



# Synthèse et caractérisation de composés fluorés pour le piégeage de fluorures gazeux

Romain Pierre Clarenc

► **To cite this version:**

Romain Pierre Clarenc. Synthèse et caractérisation de composés fluorés pour le piégeage de fluorures gazeux. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. <NNT : 2010BOR14094>. <tel-01266948>

**HAL Id: tel-01266948**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01266948>**

Submitted on 5 Feb 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

Présenté à

**UNIVERSITE BORDEAUX 1**  
**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

par  
**Romain CLARENC**

POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR**

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

---

## **Synthèse et caractérisation de composés fluorés pour le piégeage de fluorures gazeux**

---

Soutenue le 5 novembre 2010

*Après avis de :*

|                |   |            |
|----------------|---|------------|
| M. SCHROBILGEN | Professeur, McMaster University, Hamilton, Canada | Rapporteur |
| M. MAISONNEUVE | Professeur, Université du Maine, Le Mans          | Rapporteur |

*Devant la commission d'examen formée de :*

|               |   |                       |
|---------------|---|-----------------------|
| M. DELMAS     | Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux             | Président             |
| M. ETOURNEAU  | Professeur Emérite, Université Bordeaux 1, Bordeaux | Examineur             |
| M. BAZIN      | Ingénieur de Recherche, LCS, Caen                   | Examineur             |
| M. MOREL      | COMURHEX, Pierrelatte                               | Examineur             |
| M. DEMOURGUES | Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux             | Directeur de thèse    |
| M. TRESSAUD   | Directeur de Recherche Emérite, ICMCB, Bordeaux     | Co-directeur de thèse |



# REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dans le groupe 5, Matériaux fonctionnalisés : Fluor, hybrides, nanoparticules. Je remercie Monsieur Claude Delmas de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens à remercier l'ensemble de mon jury de thèse et tout particulièrement Messieurs Vincent Maisonneuve et Gary Schrobilgen d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit. Je remercie Monsieur Bertrand Morel et l'ensemble des personnes avec qui j'ai travaillé à Comurhex Pierrelatte. Je remercie également Jean Etourneau grâce à qui j'ai rencontré, à travers EULASUR, Ernesto Calvo en Argentine pour mon futur post-doc. Je remercie aussi Monsieur Philippe Bazin pour sa collaboration et toutes les expériences réalisées à Caen.

Je remercie très chaleureusement mes directeurs de thèse, Alain Tressaud et Alain Demourgues pour leurs qualités humaines et scientifiques, et avec qui il a été très agréable de travailler durant ces trois années.

Je remercie également l'ensemble des personnes avec qui j'ai travaillé, notamment Christophe Legein et Monique Body au Mans pour les expériences de RMN, Alain Jouanneaux au Mans également pour ses conseils en DRX, et les X-men de l'ICMCB, Eric Lebraud et Stanislav Pechev que j'ai beaucoup sollicité durant ces trois années.

Egalement un grand merci à l'ensemble des services collectifs que j'ai pu utiliser, notamment Bertrand et Loïc de l'atelier

Je voudrais maintenant remercier l'ensemble du groupe 5 qui ont rendu ces trois années de thèse très agréables. En particulier, je voudrais remercier mon troisième directeur de thèse, le chirurgien Etienne Durand, non seulement pour son aide précieuse et chirurgicale au quotidien, mais aussi pour sa bonne humeur et ses blagues très fines. Je voudrais également remercier Peninos pour sa gentillesse et son aide, notamment pour les affinements (je le mets car sinon je vais en entendre parler pendant des années), Majimix également pour sa bonne humeur, Emilie, Hélène Périer ancienne chef de groupe et je remercie même Manu Gaudon et ses désormais très célèbres gaudonneries !!!

Je remercie tous les occupants du bureau C 12 : Dambour, Mélanie, Laurent, Le Gros Jojo et Fiona.

Enfin, je voudrais remercier mes amis, mon club de Pessac Rugby où j'ai passé trois superbes saisons, ma famille et bien évidemment Sabine qui a été très patiente durant ces trois années.

# SOMMAIRE

|                                    |          |
|------------------------------------|----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE .....</b> | <b>5</b> |
|------------------------------------|----------|

## **CHAPITRE I**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>HEXAFLUORURES MF<sub>6</sub> (M=Re, Tc, U), ETATS D'OXYDATION ET REACTIVITE AVEC LES FLUORURES DIVALENTS, TRIVALENTS ET TETRAVALENTS .....</b> | <b>11</b> |
|---|-----------|

