



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Laboratoire CEMHTI – CNRS UPR 3079

THÈSE présentée par :
Louis MAKSOUD

Soutenue le **14 octobre 2013**
pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**
Discipline/ Spécialité: CHIMIE PHYSIQUE

**Couplage RMN et rayonnement Synchrotron à
haute température pour l'étude de fluorures
fondus : application aux fluorures de zirconium**

THÈSE dirigée par :

Catherine BESSADA
Didier ZANGHI

Directrice de Recherche, CEMHTI Orléans
Ingénieur de recherche, CEMHTI Orléans

RAPPORTEURS :

Francis ABRAHAM
Sylvie DELPECH

Professeur de l'Université, ENSCL - Lille
Directrice de Recherche, IPN Orsay

JURY :

Catherine BESSADA
Francis ABRAHAM
Pierre CHAMELOT
Sylvie DELPECH
Simona ISPAS
Didier ZANGHI

Directrice de recherche, CEMHTI Orléans
Professeur, ENSC Lille
Professeur, LGC Toulouse
Chargée de recherche, IPN Orsay
Maître de conférences, LCC Montpellier
Ingénieur de recherche, CEMHTI Orléans

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 - LES FLUORURES FONDUS APPLIQUES AU NUCLEAIRE

I. Le nucléaire d'aujourd'hui	15
I.1. Vers une IV ^{ème} génération de réacteurs.....	15
I.2. La génération IV des réacteurs nucléaires	16
I.2.1. Forum international génération IV	16
I.2.2. Les six concepts de réacteurs nucléaires.....	16
I.3. Le Réacteur à Sels Fondus.....	17
I.3.1. Des premiers concepts jusqu'au MSFR.....	18
I.4. Le MSFR (Molten Salt Fast Reactor)	20
I.4.1. Le concept MSFR	20
I.4.2. Filière thorium et cycle du combustible (²³² Th- ²³³ U)	21
I.5. Produits de fission et effet sur le fonctionnement du RSF.....	22
I.5.1. Traitement des déchets nucléaires et extraction des PF.....	23
I.5.2. Solubilité des fluorures de terres rares dans les fluorures fondus	25
II. Le système LiF-ZrF₄-LaF₃	26
III. Étude du binaire LiF-ZrF₄.....	27
IV. Spéciation dans le binaire LiF-LaF₃	30
V. Compositions vitrifiables dans le système LiF-ZrF₄-LaF₃	32
VI. Conclusions	35
VII. Références bibliographiques	37

CHAPITRE 2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES A HAUTE TEMPERATURE ET MODELISATION ATOMIQUE PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE

I. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	45
I.1. Principe et formalisme	45
I.2. Principales interactions en RMN	46
I.2.1. Interaction de déplacement chimique	47
I.3. Expérience RMN	47
I.4. RMN haute température	49
I.4.1. Principe	49
I.4.2. Etude de la largeur des raies de résonance en RMN	50

I.4.3.	Montage expérimental	51
I.4.4.	Acquisition des spectres à haute température.....	54
I.5.	RMN à gradients de champs pulsés.....	54
II.	La spectroscopie d'absorption des rayons X.....	56
II.1.	EXAFS - principe et formalisme	57
II.2.	Code de calcul FEFF	61
II.3.	Expérience EXAFS	61
II.3.1.	Préparation des échantillons.....	61
II.3.2.	Système de chauffage	62
II.3.3.	Expérience sur synchrotron	63
III.	Dynamique Moléculaire.....	65
III.1.	Principe des calculs de dynamique moléculaire - code PIM	65
III.2.	Paramètres et protocole de simulation	67
IV.	Calorimétrie différentielle à balayage.....	69
V.	Conclusions	71
VI.	Références bibliographiques	72

CHAPITRE 3 - MESURES DSC ET EFFETS DE LA TEMPERATURE SUR LA STRUCTURE LOCALE DU LIQUIDE DANS LiF-ZrF₄-LaF₃

I.	Effet de la température sur la structure locale	79
I.1.	⁹¹ Zr	79
I.2.	¹³⁹ La	81
I.3.	¹⁹ F	81
II.	Effet de la composition sur la température de fusion.....	82
II.1.	Effet de ZrF ₄	82
II.2.	Effet de LaF ₃	84
III.	Conclusions	86
IV.	Références bibliographiques	87

CHAPITRE 4 - ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET DYNAMIQUES DANS LE SYSTEME LiF-ZrF₄-LaF₃

I.	Structure du bain fondu LiF-ZrF₄-LaF₃.....	92
I.1.	⁹¹ Zr : spéciation par RMN, EXAFS et DM	92
I.1.1.	RMN du ⁹¹ Zr	92

I.1.2.	EXAFS au seuil K du zirconium.....	93
I.1.3.	Dynamique Moléculaire	94
I.2.	^{139}La : spéciation par RMN et DM	99
I.2.1.	RMN du ^{139}La	99
I.2.2.	Dynamique Moléculaire	101
I.3.	Fluors : connectivités par RMN et DM	105
I.3.1.	RMN du ^{19}F	105
I.3.2.	Dynamique Moléculaire	106
II.	Dynamique du bain fondu $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$.....	114
II.1.	^{19}F : dynamique.....	114
II.1.1.	^{19}F : RMN à gradients de champs pulsés.....	114
II.1.2.	Dynamique des espèces par DM.....	117
II.2.	^{91}Zr et ^{139}La : largeur des raies RMN	120
III.	Conclusions	123
IV.	Références bibliographiques	125

CHAPITRE 5 - EFFET DE L'ADDITION DE LaF_3 A L'EUTECTIQUE LiF-ZrF_4 (21% molaire)

I.	Effet de l'ajout de LaF_3 sur la structure du liquide.....	131
I.1.	^{91}Zr en milieu fondu	131
I.1.1.	RMN du ^{91}Zr	131
I.1.2.	EXAFS au seuil K du Zr	132
I.1.3.	DM : calcul de coordinence	133
I.2.	^{139}La en milieu fondu	135
I.2.1.	RMN du ^{139}La	135
I.2.2.	DM : calcul de coordinence	137
I.3.	^{19}F en milieu fondu	139
I.3.1.	RMN du ^{19}F	139
I.3.2.	DM : interactions ioniques.....	140
I.3.3.	DM : fluors libres et pontants	143
II.	Effet de l'ajout de LaF_3 sur la dynamique des espèces	148
II.1.	Fluor : dynamique des espèces.....	148
II.1.1.	^{19}F et ^7Li : RMN à gradients de champs pulsés	148
II.1.2.	DM : échange de fluors	150
II.2.	Largeurs des spectres RMN	152

II.2.1.	^{91}Zr	152
II.2.2.	^{139}La	153
III.Conclusions		155
IV. Références bibliographiques		157
 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES		
Références bibliographiques		163

Remerciements

Mes premiers remerciements vont tout naturellement à Mme Catherine Bessada et M. Dominique Massiot, directeurs de recherche et directeurs du laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) CNRS UPR 3079, qui m'ont accueilli et permis d'effectuer mes travaux de recherche au sein de ce laboratoire. Je remercie également la région Centre d'avoir financé mes travaux de thèse au cours des trois années.

Merci encore à Mme Bessada pour avoir dirigé ma thèse, démontrant ainsi toute sa confiance. Merci pour ses encouragements et pour la chance que j'ai eue, grâce à elle, de collaborer avec des chercheurs français et étrangers, et d'effectuer des mesures et expériences dans des pays tels que l'Allemagne et le Japon. Merci également à M. Didier Zanghi, ingénieur de recherche et co-encadrant de cette thèse, de m'avoir aidé dans différents domaines et d'avoir été si souvent disponible.

Je tiens à remercier Mme Sylvie Delpech et M. Francis Abraham pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mes travaux de recherche, ainsi que pour leurs questions et suggestions. Merci également à Mme Simona Ispas et M. Pierre Chamelot d'avoir accepté de juger mon travail et de m'avoir transmis leurs conseils et propositions.

Cette thèse constitue pour moi une vraie richesse du point de vue scientifique puisqu'elle m'a permis de travailler avec des chercheurs de différents domaines, qui m'ont apporté un grand plus en termes de connaissances scientifiques fondamentales et techniques. Du synchrotron Soleil, merci à Mme Solenn Réguer et M. Dominique Thiaudière de la ligne DiffAbs et à M. Bruno Sitaud et Pier Lorenzo Solari de la ligne MARS, de leur disponibilité et leur aide au cours des longues journées et nuits d'expériences EXAFS à haute température sur synchrotron. Merci également à M. Haruaki Matsuura et M. Masahiko Numakura du Tokyo Institute of Technology de leur accueil si chaleureux lors de nos inoubliables visites au Japon, et de leur aide au cours des mesures sur le synchrotron KEK de Tsukuba. Pour son aide dans les calculs de dynamique moléculaire, je tiens à remercier M. Mathieu Salanne de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris.

Du CEMHTI, je n'oublie pas les personnes qui m'ont aidé au cours des expériences ou qui m'ont apporté des réponses, des conseils ou des suggestions. En RMN, merci à M. Mallory Gobet, mon collègue de bureau, de sa présence au cours des premières mesures RMN et de sa grande et appréciable disponibilité. Merci également à M. Vincent Sarou-Kanian, M. Aïdar Rakhmatullin et M. Franck Fayon de leur aide précieuse. Je voudrais souligner également le rôle de Mme Sandra

Ory et M. Emmanuel Véron dans les mesures DSC et DRX, et de M. Philippe Melin dans l'aspect ingénierie et la fabrication des pièces et des cellules.

Si ces trois années ont été réussies, c'est également grâce à la bonne ambiance qui règne au sein du CEMHTI, particulièrement grâce aux jeunes doctorants, stagiaires et post-docs français et étrangers qui apportent chacun ses connaissances, mais aussi son humour et sa culture. Je les remercie vivement et leur souhaite à tous une excellente continuation : Cédric D., Myriam E., Georges M., Ophélie V., Antonine P., Estelle G., Romain B., Romann S., Mounesh G., Julien L., Thomas P., Zalfa N., Khouloud A., Sébastien C., Rudy M., Judit K., Olga M., Mohamed N., Benjamin B., Pierre-Alexandre M., Romain E...

Un grand merci à mes proches, mes amis chanteurs du Chœur de l'Université d'Orléans et mes compatriotes, de leurs encouragements, leur patience et leur soutien permanent. Je remercie particulièrement : Joelle R., Nicolas P., Cécile A., Jean-Paul V., Zahi K., Céline M., Mira S., Sonia M., Maria S., Elena K., Hélène W., Charbel M., William S., Flaria E., Racha E., Habib A., Mira M., Sahar S...

Enfin, merci à mes parents et mon frère qui croient en moi, de leurs prières et leur soutien. Merci à Zahlé, ma ville natale et surtout merci à Orléans !

Introduction Générale

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit portent sur l'étude structurale et dynamique de systèmes ternaires $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$ à l'état fondu. Du fait de leurs propriétés physicochimiques, les fluorures fondus sont utilisés dans de nombreux procédés électrolytiques, pour la production de métaux ou le traitement de déchets, mais aussi dans le solaire et le stockage thermique. Ils sont aussi utilisés dans le concept du Réacteur à Sels Fondus, grâce à leur faible pression de vapeur, leur capacité calorifique importante et leur résistance aux irradiations, et ils jouent le rôle de combustible et de liquide caloporteur. Ce modèle de réacteurs permet la production d'énergie avec un coût relativement bas et une durabilité à long terme tout en préservant l'environnement et en limitant la prolifération.

Dans le cadre des concepts récents et innovants de réacteurs à sels fondus tels que celui du réacteur rapide non modéré MSFR (*Molten Salt Fast Reactor*), le sel concerné est de formule chimique LiF-ThF_4 de composition eutectique (22,5% mol. ThF_4). Il circule au sein du réacteur dans un cycle fermé. Au cours du fonctionnement du réacteur, les produits de fission formés peuvent en capturant certains neutrons, ralentir voir annihiler les réactions nucléaires au sein du combustible. Il est donc essentiel de les éliminer afin de maintenir le bon fonctionnement du réacteur. Le MSFR est conçu de manière à pouvoir extraire une bonne partie de ces produits de fission de façon continue, au cours du fonctionnement du réacteur. Pour cela, il est essentiel de connaître la spéciation du mélange, sa structure et la dynamique des espèces en fonction de la composition et de la température. Néanmoins, malgré les propriétés intéressantes des fluorures fondus, ceux-ci présentent des limitations quant à leur nature corrosive envers de nombreux types de matériaux oxydes, et leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène. Leur approche expérimentale est difficile et les études menées sur les fluorures fondus sont très peu nombreuses. Quelques études structurales ont été publiées dans les fluorures fondus notamment par spectroscopies Raman, EXAFS (*Extended X Ray Absorption Fine Structure*) et RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) principalement par le CEMHTI avec le développement d'un dispositif de chauffage et de creuset spécifiquement adaptés à l'étude des fluorures fondus à haute température.

En nous basant sur des travaux menés sur les binaires tels que LiF-ZrF_4 et LiF-LaF_3 , nous avons ajouté LaF_3 au binaire LiF-ZrF_4 . L'étude du système ternaire **$\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$** permet de modéliser l'effet des produits de fission (La, Zr) formés dans le bain fluoré au sein du réacteur à sels fondus. La connaissance des espèces ioniques formées dans le bain et leur évolution au sein du mélange fondu devrait aider à une meilleure compréhension et maîtrise de leur séparation du

combustible usé par les techniques de séparation envisageables telles que la voie électrochimique.

L'étude de ce système vise également à approfondir nos connaissances sur la structure du liquide dans ce système ternaire afin de mieux comprendre la formation de composés vitreux pour certains domaines de composition en ZrF_4 et LaF_3 . Ces verres fluorozirconates à base de lanthane très étudiés dans le passé, présentent en effet des propriétés optiques très intéressantes pour la réalisation de composants optiques tels que les fibres laser. Les propriétés du verre à l'état solide ne sont pas abordées dans ce manuscrit mais les quelques données structurales existantes dans la littérature nous ont aidés dans la description de la structure du système à l'état fondu.

A notre connaissance, le diagramme de phase du mélange ternaire n'existe pas, nous avons alors effectué une étude systématique par DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) et mesuré les températures de fusion et de transitions de phase pour différentes compositions. Notre approche a été basée sur l'utilisation de deux techniques spectroscopiques la RMN et l'EXAFS à haute température. Ces deux techniques permettent de sonder l'environnement local autour d'un élément donné et le signal mesuré permet d'accéder notamment à la coordinance moyenne autour du cation ou de l'anion observé. Ces mesures expérimentales ont été couplées à des simulations de Dynamique Moléculaire (DM) afin d'avoir une vision microscopique à l'échelle de la picoseconde du mélange fondu.

Nous avons reporté sur le diagramme du système ternaire **LiF-ZrF₄-LaF₃** (figure A), l'ensemble des compositions étudiées au cours de ce travail.

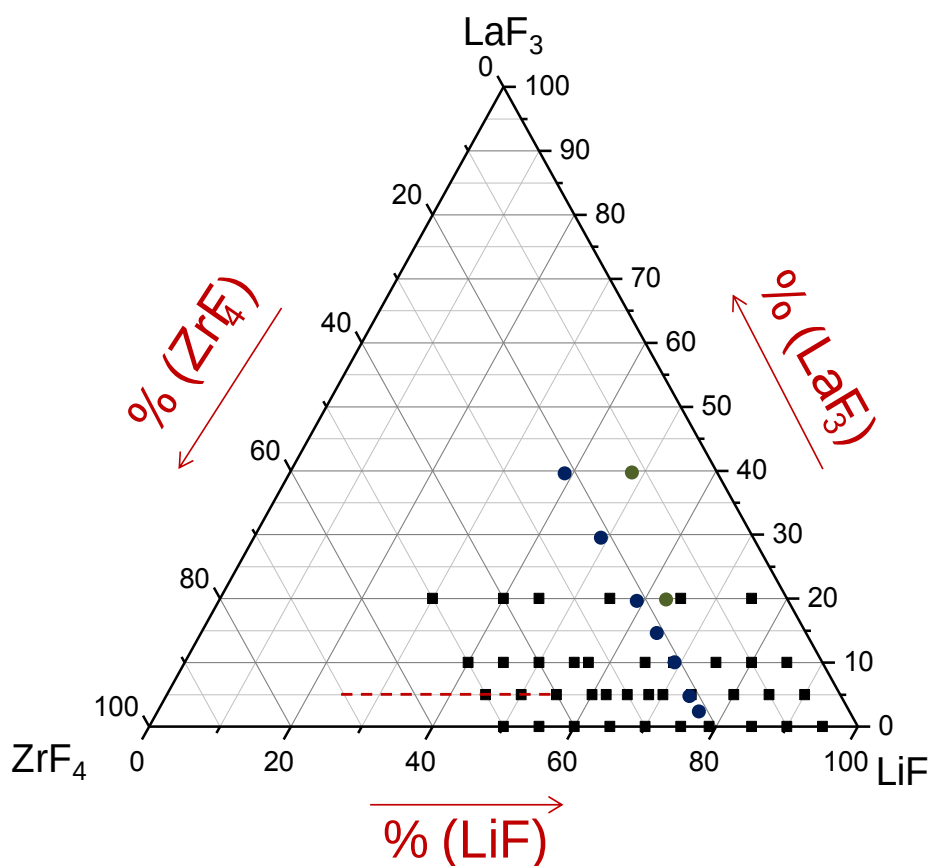


Figure A : Diagramme ternaire de $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$ avec les zones de compositions étudiées dans ce manuscrit : la ligne rouge pointillée correspond au domaine vitreux défini par Kawamoto et al. (1989), les carrés noirs correspondent aux mélanges étudiés dans le chapitre 4, les ronds bleus déterminent les compositions abordées dans le chapitre 5. Les ronds verts correspondent à des compositions supplémentaires étudiées par la RMN à gradients de champs pulsés

Ce manuscrit de thèse comporte quatre chapitres. Après avoir situé le cadre et défini les enjeux de notre étude notamment par rapport au concept de Réacteur à Sels Fondus (RSF), nous décrivons dans le premier chapitre, le bilan des études effectuées dans le domaine des sels fluorés fondus notamment sur les systèmes binaires LiF-ZrF_4 et LiF-LaF_3 ainsi que sur les verres fluorozirconates.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales et la méthode de simulation utilisées au cours de cette thèse, en détaillant pour chacune le principe, les conditions expérimentales et les paramètres utilisés.

Le troisième chapitre porte sur l'effet de la température sur la spéciation du système $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$ et le suivi de l'effet de l'ajout de LaF_3 sur la température de fusion du mélange par des mesures DSC.

Dans le quatrième chapitre, nous abordons l'étude des propriétés structurale et dynamique du système $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$ à 850 °C en faisant varier les teneurs en ZrF_4 et LaF_3 . En s'appuyant sur des mesures RMN, EXAFS au seuil K du Zr et des simulations de dynamique moléculaire, nous avons cherché à décrire l'effet de l'ajout de LaF_3 sur la «micro-structure» du liquide en déterminant notamment le type de complexes anioniques formés et leurs durée de vie, ainsi que la manière dont ils se connectaient entre eux.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons ciblé notre étude sur le système binaire (79% mol. LiF – 21% mol. ZrF_4) eutectique dans lequel nous avons rajouté des teneurs croissantes jusqu'à 40% mol. de LaF_3 afin de simuler l'effet de la formation des produits de fission sur la spéciation du mélange et sur la dynamique des espèces ioniques.

CHAPITRE 1

Les fluorures fondus appliqués au nucléaire

Sommaire

I. Le nucléaire d'aujourd'hui	15
I.1. Vers une IV ^{ème} génération de réacteurs	15
I.2. La génération IV des réacteurs nucléaires	16
I.2.1. Forum international génération IV	16
I.2.2. Les six concepts de réacteurs nucléaires.....	16
I.3. Le Réacteur à Sels Fondus	17
I.3.1. Des premiers concepts jusqu'au MSFR.....	18
I.4. Le MSFR (Molten Salt Fast Reactor).....	20
I.4.1. Le concept MSFR.....	20
I.4.2. Filière thorium et cycle du combustible (²³² Th- ²³³ U)	21
I.5. Produits de fission et effet sur le fonctionnement du RSF	22
I.5.1. Traitement des déchets nucléaires et extraction des PF.....	23
I.5.2. Solubilité des fluorures de terres rares dans les fluorures fondus.....	25
II. Le système LiF-ZrF₄-LaF₃	26
III. Étude du binaire LiF-ZrF₄	27
IV. Spéciation dans le binaire LiF-LaF₃	30
V. Compositions vitrifiables dans le système LiF-ZrF₄-LaF₃	32
VI. Conclusions	35
VII. Références bibliographiques	37

Les sels fondus sont des liquides ioniques dans lesquels existent des interactions électrostatiques fortes. Ces interactions induisent une cohésion particulière du liquide. Parmi ces sels, les fluorures fondus sont utilisés depuis des dizaines d'années dans différents domaines : ils sont utilisés pour la production des métaux par électrolyse, le recyclage de déchets, ils sont trempés pour préparer des verres fluorés pour des applications dans l'optique. Les fluorures fondus sont également impliqués dans le concept du réacteur à sels fondus RSF puisqu'ils résistent aux irradiations, ils possèdent des capacités calorifiques élevées. Selon leur composition, ils permettent également la rétention des espèces dissoutes et évitent leur évaporation. Dans ce premier chapitre nous présenterons le concept du réacteur à sels fondus et décrirons brièvement son évolution depuis les premiers concepts dans les années 1960. Nous introduirons les différents travaux effectués pour la caractérisation de la chimie des bains utilisés et l'approche de leur spéciation, et justifierons le choix du système étudié au cours de cette thèse.

I. Le nucléaire d'aujourd'hui

Depuis plusieurs années, du fait de l'augmentation du prix des hydrocarbures, des problèmes de changement climatique, enjeu environnemental majeur du XXI^{ème} siècle, mais aussi de l'augmentation rapide des besoins en énergie, on assiste à un important regain d'intérêt de la recherche pour la production d'énergie. La demande mondiale en énergie primaire devrait croître d'environ 40% jusqu'en 2030, soit un taux moyen annuel de 1,5% ^[1], notamment pour le transport, en lien avec l'augmentation de la population qui devrait atteindre 9,3 milliards en 2050 selon l'ONU ^[2]. Dans cette situation où le besoin en sources d'énergie durable devient nécessaire et imminent, le nucléaire possède des atouts certains puisqu'il ne produit pas de gaz à effet de serre et dispose d'un large potentiel de développement. Pour ces raisons, des études sont actuellement en pleine réflexion au sujet des futurs réacteurs. Pendant que la troisième génération de réacteurs est en cours d'industrialisation, la quatrième génération se prépare dans le cadre de coopérations internationales, notamment le forum international génération IV. Une grande partie des recherches est menée sur le cycle du combustible avec le traitement des déchets nucléaires et le recyclage du combustible usé, et sur le devenir des actinides mineurs.

I.1. Vers une IV^{ème} génération de réacteurs

Nombreux sont les critères et les conditions pour assurer une source d'énergie nucléaire sûre, durable et de faible coût. Les concepts de réacteurs nucléaires doivent répondre à des besoins spécifiques notamment au niveau des ressources en uranium et la gestion des déchets nucléaires.

Face à l'épuisement des ressources d'uranium exploitables, il est important de valoriser la matière fertile telle que l'²³⁸U et le ²³²Th disponibles en proportion plus importante et d'exploiter la propriété de régénération du combustible fissile par la conversion des noyaux fertiles. Le critère est de maintenir au sein du réacteur, une quantité résiduelle de matière fissile égale ou supérieure à la quantité initiale. Il s'agit de l'iso- ou la surgénération qui nécessitent l'utilisation des neutrons rapides. D'autre part, afin de limiter la quantité de déchets à traiter et

à stocker, un cycle fermé de déchets est nécessaire, de façon à assurer le traitement continu du combustible. Le recyclage des déchets permettrait également de récupérer les matières fissiles ou fertiles dont le potentiel énergétique est encore important. La partie non recyclable contenant les radionucléides serait confinée à long terme dans une matrice de verre.

Il faut noter aussi que cette énergie nucléaire de 4^{ème} génération est envisagée pour intervenir dans les systèmes d'électrolyses performantes ou les procédés thermochimiques à très haute température pour la production de chaleur industrielle et d'hydrogène. Ces derniers constituent les éléments-clés de la technologie de production d'énergie pour le transport. Leur exploitation dans le cadre d'une nouvelle alternative au pétrole devient un enjeu majeur face à l'épuisement des réserves d'hydrocarbures et le risque de changements climatiques.

I.2. La génération IV des réacteurs nucléaires

L'objectif principal de la génération IV est de mieux utiliser les ressources naturelles existantes, tout en minimisant les déchets et en résistant à la prolifération grâce au développement d'un cycle fermé du combustible nucléaire.

I.2.1. Forum international génération IV

En 2000, le forum international Génération IV (*GIF* ou Gen IV) a eu lieu suite à l'initiative du *Department of Energy* des Etats-Unis (DOE) afin de partager avec la communauté nucléaire internationale, les recherches et les avancées concernant le futur de l'énergie nucléaire. Le forum n'a pas tardé ensuite à mettre en place une forte coopération internationale pour assurer les travaux nécessaires à la conception de la génération IV de réacteurs nucléaires. Aujourd'hui, le forum comporte plus d'une dizaine de membres : Afrique du Sud, Argentine, Brésil, Canada, Chine, Etats-Unis, la communauté "Euratom", France, Japon, République de Corée du Sud, Royaume-Uni, Russie et Suisse [3].

Dans le cadre du forum international, et en vue d'assurer les critères du développement durable, l'économie des ressources, la minimisation des déchets, l'ouverture aux nouvelles applications et la résistance à la prolifération, le forum a sélectionné six concepts de réacteurs et a défini un plan de R&D visant les innovations qui permettraient le déploiement industriel de ces concepts à partir de 2030 [4].

I.2.2. Les six concepts de réacteurs nucléaires

Nous présentons dans la figure I.1 une description des six concepts de réacteurs retenus lors du Forum international de la Génération IV. Ces concepts seront modifiables au cours de leur développement et de leur mise en place. Ces six concepts de réacteurs ont principalement des applications dans la production de l'électricité. Les systèmes à hautes températures *VHTR* (*Very High Temperature Reactor*), *GFR* (*Gas Fast Reactor*), *LFR* (*Lead Fast Reactor*) et *MSR* (*Molten Salt Reactor*) (voir figure I.1) seraient aussi destinés à des applications dans la production d'hydrogène ou de la chaleur industrielle pour des installations de traitement chimique comme les raffineries de pétrole. En outre, les trois réacteurs à neutrons rapides, ainsi que le réacteur à

sels fondus *MSR*, sont capables de transmuter les actinides pour une gestion efficace des déchets.

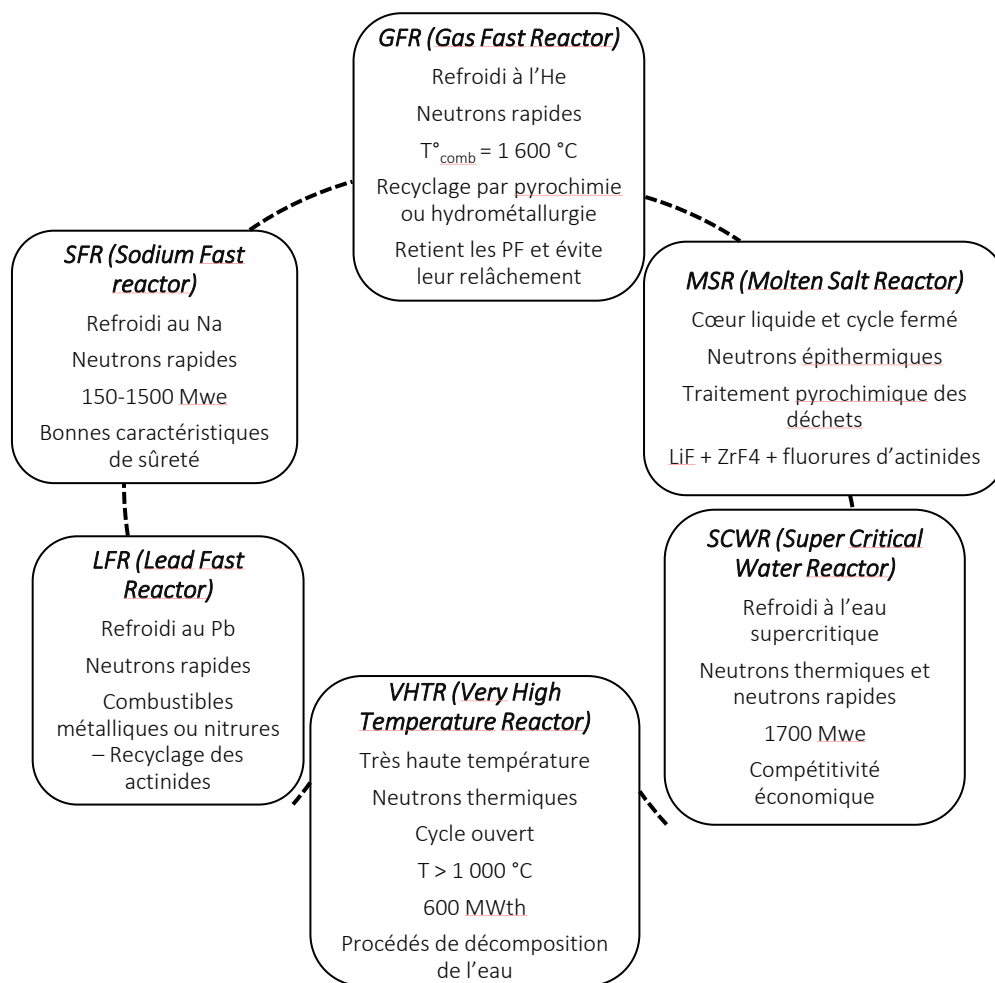


Figure I.1 : Diagramme rassemblant les six concepts de réacteurs nucléaires adoptés par le Forum international de la Génération IV en 2000 et leurs caractéristiques principales

I.3. Le Réacteur à Sels Fondus

Le MSR (*Molten Salt Reactor*, RSF en français) est un réacteur dont le combustible est un mélange de sels fondus. Il se caractérise par son cycle fermé et par le traitement continu du combustible par voie pyrochimique.

Le principe de base consiste à dissoudre le combustible constitué du matériau fissile (^{235}U , ^{238}U , ou ^{239}Pu) ou fertile (^{232}Th) dans un mélange de fluorures fondus, pompé à basse pression dans l'enceinte du réacteur par le circuit primaire. C'est un réacteur à neutrons épithermiques (d'énergie intermédiaire entre celle des neutrons thermiques (lents) et celle des neutrons rapides). Le mélange de sels fondus joue le rôle à la fois du combustible liquide et du caloporteur (liquide de refroidissement). La régénération de la matière fissile est possible avec un cycle uranium-thorium optionnel. Grâce au système de retraitement en ligne des déchets, le MSR propose de regrouper, sur le même site, le réacteur producteur d'électricité et son usine de retraitement. La puissance d'un MSR serait de 1 000 MWe supérieure à celle d'un réacteur

classique (environ 650 MWe). La modération du spectre neutronique est assurée dans le cœur du réacteur grâce à des blocs de graphite traversés par le sel combustible.

Le MSR est le concept auquel nous nous intéressons dans ce manuscrit. Nous décrirons dans la suite plus précisément ce concept de réacteur, ainsi que les optimisations qui sont proposées aujourd'hui, particulièrement au niveau de la modération et du retraitement des déchets nucléaires. Des modèles innovants semblent améliorer l'image et l'efficacité du modèle du réacteur à sels fondus par rapport aux autres modèles de réacteurs proposés [3].

I.3.1. Des premiers concepts jusqu'au MSFR

Les premiers modèles de MSR apparaissent en 1940 avec le concept du réacteur pour la propulsion d'avion [5] au laboratoire ORNL (*Oak Ridge National Laboratory*) aux Etats-Unis. Pendant la seconde moitié des années 1950, la technologie des sels fondus a été transférée au programme civil des Etats-Unis. Le MSRE (*Molten Salt Reactor Experiment*), réacteur modéré au graphite, de puissance thermique de 8 MWth (équivalent à environ 2,7 MWe), a fonctionné entre 1965 et 1969. Il fût le premier à utiliser l'uranium-233 comme matériau fissile dans l' $^{233}\text{UF}_4$ [6].

Au début des années 1970, un premier modèle de réacteur surgénérateur à sels fondus a été mis en place par l'ORNL et appelé le MSBR (*Molten Salt Breeder Reactor*). Le modèle du MSBR correspondait à un réacteur de puissance thermique produite égale à 2250 MWth [7], optimisé de manière à générer l' ^{233}U à partir du ^{232}Th selon : $^{232}\text{Th} + n \rightarrow ^{233}\text{Th} \rightarrow ^{233}\text{Pa} \rightarrow ^{233}\text{U}$. Une extraction directe des produits de fissions absorbeurs des neutrons avait été également planifiée. Cependant, l'expérience a mis en évidence un gonflement significatif du graphite dû à l'irradiation par les neutrons : un arrêt du réacteur était donc prévu tous les 4 ans afin de remplacer les modérateurs de graphite. Le programme a été arrêté en 1976 car, malgré l'aspect prometteur du concept du MSBR, il y avait des problèmes technologiques qui devaient être résolus.

Au cours des années 1990, l'intérêt porté à la technologie des sels fondus a été renouvelé grâce aux programmes de recherche sur la transmutation des actinides de longue durée de vie. Cependant, les modèles de MSR s'éloignent des modèles thermiques initiaux modérés au graphite, en faveur des modèles des réacteurs non modérés qui possèdent un spectre neutronique plus rapide : la section efficace de capture des neutrons des halogénures d'alcalin et des halogénures de terres rares est généralement plus faible dans le spectre de neutrons rapides que dans celui des neutrons thermiques et la transmutation est également plus efficace.

Actuellement, on se dirige plus particulièrement vers un modèle innovant appelé MSFR (*Molten Salt Fast Reactor*) qui est le résultat des travaux de R&D menés en France depuis 2005 par des équipes du CNRS [8-10]. Les travaux décrits dans cette thèse sont aussi reliés aux thématiques portées par le programme EVOL (*Evaluation and Viability of Liquid Fuel Fast Reactor Systems*) (FP7 Euratom n° 249696) porté par le CNRS (S. Delpech, IPNO) et dédié à l'étude du Réacteur à Sels Fondus.

I.4. Le MSFR (Molten Salt Fast Reactor)

I.4.1. Le concept MSFR

Le concept du MSFR combine les avantages des réacteurs à neutrons rapides tels que l'utilisation prolongée des ressources, la réduction des déchets, etc. avec les propriétés des sels fondus utilisés comme combustible et comme liquide de refroidissement. Ils présentent des propriétés thermo-hydrauliques favorables, un point d'ébullition élevé et une transparence vis à vis des neutrons. De plus, le MSFR fonctionne à des températures relativement basses (700-800 °C) et ses coefficients de réactivité sont négatifs [8-13]. Il a été reconnu comme une alternative à long-terme aux systèmes à neutrons rapides et au combustible solide, grâce à son potentiel unique : des coefficients thermiques négatifs, une composition simple du combustible, une inspection facile et directe, un cycle de combustible plus simplifié [14].

Le MSFR est un réacteur "*graphite-free core*" (absence de modérateur en graphite au sein du réacteur). La figure I.2 montre un schéma d'une section verticale du MSFR.

Le cœur est formé d'un simple cylindre, dont le diamètre est égal à la hauteur (2,3 m), et dans lequel les réactions nucléaires ont lieu au sein du sel combustible. Le volume est partagé en trois parties : le cœur actif, le "plénum" (réflecteur) supérieur et le "plénum" inférieur.

Le système fluoré qui constitue le sel combustible est le LiF-ThF_4 de composition eutectique 22,5% molaire en $^{232}\text{ThF}_4$ et dont la température de fusion est de 550 °C. La puissance thermique de ce réacteur est estimée à environ 3 GWth. Sa température de fonctionnement serait comprise entre 700 et 800 °C. La consommation annuelle en thorium de ce réacteur serait de 1,112 tonnes. Son taux de régénération (*Breeding ratio BR*) serait de 1,085 [14]. Le *BR* correspond au rapport de la quantité de matériau fissile généré sur la quantité du fissile consommé en partant d'un mélange de combustible fertile et fissile.

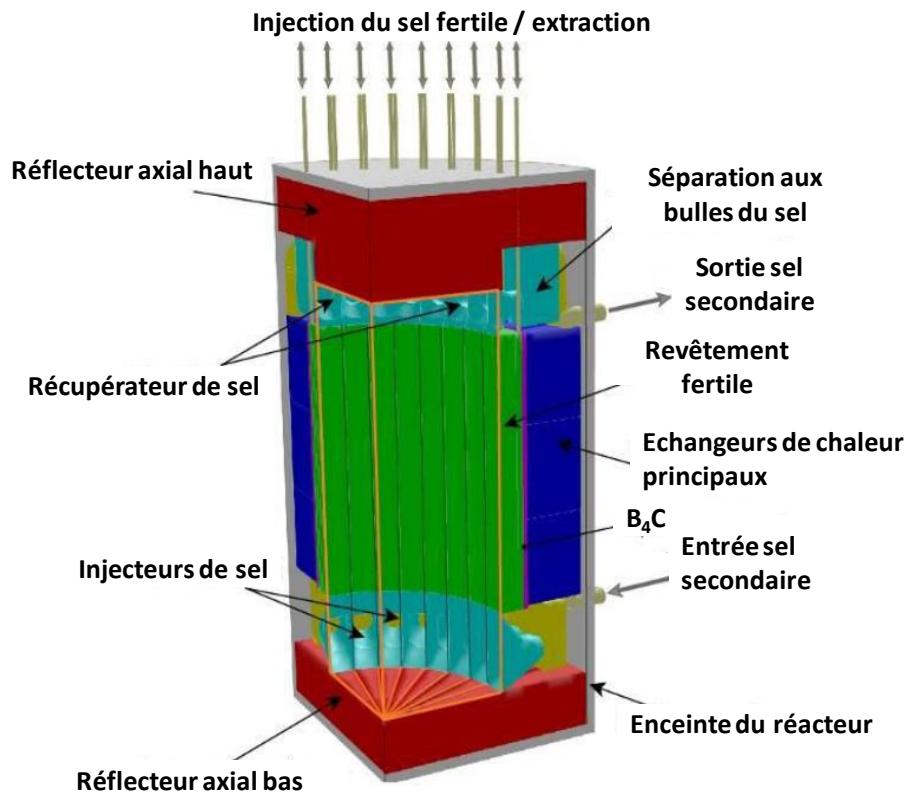


Figure I.2 : Schéma en coupe du MSFR [14]

I.4.2. Filière thorium et cycle du combustible (^{232}Th - ^{233}U)

L'étude de la filière Th-U3 dans un réacteur à neutrons thermiques ou épithermiques avait déjà été menée lors de l'expérience MSRE dans les années 1960 et a été reprise plus récemment en France.

L'intérêt du combustible thorium pour minimiser la radioactivité α ou la radiotoxicité des rejets en noyaux lourds a été mis en évidence [15,16]. De plus, les milliers de tonnes de thorium stockés dans plusieurs pays du monde tels que l'Inde, la France et les Etats Unis, constituent des ressources qui pourraient assurer la production de l'énergie électrique pendant plus de 500 ans [17].

Le cycle du thorium-232 uranium-233 (^{232}Th - ^{233}U) met en jeu deux types d'éléments, l'un fertile, l'autre fissile. Il correspond aux étapes représentées dans l'équation suivante :



Le thorium naturel (^{232}Th) forme par capture neutronique le protactinium 233, dont la période est de 27 jours. Celui-ci décroît en ^{233}U qui est le noyau fissile du cycle.

Grâce à la production par l' ^{233}U de 2,4 neutrons, la réaction nucléaire est entretenue et un noyau fissile supplémentaire est produit par l'intermédiaire du noyau fertile. Il s'agit du phénomène de surgénération. En outre, la prolifération est très limitée : le thallium 208, descendant radioactif de l'uranium 232 (formé par capture de neutron par le ^{231}Pa ou l' ^{233}U), est un isotope très

difficile à manipuler puisqu'il est émetteur de rayonnement gamma fortement énergétique (2,6 MeV) et il est inséparable du fissile ^{233}U .

L'inconvénient majeur de ce cycle Th-U3 est que l' ^{233}U n'existe pas à l'état naturel. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser de l' ^{235}U ou de l' ^{239}U pour le démarrage du réacteur. L' ^{233}U est ensuite produit au sein du réacteur.

I.5. Produits de fission et effet sur le fonctionnement du RSF

Lors du fonctionnement d'un réacteur à sels fondus, des produits de fission PF se forment. Ce sont des nucléides gazeux (gaz de fission) ou solides (volatils ou non), générés directement par la fission nucléaire, ou indirectement par la désintégration des fragments de fission [18]. Au sein du réacteur, des produits de fission tels que les lanthanides (Nd, Gd, La, Ce etc.) ou bien des actinides mineurs (Np, Pu, Am, Cm), sont très peu solubles et se comportent comme des poisons neutroniques. Une extraction de ces produits doit être réalisée périodiquement (≈ 5 ans cf. figure I.3) : une partie du sel circulant dans le réacteur est dérivée pour passer à travers une unité pyrochimique qui a pour fonction d'extraire les produits de fission formés. L'empoisonnement par les produits de fission dans le cas de la filière Th-U3 est très rapide et nécessite d'extraire les produits de fission en continu, de sorte que l'inventaire de ceux-ci reste limité à quelques centaines de kilogrammes dans un réacteur de 1 GWe (cf figure I.3). On satisfait à cette exigence en utilisant une circulation du combustible liquide, ce qui permet une purification directe et en continu. Le combustible sert alors de caloporteur tout en permettant une extraction en continu des produits de fission.

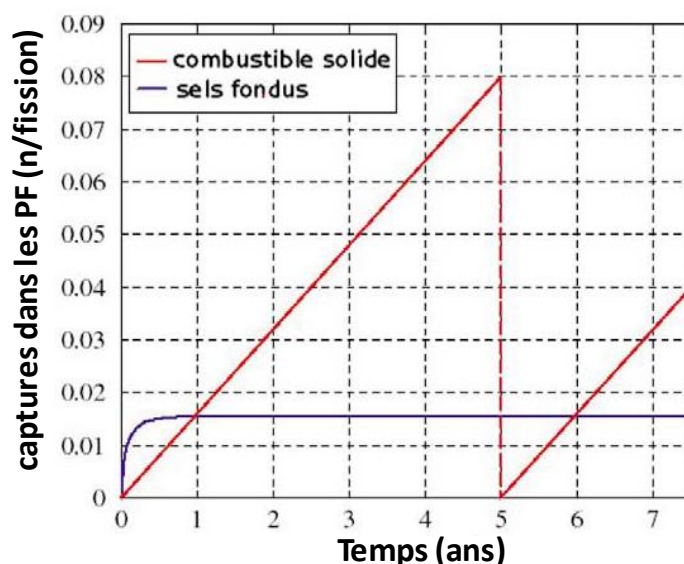


Figure I.3 : Evolution de la capture des neutrons par les produits de fission à partir du démarrage d'un réacteur à combustible solide (RNR) comparé au cas d'un réacteur à combustible mobile retraité en ligne (RSF) [19]

L'unité pyrochimique du réacteur a essentiellement la fonction de purifier le combustible de ses produits de fission de type lanthanides. En termes de taux d'extraction, l'extraction de 20 à 50% des produits de fission est tout à fait acceptable si la proportion de noyaux lourds co-extraits est

très faible ^[19]. Les produits de fission extraits sont enfin rejetés pour stockage, entreposage ou transmutation ultérieure.

La filière Th-U3 présente un intérêt potentiel considérable en termes d'inventaire de matière fissile et de radiotoxicité des rejets. Cependant, il manque des informations concrètes quant à la séparation des produits de fission (PF) et le retraitement des déchets nucléaires. Des travaux de recherche sont en cours dans des laboratoires européens, afin de développer et d'améliorer l'unité pyrochimique de purification du combustible de ses produits de fission.

I.5.1. Traitement des déchets nucléaires et extraction des PF

Les concepts de séparation et de transmutation permettent de réduire le volume et la toxicité de longue durée des déchets grâce au recyclage des éléments radiotoxiques (U et actinides mineurs Np, Pu, Am et Cm) et d'assurer une bonne criticité du réacteur au cours du temps. Le principe consiste à récupérer les actinides mineurs pour les traiter afin de les revaloriser. Puis dans un second temps, de séparer les produits de fission. Dans un réacteur surgénérateur tel que le MSFR, ce procédé se fait en deux étapes :

- (1) la première correspond au traitement continu en ligne des produits de fission gazeux
- (2) la deuxième correspond au traitement par batch afin de récupérer l'uranium et les actinides mineurs et d'extraire les produits de fission tels que les lanthanides, du sel combustible.

Pour cela, des techniques de séparation ont été développées. Elles utilisent principalement des solvants sels fondus fluorés ou chlorés ^[20], qui présentent des faibles sections efficaces de capture des neutrons et un fort pouvoir solubilisant du combustible nucléaire.

Le retraitement du sel combustible est représenté dans la figure I.4. Tout d'abord, les produits de fission gazeux (gaz nobles) sont extraits en un temps caractéristique inférieur à la minute, par un bullage d'hélium placé sur la partie externe du circuit de sel combustible. Les particules présentes dans le sel combustible sont entraînées par injection d'hélium dans des réservoirs de décroissance.

Ensuite, l'uranium, les transuraniens et le reste des produits de fission sont extraits et séparés grâce au retraitement en batch (ponctions journalières). La première étape consiste à séparer l'uranium par fluoration pour le réinjecter rapidement dans le cœur. Ensuite les transuraniens sont extraits et sont soit réinjectés dans le cœur, soit stockés en attente d'un traitement ultérieur. La suite consiste en l'extraction des produits de fission sans entraîner une grande quantité de thorium relativement abondant dans le sel fondu.

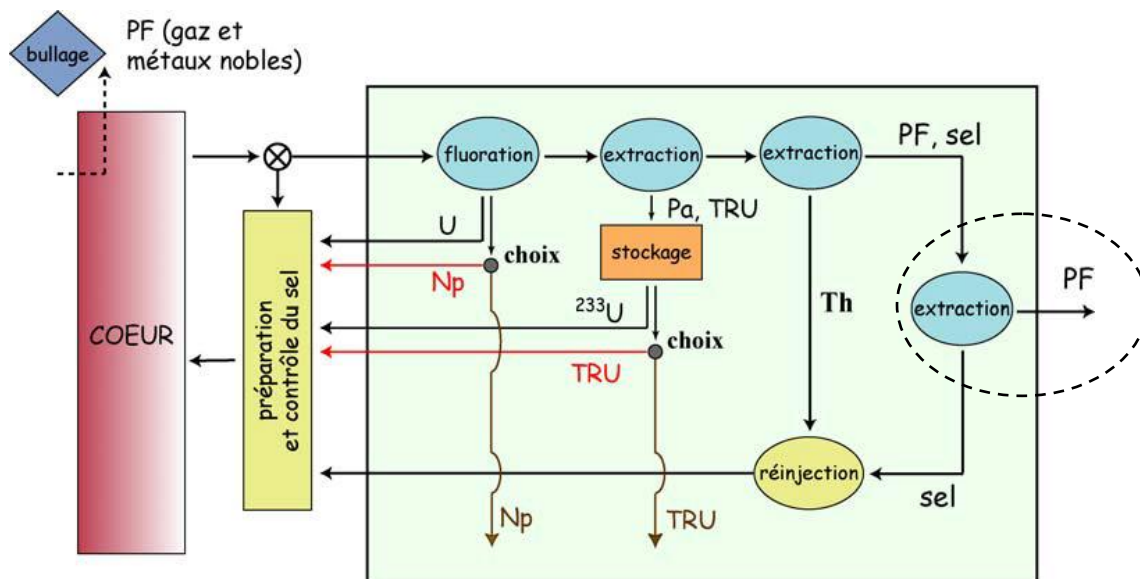


Figure I.4 : Principe général du retraitement du sel combustible dans le MSFR ^[21] (entourée dans le diagramme la partie où sont appliqués les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit)

Plusieurs milieux et diverses techniques de retraitement et d'extraction ont été et sont encore explorés : milieu chlorure ou fluorure, séparation par extraction (mise en œuvre de métaux fondus), par dépôt par électrolyse ^[22] ou bien par précipitation ^[23]. Dans le cas des fluorures, Chamelot *et al.* ont mis en évidence la possibilité de séparer les actinides (Th) et les lanthanides (tels que Gd, Nd et Sm) par électrodéposition sélective des éléments en utilisant une électrode inerte ou un substrat cathodique réactif. Cependant, cette méthode d'électrodéposition très efficace reste limitée du point de vue efficacité dans le cas du Nd et du Gd et impossible à réaliser pour le Sm. En revanche, l'extraction électrochimique des lanthanides est plus efficace en utilisant une cathode réactive en Ni. La diffusion des lanthanides dans le substrat Ni est un procédé rapide. De plus, les intermétalliques La-Ni riches en La peuvent être obtenus à l'état liquide pour des températures modérées ($T=840\text{ °C}$) ^[22], d'où l'avantage de la technique. Ce procédé a été ensuite étendu à l'extraction des lanthanides (Ln) à l'état solide qu'ils soient sous forme d'éléments purs, de composés ou d'alliages. L'étude a été réalisée sur un bain de LiF-CaF_2 ^[24] à la composition eutectique afin d'extraire les éléments Nd, Sm et Gd qui sont les PF les plus abondants dans le combustible utilisé :

- (1) Dans le cas des composés oxygénés insolubles de formule LnOF , la séparation est obtenue par addition de Li_2O au bain fluoré.
- (2) Dans le cas des alliages contenant des Ln et des métaux tels que Cu, Ni ou Al : l'électrodéposition des composés intermétalliques est réalisée grâce à une cathode réactive en Ni ou en Cu. L'utilisation d'une cathode inerte permet de réaliser une co-réduction des ions Ln avec les ions Al pour former des alliages Al-Ln.

Le dépôt par électrolyse des alliages semble être une technique prometteuse pour éliminer les lanthanides des sels fondus en un temps relativement court et avec une efficacité proche de 100%. Néanmoins, des problèmes au niveau de l'anode semblent limiter l'utilisation de cette technique.

I.5.2. Solubilité des fluorures de terres rares dans les fluorures fondus

Toute technique de séparation repose sur une bonne connaissance des propriétés physicochimiques des bains fluorés et des produits de fissions, et de leur solubilité. La mesure de la solubilité des produits de fission de type terres rares dans les fluorures fondus a fait l'objet d'une étude ^[25] décrite dans un rapport d'expériences en 1996. La solubilité de LaF_3 , NdF_3 et CeF_4 dans des sels fondus de composition $0,65\text{LiF}-0,29\text{BeF}_2-0,05\text{ZrF}_4$ a été déterminée par la méthode de saturation isotherme. Des mesures ultrarapides ont été réalisées dans une cellule étanche en quartz sous atmosphère inerte.

Les résultats des cinétiques d'interactions de la phase solide avec le sel fondu ont montré que le temps d'équilibre entre le sel fondu et les produits de fission PF dépend de la nature du matériau et ne dépasse pas 20 heures à 550 °C. L'augmentation de la température favorise les interactions entre les phases et diminue le temps nécessaire pour établir l'équilibre sous les conditions données. De plus, l'observation du comportement des pastilles de PF met en évidence leur détérioration progressive au cours de l'expérience. Les résultats d'analyse chimique confirment l'absence des particules de fluorures de PF non dissoutes dans le mélange notamment à 625 et 700 °C. La solubilité des trois fluorures de lanthanides étudiés dans $0,65\text{LiF}-0,29\text{BeF}_2-0,05\text{ZrF}_4$ varie entre 0,52 et 3,75% mol. sur la gamme de température 550-700 °C.

Les résultats de solubilité de LaF_3 dans ce mélange en fonction de la température, sont donnés dans le tableau I.1 ^[25].

Tableau I.1 : Solubilité du fluorure de lanthane LaF_3 en fonction de la température dans le sel fondu de composition $0,65\text{LiF}-0,29\text{BeF}_2-0,05\text{ZrF}_4$ sous atmosphère d'argon, selon Naumov et al.^[25]

T (°C)	Solubilité LaF_3 % mol.
550	$0,52 \pm 0,05$
625	$1,60 \pm 0,16$
700	$2,72 \pm 0,25$

L'évolution de la solubilité de LaF_3 (S) en fonction de la température a été décrite linéairement selon :

$$\log S_{(T)} = 2,05 - 3948/T \pm 0,06 \quad \text{Equation (2)}$$

L'évolution de la solubilité a également été suivie en fonction de la composition en fluorures de thorium et de zirconium (ThF_4 , ZrF_4) puis comparée avec les résultats de Barton *et al.* ^[26,27]. Les résultats ont été en bon accord et ont montré que la solubilité dépend directement de la composition. Lors d'une étude complémentaire, il a été montré que la solubilité de PuF_4 par exemple, dans $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ZrF}_4$ augmente avec la teneur en ZrF_4 .

II. Le système $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$

Les techniques de séparation décrites dans le paragraphe précédent mettent en évidence des mécanismes réactionnels de type oxydo-réduction, complexation et précipitation. Dans le cadre du concept du réacteur à sels fondus, il est donc important de comprendre comment se fait la spéciation du mélange et de suivre son éventuelle évolution sous l'effet des différents paramètres de fonctionnement afin de prévoir le comportement du sel combustible et caloporteur au sein du réacteur. En effet, plusieurs questions se posent quant à la formation des PF, dont :

- Quel serait le ou les effets de la formation et de l'accumulation des produits de fission sur les propriétés du sel fondu circulant dans le réacteur et sur les mécanismes de séparation envisagés?
- Existe-t-il une teneur critique en lanthanides, qu'il ne faut pas dépasser au sein du mélange fondu afin d'éviter la formation de solides peu solubles et de maintenir le fonctionnement opérationnel?

Les réponses à ces questions nécessitent de décrire les espèces chimiques présentes dans le mélange fondu *in situ* en termes de spéciation, de structure locale et de propriétés de transport. Il est en effet primordial de connaître la nature des espèces en présence dans le bain fondu, leur évolution dans le mélange selon la composition et la température du milieu.

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés plus particulièrement au le système $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$. Le zirconium et le thorium sont tous les deux des cations tétravalents présentant le même degré d'oxydation. Pour cette raison, le zirconium est souvent considéré comme un modèle du thorium. Il est facilement manipulable et ne présente aucun risque de radioactivité. Les diagrammes de phase de LiF-ZrF_4 et celui de LiF-ThF_4 sont très voisins et présentent des composés définis de mêmes compositions et des courbes de liquidus très semblables. D'autre part, le ZrF_4 est généralement ajouté au bain LiF-ThF_4 pour abaisser la température de fusion du bain et servir de piège à oxydes. De plus, le zirconium et le lanthane sont tous les deux des noyaux qui peuvent être potentiellement présents parmi les produits de fission du combustible usé. Le lanthane est l'un des rares lanthanides observable par résonance magnétique nucléaire (RMN), principale technique spectroscopique utilisée dans ce travail. Comme il a été montré pour les systèmes binaires, LiF-ZrF_4 ou LiF-LaF_3 , le Zr et le La forment avec le fluor des complexes anioniques dans le bain dont la nature et la distribution dépendent de la composition et/ou de la température. Dans le cas du système ternaire $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$, il est important de connaître la spéciation de ces 2 cations Zr^{4+} et La^{3+} lorsqu'ils sont en présence l'un de l'autre afin de mieux comprendre et maîtriser l'évolution du combustible et son retraitement.

Avant d'aborder l'étude du système $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$, nous avons dans un premier temps, fait le point sur les données expérimentales existantes sur les différents mélanges binaires potentiellement impliqués. A notre connaissance, peu d'études expérimentales *in situ* sont reportées sur la spéciation dans les fluorures fondus en général, notamment en raison de leur manipulation difficile à haute température. Les fluorures fondus sont sensibles à l'oxygène et peuvent être corrosifs vis à vis de nombreux matériaux notamment des oxydes. Pour cela, leur

utilisation et manipulation à haute température (jusqu'à 1500 °C) nécessitent un équipement spécifique : un porte-échantillon inerte et étanche vis à vis des fluorures fondus et de l'atmosphère, avec un système de chauffage adapté à la technique considérée.

