$, $\delta_3 = 40.4$ et $\delta_4 = 45.3^\circ$. La déviation moyenne calculée à partir de ces angles montre qu'elle est plus importante pour β - ZrF_4 (4.1°) que pour α - Ba_2ZrF_8 (3.4°), ce qui est en accord avec les couplages mesurés dans ces deux matériaux (34.70 MHz pour Z2 de β - ZrF_4 contre 19.26 MHz pour α - Ba_2ZrF_8).

Ces corrélations entre couplages quadripolaires du zirconium et distorsions dans ses polyèdres de coordination sont très importantes, puisqu'elles permettent de quantifier et de comparer les déformations à partir du couplage quadripolaire mesuré.

III.3.2.3. Corrélation entre le déplacement chimique et le nombre de coordinence du zirconium

Nous n'allons considérer dans ce paragraphe que les différents fluorozirconates, sans prendre en compte $ZrCl_4$, $ZrBr_4$ et ZrI_4 . L'objet est ici de construire une corrélation entre le déplacement chimique isotrope du zirconium et son nombre de coordinence, afin de pouvoir remonter, par la mesure du déplacement chimique du zirconium dans les fluorures fondus, à sa coordinence moyenne dans ces bains. Cette corrélation nous sera par conséquent très utile dans le reste de l'étude. Pour les différents fluorozirconates, les déplacements chimiques évoluent dans une gamme de 300 ppm environ, soit de -360 ppm pour le ZrF_4 , jusqu'à -70

ppm pour le Cs_2ZrF_6 . δ_{ISO} est influencé par divers paramètres structuraux, tels que le nombre de coordination (CN = 6, 7 ou 8 dans ces systèmes), la distance Zr-F, ou encore la nature des seconds voisins. La Figure 42 propose une corrélation entre le déplacement chimique mesuré pour chacun des sites de zirconium dans tous les composés fluorés étudiés, et le nombre de coordination du zirconium donné par la cristallographie.

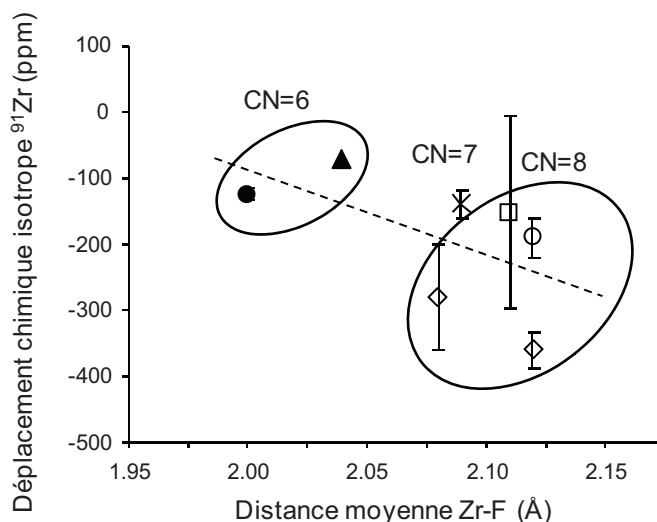


Figure 42 : Variation du déplacement chimique isotrope du ^{91}Zr dans les fluorozirconates en fonction de la distance moyenne Zr-F. Les carrés, cercles, et losanges blancs correspondent à K_2ZrF_6 , $\alpha\text{-Ba}_2\text{ZrF}_8$ et $\beta\text{-ZrF}_4$, respectivement (CN = 8). La croix correspond à $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ (CN=7). Les triangles et cercles noirs correspondent à Cs_2ZrF_6 et Li_2ZrF_6 , respectivement (CN=6).

On observe une diminution du déplacement chimique lorsque la coordination du Zr augmente, et que lorsque la distance moyenne Zr-F augmente. Ce type d'évolution a déjà été observé dans d'autres matériaux, notamment des matériaux à base de plomb (^{207}Pb) ou de silicium (^{29}Si) [131, 132]. Trois zones se dégagent de cette corrélation : la coordination 6 se situe entre environ -70 à -130 ppm, la coordination 7 autour de -140 ppm, et la coordination 8 de -150 jusqu'à -360 ppm.

Le déplacement chimique du ^{91}Zr est extrêmement sensible aux variations d'environnement local du zirconium. Cette caractéristique va nous être très utile dans la suite de l'étude, car elle va nous permettre, en mesurant le déplacement chimique moyen du

zirconium en milieu fondu, de remonter à sa coordinence moyenne dans ce type de milieu extrême.

III.4. Conclusions

Ce chapitre a porté sur la RMN solide du ^{91}Zr à très haut champs (17.6 et 30 Tesla) dans des halogénures de zirconium et plusieurs fluorozirconates. Les spectres obtenus ont été réalisés en utilisant deux séquences d'acquisition différentes : un écho de Hahn, et la séquence QCPMG. La largeur des spectres étant très grande, il a fallu utiliser la technique VOCS, détaillée dans le chapitre 2. L'anisotropie de déplacement chimique et les paramètres de couplage quadripolaire du ^{91}Zr ont été extraits des simulations des spectres. Concernant les quatre halogénures de zirconium, la dépendance du déplacement chimique isotrope à l'électronégativité de Pauling et au potentiel ionique est clairement soulignée. Les couplages quadripolaires mesurés dans les structures vont de 10.6 à 44.7 MHz.

Dans le cas de coordinence 6, nous avons montré qu'une augmentation des déformations angulaires conduit à une augmentation proportionnelle à ces déformations du couplage quadripolaire. Dans le cas des polyèdres de coordination 7 et 8, le même phénomène est observé. Ces corrélations, déjà observée dans d'autres matériaux, peuvent permettre de quantifier les distorsions dans des matériaux via leur couplage quadripolaire.

Dans le cas des fluorozirconates, où le zirconium accepte différents polyèdres de coordination, une élongation des distances Zr-F conduit à une diminution du déplacement chimique. Cette même tendance est montrée avec le nombre de coordination du zirconium. Il a été ainsi possible d'identifier trois domaines : la coordinence 6 se trouve entre environ -70 à -130 ppm, la coordinence 7 autour de -140 ppm, et la coordinence 8 entre -150 jusqu'à -360 ppm. Cette dernière corrélation entre le déplacement chimique du zirconium et sa coordinence sera utilisée dans la suite de ce travail, afin de donner, à partir du déplacement chimique moyen du ^{91}Zr déterminés dans les systèmes fondus, la coordinence moyenne de cet élément, et ainsi de décrire les espèces en présence dans le milieu fondu à haute température.

Bibliographie

- [95] I. Nuta, « Etude par RMN à haute température de liquides fluorés dans le système cryolithe/aluminium », thèse de doctorat, Université d'Orléans, **(2005)**.
- [96] V. Kellö, P. Pyykkö, A. J. Sadlej, P. Schwerdtfeger, J. Thyssen, *Chemical Physics Letters*, **318**, 222, **(2000)**.
- [97] T. J. Bastow, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2**, 6327, **(1990)**.
- [98] J. S. Hartman, F. P. Koffyberg, J. A. Ripmeester, *Journal of Magnetic Resonance*, **91**, 400, **(1991)**.
- [99] T. J. Bastow, M. E. Smith, S. N. Stuart, *Chemical Physics Letters*, **191**, 125, **(1992)**.
- [100] T. J. Bastow, M. E. Smith, S. N. Stuart, *Solid State NMR*, **1**, 165, **(1992)**.
- [101] T. J. Bastow, M. E. Hobday, M. E. Smith, H. J. Whitfield, *Solid State NMR*, **5**, 293, **(1996)**.
- [102] T. J. Bastow, C. T. Forwood, M. A. Gibson, M. E. Smith, *Physical Review B*, **58**, 2988, **(1998)**.
- [103] T. J. Bastow, *Zeitschrift für Naturforschung*, **49a**, 320, **(1994)**.
- [104] P. Hartmann, G. Scheler, *Zeitschrift für Naturforschung*, **50a**, 90, **(1995)**.
- [105] I. Hung, R. W. Schurko, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 9060, **(2004)**.
- [106] J. Zhu, Z. Lin, Z. Yan, Y. Huang, *Chemical Physics Letters*, **461**, 260, **(2008)**.
- [107] Z. Yan, C. W. Kirby, Y. Huang, *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 8575, **(2008)**.
- [108] L. A. O'Dell, R. W. Schurko, *Chemical Physics Letters*, **464**, 97, **(2008)**.
- [109] J. A. Tang, L. A. O'Dell, P. M. Aguiar, B. E. G. Lucier, D. Sakellariou, R. W. Schurko, *Chemical Physics Letters*, **466**, 227, **(2008)**.
- [110] S. Ghose, T. Tang, *American Mineralogist*, **58**, 748, **(1973)**.
- [111] M. A. Porai-Koshits, L. A. Aslanov, *Journal of Structural Chemistry*, **13**, 244, **(1972)**.
- [112] H. Eckert, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **24**, 159, **(1992)**.

- [113] K. J. D. MacKenzie, M. E. Smith, "Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials", Pergamon, Amsterdam, **(2002)**.
- [114] P. J. Chu, B. C. Gerstein, Journal of Chemical Physics, **91**, 2081, **(1989)**.
- [115] J. T. Cheng, J. C. Edwards, P. D. Ellis, Journal of Physical Chemistry, **94**, 553, **(1990)**.
- [116] W. P. Power, R. E. Wasylshen, S. Mooibroek, B. A. Pettitt, W. Danchura, Journal of Physical Chemistry, **94**, 591, **1990**.
- [117] B. Krebs, Angewandte Chemie, **81**, 120, **(1969)**.
- [118] B. Krebs, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **378**, 263, **(1970)**.
- [119] B. Krebs, G. Henkel, M. Dartmann, Acta Crystallographica B, **35**, 274, **(1979)**.
- [120] R. D. Burbank, F. N. Bensey, J. R. USAEC Rep. K-1280, 1, **(1956)**.
- [121] C. Legein, F. Fayon, C. Martineau, M. Body, J.-Y. Buzaré, D. Massiot, E. Durand, A. Tressaud, A. Demourgues, O. Péron, B. Boulard, Inorganic Chemistry, **45**, 10636, **(2006)**.
- [122] A. Le Bail, J.-P. Laval, European Journal of Solid State Inorganic Chemistry, **35**, 357, **(1998)**.
- [123] R. M. Herak, S. S. Malcic, L. M. Manojlovic, Acta Crystallographica, **18**, 520, **(1965)**.
- [124] H. Bode, G. Z. Teufer, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **283**, 18, **(1956)**.
- [125] R. Hoppe, B. Melhorn, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **425**, 200, **(1976)**.
- [126] R. E. Youngman, S. Sen, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, **27**, 77, **(2005)**.
- [127] G. Brunton, Acta Crystallographica B, **29**, 2294, **(1973)**.
- [128] L. Pauling, "The nature of the chemical bond, Cornell University, USA, 3ème edition, **(1960)**.
- [129] A. M. James, M. P. Lord, "Macmillan's Chemical and Physical data", Macmillan, London, UK, **(1992)**.
- [130] R. D. Shannon, Acta Crystallographica A, **32**, 751, **(1976)**.
- [131] F. Fayon, I. Farnan, C. Bessada, J. Coutures, D. Massiot, L.-P. Coutures, Journal of American Chemical Society, **119**, 6837, **(1997)**.

- [132] J. Skibsted, J. Hjorth, H. J. Jakobsen, *Cemical Physics Letters*, **172**, 279, **(1990)**.
- [133] J. J. van der Klink, W. S. Veeman, H. Schmid, *Journal of Physical Chemistry*, **95**, 1508, **(1991)**.
- [134] G. Engelhardt, W. J. Veeman, *Journal of Chemical Society: Chemical Communication*, 622, **(1993)**.
- [135] M. T. Weller, M. E. Brenchley, D. C. Apperley, N. A. Davies, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **3**, 103, **(1994)**.
- [136] D. Padro, A. P. Howes, M. E. Smith, R. Dupree, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **15**, 231, **(2000)**.

Chapitre 4

Etude des milieux fondus MF-ZrF₄ (M = Li, Na, K)

L'étude structurale des systèmes fondus MF-ZrF₄ (M = Li, Na, K) a été menée expérimentalement en couplant deux spectroscopies : la RMN et l'EXAFS à haute température. Ces deux techniques sensibles à l'environnement local des atomes permettent de caractériser les espèces en présence dans les systèmes fondus. L'information obtenue est néanmoins une image moyenne du fait des échanges rapides entre les différentes configurations existant dans le liquide. Nous avons complété cette approche expérimentale par des calculs de dynamique moléculaire. Nous avons ainsi pu déterminer précisément les paramètres structuraux et définir les espèces en présence avec leurs proportions en fonction de la composition du bain, ainsi que les distances entre atomes, ou encore le nombre de fluors pontants reliant les espèces entre-elles.

Pour cela, les spectres RMN à haute température des noyaux ⁹¹Zr, ¹⁹F, ²³Na ont été enregistrés sur une large gamme de compositions, la comparaison des différents spectres obtenus permettant ensuite de suivre l'effet sur la structure du bain fondu de l'ajout de ZrF₄. En travaillant au seuil K du zirconium (17998 eV) à température ambiante et à haute température, les oscillations EXAFS des mêmes compositions ont pu être exploitées.

Avant de détailler cette étude, nous allons présenter une courte étude DSC qui nous a permis de déterminer les températures de fusion des différents mélanges étudiés.

IV.1. Analyses thermiques

Pour chacun des systèmes MF-ZrF₄ (M = Li, Na, K), il existe plusieurs diagrammes de phases, présentant quelques différences, notamment au niveau de certaines températures de fusion. Afin de connaître les températures de fusion et les transitions de phase de nos mélanges, nous avons procédé à des analyses thermiques par DSC. Le principe de la technique, ainsi que le traitement des thermogrammes, sont donnés dans le chapitre 2.

Tous les échantillons ont subi deux traitements thermiques successifs, de la température ambiante jusqu'à 800°C/850°C. Le chauffage et le refroidissement se font en suivant une rampe de 5°C/min. Le premier chauffage permet au mélange de s'homogénéiser lors de sa fusion, on pourra alors extraire au cours du deuxième traitement, les différentes transitions de phase, et la température de fusion de la composition considérée.

Les enthalpies de transition sont calculées par le logiciel commercial en intégrant la surface des pics par rapport à la masse totale de l'échantillon. L'objet de ce paragraphe n'est pas de reconstruire les diagrammes de phase, mais de déterminer les caractéristiques thermiques de nos échantillons, pour un meilleur contrôle de nos conditions expérimentales lors des expériences de RMN et d'EXAFS en température.

IV.1.1. Les mélanges MF-ZrF₄ (M= Li, Na, K)

IV.1.1.1. LiF-ZrF₄

Plusieurs diagrammes de phase du système LiF-ZrF₄ ont été établis [137-141], soit par l'expérience ou soit à partir de calculs thermodynamiques. Certaines incohérences existent entre ces différents diagrammes, et on trouve des écarts non négligeables entre les températures de fusion de composés définis, des compositions d'eutectiques différentes, particulièrement dans la zone comprise entre 20 et 40 % mol. ZrF₄. La Figure 43 montre le diagramme de phase proposé Korenev *et al.* [138].

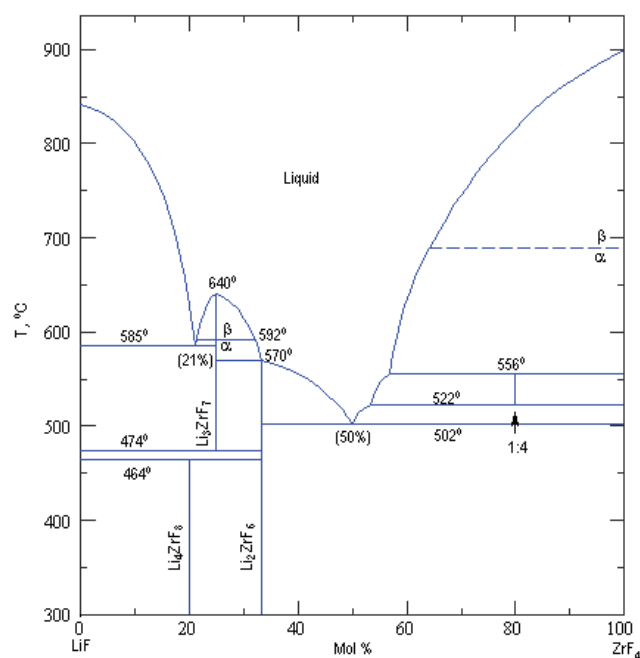


Figure 43 : Diagramme de phases du système LiF-ZrF₄, proposé par Korenev *et al.* [138].

La Figure 44 présente les thermogrammes obtenus pour le mélange binaire LiF-ZrF₄ contenant 10 %mol ZrF₄, lors des deux chauffages successifs. Cette figure illustre la nécessité de procéder à un premier chauffage pour homogénéiser le mélange, les différents pics endothermiques obtenus ensuite sont plus fins et mieux définis. Si l'on considère les premiers pics de transition, les valeurs des températures mesurées sont en bon accord avec la littérature. Les deux premières transitions apparaissant à 467°C au premier chauffage et 470°C ($\Delta H \sim 60$ J/g) pour le deuxième chauffage, et 588°C ($\Delta H \sim 70$ J/g) sont en bon accord avec les températures de transition reportées dans les diagrammes de phase à 464°C et 585°C [1]. Par contre pour le pic de fusion les températures sont différentes. Au premier chauffage, nous avons déterminé une température un peu basse à $T = 669^\circ\text{C}$, ($\Delta H_{\text{fus}} = 149$ J/g) mais l'étalement du pic de fusion sur le thermogramme rend difficile le choix des limites du pic et ainsi la détermination de la température de début de transformation n'est pas précise.

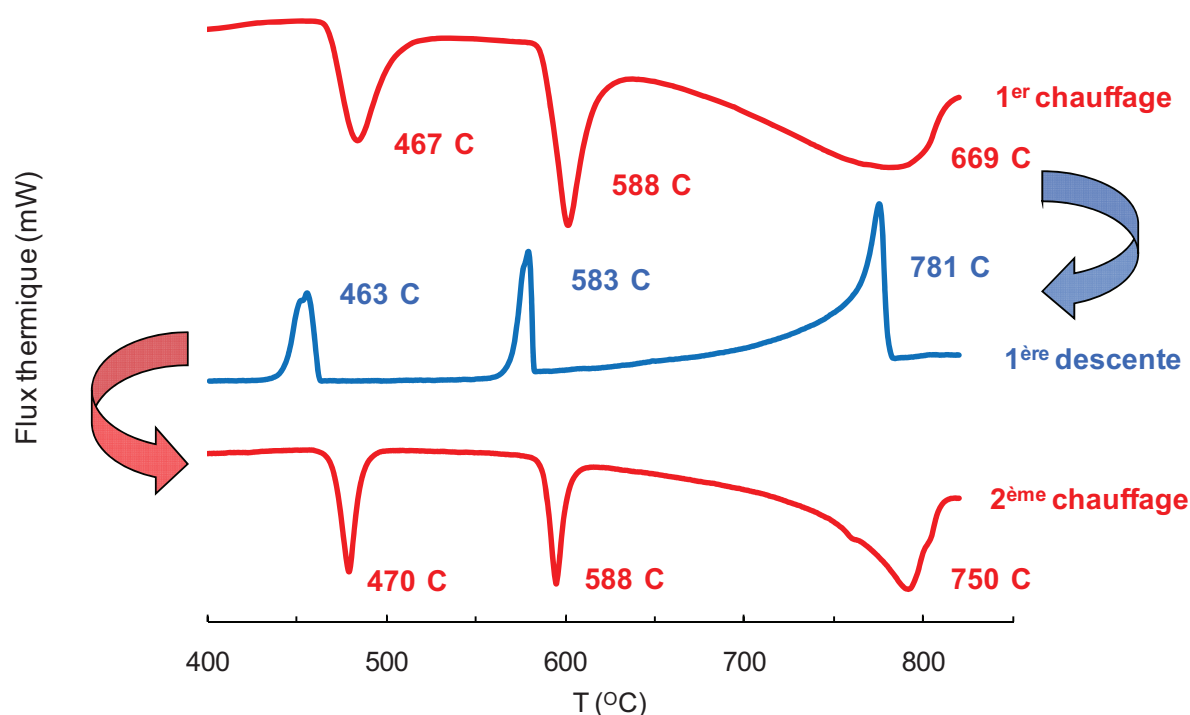


Figure 44: Thermogrammes du mélange LiF-ZrF₄ (10 %mol ZrF₄), au cours des deux traitements successifs. Les températures indiquées correspondent aux températures des changements de phase.

La valeur extraite du traitement du pic au second chauffage est plus proche de la température de fusion correspondante 750°C ($\Delta H^{\circ}_{\text{fus}} = 174 \text{ J/g}$). La température de cristallisation déterminée au refroidissement (781°C) correspond à la valeur donnée dans le diagramme de phase de Korenev [138]. La cristallisation lors du refroidissement du liquide, est détectée de façon plus précise dès l'apparition du premier cristallite et les pics sont mieux définis. Ces températures sont reportées dans le tableau 15.

L'analyse par DRX de l'échantillon après l'expérience indique la présence de deux phases cristallisées : LiF et Li_4ZrF_8 . Ces deux composés sont ceux attendus lors du refroidissement.

Le Tableau 15 liste les températures de fusion déterminées pour les différents mélanges LiF-ZrF₄ observés par DSC. Ces valeurs sont comparées avec les températures extraites des diagrammes de phases LiF-ZrF₄ proposés par Korenev *et al.* [138] et Dugat *et al.* [140].

% mol. ZrF₄	Korenev <i>et al.</i> [138]	Dugat <i>et al.</i> [140]	DSC T_{fus} (°C)	DSC T_{crist} (°C)
5	825	800	794	831
10	780	740	750	781
15	725	610	592	727
21	585	620	592	621
25	640	655	637	626
30	600	600	577	588
40	560	560	558	571
50	500	500	504	519

Tableau 15: Comparaison entre les températures de fusion du binaire LiF-ZrF₄ relevées sur les diagrammes de phases de Korenev *et al.* [138] et Dugat *et al.* [140], et nos températures déterminées par DSC.

Nos valeurs sont globalement en bon accord avec les différents auteurs. On remarque néanmoins des écarts importants pour les compositions 25 et 30 % mol. de ZrF_4 , dans la gamme de composition qui pose problème au niveau des différents diagrammes de phases.

IV.1.1.2. NaF-ZrF_4

Trois diagrammes de phase de ce binaire sont disponibles dans la littérature [45, 142, 143]. La Figure 45 montre le diagramme proposé par Barton *et al.* [142]. De manière générale, si jusqu'à 25 % mol en ZrF_4 les diagrammes sont similaires, il existe ensuite de fortes différences tant sur les composés définis que sur les températures de fusion. Nous allons commenter les thermogrammes de deux mélanges : l'un contenant 20 % mol, qui se trouve dans la zone des diagrammes de phase faisant consensus, et l'autre avec 30 % mol, qui se situe donc dans la zone soulevant des questions.