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I.1 Chimie du rhénium, du technétium et de l'uranium : fluorures et oxyfluorures.....</b>  | <b>13</b> |
| I.1.1 Généralités.....  | 13        |
| I.1.2 Structures.....   | 14        |
| I.1.3 Approche structurale et thermodynamique de l'acidité relative de UF <sub>6</sub> , ReF <sub>6</sub> et TcF <sub>6</sub> ..... | 15        |
| <b>I.2 Stabilité du rhénium en milieu fluoré et en milieu oxydant.....</b>  | <b>17</b> |
| <b>I.3 Purification de UF<sub>6</sub> .....</b>   | <b>21</b> |
| I.3.1 Les différentes techniques de purification.....   | 21        |
| I.3.2 Purification par adsorption sur CaF <sub>2</sub> et MgF <sub>2</sub> .....  | 22        |
| I.3.3 Purification impliquant des réactions d'oxydoréduction.....   | 25        |
| <b>I.4 Les nanofluorures KMgF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> et AlF<sub>3</sub> .....</b>                            | <b>26</b> |
| I.4.1 Structure des fluorures KMgF <sub>3</sub> , MgF <sub>2</sub> , CoF <sub>2</sub> , CoF <sub>3</sub> et CaF <sub>2</sub> .....  | 26        |
| I.4.2 Synthèse par voie sol-gel.....  | 28        |
| I.4.3 Synthèse assistée par micro-ondes .....   | 29        |
| <b>I.5 Estimation du caractère basique des fluorures considérés .....</b>   | <b>33</b> |
| <b>I.6 Les fluorures à base de cérium et zirconium.....</b>   | <b>36</b> |
| I.6.1 Les fluorures tétravalents de type ThF <sub>4</sub> /UF <sub>4</sub> .....  | 36        |
| I.6.2 Synthèse et propriétés des fluorures à base de Ce <sup>4+</sup> et Zr <sup>4+</sup> .....                                     | 38        |
| I.6.3 Les fluorures à valence mixte.....  | 39        |
| <b>I.7 Conclusion chapitre I.....</b>   | <b>41</b> |

## **CHAPITRE II**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>LES NANOFLUORURES KMgF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub> ET CaF<sub>2</sub>.....</b>                         | <b>43</b> |
| <b>II.1 Synthèse .....</b>   | <b>45</b> |
| <b>II.2 Analyse par diffraction des rayons X.....</b>  | <b>46</b> |
| <b>II.3 Caractérisation par microscopie électronique haute résolution (METHR) de KMgF<sub>3</sub>.....</b> | <b>50</b> |

|             |  |           |
|-------------|--|-----------|
| <b>II.4</b> | <b>Corrélation <math>T_{F_2}</math> / Surface spécifique / Taux d'oxygène</b> .....  | <b>53</b> |
| <b>II.5</b> | <b>Mise en évidence des groupements hydroxyles par RMN de <math>^{19}F</math> et <math>^1H</math></b> .....                                | <b>57</b> |
| <b>II.6</b> | <b>Adsorption de molécules sondes / FTIR</b> .....   | <b>64</b> |
| II.6.1      | Introduction .....   | 64        |
| II.6.2      | Mode opératoire.....   | 66        |
| II.6.3      | Résultats et discussions .....   | 67        |
| II.6.3.1    | Stabilité des groupements hydroxyles en surface des fluorures divisés .....  | 69        |
| II.6.3.2    | Adsorption de propyne .....  | 74        |
| II.6.3.3    | Influence de la surface spécifique sur l'adsorption de propyne .....   | 82        |
| II.6.4      | Conclusions .....  | 86        |
| <b>II.7</b> | <b>Analyse thermogravimétrique sous He et mise en évidence des lacunes anioniques et d'un phénomène de déprotonation/protonation</b> ..... | <b>87</b> |
| <b>II.8</b> | <b>Conclusion chapitre II</b> .....  | <b>91</b> |

### **CHAPITRE III**

|   |            |
|---|------------|
| <b>LA SOLUTION SOLIDE <math>Ce_{1-x}Zr_xF_4</math></b> .....  | <b>93</b>  |
| <b>III.1 Synthèse</b> .....   | <b>95</b>  |
| <b>III.2 Analyse par diffraction des rayons X</b> .....   | <b>95</b>  |
| <b>III.3 Effet de la température de fluoration</b> .....  | <b>101</b> |
| <b>III.4 Analyse des diffractogrammes X par la méthode de le Bail de <math>CeF_4</math>, <math>Ce_{0,6}Zr_{0,4}F_4</math>, <math>Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4</math> et <math>Ce_{0,4}Zr_{0,6}F_4</math></b> ..... | <b>102</b> |
| <b>III.5 Affinement par la méthode de Rietveld de <math>CeF_4</math> et <math>Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4</math></b> .....  | <b>107</b> |
| <b>III.6 Etude de <math>Ce_{1-x}Zr_xF_4</math> par RMN de <math>^{19}F</math></b> .....   | <b>115</b> |
| III.6.1 RMN de $^{19}F$ de $CeF_4$ .....  | 115        |
| III.6.2 RMN de $^{19}F$ de $Ce_{0,6}Zr_{0,4}F_4$ , $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$ et $Ce_{0,4}Zr_{0,6}F_4$ .....   | 117        |
| <b>III.7 Conclusion chapitre III</b> .....  | <b>122</b> |