La bibliographie qui concerne l'étude structurale des mélanges de fluorures fondus pour le RSF reporte principalement des études par spectroscopie Raman à haute température (depuis les années 1970). Plus récemment, des études structurales et dynamiques ont été menées au CEMHTI en utilisant une approche originale qui combine les spectroscopies RMN et EXAFS à haute température avec des simulations de dynamique moléculaire en utilisant des codes de calcul adaptés aux systèmes étudiés [28-32]. Cette approche sera décrite plus en détail autour des systèmes binaires AF-ZrF₄ [33-35], LiF-ThF₄ [31] et AF-LaF₃ [30] (A= alcalin). Certaines compositions vitrifiables des systèmes ZrF₄-LaF₃, LiF-ZrF₄ et LiF-ZrF₄-LaF₃ [36-40] ont par ailleurs été étudiées et devraient nous permettre de comparer l'approche de la structure locale à température ambiante sur les verres obtenus avec le liquide à haute température.

III. Étude du binaire LiF-ZrF₄

La caractérisation des espèces à base de zirconium dans des mélanges fluorés fondus a fait l'objet de plusieurs études depuis quelques dizaines d'années. Le système LiF-NaF-ZrF₄ a été étudié en spectroscopie Raman à haute température. Toth *et al.* [41] ont suivi l'évolution des espèces à base de Zr en fonction de la composition du LiF-NaF-ZrF₄ et ont mis en évidence la présence de complexes anioniques [ZrF₆]²⁻, [ZrF₇]³⁻ et [ZrF₈]⁴⁻. Dracopoulos *et al.* [42] ont décrit les mélanges AF-ZrF₄ (A=Li, K ou Cs) en termes de complexes de coordinences 6 et 7 formant des chaînes courtes connectées. Des enthalpies négatives de formation dans AF-ZrF₄ (A = Li, Na, K ou Rb) ont été mesurées par Hatem *et al.* [43] par calorimétrie à haute température. Les résultats ont été expliqués par des réactions exothermiques de formation de complexes anioniques autour du Zr. Un modèle thermodynamique basé sur l'existence des complexes [ZrF₆]²⁻, [ZrF₇]³⁻ et [ZrF₈]⁴⁻ et introduit par Grande *et al.* [44] a reproduit les résultats des travaux précédents.

Au CEMHTI, la structure du système fondu LiF-ZrF₄ a été étudiée au cours de la thèse d' Olivier Pauvert [34] par la combinaison de techniques spectroscopiques RMN et EXAFS à haute température avec des simulations de dynamique moléculaire.

Des mesures réalisées par RMN du solide sur des composés de structures cristallographiques connues, ont permis d'établir une échelle de correspondance qualitative entre les domaines de déplacement chimique du Zr et sa coordinence moyenne. Les composés utilisés pour cette corrélation sont de type ZrX₄ (X=Cl, Br, I), des halogénures et des fluorozirconates tels que Li₂ZrF₆ et Cs₂ZrF₆ (CN=6), Na₅Zr₂F₁₃ (CN=7) et K₂ZrF₆ (CN=8) [45-48]. Un exemple de spectres RMN du ⁹¹Zr obtenus dans le composé β-ZrF₄ solide à température ambiante sous un champ de 17,6 et 30 T sont donnés dans la figure I.5.

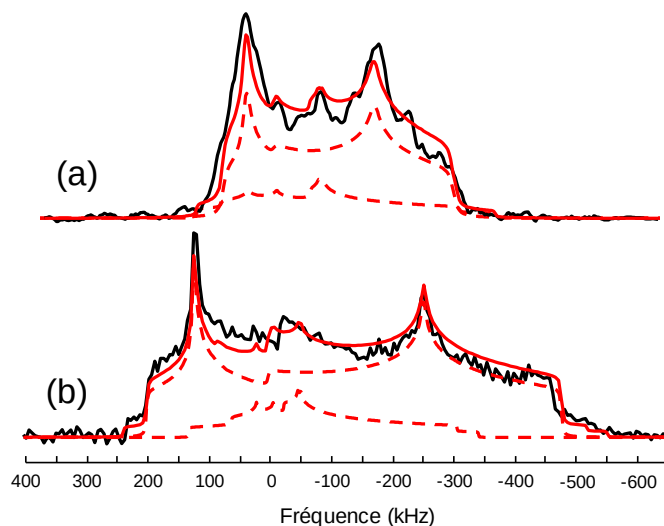


Figure I.5 : Spectres RMN expérimentaux du ^{91}Zr obtenus dans $\beta\text{-ZrF}_4$ solide à 30 T (a) et 17,6 T (b) décomposition du spectre faisant apparaître les contributions des deux sites cristallographiques du Zr^[33]

$\beta\text{-ZrF}_4$ 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. Chaque zirconium est entouré de huit fluors, et chaque fluor est connecté à deux zirconiums ^[33,49].

Ces résultats ont permis d'établir une échelle de correspondance entre les domaines de déplacement chimique du ^{91}Zr et la coordinence moyenne. Elle est schématisée dans la figure I.6.

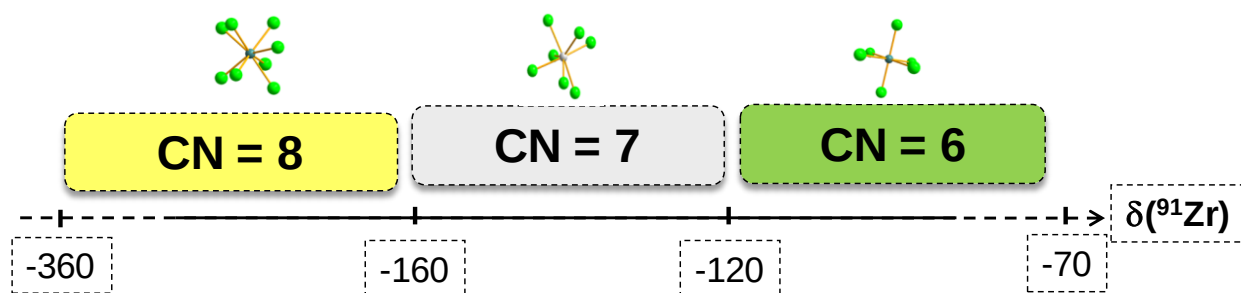


Figure I.6 : Echelle de corrélation du déplacement chimique du ^{91}Zr avec sa coordinence ^[49]

Dans le cas du système fondu LiF-ZrF_4 , la gamme de déplacement chimique du Zr s'étend sur 25 ppm selon la composition en ZrF_4 ($0 \leq \% \text{ mol. ZrF}_4 \leq 50$) autour d'une valeur moyenne de -140 ppm. D'après la corrélation empirique évoquée précédemment, cette valeur correspond à une coordinence moyenne de 7 autour du Zr dans le domaine de composition étudié.

Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats, les mesures RMN ont été complétées par des mesures EXAFS au seuil K du Zr. Les oscillations EXAFS obtenues ont permis de valider le potentiel d'interaction de paires atomiques utilisé dans les simulations de dynamique moléculaire. Ces dernières ont confirmé que la coordinence moyenne autour du Zr variait entre

6,4 et 7 sur tout le domaine de composition (figure I.7.a). Cette fluctuation est due à la présence de complexes anioniques $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ et $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ dont la proportion varie avec la composition (figure I.7.b).

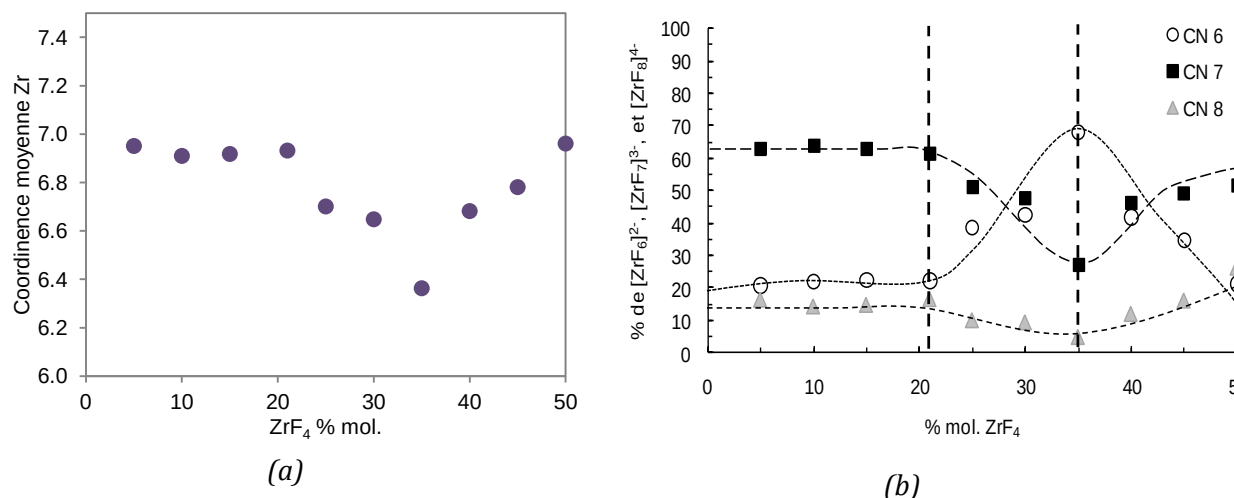


Figure I.7 : Evolution de la coordinence moyenne autour du Zr calculée dans LiF-ZrF_4 ($0 \leq \text{ZrF}_4$ % mol. ≤ 50) (a) et évolution du pourcentage de $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ et $[\text{ZrF}_8]^{4-}$

L'espèce prédominante est $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ dans tout le domaine de composition sauf à 35% mol où $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ est majoritaire. A cette composition particulière correspond un minimum de coordinence 7 et un maximum de coordinence 6. L'effet de la composition est plus remarquable dans la zone de composition entre 21% et 35% mol. ZrF_4 . Ces résultats sont en accord avec les résultats précédents de spectroscopie Raman et les modèles thermodynamiques qui expliquent la formation des complexes de coordinences 6, 7 et 8 par des réactions acido-basiques et des transferts de fluors vers le Zr [41–43]. Ces calculs ont permis de déterminer non seulement la coordinence moyenne des espèces dans le milieu mais aussi la distribution des différentes configurations y participant en fonction de la teneur en ZrF_4 .

Le déplacement chimique du ^{19}F en RMN a été également mesuré en fonction de la teneur en ZrF_4 . Son évolution est monotone et non linéaire (figure I.7.a). Cette évolution a été observée de façon systématique dans les mélanges de fluorures d'alcalins et de terres rares tels que La, Ce, Lu et Y ou dans les mélanges avec ThF_4 [30,32]. Cette évolution a été expliquée par l'existence de trois types de fluors en fonction de la composition : libres, impliqués dans des complexes autour de la terre rare ou du cation Zr, et Th, ou pontant ces complexes. Dans LiF-ZrF_4 , quand la teneur en ZrF_4 augmente, les complexes $[\text{ZrF}_x]^{4-x}$ sont de plus en plus connectés par les ions fluors. Le pourcentage de ces fluors pontants calculé par Dynamique Moléculaire (figure I.7.b), augmente avec ZrF_4 % mol, ce qui est en accord avec les résultats de déplacements chimique du ^{19}F en RMN (figure I.7.a).

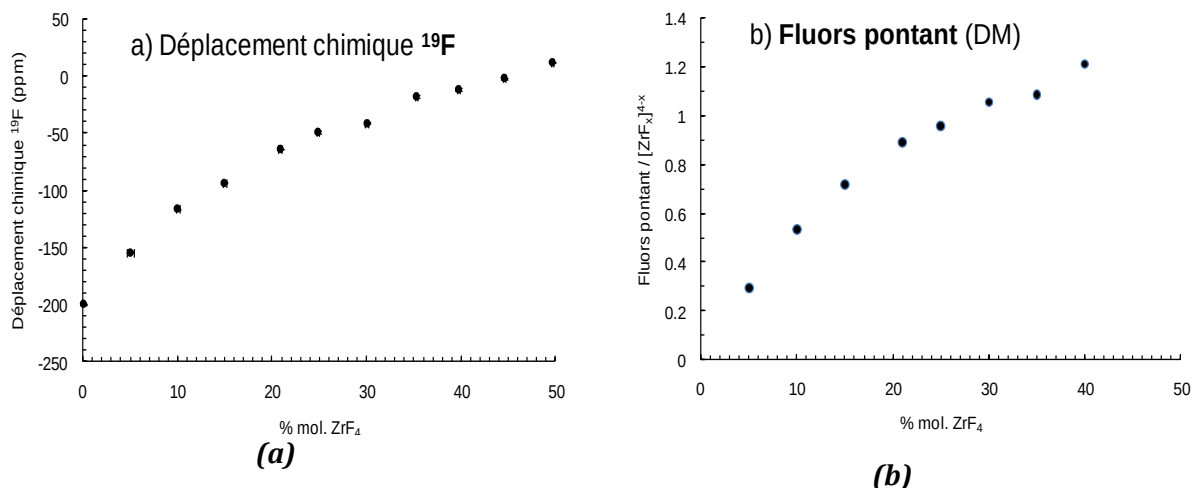


Figure I.7 : Déplacement chimique du ¹⁹F par RMN (a) et pourcentage moyen des fluors pontants calculé par DM (b) dans LiF-ZrF₄, entre 0 à 50% mol. ZrF₄ à 850 °C [33]

Cette étude a été complétée par la comparaison des systèmes AF-ZrF₄ (A=Li, Na ou K) [35] afin de mettre en évidence l'effet de l'alcalin sur la structure du milieu. Il a été montré que la nature de l'alcalin influe directement sur la structure des mélanges, et particulièrement sur la sphère de solvation du Zr⁴⁺. Plus la taille de l'ion alcalin augmente, plus la coordinence moyenne tend vers 6 quelle que soit la composition en ZrF₄ ([ZrF₆]²⁻ est de plus en plus présent par rapport à [ZrF₇]³⁻ et [ZrF₈]⁴⁻). Les entités octaédriques sont également moins connectées dans le cas des systèmes avec KF. Le calcul des fonctions de distribution radiales a permis de décrire la structure en termes de première sphère de solvation du Zr⁴⁺ et de mettre en évidence une structure "moins perturbée" dans le cas du système LiF-ZrF₄ que dans les deux autres cas. La durée de vie de la première sphère de solvation a également été estimée par une analyse de la fonction de corrélation de cage [35]. Ceci consiste à mesurer la vitesse avec laquelle un ion quitte la sphère de solvation (phénomène de *cage-out*), ou entre dans cette sphère (*cage-in*). La durée de vie de la première sphère de solvation du Zr⁴⁺ augmente avec la taille de l'alcalin (de 3,1 à 76,4 ps en passant de Li⁺ à K⁺). Les résultats montrent que dans KF-ZrF₄, aussitôt qu'un ion F⁻ entre dans la sphère de solvation du Zr⁴⁺, un autre F⁻ la quitte, ce qui n'est pas le cas dans LiF-ZrF₄: les fonctions de corrélation « cage out » et « cage in-or-out » ne sont pas les mêmes ce qui montre que la structure ressemble plus à un réseau de complexes connectés dans le cas du K⁺ que celui de Li⁺. [35]

IV. Spéciation dans le binaire LiF-LaF₃

L'étude de l'environnement local autour du lanthane dans les fluorures à l'état solide et à l'état fondu a fait l'objet de plusieurs travaux s'appuyant sur des mesures RMN à haute température. La structure du ¹⁹F et du ¹³⁹La dans le système binaire AF-LaF₃ (A = Li, Na, K et Rb) a été étudiée grâce aux mesures de déplacement chimique en RMN par Rollet *et al.* [30]. Dans LaF₃ pur solide, un déplacement chimique autour du ¹³⁹La est mesuré à -129 ppm à l'état solide. Les déplacements chimiques de ¹⁹F et ¹³⁹La dans LaF₃ pur augmentent en passant de l'état solide à l'état fondu [32]. Ce phénomène de déblindage est attribué à l'augmentation du caractère iono-

covalent de la liaison La-F et confirmé par la diminution de la distance moyenne La-F en passant à l'état fondu, confirmée par les résultats EXAFS autour du La [28,29].

A l'état fondu, une évolution monotone non linéaire du déplacement chimique du ^{19}F a été observée dans LiF-LaF_3 en fonction de la teneur en LaF_3 . Cette évolution montre l'existence de 3 types de F dont des fluors partagés entre plusieurs complexes $[\text{LaF}_x]^{3-x}$ Dracopoulos *et al.* avaient également proposé l'existence de F pontants entre des complexes hexacoordinés $[\text{LaF}_6]^{3-}$ à partir d'une composition de 25% molaire en LaF_3 [50].

Autour du ^{139}La , une évolution non monotone du déplacement chimique de -35 à -65 ppm est observée (voir figure I.8). Cette évolution est attribuée à une modification de l'environnement local autour du La en fonction de la composition : le déplacement chimique tend vers les valeurs plus négatives attribuées à l'augmentation de la coordinence autour du lanthane (entre 7 et 8) avec l'augmentation de la teneur en LaF_3 dans le mélange. D'autres études ont également mis en évidence cette tendance vers les valeurs plus négatives du déplacement chimique du ^{139}La lorsque la coordinence autour du La augmente [51,52].

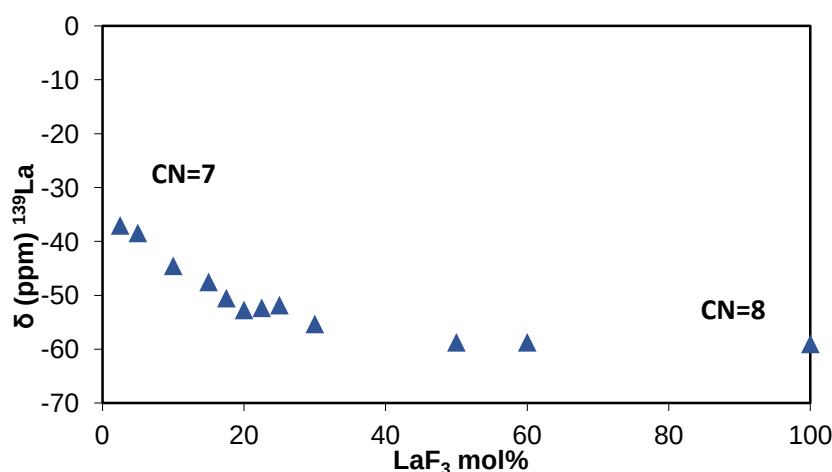


Figure I.8 : Evolution du déplacement chimique (en ppm) du ^{139}La dans le système fondu LiF-LaF_3 en fonction du pourcentage en LaF_3 [30]

Ces études RMN ont mis en évidence des complexes de coordinences 7 et 8 à base du La dans LiF-LaF_3 dans tout le domaine de composition. Ces complexes sont connectés par des fluors pontants, le mélange étant de plus en plus connecté en fonction du pourcentage de LaF_3 [30,31].

V. Compositions vitrifiables dans le système LiF-ZrF₄-LaF₃

Les verres fluorés font l'objet de nombreuses études qui visent la conception de systèmes optiques ou de matériaux qui peuvent fonctionner sous conditions extrêmes [53-55]. Les propriétés physiques intrinsèques de ces verres fluorés, leur transparence élevée et leur faible énergie de phonon les rendent très attractifs dans le domaine des applications optiques.

La formation d'un verre dans les systèmes fluorés est due aux mécanismes de polymérisation qui ont lieu dans le liquide et qui augmentent sa viscosité par la formation de nouvelles liaisons chimiques. Il s'agit d'un état hors-équilibre qui souffre de la compétition entre la formation, lors du refroidissement du bain fluoré, d'entités covalentes (telles que SiF₄ ou UF₆) ou purement ioniques (fluorures d'alcalins, d'alcalino-terreux ou de terres rares) [56].

Des verres fluorés de compositions simples (binaires ou ternaires) ont été étudiés. Adam *et al.* [57] ont mis en évidence la formation de verre dans le système binaire ZrF₄-LaF₃ pour :

$$55 \leq \text{ZrF}_4\% \text{ mol.} \leq 85 \text{ (donc } 15 \leq \text{LaF}_3\% \text{ mol.} \leq 45)$$

En 1985, Sun *et al.* [36] ont utilisé la technique "Splat roller quenching" sur rouleau afin de former des verres en partant des binaires LiF-MF₄ (M=Zr; Th; U) et des ternaires LiF-ZrF₄-ThF₄, LiF-ZrF₄-UF₄, LiF-ThF₄-UF₄ et ont effectué des mesures de conductivités électriques sur ces verres. Pour les teneurs faibles en Li, le transport ionique est assuré à la fois par Li⁺ et F⁻. Pour les concentrations riches en Li, il dépend seulement de Li⁺. Dans LiF-ZrF₄, des verres sont obtenus dans le domaine Li_xZr_{1-x}F_{4-3x} où 0,5 ≤ x ≤ 0,6 (40 ≤ ZrF₄ % mol. ≤ 50). Il a été montré que la faisabilité du verre dépend directement de la composition du mélange : le domaine vitreux est clairement plus large quand Zr est remplacé par Th ou U en raison de la plus faible taille du Zr dans ces verres où les cations tétravalents sont les formateurs du réseau vitreux.

Dans le système binaire ZrF₄-BaF₂, Phifer *et al.* [58] ont proposé un modèle structural du verre fluoré obtenu, de formule BaZr₂F₁₀, en partant de l'analyse par diffraction des rayons X et des simulations de structure. Ils ont émis l'hypothèse de l'existence pour une grande partie des verres fluorés, de ponts de fluors induisant des distances Zr-Zr très courtes et un réseau perturbé de ZrF₄ connectés a été mis en évidence par Angel et Cheeseman [59]. Coupé *et al.* [60] ont suggéré une structure où les polyèdres ZrF₇ et ZrF₈ sont connectés par des sommets par l'intermédiaire d'atomes fluor et où le Ba²⁺ joue le rôle du modificateur de réseau tout en assurant la compensation de charges comme il est montré dans la figure I.9. Cette dernière montre le modèle structural proposé de bipolyèdres Zr₂F₁₃ du verre BaZr₂F₁₀.

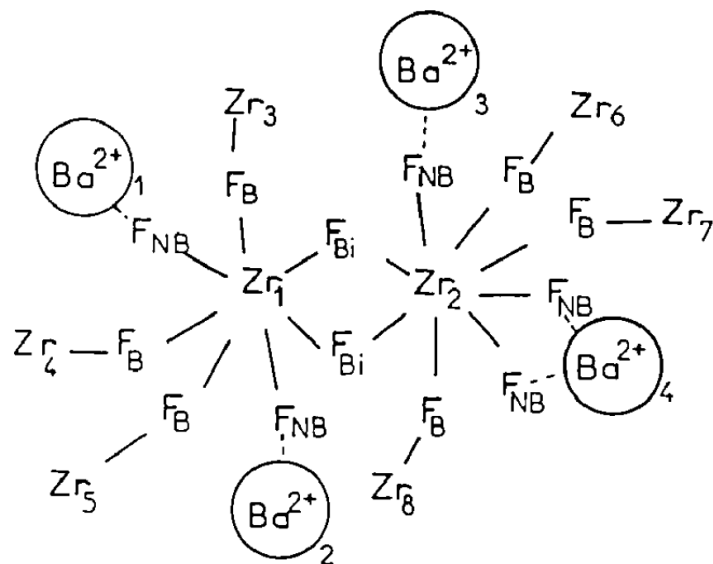


Figure I.9 : Modèle structural de base des verres $BaZr_2F_{10}$ [60]

Pour les verres fluorozirconates dopés aux terres rares, il a été montré que les ions Ln^{3+} jouent un rôle très important dans la stabilisation de la structure vitreuse. Les ions lanthanides Ln^{3+} occupent, en fonction de leur taille, des sites de coordinence de type LnF_8 et LnF_9 [61].

Dans les verres du système $LiF-ZrF_4-LaF_3$, et contrairement aux résultats de Sun *et al.* [36], Kawamoto *et al.* ont montré qu'aucun verre n'est obtenu dans les systèmes binaires $MF-ZrF_4$ quel que soit l'alcalin (M). En revanche, l'ajout de 5% mol de LaF_3 permet la formation de verres dans le domaine de composition $xLiF - (95-x)ZrF_4 - 5LaF_3$ (où $20 \leq x \leq 55$). Les verres obtenus ayant des performances optiques tout à fait acceptables.

Des mesures de conductivité des ions Li^+ et F^- ainsi que des mesures de spectroscopie RMN du 7Li entre -100 et 200 °C ont été effectuées dans ces verres ternaires et dans le composé solide Li_2ZrF_6 . L'expérience a montré que la conductivité ionique est due à celle du Li^+ dans ces verres pour $x \geq 30\%$ mol. et aux deux ions Li^+ et F^- dans les verres pour $x < 30\%$ mol. [37-39]. La mobilité ionique (de Li^+ et F^-) dépend en effet fortement de la composition du système.

Cette même équipe s'est ensuite intéressée à l'environnement local autour du Zr dans ces verres par spectroscopie EXAFS au seuil K du Zr, et a décrit une coordinence moyenne d'environ 7 autour du Zr dans les verres de composition $42,5MF - 52,5ZrF_4 - 5LaF_3$ (M= Li, Na, K, Rb ou Cs) quel que soit le métal alcalin mis en jeu, ainsi que dans les verres $xLiF - (95-x)ZrF_4 - 5LaF_3$ quelle que soit la teneur x en LiF ($20 \leq x \leq 47,5\%$ mol). Les différentes coordinences autour du Zr obtenues dans les verres sont comparées aux valeurs reportées dans les composés fluorozirconates cristallins. Les résultats sont différents : on note une coordinence de 6 dans Li_2ZrF_6 [45] et Cs_2ZrF_6 [48], 7 dans Na_2ZrF_6 [46] et 8 dans K_2ZrF_6 [47].

Les études présentées sur les verres $LiF-ZrF_4-LaF_3$ ciblent précisément la conductivité ionique dans ces verres mais la structure locale n'y est pas décrite de manière satisfaisante et ne fournit pas d'informations sur l'influence de la composition ou sur l'environnement local autour du Lanthane ni sur la connectivité qui joue pourtant un rôle important pour la vitrification. La

spéciation dans le liquide menant au verre fluoré pourrait apporter des éléments importants pour la compréhension du phénomène de vitrification. En outre, la connaissance de la structure des complexes, et leur connectivité dans le bain fondu, permettrait de discuter la structure du verre obtenu par trempe du liquide.

VI. Conclusions

Dans le cadre du concept du réacteur surgénérateur à sels fondus (*MSFR*), le sel fluoré joue le rôle à la fois du combustible et du liquide caloporteur pour le refroidissement. Ce sel est le binaire LiF-ThF_4 de composition eutectique (22,5% mol. ThF_4). Au sein du réacteur, des produits de fission (tels que les lanthanides) plus ou moins solubles dans le bain fluoré, sont formés et constituent des poisons neutroniques. Ils doivent être éliminés afin de maintenir le bon fonctionnement du réacteur et la circulation du bain fondu à travers le cœur du réacteur. Les techniques proposées d'extraction et de séparation des produits de fission sont nombreuses et elles assurent une efficacité de séparation optimale, par contre, peu d'informations sur la solubilité des PF dans le bain fondu et le comportement du combustible suite à la formation des PF, existent dans la bibliographie. La connaissance de la spéciation du combustible et son évolution en fonction de la composition présente un grand intérêt, puisqu'elle permet à la fois, d'expliquer les phénomènes mis en jeu dans la séparation des PF (par électrodéposition ou précipitation), et de prévoir le comportement du sel combustible au sein du réacteur lorsque les PF se forment et la composition du sel change.

Les études expérimentales reportées sur la spéciation dans les fluorures fondus sont rares, en raison de leurs propriétés chimiques : ils sont sensibles à l'oxygène de l'air et sont corrosifs vis à vis d'une large gamme de matériaux. Leur manipulation étant très délicate, elle nécessite un équipement et un environnement expérimental adaptés aux mesures.

L'étude présentée dans ce manuscrit cible le système ternaire $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$ fondu. Leurs cations étant tous deux tétravalents, le Zr et le Th ont des propriétés similaires ; le Zr est donc considéré comme un modèle du Th, la manipulation de ce dernier étant difficile dû aux problèmes de radioactivité. De plus, le Zr et le La sont tous deux des produits de fission potentiels dans un RSF et sont tous deux observables par la RMN.

Dans ce système ternaire en question, aucune étude concernant la structure ou la spéciation du bain fondu n'a été encore reportée. Dans les systèmes binaires MF-ZrF_4 ou MF-LaF_3 ($\text{M}=\text{Li, Na, K, Cs, Rb}$), différents complexes ont été mis en évidence par spectroscopies Raman, RMN ou EXAFS à haute température [28-32,41,42,50,62]. Une approche couplant RMN, EXAFS et Dynamique Moléculaire développée au CEMHTI dans le cadre de la thèse d'Olivier Pauvert [33-35] a permis de mettre en évidence *in situ* à haute température la formation de complexes autour du Zr connectés par des fluors pontants. On observe une coordinence moyenne entre 7 et 6,5 sur tout le domaine de composition en ZrF_4 . Il a été possible aussi de déterminer les espèces complexes intervenant dans cette moyenne et de décrire leur distribution en fonction de la composition en ZrF_4 et en fonction de la nature de l'alcalin.

Dans le système LiF-LaF_3 fondu la coordinence moyenne autour du lanthane augmente avec la concentration en LaF_3 entre 7 et 8. Les complexes ainsi décrits sont également connectés par des fluors pontants, selon la composition.

Pour le système ternaire, certains auteurs se sont intéressés au domaine de compositions vitrifiables mais les études se sont principalement ciblées sur les mesures de conductivités. Peu d'informations structurales sont disponibles.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons mené une étude structurale et dynamique du système ternaire $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$. L'approche consiste à combiner la RMN et l'EXAFS à haute température pour l'étude structurale *in situ* du bain fluoré, avec des simulations de dynamique moléculaire afin de décrire qualitativement et quantitativement le mélange en termes d'espèces anioniques et de fluors libres, pontants ou impliqués dans des complexes. Le diagramme ternaire du système $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$ n'existant pas, nous avons mené une étude par analyse thermique (DSC) afin de déterminer les températures de fusion et de transition des compositions étudiées. Nous présenterons ensuite l'étude structurale et dynamique du bain fondu en fonction de sa composition et de la température, afin de proposer une description précise de la spéciation dans ces systèmes. Ces informations constitueront une base de données pour les applications citées et qui sont en cours de développement.

Dans la suite de ce manuscrit, nous décrirons l'approche expérimentale utilisée dans le cadre de cette étude ainsi que la démarche suivie dans les simulations de dynamique moléculaire. Nous enchaînerons ensuite avec les résultats des mesures expérimentales et des calculs obtenus sur les différents mélanges fondus. La spéciation est suivie en fonction de la composition du milieu en ZrF_4 et en LaF_3 .

VII. Références bibliographiques

- [1] International Energy Agency IEA, *World Energy Outlook 2013*; WEO; **2013**.
- [2] *United Nations Press Release* **2011**.
- [3] *Rev. Clefs CEA* **2007**, N° 55.
- [4] *Overv. GIF* **2009**.
- [5] H. G. MacPherson, *Nucl. Sci. Eng.* **1985**, 90, 374.
- [6] Haubenreich, P. N. and Engel, J. R., *Nucl Appl Technol* **1970**, 8, 118.
- [7] O. Beneš, R. J. M. Konings, In *Comprehensive Nuclear Materials*; Elsevier, **2012**; pp. 359–389.
- [8] S. Delpech, E. Merle-Lucotte, D. Heuer, M. Allibert, V. Ghetta, C. Le-Brun, X. Doligez, G. Picard, *J. Fluor. Chem.* **2009**, 130, 11.
- [9] L. Mathieu, D. Heuer, R. Brissot, C. Garzenne, C. Le Brun, D. Lecarpentier, E. Liatard, J.-M. Loiseaux, O. Méplan, E. Merle-Lucotte, A. Nuttin, E. Walle, J. Wilson, *Prog. Nucl. Energy* **2006**, 48, 664.
- [10] E. Merle-Lucotte, D. Heuer, C. Le Brun, L. Mathieu, R. Brissot, E. Liatard, O. Meplan, A. Nuttin, *Proc. Int. Congr. Adv. Nucl. Power Plants ICAPP* **2006**.
- [11] 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, *Prog. Nucl. Energy* **2005**, 46, 77.
- [12] Isa Merle-Lucotte, Daniel Heuer, Michel Allibert, Xavier Doligeza, Véronique Ghetta, Christian Le Brun, *Proc. Int. Conf. Phys. React.* **2008**.
- [13] E. M. Lucotte, D. Heuer, C. L. Brun, J. M. Loiseaux, *Int. J. Nucl. Gov. Econ. Ecol.* **2006**, 1, 168.
- [14] C. Renault, M. Hron, R. Konings, D. E. Holcomb, *Paris Fr. 9-10 Sept. 2009* **2009**, 191.
- [15] C. Rubbia, J.A. Rubio, S. Buono¹), F. Carminati, N. Fiétier²), J. Galvez, C. Gelès, Y. Kadi, R. Klapisch, P. Mandrillon²), J.P. Revol and Ch. Roche, Conceptual design of a fast neutron operated high power energy amplifier. *Eur. Organ. Nucl. Res.* **1995**.
- [16] H. Gruppelaar, J. P. Schapira, E. Commission, E. C., Brussels Directorate-General for Research, *Thorium as a Waste Management Option: Final Report*; Office for Official Publications of the European Communities, **2000**.

- [17] S. Jaskierowicz, Extraction des actinides et des lanthanides du combustible du réacteur rapide à sels fondus, Thèse de l'Université Paris Sud-Paris XI, **2012**.
- [18] B. Bonin, *Le nucléaire expliqué par des physiciens*; EDP Sciences, **2012**.
- [19] J.-M. Loiseaux, S. David, D. Heuer, A. Nuttin, *Comptes Rendus Phys.* **2002**, 3, 1023.
- [20] H. P. Nawada, K. Fukuda, *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, 66, 647.
- [21] L. Mathieu, D. Heuer, E. Merle-Lucotte, R. Brissot, C. Le Brun, E. Liatard, J.-M. Loiseaux, O. MÃ©plan, A. Nuttin, D. Lecarpentier, *Nucl. Sci. Eng.* **2009**, 161, 78.
- [22] P. Chamelot, L. Massot, C. Hamel, C. Nourry, P. Taxil, *J. Nucl. Mater.* **2007**, 360, 64.
- [23] V. A. Volkovich, T. R. Griffiths, R. C. Thied, *J. Nucl. Mater.* **2003**, 323, 49.
- [24] P. Taxil, L. Massot, C. Nourry, M. Gibilaro, P. Chamelot, L. Cassayre, *J. Fluor. Chem.* **2009**, 130, 94.
- [25] V. S. Naumov, A. V. Bychkov, M. V. Kormilitsyn, V. M. Chistaykov, S. V. Tomilin, V. V. Smolensky, V. K. Afonichkin, *Measurement of solubility of plutonium trifluoride and rare-earth fluorides in molten LiF-BeF₂-ZrF₄*; Report between SSC RIAR (Russia) and Los Alamos National Laboratory (USA); Dimitovgrad, **1996**.
- [26] C. J. Barton, M. A. Bredig, L. O. Gilpatrick, J. A. Fredricksen, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 307.
- [27] C. J. Barton, *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 306.
- [28] A.-L. Rollet, C. Bessada, A. Rakhmatoulline, Y. Auger, P. Melin, M. Gailhanou, D. Thiaudière, *Comptes Rendus Chim.* **2004**, 7, 1135.
- [29] A.-L. Rollet, A. Rakhmatullin, C. Bessada, *Int. J. Thermophys.* **2005**, 26, 1115.
- [30] A.-L. Rollet, S. Godier, C. Bessada, *Phys Chem Chem Phys* **2008**, 10, 3222.
- [31] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.-L. Rollet, D. Zanghi, *J. Nucl. Mater.* **2007**, 360, 43.
- [32] C. Bessada, A.-L. Rollet, A. Rakhmatullin, I. Nuta, P. Florian, D. Massiot, *Comptes Rendus Chim.* **2006**, 9, 374.
- [33] O. Pauvert, Etude structurale de sels fondus d'intérêts nucléaires par RMN et EXAFS haute température, Thèse de l'Université d'Orléans, **2009**.
- [34] O. Pauvert, D. Zanghi, M. Salanne, C. Simon, A. Rakhmatullin, H. Matsuura, Y. Okamoto, F. Vivet, C. Bessada, *J Phys Chem B* **2010**, 114, 6472.

- [35] O. Pauvert, M. Salanne, D. Zanghi, C. Simon, S. Reguer, D. Thiaudière, Y. Okamoto, H. Matsuura, C. Bessada, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9160.
- [36] H. W. Sun, B. Tanguy, J.-M. Reau, J. Portier, *J. Solid State Chem.* **1986**, *63*, 191.
- [37] Y. Kawamoto, J. Fujiwara, C. Ichimura, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *111*, 245.
- [38] Y. Kawamoto, R. Kanno, C. Ichimura, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *124*, 271.
- [39] Y. Kawamoto, R. Kanno, J. Fujiwara, *J. Mater. Sci. Lett.* **1991**, *10*, 804.
- [40] J.-L. Adam, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *287*, 401.
- [41] L. M. Toth, A. S. Quist, G. E. Boyd, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1384.
- [42] V. Dracopoulos, J. Vagelatos, G. N. Papatheodorou, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1117.
- [43] G. Hatem, F. Tabaries, M. Gaune-Escard, *Thermochim. Acta* **1989**, *149*, 15.
- [44] T. Grande, S. Aasland, S. Julsrud, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 1405.
- [45] G. Brunton, *Acta Crystallogr. B* **1973**, *29*, 2294.
- [46] G. Brunton, *Acta Crystallogr. B* **1969**, *25*, 2164.
- [47] R. Hoppe, B. Mehlhorn, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *425*, 200.
- [48] H. Bode, G. Teufer, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *283*, 18.
- [49] O. Pauvert, F. Fayon, A. Rakhmatullin, S. Krämer, M. Horvatić, D. Avignant, C. Berthier, M. Deschamps, D. Massiot, C. Bessada, *Inorg Chem* **2009**, *48*, 8709.
- [50] V. Dracopoulos, B. Gilbert, B. Borresen, G.M. Photiadis and G.N. Papatheodorou, *J Chem Soc Faraday Trans* **1997**, *93*, 3081.
- [51] M. J. Willans, K. W. Feindel, K. J. Ooms, R. E. Wasylshen, *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12*, 159.
- [52] W. J. Glover, P. A. Madden, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 7293.
- [53] *Fluoride glass fiber optics*; Academic Press: Boston, **1991**.
- [54] P. W. France, *Fluoride glass optical fibres*; Blackie, **1990**.
- [55] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, *Mater. Res. Bull.* **1975**, *10*, 243.
- [56] J. Lucas, F. Smektala, J. L. Adam, *J. Fluor. Chem.* **2002**, *114*, 113.
- [57] J. L. Adam, Thèse de l'Université de Rennes 1, **1983**.

- [58] C. C. Phifer, C. Austen Angell, J. P. Laval, J. Lucas, *J. Non-Cryst. Solids* **1987**, 94, 315.
- [59] C. A. Angell, P. A. Cheeseman, S. Tamaddon, *J. Phys. Colloq.* **1982**, 43, C9.
- [60] R. Coupé, D. Louër, J. Lucas, A. J. Léonard, *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, 66, 523.
- [61] J. Lucas, *J. Fluor. Chem.* **1995**, 72, 177.
- [62] V. Dracopoulos, G. N. Papatheodorou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2021.

CHAPITRE 2

Techniques expérimentales à haute température et modélisation atomique par dynamique moléculaire

Sommaire

I. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	45
I.1. Principe et formalisme	45
I.2. Principales interactions en RMN.....	46
I.2.1. Interaction de déplacement chimique.....	47
I.3. Expérience RMN	47
I.4. RMN haute température	49
I.4.1. Principe	49
I.4.2. Etude de la largeur des raies de résonance en RMN	50
I.4.3. Montage expérimental.....	51
I.4.4. Acquisition des spectres à haute température	54
I.5. RMN à gradients de champs pulsés	54
II. La spectroscopie d'absorption des rayons X	56
II.1. EXAFS - principe et formalisme	57
II.2. Code de calcul FEFF	61
II.3. Expérience EXAFS	61
II.3.1. Préparation des échantillons	61
II.3.2. Système de chauffage	62
II.3.3. Expérience sur synchrotron	63
II.3.3.A. Analyse et traitement des données EXAFS.....	65
III. Dynamique Moléculaire	65
III.1. Principe des calculs de dynamique moléculaire - code PIM	65
III.2. Paramètres et protocole de simulation	67
IV. Calorimétrie différentielle à balayage	69
V. Conclusions	71
VI. Références bibliographiques	72

I. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

I.1. Principe et formalisme

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire RMN est une technique de caractérisation sélective, quantitative et non destructive des matériaux. Elle sonde les noyaux dotés d'un spin nucléaire intrinsèque non nul ($I \neq 0$) et soumis à un champ magnétique intense. Pour qu'un noyau ait un nombre quantique de spin non nul, il faut que son nombre de masse soit impair et/ou son nombre de charge Z impair. Le noyau présente ainsi autour de son axe vertical appelé « spin » une rotation qui provoque l'apparition d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ qui s'exprime selon :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad \text{Equation (1)}$$

γ étant le rapport gyromagnétique du noyau étudié (s'exprime en $\text{Rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$) et $\hbar$ la constante de Planck divisée par 2π (s'exprime en 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 d'un champ magnétique, 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 l'application d'un champ magnétique externe statique $\vec{B}_0$ qui induit une interaction entre le moment magnétique $\vec{\mu}$ et le champ statique $\vec{B}_0$ (effet Zeeman). L'écart entre deux niveaux d'énergie obéit à la relation de Bohr :

$$\Delta E = |\gamma \hbar B_0| = h \nu \quad \text{Equation (2)}$$

En soumettant le système à une impulsion radiofréquence B_1 de fréquence $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$, correspondant à la fréquence de résonance (la fréquence de Larmor) du noyau observé, il est possible de provoquer $2I$ transitions entre ces deux niveaux. La figure II.1 montre une représentation schématique des niveaux d'énergie d'un spin $3/2$ en interaction avec un champ magnétique et le tableau II.1 donne les fréquences de Larmor pour les différents noyaux de notre étude pour un champ magnétique de 9,4 Tesla.

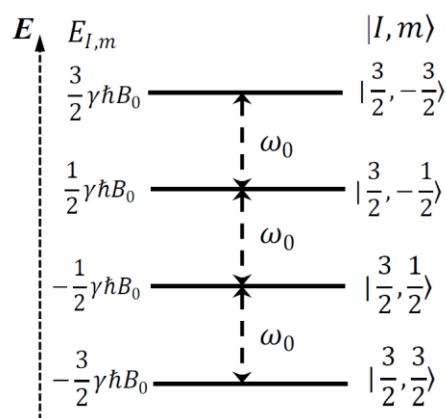


Figure II.1 : Niveaux d'énergie d'un spin 3/2 en interaction avec un champ magnétique statique

Tableau II.1 : Caractéristiques RMN des noyaux étudiés dans ce travail (l'isotope observable, son spin nucléaire, son abondance naturelle, sa fréquence de Larmor pour un champ de 9,4 T, le coefficient gyromagnétique et la sensibilité (ou réceptivité relative)) des noyaux sondés

Isotope	Spin	Abondance naturelle (%)	Fréquence de Larmor à 9,4 T (ν_0 en MHz)	γ (10^7 rad s $^{-1}$ T $^{-1}$)	Réceptivité relative R (référée à ^1H)
^{19}F	1/2	100,0	376,50	25,18	0,832
^{91}Zr	5/2	11,22	69,74	-17,6	0,00949
^{139}La	7/2	99,910	56,52	20	0,606
^7Li	3/2	92,41	291,53	10,40	0,294

I.2. Principales interactions en RMN

L'expérience RMN met en jeu un ensemble d'interactions entre atomes voisins au sein de l'échantillon. Ces interactions ont lieu via les électrons de liaison (l'interaction de couplage J), entre le gradient de champ électrique autour du noyau et la distribution anisotrope de charges dans le noyau (interaction quadripolaire), via l'espace entre deux dipôles magnétiques (l'interaction dipolaire) ou avec l'environnement électronique autour du noyau (l'interaction de déplacement chimique).

Dans les systèmes fondus du fait de la dynamique et des échanges rapides existant dans le liquide à l'échelle de temps de la RMN, seule l'interaction de déplacement chimique est mesurable, les autres interactions étant moyennées.

I.2.1. Interaction de déplacement chimique

L'interaction de déplacement chimique est sensible à l'environnement électronique des noyaux et peut fournir des informations structurales précises, en particulier sur la coordinence et la nature des premiers voisins. Elle résulte de la perturbation du champ magnétique principal B_0 vu par le noyau par son environnement électronique. Le champ effectif vu par le noyau peut donc s'écrire :

$$\vec{B} = \vec{B}_0 (1 - \sigma) \quad \text{Equation (3)}$$

σ étant le coefficient d'écran. Le terme $-\sigma\vec{B}_0$ est appelé le champ magnétique induit. Il résulte de la circulation des électrons autour du noyau en présence du champ magnétique appliqué.

La position de la raie est modifiée de quelques hertz à quelques kilohertz. En pratique, la position des raies de résonance sur un spectre est repérée par rapport au signal d'un composé ou d'une solution de référence. On définit alors le déplacement chimique isotrope δ_{iso} , indépendant du champ magnétique, exprimé en ppm (partie par million), par :

$$\delta_{iso} = \frac{\sigma_{ref}}{1 - \sigma_{ref}} \cdot 10^6 \approx (\sigma_{ref} - \sigma) \cdot 10^6 = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6 \quad \text{Equation (4)}$$

Les références utilisées pour les noyaux étudiés sont regroupées dans le tableau II.2 :

Tableau II.2 : Composés de référence utilisés pour les déplacements chimiques des différents noyaux étudiés. Les déplacements chimiques des références sont fixés à 0 ppm

Noyau	^{19}F	^{91}Zr	^{139}La
Référence	CFCl_3 1M	$\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl})_2$ saturée	LaCl_3 1M

I.3. Expérience RMN

Afin de décrire l'expérience RMN d'impulsion simple, nous nous intéresserons dans cette partie, à l'aimantation macroscopique M .

Nous proposons alors une description en trois étapes illustrées dans la figure II.2 : la phase d'équilibre, l'application de l'impulsion RF (Radiofréquence) et l'acquisition du signal : la FID (*Free Induction Decay*).

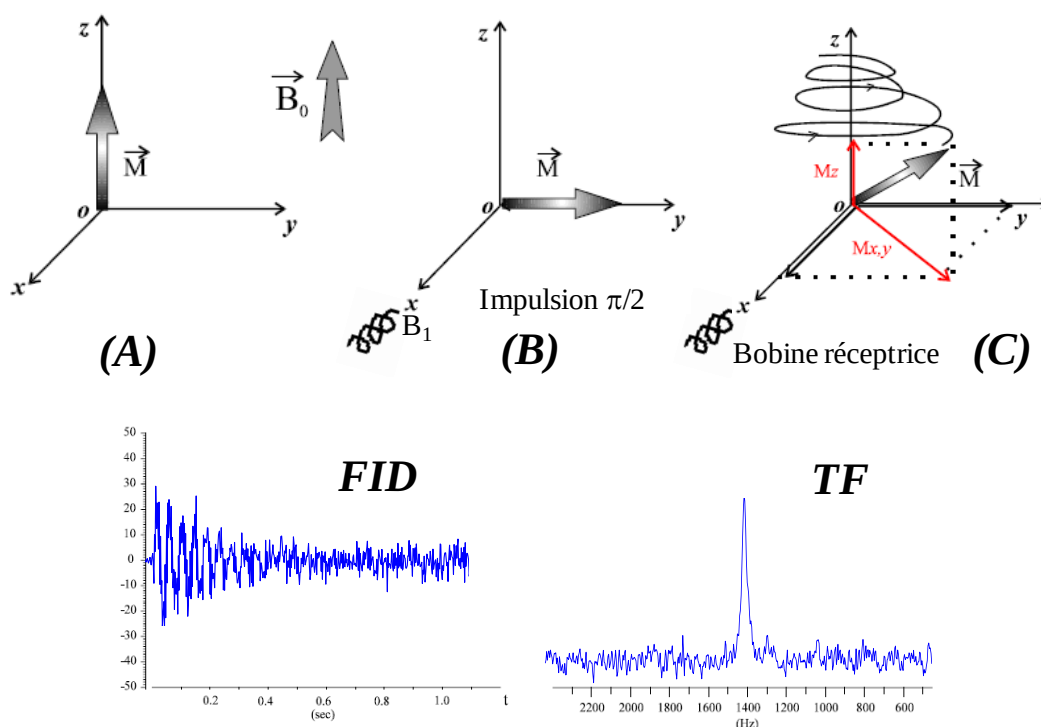


Figure II.2 : Expérience RMN et signaux FID et TF pour le ^{91}Zr dans LiF-ZrF_4 (21% mol.) +2,5% mol. LaF_3 à 850 °C sous un champ de 9,4 T

- (A) Période d'équilibre : l'échantillon est introduit dans l'aimant. Les moments magnétiques prennent la direction du champ $\vec{B}_0$, et deviennent soit parallèles au champ (moments magnétiques (α)) soit antiparallèles au champ (moments magnétiques (β)). L'aimantation macroscopique $\vec{M}$, résultante de l'ensemble des moments magnétiques pour un noyau donné, est orientée suivant la direction du champ $\vec{B}_0$ ce qui correspond à une différence de population des niveaux d'énergie à l'équilibre. On parle d'un excès de population des noyaux à l'état (α) par rapport à l'état (β). L'aimantation prépondérante est celle des noyaux de moment magnétique parallèle et elle est donc dite longitudinale.
- (B) Impulsion RF : (ou « pulse ») sa composante magnétique externe B_1 étant perpendiculaire au champ $\vec{B}_0$, elle provoque le basculement de l'aimantation sur un plan XOY pour générer une aimantation transversale. Il s'agit d'une impulsion de très courte durée (quelques microsecondes). Dans la figure II.2, on montre une impulsion de $\pi/2$ par rapport à l'axe $\vec{z}$.
- (C) FID : (pour *Free Induction Decay*) ou signal de précession libre. Il s'agit de la réponse qui suit l'impulsion. L'aimantation transversale va revenir à l'état d'équilibre de départ en oscillant autour de l'axe à la fréquence de précession des noyaux. Cette fréquence, qui est la fréquence de résonance (de Larmor), est caractéristique du noyau et dépend de son environnement électronique. La projection du vecteur d'aimantation sur le plan XOY correspond à l'aimantation transversale et décroît avec le temps. Cette décroissance peut être mesurée et correspond au temps de relaxation transversale T_2 . De la même manière,

la composante M_z représente l'aimantation longitudinale qui peut être mesurée et elle correspond au temps T_1 .

L'oscillation des noyaux provoque un champ électromagnétique qui est capté par une bobine réceptrice située suivant l'axe $\vec{x}$ (voir figure II.2). Le signal obtenu correspond à une superposition de sinusoïdes amorties, chacune correspondant à une configuration pour le noyau observé : c'est la FID. Ce signal est enregistré en fonction du temps puis subit une transformée de Fourier pour obtenir le spectre RMN en fréquence^[1,2]. En fonction des caractéristiques du noyau étudié, l'obtention d'un signal FID suffisamment long correspondant à un signal TF dont le rapport signal/bruit est satisfaisant, peut nécessiter une accumulation de plusieurs centaines voire milliers de spectres pour un même noyau dans les mêmes conditions expérimentales. A titre d'exemple, nous avons accumulé plus de 2000 spectres du ^{91}Zr pour chaque échantillon afin d'optimiser la qualité des spectres FID et TF.

I.4. RMN haute température

I.4.1. Principe

Le signal enregistré lors d'une expérience RMN à haute température dans un système à l'état fondu, est un signal unique et fin (voir figure II.3). Les différentes configurations existant dans le bain pour le noyau observé sont en échange rapide par rapport à l'échelle de temps de la RMN. Le signal résultant est alors une moyenne de toutes les configurations prises au cours de l'acquisition, ce qui se traduit par une raie unique. Le spectre obtenu est caractérisé par sa position δ qui est la valeur moyenne des déplacements chimiques des différentes configurations chimiques présentes, pondérés par leur abondance, et par sa largeur à mi-hauteur.

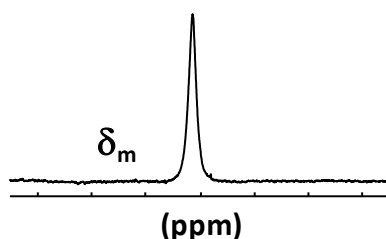


Figure II.3 : Signal RMN unique et fin (TF du signal FID) obtenu lors d'une mesure à haute température dans un milieu fondu caractérisé par sa position δ_m en ppm

Dans le cas général où le noyau étudié « N » (^{91}Zr ou ^{139}La par exemple) existe avec une certaine fraction atomique dans une espèce « A_i » ($[\text{ZrF}_6]^{3-}$ ou $[\text{LaF}_7]^{4-}$ par exemple), le déplacement chimique du noyau N s'exprime selon :

$$\delta_{(X)} = \sum_i X_{A_i}^N \delta^N(A_i) \quad \text{Equation (5)}$$

$\delta^N(A_i)$ étant le déplacement chimique du noyau N dans l'espèce A_i et $X_{A_i}^N$, le rapport du nombre de noyaux N contenus dans A_i sur le nombre total de noyaux N.

La mesure de l'évolution du déplacement chimique nous permet de déterminer l'existence d'une ou de plusieurs espèces dans le liquide. La variation du déplacement chimique en fonction de la température ou de la composition est fonction du type d'espèces dans le mélange fondu et de leur proportion.

I.4.2. Etude de la largeur des raies de résonance en RMN

Les propriétés de l'aimantation dépendent de l'état physique de l'échantillon et subissent de nombreux changements lorsque l'échantillon étudié est un liquide ou un gaz par rapport à un solide. Dans un système fondu tel que celui étudié dans ce manuscrit, les entités ioniques sont en mouvements rapides d'échanges et/ou de translation. Un atome ou un groupe d'atomes migrent d'une molécule à une autre. Les effets de couplage entre les spins nucléaires sont considérablement réduits par ces mouvements jusqu'à disparaître complètement en première approximation. Le signal obtenu est un signal RMN fin et unique [3], comme décrit dans le paragraphe précédent.

Dans le cas des noyaux quadripolaires, les couplages électrostatiques du moment nucléaire quadripolaire avec les gradients de champs électriques présents autour du noyau sont aussi considérablement réduits dans les liquides par le mouvement des espèces ioniques. Cependant, les fluctuations rapides des gradients de champs électriques autour du noyau influent directement sur le moment quadripolaire du noyau. Elles induisent des transitions entre les niveaux d'énergie des spins individuels voisins et provoquent un élargissement des raies de résonance [4].

L'élargissement des raies de résonance est de l'ordre de $1/T_1$ à l'échelle de fréquence. En général, l'élargissement des raies dépend à la fois du désordre dans le milieu et du temps de corrélation τ_c qui exprime la durée de corrélation entre deux configurations différentes de l'environnement du noyau, à deux instants différents. Ce temps de corrélation dépend directement de la viscosité du milieu. Le spectre RMN est d'autant plus large que le désordre créé par les espèces ioniques est plus grand et que le temps de corrélation diminue.

Dans l'approximation d'un rétrécissement extrême (ou *Extreme Narrowing Approximation*), c'est-à-dire dans la limite d'un temps de corrélation faible, les temps de relaxation T_1 et T_2 sont équivalents et sont décrits en fonction du spin I , la fréquence quadripolaire du noyau ainsi que le temps de corrélation τ_c , selon l'équation (6) [3] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{e^2 \cdot q_{zz} \cdot Q}{\hbar}\right)^2 \tau_c \quad \text{Equation (6)}$$

Donc, en fonction du noyau, son spin nucléaire, son moment quadripolaire et la viscosité du mélange qui influe sur le temps de corrélation τ_c , le temps de relaxation varie et induit des variations au niveau de la largeur à mi-hauteur des raies de résonance. Une viscosité élevée provoque un ralentissement du mouvement des atomes et des molécules dans le milieu, donc un temps de corrélation plus long. Ce dernier induit des temps de relaxation de spin plus courts et

un élargissement de la raie de résonance en RMN, la largeur de la raie de résonance dépendant directement du temps de relaxation (vertical et longitudinal) selon :

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_{1,2}} \quad \text{Equation (7)}$$

Où $\Delta\nu_{1/2}$ représente la largeur à mi-hauteur de la raie de résonance (exprimée en Hz).