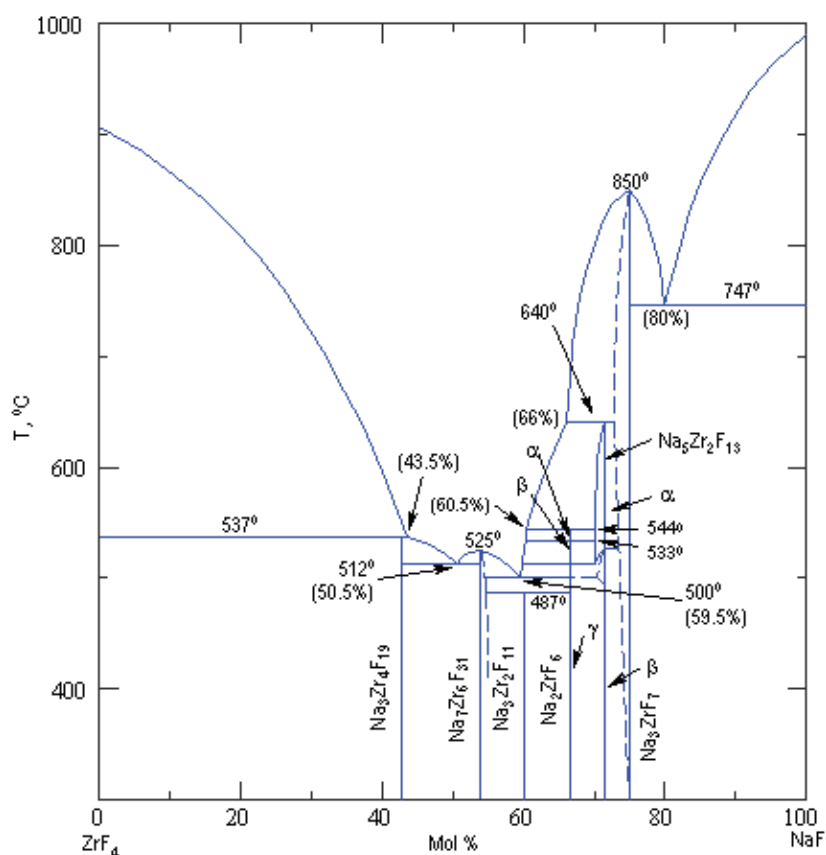


Figure 45 : Diagramme de phases du système NaF-ZrF_4 , proposé par Barton *et al* [142].

Le thermogramme du mélange à 20 % mol en ZrF_4 est présenté en Figure 46. Un pic endothermique apparaît à 711°C ($\Delta H^\circ = 22.8 \text{ J/g}$). D'après Winand [143] et Grande *et al.* [45], cette température correspondrait à la transformation $\alpha\text{-NaF}/\beta\text{-NaF}$. Le mélange fond ensuite à 736°C ($\Delta H^\circ_{\text{fus}} = 146 \text{ J/g}$), en accord avec les températures de fusion proposées par les trois diagrammes de phase.

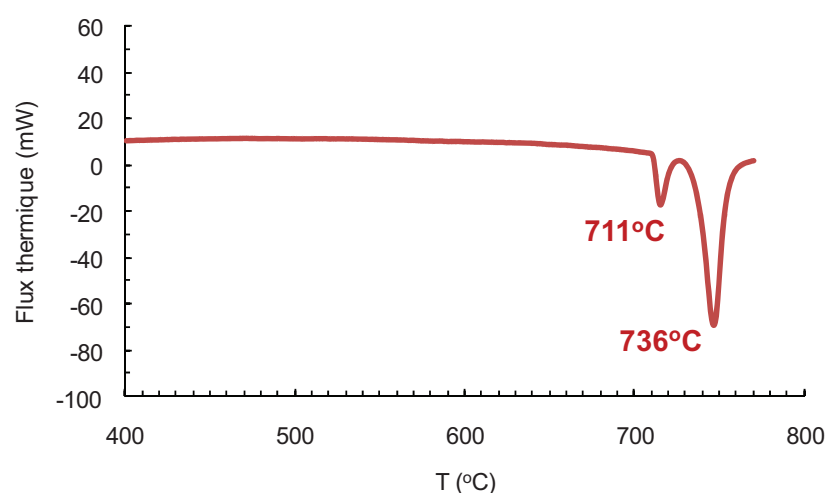


Figure 46: Thermogrammes du mélange NaF-ZrF_4 , 20 %mol ZrF_4

% mol. ZrF_4	Barton <i>et al</i>	Winand	DSC	DSC
	[142]	[143]	$T_{\text{fus}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{crist}} (^\circ\text{C})$
20	750	750	738	754
25	850	830	788	779
30	820	700	811	812
45	520	500	490	-

Tableau 16: Comparaison entre les températures de fusion du binaire NaF-ZrF_4 relevées sur les diagrammes de phases de Barton *et al.* [142] et Winand [143], et nos températures déterminées par DSC.

Le Tableau 16 fait le bilan des températures de fusion déterminées pour chacun des échantillons étudiés par DSC.

De nouveau, on note un certain écart entre les températures de fusion déterminées soit à partir des diagrammes de phase, soit à partir de nos mesures DSC.

IV.1.1.3. $KF-ZrF_4$

Un seul diagramme de phase est disponible dans la littérature pour le binaire $KF-ZrF_4$ [144], présenté en Figure 47. Les différents échantillons étudiés par DSC sur ce système soulèvent de nombreuses questions, et au-delà de 20 % mol en ZrF_4 , il devient très délicat d'interpréter les thermogrammes obtenus.

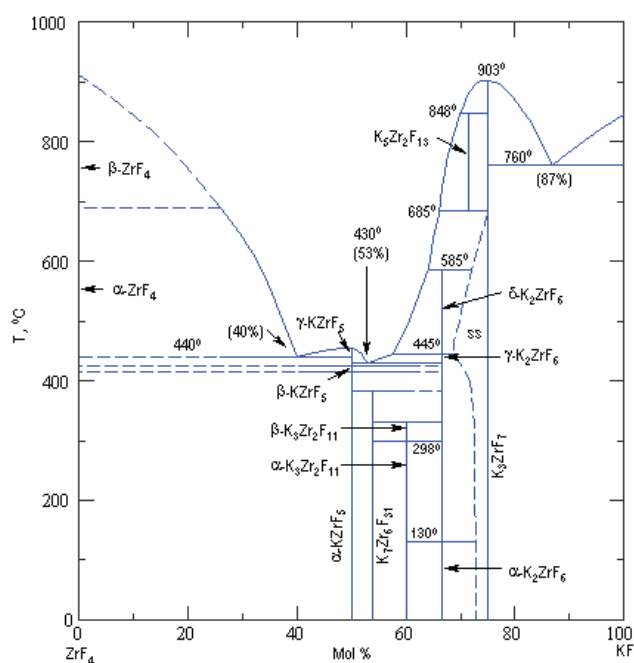


Figure 47 : Diagrammes de phases du système $KF-ZrF_4$, proposé par Novoselova et al. [144].

Sur la Figure 48 est reporté le thermogramme obtenu pour le mélange contenant 15 % mol de ZrF_4 . Le mélange fond à 749°C ($\Delta H^\circ_{\text{fus}} = 146 \text{ J/g}$). Cette valeur est à comparer avec celle proposée par le diagramme de phase (autour de 760°C).

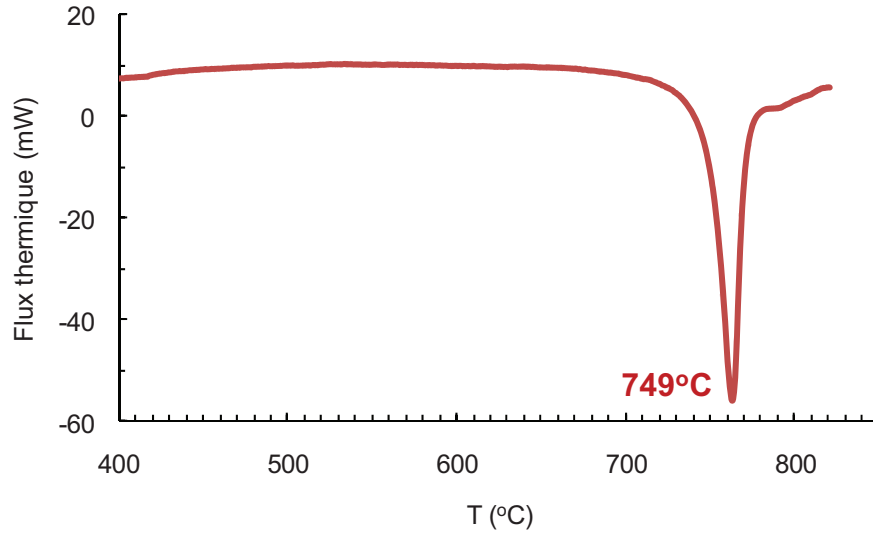


Figure 48: Thermogrammes du mélange KF-ZrF₄, avec 15 %mol en ZrF₄ obtenu lors du deuxième chauffage.

% mol. ZrF ₄	Novoselova <i>et al</i> [144]	DSC	DSC
		T _{fus} (°C)	T _{crist} (°C)
15	770	762	789
35	620	577	567
40	480	495	479
45	440	402	474

Tableau 17: Comparaison entre les températures de fusion du binaire KF-ZrF₄ relevées sur le diagramme de phases de Novoselova *et al.* [144] et nos températures déterminées par DSC.

Le Tableau 17 compare les températures de fusion déterminées à partir de nos mesures DSC, et celles proposées dans le diagramme de phases de Novoselova *et al.* [144].

IV.1.2. Conclusions

Cette étude par DSC permet de rendre compte de la difficulté à étudier ces matériaux, tant au niveau de la préparation des échantillons, de leur pureté que des effets des traitements thermiques...comme le montrent les écarts de température entre les différents diagrammes de phase. Nous avons obtenu des températures de fusion pouvant être différentes des valeurs données dans la littérature ; néanmoins nous retrouvons les mêmes températures de transition. Ces différentes observations nous seront utiles pour les conditions de chauffage lors des expériences de RMN et EXAFS à haute température.

IV.2. Etude structurale du binaire fondu LiF-ZrF₄

L'étude du système LiF-ZrF₄ est présentée dans ce paragraphe, afin de montrer en détail la méthodologie innovante utilisée, et les résultats qu'il est possible d'en tirer pour remonter à la description de la structure du mélange fondu.

IV.2.1. Résultats expérimentaux

IV.2.1.1. RMN du zirconium en milieu fondu

En raison de l'existence d'un très fort couplage quadripolaire du second ordre, les spectres RMN du ⁹¹Zr en phase solide sont extrêmement larges. Il a donc été nécessaire d'utiliser, comme nous l'avons vu au chapitre 3, des séquences d'impulsion spécifiques appliquées dans des champs magnétiques très élevés.

Dans la phase liquide, cette interaction quadripolaire est en principe totalement moyennée du fait des échanges très rapides entre les espèces ioniques mobiles présentes dans le milieu. Les spectres RMN haute température se présentent donc sous la forme d'une seule raie lorentzienne très fine qui peut-être mesurée très rapidement (quelques minutes) comparée au solide (quelques jours). Cette raie est un signal moyen rendant compte de toutes les

espèces présentes dans le bain fondu. Le déplacement chimique associé correspond à la moyenne pondérée des déplacements chimiques δ de toutes les espèces se trouvant dans le milieu fondu. La valeur de δ est reliée à la coordinence moyenne du zirconium dans le milieu fondu.

La Figure 49 présente les spectres RMN du ^{91}Zr obtenus à haute température, entre 750°C et 880°C suivant les températures de fusion, dans les mélanges fondus du binaire LiF-ZrF₄ pour différentes compositions. Les spectres sont constitués d'un pic unique, relativement bien défini, avec des largeurs à mi-hauteur comprises entre 500 et 800 Hz, à comparer avec les 200 kHz pour le composé Li₂ZrF₆ solide. Les spectres apparaissent relativement bruités. Un plus grand nombre d'accumulations aurait peut-être permis d'optimiser le rapport signal/bruit, mais nous avons dû trouver un compromis entre la durée de chauffage et la qualité du signal. En effet, nous avons choisi de limiter le temps d'acquisition à 15 minutes, afin d'éviter toute évolution en composition. ZrF₄ a une très forte tension de vapeur et peut s'évaporer au cours du chauffage.

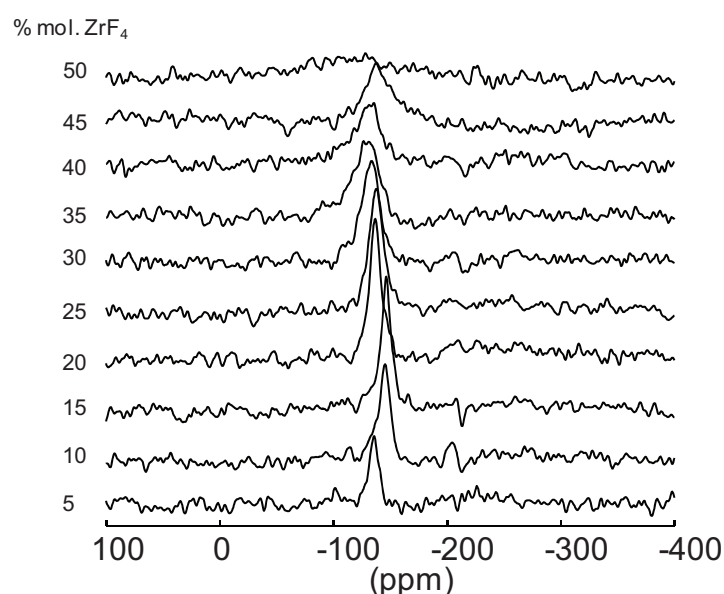


Figure 49 : Spectres RMN du ^{91}Zr obtenus à haute température (750°C à 880°C) dans le système LiF-ZrF₄, entre 0 à 50 % mol. en ZrF₄.

Nous observons que lorsque la teneur en ZrF₄ augmente, la raie de résonance s'élargit et sa position fluctue légèrement autour de -135 ppm. L'intensité de la raie augmente jusqu'à 25% mol., puis diminue jusqu'à disparaître totalement pour 50 % mol.

Pour expliquer cette disparition progressive du signal, nous avons envisagé 3 hypothèses :

- Le système est oxydé : le zirconium, en contact avec un oxyde, précipite sous forme de ZrO_2 solide et devient inobservable dans les conditions de l'expérience. Cette hypothèse est peu plausible dans la mesure où l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur les échantillons après refroidissement, n'a révélé aucune trace de ZrO_2 (cf. Figure 49) ni d'oxyfluorure de zirconium.
- Le système interagit avec le creuset en nitrure de bore : l'apparence du creuset après chauffage, ainsi que les analyses DRX (cf. Figure 50) et DSC infirment aussi cette possibilité ;
- Pour les fortes teneurs en ZrF_4 , la disparition du signal peut-être reliée aux phénomènes de relaxation. A haute température, en supposant le système totalement moyenné, la largeur du pic est reliée au temps de relaxation T_1 par

$$T_1 = \frac{1}{\pi \Delta \nu_{1/2}}$$

Dans l'hypothèse où le mécanisme dominant est contrôlé par la fluctuation de l'interaction quadripolaire, le temps de relaxation T_1 est donné par l'expression :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \pi^2 \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \tilde{C}_{Q\eta}^2 \tau_c^2$$

Où τ_c est le temps de corrélation des fluctuations de l'interaction quadripolaire, I le spin du noyau ($I=5/2$ pour le ^{91}Zr) et $C_{Q\eta}$ la constante quadripolaire dynamique.

Une augmentation du τ_c ou du C_Q perçu par le noyau, due à une augmentation de l'asymétrie du gradient de champ perçu par le noyau résulterait en une forte diminution du T_1 , et donc à un fort élargissement de la raie. A haute teneur en ZrF_4 , la formation de complexes, associés par des fluors pontants donc moins mobiles qui pourraient être associés à une légère augmentation de la viscosité, pourraient expliquer cette disparition du signal.

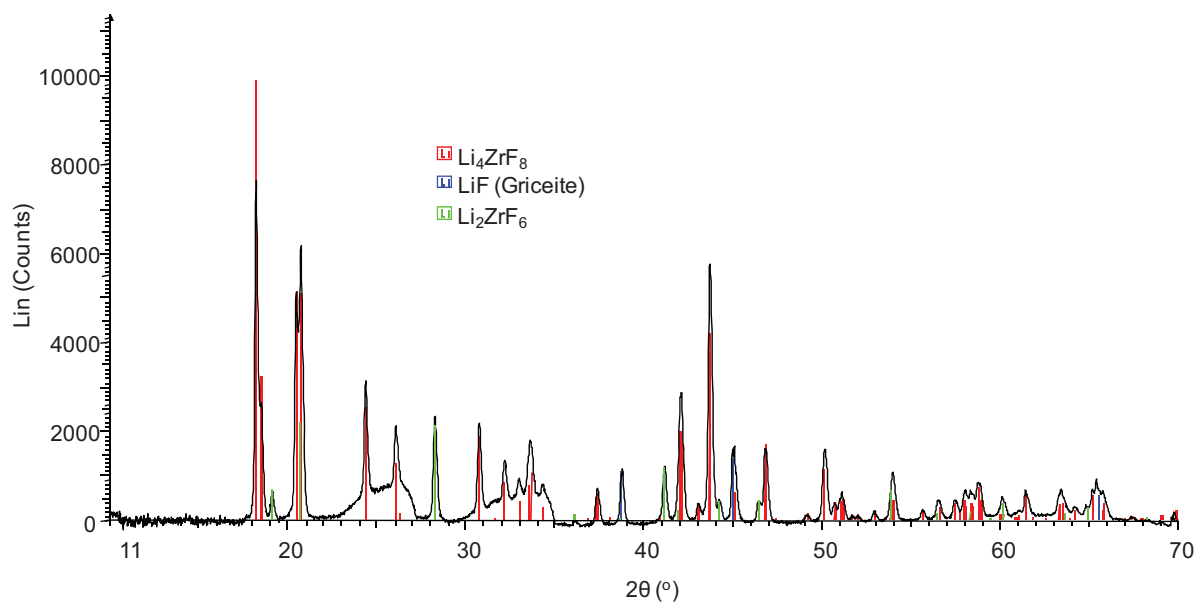


Figure 50: Diffractogramme DRX du mélange LiF-ZrF₄ (79 - 21 % mol.) après chauffage.
Aucun oxyde, oxyfluorure ou nitrure n'ont été détectés.

La Figure 51 montre l'évolution des déplacements chimiques mesurés (cf chapitre 2) en fonction de la teneur en zirconium. Le déplacement chimique moyen évolue sur une petite zone de 25 ppm. En nous basant sur les corrélations proposées au chapitre 3 (Figure III-41) lors de l'étude par RMN du zirconium dans des phases solides [146], le domaine de déplacement chimique couvert par cette évolution entre -150 ppm et -125 ppm nous indique que le zirconium a une coordinence moyenne de 7 dans la phase liquide sur tout le domaine de composition étudié.

Son évolution n'est cependant pas monotone, et l'on voit très clairement apparaître trois zones : jusqu'à 15 % mol. ZrF₄, δ est stable, autour de -145 ppm. Ensuite, il augmente jusqu'à -130 ppm à 35 % mol., et enfin diminue à nouveau à plus haute teneur. Ces évolutions de déplacements chimiques dans le liquide indiquent que les espèces intervenant dans cette moyenne, et leur répartition au sein du liquide, sont différentes en fonction de la composition.

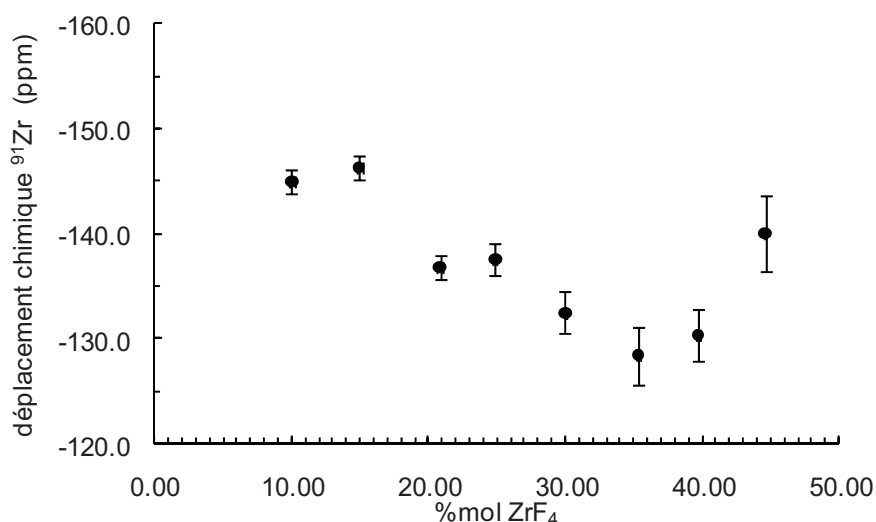


Figure 51: Evolution des déplacements chimiques du ^{91}Zr extraits des spectres RMN obtenus à haute température (750°C à 880°C) dans le système LiF-ZrF₄, pour des compositions allant de 0 à 50 % mol. en ZrF₄.

A ce stade de l'étude, il nous est pour le moment impossible d'identifier de façon plus précise ces espèces. Pour aller plus loin, nous devons compléter notre corrélation $\delta_{\text{Zr}} = f(\text{CN})$ avec l'étude de nouveaux fluorozirconates solides. Néanmoins, la RMN haute température nous a permis de définir in situ la coordinence moyenne du Zirconium dans les mélanges LiF-ZrF₄ fondus. On note aussi un effet particulier à la composition 35mol% ZrF₄, qui correspond à la composition où les deux études par Raman haute température [34, 36] décrites au chapitre 1, décrivent une seule espèce de coordinence 6, dans le liquide et dans le solide. Par RMN, nous pouvons cette fois confirmer l'existence de coordinences supérieures à 6 dans le milieu fondu.

IV.2.1.2. RMN du fluor

Plusieurs études, notamment celle de Toth *et al.* [34], suggèrent que les différentes espèces à base zirconium sont indépendantes les unes des autres, et que la quantité de fluors pontants est faible. Pour essayer d'éclaircir ce point, nous avons donc réalisé des spectres RMN à haute température du fluor ^{19}F (Figure 51).

Contrairement aux spectres à haute température du ^{91}Zr , le signal RMN du ^{19}F en milieu fondu présente un excellent rapport signal/bruit. Le ^{19}F est un noyau dont l'abondance naturelle est de 100%. Avec un spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ et une haute fréquence de Larmor (376.5 MHz à 9.4 Tesla), le fluor est très facilement observable par RMN et les spectres sont obtenus très rapidement.

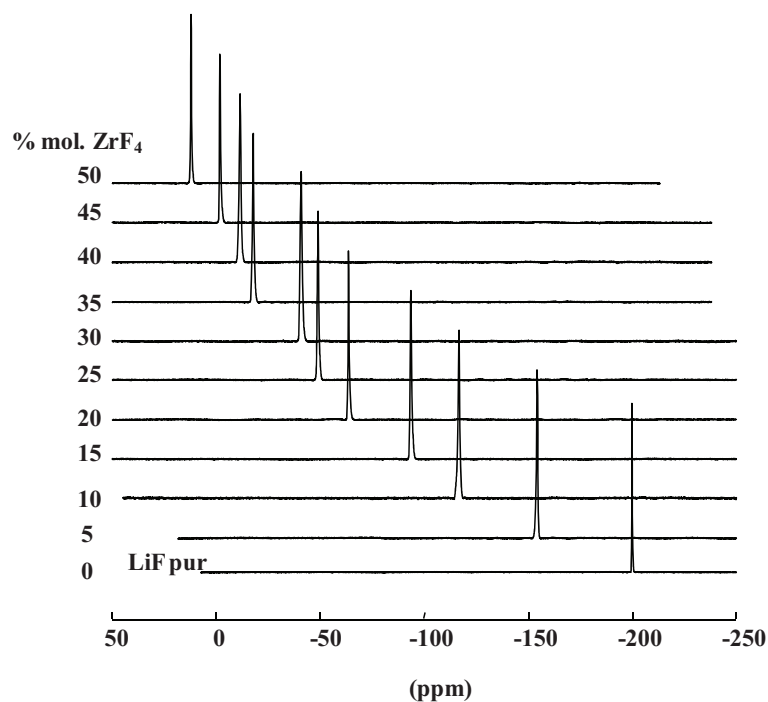


Figure 51: Spectres RMN du ^{19}F obtenus à haute température (750°C à 880°C) dans le système LiF-ZrF_4 , pour des compositions allant de 0 à 50 % mol. en ZrF_4 .