### **CHAPITRE IV**

|  |            |
|--|------------|
| <b>REACTIVITE DE <math>UF_6</math> ET <math>ReF_6</math> SUR LES NANOFLUORURES</b> .....   | <b>125</b> |
| <b>IV.1 Introduction</b> .....   | <b>127</b> |
| <b>IV.2 Réactivité de <math>ReF_6</math> et <math>UF_6</math> avec <math>MgF_2</math>, <math>CaF_2</math> et <math>KMgF_3</math> (Expérimentations à Comurhex)</b> ..... | <b>128</b> |
| IV.2.1 Montage expérimental à Comurhex Pierrelatte .....   | 128        |
| IV.2.1.1 Description du montage .....  | 128        |
| IV.2.1.2 Déroulement d'une expérience de purification .....  | 129        |
| IV.2.1.3 Difficultés rencontrées.....  | 131        |
| IV.2.2 Réaction entre $ReF_6/UF_6$ et $MgF_2$ , $CaF_2$ et $KMgF_3$ .....  | 132        |
| IV.2.3 Influence de la surface spécifique .....  | 134        |
| IV.2.4 Influence de l'étape de fluoration en phase gaz .....   | 135        |

|  |            |
|--|------------|
| IV.2.5 Influence de la température sur la réactivité entre $\text{ReF}_6/\text{UF}_6$ et $\text{KMgF}_3$ .....   | 138        |
| IV.2.6 Influence du temps de contact .....   | 139        |
| IV.2.7 Comparaison avec des produits commerciaux .....   | 140        |
| <b>IV.3 Réactivité entre <math>\text{ReF}_6</math> et <math>\text{MgF}_2</math>, <math>\text{CaF}_2</math> et <math>\text{KMgF}_3</math> (Expérimentations à l'ICMCB).....</b> | <b>142</b> |
| IV.3.1 Montage expérimental .....  | 142        |
| IV.3.2 Tests réalisés avec introduction et récupération des fluorures à l'air ambiant.....   | 143        |
| IV.3.3 Tests réalisés avec introduction et récupération des fluorures en boîte à gants .....   | 145        |
| IV.3.4 Discussion.....   | 147        |
| <b>IV.4 Conclusion chapitre IV.....</b>  | <b>149</b> |
| <br>   |            |
| <b>CONCLUSION GENERALE .....</b>   | <b>151</b> |
| <br>   |            |
| <b>ANNEXE Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....</b>   | <b>157</b> |
| <br>   |            |
| <b>REFERENCES .....</b>  | <b>165</b> |



# Introduction générale

---



La chimie du fluor est un élément essentiel du cycle du combustible nucléaire par deux aspects principaux et se situe en amont de ce cycle (Figure 1) : la conversion de l'uranium naturel en hexafluorure d'uranium ( $UF_6$ ) et la production de fluor gazeux ( $F_2$ ), ce dernier aspect étant nécessaire, en grande partie, pour réaliser la transformation de l'uranium naturel en  $UF_6$ . Ces activités sont réalisées en France par la société COMURHEX (CONversion Métal URanium HEXafluorure), premier producteur mondial de  $UF_6$  et second producteur mondial de  $F_2$ . L'étape de conversion est déterminante avant l'enrichissement du combustible nucléaire en  $^{235}U$ . En effet, les procédés d'enrichissement actuels, la diffusion gazeuse et la centrifugation, sont réalisés en phase gaz.