La figure II.4 illustre deux exemples de systèmes dont la qualité des signaux RMN (longueur du FID, largeur à mi-hauteur des spectres TF et rapport S/B) n'est pas la même.

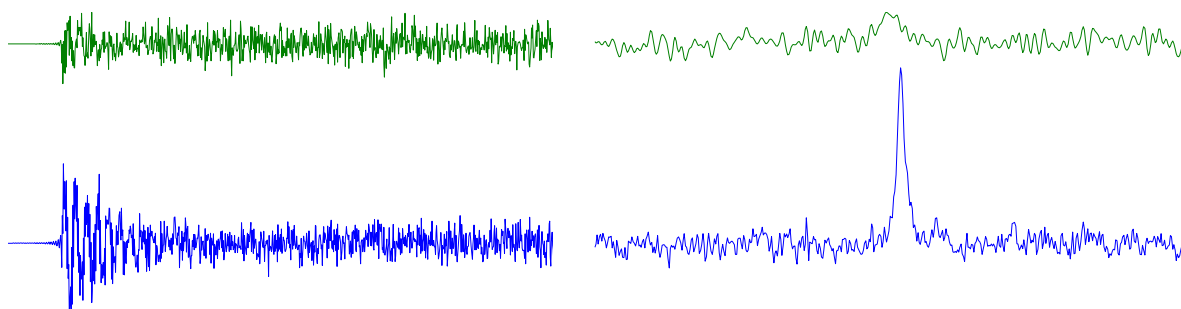


Figure II.4 : FID et spectres RMN du ^{91}Zr obtenus dans le cas d'un système peu visqueux (2,5% mol. LaF_3) (bas) et d'un autre plus visqueux (40% mol. LaF_3) (hauts)

La largeur des raies est calculable formellement par l'intermédiaire du calcul des temps de relaxation grâce aux équations de Bloch ^[1,2] qui tiennent compte des flux d'aimantation dus à l'échange des espèces. Dans ce travail, nous n'avons pas effectué de mesures du temps de corrélation ou de relaxation mais il nous a été possible d'estimer la relaxation à partir de la largeur mesurée des raies dans le liquide.

I.4.3. Montage expérimental

Les échantillons étudiés par RMN correspondent à des mélanges de poudres de fluorures broyées séparément et ensemble, en boîte à gants dans un environnement inerte d'argon, afin de former un mélange homogène tout en évitant le contact des fluorures avec l'oxygène de l'air. Le mélange est constitué de LiF (origine : Sigma Aldrich, pureté 99,98%), ZrF_4 (origine : Astron, pureté 99,99%) et LaF_3 (origine : Alfa Aesar, pureté 99,99%).

Dans le cadre de cette étude, nous avons ciblé une large gamme de compositions du système $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$. Ces compositions sont reportées dans le tableau II.3. Dans chacune des quatre premières séries, la teneur en LaF_3 est fixée et celle de ZrF_4 (x) varie entre 5 et 50% mol. Dans la cinquième série, la teneur en ZrF_4 est fixée à 21% mol. (composition eutectique du binaire, correspondant aussi à la composition choisie pour le bain du réacteur *MSFR*) et celle de LaF_3 (x) varie entre 2,5 et 40% mol.

Tableau II.3 : Compositions étudiées dans le système $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$

LiF (% mol.)	ZrF ₄ (% mol.)	LaF ₃ (% mol.)
100-x	$5 \leq x \leq 50$	0
95-x	$5 \leq x \leq 50$	5
90-x	$5 \leq x \leq 50$	10
80-x	$5 \leq x \leq 50$	20
79-x	21	$2,5 \leq x \leq 40$

Une masse d'environ 70 mg de ce mélange de poudres est conditionnée sous argon dans un creuset en nitrure de bore BN (origine : Kennametal Sintec, type BN7000) de très haute pureté, de diamètre externe de 9 mm et de hauteur de 14 mm. L'étanchéité est assurée grâce à un bouchon à vis en BN. Le nitrure de bore a été choisi car il est inerte vis-à-vis des fluorures fondus et compatible avec l'observation RMN à haute température.

La figure II.5 présente un schéma du creuset en BN et le spectromètre RMN utilisés. Le creuset en BN contenant l'échantillon est placé dans la sonde RMN développée au laboratoire CEMHTI en collaboration avec la société Bruker, pour les mesures à haute température [5-17]. Le creuset est chauffé par deux lasers CO_2 ($\lambda=10,6 \mu\text{m}$) situés en-dessous et au-dessus de l'aimant supraconducteur et dirigés sur l'échantillon *via* deux miroirs. Le chauffage haut et bas permet d'assurer une bonne homogénéité de chauffage en limitant les gradients de température au niveau de l'échantillon. Ce système de chauffage permet d'atteindre des températures supérieures à 1000 °C en quelques minutes. Un système informatique permet de contrôler la puissance des lasers et donc la température au niveau de l'échantillon avec une précision de ± 10 °C.

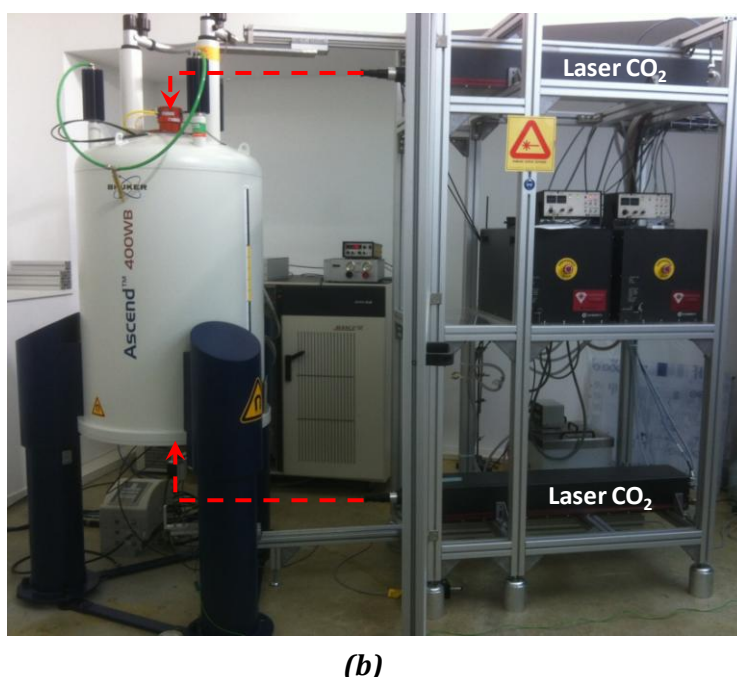
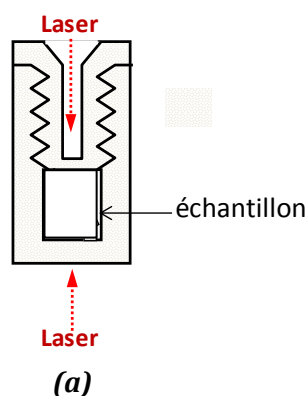


Figure II.5 : (a) schéma du creuset en BN contenant l'échantillon et irradié de haut et de bas par le Laser CO_2 et (b) montage expérimental RMN à haute température

Les températures de fusion de nos échantillons n'étant pas précisément connues en raison de l'absence du diagramme de phase ternaire du $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$, nous avons tout d'abord effectué une étude des mélanges par DSC et déterminé leurs points de fusion. Ensuite, et avant l'acquisition des spectres RMN, la température est déterminée par un étalonnage préalable en fonction de la puissance du laser, (voir figure II.6). Un flux d'argon est utilisé afin d'assurer un environnement inerte autour du creuset et d'éviter l'oxydation du nitrure de bore à $T > 800^\circ\text{C}$. Un flux d'air à température ambiante circule dans la sonde et permet de refroidir l'électronique et la bobine radiofréquence.

La température est déterminée par un étalonnage en fonction de la puissance des lasers à partir de composés purs ou eutectiques dont les températures de fusion sont connues (tels que LiF pur de $T_f=849^\circ\text{C}$, NaF pur de $T_f=998^\circ\text{C}$). La figure II.6 montre un exemple de courbe d'étalonnage.

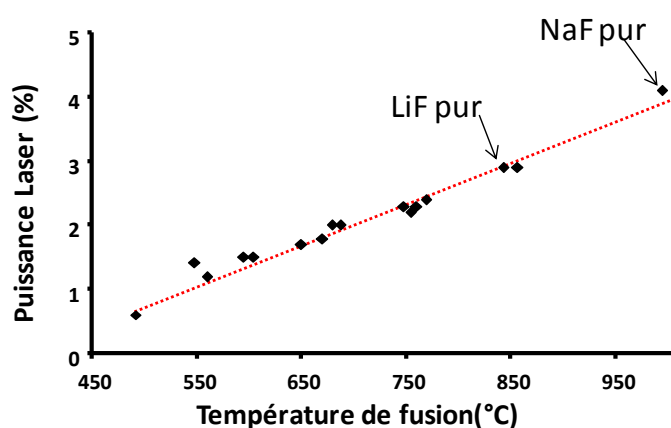


Figure II.6 : Courbe d'étalonnage de la puissance laser en fonction de la température de fusion de composés fluorés

Les fusions sont ensuite suivies grâce aux modifications brutales du signal observées lors du passage à l'état liquide où l'on passe d'un signal large ou parfois non observable (dans ces conditions expérimentales) à un signal fin et bien résolu, comme le montre la figure II.7.

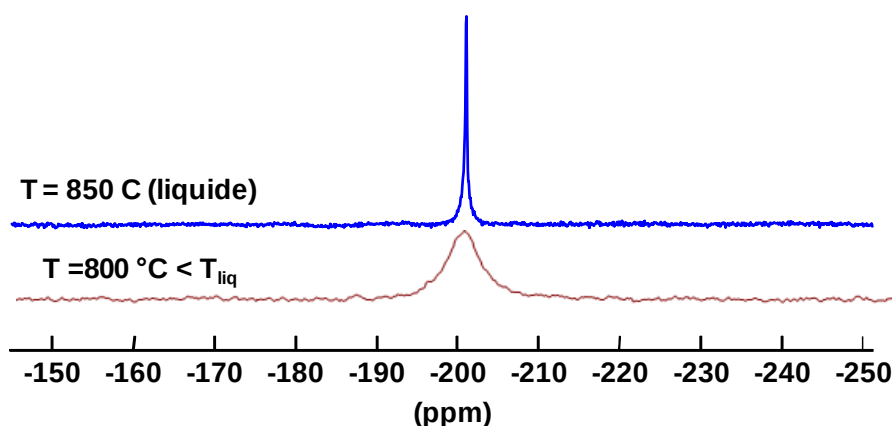


Figure II.7 : Comparaison du spectre RMN de LiF solide à T ambiante (signal large) et celui de LiF fondu à 850°C (obtenu à $\delta = -201$ ppm)

I.4.4. Acquisition des spectres à haute température

Les mesures de déplacements chimiques sont effectuées pour chaque composition environ 10 °C au-dessus de sa température de fusion, à 750 et à 850 °C (température commune à tous les échantillons). La durée nécessaire pour l'acquisition d'un spectre ^{91}Zr ou ^{139}La est relativement longue (entre 10 et 20 minutes). Comme nous l'expliquons dans le paragraphe I.4.2, ces noyaux quadripolaires présentent un temps de relaxation relativement court et des sensibilités (réceptivités) faibles (Tableau II.1). Le rapport signal/bruit dans les spectres RMN sont relativement faibles. Il est donc nécessaire d'accumuler un grand nombre de spectres afin d'optimiser la qualité du signal. Contrairement aux noyaux ^{91}Zr et ^{139}La , la durée d'acquisition d'un spectre ^{19}F est de quelques secondes. Les spectres du ^{19}F , spin $\frac{1}{2}$ et 100% abondant, malgré les temps de relaxation parfois longs (de plusieurs secondes) sont obtenus en quelques scans. En raison de la gamme de déplacement chimique très étroite du noyau ^7Li , il est difficile de suivre l'environnement local du lithium par RMN à haute température du fait des trop faibles variations peu significatives. L'information pertinente au niveau de l'alcalin est plutôt reliée à sa dynamique et nous avons donc mesuré son coefficient d'autodiffusion par RMN à gradients de champs pulsés (détaillé dans le paragraphe I.5.)

Les conditions d'acquisitions utilisées pour chacun des noyaux étudiés *i.e.* ν_0 la fréquence de Larmor (fréquence de résonance du noyau à un champ de 9,4 T), P_1 la durée de l'impulsion RF utilisée, le temps de recyclage D_1 (durée entre deux scans successifs) ainsi que le nombre de scans N sont données dans le tableau II.4 suivant :

Tableau II.4 : Conditions d'acquisitions utilisées lors des mesures RMN haute température pour les noyaux ^{19}F , ^{91}Zr et ^{139}La

Noyau observé	Fréquence de Larmor (MHz) à 9.4 T	Durée d'impulsion P_1 (μs)	Temps de recyclage D_1 (ms)	Nombre de scans
^{19}F	376,49	55	500	16
^{91}Zr	37,20	65	300	2048
^{139}La	56,52	50	100	2048

I.5. RMN à gradients de champs pulsés

Dans le cadre de l'étude des sels fondus, il est important de compléter la description de l'aspect structural et de la spéciation par l'étude dynamique du milieu. Une autre technique RMN, la RMN à gradients de champ pulsé (PFG NMR), nous permet de mesurer directement le coefficient d'autodiffusion « D » des noyaux observables dans le liquide. Ce coefficient représente la capacité de l'atome ou du complexe à se déplacer dans son environnement et intervient dans tous les modèles qui décrivent des systèmes dynamiques. Il est décrit par l'équation de Stokes-Einstein selon :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad \text{Equation (8)}$$

Où T représente la température, η la viscosité thermique, R_h le rayon hydrodynamique de la molécule sphérique et k la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

Un nouveau dispositif à haute température, utilisant le même type de chauffage par laser a été développé au CEMHTI afin de mesurer les coefficients d'autodiffusion de différents noyaux dans les mélanges fondus et corrosifs jusqu'à 1300°C [18-21]. L'avantage de cette méthode est d'être sélective et de permettre une mesure directe de D *in situ* à haute température.

La sonde RMN utilisée est une sonde commerciale Bruker modifiée au laboratoire pour les mesures à haute température (5,5 gauss/cm/A, 10A) (figure II.8). Afin de protéger les bobines RF et gradient, le creuset est introduit dans un tube de protection en mullite entouré par un second tube en alumine. Plusieurs barrières en céramique permettent ainsi de confiner la chaleur autour de l'échantillon et de protéger les bobines [18-20].

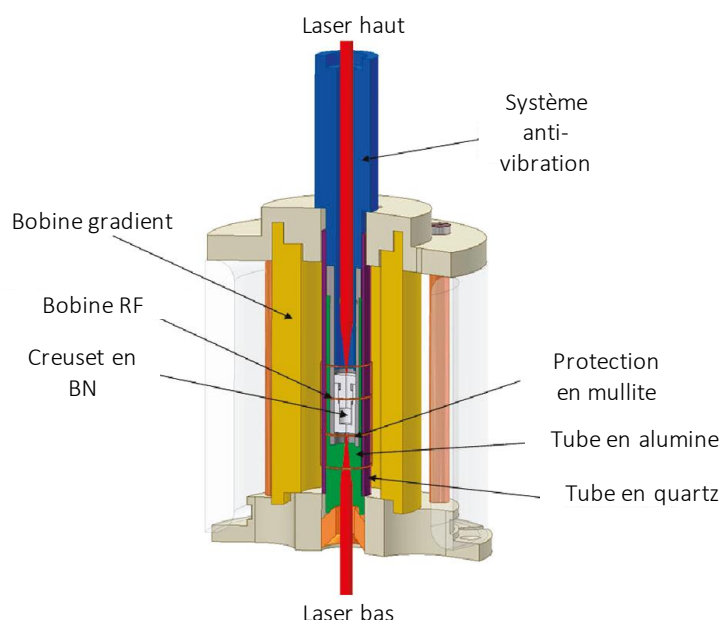


Figure II.8 : Schéma de la sonde gradient haute température développée pour les mesures de coefficients d'autodiffusion dans les fluorures fondus [19]

Nous avons utilisé une séquence d'impulsions RMN combinant des impulsions de gradient bipolaire et un écho stimulé [22]. La séquence, optimisée suivant le noyau étudié, est répétée 8 fois en fonction du gradient croissant. Elle est schématisée dans la figure II.9.

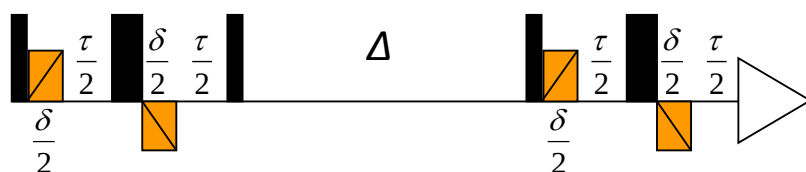


Figure II.9 : Séquence "STE-BP" utilisée lors des mesures du coefficient d'autodiffusion par RMN à gradients de champs pulsés au CEMHTI [18-21]

Cette séquence contient un premier bloc d'impulsions qui sert à encoder les spins nucléaires spatialement. Dans la seconde étape, ces spins sont laissés diffuser pendant une durée Δ . Enfin, un deuxième bloc d'impulsions permet de décoder leur position.

Le coefficient d'autodiffusion est obtenu par la régression de la courbe d'atténuation du signal (figure II.10).

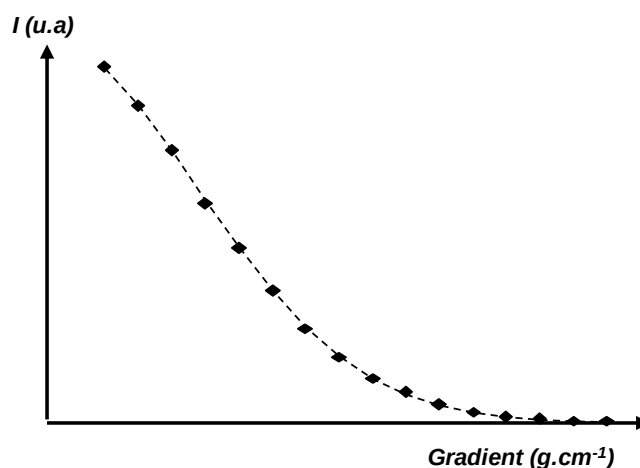


Figure II.10 : Atténuation du signal RMN en fonction du gradient dans LiF-ZrF_4 (5% mol) + 5% mol LaF_3

Ce coefficient est déduit de l'équation suivante, qui dépend du noyau étudié et de la force du gradient utilisé.

$$I = I_0 \exp \left[-D(\gamma g \delta)^2 \left(\Delta + \frac{2\delta}{3} + \frac{3\tau}{4} \right) \right] \quad \text{Equation (9)}$$

γ étant le coefficient gyromagnétique du noyau étudié (MHz.T^{-1}) et g la valeur du gradient.

A titre d'exemple, le coefficient d'autodiffusion du ^{19}F et du ^7Li varie entre 1.10^{-9} et $10.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ dans des systèmes fondus fluorés, selon la composition du mélange et sa température. Les résultats obtenus par cette technique sont en bon accord avec les ordres de grandeurs obtenus par la méthode des traceurs isotopiques ^[23,24] dans certains fluorures fondus.

II. La spectroscopie d'absorption des rayons X

Au cours de ce travail de thèse, nous avons également effectué des mesures EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) à haute température sur rayonnement synchrotron. Nous avons mesuré les spectres d'absorption au seuil K du Zr dans des fluorures fondus. Cette technique permet en sondant l'environnement local autour des éléments tels que Zr d'accéder à des informations (coordinences, distances, nature des voisins) complémentaires à celles obtenues par la RMN.

La spectroscopie d'absorption rayons X a connu un développement rapide depuis la fin des années 1970 grâce au développement des sources intenses de rayonnement X continu appelé rayonnement « synchrotron ». En partant de la formulation du signal EXAFS, il est devenu possible de déterminer le nombre de coordination d'une espèce atomique donnée et la distance interatomique avec les premiers voisins autour d'un atome donné dans différents types de systèmes.

Nous proposons dans cette partie une description simplifiée de la technique d'absorption des rayons X notamment dans le cas particulier des systèmes désordonnés tels que les sels fondus. Nous poursuivons par une analyse des signaux obtenus et décrivons notre approche de calcul des spectres EXAFS par la dynamique moléculaire en utilisant le code Feff.

II.1. EXAFS - principe et formalisme

Dans le processus d'absorption des rayons X en géométrie de transmission, on considère un faisceau de photons monocinétiques d'énergie $h\nu$ et d'intensité I_0 qui interagit avec un échantillon d'épaisseur x . Pendant la traversée de l'échantillon, une partie des photons est absorbée ($I < I_0$, voir figure II.11). L'intensité transmise (I) est reliée à I_0 par la loi de Beer-Lambert :

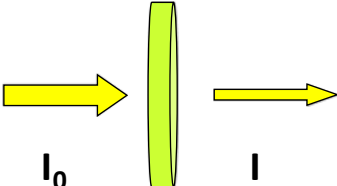
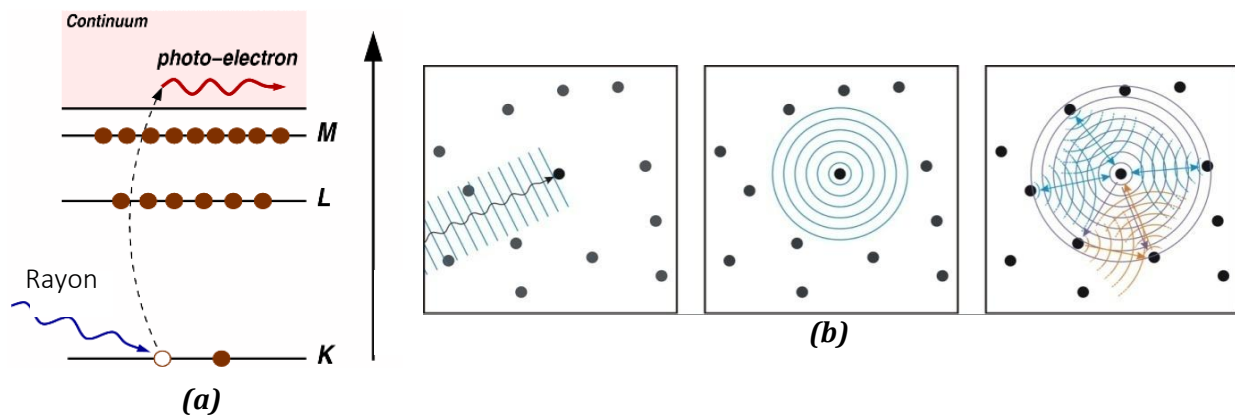
$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{Equation (10)}$$


Figure II.11 : Schéma d'une expérience d'absorption en transmission

La décroissance de l'intensité des rayons X durant la traversée de la matière s'exprime par un coefficient d'absorption μ , en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents. Ce coefficient traduit l'existence de transitions électroniques à partir d'un état fondamental vers un état excité.

L'absorption de la lumière par la matière est un processus photoélectrique au cours duquel les électrons de l'état fondamental sont envoyés vers les niveaux vides de la bande de conduction et dans le continuum (voir figure II.12 (a)). Après absorption du photon incident, un « photoélectron » est émis et peut être représenté par une onde sphérique qui est rétrodiffusée par les atomes environnants (représentée dans la figure II.12 (b)). L'état final résultant correspond alors à la superposition des ondes sortantes (les cercles) et rétrodiffusées (les arcs de cercles) qui, du fait de leur différence de phase peuvent interférer de manière constructive ou destructive, produisant ainsi les oscillations EXAFS.



Figures II.12 : Schémas illustrant le phénomène d'excitation, d'émission d'onde et sa rétrodiffusion dans le cadre de l'EXAFS

Les oscillations EXAFS sont observées dans la zone post-seuil du signal d'absorption. L'analyse par transformée de Fourier de ces oscillations s'étendant jusqu'à 1000 eV ou plus après seuil, donne la probabilité de distribution des atomes voisins autour de l'atome absorbeur en fonction de leur distance. Un exemple de spectre d'absorption de rayons X obtenu au seuil K du Zr est donné dans la figure II.13. Il s'agit de l'évolution du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie du faisceau incident (E en eV).

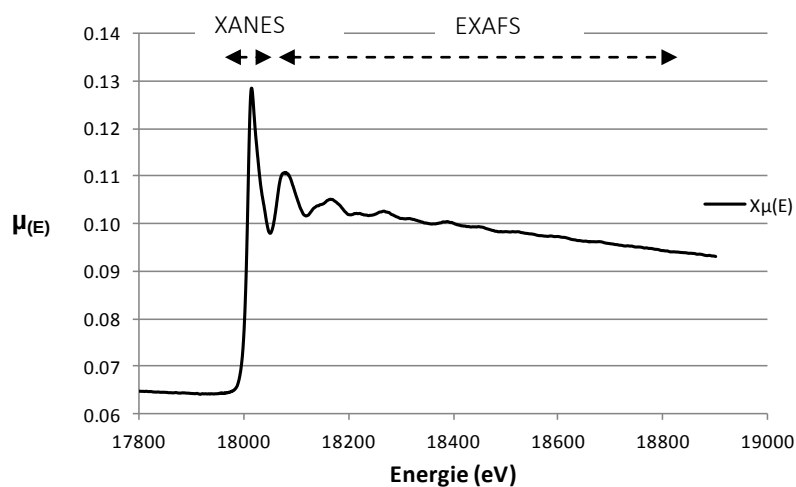


Figure II.13 : Spectre d'absorption des rayons X au seuil K du Zr dans ZrF_4 : saut de seuil, région XANES et oscillations EXAFS

Au voisinage immédiat du seuil (≈ 50 eV), on observe d'autres structures ou résonances (région dite XANES) 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.

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 :

$$\chi(E) = \frac{[\mu(E) - \mu_0(E)]}{\mu_0(E)} \quad \text{Equation (11)}$$

Le terme $\mu(E)$ désigne le coefficient d'absorption et $\mu_0(E)$ le coefficient d'absorption atomique.

Dans le cas des systèmes désordonnés tels que les fluorures fondus, l'expression théorique du signal EXAFS $\chi(k)$ obtenu au seuil K généralisé fait intervenir explicitement la fonction de distribution radiale $g(r)$.

$$\chi(k) = \frac{NS_0^2(k)F(k)}{k} \int_0^\infty \frac{g(r)}{r^2} e^{-2r/(\lambda(k))} \sin(2kr + \varphi(k)) dr \quad \text{Equation (12)}$$

Où k est le vecteur d'onde donné par :

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_0)} \quad \text{Equation (13)}$$

E_0 étant l'énergie du seuil, m la masse d'un électron et h la constante de Planck.

Le spectre d'oscillations EXAFS obtenu correspond donc à l'évolution de $\chi(k)$ en fonction du vecteur d'onde k . Généralement, ce signal est pondéré par un facteur k^n afin de donner plus de poids aux valeurs à grand k en augmentant le rapport signal sur bruit. L'exemple de la figure II.14 présente des oscillations EXAFS « $k^2\chi(k)$ ».

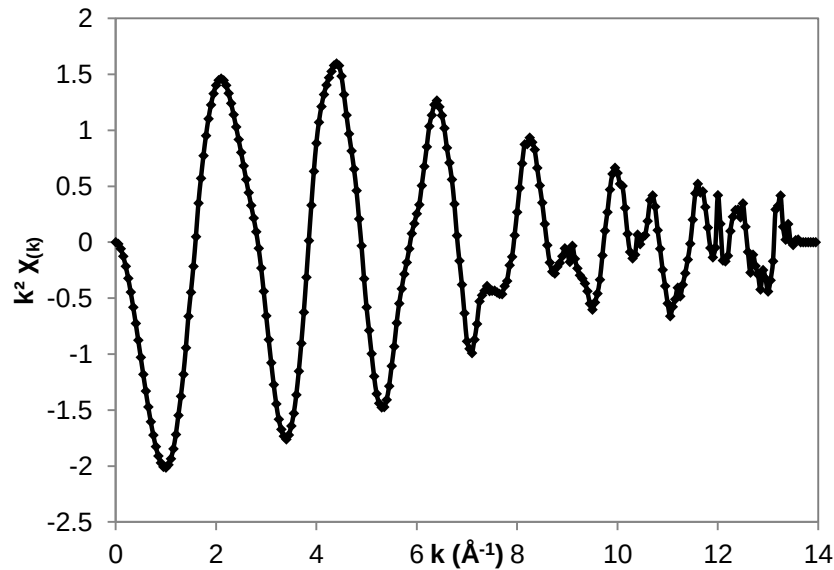


Figure II.14 : Spectre d'oscillations EXAFS au seuil K du Zr dans ZrF_4 à température ambiante

Pour obtenir des informations quantitatives, il est nécessaire de faire un affinement des spectres expérimentaux à partir de la formule analytique de $\chi(k)$ (équation (17)). Elle comprend des paramètres structuraux tels que le nombre de voisins N , des paramètres électroniques tels que le facteur de rétrodiffusion F , le déphasage atomique ϕ et le libre parcours moyen du photoélectron λ dans le matériau. Ces paramètres sont liés à la nature chimique autour de l'atome absorbeur. La généralisation de la formule EXAFS fait intervenir explicitement la

fonction de distribution radiale $g(r)$ (densité volumique des particules voisines à une distance r d'un atome donné).

Pour des systèmes ordonnés ou peu désordonnés, on utilise généralement une gaussienne pour décrire $g(r)$. On obtient alors, par intégration, la formule classique standard de l'EXAFS développée par Sayers *et al.* [25,26]. En revanche, pour des systèmes très désordonnés tels que les liquides, cette distribution devient très asymétrique. Il existe plusieurs méthodes utilisées pour rendre compte de cette asymétrie. La méthode des cumulants [27] utilise un artifice mathématique qui consiste à rajouter des termes d'ordre 3 et 4 dans la fonction exponentielle et le sinus. Les méthodes Yang [28] et GNXAS [29] (du nom du logiciel qui permet d'affiner les données EXAFS), utilisent une $g(r)$ plus réaliste qui a été établie à partir de données de diffusion de rayons X ou neutrons et de calculs de dynamique moléculaire sur des liquides. En plus de R (distance avec le premier voisin) et σ (facteur de Debye Waller), elle fait intervenir un paramètre supplémentaire β , le *skewness* qui rend compte de l'asymétrie de la distribution. Pour notre étude, nous avons choisi d'utiliser la méthode proposée par P.A. Madden et mise en œuvre par Okamoto [30] et plus récemment par Pauvert *et al.* [31,32] qui consiste à s'affranchir complètement de la fonction $g(r)$ en déterminant directement par des calculs de dynamique moléculaire, la position des atomes pour une configuration donnée à une température donnée, puis d'injecter ces positions dans le code de calcul Feff pour générer des oscillations EXAFS « théoriques ». En réitérant cette opération pour plusieurs milliers de configurations atomiques, il est ainsi possible de reproduire de façon satisfaisante un spectre EXAFS expérimental obtenu à une température donnée. Cette méthode a été employée avec succès sur du platine solide et des sels fondus tels que RbBr, SrCl₂ et ZrF₄-AF (A=Li, Na et K).

Dans ce travail, la procédure de réitération a été répétée environ 25 000 fois afin d'obtenir un signal théorique comparable au signal expérimental obtenu à la même température (850 °C). Cette procédure permet, lorsque le potentiel d'interaction atomique (dans le cas d'un calcul classique) qui décrit le système étudié, est correct, de s'assurer de sa validité et d'obtenir des informations structurales (coordinences, distances, $g(r)$ pour chaque paire) directement à partir des fichiers de trajectoires atomiques générés par les calculs de dynamique moléculaire grâce à l'analyse statistique de ces trajectoires.

Pour déterminer les coordinences d'un cation et la distance avec ses plus proches voisins, il suffit de compter directement combien d'ions sont présents et à quelle distance autour de chaque cation tout au long de la simulation. Ceci nécessite le choix d'un rayon de coupure correspondant à la première sphère de solvation. Nous avons choisi les distances correspondant aux premiers minima des fonctions de distribution radiale.

L'observation de la position du premier pic de la $g(r)$ d'une paire donnée ainsi que l'utilisation de critère géométrique permet de nous renseigner sur l'existence de fluors pontants, c'est-à-dire d'ions fluors F⁻ communs qui viennent connecter deux cations Zr⁴⁺ et La³⁺, pour former un réseau d'ions. Suivant le nombre de fluors en commun, il est possible de déterminer le type de connexions entre les différents polyèdres anioniques du réseau ainsi formé. L'apport de la dynamique moléculaire permet d'aller plus loin dans l'analyse des données en étudiant par

exemple la dynamique de la première sphère de solvation d'un cation. Pour cela, nous avons utilisé une fonction d'autocorrélation de cage, dont le formalisme a été développé par Rabani *et al.*^[33]. Elle permet de corrélérer l'existence ou non d'une liaison pour chaque paire atomique en fonction du temps. Cette fonction étant décroissante de façon exponentielle avec le temps, il est possible de lui associer un temps de relaxation unique τ au bout duquel la fonction de corrélation de cage prend la valeur $1/e$. L'étude de l'influence de la composition du système LiF-ZrF₄-LaF₃ sur ce temps de relaxation permet de rendre compte efficacement de la dynamique d'échange entre la sphère de solvation d'un cation donné et le reste du système.

II.2. Code de calcul FEFF

Feff est un code de calcul^[34] de diffusion multiple ab-initio. Il est composé de 4 sous-modules qui permettent, après avoir dénombré tous les chemins de diffusion multiple possibles entre l'atome absorbeur et ses voisins, de calculer les phases et amplitudes de rétrodiffusion d'une paire d'atome donné, le terme de Debye Waller σ qui traduit le désordre thermique et qui est à l'origine de l'amortissement des oscillations EXAFS. Grâce à un calcul d'ondes planes puis sphériques en utilisant des potentiels atomiques, le logiciel Feff permet pour une configuration atomique donnée de calculer la diffusion du photoélectron éjecté en considérant les différents chemins de rétrodiffusion entre les atomes voisins et l'atome absorbeur. La somme de tous ces chemins de rétrodiffusion (simple ou multiple) contribue au signal EXAFS total.

II.3. Expérience EXAFS

II.3.1. Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés pour les expériences EXAFS ont été préparés de la même manière que pour la RMN à haute température. Les mélanges de fluorures ont été préparés en boîte à gants à partir de poudres de LiF, ZrF₄ et LaF₃ puis broyés manuellement pendant 5 minutes afin d'obtenir un mélange homogène. Les compositions étudiées en EXAFS sont les mêmes qu'en RMN, les températures d'acquisition étant de 650, 750 et 850 °C pour la plupart de ces échantillons (figurant dans le tableau II.3).

Les sels fluorés ont ensuite été dilués dans une poudre de nitrure de bore (BN). La quantité de poudre nitrure de bore (BN) est calculée de façon à assurer un saut au seuil d'absorption du Zr de 1 en utilisant le logiciel Absorbix^[35]. Le BN permet de retenir les fluorures dans la phase liquide et d'obtenir des pastilles plus homogènes et plus compactes à l'état solide. De plus, il est inerte vis-à-vis des fluorures et il est quasi « transparent » aux rayons X dans la gamme d'énergie étudiée.

Une masse d'environ 40 mg du mélange sels + poudre de BN est pressée sous 5 tonnes pour obtenir une pastille de 400 μ m d'épaisseur et de 0,7 cm de diamètre (ou 0,8 selon le système de chauffage utilisé). Pour éviter tout contact avec l'air, la pastille est introduite dans une cellule en

BN développée au laboratoire ^[36] et dédiée spécialement aux mesures EXAFS en transmission et à haute température. La cellule est constituée de deux plaques de nitrure de bore pyrolytique entre lesquelles la pastille est introduite. Ces plaques sont vissées ensemble pour assurer une bonne étanchéité. La cellule est introduite dans un cylindre en BN muni d'un bouchon à vis qui permet son étanchéité. Ce cylindre en BN constitue une deuxième barrière développée pour l'étude d'échantillons radioactifs tels que le thorium (figure II.15).

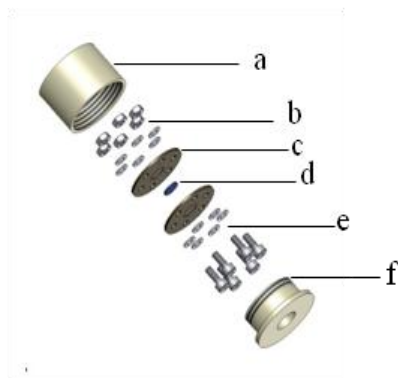


Figure II.15 : Schéma de la cellule EXAFS utilisée pour les mesures en transmission à haute température (jusqu'à 1500 °C). a : cylindre en BN – b : écrous et rondelles en acier – c : plaque en PBN (trouée pour introduire la pastille) – d : pastille (sels + poudre BN) – e : rondelles et vis – f : bouchon à vis du cylindre en BN ^[36]

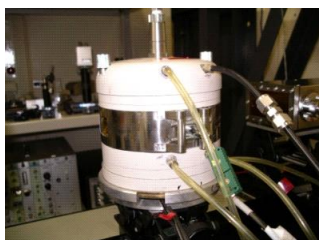
II.3.2. Système de chauffage

Plusieurs séries de mesures EXAFS ont été menées sur la ligne BL27 B du « Photon Factory » au Japon et les lignes « DIFFABS » et « MARS » du synchrotron SOLEIL en France. Un four a été spécialement conçu au laboratoire pour permettre des mesures en transmission à haute température. La géométrie est prévue pour s'adapter aux différentes configurations sur les lignes de lumière (dimensions, poids, température...), et pour pouvoir remplacer simplement l'échantillon. C'est un four conçu comme une « double coquille » avec une ouverture facile (conçu par la Société CERHEC) dans lequel on insère un tube en inconel instrumenté de part et d'autre pour laisser passer le faisceau, et permettre la mesure de la température au niveau de l'échantillon. La figure II.16 montre le four ouvert afin de visualiser le tube en inconel. Ce tube est muni de deux fenêtres en Kapton refroidies par une circulation d'eau (à 15 °C). On maintient un balayage par un flux de gaz hélium afin de maintenir un environnement inerte autour de la cellule et éviter une éventuelle oxydation du BN à haute température (au-delà de 800 °C).



Figure II.16 : Four EXAFS ouvert et son tube en inconel contenant la cellule EXAFS

Pour les mesures effectuées au Japon, le four se présente sous forme d'une enceinte en aluminium qui est refroidie et balayée par un flux de gaz hélium. Dans ce four, l'échantillon se positionne entre deux éléments chauffants en graphite recouverts de BN, percés en leur milieu pour laisser passer les rayons X (voir figure II.17).



(a)



(b)

Figure II.17 (a) : Four EXAFS utilisé sur la ligne BL27 B à Tsukuba (PF-KEK) au Japon (a) – système de chauffage à l'intérieur du four (b)

II.3.3. Expérience sur synchrotron

Lors des mesures EXAFS en transmission, on enregistre les intensités incidentes et transmises, avant et après la traversée de l'échantillon afin d'en extraire le coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie du faisceau incident.

Un monochromateur constitué de double cristaux de Si (111) est placé en amont par rapport à l'échantillon et permet de balayer en longueur d'onde λ du faisceau incident (et donc l'énergie E selon $E = \frac{h.c}{\lambda}$; « h » étant la constante de Planck et « c » la vitesse de la lumière dans le vide). Après la traversée de l'échantillon, le faisceau transmis est détecté (I) par un système de photodiodes ou par une chambre à ionisation.

Le tableau II.5 résume les conditions expérimentales des mesures EXAFS effectuées sur les lignes de lumière japonaise et française.

Tableau II.5 : Conditions expérimentales des mesures EXAFS sur les lignes BL27B (PF - Tsukuba) et DiffAbs (Soleil - St Aubin)

Ligne de lumière	Sélecteur d'énergie	Domaine d'énergie (KeV)	Détecteur	Dimensions faisceau (mm ²)	Diamètre pastille (mm)
BL27 B	Monochromateur Si (111)	17.8-18.9	Chambres à ionisation (N ₂ -Ar 50%)	3*1	8
DiffAbs	Monochromateur Si (111)	17.9-18.8	Photodiodes en silice ou Chambre à ionisation (Ar)	0.35*0.4	7

La durée d'une acquisition dépend des séquences et du taux de comptage adaptés à la mesure. Elle varie entre 15 et 45 minutes. Dans le liquide à haute température et dans le but d'obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant, nous avons effectué, en moyenne, quatre acquisitions à une même température et pour un même échantillon (d'où une durée totale d'environ 3h pour chaque température dans le liquide). Au passage de l'état solide cristallin à l'état fondu, le désordre à grande distance augmente et provoque un amortissement des oscillations du spectre EXAFS ainsi qu'un léger décalage des oscillations vers les grands k (figure II.18). Le passage à l'état solide à la phase liquide s'opère de façon progressive contrairement à la RMN.

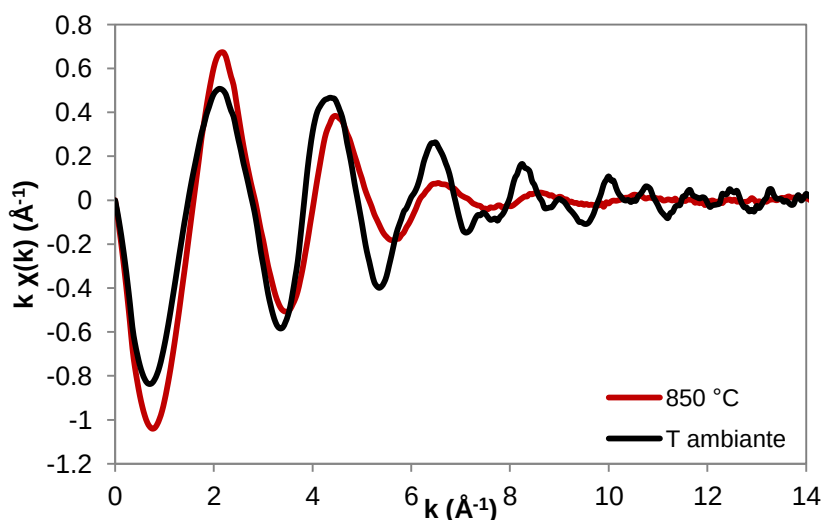


Figure II.18 : Oscillations EXAFS au seuil K du Zr dans ZrF_4 à l'état solide et dans le fondu $70\text{LiF}-25\text{ZrF}_4-5\text{LaF}_3$ à 850 °C

Pour chaque échantillon, nous avons généralement chauffé jusqu'à 850 °C à 10 °C/min. Les acquisitions sont menées à 650, 750 et 850 °C, 10 minutes après avoir atteint la température désirée, afin de nous assurer de l'homogénéité du système.

II.3.3.A. Analyse et traitement des données EXAFS

Depuis l'acquisition des spectres sur une ligne de lumière jusqu'à l'analyse des résultats, un protocole de traitement des spectres est nécessaire pour extraire les oscillations EXAFS. Afin d'extraire les oscillations EXAFS du coefficient d'absorption $\mu(E)$ obtenu expérimentalement, nous avons utilisé le logiciel Athena [37]. Après l'examen de chaque spectre, nous avons effectué une sommation puis appliqué la méthode dite de Leingeler-Eisenberger pour extraire les oscillations EXAFS. Cette méthode se décompose en plusieurs étapes :

- Détermination du coefficient d'absorption avant seuil μ_c par extrapolation linéaire
($\chi = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0 - \mu_c}$)
- Calibration en énergie E_0 puis normalisation par rapport au saut de seuil (proportionnel au nombre d'atomes absorbeurs)
- Détermination du coefficient d'absorption atomique μ_0 (celui que nous aurions en l'absence de voisins) par un polynôme de degrés 5 ou 6. Il sert de ligne de base pour l'extraction des oscillations.

Une fois réalisée, l'analyse du signal par traitement de Fourier permet de différencier les différentes fréquences qui contribuent au signal total. L'aire des pics obtenus sur la TF est proportionnelle au nombre des 1^{er}, 2nd, etc. voisins et la position des pics donnent la distance à laquelle ces voisins se trouvent à un facteur de déphasage près.

III. Dynamique Moléculaire

La dynamique moléculaire (DM) est la méthode de simulation numérique qui nous permet dans le cadre de ce travail de simuler les trajectoires dans le temps, de l'ensemble des atomes et ions au sein d'une boîte de simulation à une température donnée, en partant des équations classiques du mouvement des atomes $\sum_i \vec{F}_i = m. \vec{a}$.

Les simulations de dynamique moléculaire ont été initiées depuis quelques années en collaboration avec le laboratoire PECSA (UPMC). Les calculs effectués au cours de cette thèse ont été réalisés au CEMHTI avec le code PIM (*Polarizable Ion Model*) [38,39].

III.1. Principe des calculs de dynamique moléculaire - code PIM

La dynamique moléculaire repose sur la résolution de l'équation du mouvement pour chaque particule en interaction avec ses voisins. Il est donc nécessaire de connaître les forces mises en jeu dans le système pour intégrer cette équation au cours du temps. Pour résoudre cette équation analytiquement, le code PIM est basé sur une approche semi-classique utilisant un potentiel d'interaction de paires atomiques comprenant des interactions attractives et répulsives entre paires atomiques qui sont paramétrées [40]. Ces paramètres sont ajustés par itérations successives jusqu'à ce que les forces « classiques » dérivées du potentiel reproduisent

de façon satisfaisante les forces *ab initio* issues d'un calcul DFT (Density Functional Theory) réalisé sur le même système.

Tout le problème de cette méthode réside dans le fait de pouvoir disposer d'un modèle de potentiel d'interaction dans lequel chaque terme a une vraie signification physique. Ce potentiel doit également être confronté à des données expérimentales pour pouvoir être validé. Les fluorures fondus étant des liquides ioniques, l'idée est de choisir un modèle qui prend en compte à la fois les forces classiques d'interaction (charge-charge, répulsion, dispersion) et les forces dues à la polarisation des ions. En effet, la déformation du nuage électronique sous l'action d'un champ électrique généré par les ions voisins induit dans ce type de système un dipôle électrique. 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-dipôle et dipôle-dipôle au potentiel d'interaction total. Le potentiel d'interaction « classique » proposé par P. Madden est donc la somme de quatre composantes :

$$V^{total} = V^{charge} + V^{polarisation} + V^{répulsion} + V^{dispersion} \quad \text{Equation (14)}$$

Chaque composante de ce modèle contient la charge, la distance entre ions et un certain nombre de paramètres. Les trois premières composantes correspondent à des potentiels de paires. Le potentiel d'interactions charge-charge est donné par :

$$V^{charge} = \sum_{i < j} \frac{q^i q^j}{r^{ij}} \quad \text{Equation (15)}$$

Où q^i est la charge de l'ion i et r^{ij} les distances entre les ions i et j .

Le potentiel de dispersion inclut les termes dipôle-dipôle et le terme dipôle-quadrupôle ; il est donné par :

$$V^{dispersion} = - \sum_{i < j} \left(f_6^{ij}(r^{ij}) \frac{C_6^{ij}}{(r^{ij})^6} + f_8^{ij}(r^{ij}) \frac{C_8^{ij}}{(r^{ij})^8} \right) \quad \text{Equation (16)}$$

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^[41], permettant une correction à courte portée aux interactions de Tang-Toennies. Ces fonctions s'écrivent selon :

$$f_n^{ij}(r^{ij}) = 1 - c^{ij} e^{-b^{ij} r^{ij}} \sum_{k=0}^n \frac{(b^{ij} r^{ij})^k}{k!} \quad \text{Equation (17)}$$

La troisième composante est la composante de répulsion ; elle est de la forme :

$$V^{répulsion} = \sum_{i < j} B^{ij} e^{-a^{ij} r^{ij}} \quad \text{Equation (18)}$$

Le potentiel de polarisation qui se rajoute inclut les termes charge-dipôle et dipôle-dipôle selon l'équation :

$$V^{polarisation} = \sum_{i,j} \left(q^i \mu_{\alpha}^j f_4^{ij}(r^{ij}) - \mu_{\alpha}^i q^j f_4^{ij}(r^{ij}) \right) T_{\alpha}^{(1)} - \sum_{i,j} \mu_{\alpha}^i \mu_{\beta}^j T_{\alpha\beta}^{(2)} + \sum_i \frac{1}{2\alpha^i} |\mu^i|^2$$

Equation (19)

Où $T^{(1)}$ et $T^{(2)}$ sont les tenseurs des interactions charge-dipôle et dipôle-dipôle et α^i la polarisabilité de l'ion i .

La méthode d'obtention de potentiels d'interaction développée par P. Madden *et al.* [42,43] est basée sur l'utilisation de calculs *ab initio* comme seule référence. Aucune information expérimentale n'est utilisée dans la paramétrisation.

Ces calculs sont réalisés à l'aide du code de DFT CPMD [44] en utilisant des bases de fonctions d'ondes planes. Les pseudo-potentiels utilisés sont du type Martins-Troullier. Ils proviennent des bibliothèques fournies par CPMD. La fonctionnelle choisie est du type PBE-GGA.

Disposant d'un jeu de forces et de dipôles *ab-initio* pour plusieurs configurations du système étudié, l'ajustement des paramètres du potentiel se fait par affinement des moindres carrés pour que les forces et les dipôles dérivés du potentiel classique reproduisent au mieux les forces et dipôles issus du calcul *ab-initio*. L'avantage de cette procédure est d'obtenir au final un potentiel d'interaction facilement transférable car construit à partir de paires d'ions.

Ainsi pour l'étude du système ternaire LiF-ZrF₄-LaF₃, nous sommes repartis des paramètres de paires F⁻ - F⁻, F⁻ - Li⁺, F⁻ - Zr⁴⁺, Li⁺ - Li⁺, Zr⁴⁺ - Zr⁴⁺, Zr⁴⁺ - Li⁺ établis pour les systèmes MF-ZrF₄ (M=Li, Na et K) et validés expérimentalement par des données EXAFS dans le cadre de la thèse de O. Pauvert [45]. Nous avons ensuite rajouté les paramètres des paires F⁻ - La³⁺, La³⁺ - La³⁺, Zr⁴⁺ - La³⁺, La³⁺ - Li⁺ établies dans la thèse de M. Salanne [46]. Les termes de dispersion C_6 et C_8 ont ensuite été ajustés « manuellement » (C_6 et C_8 de la paire La-La) pour que les densités calculées soient comparables aux densités expérimentales mesurées dans le système LiF-LaF₃ à T=1130 K [47] sachant que :

$$\begin{cases} C_8 = 10C_6 \\ C_6(La - X) = \sqrt{C_6(La - La) - C_6(X - X)} \end{cases} \quad X = F, Li$$

III.2. Paramètres et protocole de simulation

Le tableau II.6 représente les paramètres du potentiel d'interaction utilisés au cours de nos calculs. Ils sont obtenus par la méthode "*force-fitting*" décrite dans les références [38,48,49].

Tableau II.6 : Paramètres du potentiel d'interaction utilisé (en u.a.)

Paire d'ions ij	B_{ij}	α_{ij}	C_{6ij}	C_{8ij}	b_{ij}	Bd_{ij}	cd_{ij}	cd_{ij}
F⁻-F⁻	282,3	2,444	15	150	1,9	-	-	-
F⁻-Li⁺	18,8	1,974	1,22	12,2	1,9	1,834	1,335	-
F⁻-Zr⁴⁺	72,16	1,791	33,5	335	1,9	1,882	1,886	-1
F⁻-La³⁺	1,867	161,6	0,0212	0,212	1,9	1,614	1,348	-0,47
Li⁺-Li⁺	5	1	0,1	1	1,9	-	-	-
Li⁺-Zr⁴⁺	5	1	2,7	27	1,9	-10	-0,0001	-
Li⁺-La³⁺	5	1	0,0017	0,017	1,9	-10	-0,0001	-
Zr⁴⁺-La³⁺	5	1	0,0474	0,4743	1,9	10	0,0001	-
Zr⁴⁺-Zr⁴⁺	5	1	75	750	1,9	-	-	-
La³⁺-La³⁺	5	1	0,00003	0,0003	1,9	-	-	-

Le tableau II.7 donne la polarisabilité de chacun des ions présents.

Tableau II.7 : Polarisabilité des ions F⁻, Zr⁴⁺, La³⁺ et Li⁺ prises en compte dans le potentiel d'interaction

Ion	Polarisabilité (10 ⁻²⁵ cm ³)
F ⁻	7,885
Zr ⁴⁺	2,926
La ³⁺	7,5
Li ⁺	≈ 0

Nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire pour les mêmes mélanges fondus étudiés en RMN et en EXAFS (séries de compositions avec une teneur fixe en ZrF₄ et une teneur variable en LaF₃). La boîte de simulation contient environ 500 ions avec l'ordre suivant (F⁻, Zr⁴⁺, La³⁺ et Li⁺). Le temps d'une simulation est de 200 ps et d'un pas de calcul de 0,5 fs. Les températures de simulation sont les mêmes qu'en RMN et en EXAFS (entre 650 °C et 850 °C).

La première étape d'un calcul est de créer une boîte de simulation numérique de dimension finie dans laquelle on dispose différents types d'atomes de façon aléatoire. Pour une composition chimique donnée, le nombre d'atomes de chaque espèce est choisi de telle sorte que la stoechiométrie et la neutralité du système soient respectées. La taille de la boîte est ajustée au cours du calcul (phase d'équilibration) pour une température donnée afin que la pression à l'intérieur de la boîte soit proche de zéro.

IV. Calorimétrie différentielle à balayage

Le diagramme de phase ternaire du système $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$, n'existant pas à notre connaissance, nous avons procédé à la mesure des températures caractéristiques de nos échantillons par Calorimétrie différentielle à balayage (*DSC* pour *Differential Scanning Calorimetry*). Il s'agit d'une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer le flux de chaleur émis ou absorbé par l'échantillon en fonction du temps ou de la température.

L'appareil utilisé est le Multi-HTC 96 (SETARAM) qui permet d'effectuer des mesures DSC jusqu'à une température de 1 600 °C. L'étalonnage du calorimètre est effectué au préalable grâce à des métaux de haute pureté tels que l'Au, l'Ag etc. dont les températures et les enthalpies de fusion sont connues. L'analyse s'effectue sous balayage d'argon afin d'assurer une atmosphère inerte autour de l'échantillon. Une masse d'environ 70 mg de l'échantillon est placée dans un creuset en BN fermé par un bouchon à vis similaire aux creusets utilisés en RMN. De nombreux thermocouples en contact avec le creuset assurent la mesure précise de la température. Les différents échantillons ont été chauffés jusqu'à 950 °C à 10 °C/min avec deux cycles de chauffage - refroidissement, le premier permettant d'homogénéiser le mélange.

Les mesures DSC nous ont permis de suivre l'évolution de la température et de l'enthalpie de fusion de nos échantillons en fonction de la composition et de détecter une éventuelle transition de phase dans le mélange ternaire. Les données obtenues nous permettent de fixer les températures pour les mesures RMN et EXAFS dans le fondu. La température (de transition de phase ou de fusion) est déterminée par le point "Onset" où démarre le phénomène mis en jeu, et point de rencontre des tangentes comme le montre la figure II.19.