Le déplacement chimique δ , évolue de -200 ppm (δ correspondant au déplacement chimique du fluor dans LiF pur à l'état fondu) à 12 ppm pour le mélange équimolaire. Cette évolution non linéaire du déplacement chimique a déjà été observée dans le cas des mélanges de fluorures de terres rares avec des fluorures d'alcalins [153, 154] et expliquée par l'existence de trois types de fluors selon la composition. A forte teneur en LiF, on a essentiellement des fluors « libres », ne participant pas à la formation de complexes. Dès l'ajout de fluorures de terres rares, REF_3 , ou dans notre cas de ZrF_4 , le fluor se trouve impliqué dans des complexes fluorés. A plus forte concentration, ces complexes se connectent via des fluors pontants.

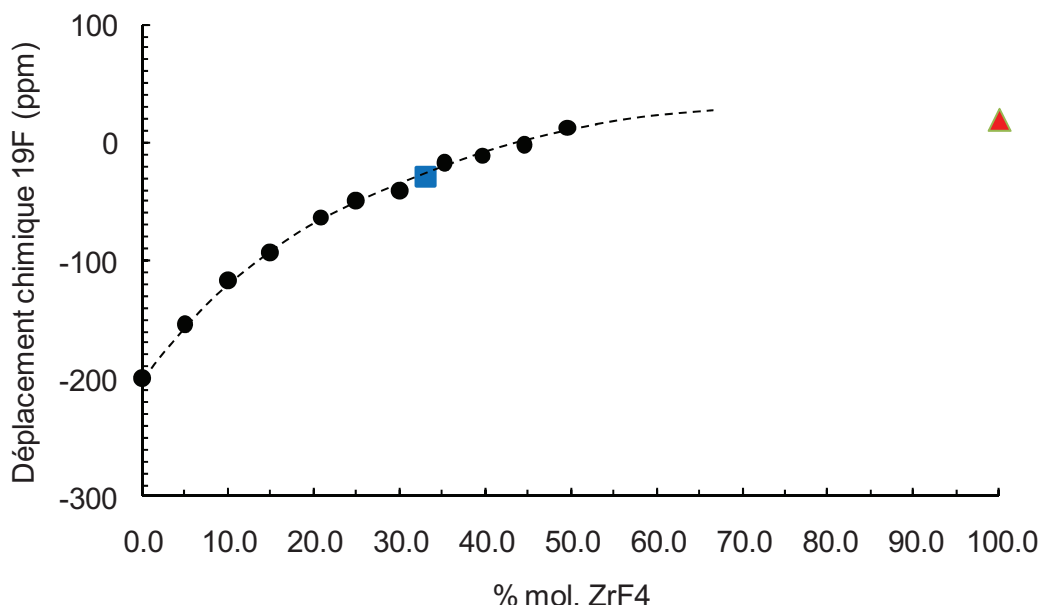


Figure 52: Evolution du déplacement chimique du ^{19}F en fonction de la teneur en ZrF_4 dans LiF-ZrF_4 fondu (ronds noirs). Les déplacements chimiques moyens du fluor dans Li_2ZrF_6 (carré bleu) et $\beta\text{-ZrF}_4$ (triangle rouge) sont ajoutés sur le graphique.

Cette explication est confirmée si nous comparons les déplacements chimiques mesurés en milieu fondu, aux déplacements chimiques du fluor dans Li_2ZrF_6 et $\beta\text{-ZrF}_4$ solides à température ambiante (leurs structures cristallographiques sont détaillées chapitre 3). Dans Li_2ZrF_6 (un seul site de fluor dans la structure), tous les fluors sont non-pontants, et le déplacement chimique du ^{19}F mesuré est de -29.5 ppm [126]. Cette valeur est très proche celle mesurée dans le liquide de même composition. On peut en déduire que dans le liquide, jusqu'à cette composition, la grande majorité des fluors est non pontant.

Pour $\beta\text{-ZrF}_4$ solide, tous les fluors sont pontants, et le déplacement chimique moyen calculé à partir des déplacements chimiques extraits des simulations des spectres [126, 121], en tenant compte de la proportion de chacun des sites, donne une valeur de 18.6 ppm. Nous voyons sur la Figure 52 que l'extrapolation de la courbe de tendance du déplacement chimique moyen du fluor coïncide avec cette valeur à 100 % mol. ZrF_4 . Ceci confirmerait l'augmentation du nombre de fluors pontants avec l'ajout de ZrF_4 .

IV.2.1.3. EXAFS au seuil K du zirconium

Afin de confirmer la fluctuation de la coordinence moyenne du zirconium autour de la valeur 7 suggérée par les mesures RMN, une étude par EXAFS à haute température a été menée sur les mêmes échantillons au seuil K du zirconium (17998 eV). La technique ainsi que le montage expérimental sont décrits au paragraphe II.2.

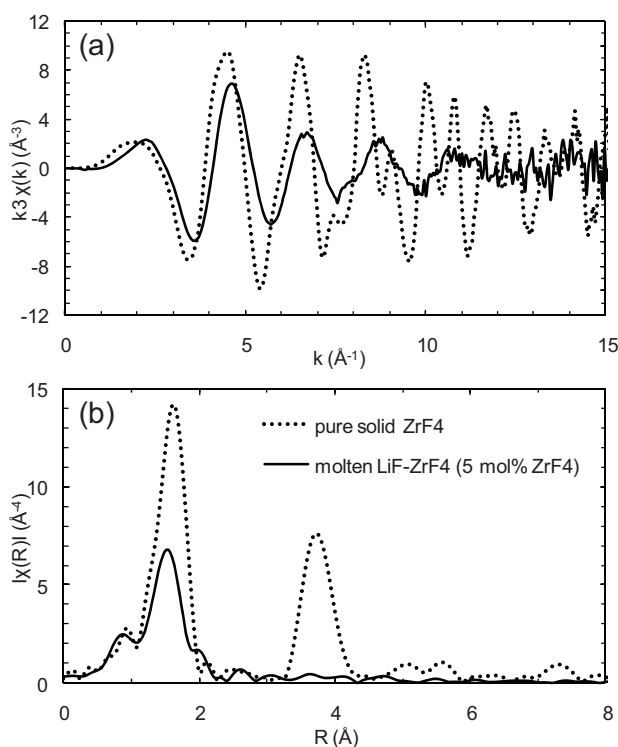


Figure 53 : Comparaison entre (a) les oscillations EXAFS, et (b) le module des transformées de Fourier de ces oscillations obtenues au seuil K du zirconium pour le ZrF_4 - β solide (trait noir en pointillé), et le mélange fondu LiF-ZrF_4 (5 mol% de ZrF_4) à 850°C (trait plein noir).

Sur la Figure 53, nous reportons les oscillations EXAFS du β - ZrF_4 solide et celle du mélange fondu LiF-ZrF_4 (95 – 5 % mol.) ainsi que leurs transformées de Fourier correspondantes. Contrairement au signal du composé solide, le signal du liquide est beaucoup moins structuré. L'amortissement des oscillations est dû à l'augmentation du désordre induit par l'agitation thermique des atomes de Zr autour de leur position d'équilibre. Le déphasage observé indique une contraction des distances entre l'atome absorbeur de Zr et ses plus proches voisins fluor. Cet effet se traduit sur le module de la transformée de Fourier

par une diminution du premier pic et un léger déplacement vers les faibles R. L'absence de pics pour les grands R est certainement liée à l'absence d'ordre à grande distance.

Nous remarquons également que dans la phase liquide, les phases et les amplitudes des oscillations sont identiques quel que soit le pourcentage de ZrF_4 (Figure 54). L'amplitude et la position du premier pic de la transformée de Fourier n'évoluent pratiquement pas. Cette absence d'évolution des oscillations EXAFS dans le "fondu" en fonction de la composition semble indiquer que la structure locale (1^{ère} sphère de coordinence) autour du zirconium ne varie pas ou peu avec la teneur en ZrF_4 dans le domaine de composition étudié (0 – 50 % mol.). Cette observation est en accord avec les mesures de RMN réalisées sur le zirconium.

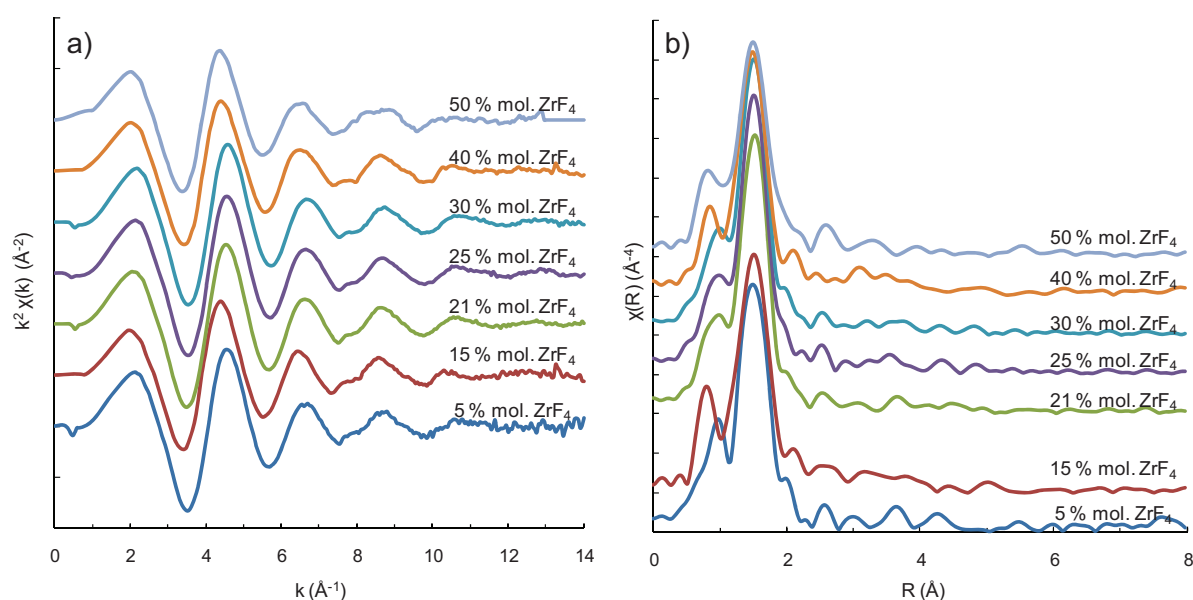


Figure 54 : Comparaison entre (a) les oscillations EXAFS, et (b) les transformées de Fourier de ces oscillations obtenues au seuil K du zirconium pour le mélange fondu LiF-ZrF_4 en fonction de la quantité de ZrF_4 .

IV.2.2. Calculs de dynamique moléculaire

IV.2.2.1. Validation du potentiel d'interaction

Pour aller plus loin que cette première analyse qualitative, nous avons cherché à extraire les paramètres structuraux (coordination et distance entre premiers voisins) à partir de l'examen des courbes EXAFS expérimentales, en utilisant la procédure décrite au chapitre 2.

L'idée est d'utiliser des calculs de dynamique moléculaire basés sur un modèle d'ions polarisables (PIM) pour ajuster nos spectres expérimentaux avec les spectres EXAFS calculés par le code FEFF.

Le point crucial de cette méthode est d'obtenir des potentiels d'interaction fiables qui permettent de reproduire correctement la structure du liquide dans nos systèmes. Pour valider ces potentiels établis pour l'étude de systèmes tels que LiF-NaF-ZrF₄ et NaF-ZrF₄ [80, 82], nous avons comparé nos oscillations EXAFS expérimentales avec celles calculées par FEFF à partir des données de dynamique moléculaire utilisant ces potentiels (Figure 55). Pour chacune des compositions, les courbes simulées représentent la moyenne des oscillations EXAFS calculées par FEFF à partir de 10 000 à 20 000 configurations atomiques différentes. Cette accumulation permet de rendre compte, à une température donnée, du déplacement des atomes dû à l'agitation thermique.

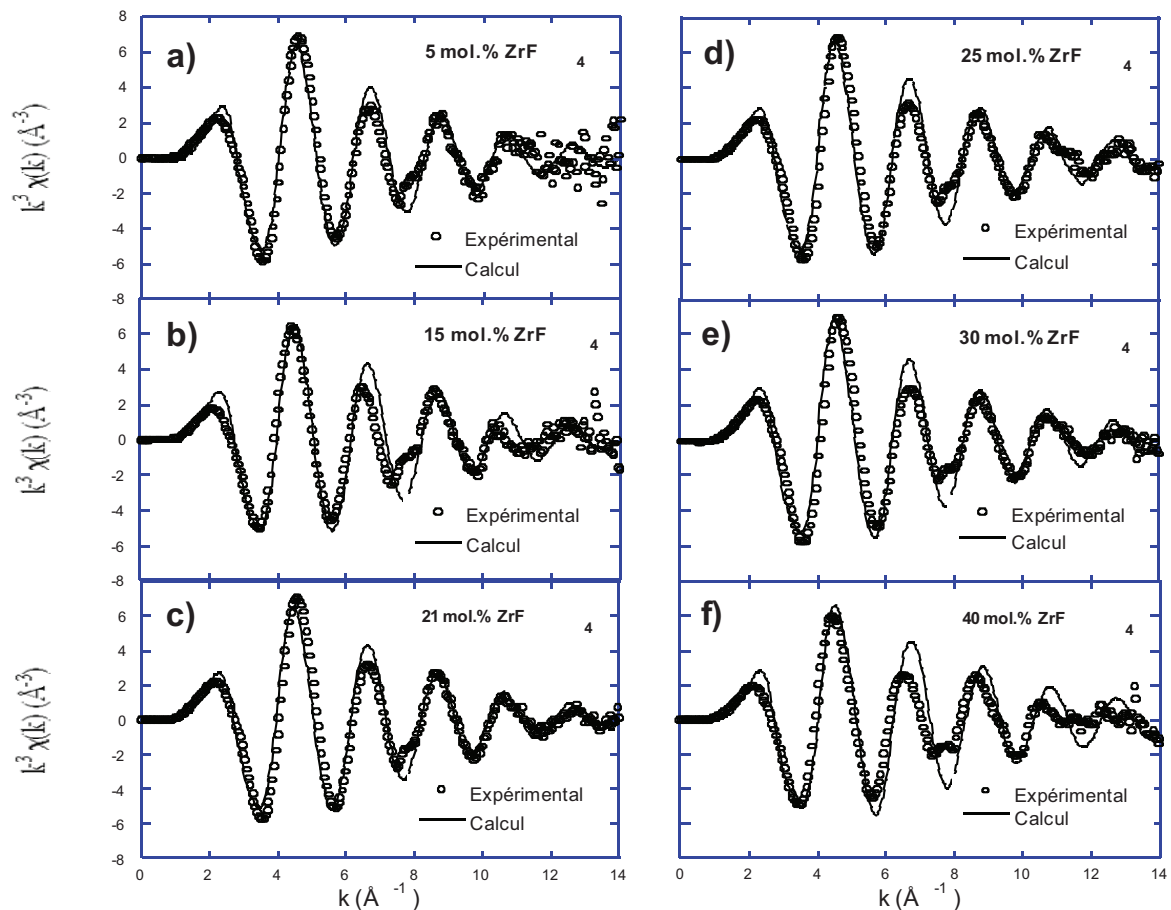


Figure 55: Oscillations EXAFS expérimentales (traits pointillés) et calculées (traits pleins) dans un mélange fondu LiF-ZrF₄: a) 95-5 % mol. à 900°C, b) 85-15 % mol. à 800°C, c) 79-21 % mol. à 700°C, d) 75-25 % mol. à 700°C, e) 70-30 % mol. à 700°C, f) 60-40 % mol. à 600°C.

Comme on peut l'observer sur la Figure 55, les oscillations EXAFS calculées reproduisent de façon très satisfaisante l'amplitude et la phase des signaux expérimentaux obtenus dans la phase liquide, en particulier pour les faibles concentrations en ZrF₄. Pour les plus fortes concentrations (40 et 50% mol.), les différences d'amplitude observées peut s'expliquer par la sublimation du zirconium durant la phase très longue de chauffage (généralement 1 heure).

Parmi les points de désaccord, on notera également que le calcul ne reproduit pas l'épaule observé sur les spectres expérimentaux vers 7.5 Å⁻¹. Afin de s'assurer que cet épaule n'est pas du à la présence d'oxyde, nous avons calculé au moyen du logiciel FEFF les oscillations théoriques du composé ZrO₂. La comparaison (Figure 56) du signal

EXAFS de l'oxyde et de sa transformée de Fourier avec celle d'un échantillon fondu (21 % mol. ZrF_4) montre clairement que cet épaulement ne peut être attribué à la signature d'un oxyde.

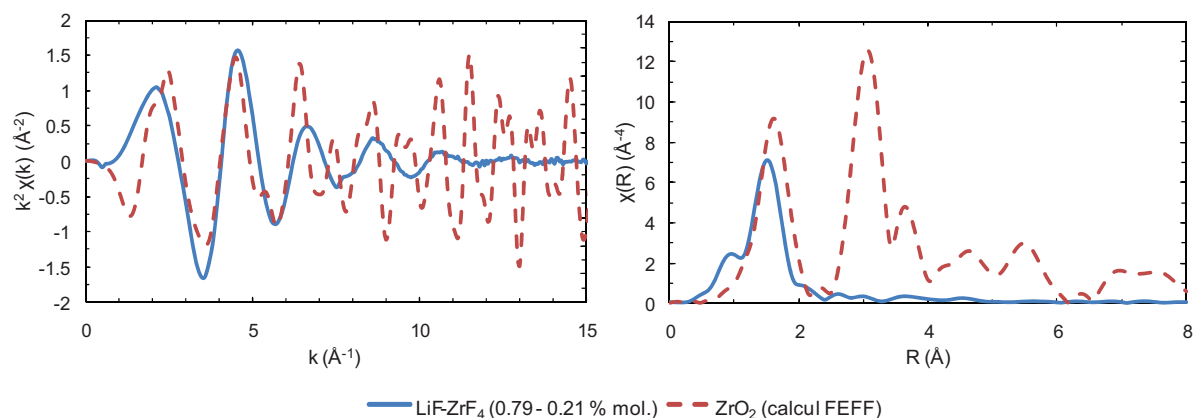


Figure 56: Comparaisons entre a) les oscillations EXAFS expérimentales au seuil K du zirconium dans LiF-ZrF_4 (21 % mol. en ZrF_4), et calculées pour ZrO_2 , et b) leurs transformées de Fourier.

Il semble donc que le type de potentiel d'interactions ioniques que nous avons choisi décrit de façon très satisfaisante la structure des sels fluorés LiF-ZrF_4 dans l'état fondu.

L'analyse directe des données issues des calculs de dynamique moléculaire nous a permis de déterminer le nombre de coordination moyen et la distance moyenne des voisins fluors situés autour des atomes de zirconium.

IV.2.2.2. Nombre de coordination du zirconium

Pour calculer la coordination moyenne du zirconium (CN) nous avons utilisé les fonctions de distributions radiales $g(r)$ issues du calcul de dynamique moléculaire. La Figure 57 présente les $g(R)$ pour les paires cation-anion et cation-cation du mélange fondu LiF-ZrF_4 (70 – 30 % mol.) à 750°C . Le premier pic de la distribution radiale Zr-F est très intense et très fin. Il traduit une interaction très forte entre le zirconium et le fluor contrairement au premier pic Li-F faible et large qui indique que le cation est faiblement lié à l'anion.

Connaissant le nombre de fluors et le volume de la boîte utilisés pour notre simulation, le nombre de coordinence moyen du zirconium peut être obtenu à partir de l'aire sous le premier pic de la fonction $4\pi r^2 g(r)$, suivant la relation suivante :

$$n_{ij}(R) = \rho_j \int_0^R g_{i,j}(R) 4\pi R^2 dR$$

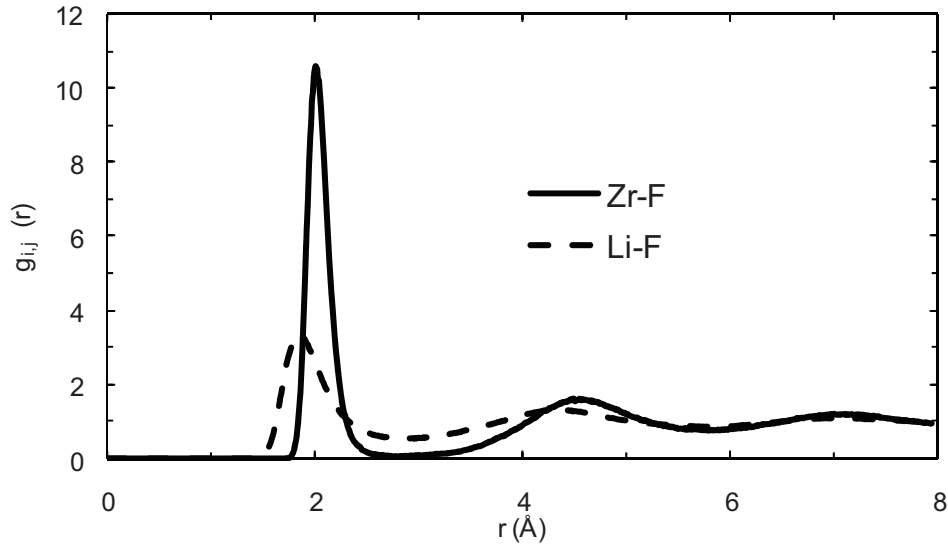


Figure 57: Fonctions de distribution radiale cation-anion $g_{Zr,F}(R)$ et $g_{Li,F}(R)$ dans le mélange fondu LiF-ZrF₄ à 750°C à la composition de 30 % mol. en ZrF₄.

L'évolution du nombre de coordinence moyen du zirconium dans le milieu fondu en fonction de la quantité de ZrF₄ ajoutée est reportée sur la Figure 58. Nous voyons que la coordinence moyenne n'est pas constante sur tout le domaine de composition étudié ; cette évolution est similaire à celle du déplacement chimique observé par RMN du ⁹¹Zr (Figure 50).

Trois domaines se dessinent. Tout d'abord, la coordinence moyenne reste stable, avec une valeur de 7, jusqu'à la composition eutectique de 21 % mol. de ZrF₄. Ensuite, la coordinence chute jusqu'à une valeur de 6.4, correspondant à la composition de 35 % mol., puis elle remonte jusqu'à 7. Le minimum correspond à une des compositions eutectiques du diagramme de phase et au composé défini, Li₂ZrF₆, dont la structure cristallographique est détaillée dans le chapitre 3, avec une coordinence 6 pour le zirconium. D'une manière générale, il est intéressant de constater que l'évolution de la coordinence moyenne suit le profil du diagramme de phase (Figure 42) de 0 à 50 % mol. ZrF₄. Ces effets ont déjà été

observés dans d'autres systèmes fluorés, comme LiF-PbF₂ fondu, étudié par Watanabe *et al.* [149].