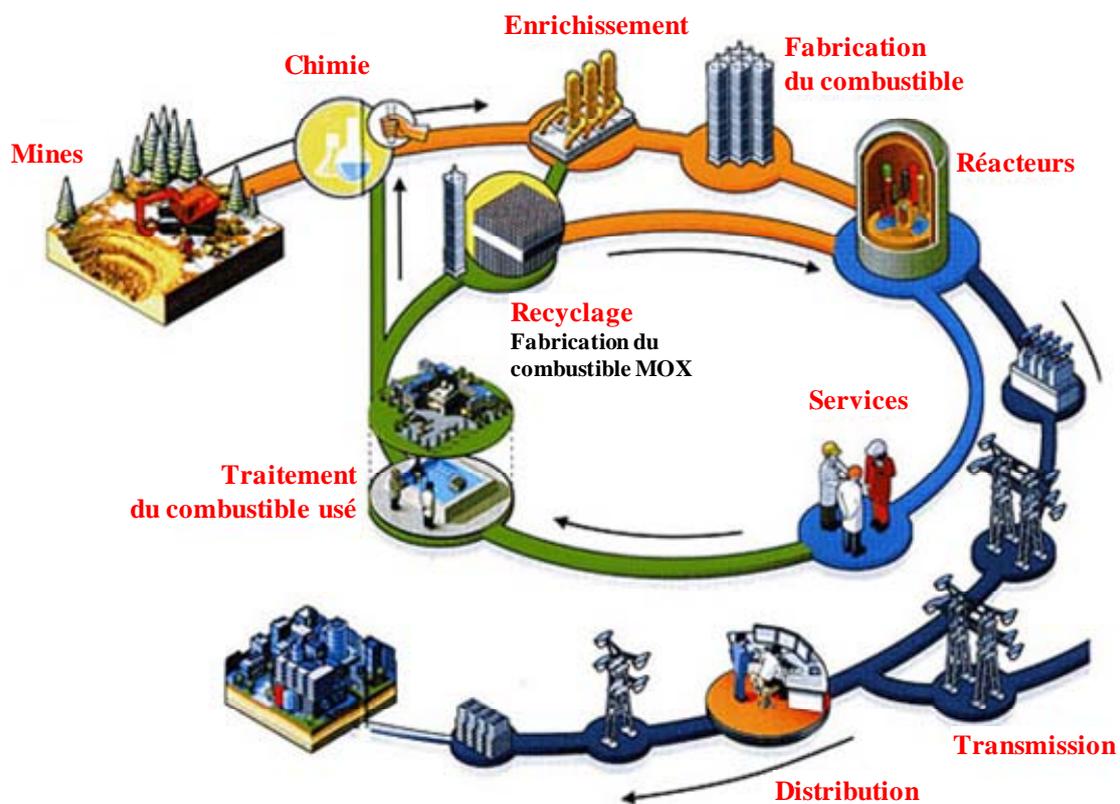


Figure 1 : Cycle du combustible nucléaire

Néanmoins,  $UF_6$  est pollué en fluorures volatils tels que  $VOF_3$ ,  $VF_5$ ,  $MoF_6$ ,  $MoOF_4$ ,  $WF_6$ ,  $SbF_5$ ,  $TcF_6$  ainsi que des composés carbonés perfluorés qui vont interagir avec le milieu, modifier les propriétés mécaniques du combustible ou absorber les neutrons émis, autant d'inconvénients majeurs qui visent à réduire le rendement énergétique du combustible. Actuellement, le procédé de purification utilisé est réalisé par extraction liquide-liquide dans de l'acide nitrique en présence de tributylphosphate (TBP). Ce procédé engendre des quantités importantes de déchets liquides riches en nitrates qu'il faut traiter et éliminer par la suite.

Ainsi, dans le cadre de cette thèse, un procédé alternatif de purification de  $UF_6$  qui ne fait pas appel à des effluents liquides a été proposé et étudié. Il s'agit de la purification de  $UF_6$  à l'état gazeux par adsorption des polluants sur des nanomatériaux fluorés. Cette technique met en jeu des réactions hétérogènes solide-gaz. De plus, elle devrait engendrer une diminution considérable de la quantité de déchets. Les réactions mises en jeu lors de cette purification peuvent être des réactions de chimisorption et/ou d'oxydo-réduction.

Le but ultime de ce travail de recherche est la purification de  $UF_6$  vis-à-vis des fluorures et oxyfluorures de technétium, et particulièrement  $TcF_6$ . Cependant, pour cette étude, le technétium présente un inconvénient majeur : il s'agit d'un élément radioactif pour lequel il est nécessaire de se conformer à des procédures tout à fait particulières pour pouvoir le manipuler en laboratoire. Ainsi, nous nous sommes focalisés sur le piégeage de l'hexafluorure de rhénium,  $ReF_6$ , qui a l'avantage de ne pas être radioactif et qui possède des propriétés physico-chimiques très proches de celles de  $TcF_6$ . Toutefois, si la taille et la charge des ions  $Re^{6+}$  et  $Tc^{6+}$  sont identiques malgré la différence de leur configuration électronique ( $Re^{6+}$  :  $(Xe)4f^{14}5d^16s^0$  ;  $Tc^{6+}$  :  $(Kr)4d^15s^0$ ), il convient de souligner que le fluorure  $TcF_6$  est légèrement plus réactif et plus réductible que  $ReF_6$ , compte tenu des valeurs des enthalpies libres de formation des fluorures binaires.

Des études concernant la purification de  $UF_6$  par adsorption sur des fluorures ont déjà été brevetées. Elles mettent en jeu divers fluorures tels que  $NaF$ ,  $MgF_2$ ,  $CaF_2$  et  $CoF_2$ . Toutefois, les mécanismes d'adsorption sur ces fluorures ne sont pas bien compris et les résultats, notamment en termes de sélectivité d'adsorption, ne sont pas satisfaisants. Les objectifs de ce travail de thèse sont alors :

- le choix de composés fluorés divisés présentant une forte réactivité avec  $ReF_6$  en vue de capter une large quantité de rhénium ainsi qu'une meilleure sélectivité vis-à-vis de  $ReF_6/UF_6$  ;
- la synthèse et la caractérisation de ces composés fluorés ;
- l'étude des réactions chimiques mettant en jeu  $ReF_6$  et ces composés, ainsi que l'influence de la composition, la structure et la surface spécifique des fluorures ;
- l'établissement d'un cahier des charges au niveau des matériaux en identifiant les paramètres physico-chimiques qui vont régir ces réactions chimiques impliquant des nanofluorures et divers gaz fluorés comme  $TcF_6$ ,  $ReF_6$ ,  $VOF_3$  ou  $MoF_6$ .