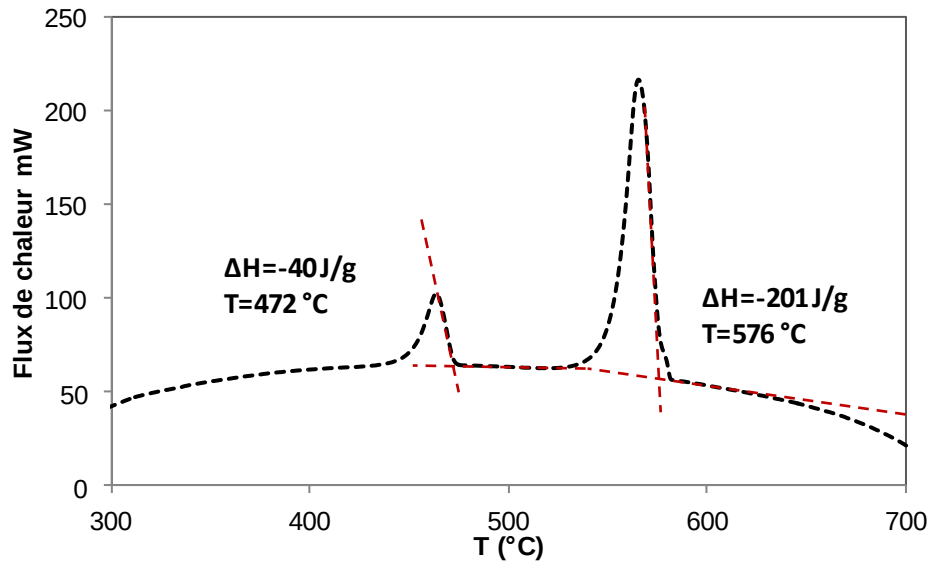


Figure II.19 : Thermogramme DSC de refroidissement (de 700 °C à l'ambiante) du mélange LiF-ZrF₄ (33%mol) sans LaF₃ : mesure des enthalpies de réaction et des températures de transitions de phases et de fusion

Les mesures DSC nous permettent par la suite, de construire une partie du diagramme de phase ternaire du système étudié LiF-ZrF₄-LaF₃ nécessaire dans le cas de l'étude de ce système.

V. Conclusions

L'approche suivie dans le cadre de ce travail de thèse combine principalement les techniques spectroscopiques RMN et EXAFS à haute température avec des simulations de dynamique moléculaire. La RMN et l'EXAFS sont deux techniques de caractérisation de l'environnement local autour d'un élément. La première cible le spin nucléaire de l'atome, et la seconde, son nuage électronique. Les mesures de déplacement chimique RMN et de coefficients d'autodiffusion par RMN à Gradients de Champs pulsés sont effectuées au CEMHTI grâce à un ensemble d'équipements adapté aux mesures *in situ* des fluorures fondus. L'évolution du déplacement des noyaux étudiés en RMN est une signature de la modification de leur environnement local ; la mesure des coefficients d'autodiffusion par RMN donne des informations sur la dynamique des espèces dans le bain fondu.

Les mesures EXAFS au seuil K du Zr sont effectuées sur des lignes de lumière synchrotron en transmission, à l'aide d'un système de chauffage dont l'environnement a été conçu spécialement pour ces mesures. L'évolution des oscillations EXAFS et de leurs transformées de Fourier fournit également des informations sur l'éventuelle modification de l'environnement local autour des ions Zr^{4+} . Ces techniques de caractérisation sont complémentaires et les résultats obtenus sont complétés par les résultats de simulation de dynamique moléculaire réalisée grâce au code de calcul PIM.

Le potentiel d'interactions atomique utilisé dans le cadre des simulations de dynamique moléculaire a pu être validé grâce aux mesures EXAFS. Les oscillations EXAFS sont calculées par le code Feff en partant des trajectoires atomiques générées par la dynamique moléculaire, et ensuite comparées aux oscillations expérimentales. Les calculs permettent de décrire la structure du mélange en termes d'espèces plus ou moins connectées par des fluors pontants. Les distances et les interactions inter-ioniques sont également suivies par le calcul des fonctions de distribution radiale.

L'ensemble de ces techniques nous permet de suivre *in situ* l'évolution de la structure locale, de la spéciation et de la dynamique du mélange fondu en fonction de sa composition.

VI. Références bibliographiques

- [1] M. H. Levitt, *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*; John Wiley & Sons: Chichester, England; Hoboken, NJ, **2008**.
- [2] M. Balci, *Basic 1H- and 13C-NMR spectroscopy*; Elsevier: Amsterdam; Boston, **2005**.
- [3] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*; At the Clarendon Press, 1961.
- [4] N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **1948**, 73, 679.
- [5] V. Lacassagne, C. Bessada, B. Ollivier, D. Massiot, P. Florian, J.-P. Coutures, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy* **1997**, 325, 91.
- [6] V. Lacassagne, C. Bessada, P. Florian, S. Bouvet, B. Ollivier, J.-P. Coutures, D. Massiot, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, **1862**.
- [7] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.-L. Rollet, D. Zanghi, *Journal of Nuclear Materials* **2007**, 360, 43.
- [8] D. Massiot, C. Bessada, P. Echegut, J. P. Coutures, F. Taullele, *Solid State Ionics* **1990**, 37, 223.
- [9] E. Robert, V. Lacassagne, C. Bessada, D. Massiot, B. Gilbert, J.-P. Coutures, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 214.
- [10] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.-L. Rollet, D. Zanghi, *Journal of Fluorine Chemistry* **2009**, 130, 45.
- [11] A.-L. Rollet, C. Bessada, A. Rakhmatouline, Y. Auger, P. Melin, M. Gailhanou, D. Thiaudière, *Comptes Rendus Chimie* **2004**, 7, 1135.
- [12] A.-L. Rollet, S. Godier, C. Bessada, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10, 3222.
- [13] C. Bessada, A.-L. Rollet, A. Rakhmatullin, I. Nuta, P. Florian, D. Massiot, *Comptes Rendus Chimie* **2006**, 9, 374.
- [14] F. Taullele, D. Massiot, C. Bessada, P. Etchegut, J. P. Coutures, *Spectra* **2000** 21, 45.
- [15] C. Bessada, E. M. Anghel, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3884.
- [16] I. Nuta, C. Bessada, E. Veron, G. Matzen, *Comptes Rendus Chimie* **2004**, 7, 395.

- [17] A.-L. Rollet, A. Rakhmatullin, C. Bessada, *International Journal of Thermophysics* **2005**, 26, 1115.
- [18] V. Sarou-Kanian, A.-L. Rollet, M. Salanne, C. Simon, C. Bessada, P. A. Madden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 11501.
- [19] A.-L. Rollet, V. Sarou-Kanian, C. Bessada, *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, 10972.
- [20] A.-L. Rollet, V. Sarou-Kanian, C. Bessada, *Comptes Rendus Chimie* **2010**, 13, 399.
- [21] T. Ohkubo, M. Gobet, V. Sarou-Kanian, C. Bessada, M. Nozawa, Y. Iwadate, *Chemical Physics Letters* **2012**, 530, 61.
- [22] R. . Cotts, M. J. . Hoch, T. Sun, J. . Markert, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1989**, 83, 252.
- [23] C. A. Angell, J. O. Bockris, *J. Sci. Instrum.* **1958**, 35, 458.
- [24] J. O. Bockris, G. W. Hooper, *Discuss. Faraday Soc.* **1961**, 32, 218.
- [25] D. Sayers, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1204.
- [26] E. Stern, *Phys. Rev. B* **1975**, 11, 4836.
- [27] G. Bunker, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **1983**, 207, 437.
- [28] D. S. Yang, D. R. Fazzini, T. I. Morrison, L. Tröger, G. Bunker, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 210, 275.
- [29] A. D. Cicco, M. J. Rosolen, R. Marassi, R. Tossici, A. Filipponi, J. Rybicki, *J. Phys.: Condens. Matter* **1996**, 8, 10779.
- [30] Y. Okamoto, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **2004**, 526, 572.
- [31] O. Pauvert, D. Zanghi, M. Salanne, C. Simon, A. Rakhmatullin, H. Matsuura, Y. Okamoto, F. Vivet, C. Bessada, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 6472.
- [32] O. Pauvert, M. Salanne, D. Zanghi, C. Simon, S. Reguer, D. Thiaudière, Y. Okamoto, H. Matsuura, C. Bessada, *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, 115, 9160.
- [33] E. Rabani, J. D. Gezelter, B. J. Berne, *The Journal of Chemical Physics* **1997**, 107, 6867.
- [34] J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5135.

- [35] M. Alain, M. Jacques, M.-B. Diane, P. Karine, *Journal of Physics: Conference Series* **2009**, 190, 012034.
- [36] A.-L. Rollet, C. Bessada, Y. Auger, P. Melin, M. Gailhanou, D. Thiaudiere, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2004**, 226, 447.
- [37] B. Ravel, M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **2005**, 12, 537.
- [38] P. A. Madden, M. Wilson, *Chemical Society Reviews* **1996**, 25, 339.
- [39] F. Hutchinson, M. Wilson, P. A. Madden, *Molecular Physics* **2001**, 99, 811.
- [40] M. A. González, *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **2011**, 12, 169.
- [41] K. T. Tang, J. P. Toennies, *The Journal of Chemical Physics* **1984**, 80, 3726.
- [42] A. Aguado, L. Bernasconi, S. Jahn, P. A. Madden, *Faraday Discussions* **2003**, 124, 171.
- [43] P. A. Madden, R. Heaton, A. Aguado, S. Jahn, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2006**, 771, 9.
- [44] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2471.
- [45] O. Pauvert, Etude structurale de sels fondus d'intérêts nucléaires par RMN et EXAFS haute température, Thèse de l'Université d'Orléans, **2009**.
- [46] M. Salanne, Modélisation atomique de sels fondus fluorés à haute température. Thèse de l'Université de Paris VI, **2006**.
- [47] Janz, Georges J, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1988**, 17.
- [48] M. Salanne, C. Simon, P. Turq, P. A. Madden, *Journal of Fluorine Chemistry* **2009**, 130, 38.
- [49] M. Salanne, C. Simon, H. Groult, F. Lantelme, T. Goto, A. Barhoun, *Journal of Fluorine Chemistry* **2009**, 130, 61.

CHAPITRE 3

Mesures DSC et effets de la température sur la structure locale du liquide dans $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$

Sommaire

I.	Effet de la température sur la structure locale	79
I.1.	^{91}Zr	79
I.2.	^{139}La	81
I.3.	^{19}F	81
II.	Effet de la composition sur la température de fusion	82
II.1.	Effet de ZrF_4	82
II.2.	Effet de LaF_3	84
III.	Conclusions	86
IV.	Références bibliographiques	87

Dans ce chapitre, nous décrivons tout d'abord l'effet de la température sur la spéciation du zirconium, du lanthane et du fluor, par RMN et EXAFS à haute température ainsi que des calculs de dynamique moléculaire. Ensuite, nous nous intéresserons à l'effet de la composition du mélange ternaire sur sa température de fusion grâce à des mesures réalisées par DSC.

Dans le cadre du réacteur surgénérateur à sels fondus (MSFR), la composition choisie pour le sel combustible est l'eutectique LiF-ThF₄ (22,5% mol.) de température de fusion de 550 °C. Pour cela, nous ciblerons dans le chapitre 5 de cette thèse, l'eutectique LiF-ZrF₄ dont la composition (21% mol.) et la température de fusion (585 °C) sont proches de celles du sel combustible. De plus, le Zr est considéré comme un modèle du thorium: leurs cations sont tous deux tétravalents et les diagrammes de phases binaires de LiF-ThF₄ et de LiF-ZrF₄ présentent de nombreux points communs tels que la composition et la température de liquidus de ses eutectiques autour de 20 et 30% mol. ThF₄ ou ZrF₄ (figure III.1).

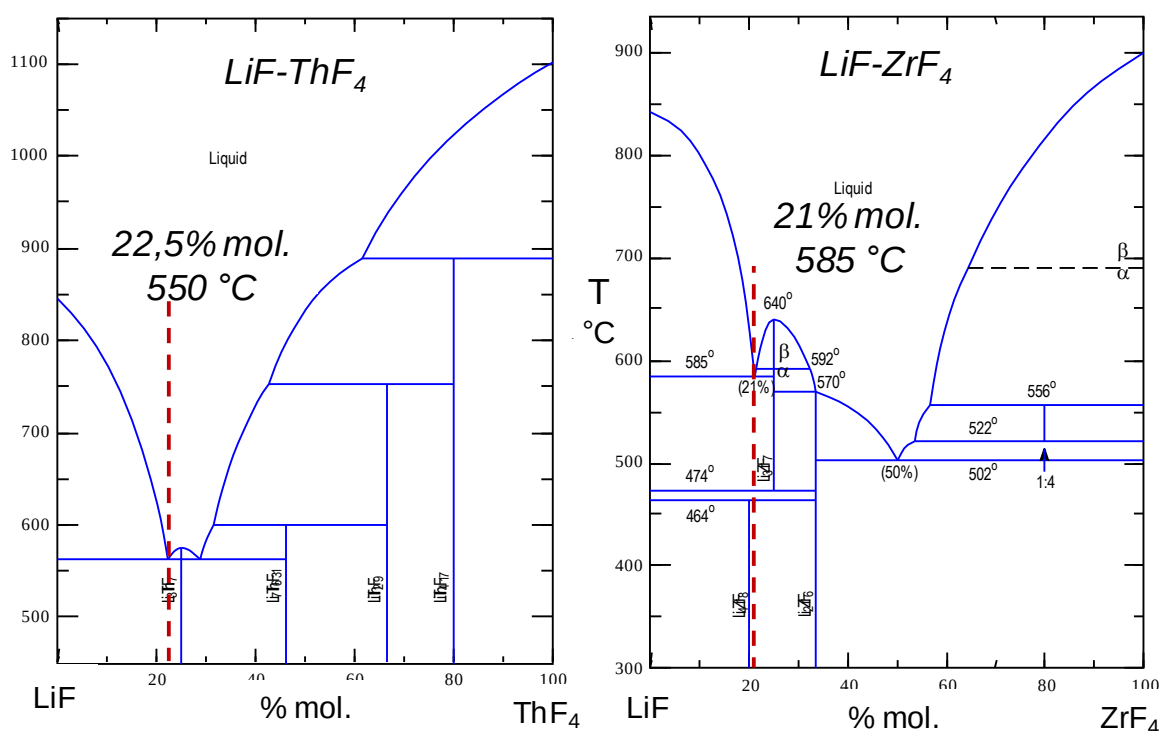


Figure III.1 : Diagrammes de phase binaire des systèmes LiF-ThF₄ ^[1] et LiF-ZrF₄ ^[2] (les lignes pointillées désignent les premiers eutectiques)

Lors du fonctionnement du réacteur, la composition du sel sera plus complexe du fait de la formation d'autres éléments notamment les produits de fission (lanthanides, métaux, gaz nobles etc.). Pour simuler cet effet et comprendre ce qui se passerait au niveau du liquide d'un point de vue structural et dynamique (étude détaillée dans le chapitre 5), nous avons rajouté du fluorure de lanthane LaF₃ à différentes teneurs dans le mélange eutectique LiF-ZrF₄ (21% mol.). En effet, le Zr et le La sont des produits de fission PF potentiellement présents dans le milieu et leur formation peut influencer sur la température de fusion du système et sur les propriétés structurales et dynamiques du bain fondu.

I. Effet de la température sur la structure locale

La spéciation autour des différents éléments dans le mélange fondu, a été suivie à plusieurs températures afin de détecter un éventuel effet de celles-ci sur la structure des espèces dans le mélange. Nous avons ciblé une zone de composition du diagramme de phase LiF-ZrF₄ (entre 20 et 35% mol.) dans laquelle tous les mélanges sont fondus à des températures ≥ 650 °C.

I.1. ⁹¹Zr

La structure locale autour du Zr dans LiF-ZrF₄-LaF₃ peut dépendre de la température du milieu. Cet effet de la température est observé par RMN, par le décalage du déplacement chimique du ⁹¹Zr mesuré à différentes températures. Dans la figure III.2 nous montrons l'évolution du déplacement chimique du ⁹¹Zr dans LiF-ZrF₄ + 5% mol. LaF₃ en fonction de ZrF₄%, et l'évolution des coordinences moyennes calculées par des simulations de dynamique moléculaire autour du Zr dans le même système à deux températures différentes. Le même type d'évolution est observé dans les systèmes avec 0, 10 ou 20% mol. de LaF₃.

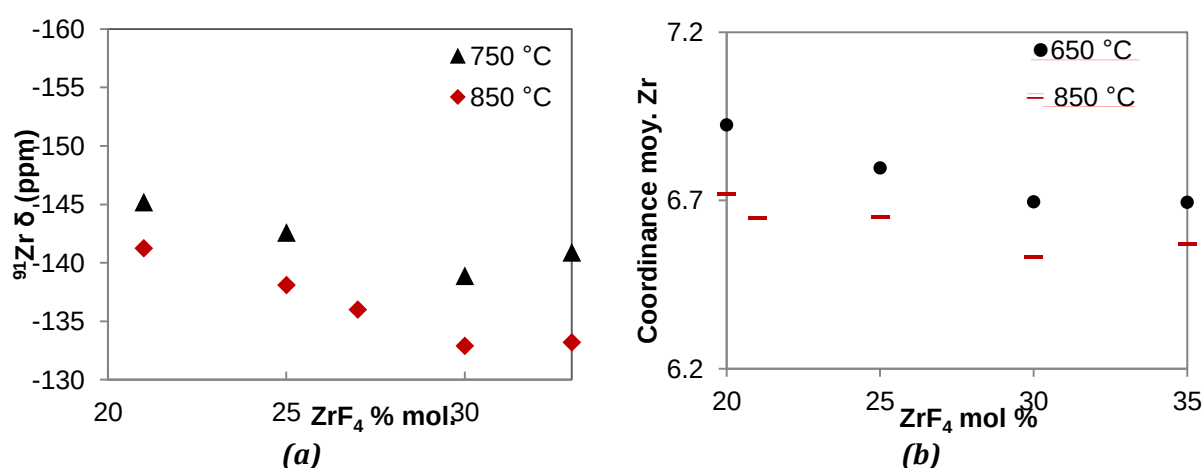


Figure III.2 : (a) Déplacement chimique du ⁹¹Zr à 750 et 850 °C et (b) coordinaence moyenne calculée autour du Zr à 650 et 850 °C en fonction du % molaire de ZrF₄ dans LiF-ZrF₄ + 5% mol. LaF₃

Une augmentation de température de 100 °C provoque un décalage du déplacement chimique du ⁹¹Zr en RMN vers les valeurs plus élevées. L'effet est constant dans le domaine de composition étudié. Le déblindage (l'augmentation du déplacement chimique du noyau) systématique observé dans le cas du ⁹¹Zr peut être la signature d'une diminution de la coordinaence moyenne autour de lui sous l'effet du chauffage plus important. Cette hypothèse est confirmée par le calcul des coordinences moyennes autour du Zr à 650 et 850 °C. Nous observons un décalage constant de la coordinaence moyenne sur le domaine de composition étudié. L'augmentation de la température provoque une décroissance de la coordinaence moyenne autour du Zr.

Des mesures d'absorption de rayons X sur synchrotron au seuil K du Zr ont également été effectuées pour un même échantillon à la température ambiante dans le mélange solide et à

différentes températures dans le fondu. Le passage de l'état solide cristallin à l'état fondu est mis en évidence par une évolution des oscillations EXAFS. Cet effet est montré dans les figures III.3 pour l'échantillon LiF-ZrF_4 (25% mol.) +10% LaF_3 . La fusion se traduit par un décalage en k et un amortissement des oscillations EXAFS du Zr jusqu'à leurs disparitions à partir de $10 \text{ \AA}^{-1}$ (figure III.3-a) dû à l'augmentation du désordre à grande distance autour du Zr. Ce désordre est également mis en évidence par la disparition du pic à grande distance ($3,7 \text{ \AA}$) sur le signal de la TF et la diminution de l'intensité du premier pic lorsque l'échantillon est totalement fondu (figure III.3-b).

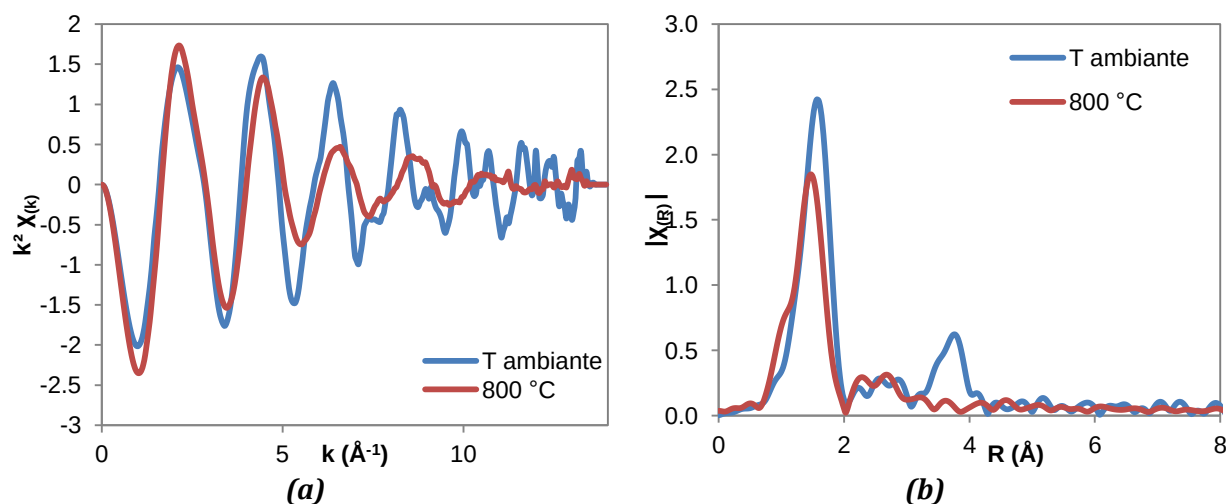


Figure III.3 : (a) Oscillations EXAFS obtenues dans le ternaire LiF-ZrF_4 (25 % mol.) +5% mol. LaF_3 solide à T ambiante et fondu à 800 °C et (b) les signaux de TF correspondants

Une fois l'état fondu atteint, l'augmentation de la température se traduit uniquement par une diminution de l'amplitude des oscillations EXAFS due à l'augmentation du désordre local autour du Zr provoqué par l'agitation thermique (figure III.4).

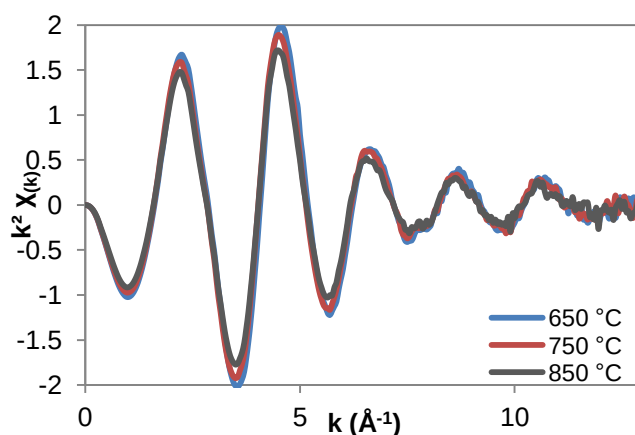


Figure III.4 : Oscillations EXAFS pour le mélange LiF-ZrF_4 (25 % mol.) +5% LaF_3 fondu à différentes températures : 650, 750 et 850 °C

Le déplacement chimique du ^{139}La est mesuré à 750 et 850 °C, la coordinence moyenne autour du La est également calculée à 650 et 850 °C après l'analyse statistique des trajectoires atomiques générées par des simulations de dynamique moléculaire. Les résultats obtenus dans le système avec 5% mol. de LaF_3 , sont reportés sur la figure III.5.

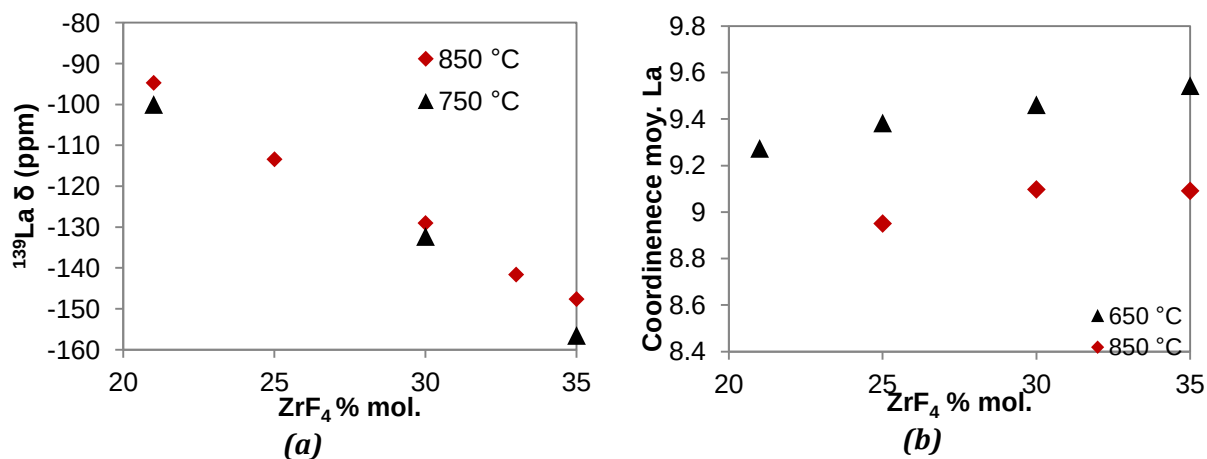


Figure III.5 : (a) Déplacement chimique du ^{139}La à 750 et 850 °C et (b) coordinence moyenne calculée autour du La à 650 et 850 °C en fonction du % molaire de ZrF_4 dans $\text{LiF-ZrF}_4 + 5\% \text{ mol. LaF}_3$

Nous observons un très faible décalage du déplacement chimique du ^{139}La sous l'effet de la température. Quand la température augmente, nous observons le phénomène de déblindage (observé également autour du Zr) lié à une diminution de la coordinence moyenne autour du La et à l'augmentation de la distance La-F. Ceci est confirmé par le calcul des coordinences moyennes autour du La dans les mêmes systèmes à 650 et 850 °C (figure III.5-b). Une augmentation de 200 °C entraîne une diminution de la coordinence moyenne autour du La. Ces résultats confirment l'hypothèse du déblindage et de la baisse de la coordinence moyenne autour du La observée par la RMN sous l'effet du chauffage.

L'environnement local autour du fluor a également été suivi en fonction de la température par RMN et DM. Dans la figure III.6, nous montrons l'évolution du déplacement chimique du Fluor (^{19}F) mesuré par RMN à 750 et 850 °C et le pourcentage de fluors pontants calculés par DM autour des cations Zr^{4+} et La^{3+} en fonction de ZrF_4 , dans LiF-ZrF_4 contenant 5% mol. LaF_3 .

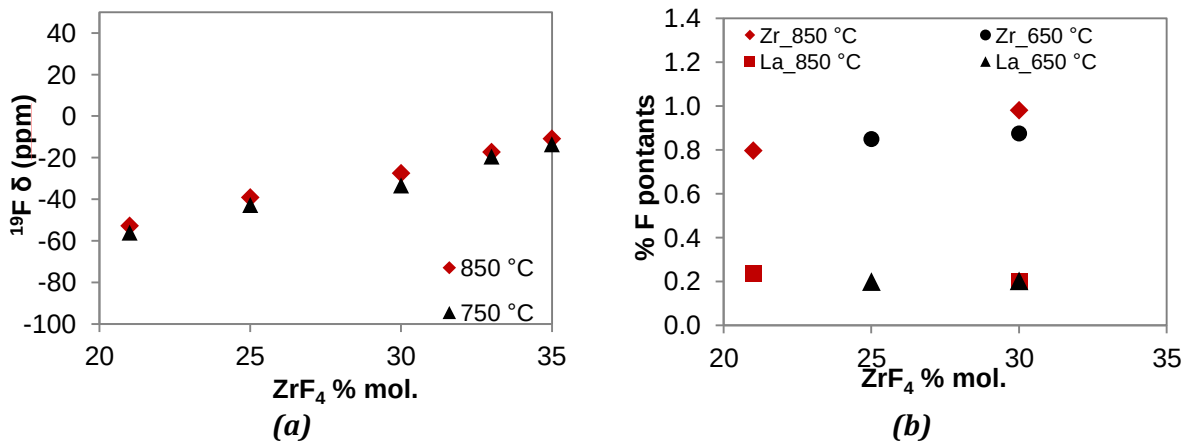


Figure III.6 : (a) Déplacement chimique du ¹⁹F mesuré à 750 et 850 °C et pourcentages de fluors pontants autour du Zr et du La calculés à 650 et 850 °C par DM dans LiF-ZrF₄ + 5 % mol. LaF₃ en fonction de ZrF₄

La température a très peu d'effet sur le déplacement chimique du ¹⁹F mesuré. Nous observons un décalage maximal de 5 ppm qui est à la limite de l'incertitude estimée pour ce type de mesures. Nous avons ensuite calculé les proportions de fluors pontant des espèces à base de lanthane ou de zirconium, à deux températures différentes. Le calcul confirme les observations par RMN : le pourcentage des fluors pontants est quasiment identique quelle que soit la température.

II. Effet de la composition sur la température de fusion

II.1. Effet de ZrF₄

Nous avons effectué des mesures DSC sur les différentes séries d'échantillons LiF-ZrF₄ avec 0, 5, 10 et 20% mol. LaF₃ en variant la teneur en ZrF₄ entre 0 et 50 % mol. (étude détaillée dans le chapitre 4). Nous avons chauffé les différentes compositions jusqu'à 850 °C avec une vitesse de 10 °C/min et refroidi à la même vitesse. Un premier cycle de chauffage-refroidissement permet l'homogénéisation du mélange.

En partant des thermogrammes DSC obtenus lors du second cycle dans la série LiF-ZrF₄+5% mol. LaF₃, nous définissons la température de fusion T_f pour les différents mélanges et comparons les T_f avec les données du diagramme de phase binaire LiF-ZrF₄ [2] sans LaF₃. Les résultats sont présentés sur la figure III.7.

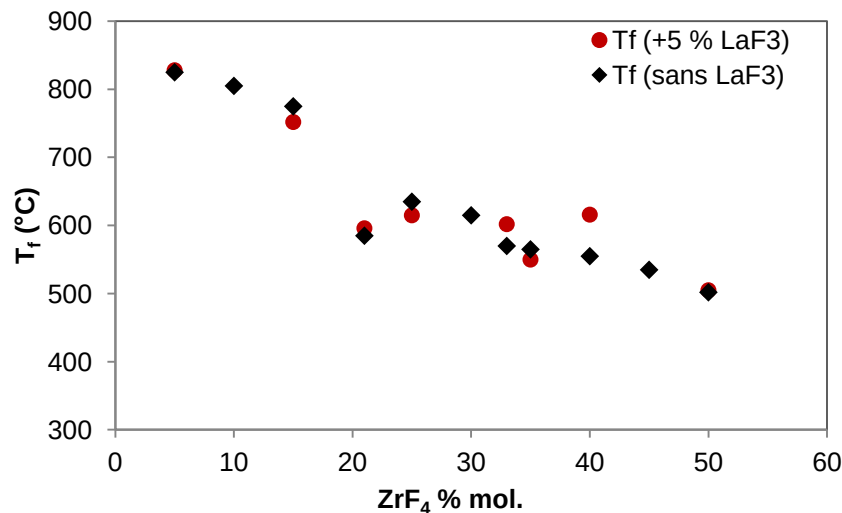


Figure III.7 : Températures de fusion en fonction du % de ZrF_4 pour le système ternaire LiF-ZrF_4 avec 5% mol. LaF_3 . Ces mesures sont comparées aux résultats expérimentaux obtenus dans le binaire LiF-ZrF_4 par Korenev et al. [2]

Comme le montre la figure III.2, l'ajout de 5% mol. de LaF_3 n'a pas d'influence claire sur la température de fusion des différentes compositions du système LiF-ZrF_4 . Les points rouges du graphe suivent le profil de la courbe du diagramme de phase dans le domaine de composition allant jusqu'à 50% mol. Le thermogramme DSC de la composition 67% LiF -33% ZrF_4 +5% LaF_3 , est donné dans la figure III.8. Les pics obtenus correspondent tous à des transitions de phases mises en évidence dans le diagramme de phase du binaire LiF-ZrF_4 .

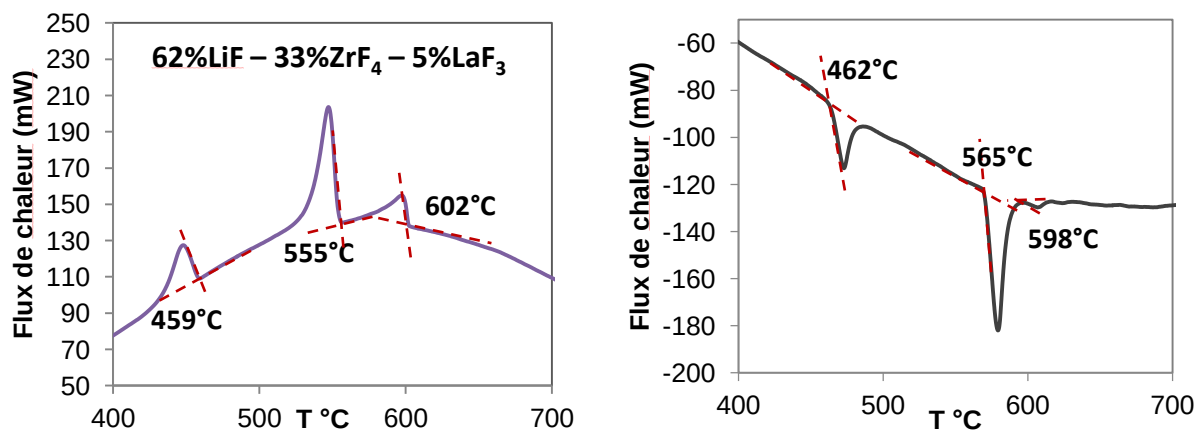


Figure III.8 : Thermogrammes DSC obtenus au refroidissement et au chauffage (10 °C/min) dans le mélange 67% LiF -33% ZrF_4 +5% LaF_3

- le pic correspondant à la solidification ($\text{L} \rightarrow \alpha$) à ~ 600 °C
- le pic correspondant à la transition de phase ($\alpha \rightarrow \text{Liquide} + \text{Li}_3\text{ZrF}_7$) à ~ 560 °C
- le pic de la transition ($\text{Liquide} + \text{Li}_3\text{ZrF}_7 \rightarrow \text{Li}_2\text{ZrF}_6$) à ~ 460 °C.

Aucune transition de phase supplémentaire n'est observée suite à l'ajout de 5 mol% de LaF_3 dans le mélange.

Ces résultats montrent que la fusion des mélanges n'est pas (ou peu) affectée lorsqu'on rajoute 5% de LaF_3 et que les points de fusion dans le ternaire peuvent être estimés selon le diagramme binaire LiF-ZrF_4 donné dans la figure III.1.

II.2. Effet de LaF_3

L'effet de l'ajout de LaF_3 sur la structure et la dynamique des espèces est suivi dans le ternaire $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$. La composition de départ est proche de celle du sel combustible LiF-ThF_4 (22,5% mol. ThF_4). Elle correspond dans le système LiF-ZrF_4 au premier eutectique du diagramme de phase à 21% mol. ZrF_4 (ligne pointillée rouge dans le diagramme de phase de la figure III.9). A cette composition, nous avons ajouté du LaF_3 en quantité croissante jusqu'à 40% mol.

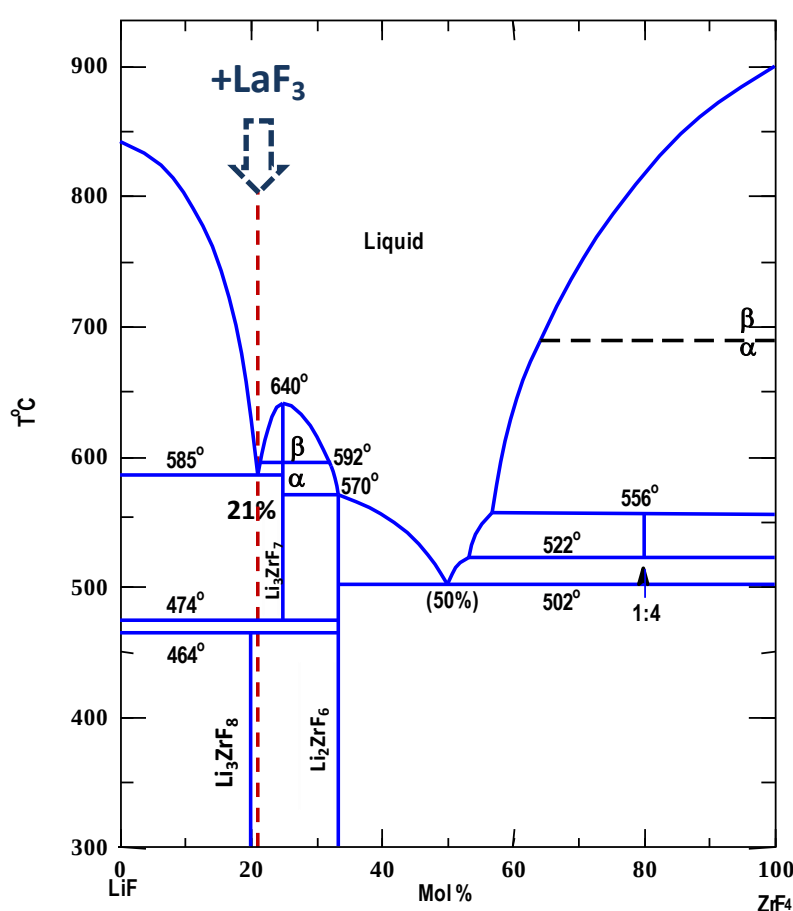


Figure III.9 : Diagramme de phase binaire LiF-ZrF_4 [2] la ligne pointillée correspond au domaine de composition ciblé

Afin de connaître les températures de fusion de ces échantillons, le diagramme de phase du binaire n'étant pas connu, nous avons effectué au préalable, des mesures calorimétriques suivant la ligne rouge du diagramme LiF-ZrF_4 et avec 0, 5, 10 ou 20% mol. de LaF_3 . L'étude menée par DSC, permet de visualiser l'effet de l'ajout de LaF_3 sur la température de fusion du mélange. Les résultats sont montrés figure III.10.

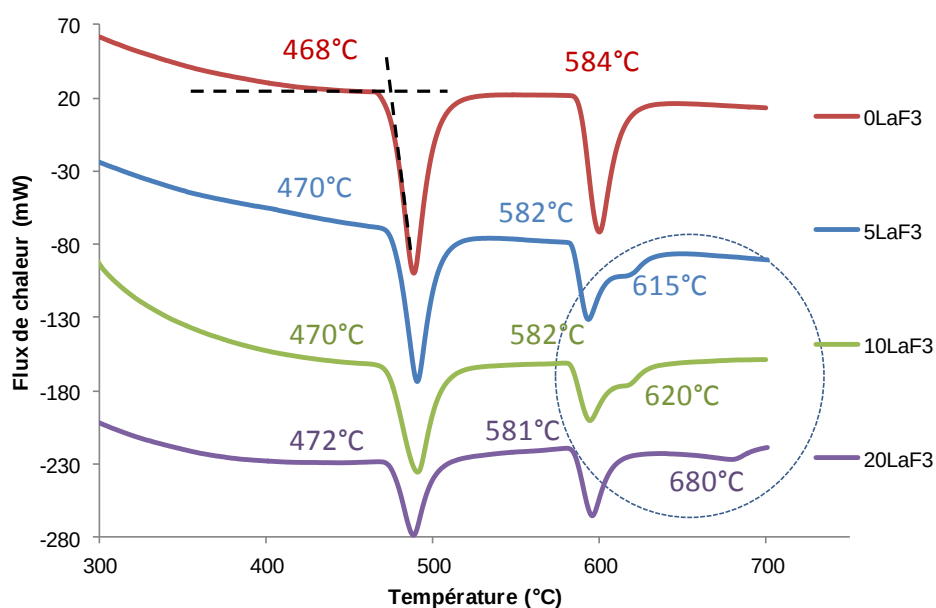


Figure III.10 : Thermogramme obtenu lors du 2nd chauffage jusqu'à 850 °C des mélanges LiF-ZrF₄ (21% mol.) avec 0, 5, 10 et 20 % mol. LaF₃

Pour les 4 thermogrammes reportés sur cette figure, nous observons deux pics communs :

- Le premier se situe autour de 470 °C et correspond à la transition de phase Li₂ZrF₆→Li₃ZrF₇
- Le second se situe autour de 580 °C et correspond à la fusion du mélange : Li₃ZrF₇→Liquide (Cf. diagramme de phase de la figure III.9).

En outre, nous remarquons dans la figure III.10 l'apparition d'un pic faible et large à une température supérieure à celle de fusion de la composition eutectique LiF-ZrF₄ (21% mol) (585 °C) [2]. Ce pic apparait à une température comprise entre 615 °C et 680 °C selon la quantité de LaF₃. Il semblerait qu'une nouvelle phase se forme dans le liquide, due à la solubilisation du LaF₃ dans le mélange eutectique LiF-ZrF₄. De plus, nous observons une diminution et un élargissement des deux pics principaux avec l'addition de LaF₃. Cet effet est probablement lié à l'augmentation de la viscosité des mélanges et à une cristallisation moins aisée. Ces observations rejoignent les résultats des études mettant en évidence la formation des verres fluorés dans les fluorozirconates contenant LaF₃ [3-5] (Cf. chapitre 1).

III. Conclusions

Avant d'aborder la spéciation du mélange fondu en fonction de sa composition, nous avons étudié l'effet de la température. Nous avons suivi l'approche expérimentale et numérique combinant RMN et EXAFS à haute température avec les simulations de dynamique moléculaire, dans le but de décrire l'effet de la température sur la structure des espèces dans le système LiF-ZrF₄-LaF₃ fondu. Nous avons observé une augmentation du déplacement chimique de ⁹¹Zr et ¹³⁹La quand la température augmente. L'effet est moins visible sur le ¹⁹F. Les calculs des coordinences moyennes autour du Zr et du La confirment l'évolution du déplacement chimique avec la température par la diminution de la coordinnence moyenne autour des deux atomes quand la température augmente. Le calcul des fluors pontants autour du Zr et du La confirme l'absence de l'effet de la température sur l'environnement local du fluor.

Cette étude nous permet de fixer une température expérimentale optimale de 850 °C pour l'étude du milieu en fonction de sa composition. A cette température, tous les mélanges ternaires dont la composition en ZrF₄ varie entre 0 et 50% mol, sont fondus. De plus, cette température est proche de la température opérationnelle du réacteur nucléaire *MSFR* (700-800 °C) [6].

Nous avons également étudié par DSC l'évolution de la température de fusion du mélange LiF-ZrF₄-LaF₃ en fonction de la composition, son diagramme de phase ternaire n'étant pas connu. L'ajout de 5% mol. LaF₃ à LiF-ZrF₄ en variant ZrF₄% jusqu'à 50% mol. ne semble pas modifier la température de fusion du binaire. L'évolution des T_f suit la courbe du liquidus du binaire LiF-ZrF₄ [2]. Afin de suivre l'effet de l'ajout croissant de LaF₃ au mélange, nous avons fixé la composition du binaire à l'eutectique LiF-ZrF₄ (21% mol.) et ajouté jusqu'à 20% mol. LaF₃. Les pics du thermogramme DSC s'élargissent en fonction de LaF₃%. De plus, nous observons l'apparition d'un pic faible dont la position (la température) croît avec la teneur ajoutée en LaF₃. Il semblerait que la solubilisation de LaF₃ dans le fondu provoque la formation d'une ou plusieurs phases nouvelles dans le liquide. Cet ajout de LaF₃ induirait une augmentation de la viscosité du milieu fondu et modifierait sa température de fusion.

IV. Références bibliographiques

- [1] R. E. Thoma, H. Insley, B. S. Landau, H. A. Friedman, W. R. Grimes, *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1266.
- [2] Y. M. Korenev, A. V. Novoselova, K. K. Glinskii, V. V. Shornikov, *Izv Akad Nauk SSSR Neorgan Mater.* **1965**, Vol: 1, 201.
- [3] Y. Kawamoto, J. Fujiwara, C. Ichimura, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, 111, 245.
- [4] Y. Kawamoto, R. Kanno, C. Ichimura, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 124, 271.
- [5] Y. Kawamoto, R. Kanno, J. Fujiwara, *J. Mater. Sci. Lett.* **1991**, 10, 804.
- [6] S. Delpech, E. Merle-Lucotte, D. Heuer, M. Allibert, V. Ghetta, C. Le-Brun, X. Doligez, G. Picard, *J. Fluor. Chem.* **2009**, 130, 11.

CHAPITRE 4

Etude des propriétés structurales et dynamiques dans le système LiF-ZrF₄-LaF₃ fondu

SOMMAIRE

I. Structure du bain fondu LiF-ZrF₄-LaF₃	92
I.1. ⁹¹ Zr : spéciation par RMN, EXAFS et DM	92
I.1.1. RMN du ⁹¹ Zr	92
I.1.2. EXAFS au seuil K du zirconium	93
I.1.3. Dynamique Moléculaire	94
I.2. ¹³⁹ La : spéciation par RMN et DM	99
I.2.1. RMN du ¹³⁹ La	99
I.2.2. Dynamique Moléculaire	101
I.3. Fluors : connectivités par RMN et DM	105
I.3.1. RMN du ¹⁹ F	105
I.3.2. Dynamique Moléculaire	106
II. Dynamique du bain fondu LiF-ZrF₄-LaF₃	114
II.1. ¹⁹ F : dynamique	114
II.1.1. ¹⁹ F : RMN à gradients de champs pulsés	114
II.1.2. Dynamique des espèces par DM	117
II.2. ⁹¹ Zr et ¹³⁹ La : largeur des raies RMN	120
III. Conclusions	123
IV. Références bibliographiques	125

Ce chapitre porte sur l'étude de quatre séries de mélanges issues du système ternaire LiF-ZrF₄-LaF₃ dans lesquelles la teneur en ZrF₄ est variable entre 0 et 50% mol., la teneur en LaF₃ étant fixée à 0, 5, 10 ou 20% mol. respectivement (figure IV.1).

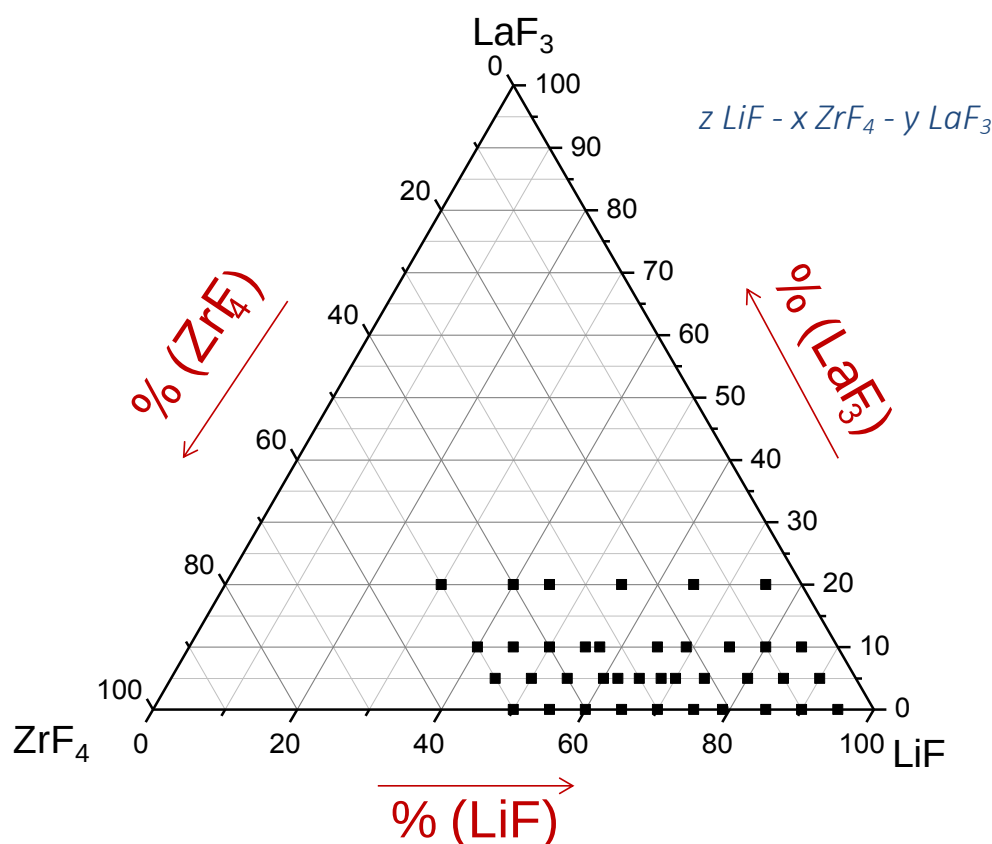


Figure IV.1 : Diagramme ternaire LiF-ZrF₄-LaF₃ et les 4 séries de compositions ciblées dans ce chapitre

L'étude consiste à rajouter $y=0, 5, 10$ ou 20% mol. LaF₃ au système LiF-ZrF₄, tout en faisant varier la composition en ZrF₄ jusqu'à 50% mol. ($5 \leq x\% \text{ mol.} \leq 50$ et $50 \leq (z+y)\% \text{ mol.} \leq 95$) à une température donnée. L'objectif est de suivre la structure du mélange et la dynamique des espèces présentes dans le liquide en fonction de la composition. Des études précédentes ont mis en évidence la formation de complexes plus ou moins connectés dans ces milieux via des fluors pontants, en fonction de la composition [1-5]. Nous étudions l'effet de l'ajout de LaF₃ sur la formation des complexes dans le milieu, sur la spéciation du Zr et du La, et sur la structure globale du bain fondu. Nous chercherons en particulier à décrire la connectivité entre les différents complexes du lanthane et du zirconium en fonction de la composition en ZrF₄ et en LaF₃ par le suivi de l'évolution des fluors pontants. La dynamique des espèces est également décrite en fonction de la composition du mélange ternaire à partir de l'évolution des largeurs de raie et des mesures de coefficients d'autodiffusion du ¹⁹F à haute température. L'approche suivie est détaillée dans le chapitre 2, elle combine des mesures RMN et EXAFS à haute température avec des calculs de dynamique moléculaire.

I. Structure du bain fondu LiF-ZrF₄-LaF₃

I.1. ⁹¹Zr : spéciation par RMN, EXAFS et DM

I.1.1. RMN du ⁹¹Zr

La spéciation du zirconium dans LiF-ZrF₄ fondu pour différents ajouts en LaF₃ (0, 5, 10 ou 20% mol.) est décrite par l'évolution du déplacement chimique du ⁹¹Zr en fonction de la teneur en ZrF₄. Sur la figure IV.2, nous reportons l'évolution des spectres RMN du ⁹¹Zr dans la série d'échantillons contenant 10% mol. de LaF₃ pour différentes concentrations en ZrF₄ et à 850 °C. Le signal obtenu dans le fondu est un pic dont la position évolue sur un faible domaine de déplacements chimiques avec la composition et dont la largeur à mi-hauteur augmente avec la teneur en ZrF₄.

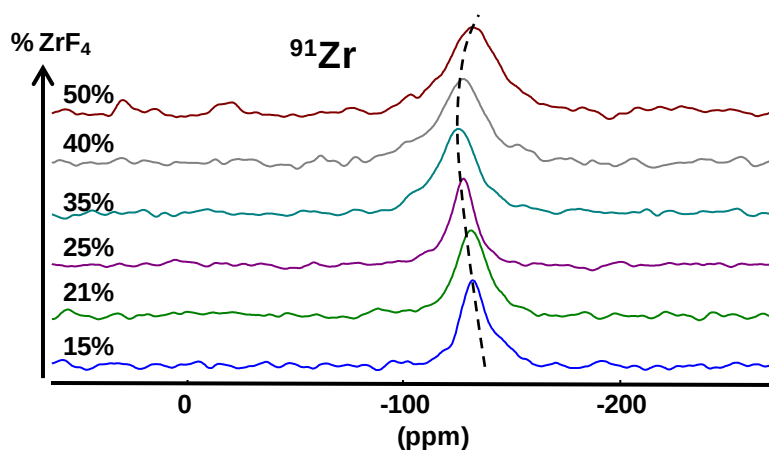


Figure IV.2 : Evolution des spectres RMN du ⁹¹Zr dans les mélanges (90-x)%LiF-x%ZrF₄ + 10% mol LaF₃ à 850 °C

Nous reportons sur la figure IV.3, les évolutions du déplacement chimique dans les 4 séries de mélanges avec 0, 5, 10 et 20% mol. LaF₃. Quelle que soit la composition du mélange, le déplacement chimique du ⁹¹Zr dans le fondu à 850 °C varie sur une gamme d'environ 20 ppm qui est faible mais significative compte tenu de l'incertitude de ± 5 ppm sur les valeurs mesurées. Cette gamme allant de -147 à -127 ppm, correspond selon la corrélation empirique décrite dans le premier chapitre [6] à une coordinence (CN) moyenne de 7 voisins fluors autour du Zr. Le déplacement chimique du ⁹¹Zr évolue de façon non monotone : on observe d'abord une légère diminution aux faibles teneurs en ZrF₄, puis une augmentation à partir de 15% mol. ZrF₄.

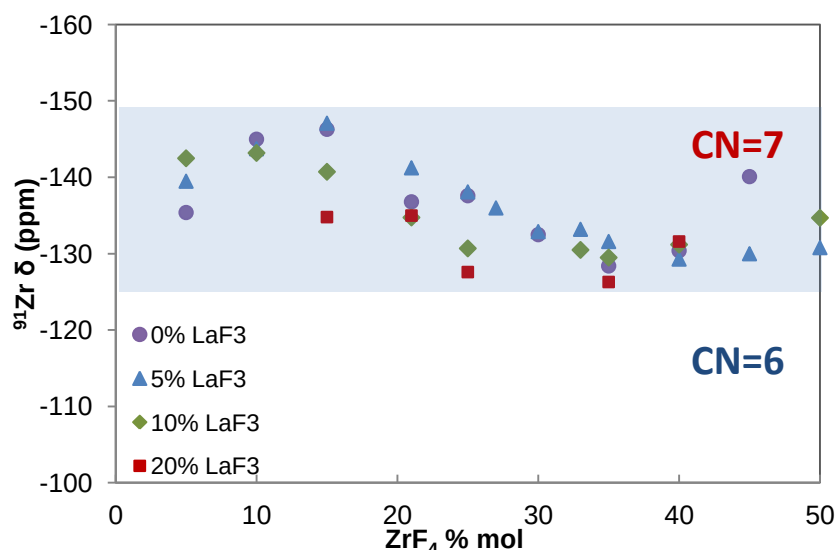
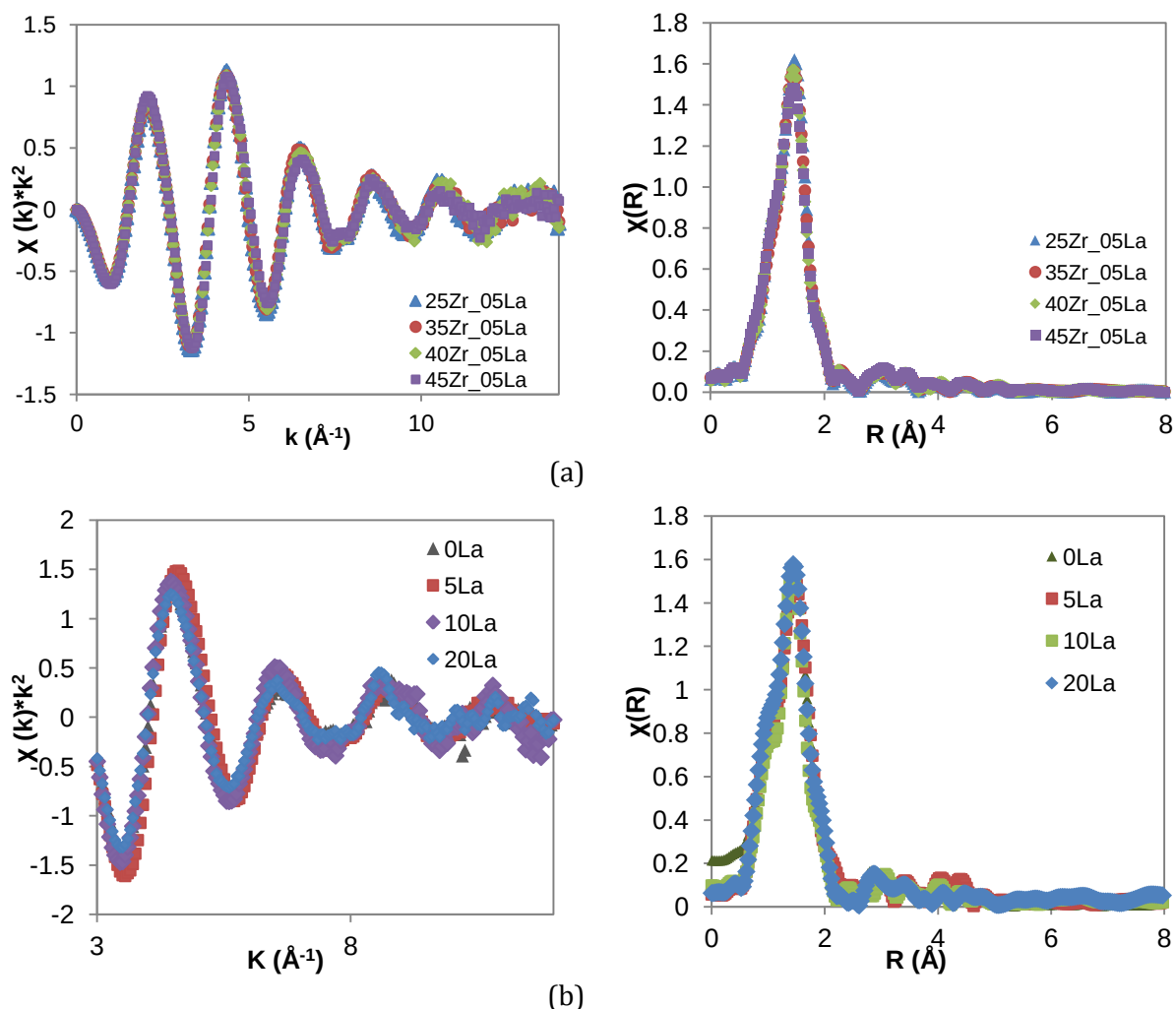


Figure IV.3 : Evolution du déplacement chimique du ^{91}Zr dans les quatre séries de compositions $\text{LiF}-x\%\text{ZrF}_4 + y=0, 5, 10 \text{ ou } 20\% \text{ mol LaF}_3$ à 850°C

L'ajout croissant de LaF_3 influe sur l'évolution du déplacement chimique du ^{91}Zr . En présence de LaF_3 , cette évolution s'aplatit et semble se décaler vers des déplacements chimiques plus importants. Le maximum de déplacement chimique situé à 35% mol. ZrF_4 dans le binaire $\text{LiF}-\text{ZrF}_4$ est de moins en moins visible avec l'ajout de LaF_3 .