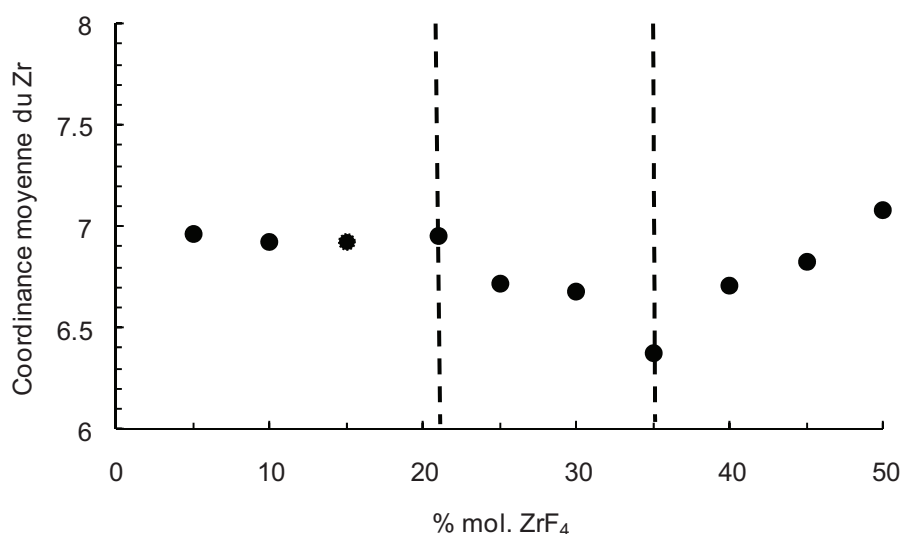


Figure 58: Evolution du nombre de coordination moyen du zirconium en fonction de la teneur en ZrF₄ dans le bain fondu LiF-ZrF₄.

Si l'intégration de la fonction de distribution radiale permet de déterminer le nombre de coordination moyen d'une espèce, il est possible également de compter directement le nombre de voisins autour d'un atome donné au cours d'une simulation, et de remonter ainsi aux espèces présentes dans le mélange liquide. Ainsi la coordination moyenne définie sur tout le domaine de compositions correspond à la présence des trois espèces : [ZrF₆]²⁻, [ZrF₇]³⁻, et [ZrF₈]⁴⁻ dont les proportions sont données dans le tableau 19.

% mol. ZrF ₄	% CN 6	% CN 7	% CN 8	CN moyenne	d _{Zr-F} (Å) (±0.002 Å)
5	20.6	62.9	16.4	7.0	2.061
10	21.9	63.6	14.3	6.9	2.060
15	22.3	62.8	14.8	6.9	2.056
21	22.0	61.2	16.6	6.9	2.052
25	38.5	51.3	10.0	6.7	2.041
30	42.5	47.8	9.4	6.6	2.039
35	67.9	27.1	4.9	6.4	2.018
40	41.7	46.0	12.0	6.7	2.037
45	34.5	48.9	16.1	6.8	2.045
50	21.1	51.3	26.3	7.0	2.065

Tableau 19: Coordinence et distance moyenne des voisins fluors autour du zirconium déduits des calculs de dynamique moléculaire pour le système fondu LiF-ZrF₄.

A partir de ce tableau, nous avons tracé l'évolution des différentes espèces en fonction du pourcentage de fluorure de zirconium (Figure 59). On constate que l'espèce [ZrF₇]³⁻ est majoritaire sur tout le domaine de composition sauf pour 35 % mol. ZrF₄. Pour cette composition, l'espèce [ZrF₆]²⁻ présente un maximum. Le complexe [ZrF₈]⁴⁻ évolue quant à lui de la même manière que [ZrF₇]³⁻ mais dans des proportions beaucoup plus faibles.

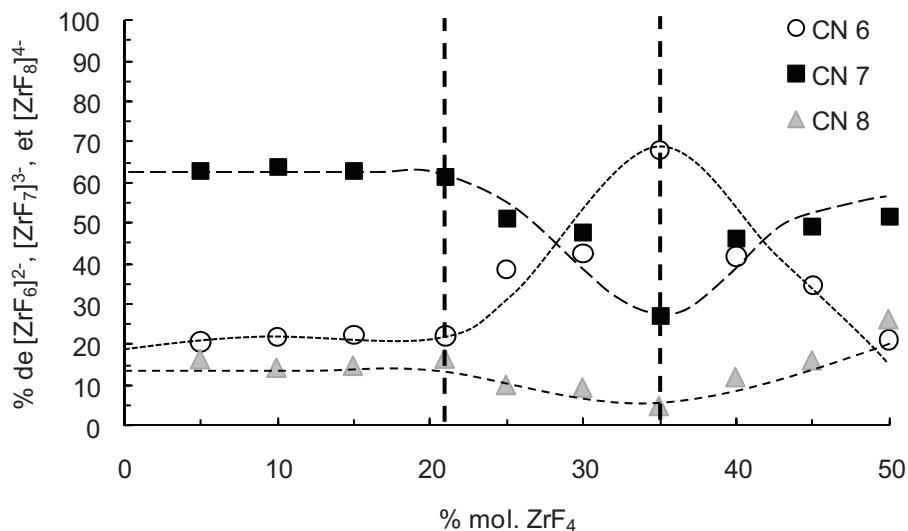


Figure 59: Evolution des différentes espèces $[ZrF_6]^{2-}$, $[ZrF_7]^{3-}$, et $[ZrF_8]^{4-}$ en fonction de la teneur en ZrF_4 dans le mélange fondu $LiF-ZrF_4$.

Si on se réfère aux données existant dans la littérature et décrites dans les premiers chapitres [34, 36, 46, 150, 151], l'hypothèse de la coexistence de ces trois complexes anioniques a été mentionnée par différents auteurs sans jamais être clairement identifiés. L'existence de réactions acido-basiques dans le liquide est à l'origine du transfert des ions fluors vers les ions zirconium. Ces transferts conduisent alors à la formation de complexes anioniques impliquant 6 à 8 fluors autour d'un zirconium, que traduisent d'ailleurs les enthalpies de mélange fortement exothermiques décrites par Hatem *et al.* Le minimum de l'enthalpie liquide-liquide correspond à une composition de 33 % mol. ZrF_4 soit un rapport F/Zr de 6. Cette mesure est interprétée comme la signature de la formation d'octaédres isolés $[ZrF_6]^{2-}$. Cette explication est en accord avec nos résultats montrant que $[ZrF_6]^{2-}$ est l'espèce dominante dans le mélange à cette composition.

Pour des teneurs plus basses en ZrF_4 ($F/Zr > 6$), nos résultats sont en accord avec les données de Raman à haute température [34, 150] : l'espèce $[ZrF_7]^{3-}$ est majoritaire et l'espèce $[ZrF_8]^{4-}$ est peu présente. Cette valeur de 8 est probablement la limite supérieure de la coordinence dans le liquide. Si l'on considère les rayons ioniques du zirconium et du fluor, on se rend compte qu'il n'est pas possible d'entourer le zirconium avec plus de 8 fluors. Selon nos résultats, le rapport $[ZrF_7]^{3-}/[ZrF_8]^{4-}$ est d'environ 4 pour les sels fluorés faiblement concentrés en Zr (0-21 % mol. de ZrF_4).

Pour les compositions supérieures à 33 % mol. ZrF_4 ($\text{F}/\text{Zr} < 6$), Grande *et al.* [46] sont contraints d'introduire l'existence de complexes $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ et $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ dans leur modèle thermodynamique pour rendre compte des grandeurs thermodynamiques macroscopiques mesurées (chaleur de mélange et diagramme de phase). Nos résultats s'accordent bien avec cette hypothèse. Le rapport $[\text{ZrF}_7]^{3-}/[\text{ZrF}_8]^{4-}$ est proche de 2 pour 50% mol. de ZrF_4 .

IV.2.2.3. Environnement local du lithium

En ce qui concerne le lithium, la RMN du ^7Li à haute température n'apporte pas d'information ; le déplacement chimique du lithium est très peu sensible aux variations de son environnement local, il est par conséquent difficile de tirer une quelconque information sur son nombre de coordination. Nous nous sommes basés alors uniquement sur les résultats de dynamique moléculaire pour estimer sa coordinence moyenne, et les différentes espèces présentes dans le mélange fondu.

% mol. ZrF_4	% CN 3	% CN 4	% CN 5	% CN 6	% CN 7	CN moyenne
5	7.6	40.1	39.4	11.7	1.0	4.6
10	5.9	34.2	41.9	15.9	1.9	4.7
15	4.1	27.9	43.0	21.3	3.4	4.9
21	1.9	19.0	42.4	29.5	6.6	5.2
25	3.3	23.3	42.1	25.5	5.3	5.1
30	1.7	19.1	43.0	29.3	6.4	5.2
35	3.3	26.6	43.0	22.5	4.2	5.0
40	2.3	20.4	41.4	28.2	7.0	5.2

Tableau 20: Coordinence du lithium déduits des calculs de dynamique moléculaire pour le système fondu LiF-ZrF_4 .

Le nombre de coordinence moyen autour du lithium ainsi que les proportions des différentes espèces présentes dans le liquide en fonction de la teneur en ZrF_4 sont listés dans le Tableau 20.

Le nombre de coordinence moyen de Li^+ augmente lentement avec l'ajout de fluorure de zirconium dans le milieu fondu : il passe de 4.6 voisins fluors à 5 % mol. ZrF_4 , à 5.2 pour le mélange à 40 % mol. Cependant, aucun effet remarquable notamment à la composition 35 % mol. n'a été observé.

Comme dans le cas du zirconium, plusieurs espèces évoluent simultanément dans le bain : $[\text{LiF}_3]^{2-}$, $[\text{LiF}_4]^{3-}$, $[\text{LiF}_5]^{4-}$, $[\text{LiF}_6]^{5-}$, et $[\text{LiF}_7]^{6-}$. Ces espèces évoluent très peu en fonction de la teneur en ZrF_4 (Figure 60). L'association anionique $[\text{LiF}_5]^{4-}$ est majoritaire sur tout le domaine de composition étudié (0-50 % mol. en ZrF_4). Il représente entre 35 et 45 % de l'ensemble de toutes les espèces. Seuls $[\text{LiF}_4]^{3-}$ et $[\text{LiF}_6]^{5-}$ voient leurs proportions évoluer entre 0 et 21 % mol. avant de se stabiliser, le premier baissant de 40 à 25 % environ, et le deuxième augmentant de 12 à 30 %.

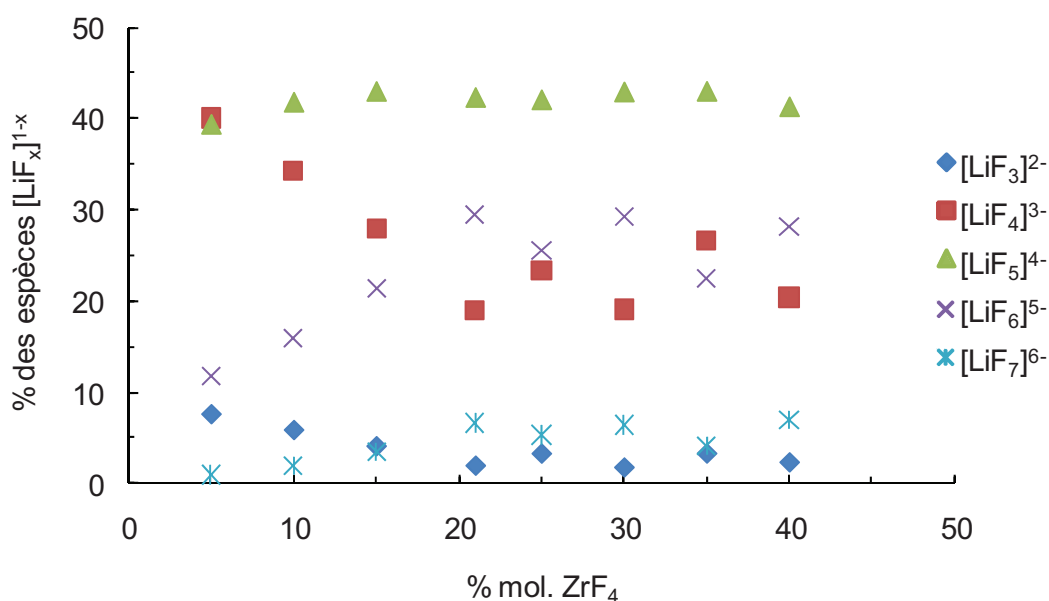


Figure 60: Evolution des différentes espèces $[\text{LiF}_3]^{2-}$, $[\text{LiF}_4]^{3-}$, $[\text{LiF}_5]^{4-}$, $[\text{LiF}_6]^{5-}$, et $[\text{LiF}_7]^{6-}$ en fonction de la teneur en ZrF_4 dans le bain fondu LiF-ZrF_4 .

IV.2.2.4. Distance moyenne Zr-F

La détermination de la distance moyenne $\bar{d}_{\text{Zr-F}}$ a été obtenue en simulant avec une fonction EMG (voir Chapitre 2), le premier pic de la fonction de distribution radiale de la paire Zr-F issue du calcul de dynamique moléculaire.

La distance moyenne Zr-F extraite de cette simulation évolue de 2.018 Å pour la composition à 35 % mol. ZrF_4 , à 2.065 Å pour la composition à 50 % mol. Sachant que dans le composé $\beta\text{-ZrF}_4$ solide, la distance moyenne Zr-F (en prenant en compte les deux sites de zirconium) est de 2.211 Å [121], la fusion s'accompagne donc d'une contraction des distances Zr-F (Tableau 19).

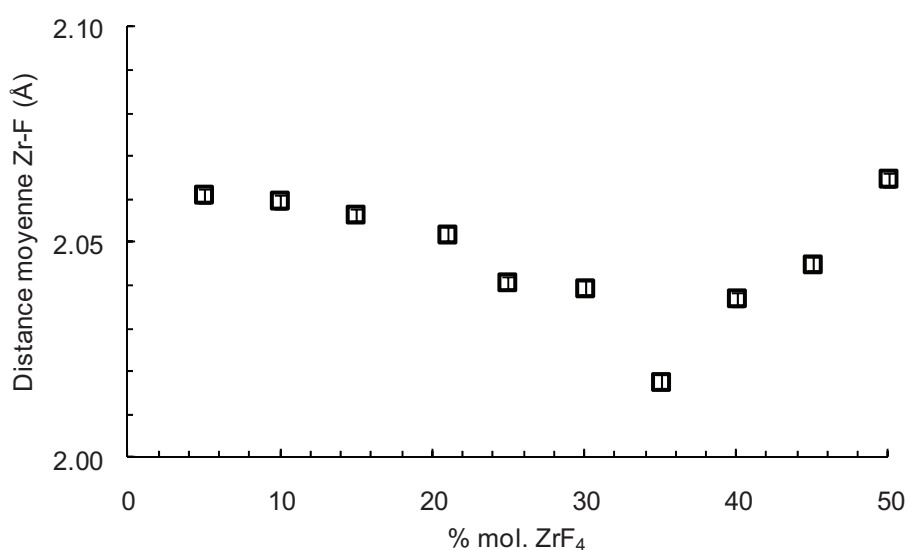


Figure 61: Evolution de la distance moyenne Zr-F en fonction de la teneur en ZrF_4 dans le bain fondu LiF-ZrF_4 .

L'évolution de $\bar{d}_{\text{Zr-F}}$ en fonction de la composition du bain fondu (Figure 61) a le même profil que l'évolution de la coordination moyenne du zirconium (Figure 58). Le minimum de la distance est obtenu pour 35 % mol de ZrF_4 . Cela semble cohérent avec nos résultats précédents, puisque la distance entre le zirconium et le fluor est liée au nombre de fluors entourant le zirconium ; en effet, pour des raisons d'encombrement stérique, plus le zirconium sera entouré de fluors, plus l'encombrement autour de cet atome sera fort et plus

les distances seront élevées. Inversement, une coordinence plus faible verra plus d'espace libre autour du zirconium, et donc des distances Zr-F plus faibles.

IV.2.2.5. Nombre de fluors pontants

Pour compléter les mesures de RMN du fluor, nous avons tenté de chiffrer grâce aux résultats de dynamique moléculaire le nombre de fluors pontants par complexes à base de zirconium.

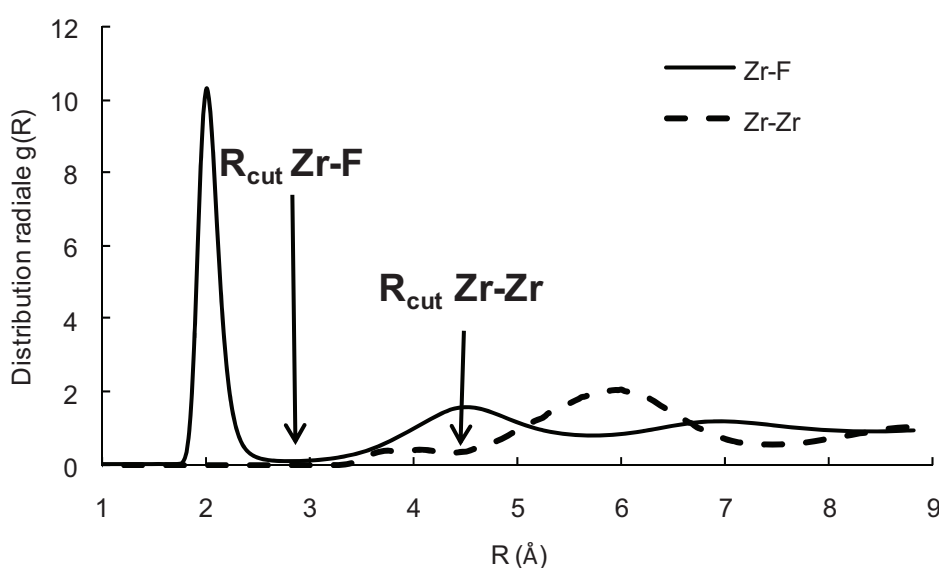


Figure 62: Fonctions de distribution radiale $g_{Zr,F}(R)$ et $g_{Li,F}(R)$ dans le mélange fondu $LiF-ZrF_4$ à $750^{\circ}C$ contenant 21 % mol. de ZrF_4 .

Les R_{cut} utilisés dans cet exemple sont : $R_{cut}(Zr-F) = 2.84 \text{ \AA}$ et $R_{cut}(Zr-Zr) = 4.36 \text{ \AA}$.

Pour cela, nous avons défini un critère géométrique qui permet de rendre compte de l'existence d'une liaison Zr-F-Zr. La définition que nous donnons est la suivante : une liaison Zr-F-Zr existe entre deux complexes à base de zirconium lorsque les deux distances Zr-F et Zr-Zr sont inférieures au minima des $g_{i,j}(R)$ correspondantes, ces deux minima étant appelés R_{cut} . Un exemple de R_{cut} est donné sur la Figure 62 pour le mélange $LiF-ZrF_4$ contenant 21 % mol. de ZrF_4 .

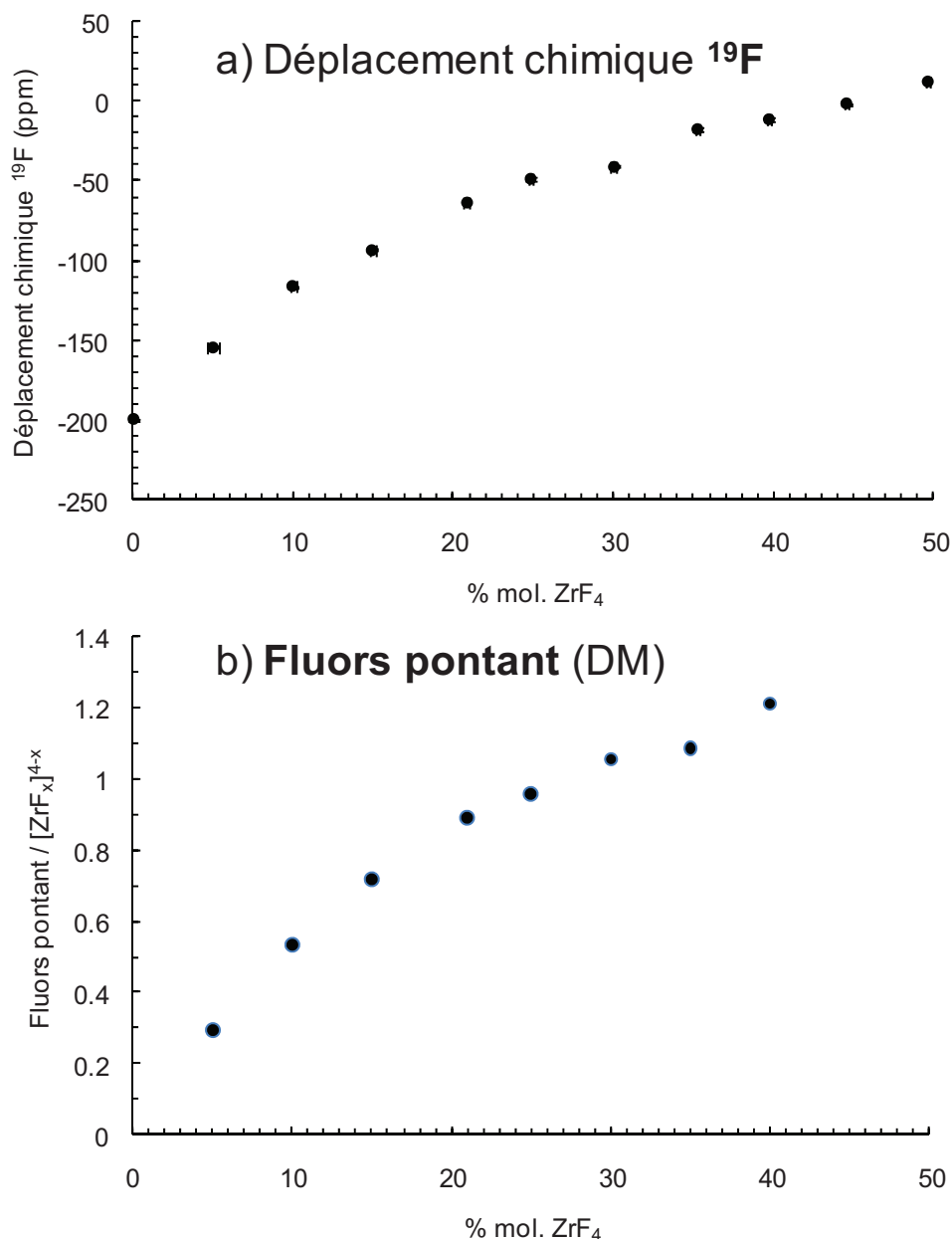


Figure 63: Evolutions a) du déplacement chimique du ^{19}F (incertitudes confondues avec le point), et b) du nombre de fluors pontants par complexe du zirconium calculé par dynamique moléculaire, en fonction de la concentration en ZrF_4 dans le système LiF-ZrF_4 fondu.