Compte tenu des états d'oxydation élevés des cations constituant ces impuretés et du caractère acide au sens de Lewis de ces mêmes cations, deux propriétés chimiques doivent

être considérées au niveau des matériaux fluorés sur lesquels ces réactions vont avoir lieu : d'une part le caractère basique au sens de Lewis et d'autre part le pouvoir redox. Etant donné le caractère acide plus marqué de  $\text{ReF}_6$  par rapport à  $\text{UF}_6$  et en raison notamment des différences des rayons ioniques et de l'électronégativité des cations  $\text{Re}^{6+}/\text{U}^{6+}$ , des composés fluorés divisés à base d'alcalino-terreux ou de terres rares présentant un caractère basique (Lewis) plus ou moins marqué devraient réagir différemment avec ces fluorures gazeux en formant, le cas échéant, des composés stables. Dans le cas de matrices à base de terres rares, les propriétés d'oxydoréduction doivent être prises en compte tout comme leurs caractéristiques basiques au sens de Lewis en vue de mieux appréhender les réactions mises en jeu. Ainsi, les fluorures contenant des éléments alcalins et alcalino-terreux susceptibles de présenter des propriétés basiques seront préparés par une voie de synthèse originale qui permette de contrôler la surface spécifique qui va jouer un rôle déterminant vis-à-vis de la réactivité des gaz fluorés. Nous nous sommes donc focalisés dans un premier temps sur les fluorures  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$ .

Concernant les éléments terres rares, nous nous sommes intéressés dans un deuxième temps à l'ion  $\text{Ce}^{4+}$  réductible ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ) au sein de la solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_4$  jamais mise en évidence auparavant mais qui compte tenu de la voie de synthèse mise en œuvre permet difficilement de contrôler la surface spécifique.

Ce manuscrit de thèse se divisera en quatre chapitres. Le premier fera un bref état des lieux de la chimie du rhénium, technétium et uranium et plus particulièrement des hexafluorures  $\text{MF}_6$  ( $\text{M}=\text{Re}, \text{Tc}, \text{U}$ ), mais aussi des techniques de purification de  $\text{UF}_6$  déjà existantes, de la synthèse et des propriétés des nanofluorures à base d'alcalins et d'alcalino-terreux et des fluorures tétravalents de type  $\text{ThF}_4/\text{UF}_4$ . Le deuxième chapitre sera consacré à la synthèse et à la caractérisation de nanofluorures à base d'éléments alcalins et alcalino-terreux ( $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$ ), et dans lequel nous détaillerons l'influence de la composition, structure et surface spécifique sur les propriétés basiques de ces composés. Le troisième chapitre concernera la synthèse de fluorures tétravalents et la caractérisation délicate de la solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_4$  où nous serons confrontés à des problèmes d'hétérogénéité de compositions. L'évolution des liaisons chimiques  $\text{Ce}-\text{F}/\text{Zr}-\text{F}$  dans cette série sera particulièrement suivie. Enfin, dans une dernière partie, nous aborderons l'étude de la réactivité des nanofluorures exposés au chapitre II vis-à-vis des gaz fluorés  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$ , en montrant notamment l'influence des paramètres chimiques (composition, structure, surface spécifique) sur la sélectivité de réactions de  $\text{ReF}_6$  par rapport à  $\text{UF}_6$ .



# Chapitre I

## Hexafluorures $MF_6$ ( $M = Re, Tc, U$ ), états d'oxydation et réactivité avec les fluorures divalents, trivalents et tétravalents

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I.1. Chimie du rhénium, du technétium et de l'uranium : fluorures et oxyfluorures...</b>                           | <b>13</b> |
| I.1.1 Généralités .....   | 13        |
| I.1.2 Structures .....  | 14        |
| I.1.3 Approche structurale et thermodynamique de l'acidité relative de $UF_6$ ,<br>$ReF_6$ et $TcF_6$ .....           | 15        |
| <b>I.2. Stabilité du rhénium en milieu fluoré et en milieu oxydant.....</b>   | <b>17</b> |
| <b>I.3. Purification de <math>UF_6</math> .....</b>   | <b>21</b> |
| I.3.1 Les différentes techniques de purification.....   | 21        |
| I.3.2 Purification par adsorption sur $CaF_2$ et $MgF_2$ .....  | 22        |
| I.3.3 Purification impliquant des réactions d'oxydoréduction.....   | 25        |
| <b>I.4. Les nanofluorures <math>KMgF_3</math>, <math>MgF_2</math>, <math>CaF_2</math> et <math>AlF_3</math> .....</b> | <b>26</b> |
| I.4.1 Structure des fluorures $KMgF_3$ , $MgF_2$ , $CoF_2$ , $CoF_3$ et $CaF_2$ .....                                 | 26        |
| I.4.2 Synthèse par voie sol-gel .....   | 28        |
| I.4.3 Synthèse assistée par micro-ondes.....  | 29        |
| <b>I.5. Estimation du caractère basique des fluorures considérés .....</b>  | <b>33</b> |
| <b>I.6. Les fluorures à base de cérium et de zirconium.....</b>   | <b>36</b> |
| I.6.1 Les fluorures tétravalents de type $ThF_4/UF_4$ .....   | 36        |
| I.6.2 Synthèse et propriétés des fluorures à base de $Ce^{4+}$ et $Zr^{4+}$ .....                                     | 38        |
| I.6.3 Les fluorures à valence mixte .....   | 39        |
| <b>I.7. Conclusion chapitre I.....</b>  | <b>41</b> |