1.1.2. EXAFS au seuil K du zirconium

Pour confirmer cette tendance, nous avons enregistré les oscillations EXAFS au seuil K du Zr dans les mélanges fondus de compositions différentes en ZrF_4 et LaF_3 (figures III.4). Comme en RMN, les mesures EXAFS montrent un effet très faible de la teneur en ZrF_4 sur l'environnement local autour du Zr. Pour une teneur fixe de 5% mol. en LaF_3 , l'amplitude des oscillations diminue légèrement lorsque le pourcentage molaire de ZrF_4 augmente. Ceci se traduit par une légère diminution au niveau de l'amplitude du premier pic de la transformée de Fourier, ce qui va dans le sens d'une diminution de la coordinence autour du Zr. La comparaison avec le binaire (75% mol. LiF - 25% mol. ZrF_4) ^[1] semble également indiquer une légère diminution de l'amplitude des oscillations EXAFS et du premier pic de la transformée de Fourier lorsque la teneur en LaF_3 croît. Il semblerait que l'ajout de LaF_3 pour une quantité de ZrF_4 constante tende à diminuer la coordinence autour du Zr. Enfin, quelles que soient les teneurs en ZrF_4 et LaF_3 , nous observons à 850°C toujours un seul pic au niveau de la transformée de Fourier. L'absence d'ordre à grande distance indique que les mélanges sont bien fondus à 850°C et qu'il ne subsiste pas de phases solides.



Figures III.4 : Oscillations EXAFS et leur TF obtenues dans $(90-x)\%\text{LiF}-x\%\text{ZrF}_4$ ($25 \leq x\% \text{ mol.} \leq 45$) + 5% LaF_3 (a) et $(75-y)\%\text{LiF}-25\%\text{ZrF}_4 + y=0, 5, 10$ et 20% mol. LaF_3 (b) fondus à 850 °C

I.1.3. Dynamique Moléculaire

Pour aller plus loin dans l'analyse et quantifier le nombre de voisins F autour du Zr, nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire sur les mêmes compositions. En nous basant sur un potentiel classique d'interaction atomique tenant compte de la polarisabilité des ions, nous avons calculé les oscillations EXAFS avec le code Feff à partir des trajectoires atomiques issues de la DM (voir chapitre 2). Pour le système ternaire $\text{LiF}-\text{ZrF}_4$ (75-25% mol.) + 5% mol. LaF_3 , l'oscillation moyenne totale calculée sur 25000 « clusters » atomiques de Zr reproduit de façon satisfaisante les oscillations EXAFS obtenues expérimentalement (figure IV.5). En réitérant cette procédure pour tous les échantillons étudiés, nous avons pu à chaque fois reproduire les oscillations EXAFS expérimentales avec un très bon accord, validant ainsi à posteriori le potentiel utilisé dans nos simulations.

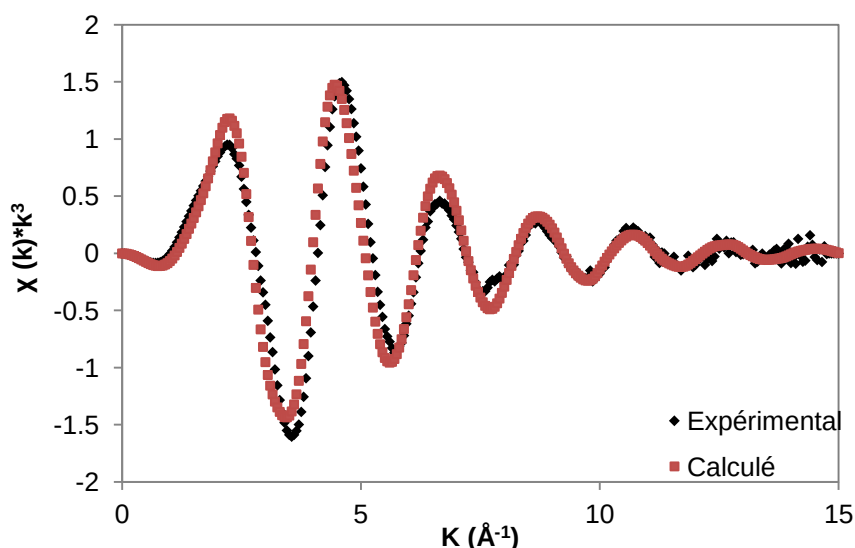


Figure IV.5 : Oscillations EXAFS mesurées dans 70%LiF-25%ZrF₄ + 5% mol. LaF₃ et celles calculées par combinaison DM-Feff dans les mêmes conditions

En regardant d'un peu plus près les résultats issus du calcul avec le code Feff, nous montrons sur l'insert de la figure IV.6 que le signal total moyen est en réalité la combinaison linéaire de signaux EXAFS moyens provenant de 3 types de complexes [ZrF_x]^{4-x} (où x=6, 7 et 8). On constate sur cette figure que les principales contributions pour reproduire correctement le signal expérimental sont essentiellement dues à des complexes de Zr entourés de 6 et 7 voisins fluors.

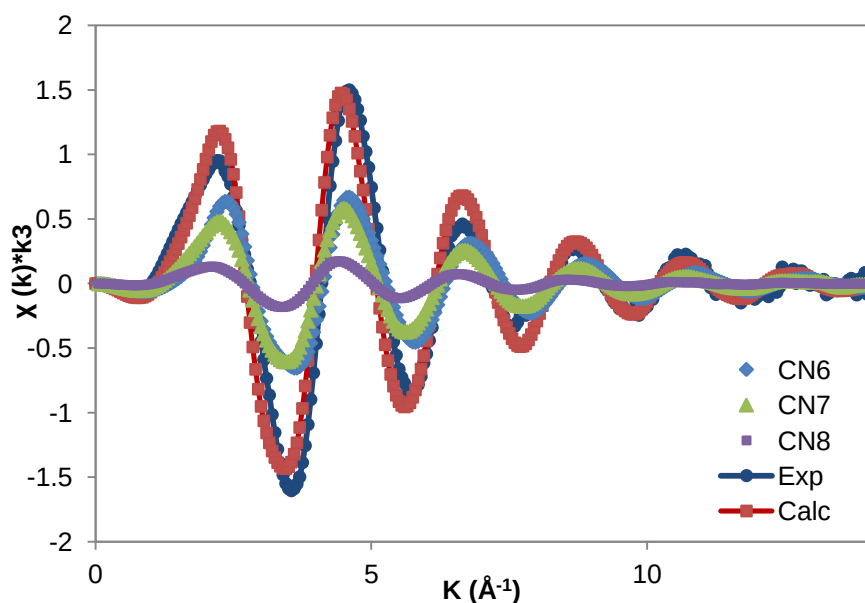


Figure IV.6 : Oscillations EXAFS mesurées et calculées dans 70%LiF-25%ZrF₄ + 5% mol. LaF₃ et oscillations calculées pour les coordinences 6, 7 et 8 autour du Zr

L'analyse statistique des trajectoires atomiques issues des simulations de dynamique moléculaire confirme ce résultat. L'histogramme de la figure IV.7 montre l'évolution des

principaux complexes de zirconium en fonction de la teneur en ZrF_4 dans le système contenant 20% mol. LaF_3 .

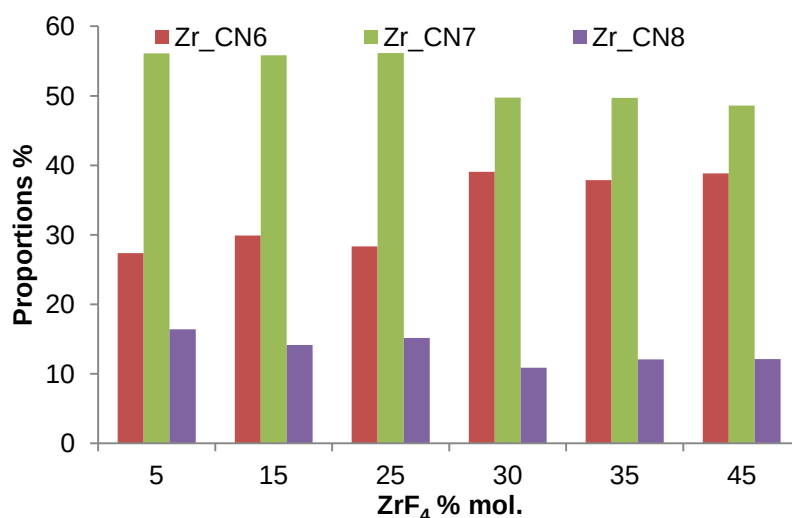


Figure IV.7 : Distributions des coordinences 6, 7 et 8 autour du Zr en fonction de ZrF_4 dans $(80-x)\%\text{LiF}-x\%\text{ZrF}_4 + 20\%\text{ mol. LaF}_3$ calculées à 850 °C

Les espèces de coordination 7 dominent dans tout le domaine de composition ZrF_4 (%). La proportion des complexes de coordination 6 est plus importante dans le domaine de compositions riches en ZrF_4 (à partir de 30% mol.). La coordination 8 étant stable dans tout le domaine de composition pour un pourcentage fixe en LaF_3 . L'évolution de la contribution des différents complexes (6, 7 et 8 voisins fluors) permettent de déterminer l'évolution de la coordination moyenne en fonction du % de ZrF_4 et pour différentes teneurs en LaF_3 .

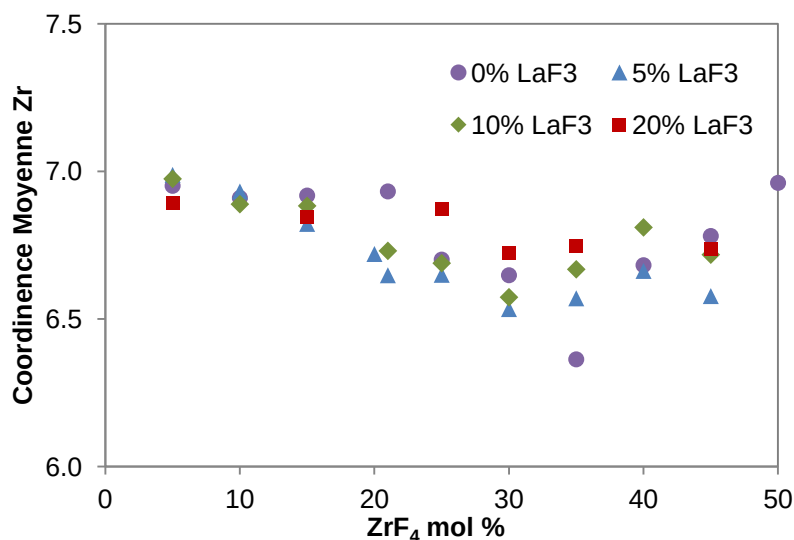


Figure IV.8 : Evolution de la coordination moyenne autour du Zr calculée pour les mélanges avec 0, 5, 10 ou 20% mol. LaF_3 à 850 °C en fonction de ZrF_4 % mol.

Cette évolution de la coordination moyenne est cohérente avec celle du déplacement chimique du Zr mesuré par RMN et confirme notre hypothèse. Quels que soient les pourcentages molaires

de ZrF_4 et LaF_3 , les coordinences moyennes calculées varient sur une faible gamme entre 7 et 6,5 voisins fluors autour de Zr.

Pour le binaire, nous observons une diminution de la coordinnence jusqu'à 35% mol. ZrF_4 puis une augmentation avec la concentration en ZrF_4 . L'ajout de LaF_3 atténue cette diminution à 35% mol. de ZrF_4 en stabilisant la coordinnence du Zr autour d'une valeur moyenne de 6,8.

Pour comprendre l'effet de LaF_3 sur la coordinnence du Zr, nous nous sommes focalisés sur la composition de 35% mol. en ZrF_4 et nous avons suivi l'évolution des coordinences 6, 7 et 8 (figure IV.9) ainsi que celle de la coordinnence moyenne autour du Zr en fonction de l'ajout de LaF_3 (figure IV.10). Nous observons une décroissance de la coordinnence 6 au profit des coordinences 7 et 8 autour du Zr. Contrairement à l'effet de ZrF_4 , l'ajout de LaF_3 semble donc favoriser des coordinences plus fortes autour du Zr dans le milieu. Ceci est visible dans la figure IV.10 où on observe une faible augmentation de la coordinnence moyenne autour du Zr (entre 6,3 et 6,8) quand la teneur ajoutée en LaF_3 augmente.

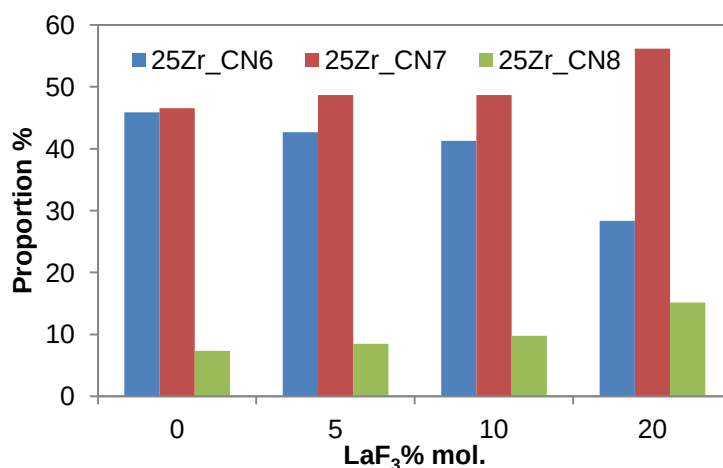


Figure IV.9 : Coordinences 6, 7 et 8 calculées autour du Zr dans (75-y)%LiF-25% ZrF_4 en fonction de l'ajout de LaF_3 jusqu'à y=20% mol.

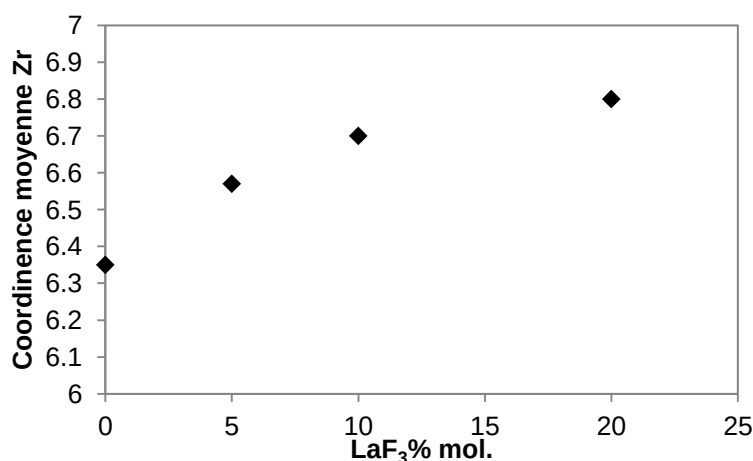


Figure IV.10 : Coordinnence moyenne autour du Zr dans (75-y)%LiF-25% ZrF_4 en fonction de l'ajout de LaF_3 jusqu'à y=20% mol.

Afin de mieux caractériser les complexes formés, nous avons déterminé aussi directement à partir des fichiers de trajectoires atomiques, pour chaque type de complexes la distance moyenne Zr-F (figure IV.11). Comme on pouvait s'y attendre pour des raisons d'encombrement stérique, plus le complexe Zr est entouré de fluors, plus la taille du complexe est grande. Cette distance évolue peu en fonction de ZrF_4 .

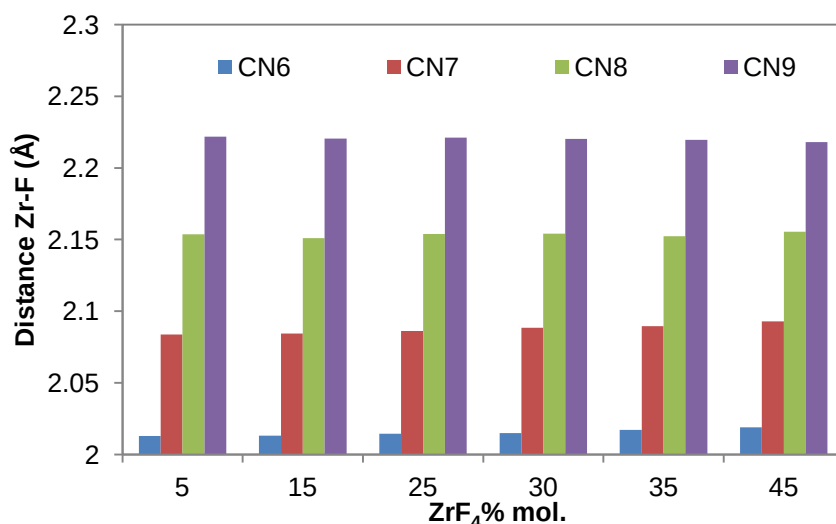


Figure IV.11 : Distances $d_{\text{Zr-F}}$ dans les complexes de coordinences 6, 7 et 8 en fonction de ZrF_4 % mol. dans $(80-x)\text{LiF-xZrF}_4 + 20\% \text{ mol. LaF}_3$

La distance moyenne (des différents complexes), quant à elle, suit l'évolution de la coordination moyenne en fonction du % de ZrF_4 . Les distances moyennes en fonction de ZrF_4 , sont reportées sur la figure IV.12. Pour des faibles teneurs ajoutées en LaF_3 , on observe une contraction d'environ 2% des distances jusqu'à 35% mol. puis une dilatation d'environ 1,5%. Pour des teneurs plus grandes en LaF_3 , la distance diminue de -0,5% quel que soit le % de ZrF_4 .

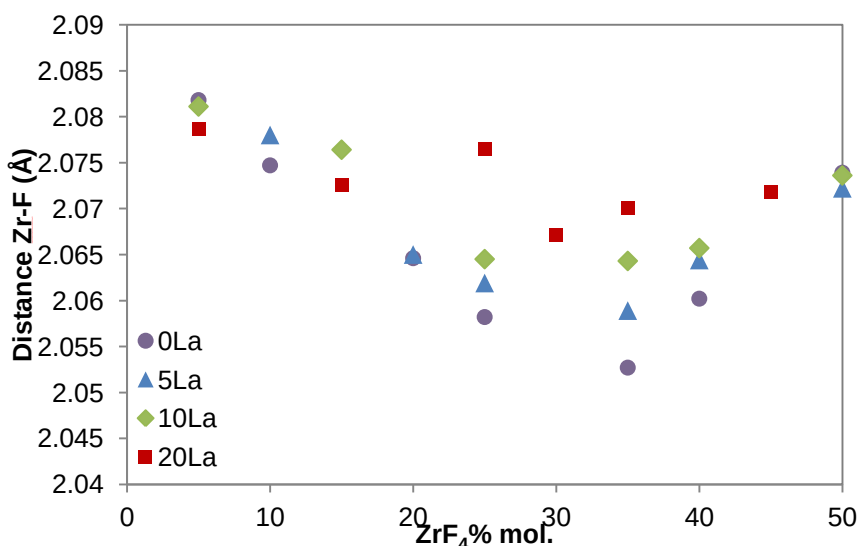


Figure IV.12 : Distances $d_{\text{Zr-F}}$ calculées en fonction de ZrF_4 % mol. dans les 4 séries zLiF-xZrF_4 (avec $y=0, 5, 10$ et 20% mol. LaF_3)

La figure IV.13 montre une image instantanée d'une boîte de simulation du système en question, montrant les polyèdres de Zr de coordinences différentes, connectés entre eux.

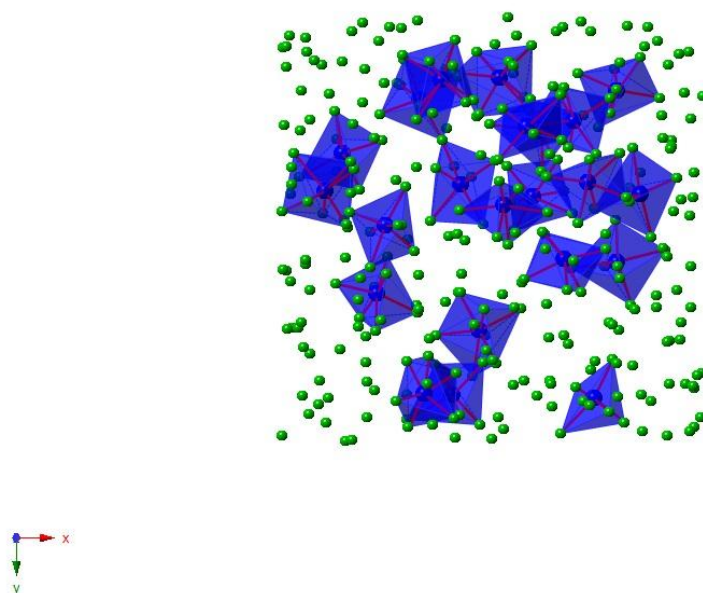


Figure IV.13 : Image instantanée de la boîte de simulation du 65%LiF-25%ZrF₄ +10% mol. LaF₃ à 850 °C (Polyèdres du Zr en bleu et atomes fluors en vert)

Nous avons ainsi montré un bon accord entre les mesures RMN et EXAFS pour décrire la spéciation du zirconium au sein des mélanges étudiés. Une coordinence moyenne de 7 est observée sur l'ensemble des compositions, mais une augmentation de la contribution de la coordinence 6 lorsque la teneur en ZrF₄ augmente est décrite par le calcul. Nous avons pu montrer que l'ajout de LaF₃ semble favoriser des coordinences plus élevées autour du zirconium.

I.2. ¹³⁹La : spéciation par RMN et DM

I.2.1. RMN du ¹³⁹La

Nous avons mesuré le déplacement chimique RMN du ¹³⁹La pour chacun des mélanges.. Dans la figure IV.14 nous portons les spectres RMN du ¹³⁹La obtenus dans le système ternaire, avec 10% mol. LaF₃. Les spectres obtenus dans les autres séries sont similaires et présentent la même évolution. La raie de résonance se décale vers les valeurs négatives et s'élargit lorsque le pourcentage de ZrF₄ augmente. Cette évolution est identique quelle que soit la teneur en LaF₃. L'ajout de LaF₃ jusqu'à 20% mol. pour une même composition en ZrF₄ ne semble pas avoir d'effet visible sur le déplacement chimique du ¹³⁹La (figure IV.15).

Contrairement au cas du Zr, le déplacement chimique du La varie sur un large domaine de 150 ppm (de -50 à -190 ppm). Ce décalage va dans le sens d'une évolution de l'environnement local autour du lanthane avec la teneur en ZrF_4 . En effet, le déplacement chimique du ^{139}La mesuré dans le système binaire LiF-LaF_3 [1-3,7] présente une évolution similaire. Bien que la variation soit moins importante (-35 à -65 ppm en fonction de la teneur en LaF_3), cette variation a été associée à la formation de complexes de coordinences 7 et 8 autour du La. De plus, pour le composé pur LaF_3 solide, un déplacement chimique de -129 ppm du ^{139}La a été mesuré à température ambiante. D'après la structure cristallographique, cette valeur a été associée à une coordinence de 9 autour du La (ligne pointillée de la figure IV.15).

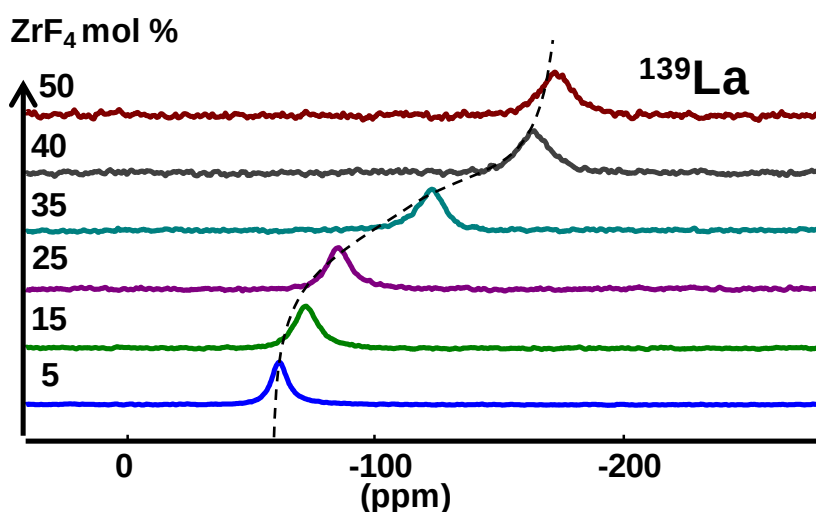


Figure IV.14 : Spectres RMN du ^{139}La dans les mélanges fondus $(90-x)\text{LiF}-x\text{ZrF}_4 + y=10\% \text{ mol LaF}_3$ à 850 °C

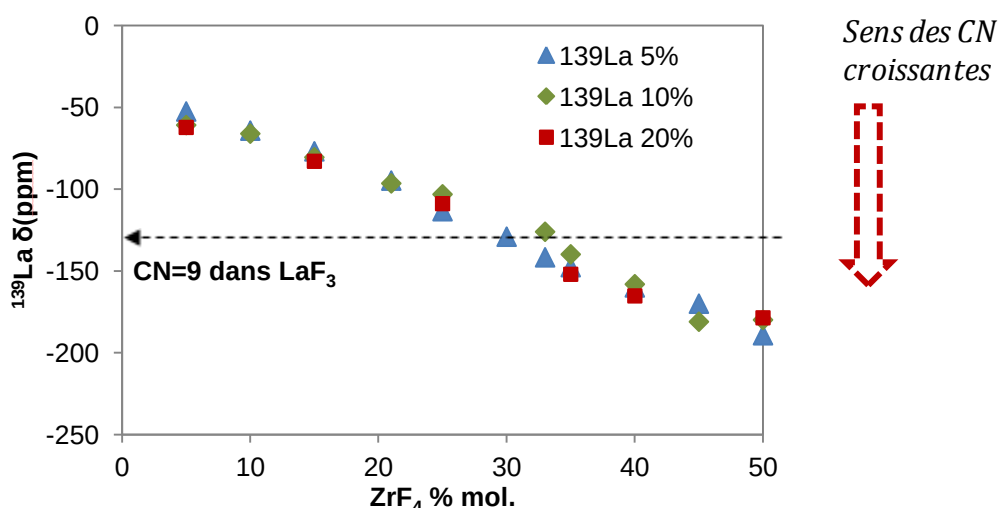


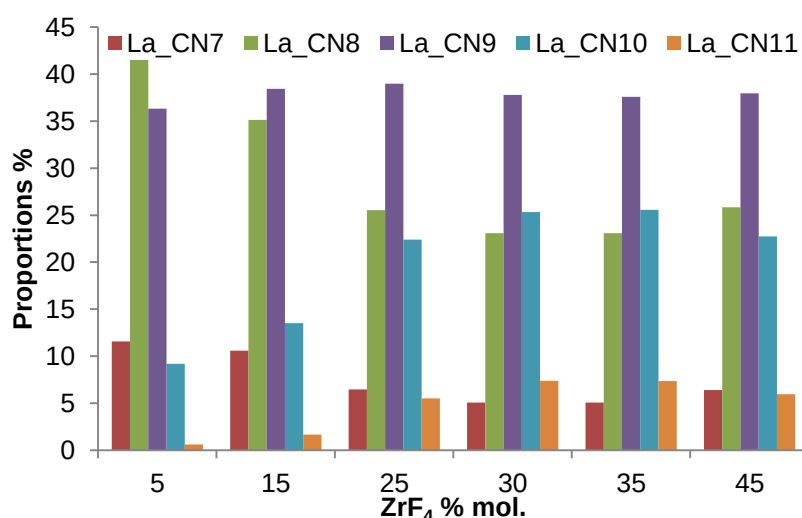
Figure IV.15 : Evolution du déplacement chimique du ^{139}La en RMN dans les trois séries du ternaire avec $y=5, 10$ ou $20\% \text{ mol. LaF}_3$ obtenus à 850 °C

En se basant sur ces différents travaux, il semblerait donc que dans le cas du système ternaire $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$ et pour des faibles teneurs en ZrF_4 , le déplacement chimique du ^{139}La mesuré

correspondre au domaine de coordinences 7 et 8 décrit par Rollet *et al.* [2]. Quand la teneur en ZrF_4 augmente, ce déplacement chimique diminue rapidement et tend vers la valeur correspondant au La de coordination 9 dans LaF_3 cristallin pur pour atteindre à 50 mol% ZrF_4 , -200 ppm. La coordination semblerait donc augmenter au-delà de 9.

I.2.2. Dynamique Moléculaire

Pour confirmer ces hypothèses, nous avons calculé par DM les proportions des espèces de différentes coordinences autour du La en fonction du pourcentage de ZrF_4 mol. L'histogramme de la figure IV.16 montre leurs évolutions dans le système contenant 20% mol. LaF_3 . Pour un pourcentage molaire en ZrF_4 donné, nous observons une distribution des coordinences autour du La allant de 7 à 11.



Figures III.16 : Proportions des espèces à base de La de coordinences allant de 7 à 11 dans (80-x)LiF-xZrF₄ + y=20% mol. LaF_3 calculées par DM à 850 °C

Nous remarquons que les espèces de coordination 9 sont prépondérantes pratiquement sur tout le domaine de composition. Les proportions des complexes de coordination 8 diminuent en fonction de ZrF_4 , alors que les complexes de coordination 10 augmentent dans le milieu. De plus, nous observons une légère diminution de la proportion des complexes de coordinences 7 au profit des complexes de coordination 11. A partir de 30% mol. de ZrF_4 , les proportions des coordinences 8 et 10 deviennent de plus en plus proches, *idem* pour les coordinences 7 et 11.

Toutes ces évolutions concourent à l'augmentation de la coordination moyenne autour du La. Jusqu'à 15% mol. ZrF_4 , la coordination moyenne est autour de 8,3 et augmente ensuite jusqu'à 9. Au delà de 35% mol. ZrF_4 , la coordination semble se stabiliser autour de cette valeur. Les résultats des coordinences moyennes dans les 3 séries d'échantillons sont donnés dans la figure IV.17. L'effet de LaF_3 sur l'évolution semble jouer un rôle notamment dans le domaine de composition entre 15 et 35% mol.

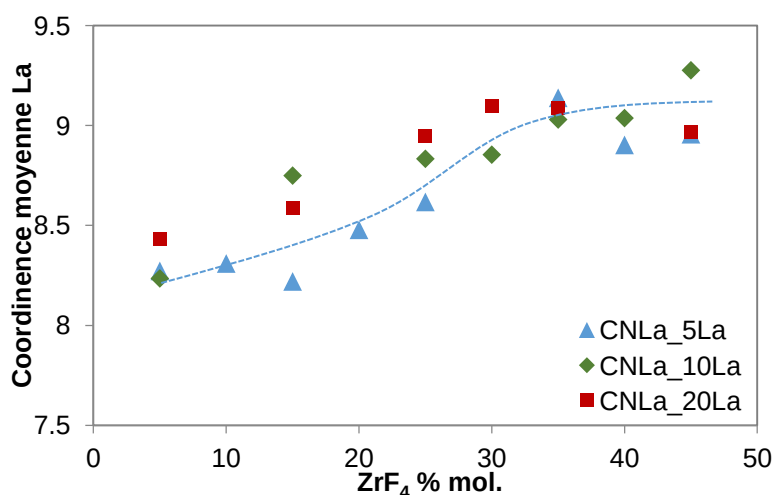


Figure IV.17 : Evolution de la coordinence moyenne autour du La calculée par DM dans les 3 séries du ternaire contenant $y=5, 10$ ou 20% mol. LaF_3 à 850°C

Concernant l'effet de LaF_3 , nous avons calculé pour une composition donnée en ZrF_4 (25% mol.) les contributions des coordinences 8, 9 et 10 autour du lanthane en fonction de la teneur ajoutée en LaF_3 . Les résultats sont donnés dans la figure IV.18. Les espèces de coordinence 10 croissent au détriment des espèces de coordinence 8. L'ajout de LaF_3 semble favoriser les coordinences plus fortes autour du La. Ceci est mis en évidence dans la figure IV.19.

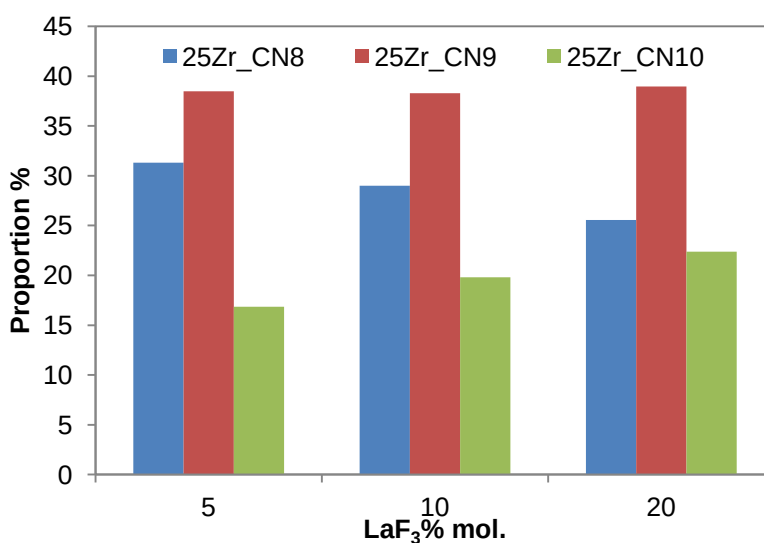


Figure IV.18 : Proportions des coordinences 8, 9 et 10 autour du La dans $(75-y)\%\text{LiF}-25\%\text{ZrF}_4$ en fonction de l'ajout de LaF_3 jusqu'à $y=20\%$ mol.

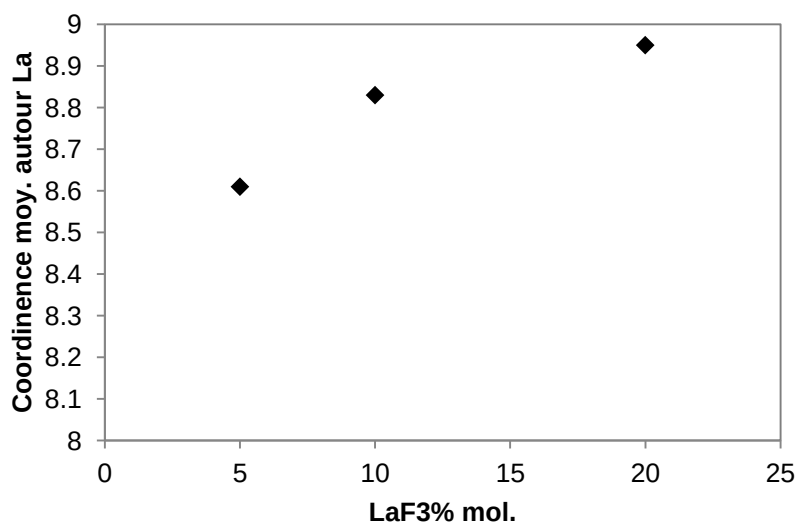


Figure IV.19 : Coordinance moyenne calculée autour du La dans $(75-y)\% \text{LiF} - 25\% \text{ZrF}_4$ en fonction de l'ajout de LaF_3 jusqu'à $y=20\%$ mol.

Afin de caractériser complètement les complexes fluorés formés autour du La, nous avons déterminé la distance La-F. La figure IV.20 présente l'évolution de cette distance dans chacun des complexes de coordinences de 7 à 10, en fonction de ZrF_4 .

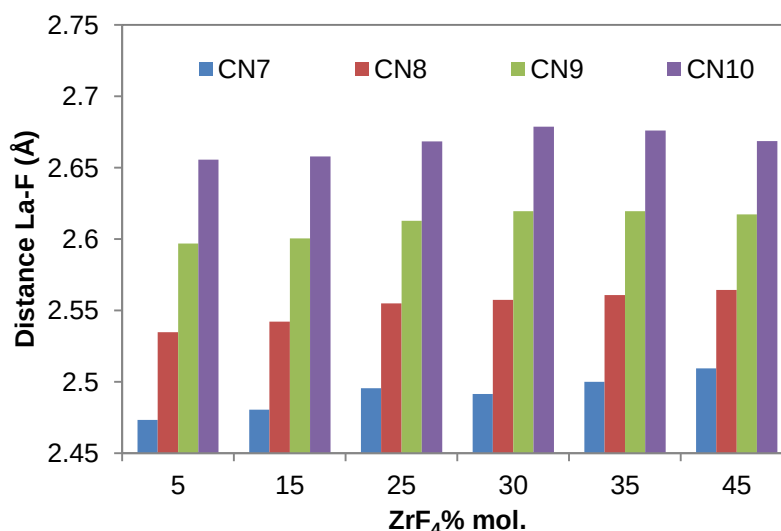


Figure III.20 : Distance $d_{\text{La-F}}$ calculée dans les complexes de coordinences 7, 8, 9 et 10 dans $(80-x)\% \text{LiF} - x\% \text{ZrF}_4 - y\% \text{LaF}_3$ avec $y=20\%$ mol.

La figure montre clairement la dépendance entre la coordenance autour du La et la distance La-F : une coordenance plus élevée implique une distance plus importante. Les distances La-F dans les complexes de différentes coordinences se dilatent légèrement en fonction de la teneur en ZrF_4 .

L'évolution de la distance $d_{\text{La-F}}$ moyenne est donnée dans la figure IV.21. L'apport du fluor par l'augmentation du pourcentage de ZrF_4 permet de faire croître la taille des complexes à base de lanthane (dilatation d'environ 5% de la distance sur le domaine de ZrF_4). Au delà de 35% mol.

ZrF₄, la taille des complexes n'augmente plus et se stabilise autour d'une distance $\approx 2,67$ Å quelle que soit la teneur en LaF₃.

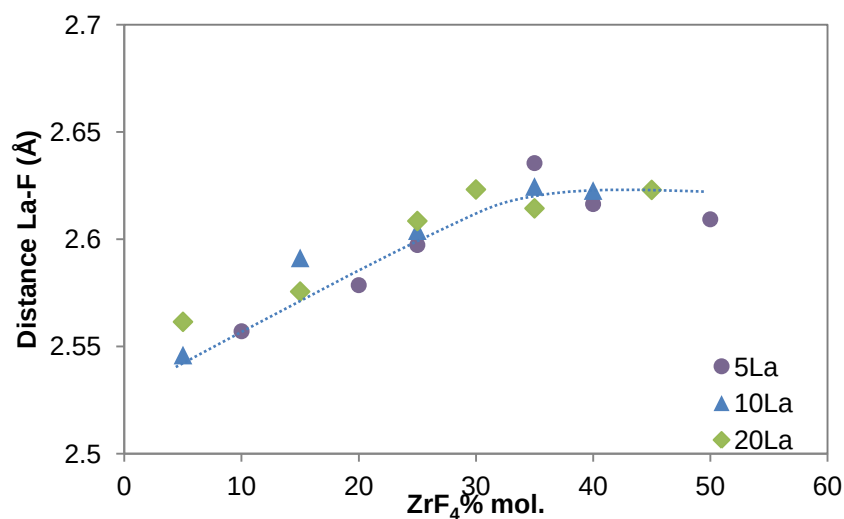


Figure IV.21 : Distance d_{La-F} calculée en fonction de ZrF₄ dans les 3 séries $zLiF-xZrF_4 + y=5, 10$ et 20% mol. LaF₃)

La figure IV.22 montre une boîte de simulation avec uniquement les polyèdres de La de différentes coordinances connectés entre eux.

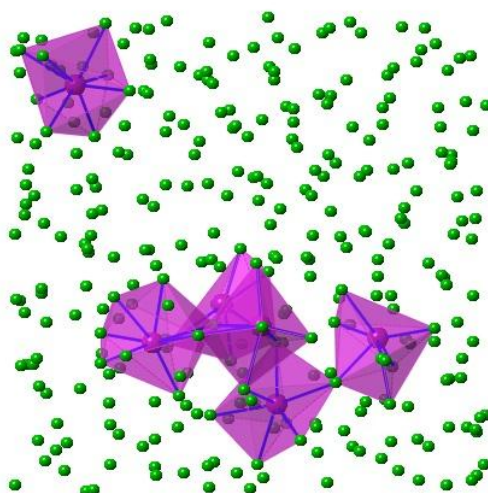


Figure IV.22 : Image instantanée de la boîte de simulation du $65\%LiF-25\%ZrF_4 + 10\%$ mol. LaF₃ à 850 °C (Polyèdres du La en violet et atomes fluors en vert)

Par RMN du ^{139}La nous avons montré que le déplacement chimique du ^{139}La évoluait sur un grand domaine et pu lui associer une augmentation de la coordinence autour du lanthane de 8 à plus de 9. Ce résultat est confirmé par les simulations de dynamique moléculaire : les espèces de coordinences 7 et 8 décroissent dans le mélange, celles de coordinences 10 et 11 augmentent, la coordinence 9 étant dominante sur tout le domaine de ZrF_4 étudié (0-50% mol.). La coordinence moyenne calculée autour du La augmente de 8,2 à 9 et à partir de 35% mol. ZrF_4 elle se stabilise autour de 9. La distance La-F augmente également en fonction de la teneur en ZrF_4 et son évolution a le même profil que celui du déplacement chimique en RMN et la coordinence moyenne autour du La. A partir de 35% mol. ZrF_4 , la distance La-F moyenne est constante autour de 2,67 Å.

I.3. Fluors : connectivités par RMN et DM

Nous avons montré que la structure des complexes à base de zirconium et de lanthane peut évoluer avec la composition du mélange. Ces complexes peuvent également se connecter entre eux. Les connectivités sont étudiées par la RMN du ^{19}F et des simulations de Dynamique Moléculaire.

I.3.1. RMN du ^{19}F

Sur la figure IV.23 sont reportées les valeurs de déplacements chimiques du ^{19}F mesurés *in situ* dans les 4 séries d'échantillons étudiés en fonction de la teneur en ZrF_4 jusqu'à 50% mol, pour 4 ajouts différents en LaF_3 .

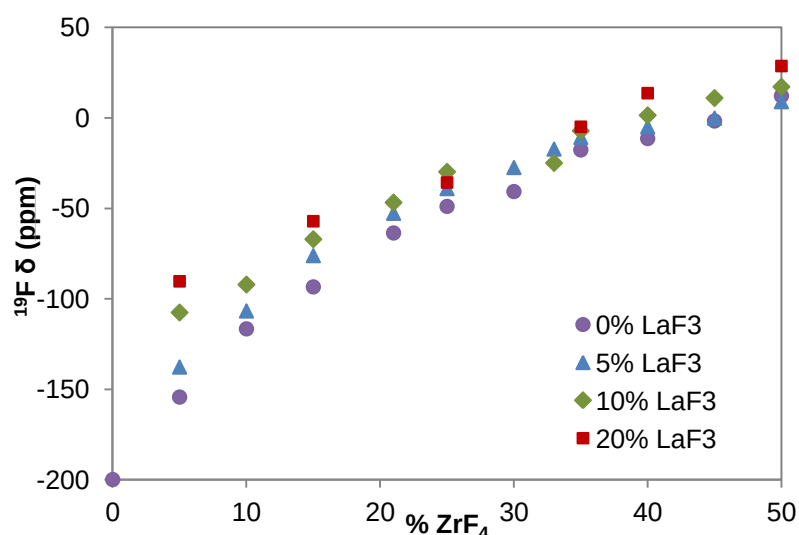


Figure IV.23 : Déplacements chimiques du ^{19}F dans les systèmes fondus zLiF-xZrF_4 avec $y=0, 5, 10$ et 20% mol. LaF_3 mesurés à 850 °C

Le déplacement chimique du ^{19}F évolue d'une manière monotone mais non linéaire en fonction de ZrF_4 . Cette évolution peut être expliquée par la présence de différents types de fluors : fluors libres, impliqués dans les complexes autour du Zr et/ou du La, et fluors pontant les complexes

au sein du mélange en fonction de la composition [1-3,8]. La gamme de déplacement chimique sur laquelle évolue le déplacement chimique du ^{19}F est différente pour les 4 séries de mélanges : elle diminue de 200 ppm dans le binaire, à environ 100 ppm dans le ternaire contenant 20% mol. LaF_3 .

Il est important de rappeler que le déplacement chimique mesuré dans ce type de mélanges fondus correspond à la moyenne des déplacements chimiques des différentes configurations du ^{19}F . Il s'exprime selon :

$$\delta_{(X)} = \sum_i X_{A_i}^{19\text{F}} \delta^{19\text{F}}(A_i) \quad \text{Equation (1)}$$

$\delta^{19\text{F}}(A_i)$ étant le déplacement chimique du ^{19}F dans l'espèce A_i (à base de Zr ou de La) et $X_{A_i}^{19\text{F}}$ le rapport du nombre des noyaux ^{19}F contenus dans A_i sur le nombre total de ^{19}F .

Quand la teneur en LaF_3 rajoutée augmente dans le mélange, $X_{\text{La}}^{19\text{F}}$ est plus important et le déplacement chimique mesuré $\delta_{(19\text{F})}$ est influencé davantage par celui des fluors connectés à un lanthane. Dans LaF_3 pur, le déplacement chimique du ^{19}F a été mesuré à +50 ppm [2], supérieur aux valeurs obtenues dans le domaine de composition étudié. A faible teneur en ZrF_4 nous avons un effet clairement visible de l'ajout de LaF_3 sur le déplacement chimique du ^{19}F . Cet effet est moins visible dans les compositions plus riches en ZrF_4 où la teneur de ce dernier domine dans le milieu.

I.3.2. Dynamique Moléculaire

I.3.2.A. Interactions des complexes

Les interactions, les connectivités et les corrélations entre les différents ions du mélange en fonction de la composition, sont suivies également par l'évolution de la fonction de distribution radiale FDR $g_{\alpha\beta}(r)$ et du facteur de structure partiel $S_{\alpha\beta}(q)$ de chaque paire d'ions. En effet, $g(r)$ est obtenue par la transformée de Fourier inverse de $S(q)$ qui est la partie réelle de la fonction, et qui permet de visualiser à la fois les contributions positives et négatives de chaque paire atomique. Chacun des facteurs de structure statique partiels est calculé selon :

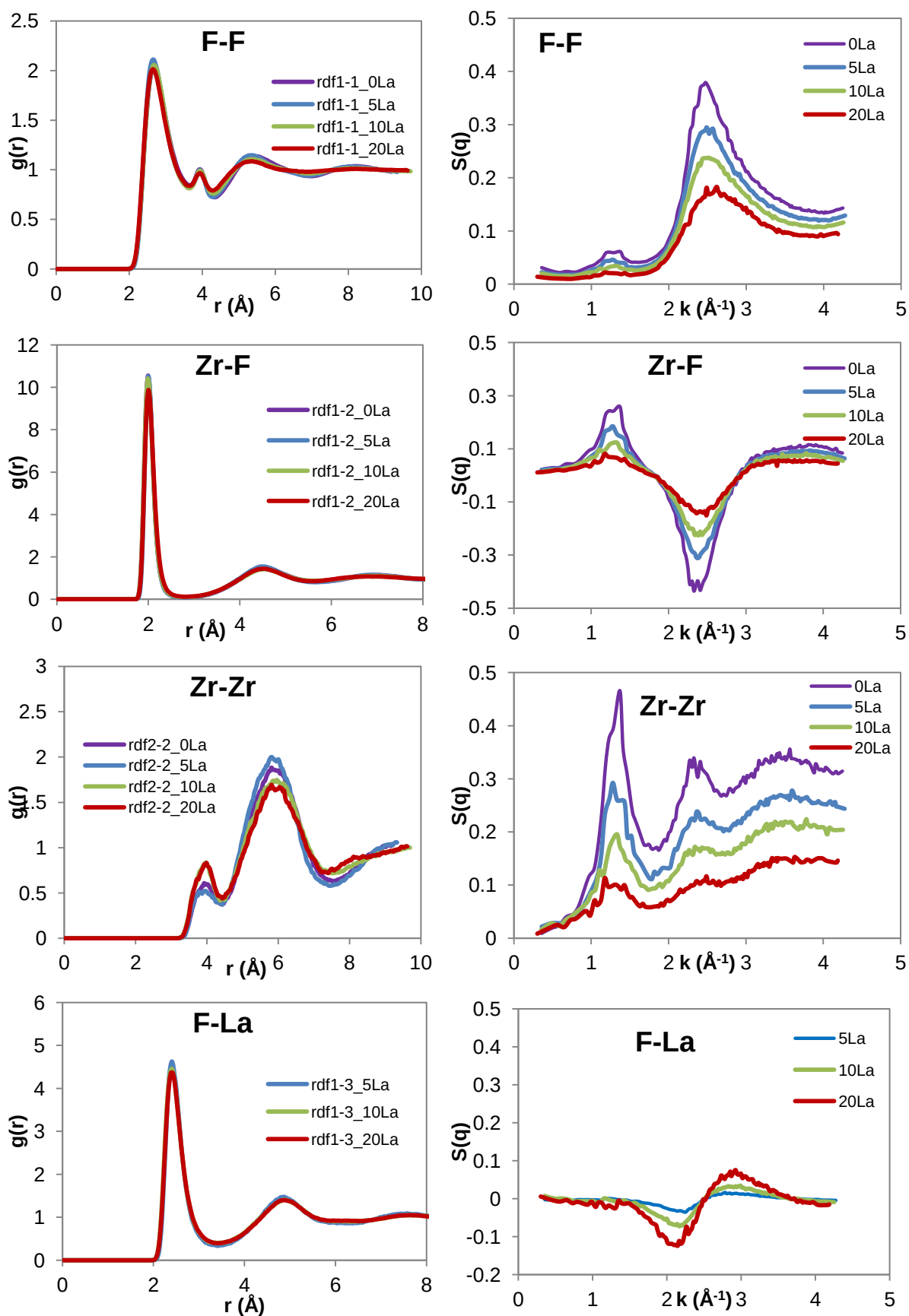
$$S_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} + \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} (g_{\alpha\beta}(r) - 1) dr \quad \text{Equation (2)}$$

Où k est un vecteur d'onde de norme k . Pour des petits k , les facteurs de structures partiels F-F, F-Zr, F-La, Zr-Zr, La-La et Zr-La sont obtenus selon :

$$S_{\alpha\beta}(k) = \left\langle \frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_\beta}} \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} e^{ik \cdot r_{ij}} \right\rangle \quad \text{Equation (3)}$$

Ces facteurs de structure partiels sont calculés pour toutes les compositions. La figure IV.24 montre, pour chaque paire, la fonction de distribution radiale $g(r)$ et le facteur de structure $S(q)$

partiel de F-F, F-Zr, F-La, Zr-Zr, La-La et Zr-La du système LiF-ZrF_4 (25% mol.) avec 0, 5, 10 et 20% mol. LaF_3 calculés à 850 °C.



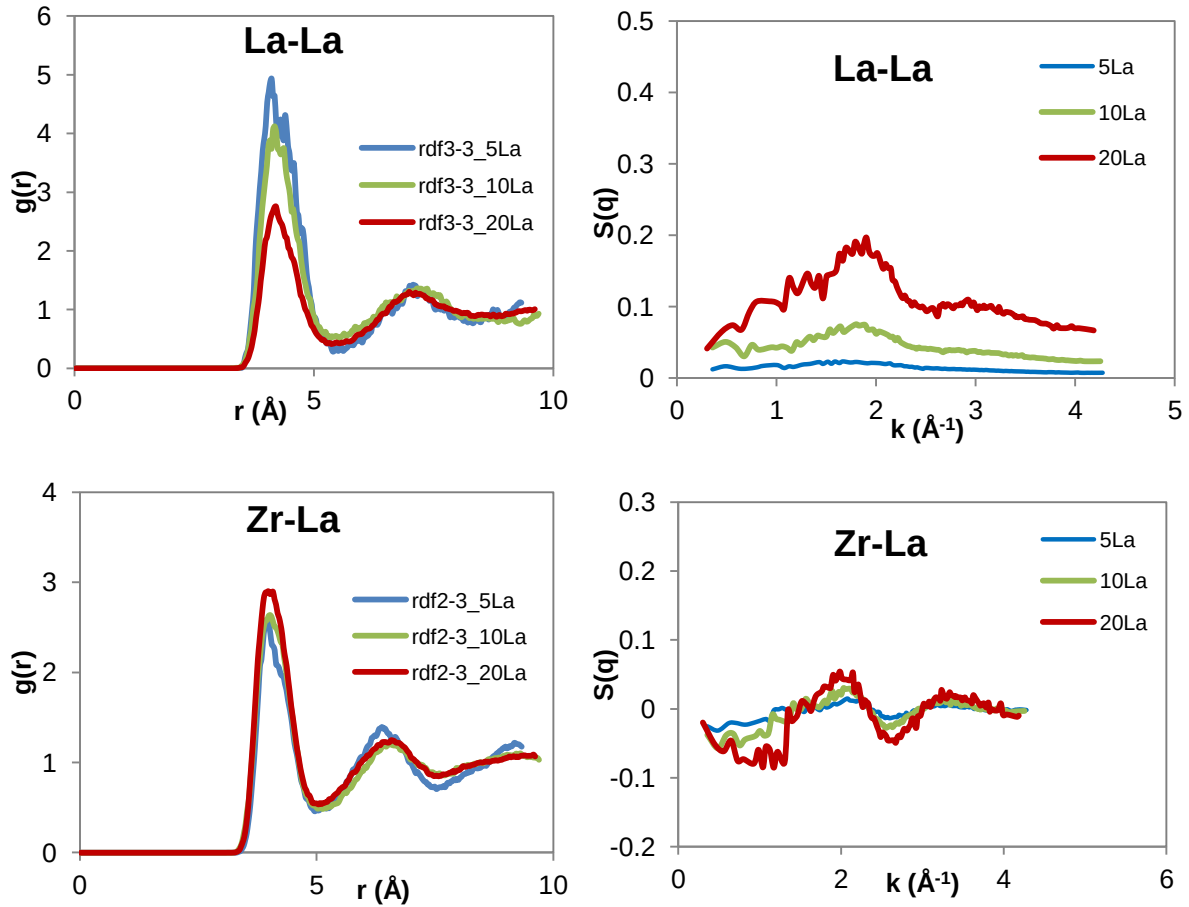


Figure IV.24 : Fonctions de distributions radiales $g(r)$ et facteurs de structure $S(q)$ des paires F-F, F-Zr, F-La, Zr-Zr, La-La et Zr-La dans $(75-y)\text{LiF}-25\%\text{ZrF}_4$ avec $y=0, 5, 10$ et 20% mol. LaF_3

Sur les trois premières FDR (F-F, Zr-F et Zr-Zr) nous observons très peu d'effet de LaF_3 sur les pics. Néanmoins, nous observons un effet clair sur les facteurs de structure partiels F-F, Zr-F et Zr-Zr. Nous nous intéressons tout d'abord aux pics situés dans les régions $\approx 1,3$ et $2,5 \text{ \AA}^{-1}$. Nous observons une diminution de ces deux pics avec l'ajout de LaF_3 . Pour 20% mol. LaF_3 , les facteurs de structures s'aplatissent (nous observons également la disparition du pré-pic à $\approx 1,3 \text{ \AA}^{-1}$ de F-F). Ceci indique une destruction de l'ordre à moyenne portée qui existait entre les complexes à base de Zr avec l'ajout de LaF_3 . Nous remarquons également la disparition du pic à $\approx 2,4 \text{ \AA}^{-1}$ dans le facteur de structure Zr-Zr ; ce pic correspondrait aux interactions entre deux Zr^{4+} reliés entre eux par un fluor pontant, sa disparition met en jeu une perturbation du réseau de complexes à base de Zr connectés indirectement entre eux.