Sur la Figure 63 nous avons reporté les évolutions du déplacement chimique du ^{19}F et du nombre de fluors pontants calculés par notre méthode en fonction du pourcentage de ZrF_4 . Le fait que ces deux paramètres évoluent de manière identique confirme bien l'explication proposée au paragraphe 4.2.1.2 pour rendre compte des données RMN de ^{19}F : plus on ajoute du ZrF_4 dans le mélange, plus le nombre de fluors pontants augmente. Avec 5 % mol. de

ZrF₄, on dénombre seulement 0.3 fluors pontants. Ce nombre croît pour atteindre à 50% mol. une valeur moyenne de 1.2 fluors pontants par complexe de zirconium.

Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse d'une faible association entre les espèces dans le liquide, formulée par différents auteurs [42, 43, 45] suite à des mesures de faibles viscosités dans ce type de système fondu. En effet, même si nous montrons que le liquide est de plus en plus associé lorsqu'on rajoute du ZrF₄ dans le bain, la valeur maximale obtenue de 1.2 fluors pontants par complexe reste relativement faible.

Cette étude expérimentale a permis de décrire les différentes espèces en présence dans les mélanges fondus du binaire LiF-ZrF₄. La RMN du ⁹¹Zr à l'état fondu permet de remonter à une coordinence moyenne de 7 dans le liquide, sur tout le domaine de composition étudié (0 % à 50 % mol. en ZrF₄). Les oscillations EXAFS obtenues au seuil K du zirconium, interprétées en utilisant la dynamique moléculaire, confortent ce résultat. Trois espèces à base de zirconium sont présentes dans le bain : [ZrF₆]²⁻, [ZrF₇]³⁻ et [ZrF₈]⁴⁻. L'espèce prédominante sur tout le domaine de composition est [ZrF₇]³⁻, hormis à 35 % mol., où [ZrF₆]²⁻ devient subitement l'espèce majoritaire. Le lithium, de coordinence moyenne proche de 5, se présente sous la forme de 5 espèces dans le milieu fondu ([LiF₃]²⁻, [LiF₄]³⁻, [LiF₅]⁴⁻, [LiF₆]⁵⁻, et [LiF₇]⁶⁻), chacune évoluant très peu avec la composition du bain. La RMN à haute température du ¹⁹F, en accord avec la dynamique moléculaire, montre une augmentation de 0 à 1.2 du nombre de fluors pontants par complexe à base de zirconium avec la teneur en ZrF₄.

IV.3. Influence de l'alcalin

Pour aller plus loin dans l'étude des mélanges de fluorures fondus dédiés aux réacteurs à sels fondus, nous avons cherché à savoir comment les paramètres structuraux (coordinence, distance des premiers voisins, nombre de fluors pontants...) déterminés précédemment évoluaient lorsqu'on augmente la taille et la polarisabilité de l'ion alcalin. Observe-t-on la formation de nouvelles espèces ? Les proportions entre ces espèces changent-elles ? Quelles sont leurs évolutions en fonction de la teneur en ZrF₄ ?

En reprenant la même méthodologie que nous venons de présenter en détail pour l'étude du système LiF-ZrF₄, nous allons tenter de répondre à ces questions en étudiant les mélanges binaires fondus NaF-ZrF₄ et KF-ZrF₄.

IV.3.1. Validation du potentiel d'interaction

Pour confirmer les potentiels utilisés dans nos calculs de dynamique moléculaire, nous avons réalisé des expériences EXAFS à haute température au seuil K du zirconium pour ces deux systèmes. Quelque soit le système, la comparaison des oscillations EXAFS mesurées et calculées est identique à celle que nous avons effectuées pour le système LiF-ZrF₄ (Figure 64).

Comme dans le système au lithium, les oscillations se décalent à plus haute teneur en ZrF₄ notamment pour le 50 % mol. Ce déphasage reste néanmoins très faible, et n'influence pas de manière significative les résultats que l'on peut extraire de la dynamique moléculaire pour ces compositions. On retrouve également le léger désaccord observé pour le système au lithium vers 7.5 Å⁻¹.

Néanmoins, l'amplitude et la phase des oscillations calculées reproduisent de manière très satisfaisante les expériences et confortent le choix des potentiels d'interaction utilisés pour décrire ces systèmes fondus.

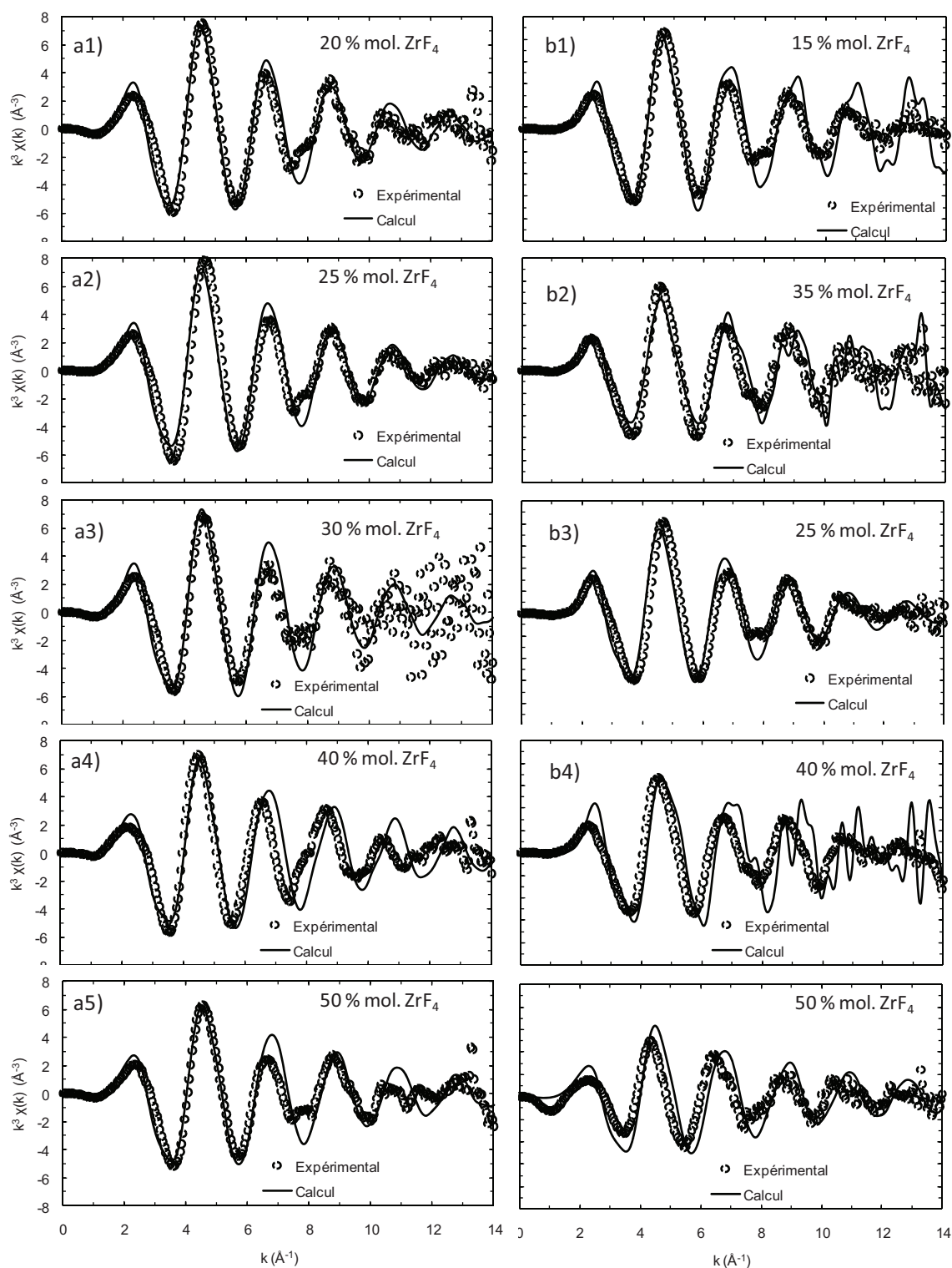


Figure 64: Oscillations EXAFS expérimentales (traits pointillés) et calculées (traits pleins) dans les mélanges fondus a) NaF-ZrF₄: a1) 80-20 % mol. à 800 °C, a2) 75-25 % mol. à 850 °C, a3) 70-30 % mol. à 850 °C, a4) 60-40 % mol. à 520 °C, a5) 50-50 % mol. à 600 °C, et b) KF-ZrF₄: b1) 85-15 % mol. à 850 °C, b2) 75-25 % mol. à 950 °C, b3) 65-35 % mol. à 710 °C, b4) 60-40 % mol. à 600 °C, b5) 50-50 % mol. à 500 °C.

IV.3.2. Coordinence du zirconium

IV.3.2.1. RMN du zirconium

Dans le système NaF-ZrF₄ fondu, la position et l'intensité de la raie de résonance du zirconium varient beaucoup en fonction de la quantité de ZrF₄. Pour le mélange contenant 5 % mol. de ZrF₄ le signal est bruité. Ceci s'explique par la température de fusion élevée (913°C), qui peut favoriser le départ de ZrF₄ par sublimation. En effet, lorsque nous chauffons le mélange initial de poudres pour atteindre la température de fusion ($T_{\text{fusion}} = 950^{\circ}\text{C}$), ce mélange a tendance à s'appauvrir en zirconium et le signal devient alors quasi-inobservable. A partir de 15 % mol. de fluorure de zirconium, le signal se déplace vers des valeurs de déplacement chimique plus négatives, avant de revenir à des valeurs proches de celles observées pour les plus faibles teneurs. Le signal disparaît ensuite complètement à 45 et 50 % mol., comme pour le mélange LiF-ZrF₄.

On retrouve le même phénomène dans le système KF-ZrF₄ (Figure 64). Le signal n'évolue pas jusqu'à 15 % en ZrF₄, puis on constate une augmentation du déplacement chimique avec la quantité de ZrF₄ avant d'observer une disparition soudaine du signal à 40 % mol. Dans les deux cas, la diffraction de rayons X ne révèle aucune pollution oxydes des échantillons. Les températures de fusion de ces mélanges NaF- et KF-ZrF₄, riches en ZrF₄ sont trop faibles (<600°C) pour envisager une perte de ZrF₄ par vaporisation. Tout comme le système LiF-ZrF₄, l'explication de la perte de ce signal ne peut donc venir que des effets de relaxation quadripolaires à ces fortes concentrations en ZrF₄.

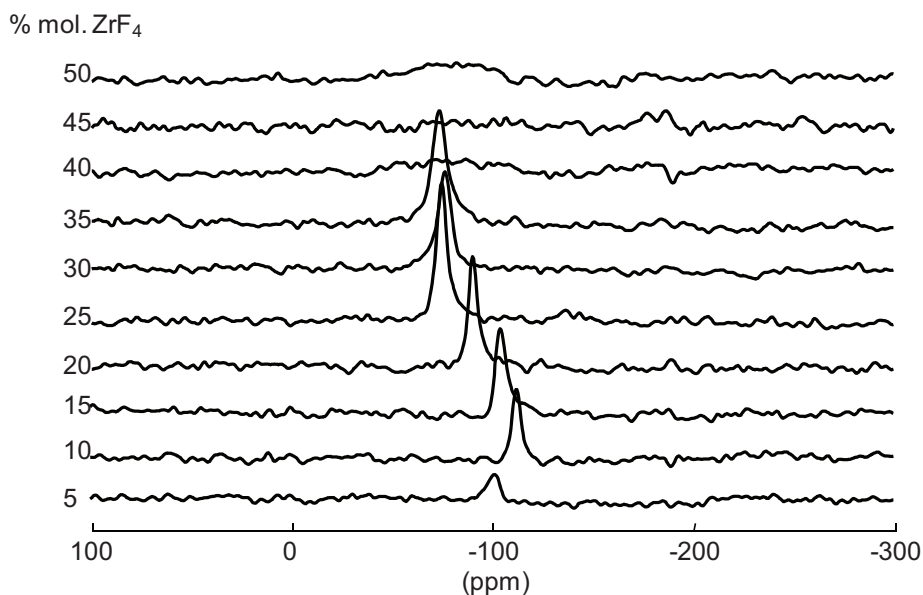


Figure 64: Spectres RMN du ^{91}Zr obtenus à haute température (550°C à 950°C) dans le système KF-ZrF_4 pour des compositions de 0 à 50 % mol. en ZrF_4 .

La comparaison des déplacements chimiques moyens δ (Figure 65) dans les trois systèmes (LiF- , NaF- et KF-ZrF_4) montre une évolution similaire en fonction du pourcentage molaire de ZrF_4 . De plus on constate que pour chaque composition $^{91}\text{Zr}\delta_{\text{LiF-ZrF}_4} < ^{91}\text{Zr}\delta_{\text{NaF-ZrF}_4} < ^{91}\text{Zr}\delta_{\text{KF-ZrF}_4}$.

En se basant sur les résultats obtenus par RMN du solide (Chapitre 3), il semblerait que le nombre de coordination du zirconium dans le milieu fondu diminue de 7 à 6 lorsque la taille de l'alcalin augmente ($\text{CN}(\text{Zr})_{\text{LiF-ZrF}_4} > \text{CN}(\text{Zr})_{\text{NaF-ZrF}_4} > \text{CN}(\text{Zr})_{\text{KF-ZrF}_4}$).

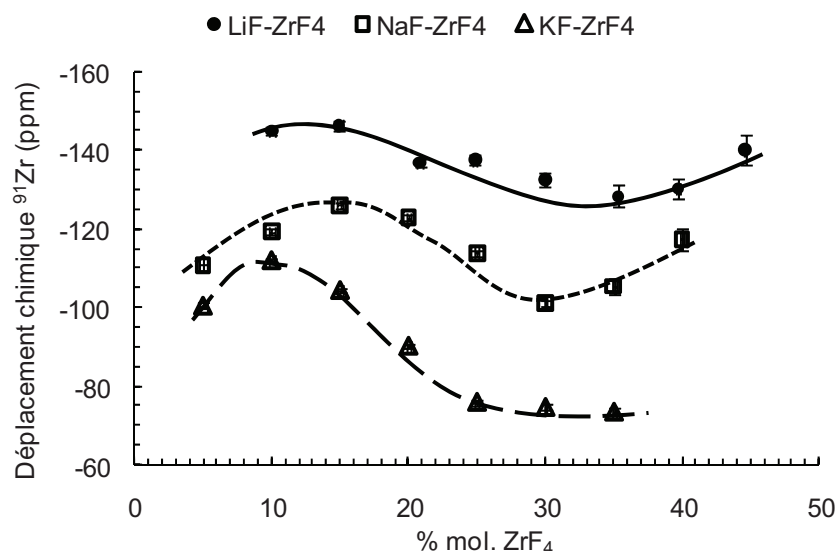


Figure 65: Evolution des déplacements chimiques du ^{91}Zr extraits des spectres RMN obtenus à haute température dans les systèmes LiF-ZrF₄, NaF-ZrF₄ et KF-ZrF₄ entre 0 et 50 % mol. ZrF₄.

IV.3.2.2. Calculs de dynamique moléculaire

Pour affiner ces valeurs, nous avons déterminé par dynamique moléculaire le nombre moyen de coordinence du zirconium. Nous reportons sur la Figure 66, l'évolution de la coordinence en fonction de la quantité de ZrF₄ dans la phase liquide.

Cette évolution est similaire à celle observée par RMN pour les déplacements chimiques moyens pour les trois systèmes étudiés (LiF-, NaF- et KF-ZrF₄). Elle confirme également que la coordinence moyenne diminue quand la taille de l'alcalin augmente, sur tout le domaine de composition étudié (0-50% mol. de ZrF₄).

La courbe obtenue peut se découper en 3 zones dont les limites correspondent aux compositions eutectiques rencontrées dans ces systèmes. Dans un premier temps, le nombre de coordination du zirconium est stable de 0 % mol. à 20 % mol., avec CN $\approx$ 6.7 pour le système au sodium, et CN $\approx$ 6.1 pour celui au potassium. A 20 % mol., il diminue fortement dans le cas de NaF-ZrF₄, pour atteindre une valeur minimum de 6.2 à 30 % mol. ZrF₄. Dans le système au potassium, la coordinence du zirconium diminue, mais de manière beaucoup plus douce, entre 6.1 et 6, valeur minimum obtenue à 30 mol%.

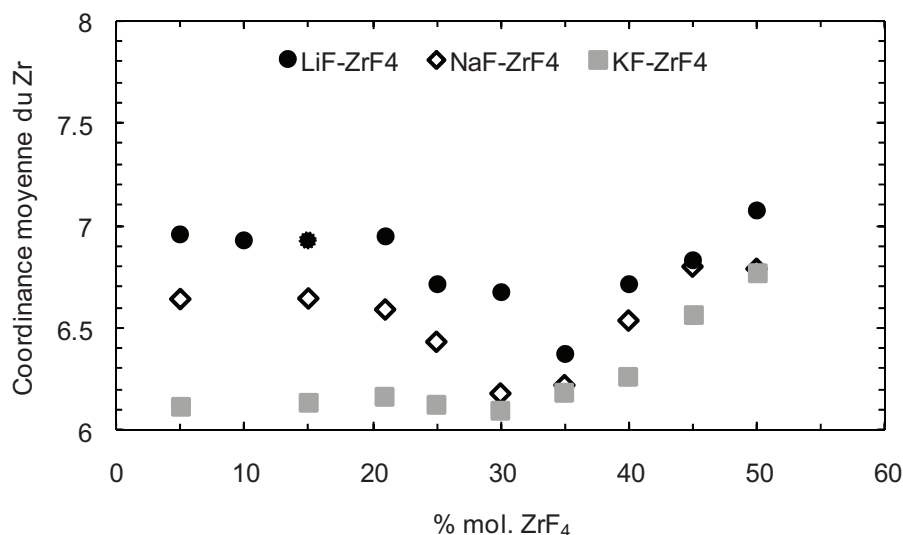


Figure 66: Evolution du nombre de coordination moyen du zirconium en fonction de la teneur en ZrF_4 dans les bains fondus $LiF-ZrF_4$ (ronds pleins noirs), $NaF-ZrF_4$ (losanges) et $KF-ZrF_4$ (carrés pleins gris).

Les compositions correspondant à cette coordination minimale de 6 coïncident avec les compositions pour lesquelles Hatem *et al.* [42, 43] et Grande *et al.* [46] ont enregistré des minimums d'enthalpie de mélange (cf. Chapitre 1). Cette fois encore, ces valeurs correspondent à des composés définis Na_2ZrF_6 [142] et K_2ZrF_6 [144] dans lesquels l'ion zirconium est entouré par 6 voisins fluor.

Ces effets de minimum, ainsi que le profil de la coordination en fonction de la teneur en ZrF_4 indiquent donc que la structure du liquide, et notamment la proportion des espèces présentes, dépend fortement de la structure initiale prise par le système dans le solide.

Ceci se confirme lorsqu'on détermine la proportion des différentes espèces à base de zirconium présentes dans le milieu fondu pour chacun des deux mélanges (tableau 15). Les coordinences 5 et 9 n'apparaissent pas car leurs contributions sont négligeables (moins de 1%). L'évolution de ces espèces lors de l'ajout de ZrF_4 est reportée sur la Figure 67.

Dans le système fondu $NaF-ZrF_4$ (Figure 67a), nous constatons que les évolutions des espèces sont semblables à celles observées dans $LiF-ZrF_4$. La seule différence notable est que l'espèce $[ZrF_6]^{2-}$ est beaucoup plus présente. En effet, la coordination 7 est dominante dans la première zone [5 % - 20 % mol.] et la troisième zone [45 % - 50 % mol.]. En revanche dans la zone de [25 - 45 % mol.] c'est la coordination 6 qui prédomine très largement, au détriment de

l'espèce $[\text{ZrF}_7]^{3-}$. Quant à la coordinence 8 elle est quasiment absente jusqu'à 35 % mol. puis augmente doucement jusqu'à 50 % mol.

% mol. ZrF_4	CN du Zr dans NaF-ZrF_4			CN du Zr dans KF-ZrF_4		
	% CN 6	% CN 7	% CN 8	% CN 6	% CN 7	% CN 8
5	38.8	58.8	2.4	89.1	10.9	0.0
15	36.4	63.3	0.3	86.4	13.6	0.0
21	42.3	56.1	1.5	84.6	14.7	0.7
25	58.7	40.7	0.7	87.9	12.1	0.0
30	76.6	20.6	1.7	91.3	7.7	1.0
35	79.1	19.4	1.4	82.6	16.1	1.2
40	55.0	36.9	8.1	76.1	21.4	2.4
45	33.9	47.9	17.6	51.1	41.9	7.0
50	36.3	49.0	14.7	44.3	33.5	22.1

Tableau 21 : Proportions des différentes espèces à base de zirconium présentes dans les mélanges fondus NaF-ZrF_4 et KF-ZrF_4 , en fonction de la teneur en ZrF_4 .

Le cas de KF-ZrF_4 est totalement différent (Figure 67b): la coordinence 6 prédomine très nettement de 5 à 35 % mol. avec des proportions supérieures à 80 %. Sur ce domaine de composition, l'espèce $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ est stable avec une concentration qui oscille entre 10 et 15 %, alors que le complexe $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ est quasiment absent. A partir de 35 % mol., l'espèce $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ diminue fortement pour atteindre une proportion de 44 %, alors que la proportion de complexes $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ et $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ augmente rapidement (de 16.1 % à 33.5 % et de 1.2 % à 22.1 % respectivement).

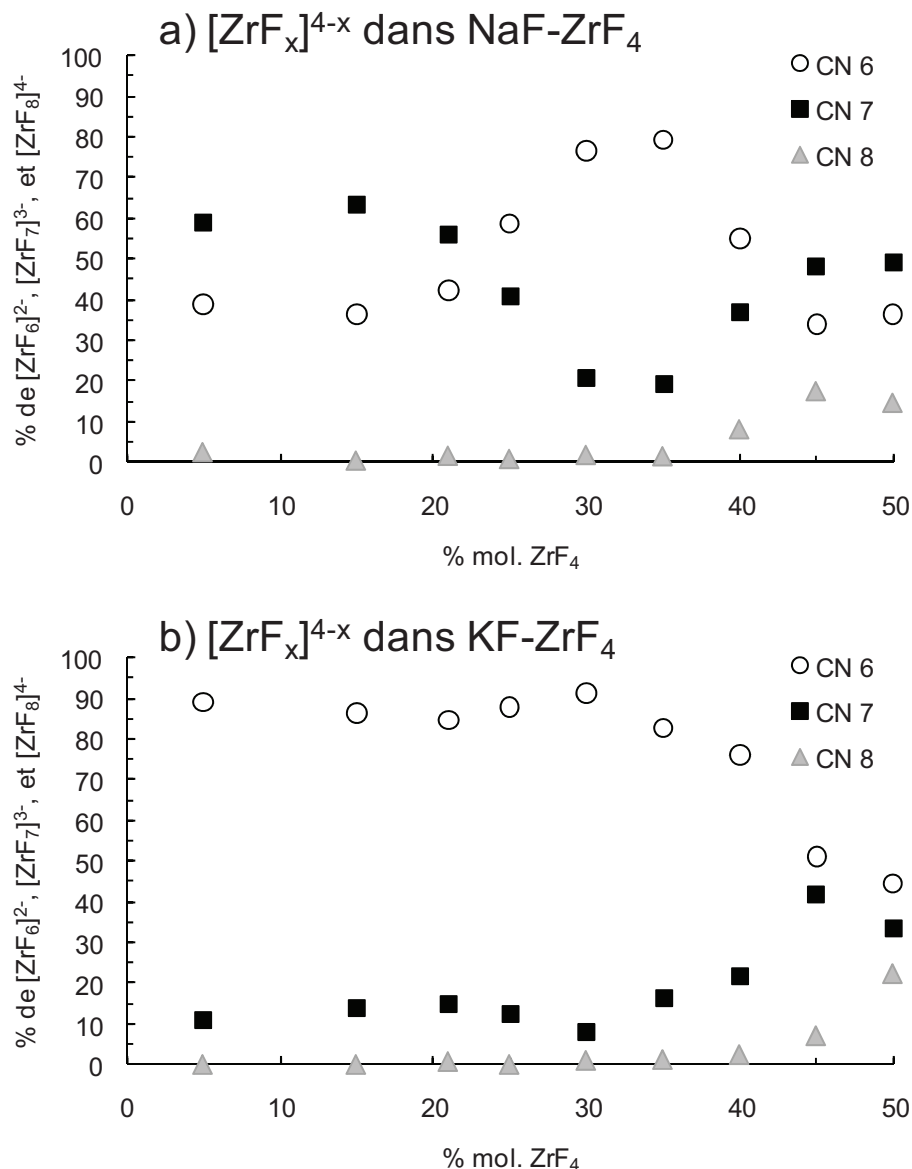


Figure 67: Evolution des différentes espèces $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ et $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ en fonction de la teneur en ZrF_4 dans les bains fondus a) NaF-ZrF_4 et b) KF-ZrF_4 .