## I.1. Chimie du rhénium, du technétium et de l'uranium : fluorures et oxyfluorures

### I.1.1 Généralités

L'uranium, le technétium et le rhénium sont trois éléments dont les configurations électroniques conduisent à la stabilisation d'états d'oxydation variés et élevés, jusqu'à +6 pour l'uranium et +7 pour le technétium et le rhénium. La plupart des fluorures et oxyfluorures de ces éléments répertoriés dans la littérature ainsi que leurs degrés d'oxydation sont listés dans le Tableau I-1. A noter que pour les oxyfluorures de degré d'oxydation +6 ou +7, seul  $\text{TcO}_2\text{F}_2$  n'est pas connu de la littérature alors que ses homologues ( $\text{ReO}_2\text{F}_2$  et  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ) le sont.

|              | U  | Re   | Tc   |
|--------------|--|--|--|
| Fluorures    | $\text{U}^{\text{VI}}\text{F}_6$               | $\text{Re}^{\text{VII}}\text{F}_7$           | $\text{Tc}^{\text{VI}}\text{F}_6$              |
|              | $\text{U}^{\text{V}}\text{F}_5$                | $\text{Re}^{\text{VI}}\text{F}_6$            | $\text{Tc}^{\text{V}}\text{F}_5$               |
|              | $\text{U}_2^{\text{IV/V}}\text{F}_9$           | $\text{Re}^{\text{V}}\text{F}_5$             | $\text{Tc}^{\text{IV}}\text{F}_4$              |
|              | $\text{U}^{\text{IV}}\text{F}_4$               | $\text{Re}^{\text{IV}}\text{F}_4$            | $\text{Tc}^{\text{III}}\text{F}_3$             |
|              | $\text{U}^{\text{III}}\text{F}_3$              |  |  |
| Oxyfluorures | $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{F}_2$     | $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_3\text{F}$   | $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}_3\text{F}$     |
|              | $\text{U}^{\text{VI}}\text{OF}_4$              | $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_2\text{F}_3$ | $\text{Tc}_2^{\text{VII}}\text{O}_5\text{F}_4$ |
|              | $\text{U}_2^{\text{V/VI}}\text{O}_2\text{F}_7$ | $\text{Re}^{\text{VII}}\text{OF}_5$          | $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}_2\text{F}_3$   |
|              |  | $\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{F}_2$  | $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{OF}_5$            |
|              |  | $\text{Re}^{\text{VI}}\text{OF}_4$           | $\text{Tc}^{\text{VI}}\text{OF}_4$             |
|              |  | $\text{Re}^{\text{V}}\text{OF}_3$            |  |
|              |  | $\text{Re}^{\text{IV}}\text{OF}_2$           |  |

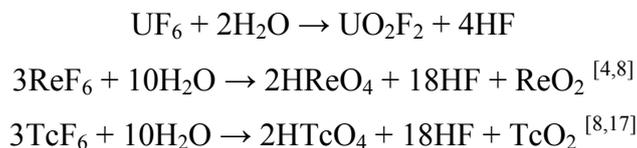
**Tableau I-1** : Fluorures et oxyfluorures d'uranium, rhénium et technétium <sup>[1-13]</sup>

Ces composés sont de manière générale très volatils, notamment les composés qui nous intéressent le plus dans le cadre de ce travail, c'est-à-dire  $\text{UF}_6$ ,  $\text{ReF}_6$  et  $\text{TcF}_6$ . En effet ces derniers présentent des températures de changement d'état largement inférieures à 100°C et des pressions de vapeur saturante élevées à température ambiante (Tableau I-2), ce qui peut par exemple compliquer leur manipulation.

|   | $\text{UF}_6$          | $\text{ReF}_6$      | $\text{TcF}_6$     |
|---|------------------------|---------------------|--------------------|
| $T_{\text{fusion}}$ (°C)  | 64,8<br>(point triple) | 18,5                | 33,4               |
| $T_{\text{ébullition}}$ (°C)                                      | 56,5<br>(sublimation)  | 33,7                | 55,3               |
| Pression de<br>vapeur saturante<br>à $T_{\text{ambiante}}$ (mbar) | 118 <sup>[14]</sup>    | 187 <sup>[15]</sup> | 58 <sup>[16]</sup> |

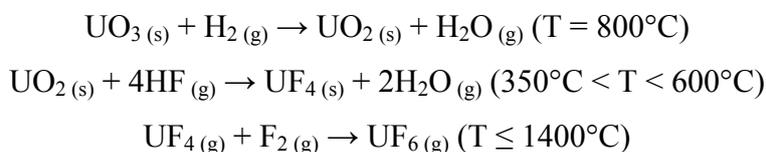
**Tableau I-2** :  $T_{\text{fusion}}$ ,  $T_{\text{ébullition}}$  (°C) et pression de vapeur saturante à  $T_{\text{ambiante}}$  (mbar) de  $\text{UF}_6$ ,  $\text{ReF}_6$  et  $\text{TcF}_6$

Leur réactivité sous une pression partielle d'eau peut compliquer d'autant plus leur manipulation. En effet, en fonction de  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ , ces composés se décomposent suivant les trois équations ci-après pour former du fluorure d'uranyle ( $\text{UO}_2\text{F}_2$ ), de l'acide perrhénique ( $\text{HReO}_4$ ) et de l'acide pertechnique ( $\text{HTcO}_4$ ). De telles réactions entraînent un dégagement d'acide fluorhydrique HF.