Nous observons un effet de LaF_3 sur la FDR La-La mais peu d'effet sur La-F et Zr-La. L'étude de leurs facteurs de structures partiels montre que l'ajout de LaF_3 induit des modifications dans le réseau du lanthane : les facteurs de structure F-La, La-La et Zr-La évoluent en fonction de LaF_3 . Nous observons tout d'abord, l'apparition du pic à $\approx 2,9 \text{ \AA}^{-1}$ dans les facteurs de structures F-La et La-La qui suggère des connexions indirectes *via* des fluors pontants entre les complexes à base de lanthane. A $\approx 1,9 \text{ \AA}^{-1}$, un pic apparaît également dans les facteurs de structures La-La et Zr-La. Celui-ci met en évidence tout d'abord une interaction plus forte entre des cations La^{3+} qui

sont indirectement liés dans le milieu, cette interaction serait due à l'augmentation du nombre d'atomes La dans le milieu. Ce pic dans Zr-La met ensuite en évidence la formation d'un ordre à moyenne portée entre des complexes à base de Zr et d'autres à base de La. Il suggère la présence de connectivités entre des complexes à base de La et d'autres à base de Zr, indirectement dans le milieu à forte teneur en LaF_3 .

Les complexes formés dans le système qu'ils soient à base de Zr ou de La, se connectent entre eux par les sommets, les arêtes ou les faces (connectés 2, 3 ou 4 fois). Afin de décrire les modes de connexions entre ces complexes nous les avons calculés par DM. Nous donnons dans la figure IV.25 le pourcentage des complexes connectés différemment autour du Zr, en fonction de la composition du mélange. 65% des complexes de Zr sont connectés par leurs sommets. Environ 25% des complexes se connectent par leurs arêtes et très peu de complexes se connectent *via* leurs faces. Nous observons très peu d'effet de la composition : les différents pourcentages sont constants sur tout le domaine de composition en ZrF_4 . L'effet de la teneur en LaF_3 sur ces modes de connexions est également très peu visible.

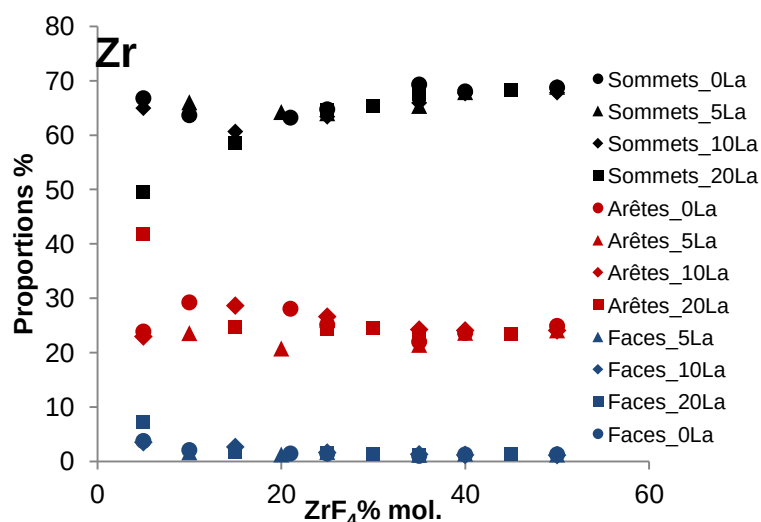


Figure IV.25 : Types de connexions entre les complexes à base de Zr dans les séries avec $y=0, 5, 10$ ou 20% mol. LaF_3 en fonction de $\text{ZrF}_4\%$

Comme pour les complexes à base de Zr, nous avons calculé les proportions de complexes à base de La connectés *via* leurs sommets, leurs arêtes et leurs faces. Dans la figure IV.26 nous donnons ces proportions et nous montrons que contrairement au cas du Zr, les complexes à base de La sont plutôt connectés par leurs arêtes (45%) et seulement 35% sont connectés par leurs sommets. Nous remarquons également qu'environ 20% des complexes peuvent se connecter *via* leurs faces.

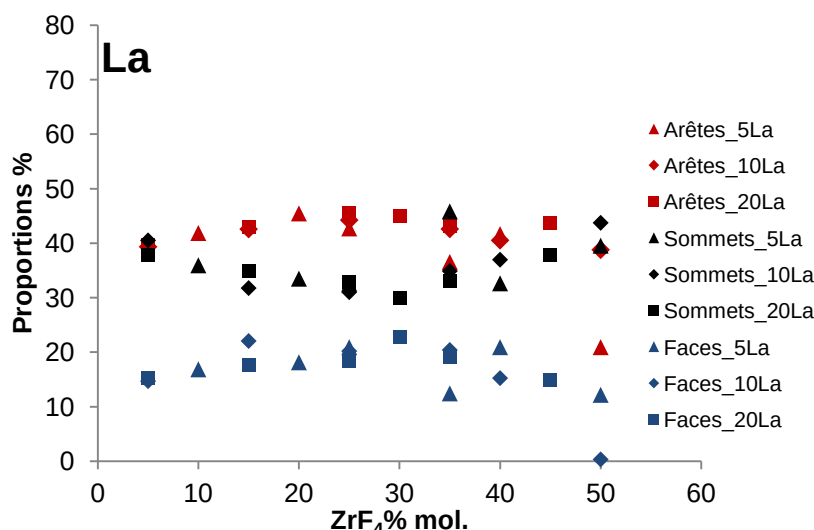


Figure IV.26 : Types de connexions entre les complexes à base de La dans les séries avec $y=5, 10$ ou 20% mol. LaF_3 en fonction de $\text{ZrF}_4\%$

I.3.2.B. Fluors pontants

Afin d'examiner par DM le nombre de connexions entre les différents complexes, nous avons calculé le pourcentage des fluors libres et pontants dans le milieu en fonction de la composition. Nous comparons tout d'abord, l'évolution des fluors libres (connectés 2 ou 3 fois) dans la figure IV.27.

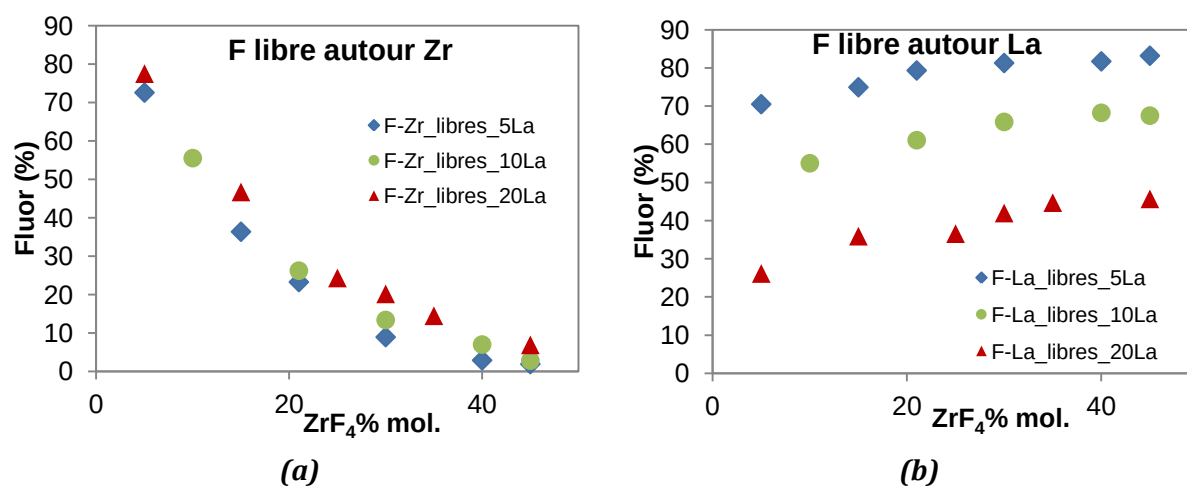


Figure IV.27 : Fluors libres autour du Zr (a) et autour du La (b) dans zLiF-xZrF_4 avec $y=5, 10$ et 20% mol. en fonction de ZrF_4

En fonction de ZrF_4 , le pourcentage de fluors libres autour des complexes à base de Zr décroît jusqu'à s'annuler à 45% mol. ZrF_4 . Les fluors libres autour des complexes du La augmentent très légèrement en fonction de ZrF_4 . L'ajout de LaF_3 influe différemment sur chacun des fluors : autour du Zr, nous n'observons pas d'effet clair sur l'évolution des fluors libres mais une diminution des fluors libres autour du La est claire quand la teneur en LaF_3 est plus importante ($\approx 80\%$ des fluors sont libres autour du La quand $\text{LaF}_3=5\%$ mol. et $\approx 35\%$ sont libres quand $\text{LaF}_3=20\%$ mol.).

Concernant les fluors pontant les complexes à base de Zr et de La, nous traçons dans la figure IV.28 les évolutions des fluors pontants dans chacun des cas en fonction de la composition.

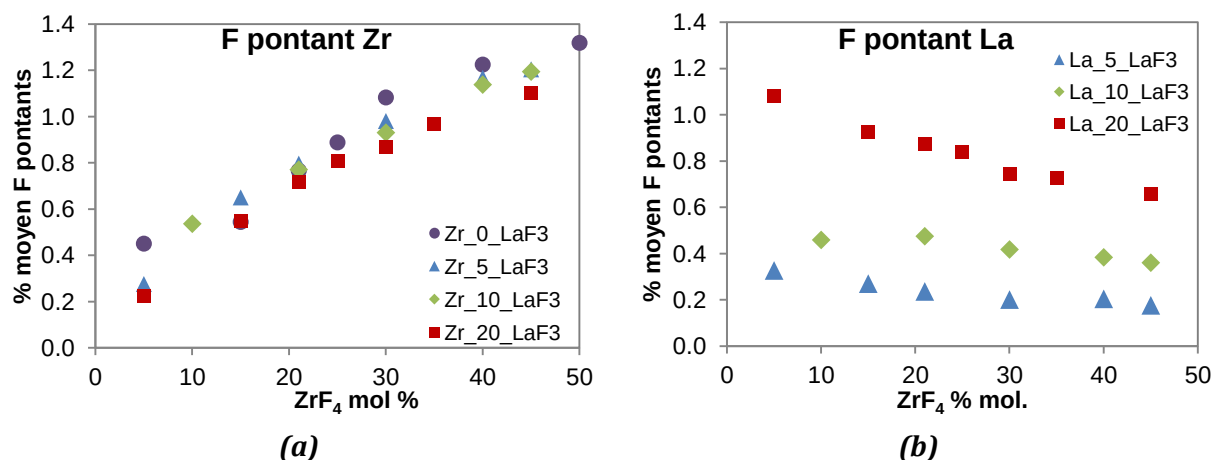


Figure IV.28 : Pourcentage moyen de fluors pontant des complexes de Zr (a) et de La (b) dans $z\text{LiF}-x\text{ZrF}_4$ avec $y=0, 5, 10$ et 20% mol. en fonction de ZrF_4

Contrairement aux fluors libres, les fluors pontants augmentent autour du Zr. Nous observons une faible décroissance des fluors pontants autour du La avec ZrF_4 . Quant à l'ajout de LaF_3 , son effet est faible autour du Zr mais clair autour du La : le taux moyen de fluors pontants augmente avec LaF_3 . L'effet de la composition est donc inverse comparé au cas des fluors libres. Ces résultats indiquent la formation des connectivités entre les complexes à base de Zr lorsque la teneur en ZrF_4 augmente dans le milieu. L'ajout de LaF_3 modifie légèrement les connectivités autour du Zr mais favorise les connectivités entre les complexes à base de La.

La combinaison linéaire des taux moyen de fluors pontants autour du Zr et autour du La donnés dans la figure IV.28 en fonction de la composition, est donnée dans la figure IV.29. Nous observons une croissance du taux moyen de fluors pontants dans le milieu en fonction de ZrF_4 . Nous notons également un effet de la teneur rajoutée de LaF_3 à basse teneur en ZrF_4 : le taux moyen de fluors pontants augmente lorsque l'ajout de LaF_3 est plus important. Cette évolution du fluor pontant en fonction de ZrF_4 et de LaF_3 est en bon accord avec celle du déplacement chimique du ^{19}F obtenue en RMN.

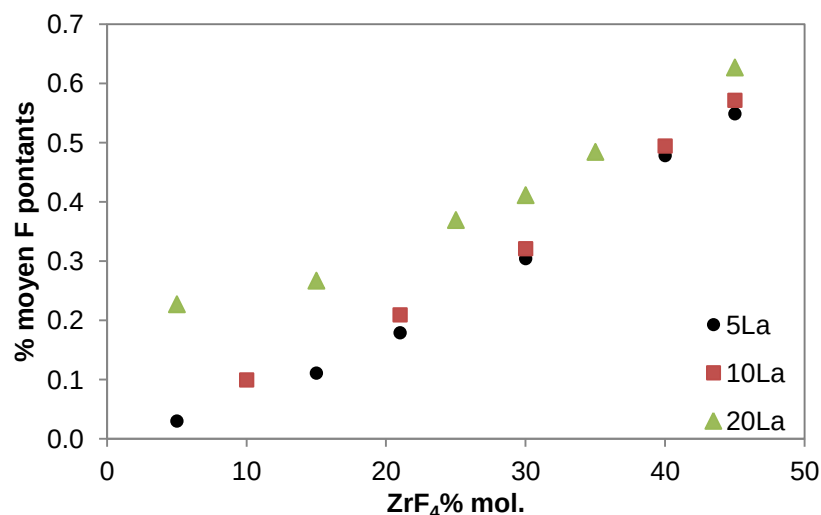


Figure IV.29 : Fluors pontants moyens autour du Zr et du La (par combinaison linéaire) dans $z\text{LiF} \cdot x\text{ZrF}_4 + y=5, 10 \text{ et } 20\% \text{ mol. LaF}_3$ calculés à 850 °C

Dans le mélange fondu, la concentration en ZrF_4 joue un rôle important sur la connectivité des complexes du Lanthane. La teneur de LaF_3 ajoutée influe également sur le pourcentage de F pontants dans tout le domaine de composition : dans les mélanges riches en LaF_3 les complexes à base de La sont plus connectés par des fluors pontants.

Les calculs ont donc montré que les connexions (le nombre de fluors pontants) augmentent clairement autour du Zr et décroissent autour des complexes à base de La alors que la teneur en fluors libres diminue rapidement. A l'inverse, autour du lanthane les connexions sont rompues avec la teneur en ZrF_4 . On constate cependant pour des teneurs plus élevées en LaF_3 , une augmentation du nombre de fluors pontants autour du La. Le taux moyen des fluors pontants évolue en bon accord avec le déplacement chimique par RMN du ^{19}F . Ces résultats mettent en évidence une compétition à former un réseau de complexes où le fluor, selon la composition du mélange, connecte plutôt des espèces à base de Zr et/ou à base de La. La corrélation de ces résultats avec l'évolution des FDR et facteurs de structure partiels suggère la formation d'un réseau mixte où l'ajout de LaF_3 favorise des connexions entre Zr et La : des fluors pontants semblent connecter des complexes à base de Zr et de La entre eux. Le système est donc décrit en tant qu'un réseau de complexes connectés entre eux par des ions F^- . La nature de ces complexes dépend directement et uniquement de la composition du milieu. La figure IV.30 montre une boîte de simulation contenant les différents complexes et leurs connectivités entre eux.

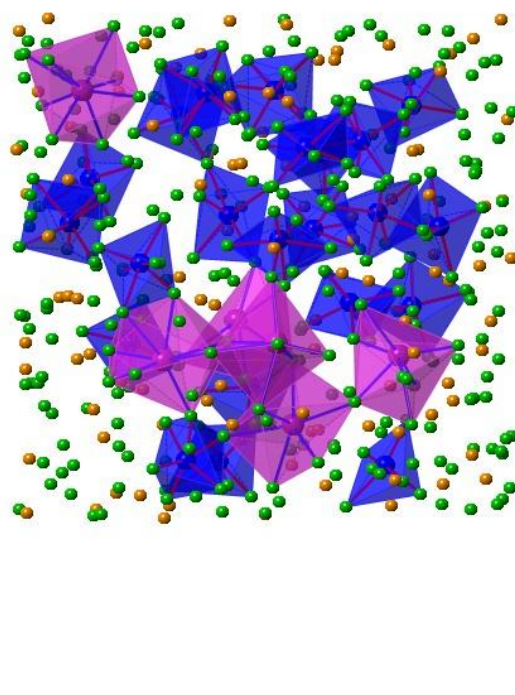


Figure IV.30 : Image instantanée de la boîte de simulation 65%LiF-25%ZrF₄ +10% mol. LaF₃ à 850 °C (Polyèdres du Zr en bleu, du La en violet, atomes fluors en vert et lithium en jaune)

II. Dynamique du bain fondu LiF-ZrF₄-LaF₃

II.1. ¹⁹F : dynamique

II.1.1. ¹⁹F : RMN à gradients de champs pulsés

Dans le but d'évaluer la dynamique des espèces fluorées dans le mélange fondu en fonction de sa composition, nous avons mené des mesures de coefficients d'autodiffusion du fluor par RMN à Gradients de Champs pulsés (*Pulsed Field Gradient PFG NMR*). Ces mesures ont été complétées par des calculs de DM : calcul des fonctions de corrélation de cages afin d'évaluer la dynamique d'échanges ioniques dans le milieu, combiné au calcul des fonctions *PMF* (pour *Potential of Mean Force*) afin d'accéder aux énergies de barrière du F. Nous reportons dans les figures III.31 et III.32 et dans le diagramme ternaire LiF-ZrF₄-LaF₃ de la figure IV.33, les coefficients d'autodiffusion du ¹⁹F mesurés à 850 °C dans les mélanges en fonction de ZrF₄ ou LaF₃.

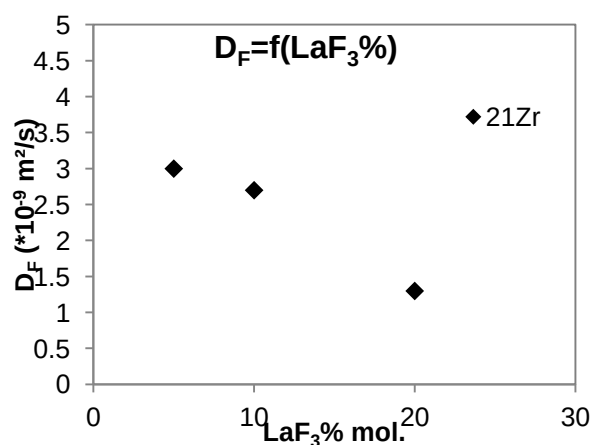


Figure IV.31 : Coefficient d'autodiffusion du ¹⁹F mesuré par RMN dans (79-y)%LiF-21%ZrF₄ en fonction de l'ajout de y%LaF₃

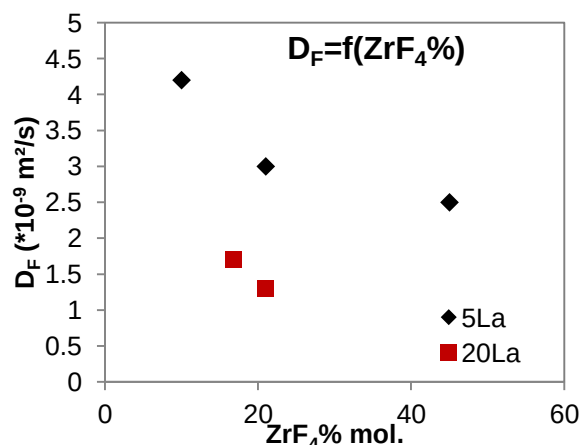


Figure IV.32 : Coefficient d'autodiffusion du ¹⁹F mesuré par RMN dans zLiF-xZrF₄ + 5 ou 20% mol. LaF₃ en fonction de ZrF₄

Nous avons mesuré des coefficients d'autodiffusion du fluor variant entre 1,3 et 4,2 *10⁻⁹ m²/s. Ce coefficient diminue rapidement quand on rajoute jusqu'à 20% mol. de LaF₃ au mélange (figure IV.31). Il diminue également en fonction de ZrF₄ pour une teneur fixe en LaF₃ (5 ou 20% mol.) (figure IV.32). Les résultats mettent en évidence l'effet de la composition sur les propriétés de transport des espèces dans le mélange ternaire. Nous montrons ainsi que la diffusion du fluor dans le domaine vitrifiable du système LiF-ZrF₄-LaF₃ donné par Kawamoto *et al.* [9-11] (correspondant au domaine 40 ≤ %ZrF₄ ≤ 75 avec 5% mol. LaF₃ (figure IV.33)), est moins importante qu'en dehors de ce domaine, dans les compositions moins riches en ZrF₄ (2,5 *10⁻⁹ m²/s < 3 et 4,2 *10⁻⁹ m²/s). La diffusion du fluor est donc plus aisée quand la teneur en ZrF₄ est

plus faible. Le même effet de ZrF_4 est observé pour les mélanges contenant 20% mol. LaF_3 . L'ajout croissant de LaF_3 induit une diminution du coefficient d'autodiffusion du fluor.

La corrélation de ces évolutions avec les résultats de spéciation autour du Zr, La et les connectivités entre ces espèces, suggèrent une diminution de la mobilité des complexes du fait de l'augmentation des connectivités entre eux avec l'ajout de ZrF_4 et/ou LaF_3 .

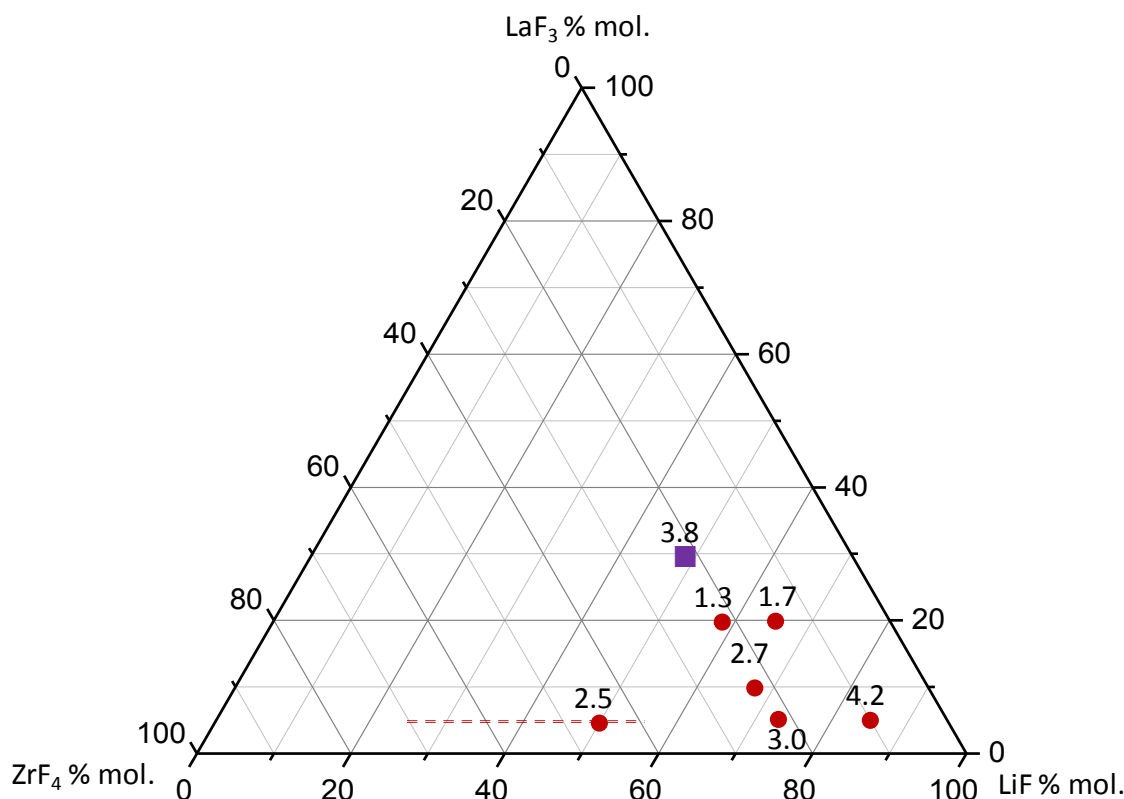


Figure IV.33 : Coefficients d'autodiffusion du ^{19}F ($\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) obtenus par PFG NMR à 850 °C pour différentes compositions du diagramme $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$ pour les points rouges et à 1000 °C pour le carré violet – La ligne pointillée correspond au domaine de compositions vitrifiables donné par Kawamoto et al. [9]

Pour une teneur plus importante en LaF_3 (30% mol.), la mesure de D_F étant alors plus difficile à 850 °C pour des raisons de relaxation, nous avons reporté sur le diagramme la valeur de D_F mesurée à plus haute température (1000 °C). D_F est plus important en raison de la température plus importante. En effet, le coefficient d'autodiffusion est directement lié à la température du mélange selon la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 e^{-E_A/RT} \quad \text{Equation (4)}$$

D_0 étant le coefficient de diffusion maximal, E_A l'énergie d'activation, T la température et R la constante des gaz. Dans notre cas, il n'est pas possible de calculer E_A par régression linéaire de D_F obtenus à plusieurs températures [12,13] car nos mesures sont effectuées à une seule température (850 ou 1000 °C). Néanmoins, cette loi permet d'expliquer qualitativement

l'augmentation de D_F dans le cas du mélange avec 30% mol. LaF_3 à 1000 °C par rapport à celui contenant 20% mol. LaF_3 à 850 °C.

Il est possible de calculer la viscosité η d'un mélange connaissant les coefficients de diffusion D des espèces, en partant de la loi de Stokes-Einstein :

$$\eta = \frac{k_B T}{D n \pi a} \quad \text{Equation (5)}$$

a est le rayon hydrodynamique, caractéristique de la taille de l'objet dont on étudie la diffusion. Dans un système dilué, Madden *et al.* [14] ont montré que la relation est applicable dans des systèmes de type chlorures et que le rayon hydrodynamique à prendre en compte correspond au premier maximum de la fonction de distribution radiale M-Cl. Dans notre cas où ZrF_4 est majoritaire par rapport à LaF_3 , nous avons considéré $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ comme espèce diffusante (la coordinence moyenne autour du Zr étant de 7 dans le domaine de composition étudié) et pris comme rayon le premier maximum de la fonction de distribution radiale Zr-F (3,7 Å) et $n=6$.

Nous avons calculé la viscosité à partir des mesures de coefficients d'autodiffusion obtenus par RMN à gradients de champs pulsés, et en utilisant la loi de Stokes. Les résultats sont donnés dans la figure IV.34 en fonction du pourcentage de ZrF_4 et celui de LaF_3 .

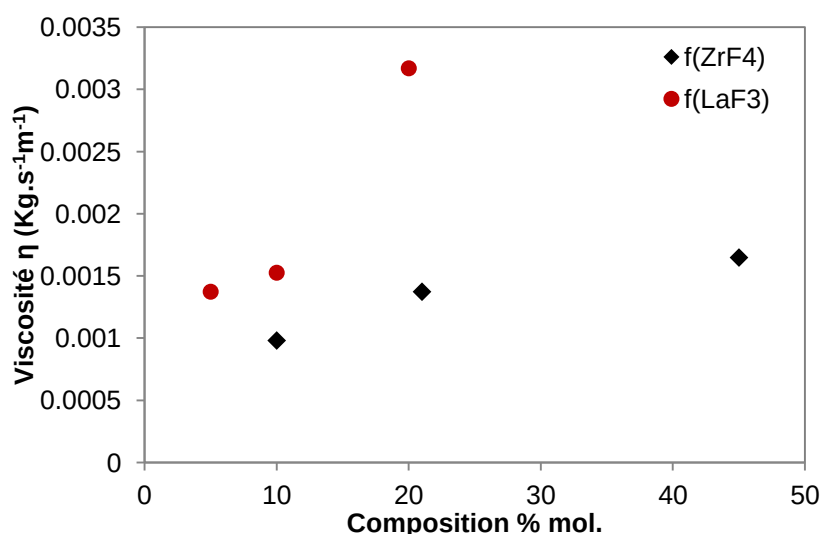


Figure IV.34 : Viscosité dans $(95-x)\text{LiF}-x\text{ZrF}_4-5\text{LaF}_3$ en noir et dans $(75-y)\text{LiF}-25\text{ZrF}_4-y\text{LaF}_3$ en fonction de x et y , calculée en utilisant la loi de Stokes-Einstein ($1\text{cP} = 1\text{ mPa.s} = 10^{-3}\text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

Nous remarquons d'après ces résultats que la viscosité augmente avec la composition du mélange. L'effet de LaF_3 semble être plus fort.

L'ajout de LaF_3 induit une augmentation de la viscosité du milieu à 850 °C (1125 K). Les connectivités établies entre les complexes *via* les fluors pontants semblent induire une augmentation de la viscosité du milieu en fonction de sa composition. Elle reste néanmoins comparable à celle de l'eau à 20 °C (1 cP) et aux valeurs simulées à 1200K dans des mélanges visqueux tels que $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ (jusqu'à 35% mol. BeF_2) [15].

II.1.2. Dynamique des espèces par DM

Lors d'études précédentes, Salanne *et al.* [15] ont démontré le lien existant entre la spéciation du système et sa viscosité par le biais de l'étude des temps caractéristiques associés à ces quantités, en utilisant les fonctions d'autocorrélation de cages. Elles permettent d'étudier efficacement la dynamique d'échange entre la sphère de solvation d'un cation et le reste du système. La fonction de corrélation de cage est définie par :

$$C_{cage}^{out}(t) = \langle \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i \in \alpha} \Theta(c - n_i^{out}(0, t)) \rangle \quad \text{Equation (6)}$$

Où N_α correspond au nombre de voisins de type α . « c » correspond au nombre d'ions devant quitter la première sphère de solvation pour que la fonction de cage s'annule (ici $c=1$). Θ est la fonction « Heavyside » qui prend la valeur 1 si son argument est supérieur à 0, et la valeur 0 sinon [15].

La décroissance des fonctions de corrélation de cage est exponentielle ; dans notre cas (nous étudions les fonctions de corrélation Zr-F), nous lui associons un temps de relaxation τ_{Zr-F} au bout duquel la fonction de corrélation de cage prend la valeur 1/e, appelé temps de relaxation de cage. A $t = \tau$, [1-(1/e)]ème des Zr^{4+} ont perdu au moins un des fluorures initialement présents dans leur première sphère de solvation. τ est ainsi appelé τ_{out} . De plus, nous définissons une fonction d'autocorrélation d'entrée et de sortie de cage, qui permet de déterminer au bout de combien de temps la première sphère de solvation d'un ion donné est modifiée, par l'entrée ou par la sortie d'un anion. Ce temps est donc appelé $\tau_{in/out}$.

Dans la figure IV.35 nous donnons les temps de corrélation de cage calculés pour la paire Zr-F dans LiF-ZrF₄ (25 et 35% mol.) en fonction de l'ajout de LaF₃. Nous observons une faible décroissance du temps de relaxation τ_{out} en fonction de l'ajout de 0 à 20% mol. LaF₃ (de 4 à 2,5 ps). Dans les systèmes plus concentrés en LaF₃, il semble que la relaxation des espèces anioniques à base de Zr⁴⁺ soit plus rapide. Le Zr⁴⁺ semble lâcher plus facilement ses anions fluorures avec l'ajout de LaF₃ dans le mélange.

En outre, et comme nous le voyons dans la figure, les évolution de τ_{out} ne coïncident pas avec celles de $\tau_{in/out}$. Ceci montre que la perte ou le gain d'un ion F⁻ n'entraîne pas forcément l'arrivée ou le départ d'un autre F⁻ dans la première de solvation du Zr⁴⁺. A l'instar d'autres systèmes tels que LiF-BeF₂ visqueux, le τ_{out} est plus important sur tout le domaine de composition (≈ 7 ps dans le domaine jusqu'à 40% mol. BeF₂), les fonctions de corrélation Be-F coïncident et les temps de relaxation out et in/out sont équivalents [15,16]. Cette comparaison montre que la dynamique d'échange des ions F⁻ par les espèces à base de Zr reste relativement importante à forte teneur en LaF₃.

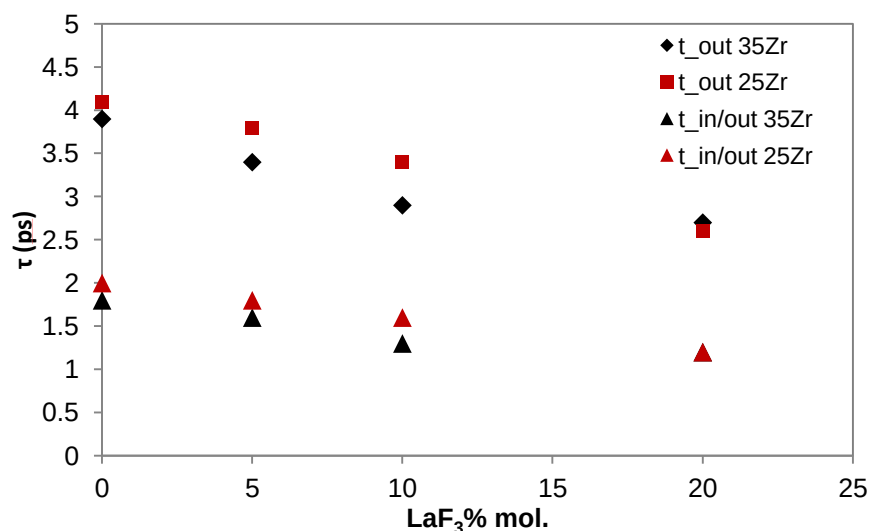


Figure IV.35 : Temps de relaxation de cage pour la paire Zr-F dans LiF-ZrF₄ (25 et 35% mol.) en fonction de l'ajout jusqu'à 20% mol. LaF₃

Dans le bain de fluorures fondus où les espèces sont en échanges rapides, les complexes à base de Zr possèdent une durée de vie moyenne qui correspond à la durée pendant laquelle le complexe garde ses fluors et donc sa coordinence. Cette durée de vie est calculée pour chacun des complexes de coordinences 6, 7 et 8. Les résultats sont donnés dans la figure IV.36 pour la composition de 35% mol. ZrF₄ dans les 4 séries de compositions (en fonction de l'ajout de LaF₃).

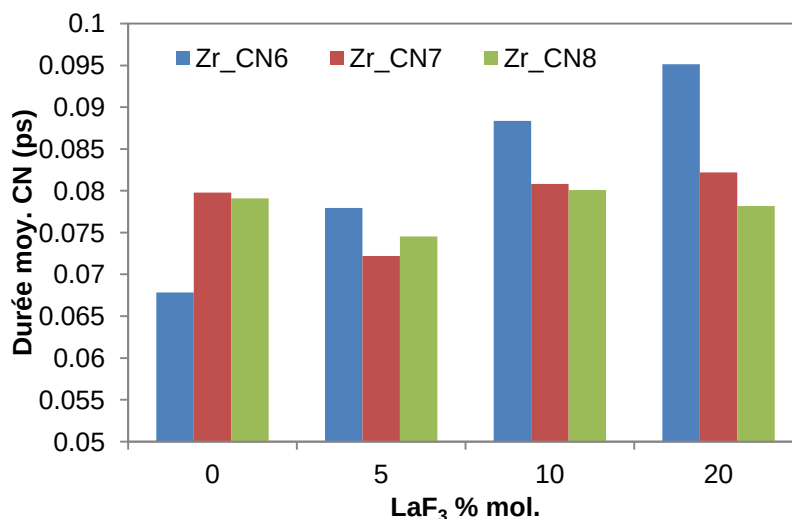


Figure IV.36 : Durée de vie moyenne des complexes du Zr de coordinences 6, 7 et 8 dans LiF-ZrF₄ (35% mol.) en fonction de l'ajout de LaF₃ jusqu'à 20% mol.

La durée de vie moyenne des complexes de coordinences 7 et 8 est presque la même avec l'ajout de LaF₃ au mélange. Cependant, celle de coordinence 6 augmente ; les complexes hexacoordinés sont plus stables en présence de LaF₃ pour une composition donnée en ZrF₄. Ceci suggère qu'il est plus facile au Zr de lâcher ses fluors lorsque la teneur ajoutée en LaF₃ augmente. Cette

hypothèse est en bon accord avec les résultats de temps de relaxation de cage Zr-F en fonction du pourcentage de LaF₃.

Le temps de relaxation de cage est également calculé pour la paire La-F et comparé aux résultats dans le cas de la paire Zr-F en fonction de l'ajout en LaF₃ dans LiF-ZrF₄ (35% mol.) dans la figure IV.37. L'ensemble des résultats est comparé à l'évolution de l'énergie de barrière du fluor dans les deux paires ioniques.

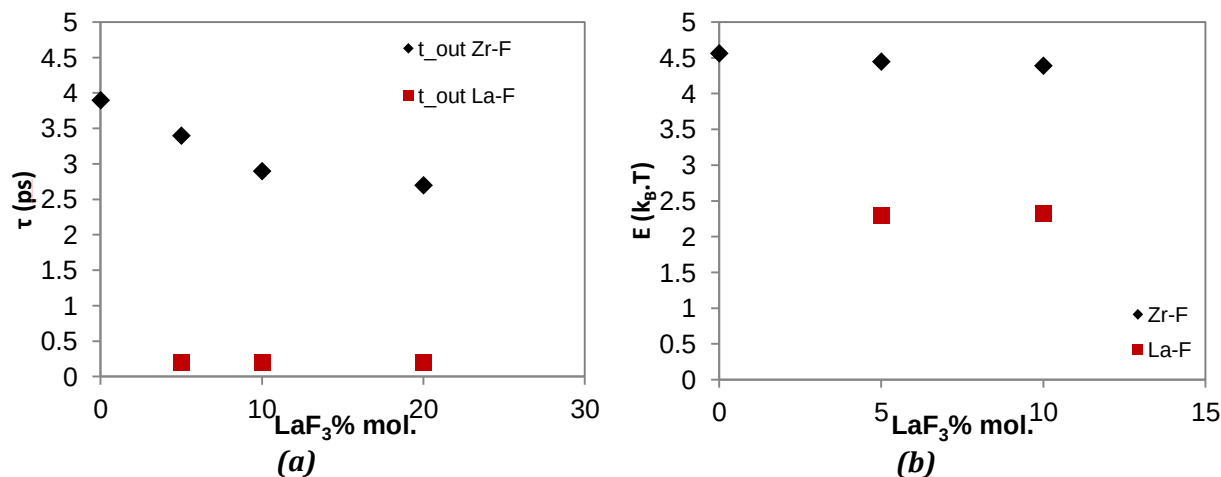


Figure IV.37 : Temps de relaxation de cage (a) et énergies de barrière (b), des paires Zr-F et La-F dans LiF-ZrF₄ (35% mol.) en fonction de l'ajout de LaF₃

En effet, par simulations de dynamique moléculaire et du point de vue thermodynamique, il nous est possible d'évaluer la facilité d'échange ionique entre les différents complexes à base du Zr et/ou du La grâce aux calculs du potentiel de force moyenne ou *PMF* (pour *Potential of Mean Force*) qui permet de décrire l'évolution de l'énergie d'un système en fonction des paramètres de coordination. En partant des fonctions $g(r)$ générées par le calcul. Le PMF est calculé selon l'équation :

$$PMF(r) = -k_B T \ln g_{Zr^{4+}-F^-}(r) \quad \text{Equation (7)}$$

k_B étant la constante de Boltzmann et T la température de simulation (1125 K ici) [4].

Les fonctions PMF sont caractérisées par leur premier minimum. L'énergie de barrière correspondant à la sortie de l'ion d'une première sphère de solvation équivaut à la différence d'énergie entre ce premier minimum et le maximum suivant.

La figure IV.37 montre que d'une part, le temps de corrélation de cage La-F est inférieur à celui de Zr-F. Ceci montre que le cation La³⁺ lâche plus facilement ses fluors et c'est en bon accord avec l'étude des fonctions de distribution radiale discutée ci-haut, et qui met en évidence une interaction plus faible entre La³⁺ et F⁻ comparée à celle entre Zr⁴⁺-F⁻. Les résultats sont également confirmés par le suivi de l'énergie de barrière en fonction de la teneur en LaF₃. L'énergie de barrière Zr-F est plus importante que celle de La-F dans le domaine de composition étudié. Le

fluor nécessite une énergie plus importante pour franchir la première sphère de solvation du Zr que celle du La. Il est donc plus facile au fluor de pénétrer ou de sortir de la première sphère de solvation du La que celle du Zr. L'effet de la composition du mélange en LaF_3 est très peu visible sur l'évolution de l'énergie de barrière dans le domaine de composition étudié.

Quant à l'effet de la composition du mélange en ZrF_4 pour une même teneur en LaF_3 , la comparaison des points rouges et noirs dans la figure IV.35 montre que l'ajout de ZrF_4 implique une faible diminution du temps de relaxation de cage. Ce résultat est en accord avec l'évolution des énergies de barrières des paires Zr-F et La-F en fonction du pourcentage de ZrF_4 dans le mélange. Les résultats sont donnés dans la figure IV.38.

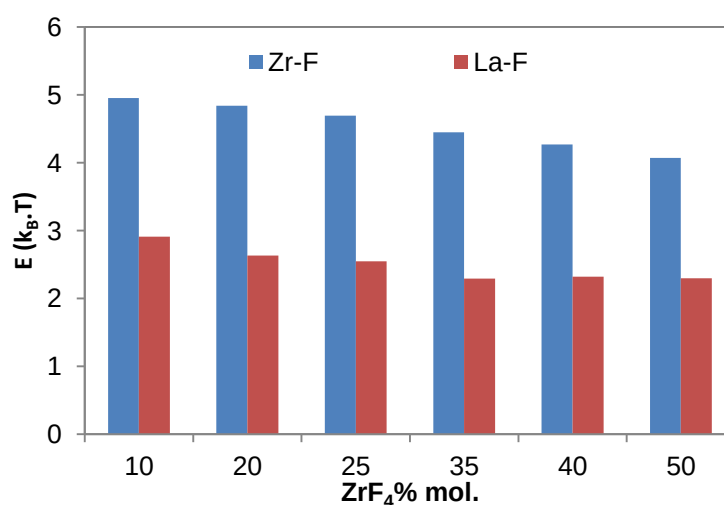


Figure IV.38 : Energies de barrière des paires Zr-F et La-F en fonction de la composition du mélange en ZrF_4 dans $\text{LiF-ZrF}_4 + 5\% \text{ mol. LaF}_3$

D'une part, la figure IV.38 rappelle de nouveau que l'énergie de barrière Zr-F est plus importante que celle de La-F sur tout le domaine de composition et d'autre part, elle met en évidence une légère diminution de cette énergie en fonction de ZrF_4 . Les cations Zr^{4+} et La^{3+} semblent lâcher plus facilement leur fluor en fonction de la teneur en ZrF_4 dans le mélange.

II.2. ^{91}Zr et ^{139}La : largeur des raies RMN

Nous avons suivi les largeurs des raies de résonance en RMN du ^{91}Zr et du ^{139}La afin d'estimer qualitativement l'évolution de la relaxation des spins nucléaires et de la mobilité des espèces, en fonction de la composition du mélange. Comme visualisé précédemment dans les figure IV.2 et III.13, les spectres RMN du ^{91}Zr et du ^{139}La s'élargissent en fonction de la composition du mélange ($\text{ZrF}_4\%$) quelle que soit la teneur en LaF_3 présente dans le milieu. Pour la série de compositions contenant 5% mol. LaF_3 , nous traçons dans les figures III.39 et III.40, l'évolution de la largeur à mi-hauteur des spectres RMN du ^{91}Zr et du ^{139}La respectivement, en fonction du pourcentage de ZrF_4 .

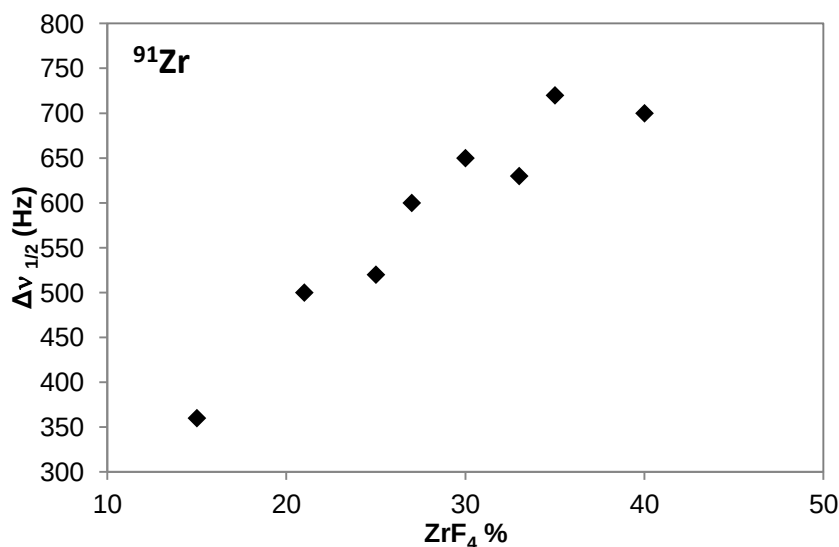


Figure IV.39 : Evolution de la largeur à mi-hauteur des spectres RMN du ^{91}Zr dans les mélanges fondus LiF-ZrF_4 avec 5% mol. LaF_3 (850 °C)

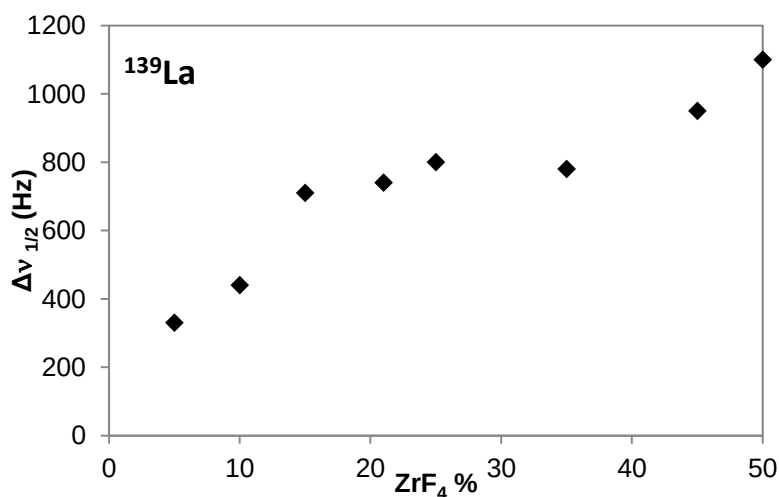


Figure IV.40 : Evolution de la largeur à mi-hauteur des spectres RMN du ^{139}La dans le fondu LiF-ZrF_4 avec 5% mol. LaF_3 . Spectres acquis à 850 °C

Nous observons un élargissement des raies de résonance avec la composition du mélange (sur 350 Hz dans le cas du Zr et 800 Hz dans le cas du La). Cet élargissement des raies de résonance met en jeu une évolution des temps de corrélation et du temps de relaxation du spin avec la composition, discuté dans le chapitre 2. Un temps de corrélation plus court et une relaxation plus rapide du spin en fonction de la teneur en ZrF_4 sont accompagnés d'un ralentissement des espèces à base de Zr et un élargissement des raies de résonance du ^{91}Zr lorsque la viscosité du mélange croît. Ces résultats sont en accord avec les mesures de coefficients d'autodiffusion du fluor et les calculs de viscosité.

Nous avons montré par la RMN, que la mobilité des espèces est ralentie quand le mélange est plus riche en ZrF_4 et/ou LaF_3 . Par dynamique moléculaire, nous avons étudié l'échange ionique

en fonction de la composition et montré que les espèces à base de Zr perdent plus facilement leurs fluors quand le milieu est plus riche en ZrF_4 . En fonction des pourcentages de ZrF_4 et de LaF_3 , les complexes à base de La et de Zr lâchent plus facilement leur fluor.

III. Conclusions

Dans ce troisième chapitre, nous avons étudié quatre séries d'échantillons LiF-ZrF₄-LaF₃ dans lesquels nous avons fait varier la teneur en ZrF₄ de 5 et 50% mol. et la quantité de LaF₃ de 0 à 20% mol. L'objectif était de décrire l'effet de la composition sur la spéciation et la dynamique des complexes formés dans les mélanges fondus à 850 °C.

Nous avons tout d'abord suivi la structure du mélange en termes d'espèces anioniques en fonction de la composition. Nous avons enregistré le signal RMN du ⁹¹Zr et montré une évolution du déplacement chimique en fonction du % mol. de ZrF₄ sur une gamme de 20 ppm autour de la valeur -135 ppm qui correspond à une coordinence moyenne de 7 autour du Zr. Les mesures EXAFS réalisées au seuil K du Zr, ont confirmé ce résultat et le rôle de l'ajout de LaF₃ qui tend à augmenter légèrement la coordinence du Zr en la stabilisant autour d'une valeur moyenne de 6,8 quelle que soit la quantité de ZrF₄. L'accord entre les oscillations EXAFS mesurées et celles calculées par Feff via les positions atomiques générées par des simulations de dynamique moléculaire a permis de valider à posteriori le potentiel d'interaction atomique utilisé pour les calculs de dynamique moléculaire. Ces derniers ont mis en évidence l'existence d'une distribution sur la coordinence du Zr dans laquelle les complexes fluorés de coordinence 7 sont majoritaires dans le mélange et la proportion des complexes 6 et 8 évolue en fonction du % mol. de LaF₃.

Contrairement au zirconium, la gamme de déplacement chimique du ¹³⁹La mesurée en RMN sur toute la gamme de composition est importante (150 ppm) et correspond à une augmentation de la coordinence moyenne autour du La de 8 à plus de 9. Les calculs de DM ont révélé des distributions importantes en terme de complexes anioniques allant de 7 à 11 voisins fluors autour du La. L'évolution de ces distributions en fonction du % ZrF₄ explique l'augmentation rapide de la coordinence moyenne autour du La à faible teneur en ZrF₄, et sa stabilisation autour de 9 à partir de 30% mol. ZrF₄. L'ajout de LaF₃ sur l'environnement local du lanthane semblerait augmenter légèrement la coordinence autour du La.

L'étude qualitative des fonctions de distributions radiales et des facteurs de structure partiels des différentes paires ioniques, a montré que l'ajout de LaF₃ induit une perturbation de l'ordre à moyenne portée entre les complexes à base de Zr, mais favorise les interactions entre les complexes à base de La ou entre Zr et La (il semble qu'un ordre à moyenne portée soit créé entre les complexes à base de Zr et La par l'intermédiaire de F pontants en commun).

L'évolution importante du déplacement chimique du ¹⁹F (100 à 200 ppm selon le % mol. de LaF₃) mesuré par RMN indique que le nombre de fluors pontant les complexes de Zr-F, La-F et Zr-La entre eux augmente en fonction du pourcentage molaire de ZrF₄. Le calcul montre que les connexions via les fluors pontants entre les complexes à base de Zr sont favorisées au détriment de celles entre des complexes de La, quand la teneur en ZrF₄ augmente dans le milieu. Les fluors pontants augmentent autour du La, mais on n'observe pas d'effet visible de l'ajout de LaF₃ sur les fluors pontant des complexes à base de Zr.

La dynamique des complexes anioniques formés a également été suivie en fonction de la composition. Nous avons mesuré des coefficients d'autodiffusion plus faibles pour des teneurs plus élevées en ZrF_4 dans le mélange. Le même effet est observé quand LaF_3 augmente pour une teneur donnée en ZrF_4 . En partant des coefficients mesurés, nous avons calculé la viscosité du milieu en fonction de la composition. La viscosité semble augmenter en fonction de ZrF_4 et de LaF_3 . Les temps de relaxation de cage ainsi que les énergies de barrière des paires Zr-F et La-F calculés par dynamique moléculaire, décroissent légèrement en fonction de LaF_3 et montrent qu'il est plus facile au lanthane et au zirconium de lâcher un ion fluor avec l'ajout de LaF_3 . L'effet de ZrF_4 sur l'évolution de l'énergie de barrière de Zr-F et La-F est similaire.

Par RMN, un élargissement des raies de résonance notamment du ^{91}Zr et du ^{139}La suggère un ralentissement de la dynamique des espèces en raison de l'augmentation de la viscosité du milieu, en accord avec les mesures de diffusion et le calcul des viscosités.

Ces données structurales et dynamiques concernant le système fondu LiF-ZrF_4 auquel nous avons rajouté 0, 5, 10 ou 20% mol. en LaF_3 , permettent de décrire le bain fondu comme un ensemble de deux réseaux de complexes à base de Zr^{4+} et La^{3+} , qui, selon la composition du mélange, sont plus ou moins connectés entre eux par des ions F^- . Leurs interactions, à fortes teneurs en ZrF_4 (30% mol.) et LaF_3 (20% mol.), provoqueraient une forte cohésion du liquide au point de pouvoir former une structure désordonnée vitrifiable semblable à celle décrite par Kawamoto *et al.* dans le domaine ($40 \leq \text{ZrF}_4\% \text{ mol.} \leq 75$). Dans les fluorozirconates vitreux, Lucas *et al.* ont également montré que les ions Ln^{3+} jouent un rôle très important dans la stabilisation de la structure vitreuse et occupent, en fonction de leur taille, des sites de coordination de type LnF_8 et LnF_9 [17]. Ceci est en accord avec nos résultats sur le système ternaire $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$. A la lumière des résultats de Kawamoto, Lucas et des résultats présentés dans ce chapitre, il semblerait que le domaine vitrifiable donné par Kawamoto, puisse être étendu vers des domaines de compositions plus riches en LaF_3 et moins riches en ZrF_4 .

IV. Références bibliographiques

- [1] A.-L. Rollet, C. Bessada, A. Rakhmatoulline, Y. Auger, P. Melin, M. Gailhanou, D. Thiaudière, *Comptes Rendus Chim.* **2004**, 7, 1135.
- [2] A.-L. Rollet, S. Godier, C. Bessada, *Phys Chem Chem Phys* **2008**, 10, 3222.
- [3] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.-L. Rollet, D. Zanghi, *J. Nucl. Mater.* **2007**, 360, 43.
- [4] O. Pauvert, M. Salanne, D. Zanghi, C. Simon, S. Reguer, D. Thiaudière, Y. Okamoto, H. Matsuura, C. Bessada, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 9160.
- [5] O. Pauvert, Etude structurale de sels fondus d'intérêts nucléaires par RMN et EXAFS haute température, Thèse de l'Université d'Orléans, **2009**.
- [6] O. Pauvert, F. Fayon, A. Rakhmatullin, S. Krämer, M. Horvatić, D. Avignant, C. Berthier, M. Deschamps, D. Massiot, C. Bessada, *Inorg Chem* **2009**, 48, 8709.
- [7] A.-L. Rollet, A. Rakhmatullin, C. Bessada, *Int. J. Thermophys.* **2005**, 26, 1115.
- [8] V. Lacassagne, C. Bessada, P. Florian, S. Bouvet, B. Ollivier, J.-P. Coutures, D. Massiot, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1862.
- [9] Y. Kawamoto, J. Fujiwara, C. Ichimura, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, 111, 245.
- [10] Y. Kawamoto, R. Kanno, C. Ichimura, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 124, 271.
- [11] Y. Kawamoto, R. Kanno, J. Fujiwara, *J. Mater. Sci. Lett.* **1991**, 10, 804.
- [12] M. Gobet, V. Sarou-Kanian, A. L. Rollet, M. Salanne, C. Simon, C. Bessada, *ECS Trans.* **2010**, 33, 679.
- [13] V. Sarou-Kanian, A.-L. Rollet, M. Salanne, C. Simon, C. Bessada, P. A. Madden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 11501.
- [14] R. Brookes, A. Davies, G. Ketwaroo, P. A. Madden, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6485.
- [15] M. Salanne, Modélisation atomique de sels fondus fluorés à haute température. Thèse de l'Université de Paris VI, **2006**.
- [16] M. Salanne, C. Simon, P. Turq, R. J. Heaton, P. A. Madden, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11461.
- [17] J. Lucas, *J. Fluor. Chem.* **1995**, 72, 177.