On constate donc un effet non négligeable de l'alcalin sur la structure locale du zirconium dans les systèmes MF-ZrF_4 ($\text{M}=\text{Li, Na, K}$). En effet, si dans le cas de LiF-ZrF_4 l'espèce $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ est largement majoritaire sur tout le domaine de composition (sauf pour la composition particulière de 35 % mol.), elle se voit fortement concurrencée par l'espèce $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ dans le système NaF-ZrF_4 . Le complexe $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ devient même largement majoritaire dans le système au fluorure de potassium.

Dans chacun des systèmes, les brusques changements dans la proportion des espèces s'opèrent à des compositions particulières qui correspondent à des composés définis du diagramme de phases. Suivant la composition, l'espèce majoritaire dans le milieu fondu possède la même coordinence que le composé défini dans l'état solide. La structure locale autour du zirconium en milieu solide influence donc fortement son environnement dans la phase liquide.

IV.3.3. Coordinence de l'alcalin

IV.3.3.1. Le sodium Na^+

La Figure 68a présente les spectres RMN du sodium ^{23}Na obtenus pour différentes teneurs en ZrF_4 dans le binaire fondu NaF-ZrF_4 . Le ^{23}Na est très abondant (94.41 % à 9.4 Tesla), et ses caractéristiques RMN permettent d'obtenir des signaux de très bonne qualité en très peu de temps dans le fondu.

La raie de résonance se déplace linéairement de 0 ppm à 15 ppm lors de l'ajout de ZrF_4 jusqu'à 50 % mol. Les différences d'intensité entre les pics ne sont pas significatives, mais proviennent plutôt des difficultés de chauffage lasers (jusqu'à 1020°C), qui peuvent provoquer des surchauffes de l'échantillon.

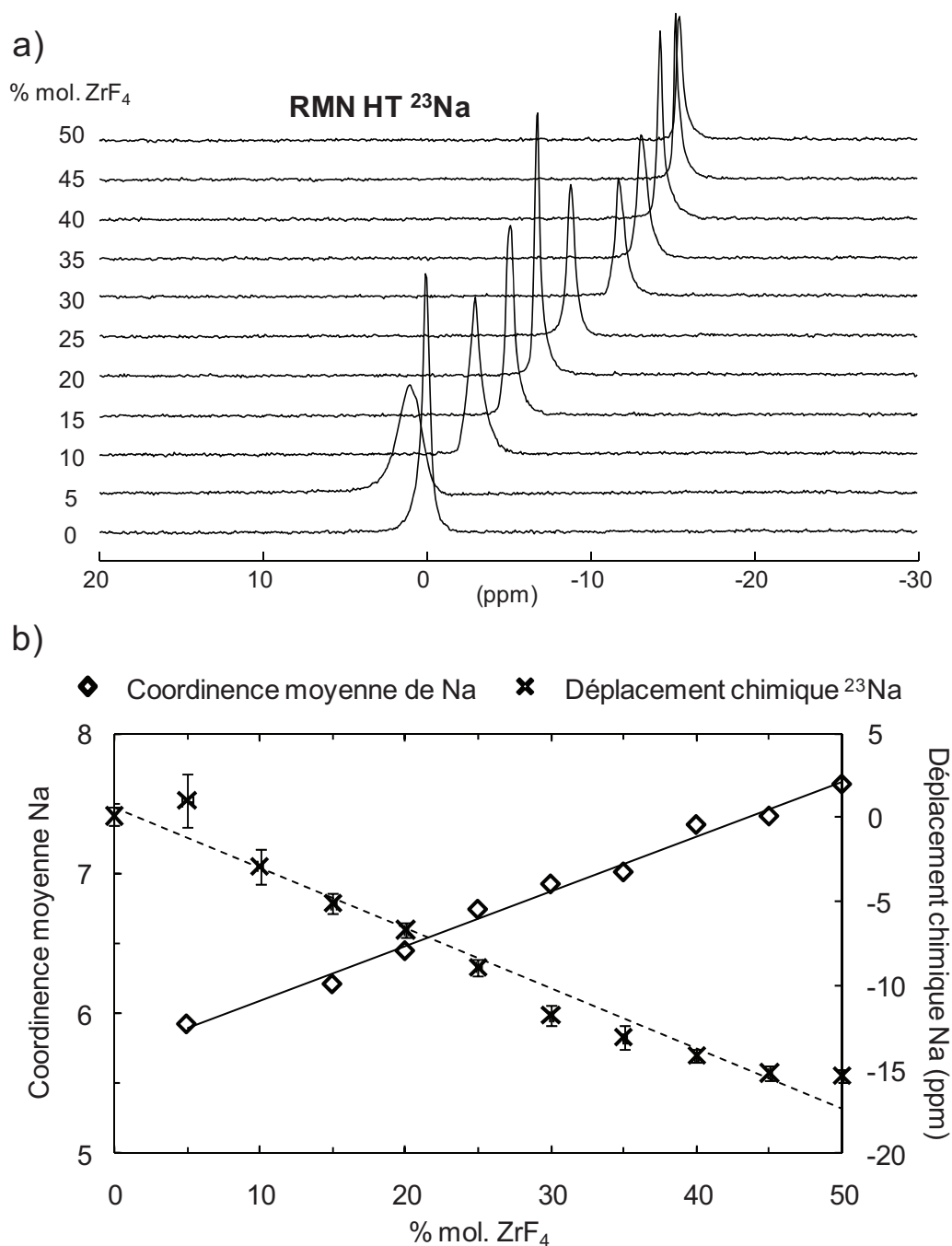


Figure 68: a) Spectres RMN haute température du ²³Na obtenus dans NaF-ZrF₄ fondu, et b) comparaison entre les déplacements chimiques du ²³Na et sa coordinnce moyenne calculée par la dynamique moléculaire, pour des compositions de 0 à 50 % mol. en ZrF₄.

La comparaison de l'évolution du déplacement chimique avec la coordinnce moyenne du sodium calculée par dynamique moléculaire est présentée en Figure 68b. Leurs évolutions sont inverses : le déplacement chimique diminue lorsque le sodium voit sa coordinnce moyenne augmentée de 5.9 à 7.7.

IV.3.3.2. Comparaison des coordinences moyennes de Li^+ , Na^+ et K^+ dans MF-ZrF_4

La comparaison des coordinences des trois alcalins en fonction du % mol. en ZrF_4 dans les 3 systèmes MF-ZrF_4 (Figure 69) montre des évolutions différentes. Si la coordinnence moyenne du lithium, comme nous l'avons dit, augmente de 4.6 (5 % mol. en ZrF_4) à 5.2 (21 % mol. en ZrF_4), puis reste constante, le sodium et le potassium voient les leurs augmenter de manière sensiblement identiques, avec des valeurs très proches, de 5.9 à 5 % mol. en ZrF_4 à environ 7.5 à 40 % mol. en ZrF_4 .

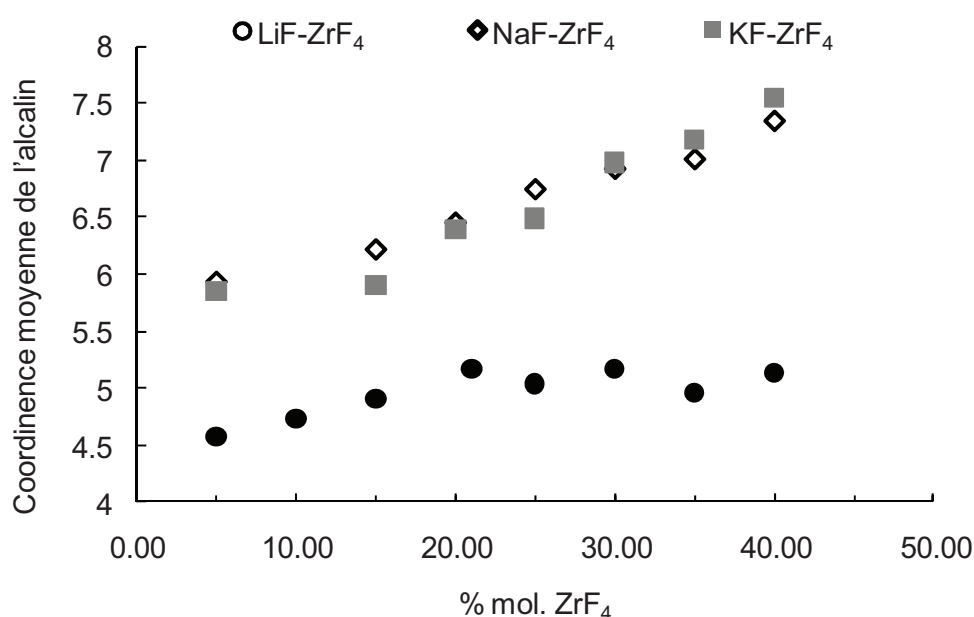


Figure 69: Comparaisons entre les évolutions des coordinences moyennes des alcalins Li^+ , Na^+ et K^+ dans les bains MF-ZrF_4 fondus, pour des compositions de 0 à 50 % mol. en ZrF_4 .

Dans les systèmes au potassium et au sodium, la dynamique moléculaire montrent la coexistence d'associations d'alcalins, avec entre 1 et 10 fluors, certains apparaissant avec des durées de vie parfois très courtes. Les évolutions de ces différentes espèces ne sont pas présentées ici, dans un souci de clarté. Mais l'existence de toutes ces espèces traduit les échanges très rapides de fluors dans le fondu, et les différences observées pour les trois alcalins préfigurent l'effet de la fluoro-acidité.

IV.3.4. Distance des premiers voisins fluors du zirconium

Le calcul par dynamique moléculaire des distances moyennes Zr-F dans le liquide montre que ce paramètre évolue de manière similaire en fonction de la quantité de ZrF_4 quel que soit le type d'alcalin considéré (Figure 70).

Comme pour la coordinence du zirconium, la distance Zr-F diminue globalement sur tout le domaine de composition étudié quand la taille de l'ion alcalin augmente. Les minima observés sont situés aux mêmes compositions que celles des composés définis sur les diagrammes de phase.

Ces résultats confirment donc l'explication donnée dans le cas du système LiF-ZrF_4 , selon laquelle plus l'encombrement stérique du zirconium est faible, plus les atomes de fluor sont proches de ce dernier. A contrario, lorsque le nombre de fluors est important ces derniers sont rejetés par effet "mécanique" à plus grande distance.

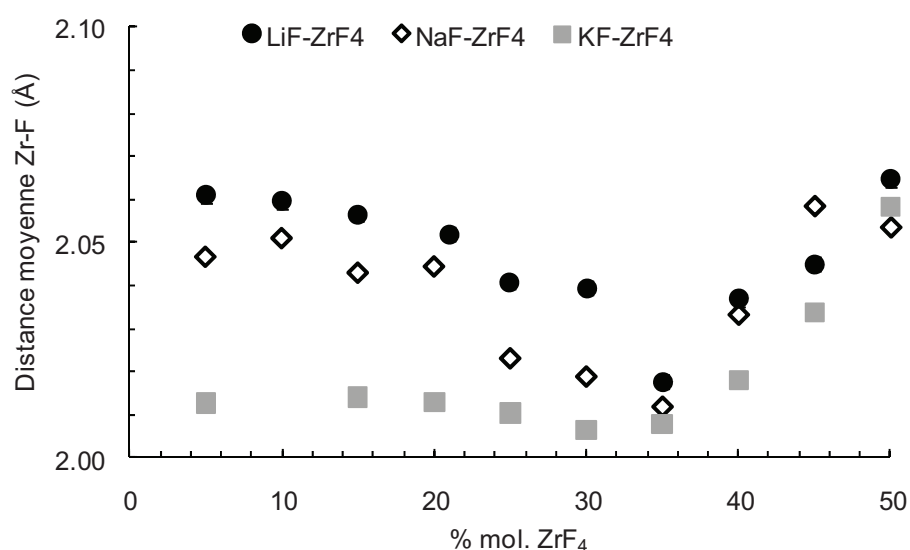


Figure 70: Comparaisons entre les évolutions de la distance moyenne Zr-F en fonction de la teneur en ZrF_4 dans les systèmes fondus LiF-ZrF_4 (ronds pleins noirs), NaF-ZrF_4 (losanges), et KF-ZrF_4 (carrés pleins gris).

IV.3.5. Les fluors pontants

Dans le système NaF-ZrF₄ fondu, le déplacement chimique δ du ¹⁹F se déplace de -233 ppm (δ correspondant au déplacement chimique du fluor dans NaF pur à l'état fondu) à 6 ppm pour le mélange équimolaire. Dans le système KF-ZrF₄ (Figure 71), il évolue de -149 ppm (δ correspondant au déplacement chimique du ¹⁹F dans KF pur à l'état fondu) à 16 ppm pour le mélange avec 50 % mol. en ZrF₄. Ces évolutions sont identiques à celle présentée pour LiF-ZrF₄ : depuis des fluors « libres », à des fluors progressivement impliqués dans des complexes ZrF_x, et à des teneurs élevées en ZrF₄ à des fluors pontants dans un liquide où les espèces sont de plus en plus associées [153, 154].

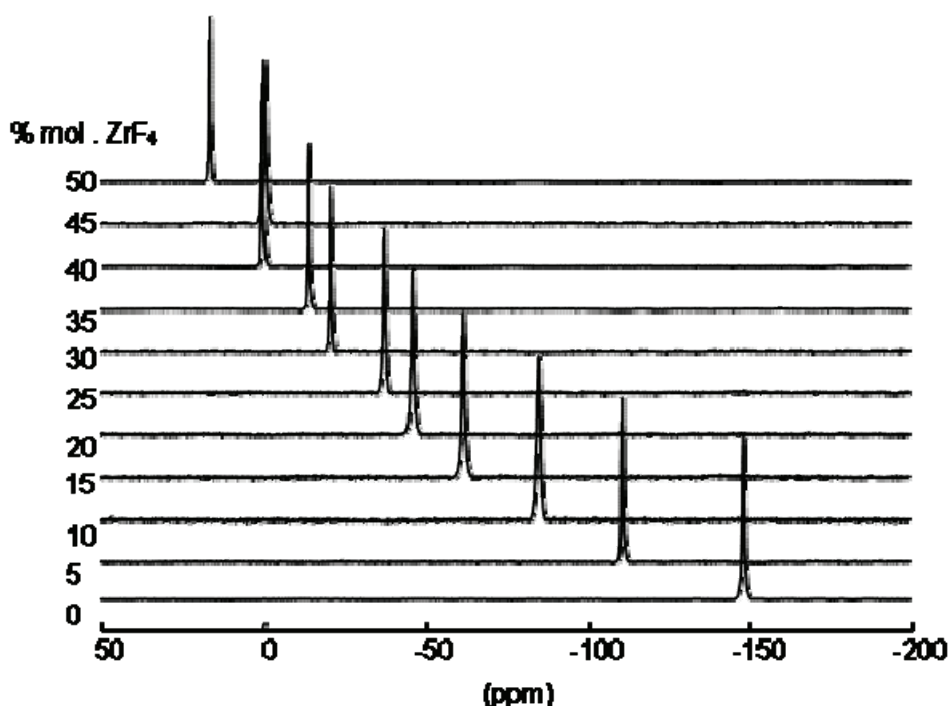
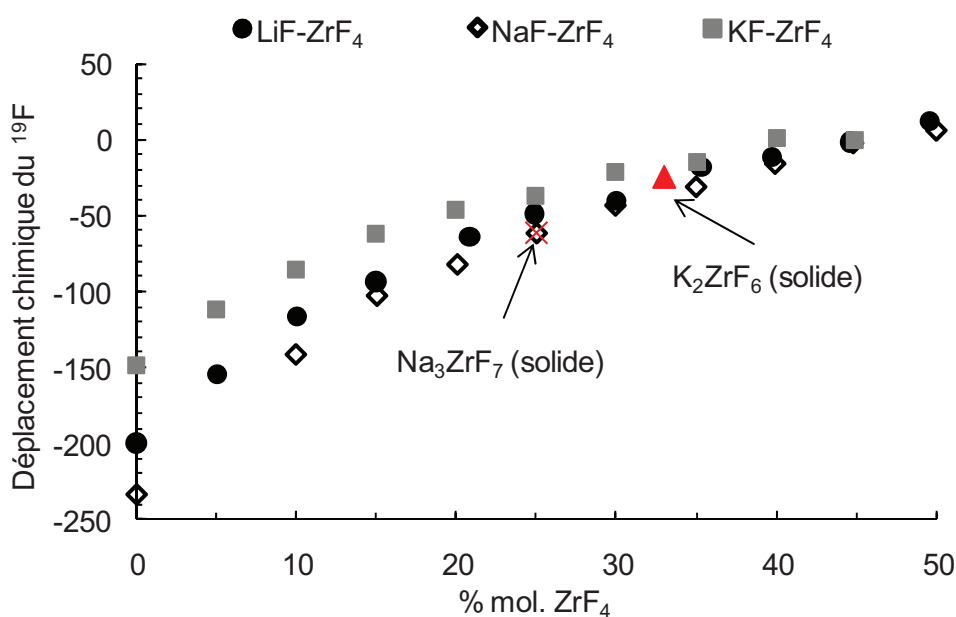


Figure 71: Spectres RMN du ¹⁹F obtenus à haute température (490°C à 900°C) dans le système KF-ZrF₄, de 0 à 50 % mol. en ZrF₄.

La comparaison entre les évolutions des déplacements chimiques du ¹⁹F dans les trois systèmes (Figure 72) avec l'ajout de ZrF₄ montre des évolutions similaires. Les différences observées à basse teneur en ZrF₄ disparaissent rapidement et les courbes se rejoignent très rapidement, au delà de 40 mol%.



Figures 72 : Evolutions du déplacement chimique du ^{19}F (incertitudes confondues avec le point) avec l'ajout de ZrF_4 dans le milieu fondu LiF -, NaF - et KF-ZrF_4 .

Nous avons ajouté les valeurs des déplacements chimiques du ^{19}F mesurés dans les phases solides Na_3ZrF_7 et K_2ZrF_6 [126] aux compositions correspondantes. On remarque que ces valeurs coïncident parfaitement avec les valeurs mesurées dans le liquide confirmant que l'environnement des fluors n'est que peu modifié à la fusion pour une composition donnée.

IV.4. Conclusions

L'effet de l'alcalin dans les systèmes binaires MF-ZrF_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) a été étudié. La RMN du ^{91}Zr à l'état fondu permet de remonter à une coordinence moyenne de 7 dans le mélange LiF-ZrF_4 , entre 6 et 7 dans NaF-ZrF_4 , et plutôt 6 dans le système KF-ZrF_4 , sur tout le domaine de composition étudié (0 % à 50 % mol. en ZrF_4). Ces valeurs sont confirmées par EXAFS et dynamique moléculaire.

Nous avons pu extraire à partir des calculs de dynamique moléculaire, et en accord avec les résultats expérimentaux, les trois espèces présentes dans les mélanges, et participant à cette coordinence moyenne : $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ et $[\text{ZrF}_8]^{4-}$. La répartition de ces espèces

anioniques est dépendante de la concentration et de la nature de l'alcalin. Dans les mélanges LiF- et NaF-ZrF₄, [ZrF₇]³⁻ est l'espèce prédominante sur tout le domaine de composition, hormis à 35 % mol., où [ZrF₆]²⁻ prédomine. Dans le système au potassium, l'espèce [ZrF₆]²⁻ est très largement majoritaire sur toute la gamme de composition.

Nous avons aussi mis en évidence une coordinence moyenne de l'alcalin différente selon sa taille. Si pour le lithium, le nombre moyen de fluors premiers voisins reste proche de 5 sur tout le domaine de composition, alors que pour le sodium et le potassium, on observe une augmentation de 6 à 8. Au-delà du nombre important d'espèces formées dans le milieu fondu, qui ont parfois des durées de vie très courtes, ces observations traduisent les échanges extrêmement rapides de fluors entre les différentes espèces présentes dans le liquide.

La RMN à haute température du ¹⁹F, en accord avec la dynamique moléculaire, montre une augmentation des fluors pontants entre les complexes à base de zirconium avec la teneur en ZrF₄.

Cette étude démontre que le couplage de la RMN et de l'EXAFS en milieu fondu, avec l'utilisation la dynamique moléculaire, permet de remonter à des informations structurales décrivant l'organisation du bain fondu, en termes d'espèces présentes, de nombre de fluors pontants, et de distance entre anions et cations. Elle permet aussi de valider les potentiels utilisés pour la dynamique moléculaire, autorisant ainsi une description très poussée du bain fondu.

Bibliographie

- [137] R. E. Moore, F. F. Blankenship, W. R. Grimes, H. A. Friedman, C. J. Barton, R. E. Thoma, H. Insley, "Phase Diagrams of Nuclear Reactor Materials", U.S.A.E.C., ONRL-2548, W-7405. Edited by R. E. Thoma, Oak Ridge National Laboratory; Oak Ridge, Tennessee; pp. 1-205 **(1959)**.
- [138] Yu. M. Korenev, A. V. Novoselova, K. K. Glinskii, V. V. Shornikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **1**, [2], 201, **(1965)**.
- [139] R. E. Thoma, H. Insley, H. A. Friedman, G. M. Hebert, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **10**, [3], 219, **(1965)**.
- [140] P. Dugat, M. El-Ghozzi, J. Metin, D. Avignant, *Journal of Solid State Chemistry*, **120**, [1], 187, **(1995)**.
- [141] O. Benes, R. J. M. Konings, *Journal of Alloys and Compounds*, **452**, 110, **(2008)**.
- [142] C. J. Barton, W. R. Grimes, H. Insley, R. E. Moore, R. E. Thoma, *Journal of Physical Chemistry*, **62**, [6], 665, **(1958)**.
- [143] R. Winand, "Establishment of phase diagrams of the systems NaCl-ZrF₄ and NaF-ZrF₄ by thermal and X-ray analysis"; pp. 744-747 in *C. R. Congr. Int. Chim. Ind.*, 31st, Liege, Belgium, **(1958)**, **Vol. 1**.
- [144] A. V. Novoselova, Yu. M. Korenev, Yu. P. Simanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **139**, [4], 892, **(1961)**.
- [145] P. Florian, N. Sadiki, D. Massiot, J. P. Coutures, *Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 9747, **(2007)**.
- [146] O. Pauvert, F. Fayon, R. Rakhmatullin, S. Krämer, M. Horvatić, D. Avignant, C. Berthier, M. Deschamps, D. Massiot, C. Bessada, *Inorganic Chemistry*, **48**, 8709, **(2009)**.
- [147] A. Filiponi, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13**, R23, **(2001)**.
- [148] Y. Okamoto, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **526**, 572, **(2004)**.
- [149] S. Watanabe, H. Matsuura, H. Akatsuka, Y. Okamoto, P. A. Madden, *Journal of Nuclear Materials*, **344**, 104, **(2005)**.