L'hydrolyse de  $\text{UF}_6$  est largement étudiée dans la littérature <sup>[18,19]</sup> notamment pour l'importance de cette réaction dans le cadre de la conversion de  $\text{UF}_6$  en  $\text{UO}_2$  <sup>[20-22]</sup> mais aussi dans le cadre de l'évaluation des risques pour le stockage et le transport de ce composé <sup>[23-25]</sup>.

$\text{TcF}_6$ ,  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$  peuvent tous les trois être préparés à partir du métal pur fluoré sous  $\text{F}_2$  à  $400^\circ\text{C}$  <sup>[4,26,27]</sup>. D'autres méthodes de synthèse de  $\text{UF}_6$  sont également possibles, avec par exemple  $\text{UO}_2$  et  $\text{UF}_4$  comme précurseurs d'uranium, traités sous  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}_3$  ou encore  $\text{CoF}_3$  <sup>[28]</sup>. Industriellement, en France,  $\text{UF}_6$  est produit par la société Comurhex-Areva à partir de  $\text{UO}_3$  selon les trois équations suivantes <sup>[29]</sup> :

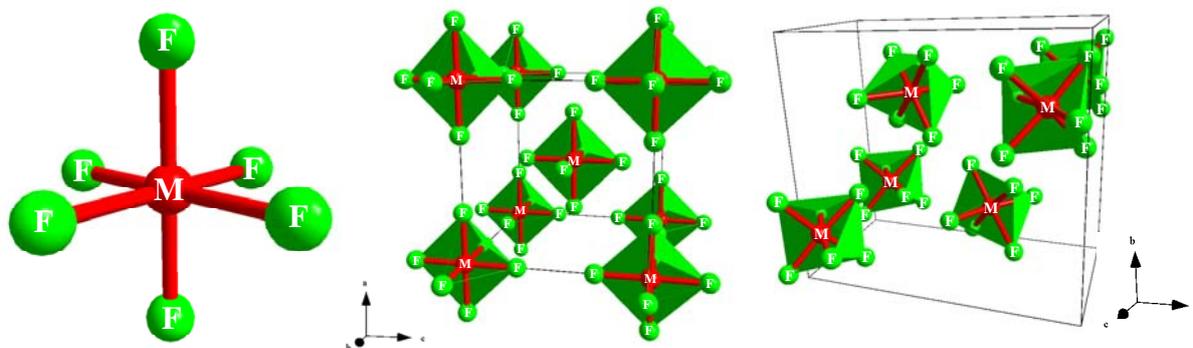


Cette conversion de  $\text{UO}_3$  en  $\text{UF}_6$  est effectuée en deux étapes sur deux sites de production. Le premier est situé à Malvézi dans l'Aude, où est réalisée la transformation de  $\text{UO}_3$  en  $\text{UF}_4$  dans un réacteur en lit fluidisé :  $\text{UO}_3$  est d'abord réduit en  $\text{UO}_2$  qui est ensuite traité sous HF pour donner  $\text{UF}_4$ . Le second site de production est situé à Pierrelatte dans la Drôme, où est effectuée la transformation de  $\text{UF}_4$  en  $\text{UF}_6$  sous  $\text{F}_2$  dans un réacteur à flamme au sein duquel la température peut atteindre  $1400^\circ\text{C}$ . Cette réaction est de surcroît très exothermique ( $\Delta H^\circ = -242,3 \text{ kJ/mol}$  à  $298 \text{ K}$  <sup>[30]</sup>)

### I.1.2 Structures

Dans leurs phases solides, ces trois composés sont formés d'octaèdres isolés au sein d'une maille orthorhombique quelle que soit la température au dessous du point de fusion pour  $\text{UF}_6$ , et pour des températures inférieures à  $-3,4^\circ\text{C}$  et  $-5,3^\circ\text{C}$  pour  $\text{ReF}_6$  et  $\text{TcF}_6$  respectivement <sup>[8]</sup>. Ils cristallisent dans le groupe d'espace  $\text{Pnma}$ . Au-dessus de ces deux températures et jusqu'à

la température de fusion, les octaèdres de  $\text{ReF}_6$  et  $\text{TcF}_6$  sont agencés dans une maille cubique de groupe d'espace  $\text{Im-3m}$  (Figure I-1). Les distances entre le cation et les atomes de fluor sont en accord avec le rayon ionique de ces cations, à savoir une distance interatomique M-F plus importante pour  $\text{UF}_6$  que pour  $\text{ReF}_6$  et  $\text{TcF}_6$ , les distances Re-F et Tc-F étant très proches l'une de l'autre (Tableau I-3).