CHAPITRE 5

Effet de l'addition de LaF_3 à l'eutectique LiF-ZrF_4 (21% molaire)

Sommaire

I. Effet de l'ajout de LaF_3 sur la structure du liquide	131
I.1. ^{91}Zr en milieu fondu	131
I.1.1. RMN du ^{91}Zr	131
I.1.2. EXAFS au seuil K du Zr	132
I.1.3. DM : calcul de coordinence	133
I.2. ^{139}La en milieu fondu	135
I.2.1. RMN du ^{139}La	135
I.2.2. DM : calcul de coordinence	137
I.3. ^{19}F en milieu fondu	139
I.3.1. RMN du ^{19}F	139
I.3.2. DM : interactions ioniques	140
I.3.3. DM : fluors libres et pontants	143
II. Effet de l'ajout de LaF_3 sur la dynamique des espèces	148
II.1. Fluor : dynamique des espèces	148
II.1.1. ^{19}F et ^7Li : RMN à gradients de champs pulsés	148
II.1.2. DM : échange de fluors	150
II.2. Largeurs des spectres RMN	152
II.2.1. ^{91}Zr	152
II.2.2. ^{139}La	153
III. Conclusions	155
IV. Références bibliographiques	157

Dans le but d'étudier l'effet de la formation des produits de fissions (PF) lanthanides sur la chimie du sel combustible (LiF-ThF_4) d'un réacteur à sels fondus de type MSFR, nous avons procédé par l'ajout de fluorure de lanthane LaF_3 en teneur croissante (jusqu'à 40% mol.) au mélange LiF-ZrF_4 de composition eutectique (21% molaire en ZrF_4). La formule du système est donc $[(79-y)\%\text{LiF}-21\%\text{ZrF}_4-y\%\text{LaF}_3]$ $0 \leq y \leq 40\%$ molaire (voir la série de triangles noirs du diagramme ternaire sur la figure V.1). Cette composition eutectique LiF-ZrF_4 (21% mol.) est proche de la composition du LiF-ThF_4 retenue pour le réacteur à sels fondus MSFR, auquel nous rajoutons des teneurs croissantes en LaF_3 jusqu'à 40% mol. La ligne pointillée rouge correspond au domaine vitrifiable dans le système ternaire, donné par Kawamoto et al. [1]. Les trois lignes noires pointillées correspondent aux séries de compositions où la teneur en LaF_3 est fixe et celle en ZrF_4 est variable. Les mesures ont toutes été effectuées à 850 °C.

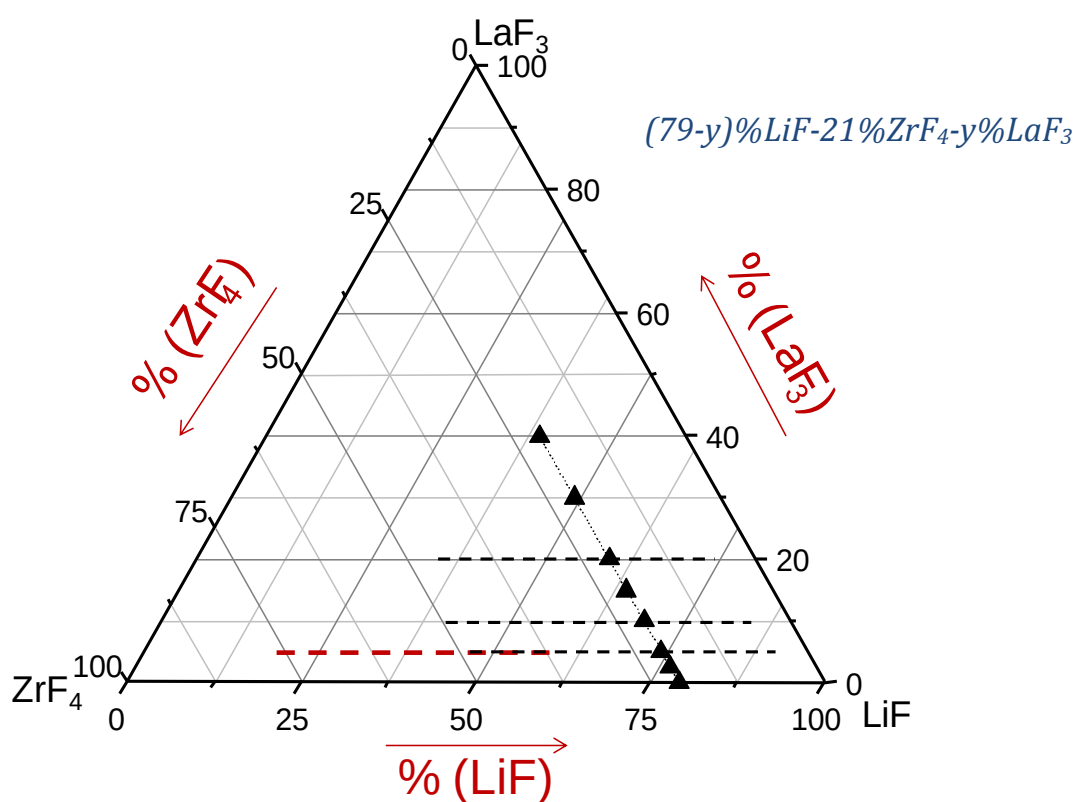


Figure V.1: Diagramme ternaire du système $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LaF}_3$ et zone de compositions ciblée dans ce chapitre (triangles noirs)

Nous présentons dans ce chapitre un ensemble de résultats obtenus in situ à haute température, à partir de mesures RMN, RMN à gradients de champs pulsés, EXAFS et des simulations de Dynamique Moléculaire (DM). Les informations apportées par les différentes techniques utilisées fournissent des données importantes quant à la structure locale du liquide, la dynamique des ions au sein du bain fondu et leur évolution en fonction de la composition du mélange.

I. Effet de l'ajout de LaF_3 sur la structure du liquide

I.1. ^{91}Zr en milieu fondu

I.1.1. RMN du ^{91}Zr

Nous avons enregistré les spectres RMN du ^{91}Zr dans les mélanges $[(79-y)\%\text{LiF}-21\%\text{ZrF}_4-y\text{LaF}_3]$ avec $2,5 \leq y \leq 40\%$ mol.] à 850°C et tracé l'évolution du déplacement chimique du ^{91}Zr en fonction de la teneur en LaF_3). Nous avons choisi de tracer et comparer les résultats à la même température de 850°C pour les raisons suivantes :

- Eviter l'effet de la température sur le déplacement chimique des noyaux pour se limiter seulement à l'effet de la composition du bain fondu
- A cette température, tous les mélanges de compositions différentes (jusqu'à 40% mol. LaF_3) sont fondus (voir chapitre 3).
- 850°C est une température proche de celle du fonctionnement d'un MSFR ($700-800^\circ\text{C}$).

Les spectres RMN du ^{91}Zr sont présentés dans la figure V.2. La comparaison des spectres du ^{91}Zr en fonction de la teneur croissante en LaF_3 montre un léger décalage de la position des raies de résonance vers les faibles valeurs du déplacement chimique et un élargissement significatif du signal avec l'ajout de LaF_3 , la largeur à mi-hauteur augmente de 300 jusqu'à plus de 1000 Hz pour des compositions riches en LaF_3 .

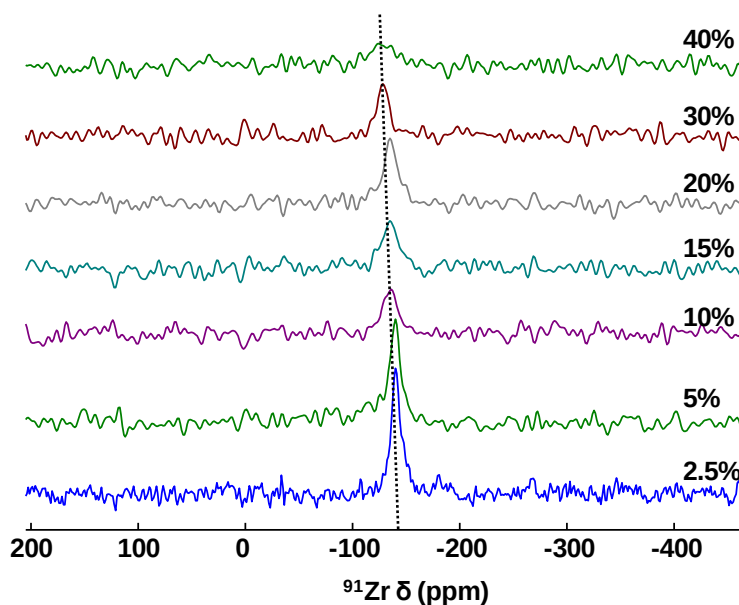


Figure V.2 : Spectres RMN du ^{91}Zr obtenus à 850°C dans le système $[(79-y)\%\text{LiF}-21\%\text{ZrF}_4-y\text{LaF}_3]$ avec $2,5 \leq y \leq 40\%$ mol.]

La raie de résonance est peu visible à 40% mol de LaF_3 et elle est invisible à une teneur plus importante. La teneur en ZrF_4 étant la même dans toute la série des échantillons, l'élargissement

des raies en fonction de la composition du mélange pourrait être lié à une relaxation plus rapide du spin du ^{91}Zr et à l'augmentation du temps de corrélation des espèces à base de Zr.

Quant à la position des raies de résonance du ^{91}Zr , nous montrons dans la figure V.3 l'évolution du déplacement chimique du ^{91}Zr en fonction de la teneur en LaF_3 . Suite à de nombreuses mesures pour tester la reproductibilité de ces résultats, l'erreur sur les valeurs est estimée à $\pm 5\%$. Nous observons une légère augmentation du déplacement chimique du ^{91}Zr de -140 ppm à -125 ppm sur tout le domaine de composition étudié. Cette évolution du déplacement chimique de l'ordre de 15 ppm autour de -135 ppm correspondrait à une coordinence moyenne autour du Zr de 7 [2].

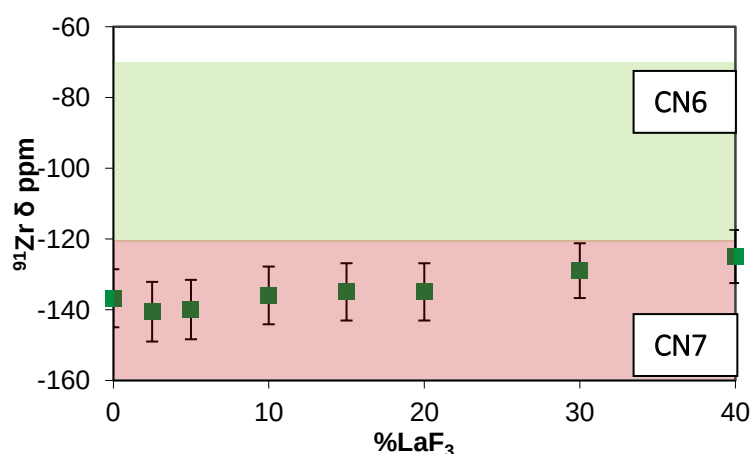


Figure V.3 : Déplacement chimique du ^{91}Zr en fonction de LaF_3 % mol à 850 °C ainsi que les domaines de coordinences moyennes de 6 (vert), 7 (rouge) issus du modèle empirique [2]

I.1.2. EXAFS au seuil K du Zr

Pour confirmer cette évolution, nous avons réalisé des mesures d'absorption des rayons X au seuil K du Zr sur les mêmes échantillons à 850 °C. Les oscillations EXAFS extraites du coefficient d'absorption pour des teneurs de 5, 10 et 20 % mol. en LaF_3 ainsi que leurs transformées de Fourier sont présentées dans la figure V.4.

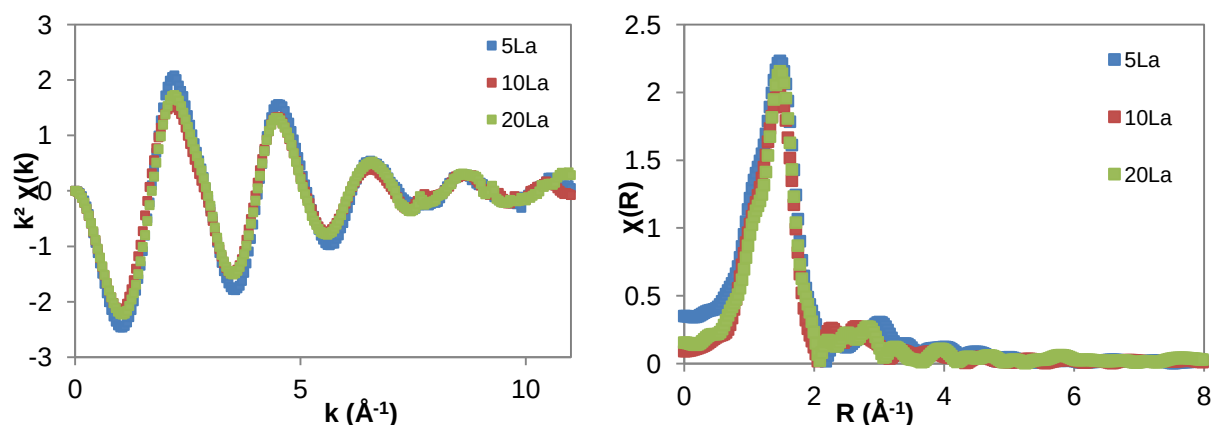


Figure V.4 : Oscillations EXAFS et TF mesurées à 850 °C dans $[(79-y)\%\text{LiF}-21\%\text{ZrF}_4-y\text{LaF}_3]$ avec $5 \leq y \leq 20\%$ mol.]

Nous observons une légère baisse de l'amplitude des oscillations EXAFS surtout entre 5% et 10% molaire de LaF_3 . En revanche, nous n'observons pas d'effet visible de l'ajout de LaF_3 sur la position des oscillations EXAFS mesurées. Les signaux TF confirment ces observations : nous observons un seul pic sur la TF quasi identique pour tous les échantillons. Seul l'amplitude du pic diminue lorsque la teneur en LaF_3 augmente. L'absence de pics à grande distance sur le signal de la TF indique que les échantillons sont bien fondus à 850 °C et qu'il ne subsiste pas de phases solides impliquant des atomes de zirconium.

I.1.3. DM : calcul de coordinence

Pour aller plus loin dans l'analyse, nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire sur ces systèmes. Sur la figure V.5 nous présentons la comparaison entre un signal EXAFS expérimental et un signal EXAFS calculé par le code Feff en utilisant les trajectoires atomiques issues des simulations de DM.

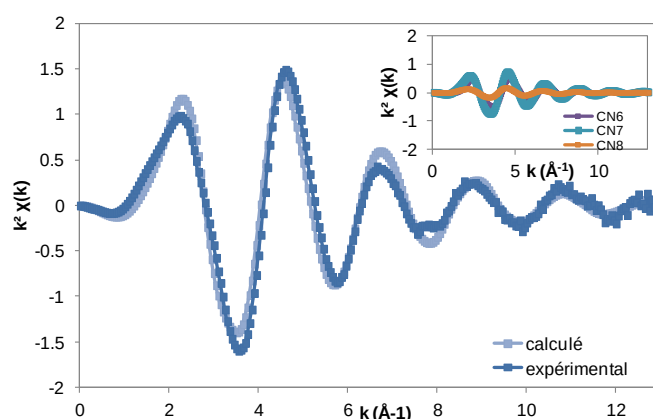


Figure V.5 : Oscillations EXAFS au seuil K du Zr expérimentale à 850 °C et calculée, et oscillations calculées pour des coordinences 6, 7 et 8 (insert) pour le système [74%LiF-21%ZrF₄ +5% mol. LaF_3]

Les oscillations EXAFS calculées reproduisent relativement bien les oscillations obtenues expérimentalement. Pour obtenir ce bon accord, le signal total calculé représente en fait la combinaison linéaire de signaux EXAFS provenant de complexes de Zr entourés de 6, 7 et 8 voisins fluors. Chaque signal est pondéré par la quantité de complexes anioniques à base de Zr présents dans le mélange. On constate dans l'insert de la figure V.5 que les complexes de coordinence 6 et 7 contribuent majoritairement au signal total calculé.

Cette distribution est directement issue des calculs de dynamique moléculaire. La proportion des espèces en fonction de la teneur ajoutée en LaF_3 est donnée sous forme d'histogramme dans la figure V.6.

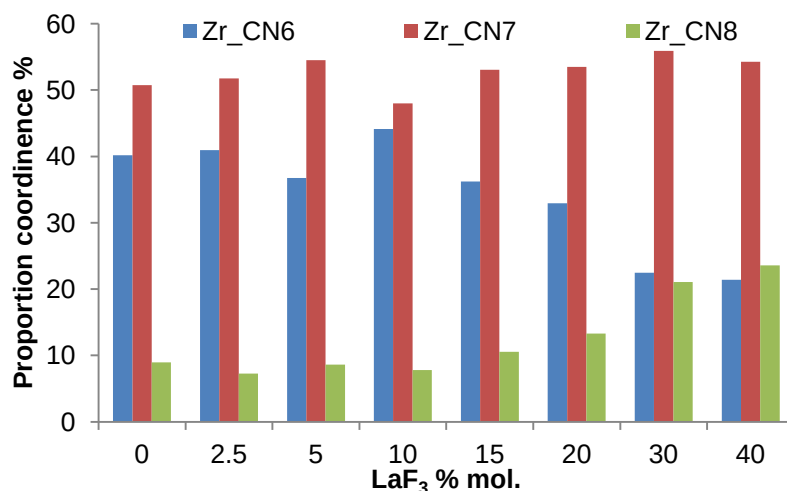


Figure V.6 : Contributions des espèces à base de Zr (de coordinences 6 en bleu, 7 en rouge et 8 en vert) en fonction du % molaire de LaF₃ dans [(79-y)%LiF-21%ZrF₄-yLaF₃ avec 0 ≤ y ≤ 40% mol.] calculées à 850 °C

La proportion des complexes à base de zirconium de coordination 7 (bâtons rouges) évolue très peu avec le pourcentage de LaF₃. Ces complexes sont majoritaires dans tout le domaine de composition. A partir de 10% mol. en LaF₃, la proportion des complexes hexacoordinés (bleu) diminue et celle des complexes de coordination 8 (vert) augmente simultanément. A forte teneur en LaF₃ (30 et 40% mol.) les proportions des espèces de coordinences 6 et 8 sont équivalentes (≈ 22%).

A partir de ces distributions, nous avons déterminé la coordination moyenne autour du Zr. Son évolution dans (79-x)LiF-21ZrF₄ + x% LaF₃ est reportée dans la figure V.7 :

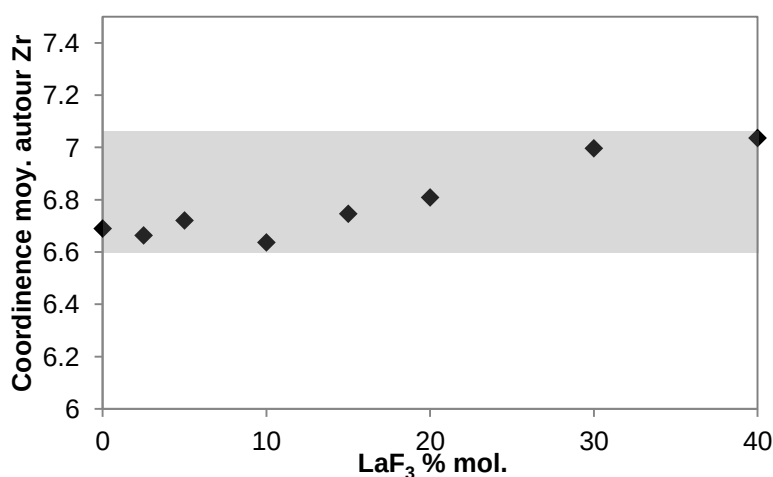


Figure V.7 : Evolution de la coordination moyenne calculée autour du Zr en fonction du % molaire de LaF₃ dans [(79-y)%LiF-21%ZrF₄-yLaF₃ avec 2,5 ≤ y ≤ 40% mol.] à 850 °C

La coordination moyenne autour du Zr reste constante autour d'une valeur moyenne de 6,7 jusqu'à 10% mol. LaF₃. Quand le pourcentage en LaF₃ augmente dans le milieu, cette

coordination moyenne augmente jusqu'à 7. Les résultats des calculs de DM sont en accord avec les mesures de déplacements chimiques du ^{91}Zr en RMN qui suggèrent une coordination moyenne de 7 autour du Zr.

Pour conclure cette partie, les mesures RMN, EXAFS et les simulations de DM indiquent que les ions Zr sont entourés en moyenne de 7 voisins fluors lorsque la teneur en LaF_3 est de 30 à 40% mol. Pour de plus faibles teneurs ($< 10\%$ mol. LaF_3), cette coordination moyenne est de l'ordre de 6,7.

La figure V.8 montre une image instantanée d'une boîte de simulation du système contenant 40% mol. LaF_3 , montrant les polyèdres de Zr connectés entre eux.

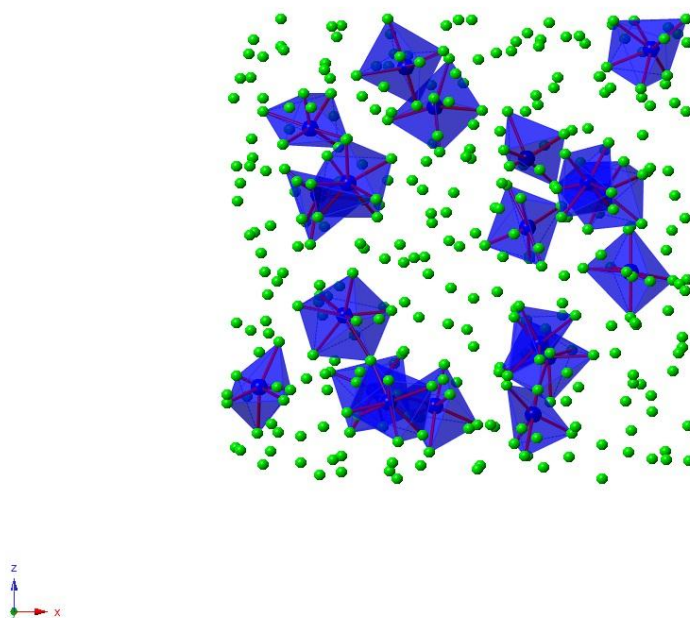


Figure V.8 : Image instantanée de la boîte de simulation du $[39\%\text{LiF}-21\%\text{ZrF}_4 + 40\% \text{ mol. } \text{LaF}_3]$ à 850 °C (Polyèdres du Zr en bleu et atomes fluors en vert)

I.2. ^{139}La en milieu fondu

Pour compléter la description du liquide à 850 °C, nous nous sommes intéressés également à la spéciation du lanthane en combinant des mesures par RMN et DM à 850 °C.

I.2.1. RMN du ^{139}La

La figure V.9 montre les spectres RMN du ^{139}La obtenues à 850 °C dans les échantillons dont la teneur ajoutée en LaF_3 va jusqu'à 40% mol.

A l'instar du Zr, nous observons une évolution de la position, la forme et de l'intensité de la raie de résonance du ^{139}La en fonction de la composition du mélange. L'élargissement du signal à l'origine de la diminution de l'intensité de la raie suite à l'ajout de LaF_3 , pourrait s'expliquer par la perturbation de la vitesse de relaxation du ^{139}La en fonction de la composition (temps de relaxation du spin du ^{139}La plus court) détaillé dans le chapitre 2.

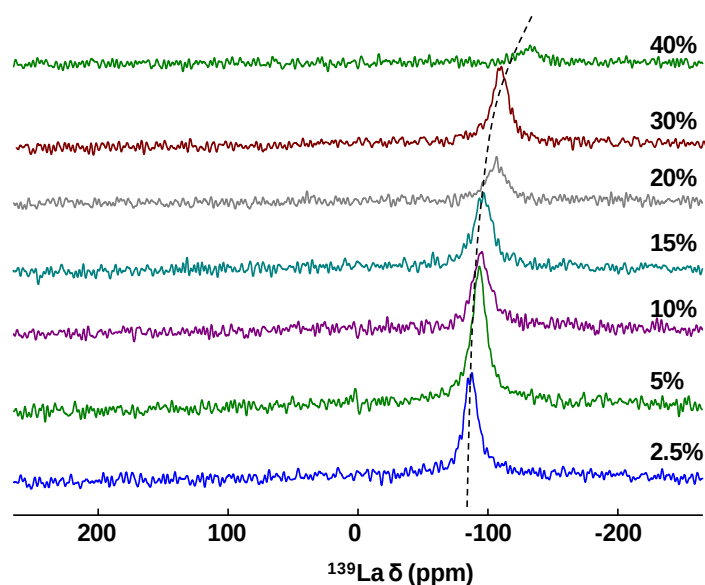


Figure V.9 : Spectres RMN du ^{139}La obtenus à 850 °C dans $[(79-y)\%\text{LiF}-21\%\text{ZrF}_4-y\text{LaF}_3]$ avec $2,5 \leq y \leq 40\% \text{ mol.}$

Dans la figure V.10 nous montrons l'évolution de la position des raies de résonance du ^{139}La (δ ppm) en fonction de la teneur en LaF_3 dans le même système ternaire à 850 °C.

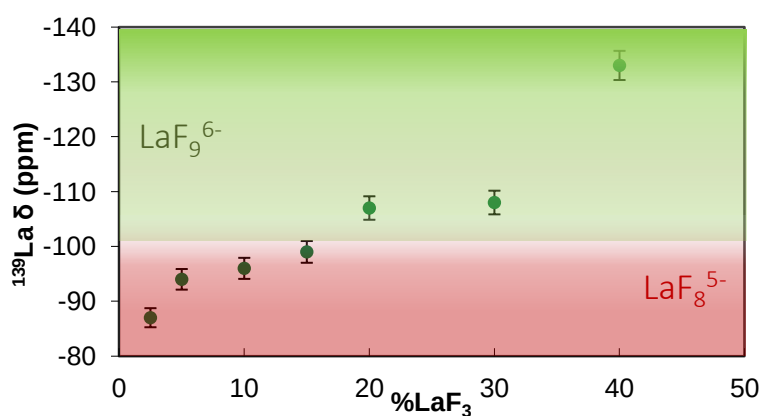


Figure V.10 : Déplacement chimique du ^{139}La en fonction de $\text{LaF}_3\%$ mol à 850 °C ainsi que les zones approximatives de coordinences 8 (rouge) et 9 (vert) correspondantes autour du La d'après les références [3-5]

L'effet de l'ajout de LaF_3 se traduit par une forte évolution du déplacement chimique sur une large gamme du déplacement chimique (entre -85 ppm et -130 ppm).

Dans le cas du système binaire LiF-LaF_3 , aucun déplacement chimique inférieur à -60 ppm n'avait été observé [3] quelle que soit la composition du mélange ; l'évolution du déplacement chimique du ^{139}La avait été attribuée à des complexes de coordinence moyenne de 7 et 8. L'ensemble des observations [3-5] suggèrent dans notre cas une évolution de la coordinence moyenne des complexes à base de lanthane entre 8 et 9 (pour des compositions riches en LaF_3). Le δ (ppm) tend vers la valeur du LaF_3 solide cristallin (-129 ppm) pour laquelle la coordinence autour du La est de 9 [3,61].

I.2.2. DM : calcul de coordinence

Pour quantifier cette coordinence, nous avons effectué des calculs de DM. L'analyse des trajectoires des ions La, nous a permis de calculer le nombre de premiers voisins fluors entour le lanthane. La distribution des complexes $[\text{LaF}_x]^{3-x}$ formés lors de l'ajout de LaF_3 est indiquée dans la figure V.11.

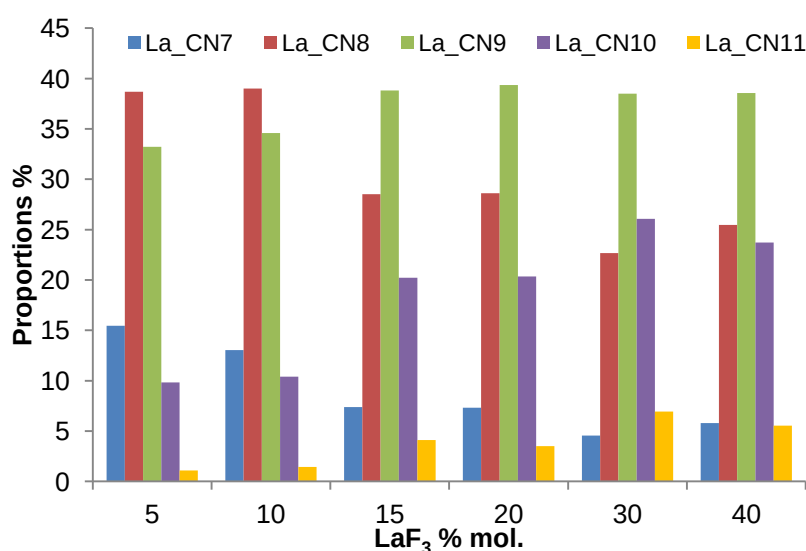


Figure V.11 : Contributions des différentes espèces à base de La (coordinences 7 en bleu, 8 en rouge, 9 en vert, 10 en violet ou 11 en jaune) en fonction du % molaire de LaF_3 dans $[(79-y)\%\text{LiF}-21\%\text{ZrF}_4-y\text{LaF}_3]$ avec $2,5 \leq y \leq 40\%$ mol.] à 850 °C

De manière générale, les complexes de coordinence 9 sont majoritaires à partir de 10% mol. LaF_3 . La contribution des complexes de coordinence 8 diminue progressivement d'environ 20% à partir de cette composition, au profit des complexes de coordinence 10. La coordinence 7 diminue également mais peu (environ 5%) au profit de la coordinence 11. Ces différentes évolutions montrent que les espèces à base de La^{3+} sont de plus en plus entourées par des voisins lorsque la teneur ajoutée en LaF_3 augmente. Ceci se traduit donc par une augmentation de la coordinence moyenne autour du lanthane de 8,4 jusqu'à 9 pour les plus fortes teneurs.

L'évolution de la coordinence moyenne autour du La en fonction de LaF_3 est donnée dans la figure V.12.

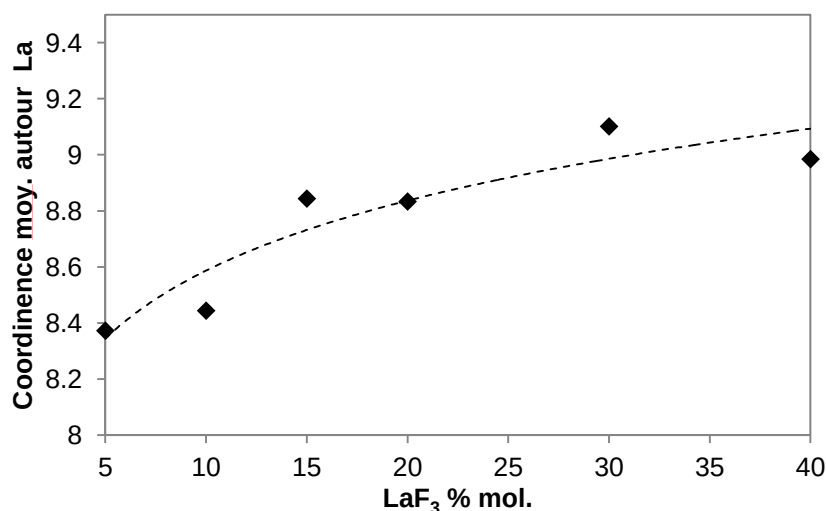


Figure V.12 : Coordinence moyenne autour du La calculée en fonction du % molaire de LaF_3 dans $[(79-y)\%\text{LiF}-21\%\text{ZrF}_4-y\text{LaF}_3]$ avec $5 \leq y \leq 40\%$ mol.] à 850°C

Les résultats du calcul des coordinences moyennes aux différentes compositions, présentent une allure ascendante similaire à celle du déplacement chimique en RMN. La coordinence moyenne autour du La augmente entre 8 et 9 avec l'ajout de LaF_3 . Ce résultat est également en accord avec le phénomène de blindage (décroissance du déplacement chimique) observé autour du noyau ^{139}La en fonction de la composition du mélange en LaF_3 [3].

En résumé, le bon accord entre les mesures RMN et les simulations de dynamique moléculaire ont permis de montrer qu'en fonction de l'ajout de LaF_3 , la coordinence moyenne autour du La augmentait entre 8 et 9 à partir de 10% mol. de LaF_3 . Les espèces de coordinence 9 sont majoritaires et les espèces de coordinences 10 et 11 dans le milieu se forment au détriment des coordinences plus faibles.

Sur la figure V.13 nous donnons une image de la boîte de simulation du système contenant 40% mol. LaF_3 dans laquelle les complexes à base de La sont montrés. Cette figure met en évidence le réseau de complexes à base de La^{3+} connectés entre eux *via* des fluors pontants.

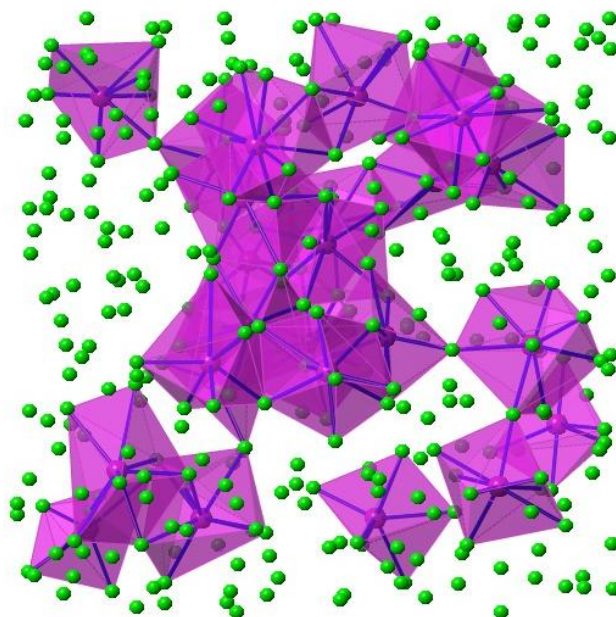


Figure V.13 : Image instantanée de la boîte de simulation du $[(79-y)\% \text{LiF}-21\% \text{ZrF}_4 + 40\% \text{ mol. LaF}_3]$ à 850 °C (Polyèdres du La en violet et atomes de fluors en vert)

I.3. ^{19}F en milieu fondu

I.3.1. RMN du ^{19}F

Nous avons mis en évidence la présence de complexes de formules $[\text{ZrF}_x]^{4-x}$ et $[\text{LaF}_x]^{3-x}$. Pour aller plus loin dans la description du liquide, nous aimerions savoir comment ces complexes se connectent entre eux. Pour répondre à cette question, nous avons étudié l'environnement local autour du fluor par RMN. Les résultats de déplacement chimique du ^{19}F en fonction de LaF_3 sont présentés figure V.14.

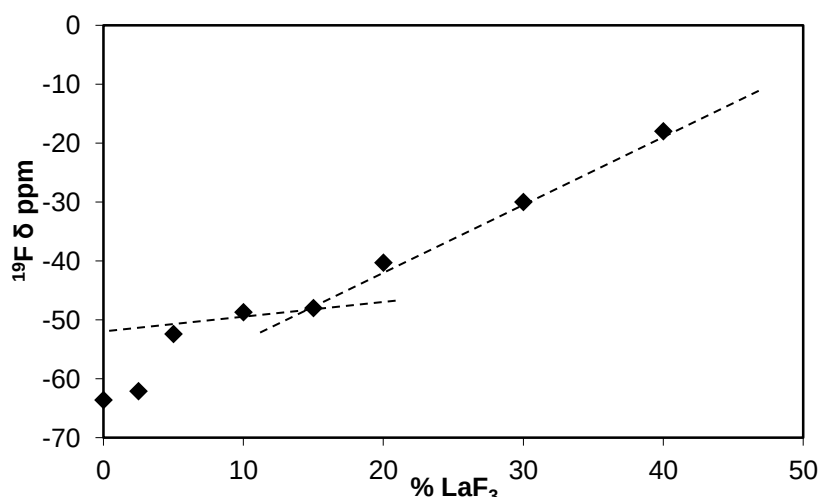
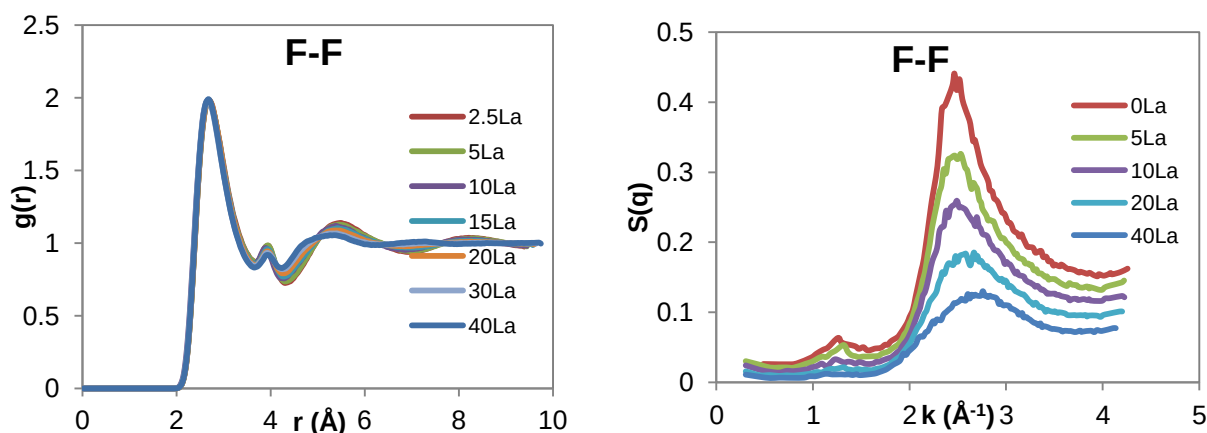


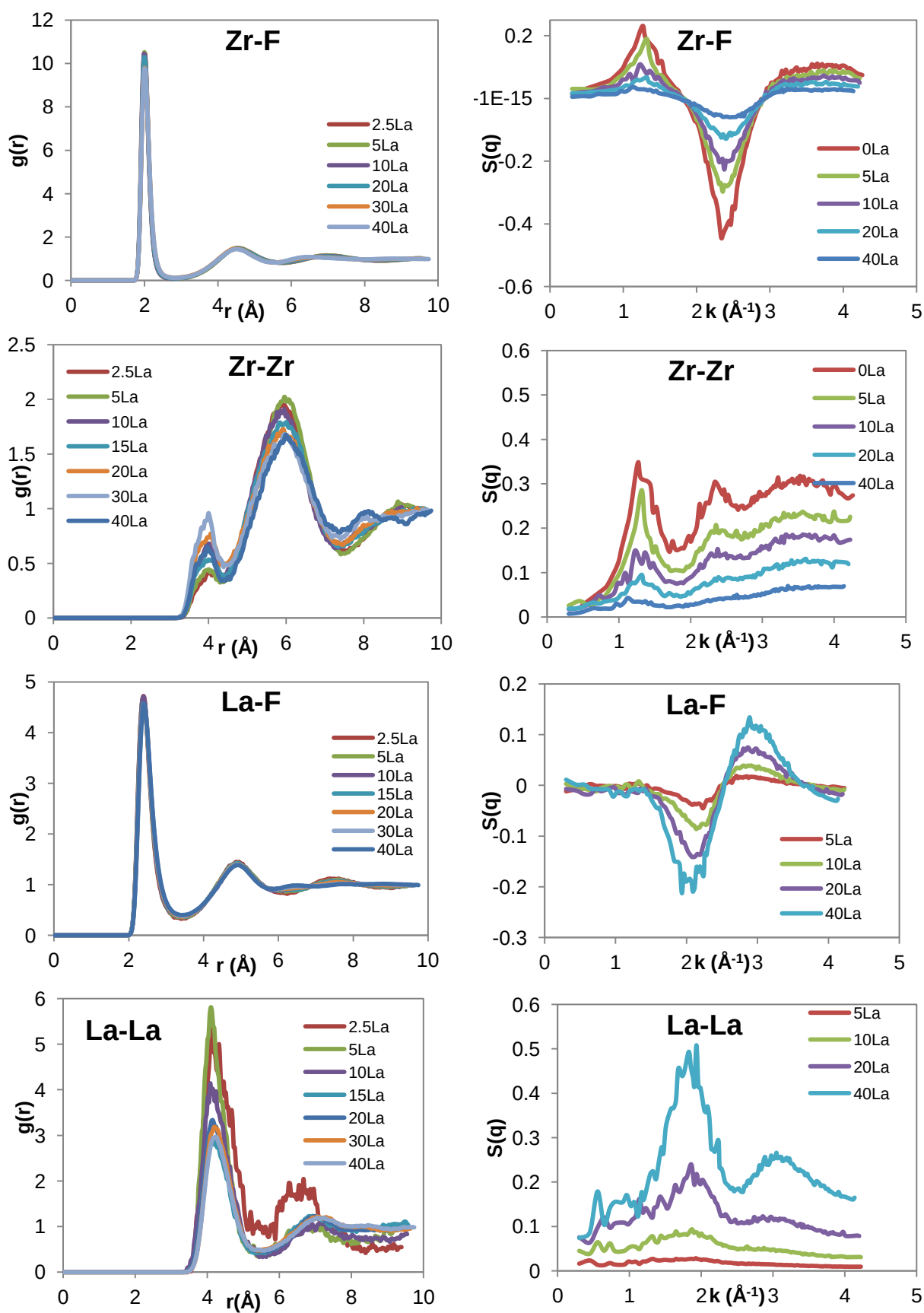
Figure V.14 : Déplacement chimique du ^{19}F en fonction du % molaire de LaF_3 dans $(79-x)\text{LiF}-21\text{ZrF}_4 + x\% \text{ mol. LaF}_3$ ($2,5 \leq x \leq 40$) à 850°C

Nous remarquons que le déplacement chimique du ^{19}F augmente en fonction du % de LaF_3 sur une gamme de 50 ppm [-65 ; -15 ppm]. Cette gamme du déplacement chimique du ^{19}F est plus restreinte que celle obtenue dans le binaire LiF-LaF_3 [3]. L'évolution du δ (ppm) suggère la présence dans le mélange, de fluors libres, impliqués dans des complexes et des fluors pontant les complexes entre eux. Cette évolution montre également un changement de régime à partir de la composition de 10% molaire de LaF_3 . Ces résultats suggèrent une modification de l'environnement du fluor dans le bain fondu à partir de cette composition.

I.3.2. DM : interactions ioniques

Dans le but de suivre les interactions entre les complexes du milieu, nous avons calculé par dynamique moléculaire les fonctions de distribution radiale FDR $g(r)$ et les facteurs de structure partiels $S(q)$ de F-F, F-Zr, F-La, Zr-Zr, La-La et Zr-La. Leur forme et leur intensité évoluent en fonction de la composition (% LaF_3) et permettent ainsi de décrire l'effet de la composition sur les interactions et les corrélations entre les différentes espèces présentes. La figure V.15 donne l'ensemble des $g(r)$ et $S(q)$ des paires d'ions impliqués en fonction de la teneur en LaF_3 qui varie entre 0 et 40% mol.





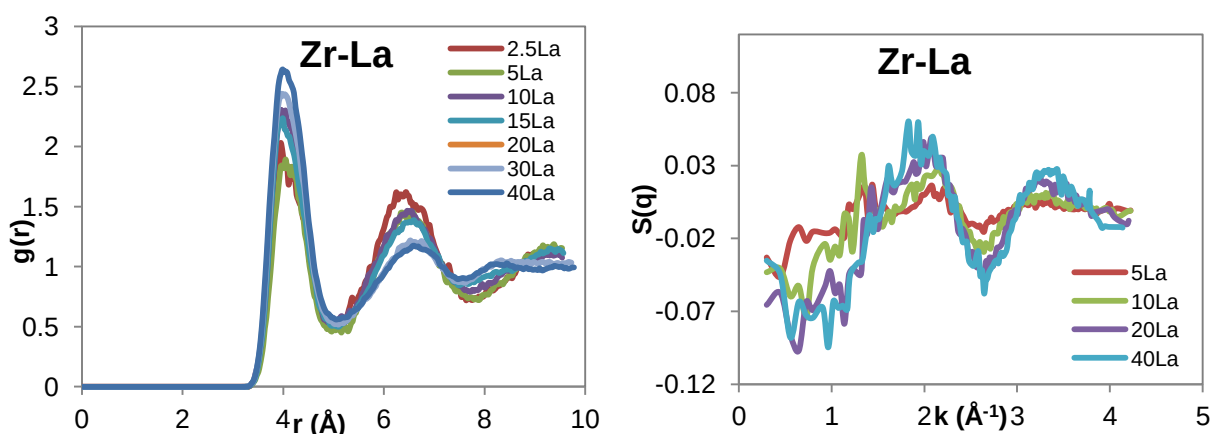


Figure V.15 : Fonctions de distributions radiales $g(r)$ et facteurs de structure $S(q)$ des paires F-F, F-Zr, F-La, Zr-Zr, La-La et Zr-La dans LiF-ZrF_4 (21% mol.) en fonction de LaF_3 jusqu'à 40% mol.

Aucun effet de la composition n'est observé sur la FDR de la paire atomique F-F. Un faible effet de la composition est observé sur les FDR des paires La-F et Zr-F. Il est lié à la modification de la coordinence autour du Zr et du La et du Zr respectivement. Quant à la FDR de Zr-Zr, nous observons l'apparition d'un pré-pic situé à $\approx 3,97 \text{ \AA}$ qui augmente avec la teneur en LaF_3 . Ce pré-pic étant situé à une distance de $3,97 \text{ \AA}$, inférieure au double de la distance du premier minimum de la FDR $\text{Zr}^{4+}\text{-F}^-$ ($\approx 5,29 \text{ \AA}$), il est probablement lié à l'existence de fluors pontants qui connectent 2 cations Zr^{4+} entre eux comme le montre le schéma de la figure V.16.

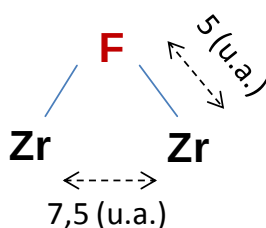


Figure V.16 : Schéma d'une paire Zr-Zr connectée par un F pontant ainsi que les distances interioniques $\text{Zr}^{4+}\text{-F}^-$ et $\text{Zr}^{4+}\text{-Zr}^{4+}$ (5 u.a. = $2,65 \text{ \AA}$ et 7,5 u.a. = $3,97 \text{ \AA}$)

Concernant les FDR des paires La-La et Zr-La (figure V.15), nous observons également un effet de l'ajout croissant de LaF_3 sur le premier pic de la $g(r)$. La largeur du premier pic de ces FDR met en évidence deux contributions, l'une correspondant aux interactions directes entre les cations $\text{Zr}^{4+}\text{-La}^{3+}$ ou $\text{La}^{3+}\text{-La}^{3+}$ et l'autre correspondant à leur connexion indirecte (telle que par l'intermédiaire d'un fluor pontant $\text{Zr}^{4+}\text{-F}^-\text{-La}^{3+}$ ou $\text{La}^{3+}\text{-F}^-\text{-La}^{3+}$). Nous notons d'après l'intensité des FDR, des interactions plus importantes entre des complexes à base de La^{3+} (≈ 6) que celles entre les complexes à base de Zr^{4+} et La^{3+} (≈ 2). L'ajout d'une teneur croissante de LaF_3 à LiF-ZrF_4 (21% mol.) se traduit par des effets inverses sur les FDR de Zr-La et La-La. Dans les deux cas, nous remarquons une évolution de la surface du premier pic de distribution radiale.

- Zr-La (figure V.15-a) : nous n'observons pas d'évolution visible du premier pic pour les basses teneurs en LaF_3 . A partir de 10% mol. de LaF_3 (spectre en violet) nous observons une augmentation de l'intensité du pic (entre 1,8 et 2,8). Ceci montre que le nombre de

La^{3+} proche-voisins du Zr^{4+} augmente avec l'ajout de LaF_3 , notamment à partir de 10% mol. LaF_3 . Il existerait des paires de $\text{Zr}^{4+}\text{-La}^{3+}$ connectés via des F pontants si la distance Zr-La (3,97 Å) était inférieure à la somme des distances Zr-F (2,65 Å) et La-F (3,18 Å), ce qui est valable dans ce cas ($3,97 < 5,82$ Å). Des connexions sont donc établies au fur et à mesure de l'ajout de LaF_3 dans le mélange. Elles seraient probablement dues à des F pontants, favorisant les interactions entre les complexes de cations différents.

- $\text{La}^{3+}\text{-La}^{3+}$, l'effet de la composition observé sur la FDR est inverse : à partir de la composition particulière de 10% mol. LaF_3 , l'intensité et la surface du premier pic de distribution radiale La-La décroissent (de 6 à 3), ce qui suggère que le nombre de paires « homocationiques » est de plus en plus faible (le nombre de proche-voisins La^{3+} diminue avec $\text{LaF}_3\%$).

Aux fortes teneurs en LaF_3 (30 et 40% mol.), nous remarquons que les interactions entre les espèces à base de $\text{Zr}^{4+}\text{-La}^{3+}$ et celles entre les espèces à base de La^{3+} sont équivalentes (≈ 3). Ceci exprime le fait qu'il existerait une compétition entre les interactions La-La et Zr-La, qui dépend directement de la teneur en LaF_3 .

L'étude des facteurs de structure partiels permet aussi de décrire les corrélations entre les espèces. L'effet de LaF_3 est visible sur les différents facteurs de structure partiels. Il a été observé dans le cas de l'ajout de LaF_3 discuté dans le chapitre précédent mais il apparaît plus prononcé dans le cas de l'ajout de LaF_3 à l'eutectique LiF-ZrF₄, en raison des teneurs plus importantes de LaF_3 ajoutées. Nous nous intéressons tout d'abord aux pics situés à 1,3 et 2,5 Å⁻¹ des facteurs de structure F-F, Zr-F et Zr-Zr. Ces pics étant intenses dans le binaire sans LaF_3 , ils décroissent avec l'ajout de LaF_3 jusqu'à s'aplatir dans le mélange avec 40% mol. LaF_3 . L'ordre à moyenne portée existant entre les ions Zr ou entre les ions Zr et F dans le binaire, semble être détruit avec l'ajout de LaF_3 . Les connexions indirectes entre deux Zr sont également rompues. La corrélation entre ces ions diminue également avec la composition.

Les facteurs de structure partiels F-La, La-La et Zr-La évoluent également en fonction de LaF_3 . L'apparition du pic à $\approx 2,9$ Å⁻¹ dans le cas de F-La, La-La et Zr-La met en évidence la formation de connexions indirectes par l'intermédiaire du fluor entre les complexes à base de La. La formation du pic situé à $\approx 1,9$ Å⁻¹ dans ces différents facteurs de structure partiels montre également que des interactions se créent entre les cations La^{3+} et Zr^{4+} et un ordre à moyenne portée se crée entre les deux (probablement dû à des ponts de fluors).

I.3.3. DM : fluors libres et pontants

Afin d'essayer de quantifier les hypothèses émises grâce à la RMN du ¹⁹F et l'étude des fonctions $g(r)$ et $S(q)$, nous avons calculé par dynamique moléculaire le pourcentage moyen de fluors libres et connectés 1, 2 ou 3 fois dans le milieu, autour du Zr et autour du La en fonction de la composition du mélange en LaF_3 . Sur la figure V.17 sont donnés les résultats des fluors autour du Zr.

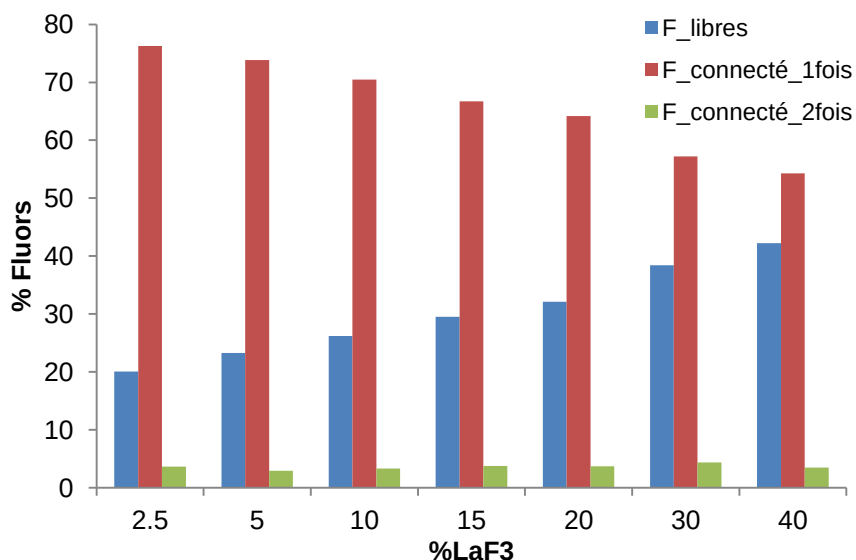


Figure V.17 : Fluors libres, impliqués dans des complexes (connecté 1 fois) et fluors pontant des complexes à base de Zr (connectés 2 fois) calculés en fonction du % de LaF₃

Le pourcentage de fluors libres croît entre 20 et 40% autour du Zr en fonction de l'ajout de LaF₃ jusqu'à 40% mol, au détriment du pourcentage de fluors impliqués dans des complexes qui décroît de 75 à 55%. Le pourcentage de Zr pontés par 2 fluors est très faible quelle que soit la composition du mélange. Ces différentes contributions donnent l'évolution du taux moyen de fluors pontants (figure V.18).

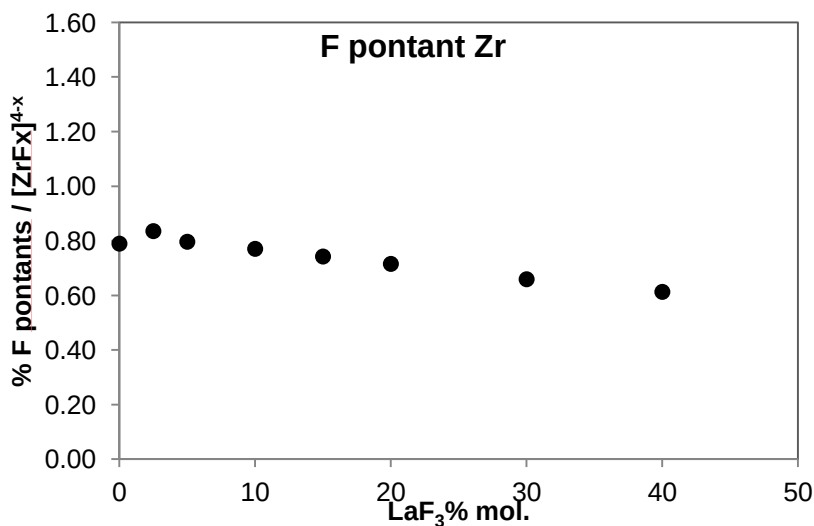


Figure V.18 : Evolution des F pontants calculés autour du Zr en fonction de LaF₃ dans (79-x)LiF-21ZrF₄ + xLaF₃ (0 ≤ x % mol. ≤ 40)

Le taux moyen de fluors pontants des complexes à base de Zr est relativement élevé dans tout le domaine de composition étudié, particulièrement dans les mélanges peu riches en LaF₃. Il suit une très faible décroissance avec l'ajout de LaF₃. En effet, et en accord avec ce qui a été montré dans le cas du binaire LiF-ZrF₄ [7,8], nous remarquons que dans LiF-ZrF₄ de composition

eutectique (21% ZrF_4) sans LaF_3 , les espèces anioniques à base de Zr forment un réseau de complexes plus ou moins connectés par des F pontants. L'ajout de LaF_3 semble légèrement modifier ce réseau.