- [150] K. Wilmshurst, Journal of Chemical Physics, **39**, 102545, **(1963)**.
- [151] I. Lin, A. Navrotsky, J. Ballato, R. E. Riman, Journal of Non-Crystalline Solids, **215**, 113, **(1997)**.
- [152] J. R. Torres-Lapasio, J. J. Baeza-Baeza, M. C. Garcia-Alvarez-Coque, Analytical Chemistry, **69**, 3822, **(1997)**.
- [153] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A. L. Rollet, D. Zanghi, Journal of Nuclear Materials, **360**, 43, **(2007)**.
- [154] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A. L. Rollet, D. Zanghi, Journal of Fluorine Chemistry, **130**, 45, **(2009)**.

Chapitre 5

Application à la dissolution d'oxyde dans LiF-ZrF_4
fondu

Notre approche structurale des fluorures fondus, combinant l'apport des deux spectroscopies RMN et EXAFS peut être utilisée pour caractériser les modifications structurales apparaissant dans le système lors de la présence d'oxyde. Dans les systèmes fluorés, la présence d'oxyde peut être soit provoquée pour procéder à des extractions par précipitation, dans le traitement de combustibles nucléaires, soit due à la présence d'impuretés présentes dans les bains suite à des dissolutions d'impuretés, ou d'éléments oxydés. Le ZrF_4 est connu pour être très sensible à l'oxygène, et est souvent ajouté comme « piège » à oxyde dans certains mélanges fluorés.

Nous avons cherché à caractériser expérimentalement l'évolution d'un mélange de fluorures de zirconium et de lithium, en fonction de différentes quantités d'oxydes ajoutées. L'oxyde choisi est l'oxyde de calcium car facilement dissous dans le bain. Nous avons appliqué la même démarche que précédemment en suivant l'évolution des déplacements chimiques du zirconium et du fluor en fonction de la quantité de CaO ajouté à la composition eutectique LiF-ZrF_4 , 21 mol%. L'idée étant de visualiser in situ la précipitation de l'oxyde en fonction de la composition.

V.1. RMN haute température

V.1.1. RMN du ^{91}Zr

Nous avons reporté sur la Figure 73a, l'évolution des spectres du ^{91}Zr mesurés dans l'eutectique LiF-ZrF_4 (79-21 % mol.) en fonction de la quantité de CaO ajouté. Dès l'ajout de CaO , en très faible quantité (2 % mol.) nous observons une modification du signal du ^{91}Zr . On observe un saut de déplacement chimique de 30 ppm et une nette diminution de l'intensité du signal. Lorsque la quantité en CaO augmente, le signal se déplace vers les plus faibles déplacements chimiques et deviennent de moins en moins bien résolus. Le signal est quasiment inobservable à 20 % mol. en CaO .

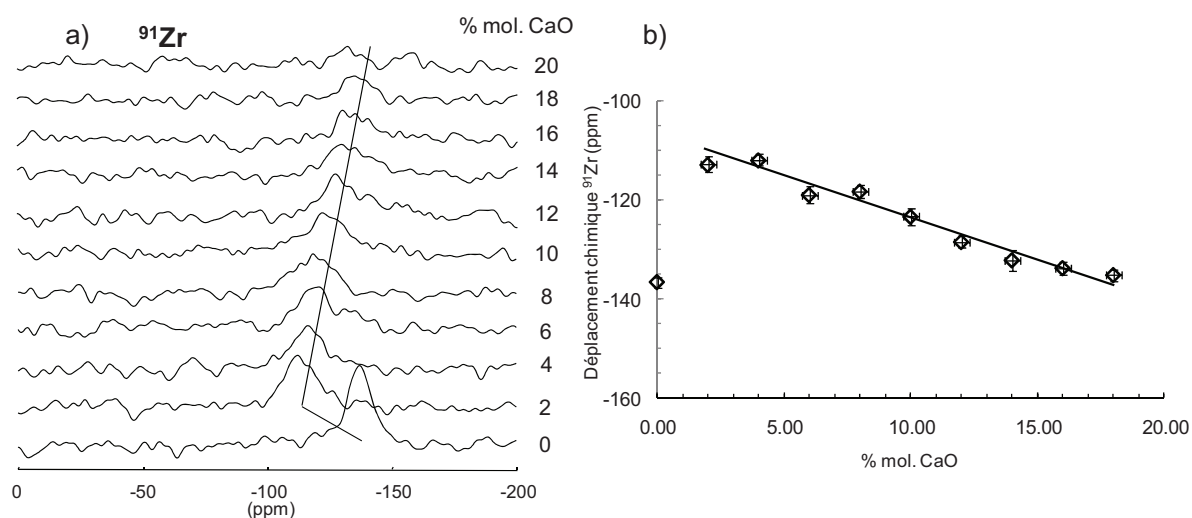


Figure 73 : a) Spectres RMN ^{91}Zr pour différentes teneurs en CaO, et b) évolution du δ du ^{91}Zr en fonction du % mol. de CaO ajouté dans l'eutectique fondu LiF-ZrF₄ contenant 21 % mol. en ZrF₄ (765 à 850°C).

Nous avons reporté sur la Figure 73b) l'évolution des valeurs de déplacements chimiques du zirconium en fonction de la quantité de CaO ajoutée. On note une évolution de -113 ppm à 2 % mol. en CaO, jusqu'à -134 ppm pour 18 % mol.

Le saut de déplacement chimique observé dès l'ajout de CaO, illustre un changement très fort de la structure locale du zirconium, qui pourrait correspondre à une diminution de la coordinence (selon les échelles de déplacements chimiques établies dans le chapitre 3) ou bien la substitution fluor/oxygène dans l'environnement du zirconium, et la formation d'oxyfluorures dans le milieu fondu. Très rapidement cependant, la perte d'intensité du signal montre que le nombre de zirconium dans le liquide diminue. Le déplacement chimique évolue à nouveau vers sa position initiale, correspondant au signal mesuré dans l'eutectique sans oxyde.

Les différents échantillons solidifiés après refroidissement ont été caractérisés par Diffraction des Rayons X. L'indexation des différents diffractogrammes fait apparaître du ZrO₂, du LiF, du CaF₂, Li₄ZrF₈, et Li₂CaZrF₈. Cette observation confirme la précipitation progressive du zirconium sous sa forme oxydée.

La disparition totale du signal pourrait signifier que tout le zirconium présent dans le système a précipité. Cette explication n'est pas en accord avec le bilan molaire simplifié de la

réaction totale modèle entre les espèces $[\text{ZrF}_x]^{4-x}$ et l'oxyde de calcium CaO ajouté dans le milieu fondu, si l'on considère que le ZrO_2 se forme dans le bain :



Le bilan molaire montre que pour 20 % mol. de CaO ajouté dans le système, 10 % mol. de ZrO_2 précipite (Figure 75). La perte du signal ne peut donc pas être corrélée à la consommation totale du zirconium dans les phénomènes de précipitation,

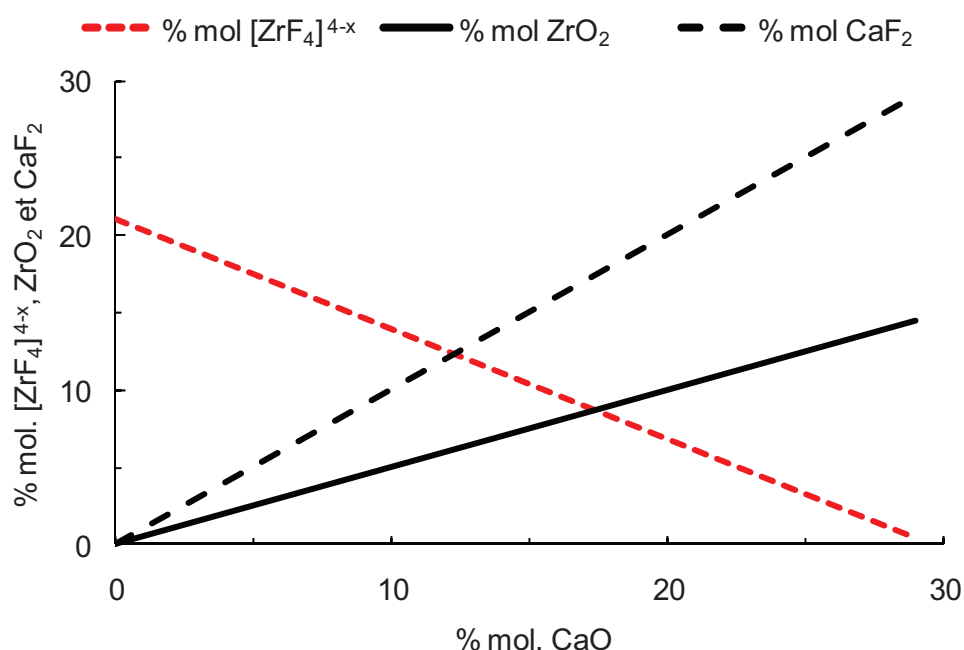


Figure 75 : Evolution des % molaires de $[\text{ZrF}_x]^{4-x}$ (pointillés rouges), ZrO_2 (trait noir), et CaF_2 (pointillés noirs) dans le cas d'une réaction totale entre les espèces du zirconium et le CaO.

Le système étant très instable à haute température, le ZrO_2 ne se dépose pas directement au fond du creuset lorsqu'il précipite, mais se trouve en suspension dans le milieu fondu. Cela conduirait à rendre difficile l'acquisition du signal RMN, et conduirait même à le rendre inobservable à partir d'une certaine quantité de ZrO_2 formé.

V.1.2. RMN du ^{19}F

L'évolution du signal du ^{19}F (Figure 76a) confirme cette observation. Le signal ne s'élargit pas et conserve son intensité, mais se déplace linéairement de -57.1 ppm (eutectique pur) à -109.9 ppm (20 % mol. CaO) (Figure 76b).

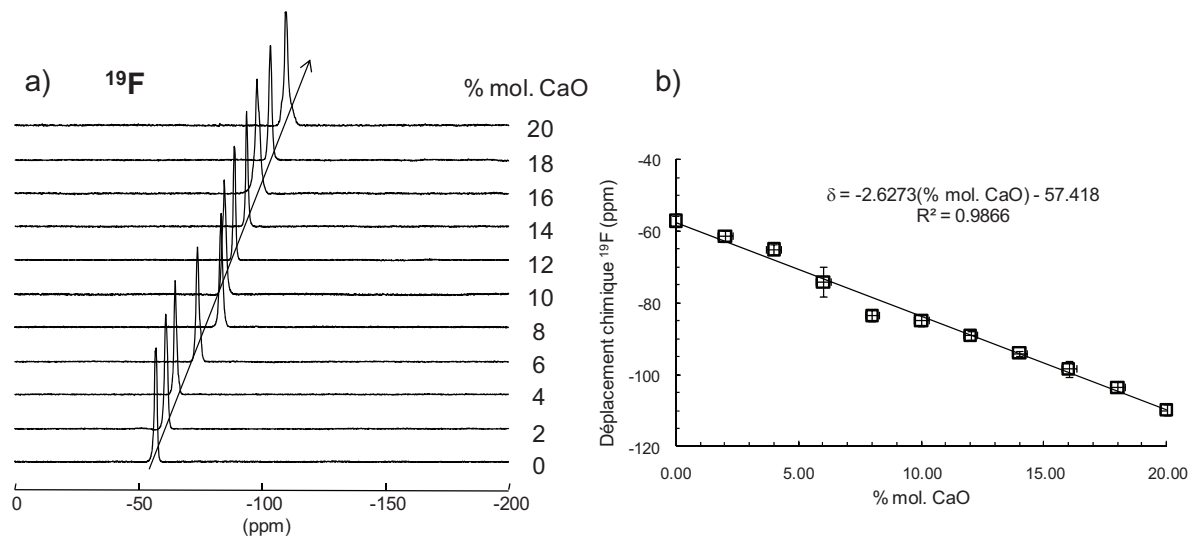


Figure 76 : a) Spectres RMN ^{19}F pour différentes teneurs en CaO, et b) évolution du δ du ^{19}F en fonction du % mol. de CaO ajouté dans l'eutectique fondu LiF-ZrF₄ contenant 21 % mol. en ZrF₄ (765 à 800°C).

Il semble donc que le fluor n'intervienne pas dans les phénomènes de précipitation mais reste dans le liquide. Le calcium « libéré » peut se recombinaison avec les fluors du milieu, le solvant change alors de composition et le système considéré est alors LiF-CaF₂-ZrF₄.

V.2. EXAFS haute température au seuil K du zirconium

V.2.1. Suivi des oscillations EXAFS sur la composition eutectique LiF-ZrF₄ (0.79 – 0.21) avec 15 % mol. de CaO

Nous avons procédé à l'étude des mêmes mélanges par l'EXAFS haute température, en chauffant de 750 à 850°C. La Figure 77 nous présente l'évolution des oscillations EXAFS et de leurs transformées de Fourier respectives pour la composition eutectique contenant 15 % mol. en CaO.

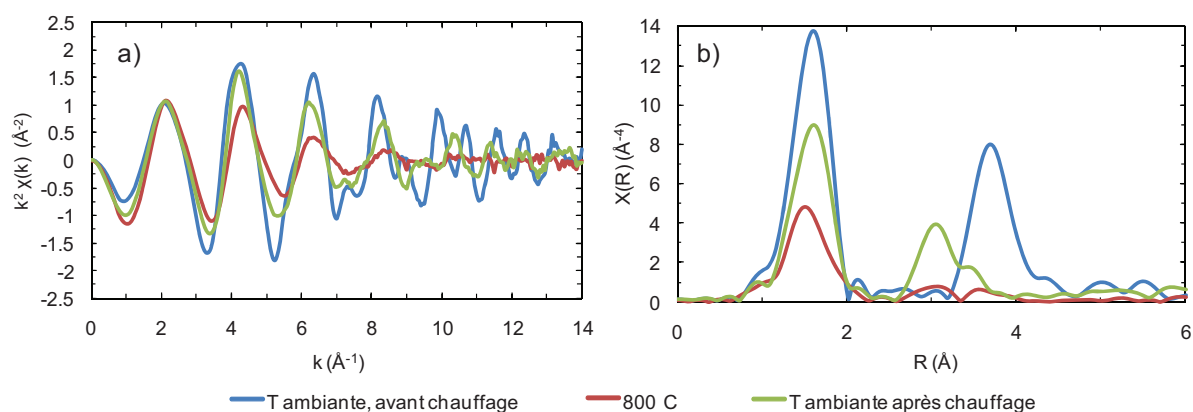


Figure 77 : a) Oscillations EXAFS obtenues à température ambiante, avant et après chauffage, et à 800°C, et b) leurs transformées de Fourier respectives, pour la composition eutectique LiF-ZrF₄ (0.79 – 0.21), contenant 15 % mol. de CaO.

Le chauffage à 800°C du mélange provoque un amortissement des oscillations EXAFS, mais pas de déphasage (Figure 77a). L'amortissement des oscillations EXAFS montre que le système se désorganise, et que l'ordre à longue distance est perdu, confirmant que le système est fondu. Le retour à température ambiante montre que l'intensité des oscillations augmente, sans revenir à son intensité d'origine, et qu'un faible déphasage apparaît, illustrant ainsi que le résidu est différent du mélange initial.

Les transformées de Fourier de ces oscillations (Figure 77b) confirment ces premières observations. Avant chauffage, la transformée de Fourier présente deux pics, le premier à 1.6

Å, le second à 3.7 Å. Comparativement aux transformées de Fourier des oscillations calculées par FEFF, la phase observée à température ambiante avant chauffage est bien du β -ZrF₄. Le chauffage à 800°C provoque la disparition du pic à 3.7 Å, une perte d'intensité du premier pic, et un léger déplacement de celui-ci de 1.6 Å à 1.4 Å. La disparition du second pic montre que le système est désordonné, confirmant les déductions faites sur les oscillations. La perte d'intensité du premier pic est due aux effets thermiques et/ou à un changement de coordinence du zirconium par rapport au solide, et le léger déplacement vers une valeur plus petite de R illustre la contraction des distances Zr-F, comme montré dans le chapitre 4. Le retour à température ambiante voit l'apparition d'un pic à 3.1 Å.

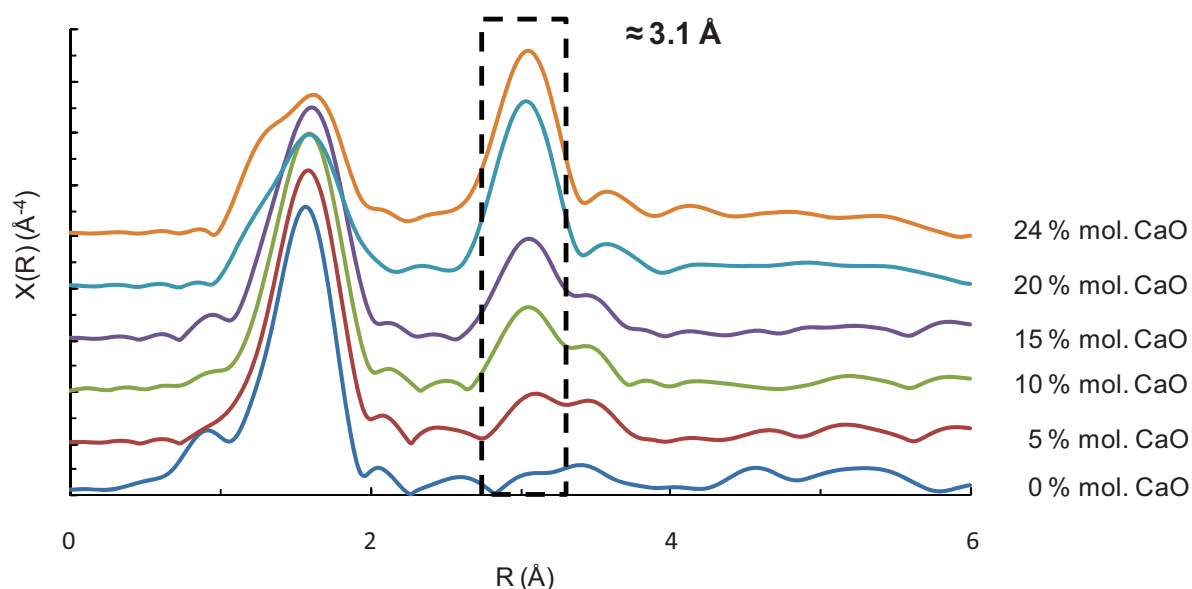


Figure 78 : transformées de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour des mélanges LiF-ZrF₄ (0.79 – 0.21) dans lesquels on ajoute du CaO à raison de 0 % mol. à 24 % mol., après refroidissement des échantillons.

Ces observations peuvent être généralisées à toutes les compositions. L'apparition d'un pic à 3.1 Å au retour à température ambiante est confirmée pour tous les mélanges, et l'on peut voir sur la Figure 78 qu'il augmente en intensité avec la quantité de CaO ajouté. L'apparition et l'augmentation en intensité de ce pic absent avant chauffage indique que le zirconium a considérablement changé d'environnement.

V.2.2. Identification des phases formées

Les oscillations théoriques caractéristiques de β -ZrF₄, de l'oxyfluorure Zr₇O_{8.8}F_{9.7}, et de ZrO₂ ont été calculées avec FEFF8 au seuil K du zirconium afin de les différencier, et de les comparer aux résultats expérimentaux afin d'identifier quels composés se sont formés. Les structures cristallographiques de ces trois composés, ainsi que les paramètres de calculs utilisés par FEFF, sont rapportées dans le Tableau 22 [155, 156]. Notons que les calculs ont été faits pour des échantillons massifs, à une température de 0 K.

Composés	Paramètres de mailles (Å)	Groupe d'espace	Coordinnence du Zr	S ₀	R _{path} (Å)
β -ZrF ₄	$a = 9.57, b = 9.93,$ $c = 7.73, \beta = 94.28^\circ$	<i>I</i> 2/c	8 (Zr1) 8 (Zr2)	1.0 1.0	9.01 8.94
Zr ₇ O _{8.8} F _{9.7}	$a = 6.443, b =$ $26.851, c = 4.071$	<i>P</i> bam	6 (Zr1) 8 (Zr2) 6 (Zr3) 6 (Zr4)	1.0 1.0 1.0 1.0	8.92 8.73 8.96 8.73
ZrO ₂	$a = 5.146, b =$ $5.208,$ $c = 5.316, \beta =$ 99.25°	<i>P</i> 2 ₁ /c	7	0.0	9.03

Tableau 22 : Données cristallographiques et paramètres utilisés par FEFF pour les calculs des oscillations EXAFS de β -ZrF₄, Zr₇O_{8.8}F_{9.7}.

Sur la Figure 79 sont reportées les oscillations EXAFS ainsi que leurs transformées de Fourier respectives calculées pour ces trois phases solides. S'il est difficile de différencier les

premiers pics, hormis par leurs différences intensités, les deuxièmes pics de ces trois composés sont à des positions bien déterminées. Le β -ZrF₄ présente un second pic à 3.8 Å, tandis que celui de l'oxyfluorure se situe à 3.5 Å, et le ZrO₂ à 3.1 Å. Les valeurs des maximums des premiers et deuxièmes pics de ces trois composés sont référencées dans le Tableau 23.

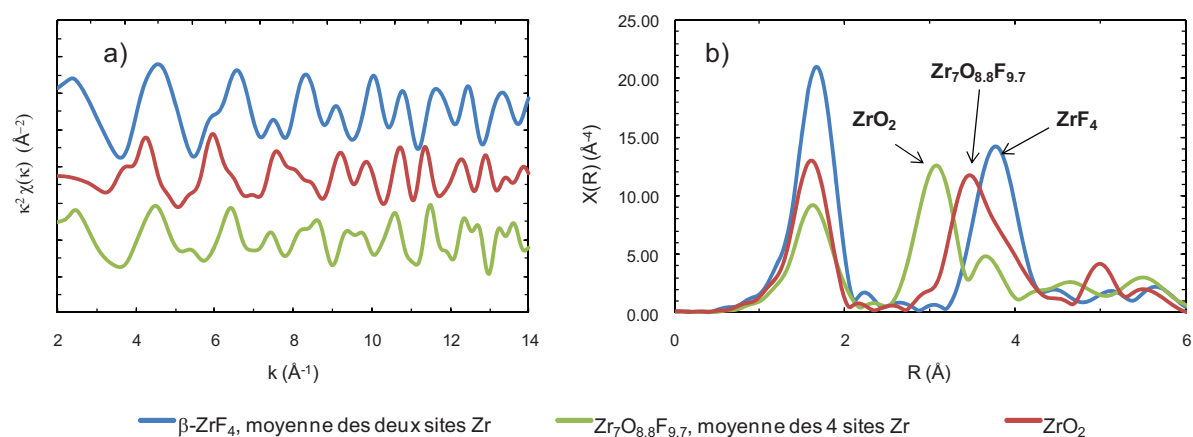


Figure 79 : a) Oscillations EXAFS théoriques de β -ZrF₄, Zr₇O_{8.8}F_{9.7}, et ZrO₂, calculées par Feff8, avec b) leurs transformées de Fourier respectives.