La présence de fluors pontants met en évidence des connexions entre les complexes, par leurs sommets, leurs arêtes et/ou leurs faces. Ces connexions sont schématisées dans la figure V.19.

Sur la figure V.19, nous montrons un complexe non connecté impliquant 7 fluors ($[\text{ZrF}_7]^{3-}$), des complexes connectés par leurs sommets par l'intermédiaire des F connectés 2 fois ($[\text{Zr}_4\text{F}_{25}]^{9-}$) et par leurs arêtes grâce à des F connectés 3 fois ($[\text{Zr}_3\text{F}_{22}]^{10-}$). Comme nous l'avons vu précédemment, la nature et la proportion de ces complexes connectés dépend de la composition du mélange (% LaF_3) ainsi que de la nature du cation impliqué.

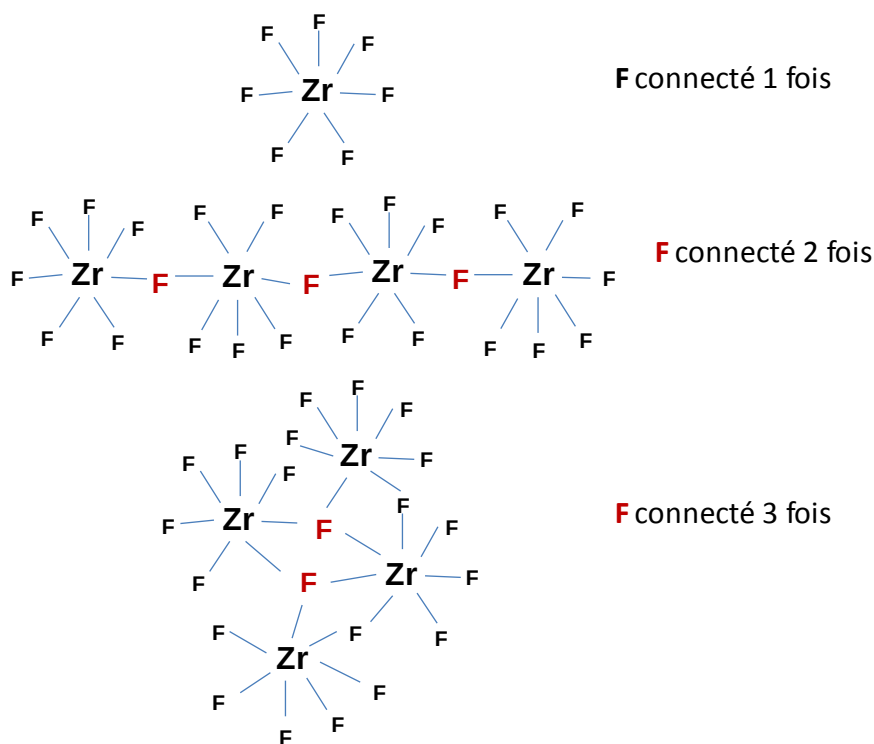


Figure V.19 : Différents types de connexions fluors entre les complexes : F impliqué dans un complexe (F connecté 1 fois), F connecté 2 et 3 fois. Les complexes donnés sont à base de Zr à titre d'exemple

Le pourcentage des différents types de fluors libres et connectés autour du lanthane est donné dans la figure V.20.

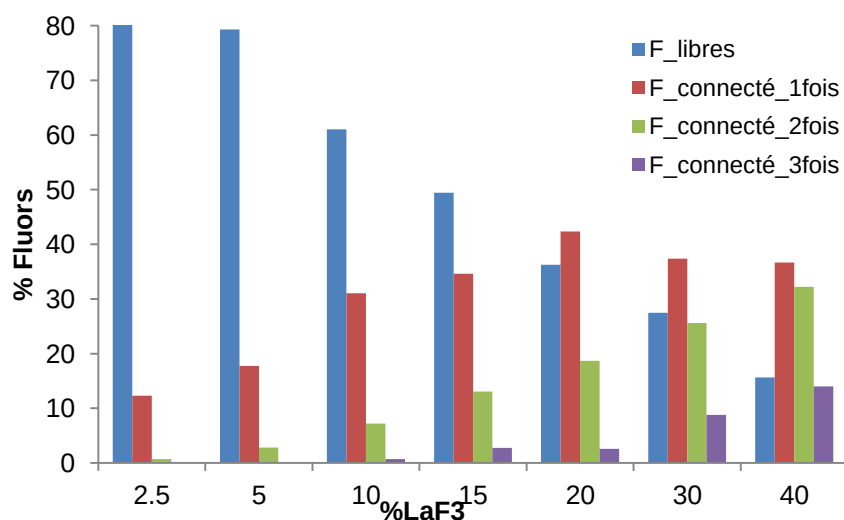


Figure V.20 : Fluors libres, impliqués dans des complexes (connecté 1 fois) et pontant des complexes à base de La (connectés 2 et 3 fois) calculés en fonction du % de LaF₃

Le pourcentage de fluors libres autour du La décroît rapidement avec la composition du mélange en LaF₃. Les fluors impliqués dans des complexes augmentent et sont constants (40%) à partir de 15% mol. de LaF₃. Nous observons une augmentation des fluors pontants (connectés 2 fois) qui atteignent 30% dans la composition à 40% mol. LaF₃. Il y a également formation des fluors pontants (connectés 3 fois) à partir de 10% mol. LaF₃. Dans les fortes teneurs en LaF₃ (30 et 40% mol.) ce sont les fluors connectés qui sont majoritaires dans le milieu. Ces contributions donnent l'évolution du pourcentage moyen de fluors pontants autour du La, donnée dans la figure V.21.

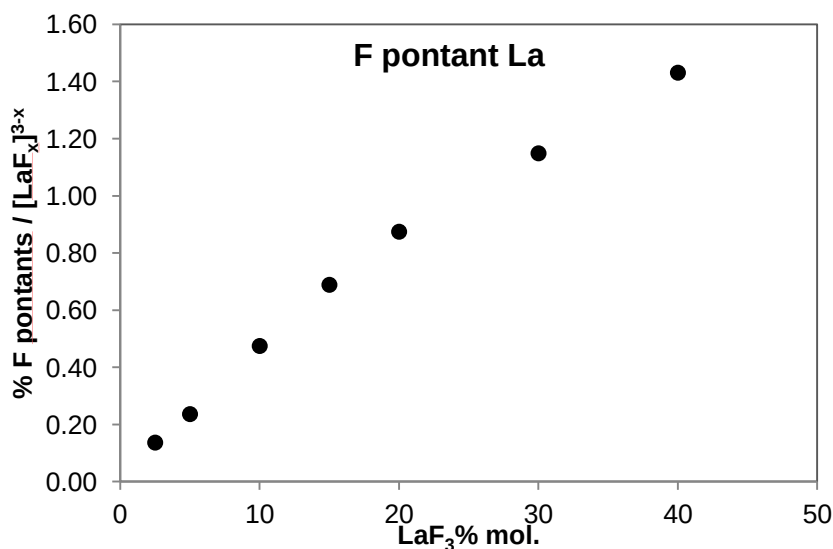


Figure V.21 : Fluors pontants calculés autour du La en fonction de LaF₃ dans (79-x)LiF-21ZrF₄ + xLaF₃ (5 ≤ x % mol. ≤ 40)

Le taux moyen de fluors pontants calculé autour du La augmente en fonction de l'ajout de LaF₃ au mélange. A faible teneur en LaF₃, les complexes à base de La sont peu (ou pas) connectés par

des fluors ; ils se connectent fortement par des fluors pontants lorsque le mélange devient plus riche en LaF_3 .

Les résultats concernant le pourcentage de fluors pontants autour du Zr et du La sont en accord avec les évolutions des $g(r)$ et $S(q)$ observées. Ils confirment l'hypothèse de l'augmentation des interactions entre les espèces à base de La^{3+} et entre les espèces à base de Zr^{4+} et La^{3+} et leurs connexions *via* des fluors pontants au fur et à mesure de l'ajout de LaF_3 au système LiF-ZrF_4 (21% mol.).

Nous avons combiné les résultats du pourcentage de F pontants autour du La et et du Zr en fonction du pourcentage de LaF_3 . Les résultats sont donnés dans la figure V.22.

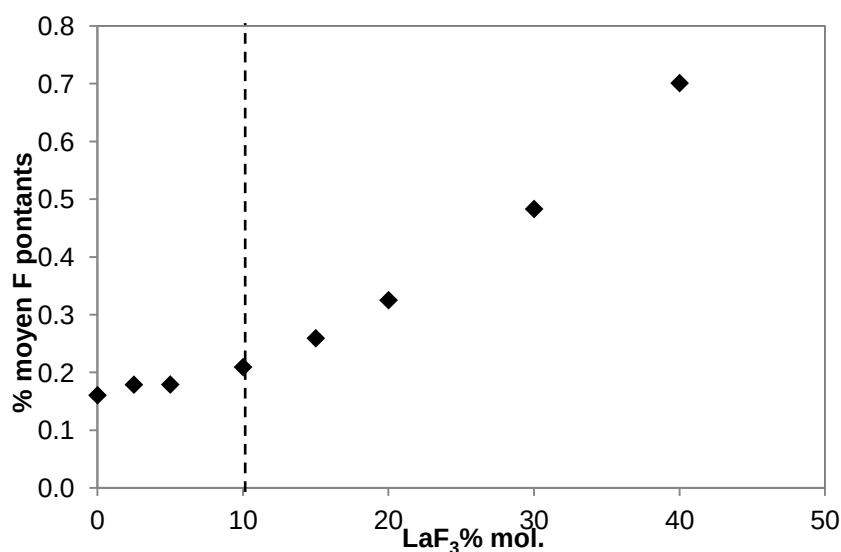


Figure V.22 : Pourcentage moyen des fluors pontants autour du Zr et du La dans $(79-x)\text{LiF}-21\text{ZrF}_4 + x\% \text{ mol. LaF}_3$ ($0 \leq x \leq 40$) en fonction de ZrF_4 calculé à 850 °C

Le pourcentage moyen de fluors pontants autour de Zr^{4+} et La^{3+} augmente est constant à faible teneur en LaF_3 . A partir de 10% mol. LaF_3 , le pourcentage moyen de fluors pontants augmente rapidement. Cette évolution confirme le changement de régime observé en RMN du ^{19}F à partir de cette même composition.

Dans la figure V.23, nous montrons une image de la boîte de simulation du système contenant 40% mol. en LaF_3 . Nous observons dans cette boîte la totalité des atomes présents ainsi que les complexes à base de Zr et à base de La connectés entre eux *via* des fluors pontants.

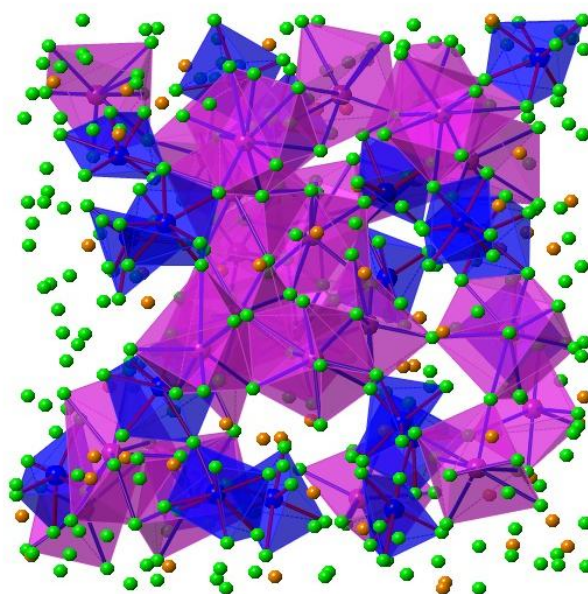


Figure V.23 : Image instantanée de la boîte de simulation du LiF-ZrF_4 (21% mol.) +40% mol. LaF_3 à 850 °C (Polyèdres du Zr en bleu, du La en violet, atomes fluors en vert et lithium en jaune)

II. Effet de l'ajout de LaF_3 sur la dynamique des espèces

II.1. Fluor : dynamique des espèces

II.1.1. ^{19}F et ^7Li : RMN à gradients de champs pulsés

Dans le but d'étudier expérimentalement les propriétés de transport dans le milieu fondu, nous avons mesuré par RMN à gradients de champs pulsés (*PFG* pour *Pulsed Field Gradient*), le coefficient d'autodiffusion du ^7Li et du ^{19}F à 850 °C [9-11]. Les échantillons étudiés sont de compositions $(79-x)\text{LiF-21ZrF}_4 + x\% \text{ mol. LaF}_3$ ($0 \leq x \leq 20$). Pour les teneurs plus élevées en LaF_3 (30 et 40% molaire), nous n'avons pas pu mesurer les coefficients d'autodiffusion à 850 °C du fait des temps d'acquisitions très longs.

Tout d'abord, sur la figure V.24 sont représentés des spectres RMN du ^{19}F pour la composition eutectique $\text{LiF-21}\% \text{ ZrF}_4$ avec des teneurs variables en LaF_3 entre 0 et 20% mol. La comparaison des spectres montre un élargissement des raies de résonance (entre 120 et 600 Hz) en fonction de la composition en LaF_3 . L'ajout de LaF_3 semble modifier les propriétés de relaxation du ^{19}F .

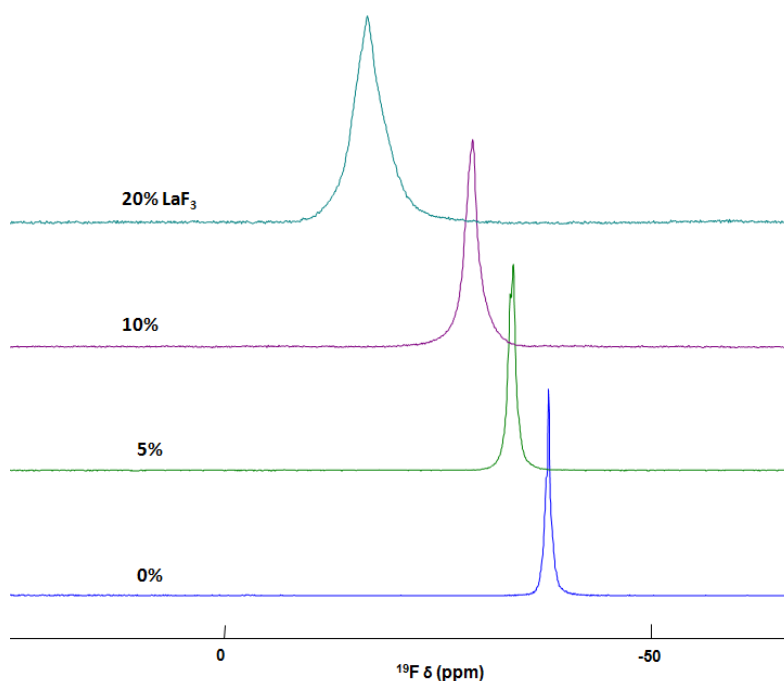


Figure V.24 : Evolution du spectre RMN du ^{19}F dans le fondu $\text{LiF-ZrF}_4 + 0 \leq x\% \text{ mol. LaF}_3 \leq 20$ à $850\text{ }^\circ\text{C}$

Les résultats des mesures de coefficients d'autodiffusion du ^7Li et du ^{19}F sont donnés dans la figure V.25. La figure montre que d'une part, les coefficients d'autodiffusion du ^7Li et du ^{19}F mesurés sont stables dans le domaine de composition allant jusqu'à 10% mol. LaF_3 : nous n'observons pas d'effet de la composition sur la diffusion de ces noyaux dans cette zone. Visiblement, la faible proportion de connections établies entre les complexes présents au sein du mélange par les fluors pontants, n'affecte pas la diffusion des ions Li^+ et F^- dans le mélange. A partir de 10% mol LaF_3 , nous observons une décroissance des coefficients d'autodiffusion des deux noyaux, liée à une augmentation de la viscosité du mélange avec l'ajout de LaF_3 (chapitre précédent). A partir de 10% mol, les espèces présentes se connectent davantage et le mélange devient plus visqueux : la diffusion de ces ions est donc ralentie.

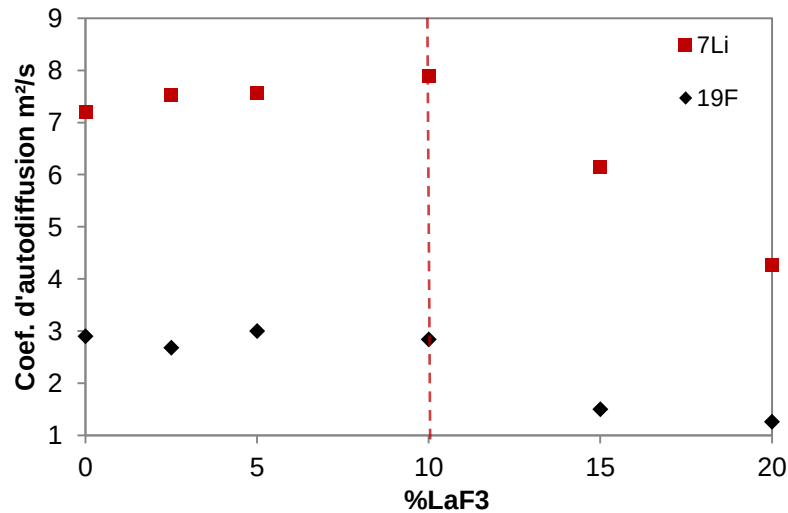


Figure V.25 : Variation des coefficients d'autodiffusion du ^7Li et du ^{19}F dans $\text{LiF-21\% ZrF}_4 + x\%$ mol LaF_3 ($2,5 \leq x \leq 20$) à 850 °C mesurés par RMN à gradients de champs pulsés

D'autre part, le ^7Li diffuse plus rapidement que le ^{19}F dans tout le domaine de composition. L'évolution des coefficients de diffusion est non linéaire, contrairement à ce que nous pouvons observer dans des systèmes binaires tels que AF-CaF_2 et AF-MgF_2 [12] où A est un métal alcalin et dans lesquels il n'y a pas de formation de complexes. Ce résultat met à nouveau en évidence la formation des complexes dans le mélange ternaire en fonction de la composition notamment à partir de 10% mol. LaF_3 . La cohésion des complexes induirait une augmentation de la viscosité du milieu et un ralentissement de la dynamique des complexes ioniques.

II.1.2. DM : échange de fluors

Afin d'estimer l'évolution de la dynamique d'échange des espèces anioniques fluorées dans le milieu en fonction de l'ajout en LaF_3 , nous avons calculé les temps de relaxation de cage Zr-F et La-F τ_{out} et $\tau_{\text{in/out}}$: τ_{out} est le temps au bout duquel Zr^{4+} ou La^{3+} perdent au moins un des fluorures initialement présents dans leur première sphère de solvation. $\tau_{\text{in/out}}$ permet de renseigner sur le temps au bout duquel le fluor perdu est remplacé par un autre. Les résultats de τ_{out} et $\tau_{\text{in/out}}$ sont donnés dans la figure V.26. Tout d'abord, le temps de relaxation de cage Zr-F est plus important que celui de La-F et montre que le lanthane échange plus facilement les fluors que le zirconium. Ceci est en accord avec les FDR : le premier pic de la $g(r)$ de Zr-F est plus intense que celui de la $g(r)$ de La-F. Les temps de relaxation τ_{out} et $\tau_{\text{in/out}}$ pour chacune des paires ioniques ne sont pas les mêmes. Le fluor sortant de la première sphère de solvation du Zr^{4+} ou du La^{3+} n'est pas remplacé immédiatement par un autre fluor. En fonction de l'ajout de LaF_3 , les temps de relaxation de Zr-F diminuent légèrement et suggèrent un échange légèrement plus rapide du F par le Zr. Les temps de relaxation de La-F sont pratiquement constants sur le domaine de composition étudié. La facilité d'échange de fluors par le lanthane ne semble pas changer avec l'ajout de LaF_3 .

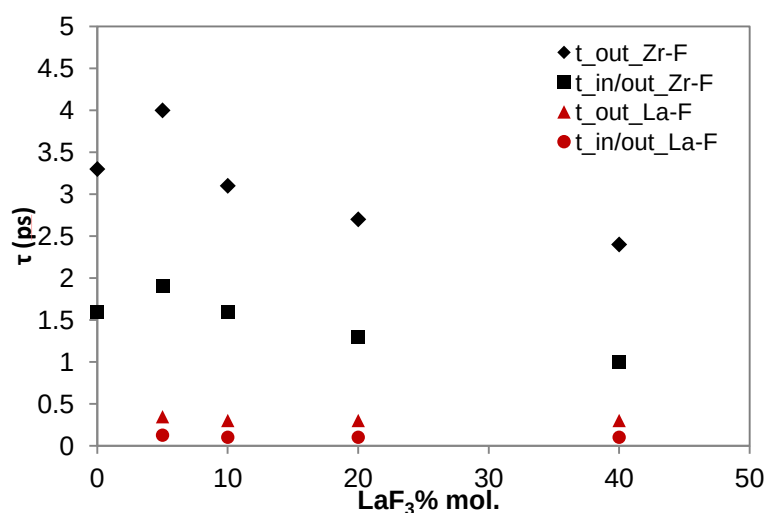


Figure IV.26 : Temps de relaxation de cage Zr-F et La-F dans LiF-ZrF₄ (21% mol.) en fonction de l'ajout jusqu'à 20% mol. LaF₃

Les énergies de barrières Zr-F et La-F sont également calculées en partant des fonctions PMF pour les paires ioniques Zr⁴⁺-F⁻ et La³⁺-F⁻. Ceci nous permet d'estimer les interactions entre ces ions et de décrire également la facilité des échanges de F⁻ entre les différents complexes à base du Zr et/ou du La, en partant des fonctions g(r) générées par le calcul [13]. Sur la figure V.27, nous montrons les fonctions PMF des paires d'ions Zr-F et Zr-La dans le système (79-x)LiF-21ZrF₄ +x% LaF₃ (2,5≤x≤40) calculées à 850 °C.

Nous observons une légère modification du premier maximum avec l'ajout de LaF₃. Cet effet est plus clair dans le cas de la paire Zr⁴⁺-F⁻ (a). Les énergies de barrière Zr-F et La-F sont constantes sur le domaine de composition étudié. L'énergie de barrière Zr-F est plus importante que celle de La-F : le lanthane échange plus facilement des ions fluorures que le zirconium, en accord avec l'étude des temps de relaxation de cage et des FDR. Contrairement aux mesures expérimentales de diffusion du fluor et du lithium qui suggèrent une augmentation de la viscosité du mélange, ces résultats des calculs ne mettent pas en évidence un ralentissement clair des espèces ioniques en fonction de la composition du mélange.

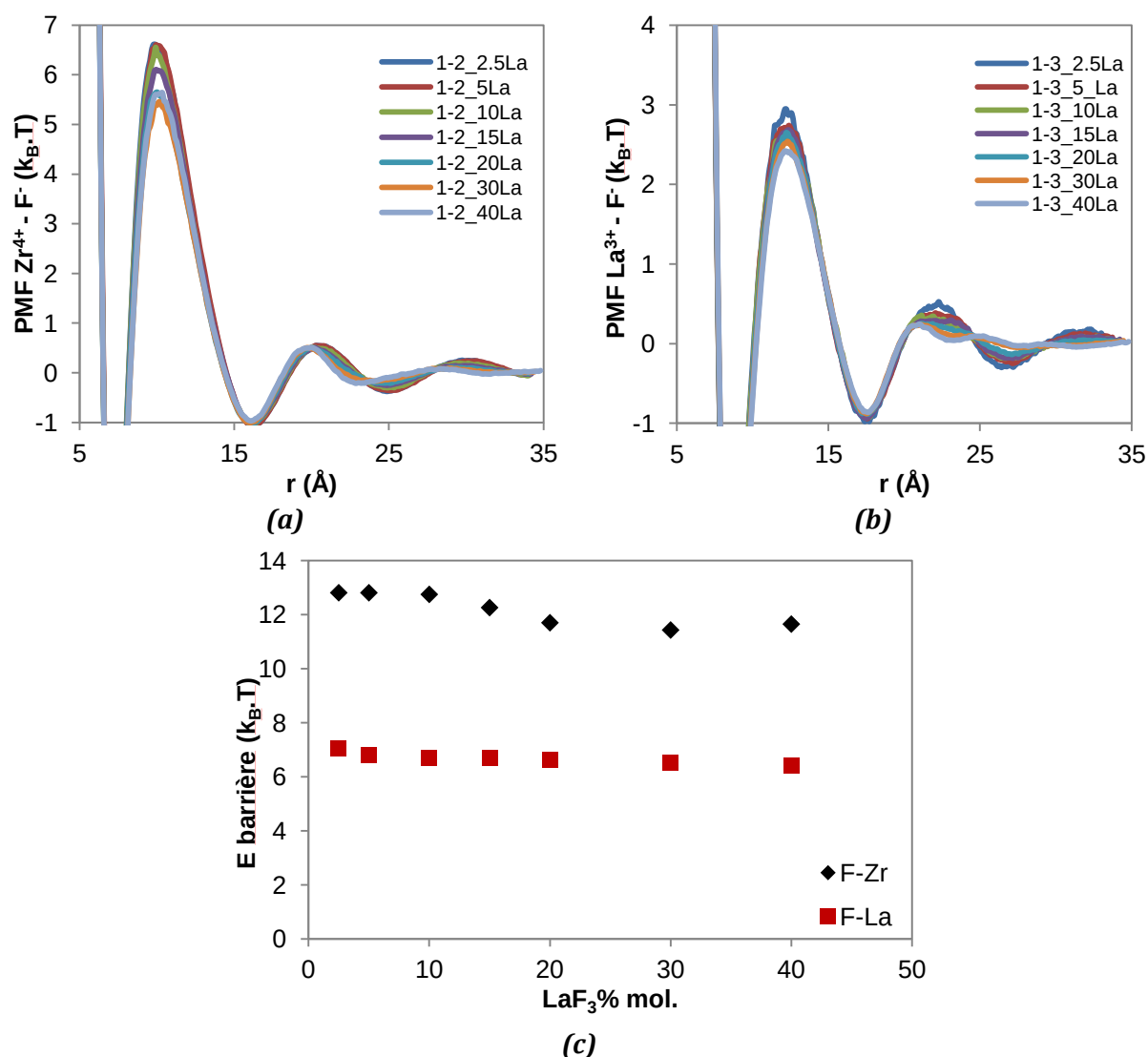


Figure V.27 : Fonctions PMF: (a) paire Zr⁴⁺-F⁻ (1-2) et (b) paire La³⁺-F⁻ (1-3) et (c) évolution des énergies de barrière en fonction de la composition du mélange (% mol. LaF₃)

II.2. Largeurs des spectres RMN

Nous avons également suivi la dynamique des espèces à base de Zr⁴⁺ et de La³⁺ qualitativement par RMN grâce à l'évolution de la forme et la largeur des raies de résonance du ⁹¹Zr et du ¹³⁹La respectivement, en fonction de LaF₃.

II.2.1. ⁹¹Zr

Comme le montre la figure V.2 des spectres du ⁹¹Zr aux différentes compositions à 850 °C, l'ajout de LaF₃ provoque un élargissement des raies de résonance du ⁹¹Zr en RMN. Les largeurs des raies sont données dans la figure V.28.

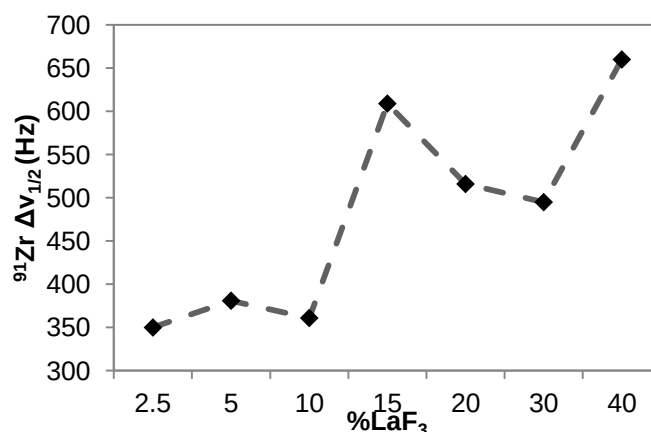


Figure V.28 : Evolution de la largeur à mi-hauteur de la raie de résonance du ⁹¹Zr en RMN à 850 °C en fonction du % de LaF₃ dans le mélange

La largeur à mi-hauteur des spectres de ⁹¹Zr passe de 350 Hz environ, dans les compositions faibles en LaF₃ (jusqu'à 10% mol. LaF₃) à environ 600 Hz dans les compositions plus riches en LaF₃. Comme il est discuté dans le chapitre 2, cet élargissement peut être associé à une augmentation de la viscosité du milieu en accord avec ce qui a été décrit précédemment.

II.2.2. ¹³⁹La

Les signaux RMN du ¹³⁹La dans le ternaire fondu s'élargissent aussi en fonction de LaF₃ et leur intensité décroît. A partir de 10% mol. LaF₃, et comme nous le montrons dans la figure V.29, nous observons des largeurs de raies plus importantes (≈900 Hz) comparées aux spectres dans les compositions plus faibles en LaF₃ (≈700 Hz). Ce phénomène est probablement dû à l'augmentation de la viscosité du mélange entraînant une relaxation plus rapide du spin du noyau du ¹³⁹La. La dynamique des espèces est ralentie avec l'ajout de LaF₃.

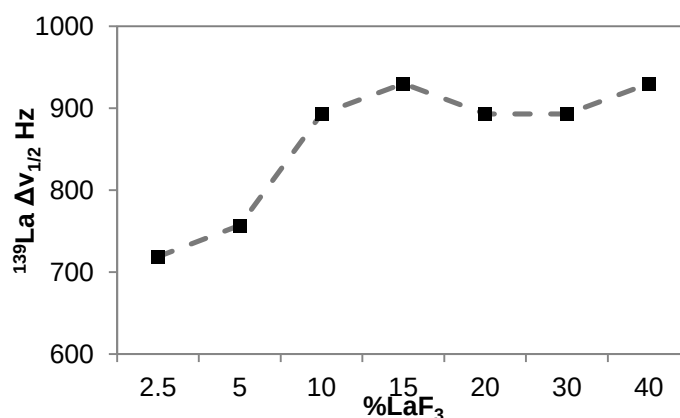


Figure V.29 : Evolution de la largeur à mi-hauteur des raies de résonance du ¹³⁹La en RMN dans le mélange fondu LiF-ZrF₄ (21% mol) + x% mol LaF₃ (2,5 ≤ x ≤ 40) obtenue à 850 °C

Les largeurs à mi-hauteur des raies de résonance RMN du ¹³⁹La et du ⁹¹Zr sont en accord avec les mesures d'autodiffusion du fluor et du lithium en RMN à gradients de champs pulsés. L'ajout

de LaF_3 induit une augmentation de la viscosité du mélange et provoque ainsi un ralentissement des espèces et un élargissement des spectres RMN.

III. Conclusions

Nous avons suivi l'effet de l'addition de LaF_3 à l'eutectique LiF-ZrF_4 (21% mol.) à 850 °C sur la spéciation, la structure et la dynamique du bain fondu afin de décrire l'effet de l'accumulation de fluorures de lanthanides dans combustible fondu d'un *MSFR*. Pour décrire la structure du bain fondu, nous avons effectué des mesures de déplacements chimiques du ^{91}Zr , du ^{139}La et du ^{19}F par RMN à 850 °C et calculé les coordinences autour du Zr et du La, ainsi que les fluors pontants autour de chacun des cations.

Dans le cas du Zr, la faible évolution de son déplacement chimique dans un domaine restreint montre que la coordinence moyenne autour du Zr est d'environ 7 dans tout le domaine de composition étudié. Les mesures EXAFS donnent au seuil K du Zr confirment une coordinence moyenne de 7 autour du Zr quel que soit l'ajout de LaF_3 . Le calcul des contributions des différents complexes par dynamique moléculaire met en évidence une légère augmentation de la coordinence 8 autour du Zr au détriment de la coordinence 6 à partir de 10% mol. de LaF_3 dans le mélange. La coordinence moyenne calculée autour du Zr est constante pour les basses teneurs en LaF_3 et augmente légèrement jusqu'à 7 à partir de 10% mol. LaF_3 .

Dans le cas du La, la RMN met en évidence une évolution du déplacement chimique du ^{139}La sur un domaine de 40 ppm correspondant à une augmentation de sa coordinence de 8 à 9 pour 40% mol. LaF_3 . Les calculs de DM montrent que les coordinences 7 et 8 autour du La diminuent dans le mélange avec l'ajout de LaF_3 au profit des coordinences 10 et 11. La coordinence moyenne est en accord avec les résultats RMN.

En RMN du ^{19}F , un changement du régime d'évolution du déplacement chimique du ^{19}F est observé autour de 10% mol. de LaF_3 et met en évidence une évolution du comportement des espèces fluorées entre les faibles teneurs et les teneurs plus fortes en LaF_3 .

L'étude des fonctions de distributions radiales Zr-Zr montre que les Zr^{4+} sont liés indirectement par des fluors communs mais l'ajout de LaF_3 détruit l'ordre à moyenne portée entre les Zr. Ceci est également montré par l'évolution des facteurs de structure partiels de la paire $\text{Zr}^{4+}\text{-Zr}^{4+}$. Ces fonctions mettent également en évidence des interactions entre Zr et La favorisées par l'ajout de LaF_3 . Un ordre à moyenne portée se forme entre les espèces « hétérocationiques » pour former un réseau de complexes connectés indirectement *via* des fluors pontants.

Ces interactions et connexions sont confirmées par les calculs de fluors libres et de fluors connectés autour du Zr et du La. Les fluors libres augmentent au détriment des fluors connectés autour du Zr. Le taux moyen de fluors pontants autour du Zr diminue légèrement en fonction du pourcentage de LaF_3 . Les fluors libres autour du La diminuent fortement avec l'ajout de LaF_3 au profit des fluors impliqués dans des complexes, en accord avec l'augmentation de la coordinence autour du La en fonction de la composition, et des fluors pontants (connectés 2 et 3 fois). Le taux moyen de fluors pontants autour du La augmente en fonction de LaF_3 et met en évidence la formation d'un réseau de complexes dans lequel le lanthane joue un rôle structurant important. Ceci est en accord avec les résultats de Lucas *et al.* [14] quant au rôle des ions La^{3+} dans la structuration des fluorozirconates.

D'un point de vue dynamique dans milieu fondu, les coefficients d'autodiffusion du ^7Li et du ^{19}F mesurés en RMN à gradients de champs pulsés diminuent à partir d'une composition de 10% mol. de LaF_3 et révèlent un ralentissement de la dynamique des espèces à partir de cette composition lié à une augmentation de la viscosité du mélange fondu. L'évolution non linéaire confirme à nouveau la formation des complexes dans le milieu en fonction de sa composition.

Par dynamique moléculaire, nous avons montré un accord entre le calcul des temps de relaxation de cages et celui des énergies de barrière des paires Zr-F et La-F. Par contre, ces calculs ne montrent pas un effet clair de l'ajout de LaF_3 sur le ralentissement de l'échange ionique.

L'augmentation de la largeur à mi-hauteur des signaux RMN du ^{19}F , ^{91}Zr et ^{139}La signe une modification de la vitesse de relaxation des spins nucléaires en question, liée à l'augmentation de la viscosité du milieu, en accord avec les résultats de diffusion par RMN à gradients de champs pulsés.

A partir de 10% mol. LaF_3 , des complexes de coordinences plus fortes se forment dans le milieu, connectés entre eux *via* des fluors pontants. Au sein du réseau formé, il existe une compétition entre le réseau d'espèces à base de Zr, celui des espèces à base de La et celui formé par des complexes « hétérocationiques » Zr-La connectés, qui dépend directement de la teneur ajoutée en LaF_3 . La dynamique semble être amortie à cause de la formation de ce réseau de complexes.

Nous concluons qu'à partir de cette composition particulière du ternaire (69LiF - 21ZrF_4 - 10LaF_3), le réseau de complexes devient fortement connecté et le mélange devient plus visqueux. Ceci montre tout d'abord, que les propriétés du milieu changent peu dans les compositions faibles en LaF_3 (jusqu'à 10% mol.). Ensuite, et à partir de cette composition, la structure et la dynamique du milieu changent. L'augmentation de la viscosité du milieu est à considérer par rapport au risque d'obstruction des canalisations au sein du réacteur surgénérateur à sels fondus (*MSFR*).

IV. Références bibliographiques

- [1] Y. Kawamoto, J. Fujiwara, C. Ichimura, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *111*, 245.
- [2] O. Pauvert, F. Fayon, A. Rakhmatullin, S. Krämer, M. Horvatić, D. Avignat, C. Berthier, M. Deschamps, D. Massiot, C. Bessada, *Inorg Chem* **2009**, *48*, 8709.
- [3] A.-L. Rollet, S. Godier, C. Bessada, *Phys Chem Chem Phys* **2008**, *10*, 3222.
- [4] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.-L. Rollet, D. Zanghi, *J. Nucl. Mater.* **2007**, *360*, 43.
- [5] A.-L. Rollet, A. Rakhmatullin, C. Bessada, *Int. J. Thermophys.* **2005**, *26*, 1115.
- [6] M. J. Willans, K. W. Feindel, K. J. Ooms, R. E. Wasylshen, *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12*, 159.
- [7] O. Pauvert, Etude structurale de sels fondus d'intérêts nucléaires par RMN et EXAFS haute température, Thèse de l'Université d'Orléans, **2009**.
- [8] O. Pauvert, D. Zanghi, M. Salanne, C. Simon, A. Rakhmatullin, H. Matsuura, Y. Okamoto, F. Vivet, C. Bessada, *J Phys Chem B* **2010**, *114*, 6472.
- [9] A.-L. Rollet, V. Sarou-Kanian, C. Bessada, *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*, 399.
- [10] A.-L. Rollet, V. Sarou-Kanian, C. Bessada, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10972.
- [11] V. Sarou-Kanian, A.-L. Rollet, M. Salanne, C. Simon, C. Bessada, P. A. Madden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11501.
- [12] G. Moussaed, Apport de la RMN Haute température et de la Dynamique Moléculaire à l'étude de la fluoroacidité dans les fluorures fondus, thèse, Thèse : Apport de la RMN Haute température et de la Dynamique Moléculaire à l'étude de la fluoroacidité dans les fluorures fondus **2013**.
- [13] O. Pauvert, M. Salanne, D. Zanghi, C. Simon, S. Reguer, D. Thiaudière, Y. Okamoto, H. Matsuura, C. Bessada, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9160.
- [14] J. Lucas, *J. Fluor. Chem.* **1995**, *72*, 177.

Conclusions et perspectives

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit ont porté sur l'étude physicochimique de mélanges fluorés de formule $z\text{LiF}-x\text{ZrF}_4-y\text{LaF}_3$ ($x+y+z=100\%$ mol.) à l'état fondu. Seuls quelques travaux avaient été effectués sur ce système à l'état solide vitreux pour des applications dans l'optique. L'étude de ce système à l'état fondu n'avait jamais été abordée, la manipulation des fluorures fondus étant généralement délicate et difficile à cause de leur sensibilité à l'air et leur corrosivité vis-à-vis d'une large gamme de matériaux.

Cette étude s'inscrit essentiellement dans le cadre des travaux de recherche sur le Réacteur nucléaire à Sels Fondus (RSF) retenu par le forum international « Gen IV » en 2000, et plus précisément sur le concept du réacteur rapide à sels fondus (*MSFR*) qui permettrait l'utilisation prolongée des ressources et la réduction des déchets. Le concept *MSFR* utilise le mélange $\text{LiF}-\text{ThF}_4$ comme sel combustible et caloporteur, dont le cycle est simplifié et qui permet d'extraire en ligne les produits de fission gazeux pour ensuite séparer les actinides et le reste des produits de fission suivant des ponctions journalières. C'est au cours de cette étape de séparation des produits de fission que l'étude s'applique essentiellement. Leurs cations étant tous deux tétravalents et leurs diagrammes de phase étant comparables, le zirconium et le thorium présentent des propriétés similaires. Le Zr représente ici un modèle du Th, l'étude de ce dernier étant limitée en raison de sa radioactivité. En outre, la formation des produits de fission au sein du mélange fondu modifie sa composition et est susceptible d'influer sur ses propriétés physicochimiques. Nous avons ajouté du LaF_3 au système $\text{LiF}-\text{ZrF}_4$, le ^{139}La étant parmi les rares lanthanides observables en RMN, et suivi les propriétés structurales et dynamiques des espèces du bain fondu en fonction de la composition.

L'approche suivie est celle développée dans le cadre de la thèse d'O. Pauvert ^[1,2] ; elle combine des mesures spectroscopiques RMN et EXAFS à haute température avec des simulations de dynamique moléculaire, en utilisant essentiellement le code de calcul « *PIM* ». L'équipement utilisé a été développé au laboratoire CEMHTI et a été adapté aux mesures dans les fluorures fondus.

Les expériences RMN ont été réalisées au CEMHTI sur un spectromètre de champ magnétique de 9,4 T. Un creuset en BN étanche et inerte vis-à-vis des fluorures permet de contenir l'échantillon, il est placé dans une sonde radiofréquence dédiée aux mesures à haute température et est chauffé par deux lasers CO_2 en haut et en bas. La température est déterminée grâce à une calibration au préalable de la température en fonction de la puissance laser. La fusion est détectée par l'obtention d'un signal unique et fin dont la position correspond au « déplacement chimique ». Ce dernier correspond à la moyenne des configurations des espèces ioniques en échange rapide dans le milieu. L'interaction prépondérante en RMN à haute température est donc l'interaction de déplacement chimique, les autres interactions existantes étant moyennées dans le liquide. La largeur du signal obtenu dépend à la fois du moment quadripolaire des noyaux, en l'occurrence ^{19}F , ^{91}Zr et ^{139}La , et du temps de relaxation de ces noyaux. Ce temps étant lié à la viscosité ou la fluidité du milieu fondu. Grâce à une corrélation

établie entre le déplacement chimique du zirconium et sa structure dans des composés cristallins définis [3], nous avons attribué qualitativement une coordinence moyenne aux espèces à base de Zr dans le milieu fondu. Le suivi du déplacement chimique du ^{19}F et du ^{139}La nous a permis de connaître la nature et la coordinence moyenne des espèces.

La RMN à haute température nous a également permis de mesurer les coefficients d'autodiffusion des noyaux ^{19}F et ^7Li en utilisant une sonde diffusion à gradients de champs pulsés, adaptée au CEMHTI pour les mesures sur des fluorures fondus jusqu'à 1500 °C. Les résultats permettent de décrire les propriétés de transport des espèces présentes dans le milieu fondu.

Les mesures d'absorption des rayons X (EXAFS) ont été effectuées sur les lignes BL27 B et DiffAbs des synchrotrons « Photon Factory » au Japon et « Soleil » en France, respectivement. Une cellule en BN étanche et inerte contient l'échantillon et est placée dans un four adapté aux mesures en transmission sur une ligne de lumière. Nous avons ciblé la couche K du nuage électronique du Zr et enregistré des oscillations EXAFS qui correspondent à la superposition des ondes sortantes de l'atome et rétrodiffusées par les atomes voisins. L'évolution de ces oscillations nous fournit des informations complémentaires à celles obtenues par RMN sur l'environnement local du zirconium. Afin d'en extraire des informations quantitatives, nous avons utilisé une méthode spécifique aux milieux désordonnés [4], qui consiste à calculer directement par dynamique moléculaire, la position des atomes pour une configuration et une température données et puis d'injecter ces positions dans le code de calcul (FEFF 8) [5] pour générer des oscillations EXAFS « théoriques ». Nous avons réussi à obtenir un signal calculé comparable au signal expérimental obtenu dans les mêmes conditions. Ainsi, le potentiel utilisé pour les calculs a été validé et il nous a été possible d'obtenir des informations structurales (coordinences, connectivités, fonctions de distribution radiale, facteurs de structure, fonctions de corrélation de cage etc.) directement à partir des fichiers générés par la dynamique moléculaire. Les calculs de dynamique moléculaire ont été effectués grâce au code de calcul *PIM* [6,7] qui est basé sur une approche semi-classique utilisant un potentiel d'interaction de paires atomiques.

L'ensemble des techniques utilisées nous a permis de décrire la structure du bain fondu et la dynamique des espèces à 850 °C, en fonction de sa composition. Quelle que soit la composition du mélange en ZrF_4 (entre 5 et 50% mol.) ou LaF_3 (entre 0 et 40% mol.), nous avons confirmé l'existence par rapport au système binaire LiF-ZrF_4 [1,2], de complexes $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ et $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ dont le pourcentage variait selon la composition en ZrF_4 . L'ajout de LaF_3 tend à augmenter la coordinence moyenne pour la stabiliser autour d'une valeur proche de 7 quel que soit le % mol. de ZrF_4 dans la gamme [0-50% mol.]. Cette stabilisation s'explique par le fait que les complexes anioniques $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ restent prépondérants dans le milieu tandis que les complexes de coordinence 6 diminuent au profit des $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ avec l'accroissement de LaF_3 .

Concernant les ions à base de lanthane, la RMN et la DM ont mis en évidence la présence d'une large distribution de la coordinence de ces ions. Les complexes $[\text{LaF}_9]^{6-}$ sont prépondérants dans le mélange. En fonction de la teneur en ZrF_4 ou/et en LaF_3 , les complexes

$[\text{LaF}_7]^{4-}$ et $[\text{LaF}_8]^{5-}$ diminuent tandis que les complexes $[\text{LaF}_{10}]^{7-}$ et $[\text{LaF}_{11}]^{8-}$ augmentent dans le mélange. Pour de faibles teneurs en ZrF_4 , la coordinence moyenne autour du La est de l'ordre de 8 et augmente avec la quantité de ZrF_4 pour se stabiliser à 9 à partir de 35% mol. Pour une quantité de ZrF_4 donnée, la coordinence moyenne augmente légèrement avec l'ajout de LaF_3 . Les interactions entre les différents complexes via des ions fluors pontants dépendent directement de la teneur ajoutée en LaF_3 . Cet ajout provoque une perturbation de l'ordre à moyenne portée dans le réseau de complexes à base de Zr mais favorise l'ordre à moyenne portée entre les complexes à base de Zr et de La. Ce rôle structurant du lanthane est en accord avec ce qui a été observé dans les verres fluorozirconates où les cations lanthanides Ln^{3+} jouent un rôle formateur du réseau vitreux [8].

Les connectivités établies entre les complexes *via* les fluors pontants semblent induire une augmentation de la viscosité du milieu en fonction de sa composition. Cette augmentation est d'autant plus forte avec l'ajout de LaF_3 .

Concernant la mobilité des espèces, nous avons montré que celle-ci était ralentie quand le mélange était plus riche en ZrF_4 et/ou LaF_3 . Enfin, l'étude des échanges ioniques en fonction de la composition a montré que les cations Zr^{4+} et La^{3+} semblent lâcher plus facilement leur fluor en fonction de la teneur en ZrF_4 dans le mélange.

Dans le cas du système LiF-ZrF_4 de composition eutectique (21% mol. ZrF_4), la diminution des coefficients de diffusion des ions fluors et lithium à partir de l'ajout de 10% mol. de LaF_3 suggère un ralentissement des espèces diffusantes dans le milieu en raison de l'augmentation de la viscosité. Pour le bon fonctionnement des réacteurs à sels fondus, cette valeur de 10% mol. apparaît donc comme une valeur critique pour la circulation du fluide caloporteur.

Dans ce travail, nous n'avons pas mesuré la fluoroacidité de nos mélanges fondus (un milieu est fluorobasique lorsqu'il contient plus d'ions F^- libres). Néanmoins, celle de LiF-ZrF_4 (70-30%) a été mesurée dans le cadre de la thèse de S. Jaskierowicz et sa valeur est proche de celle de LiF-ThF_4 . Par rapport à d'autres systèmes fluorés étudiés précédemment par RMN et DM (Travaux de Salanne *et al.*, Duffy *et al.*, Thèse de G. Moussaed), nous situons notre système ternaire dans l'échelle de fluoroacidité, en se basant sur les travaux cités ainsi que la tendance du système à libérer des ions F^- et la polarisabilité des ions en question. Notre système ternaire, et en fonction de sa composition, s'approche des systèmes fluoroacides tels que LiF-BeF_2 où peuvent se former des complexes à base de Be^{2+} .

Dans le bain fondu et en fonction de sa composition, nous avons vu qu'il existait une compétition entre les complexes à base de Zr et de La, à former un réseau de complexes connectés entre eux *via* des fluors pontants. L'ajout de ZrF_4 et de LaF_3 favorise la cohésion du liquide dont la structure désordonnée ressemblerait à celle d'un verre fluoré tel que celui décrit par Kawamoto *et al.* [9-11] dans le même système ternaire mais de compositions plus riches en LaF_3 et moins riches en ZrF_4 . Pour prolonger cette étude, il serait intéressant maintenant de réaliser des verres à partir de ces mélanges fluorés fondus et de les caractériser en appliquant la même démarche que celle appliquée dans le liquide.

Parmi les autres perspectives envisagées à ce travail, nous souhaiterions dans le cadre de l'application au réacteur à sels fondus, entreprendre maintenant le même type d'étude sur le système ternaire à base de thorium ($\text{LiF-ThF}_4\text{-LaF}_3$). Des premières mesures EXAFS au seuil L_{III} du Th ainsi que des calculs de DM ont déjà été effectuées sur le système LiF-ThF_4 au Japon, couplés à des mesures de déplacement chimique du ^{19}F en RMN [12]. D'autres mesures EXAFS ont démarré dans le cadre de cette thèse, sur la ligne chaude « MARS » du synchrotron Soleil. Ces premières mesures ont ciblé des systèmes à base d'uranium MF-UF_4 ($\text{M}=\text{Li, Na et K}$) pour des compositions eutectiques, ($T \leq 900\text{ }^\circ\text{C}$). D'autres séries de mesures sont prévues au Japon pour la fin de l'année. Cette étude permettra de vérifier la validité de la notion "Zr simulant du Th" (ou de l'U) sachant que ces trois cations ont des polarisabilités différentes.

Concernant la formation des produits de fission et l'ajout de LaF_3 au bain fluoré, il serait intéressant de coupler les résultats obtenus par RMN et DM à des mesures EXAFS au seuil L_{III} du lanthane. Ces mesures permettront d'abord d'apporter des renseignements complémentaires sur la structure des complexes à base de La et de suivre également la solubilité des espèces à base de lanthane dans le bain fondu (LiF-ZrF_4).

Enfin, il serait idéal pour suivre l'effet de la formation des PF sur la viscosité du mélange fondu, de réaliser des mesures directes de cette viscosité en fonction de la teneur en LaF_3 . Ces résultats pourraient ensuite être comparés à des mesures de coefficients d'autodiffusion par RMN à gradients de champs pulsés et à des viscosités déduites de simulations par dynamique moléculaire.

Références bibliographiques

- [1] O. Pauvert, Etude structurale de sels fondus d'intérêts nucléaires par RMN et EXAFS haute température, Thèse de l'Université d'Orléans, **2009**.
- [2] O. Pauvert, D. Zanghi, M. Salanne, C. Simon, A. Rakhmatullin, H. Matsuura, Y. Okamoto, F. Vivet, C. Bessada, *J Phys Chem B* **2010**, *114*, 6472.
- [3] O. Pauvert, F. Fayon, A. Rakhmatullin, S. Krämer, M. Horvatić, D. Avignant, C. Berthier, M. Deschamps, D. Massiot, C. Bessada, *Inorg Chem* **2009**, *48*, 8709.
- [4] Y. Okamoto, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **2004**, *526*, 572.
- [5] M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, *8*, 322.
- [6] P. A. Madden, M. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 339.
- [7] F. Hutchinson, M. Wilson, P. A. Madden, *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 811.
- [8] J. Lucas, *J. Fluor. Chem.* **1995**, *72*, 177.
- [9] Y. Kawamoto, J. Fujiwara, C. Ichimura, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *111*, 245.
- [10] Y. Kawamoto, R. Kanno, C. Ichimura, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *124*, 271.
- [11] Y. Kawamoto, R. Kanno, J. Fujiwara, *J. Mater. Sci. Lett.* **1991**, *10*, 804.
- [12] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.-L. Rollet, D. Zanghi, *J. Nucl. Mater.* **2007**, *360*, 43.

Louis MAKSOUD

Couplage RMN et rayonnement Synchrotron à haute température pour l'étude de fluorures fondus : application aux fluorures de zirconium

Résumé : Les fluorures fondus sont utilisés dans les Réacteurs à Sels Fondus tels que le réacteur non modéré, à neutrons rapides, MSFR où le sel fondu LiF-ThF₄ joue le rôle du combustible et du liquide caloporteur. La formation des produits de fissions (PF) tels que les lanthanides, au cours du fonctionnement de ce réacteur, peut modifier les propriétés physicochimiques du bain fondu. Il est ainsi important de caractériser le bain fondu de point de vue structural et dynamique afin de remonter à ses propriétés. En raison des problèmes de radioactivité liés au thorium, et des conditions requises liées aux méthodes spectroscopiques utilisées, le système étudié dans ce manuscrit est le LiF-ZrF₄-LaF₃ (le zirconium et le lanthane étant des PF potentiels). L'approche développée dans cette thèse combine des mesures par spectroscopies RMN et EXAFS à 850 °C avec des simulations de dynamique moléculaire. Dans le bain fondu, nous avons montré la coexistence de complexes à base de zirconium et de lanthane de différentes coordinences, dont les proportions et les interactions dépendent de la composition. En fonction de la teneur en ZrF₄, les espèces [ZrF₇]³⁻ majoritaires évoluent peu mais se connectent davantage via des fluors pontants. L'ajout de LaF₃ au mélange stabilise la coordinence 7 autour du zirconium et tend à enrichir l'environnement du lanthane en fluors. Un ordre à moyenne portée s'établit entre les différents complexes à base de zirconium et de lanthane par l'intermédiaire des fluors pontants. La dynamique des espèces est ralentie en fonction de l'ajout de ZrF₄ et LaF₃. Nous avons noté un effet important sur la structure et la dynamique des espèces à partir de 10% mol. LaF₃ ajouté au mélange. Les données obtenues par cette approche originale de la chimie du bain fondu dans le RSF en présence des PF, sont fondamentales pour améliorer la séparation de ces derniers et optimiser le procédé.

Mots clefs : fluorures fondus, MSFR, produits de fission, RMN, EXAFS, Dynamique Moléculaire, *in situ*, haute température, propriétés physicochimiques, structure, dynamique, complexes anioniques.

Coupling NMR with Synchrotron radiation at high temperature for the study of molten fluorides: applied to zirconium fluorides

Abstract: Molten fluorides are used in Molten Salt Reactors MSR such as the non moderated fast reactor MSFR, where the molten salt LiF-ThF₄ is the fuel and the coolant. The formation of fission products (FP) such as lanthanides, during the reactor operation, possibly modifies the physicochemical properties of the melt. It is therefore important to characterize the melt from the structural and the dynamics point of view in order to determine its properties. Because of problems related to the radioactivity of thorium, as well as requirements related to spectroscopic methods, the system studied in this thesis is the LiF-ZrF₄-LaF₃ (zirconium and lanthanum are possible FP). The approach followed in this thesis combines measurements by NMR spectroscopy and EXAFS at 850 °C with molecular dynamics simulations. In the molten salt, we have shown the existence of zirconium and lanthanum complexes with different coordination numbers, whose proportions depend on the composition. Depending on the content of ZrF₄, [ZrF₇]³⁻ species are dominant but change slightly and are further connected between each other's via bridging fluorine. The addition of LaF₃ to the mixture stabilizes the 7 coordination number around the zirconium and tends to enrich the environment of lanthanum with fluorides. A medium-range order is established between the various complexes containing zirconium and lanthanum due to bridging fluorine. Species dynamics is slower when the amount of either ZrF₄ or LaF₃ is higher. We noted a significant effect on the structure and dynamics of species starting 10 mol%. LaF₃ added to the medium. The data obtained by this novel approach concerning the chemistry of the molten salt in MSR containing FP, are fundamental to improve the separation of these products and optimize the process.

Key words: molten fluorides, MSFR, fission products, NMR, EXAFS, Molecular Dynamics, *in situ*, high temperature, physicochemical properties, structure, dynamics, anionic complexes.



Laboratoire CEMHTI – CNRS UPR 3079
1D Avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans Cedex 2