Composés	1 ^{er} pic de la TF (Å)	2 ^{ème} pic de la TF (Å)
β -ZrF ₄	1.7	3.8
ZrO ₂	1.6	3.1
Oxyfluorure de zirconium		
Zr ₇ O _{8.8} F _{9.7}	1.6	3.5

Tableau 23 : Positions des maximums d'intensités des premiers et deuxièmes pics des transformées de Fourier des oscillations EXAFS calculées par Feff de β -ZrF₄, ZrO₂ et Zr₇O_{8.8}F_{9.7}.

La présence du pic à 3.1 Å au retour à température ambiante montre la formation de ZrO_2 , et l'absence de pic à 3.5 Å l'absence d'oxyfluorure de zirconium, confirmant les analyses DRX.

Dans l'optique de caractériser quelles phases de ZrO_2 s'est formée, les oscillations EXAFS des différentes formes de ZrO_2 (monoclinique, cubique et quadratique) ont été calculées par FEFF. Leurs transformées de Fourier respectives permettent d'identifier clairement la phase formée, qui correspond à la structure monoclinique du ZrO_2 . Ce résultat est confirmé par la diffraction des rayons X sur les résidus obtenus, dont l'indexation des diffractogrammes caractérise seulement cette phase monoclinique.

V.2.3. Suivi de l'ajout d'oxyde dans l'eutectique fondu LiF-ZrF_4 (79-21 % mol.)

L'oxyde de zirconium ZrO_2 est formé par réaction avec le CaO ajouté. Il reste à préciser si cette réaction se produit lors du refroidissement, ou dans le milieu fondu. Dans ce dernier cas, il convient de vérifier notre hypothèse que seul du ZrO_2 est formé, sans oxyfluorure.

La RMN nous indique que les précipitations d'oxyde de zirconium semblaient avoir lieu dans le milieu fondu. La Figure 80 présente les transformées de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour des mélanges LiF-ZrF_4 (21% mol. ZrF_4) fondus à des températures comprises entre 750 et 850°C, dans lesquelles du CaO est ajouté à raison de 0 % mol. à 24 % mol.

Nous voyons sur cette figure que le pic caractéristique du ZrO_2 apparaît à partir de 5 % mol. en CaO , puis augmente en intensité jusqu'à 20 % mol. en CaO , puis le pic stagne en intensité entre 20 % et 24 % mol. en CaO . L'ambiguïté soulevée sur la formation soit uniquement du ZrO_2 , soit de ZrO_2 et d'un oxyfluorure dans le milieu fondu, peut être levée par comparaison des transformées de Fourier expérimentales et calculées : aucune contribution n'apparaît à 3.5 Å, valeur caractéristique de l'oxyfluorure.

Il apparaît donc que, en accord avec les résultats RMN, la précipitation du zirconium survienne en milieu fondu, formant seulement du ZrO_2 .

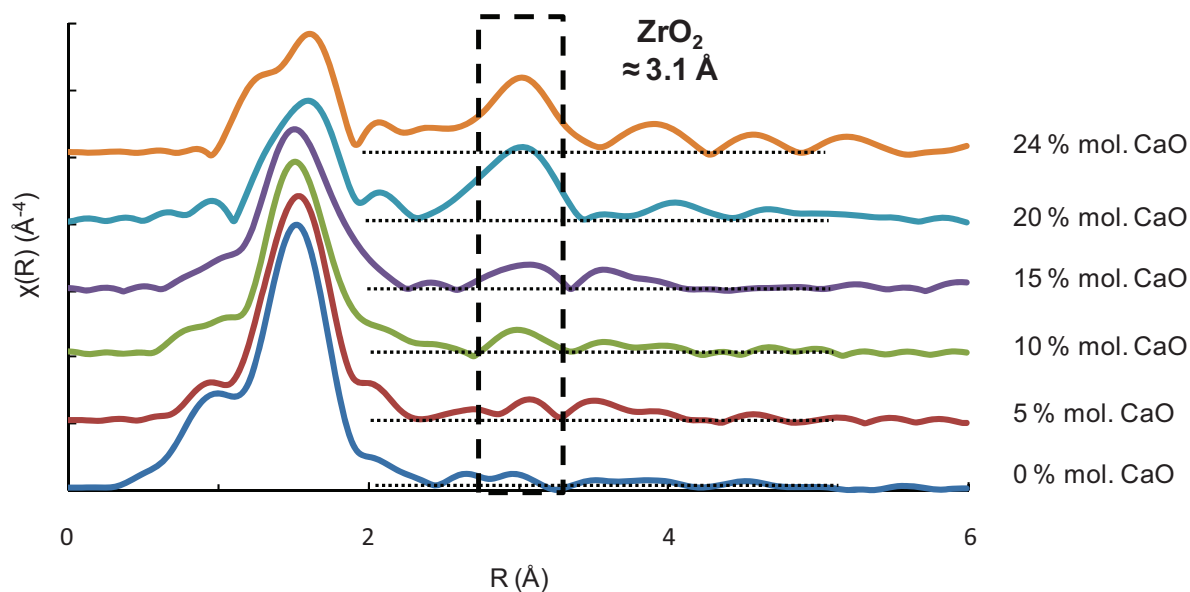


Figure 80 : Transformées de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour des mélanges LiF-ZrF_4 (0.79 – 0.21) fondus dans lesquels on ajoute du CaO à raison de 0 % mol. à 24 % mol.

V.3. Conclusion

Cette étude nous a permis d'observer la précipitation d'oxyde de zirconium lors d'ajout de CaO dans l'eutectique fondu LiF-ZrF_4 contenant 21 % mol. de ZrF_4 . La RMN du ^{91}Zr et l'EXAFS haute température au seuil K du zirconium indiquent que ce dernier précipite dans le fondu lors de l'ajout de CaO . La RMN haute température du fluor indique que cet élément ne précipite pas.

Par identification des pics des transformées de Fourier des oscillations EXAFS haute température du zirconium, il est montré que seul le ZrO_2 semble précipiter, aucune présence d'un oxyfluorure n'est détecté.

[155] B. Holmberg, Acta Crystallographica, **B26**, 830, (1970).

[156] K. R. Whittle, G. R. Lumpkin, S. E. Ashbrook, Journal of Solid State Chemistry, **179**, 512, (2006).

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit décrivent une approche originale et innovante pour décrire la structure de mélanges fluorés fondus à haute température. Cette approche a été focalisée sur des fluorures d'intérêt nucléaire, et plus particulièrement sur les systèmes MF-ZrF₄ (M = Li, Na, K). Dans le cadre du projet de Réacteur à Sels Fondus, où le combustible est un bain fluoré type LiF-ThF₄/UF₄, ou encore dans le cadre du retraitement des déchets nucléaires par voie pyrochimique, la connaissance des propriétés physico-chimiques des systèmes fondus utilisés est cruciale et implique une meilleure connaissance de la spéciation de ces bains. Du fait de leur nature corrosive envers de nombreux matériaux, très peu d'études structurales ont été menées jusqu'ici dans les fluorures fondus, et peu d'informations sont disponibles sur la nature des ions présents dans le bain. La méthode proposée dans ce manuscrit s'appuie sur l'utilisation de deux techniques spectroscopiques : la Résonance Magnétique Nucléaire et l'Absorption des Rayons X, adaptées spécialement à l'étude des fluorures fondus à haute température. Les résultats expérimentaux obtenus in situ dans ces liquides sont ensuite exploités en faisant appel à la dynamique moléculaire. L'ensemble de la démarche nous a permis d'accéder ainsi à une description claire et quantitative de la spéciation dans les mélanges étudiés en termes de complexes anioniques.

L'avantage des deux techniques expérimentales utilisées, la RMN et l'EXAFS est leur sensibilité à l'environnement local autour d'un élément choisi. Pour la RMN, cet élément est spécifié par sa fréquence de résonance alors que pour l'EXAFS par son seuil d'absorption. Ainsi, on peut théoriquement reconstruire à partir des informations de coordinence, de distances et de quantification obtenues à partir de l'exploitation des spectres expérimentaux pour les différents éléments du système une description des espèces présentes dans ces liquides à haute température. Ces expériences ont cependant nécessité un important travail de développement du fait des hautes températures impliquées (1000°C), avec la conception ou l'adaptation de systèmes de chauffage compatibles avec l'environnement de la mesure : champ magnétique et bobine radiofréquence pour la RMN, transmission des rayons X pour l'EXAFS, et dans les deux cas des contraintes géométriques fortes. Le conditionnement de l'échantillon est aussi un paramètre clé de ces expériences, en effet il faut contrôler l'étanchéité de la cellule ou du creuset, choisir un matériau inerte aux fluorures fondus, résistant à la haute température et ne perturbant pas la mesure.

D'autre part il nous a fallu aussi développer une approche rigoureuse pour l'interprétation des spectres obtenus dans le liquide. Pour la RMN, on obtient un signal unique dont la position, le déplacement chimique, est la moyenne des différentes contributions moyennées par leur abondance. D'après la mesure du déplacement chimique, on devrait pouvoir définir la structure locale autour du noyau observé c'est-à-dire dans le cas des complexes du zirconium que nous cherchons à caractériser, le nombre de voisins fluors c'est-à-dire sa coordinence moyenne. Pour un noyau comme l'aluminium, on connaît aujourd'hui les gammes de déplacements chimiques correspondant aux différentes coordinences de ce noyau, que ce soit dans un environnement oxyde ou fluoré. Un nombre important d'études RMN de composés de structures connues, a permis de construire une échelle de déplacements chimiques reliant coordinences 4,5 et 6 et déplacements chimiques de l'aluminium 27.

Dans le cas du zirconium, du fait du peu de données disponibles, il nous a fallu d'abord développer une « base de données » reliant déplacements chimiques du ^{91}Zr , et coordinence du zirconium à partir de l'acquisition d'un grand nombre de spectres RMN ^{91}Zr de fluorozirconates solides de structure connue.

La RMN du Zirconium était en effet encore très peu développée en solide du fait des très forts couplages quadripolaires du ^{91}Zr , donnant lieu à des élargissements considérables et ne permettant l'observation des spectres qu'avec l'utilisation de très hauts champs magnétiques. Dans ce travail, nous avons pu bénéficier de l'accès à deux spectromètres à très hauts champs, 17.6T au CEMHTI et 30T au LCMI (Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses à Grenoble) et y implémenter des séquences adaptées à l'observation d'un tel noyau.

Nous avons mis en évidence une forte dépendance des paramètres RMN du ^{91}Zr , tels que le couplage quadripolaire ou l'anisotropie de déplacement chimique, aux déformations des polyèdres de coordination du zirconium. Cette extrême sensibilité du zirconium à son environnement nous a permis d'établir une première corrélation entre sa coordinence et les déplacements chimiques déterminés dans les différentes phases cristallines étudiées. Il est clair qu'il nous faudrait compléter cette corrélation et l'étendre à un plus grand nombre de phases cristallisées. Le nombre de composés définis est cependant limité, leur synthèse est très délicate et leur structure n'est pas systématiquement connue. Une autre démarche pourrait permettre de compléter ce travail en développant des calculs de déplacements chimiques [157-159], en utilisant des codes de calculs *ab-initio*, appliqués à des méthodes types GIPAW (Gauge-Including Projected Augmented-Wave) par exemple, pour calculer les paramètres RMN de différents noyaux, notamment pour les noyaux quadripolaires. Ces méthodes de calculs présentent l'avantage de lever les difficultés d'interprétation des spectres,

comme l'attribution des raies de résonances aux différents sites de l'élément observé, et d'obtenir ainsi des déplacements chimiques d'une grande précision.

Cette première corrélation nous a permis néanmoins de déterminer la coordinence moyenne dans des mélanges de fluorures de zirconium et d'alcalins fondus en fonction de la composition, et de la nature de l'alcalin. Nous avons en effet enregistré le signal du zirconium in situ dans le liquide à haute température dans différents mélanges. L'évolution des déplacements chimiques mesurés s'explique par une coordinence moyenne variant entre 6 et 7 selon la nature de l'alcalin.

La RMN du fluor ^{19}F permet de compléter cette description et suivre in situ le rôle des fluors dans le liquide en fonction de la teneur en ZrF_4 . L'évolution de déplacements chimiques caractérisée pour les différents systèmes en fonction de la composition est expliquée par au moins trois types de fluors dans le liquide : fluors « libres », fluors impliqués dans les complexes $[\text{ZrF}_x]^{4-x}$ et fluors pontants ces complexes à plus fortes concentrations en ZrF_4 .

Les oscillations EXAFS obtenues au seuil K du zirconium dans les mêmes mélanges fondus relevaient aussi d'un déficit expérimental : obtenir un signal de bonne qualité, dans le liquide à haute température, stable sur une période de chauffage suffisante pour obtenir un bon rapport signal sur bruit, et sans évolution de composition. Les cellules développées nous permettent en effet des durées de chauffage et de mesure de plusieurs heures, sans craintes de fuites de liquides ou de vapeurs fluorés. Un autre challenge à relever était de pouvoir extraire de façon fiable les informations structurales à partir des oscillations EXAFS. Dans les systèmes désordonnés (amorphes ou fondus) du fait de l'amortissement des oscillations, le traitement des données est souvent source de problèmes et d'erreurs, car les modèles établis, dédiés aux systèmes cristallins, ne permettent pas une interprétation rigoureuse des résultats. Plutôt qu'un simple fit des oscillations, notre démarche a été basée sur le calcul des oscillations à partir d'une approche par Dynamique Moléculaire. Nous avons ainsi calculé les positions atomiques du zirconium, du fluor et de l'alcalin pour toutes les compositions étudiées, aux températures des expériences EXAFS réalisées. Ces positions ont été injectées dans un code de calcul (FEFF8) et obtenir les oscillations EXAFS théoriques. La comparaison des oscillations expérimentales et des oscillations calculées montrent un très bon accord, et valide ainsi les potentiels de dynamique moléculaire utilisés.

L'ensemble de ces techniques, nous a permis alors de décrire la coexistence de trois complexes du zirconium dans les systèmes MF- ZrF_4 fondus étudiés : $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, et $[\text{ZrF}_8]^{4-}$. Au-delà de la mise en évidence de ces trois espèces, nous avons pu déterminer leurs

proportions et leurs évolutions en fonction de la teneur en ZrF_4 . La dynamique moléculaire, en parfait accord avec les expériences RMN, nous a permis de quantifier le nombre de fluors pontants par complexes à base de zirconium. De la même façon nous pouvons aussi décrire les teneurs en fluors libres et proposer ainsi une information de première importance notamment en termes de fluoro-acidité de ces mélanges.

Cette démarche peut être étendue à d'autres compositions, impliquant notamment l'ajout d'oxyde et en suivant l'évolution des espèces en présence lors de sa dissolution. C'est ce que nous avons présenté dans le dernier chapitre. Nous avons pu caractériser expérimentalement la précipitation de ZrO_2 au cours de la dissolution de CaO dans le mélange LiF-ZrF_4 , il reste certaines interrogations, notamment concernant l'existence d'oxyfluorures de zirconium dans le système fondu. Lorsque nous ajoutons du CaO , le calcium se retrouve libéré dans le bain et se recombine avec le fluor. Le bain à considérer est plutôt un bain du type $\text{LiF-CaF}_2\text{-ZrF}_4$. D'après les évolutions des signaux RMN du ^{91}Zr , et du ^{19}F ainsi que celles des spectres EXAFS, on note que le liquide s'appauvrit en Zirconium au fur et à mesure de l'ajout de CaO , du fait de sa précipitation sous forme oxyde. Une tentative d'interprétation des oscillations EXAFS au seuil K du zirconium, en prenant en compte les oscillations mesurées dans le ternaire $\text{LiF-CaF}_2\text{-ZrF}_4$ (non présentées dans ce manuscrit) et du ZrO_2 , montre qu'il existe une ou des espèces supplémentaires dont nous ne rendons pour l'instant pas compte dans nos simulations. La démarche serait d'introduire dans la convolution la contribution d'un oxyfluorure de zirconium. D'après la littérature, il existerait 6 oxyfluorures de zirconium [160, 161], mais un seul a une structure connue. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que les contributions des Fluors et des oxygènes sont difficilement différenciables par EXAFS. Nous aurions plus de chance de détecter la présence d'oxyfluorures par l'observation de la dissolution d'un oxyde de calcium enrichi en oxygène 17. En effet lors de la dissolution, le suivi du signal de ^{17}O dans le liquide complété par les informations de déplacements chimiques et d'intensité du signal pour les autres noyaux nous permettraient de remonter à la nature des espèces « oxygénées » dans le mélange fondu. C'est une des perspectives de ce travail.

Cette étude nous a permis de remonter à des données fondamentales pour les thermodynamiciens et électrochimistes, pour une meilleure compréhension des propriétés physicochimiques du bain. La connaissance des espèces permet de remonter à des informations telles que les constantes d'équilibre ou encore les coefficients d'activité dans les milieux fondus, ou directement à la fluoro-acidité de ces mélanges, qui influe fortement sur

les procédés d'extraction des lanthanides et actinides, et est donc une des caractéristiques fondamentales du bain.

Le but de cette étude était de proposer une démarche expérimentale in situ permettant d'accéder à la spéciation des mélanges de fluorures d'intérêt nucléaire. Dans le cas des fluorures d'actinides, nous devons en plus prendre en compte le facteur « radioactivité » et adapter nos systèmes aux consignes de sécurité spécifiques. Il nous faut développer un système de confinements multiples adapté à la mesure, et en conservant une qualité de signal exploitable. C'est la démarche que nous avons initiée en parallèle à ce travail avec le développement de cellules triple confinement pour les expériences EXAFS, dédiées à l'étude de fluorures d'actinides. Partant du montage existant et décrit dans ce manuscrit pour les études de sels fluorés fondus, et afin de réduire au maximum les risques de contamination lors des expériences à haute température, nous avons intégré une barrière supplémentaire étanche permettant de palier toute éventuelle fuite de la cellule et ayant aussi très peu d'influence sur la qualité des mesures. Des premiers tests effectués récemment sur les lignes « chaudes » des synchrotrons SOLEIL (ligne MARS) et PF, Tsukuba (BL27B) ont validé ces cellules et des expériences sont prévues pour les mois à venir notamment au seuil du Thorium dans des mélanges de fluorures de thorium et d'alcalins. Dans le cas des expériences de RMN à haute température, le creuset en nitrure de bore est une première barrière efficace dans le cas des « simples » fluorures mais qui devra être doublée par un deuxième creuset, en nitrure de bore à nouveau, choisis pour ses bonnes propriétés de conduction thermique et sa facilité d'usinage qui nous permet de prévoir des systèmes de fermeture adaptés. Des premières mesures par RMN du ^{19}F , ont déjà montré une évolution identique à celles obtenues dans le système au zirconium, pour le fluor en fonction de la teneur en ThF_4 dans le mélange.

Bibliographie

- [157] C. J. Pickard, F. Mauri, *Physical Review B*, **63**, 245101, (2001).
- [158] G. Silly, M. Body, J.-Y. Buzaré, C. Legein, B. Bureau, *C. R. Chimie*, **7**, 403, (2004).
- [159] L. Truflandier, M. Paris, C. Payen, F. Boucher, *Physical Chemistry B*, **110**, 21403, (2006).
- [160] R. Papiernik, B. Frit, B. Gaudureau, *Revue de Chimie Minérale*, **23**, 400, (1986).
- [161] P. Joubert, B. Gaudureau, *Revue de Chimie Minérale*, **12**, 289, (1975).

Olivier PAUVERT

Etude structurale de sels fondus d'intérêts nucléaires par RMN et EXAFS haute température

Résumé : Dans le cadre du renouvellement du parc nucléaire, six modèles de réacteurs de 4^{ème} génération ont été proposés, dont le Réacteur à Sels Fondus. Ce réacteur a la particularité d'utiliser un combustible à base de fluorures fondus, type LiF-ThF₄. Pour développer ce concept, il est important de caractériser d'un point de vue structural ces mélanges de fluorures fondus, pour remonter aux propriétés physico-chimiques du combustible et optimiser ce procédé. Les systèmes fondus MF-ZrF₄ (M = Li, Na, K), choisis comme modèle des systèmes au thorium, ont été étudiés expérimentalement par Résonance Magnétique Nucléaire et Absorption des Rayons X à hautes températures, ainsi que par calcul de dynamique moléculaire, en s'intéressant plus particulièrement aux environnements locaux du fluor et du zirconium.

Afin d'interpréter les données RMN recueillies dans les milieux fondus, une étude préliminaire sur des halogénures de zirconium et des fluorozirconates de terres rares et d'alcalins solides a été menée par RMN du zirconium ⁹¹Zr et des corrélations structures/ paramètres RMN ont été établies. A haute température, dans les systèmes MF-ZrF₄ on montre la coexistence de différents complexes du zirconium, avec des coordinences comprises entre 6 et 8, leurs proportions évoluant en fonction de la teneur en ZrF₄ du mélange, et du type de l'alcalin. En fonction de la teneur en fluorure de zirconium, nous avons mis en évidence le rôle du fluor dans le bain fondu : fluor libre à faible teneur, il intervient progressivement dans la formation des complexes pour devenir pontant à plus haute teneur.

Cette approche originale et innovante des systèmes fluorés fondus, combinant RMN et EXAFS à haute température, avec les calculs de dynamique moléculaire, s'avère particulièrement efficace pour leur description structurale, permettant ainsi de remonter à des données fondamentales, telles que leur spéciation ou leur fluoroacidité.

Mots clés : sels fondus fluorés, RMN, EXAFS, dynamique moléculaire, fluor, zirconium

Structural investigation of molten fluorides of nuclear interest by NMR and XAFS spectroscopies

Abstract: In the frame of the renewal of the different nuclear plans, the molten salt reactor is one of the six concepts of reactors of IVth generation. This reactor has the particularity to use a liquid fuel based on LiF-ThF₄ mixtures. In order to develop and to optimize this concept, it is important to characterize the structure of the melt and to describe its physical and chemical properties. Our work has been based on the study of the system MF-ZrF₄ (M = Li, Na, K) selected as a model of ThF₄ based systems. We have combined two spectroscopic techniques, the Nuclear Magnetic Resonance and the X-ray Absorption at high temperature, with molecular dynamics calculations. We particularly focused on the local environments of the fluorine and the zirconium.

In order to interpret the NMR data obtain in the molten state, we performed a preliminary study on zirconium halides and rare earth and alkali fluorozirconates using the ⁹¹Zr solid-state NMR at very high magnetic fields. New correlations between structural parameters and NMR data have been established. At high temperature, in MF-ZrF₄ melts we have shown the coexistence of three different kind of Zr-based complexes with different proportions depending on the amount of ZrF₄ and on the nature of the alkali. Depending on the ZrF₄ content, three kinds of fluorine have been characterized: form free fluorines at low amount of zirconium fluorides, fluorines involved in Zr-based complexes and bridging fluorines at higher ZrF₄ content.

This original and innovative approach of molten fluorides mixtures, combining NMR and EXAFS at high temperature with molecular dynamics calculations, is very efficient to describe their speciation and thus their fluoro-acidity.

Key words: molten salts, NMR, EXAFS, molecular dynamics, fluorine, zirconium



Conditions Extrêmes et Matériaux :
Haute Température et Irradiation
1D, avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans Cedex 02