**Figure I-1** : Octaèdres  $\text{MF}_6$  (à gauche), agencement des octaèdres dans la maille cubique (au milieu) et dans la maille orthorhombique (à droite) de  $\text{MF}_6$

|                                | $\text{UF}_6$<br>(20°C)             | $\text{ReF}_6$<br>(gaz)  | $\text{ReF}_6$<br>(-140°C) | $\text{TcF}_6$<br>(-140°C) |
|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Distance interatomique M-F (Å) | 1,993(3) – 2,004(4) <sup>[31]</sup> | 1,829(2) <sup>[32]</sup> | 1,823 <sup>[33]</sup>      | 1,812 <sup>[33]</sup>      |

**Tableau I-3** : Distances interatomiques de  $\text{UF}_6$ ,  $\text{ReF}_6$  et  $\text{TcF}_6$

### I.1.3 Approche structurale et thermodynamique de l'acidité relative de $\text{UF}_6$ , $\text{ReF}_6$ et $\text{TcF}_6$

L'acidité relative de ces composés a déjà été considérée dans diverses études, principalement pour  $\text{UF}_6$  <sup>[19,28,34-38]</sup>. Hunt et al. <sup>[38]</sup> ont notamment comparé  $\text{UF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{MoF}_6$  et  $\text{SF}_6$  par adsorption d'acide fluorhydrique sur ces composés et spectroscopie infrarouge. HF peut en effet être considéré comme une sonde acide avec création de liaisons hydrogènes du type  $\text{U-F}\cdots\text{HF}$ ,  $\text{UF}_6$  ayant dans ce cas de figure le comportement d'une base. Ainsi les auteurs ont établi les deux échelles d'acido-basicité suivantes :  $\text{UF}_6 > \text{SF}_6 > \text{MoF}_6 = \text{WF}_6$  avec  $\text{UF}_6$  plus basique au sens de Brønsted ;  $\text{MoF}_6 > \text{WF}_6 > \text{UF}_6$  avec  $\text{MoF}_6$  plus acide au sens de Lewis. Cette dernière échelle d'acidité de Lewis coïncident avec le tableau périodique des éléments. En effet, en première approximation, plus le numéro atomique de l'élément M est élevé, plus le composé  $\text{MF}_6$  est basique au sens de Lewis.

Sherrow et al. [19] ont également mis en avant le caractère acide au sens de Lewis de  $UF_6$  en effectuant le même type d'expérience sauf que la molécule sonde utilisée est  $H_2O$ . Enfin, Cracium et al. [34] ont effectué des calculs d'affinité électronique concernant la capacité d'un composé  $MF_6$  avec  $M=W, Re, Os, Ir, Pt$  et  $Au$  à capter un électron ou une molécule de fluor. Plus l'affinité entre le composé  $MF_6$  et  $F_2$  est importante, plus le composé est acide. Inversement, plus ce composé est apte à céder un électron ou un doublet d'électrons, plus le composé est basique. Ces auteurs ont ainsi montré, comme les auteurs précédents, que le caractère acide au sens de Lewis augmente lorsque le numéro atomique de l'élément diminue, selon la série  $AuF_6 < PtF_6 < IrF_6 < OsF_6 < ReF_6 < WF_6$ . De la même manière, K. Christe et al. ont proposé une échelle d'acidité de fluorures et oxyfluorures basée sur l'affinité de ces acides pour l'ion  $F^-$  [39].

Des informations sur l'acidité relative de  $TcF_6$  n'ont pas été publiées dans la littérature. Cependant, au vu des publications citées dans ce paragraphe concernant  $UF_6$  et  $ReF_6$ , il semble logique de considérer en première approximation que  $TcF_6$  dont le numéro atomique est plus faible que celui de  $UF_6$  et  $ReF_6$ , possède le caractère le plus acide au sens de Lewis de ces trois composés. Par ailleurs, sur le plan structural, en considérant les distances interatomiques  $M^{6+}-F^-$  notées  $d$  (Tableau I-3) et également l'électronégativité selon l'échelle d'Allred-Rochow, le rapport  $\chi/d^2$ , qui traduit un gradient de champ électrique autour de la liaison  $M^{6+}-F^-$  en considérant que l'électronégativité représente un potentiel chimique électronique [40,41], montre que l'ordre suivant est établi :  $U^{6+} \ll Tc^{6+} < Re^{6+}$ , avec une valeur de  $\chi/d^2$  légèrement plus grande pour  $Re^{6+}$  (Tableau I-4).

|                          | $U^{6+}$ | $Re^{6+}$ | $Tc^{6+}$ |
|--------------------------|----------|-----------|-----------|
| Electronégativité $\chi$ | 1,22     | 1,46      | 1,36      |
| $d$ (Å)                  | 1,998    | 1,829     | 1,812     |
| $\chi/d^2$               | 0,31     | 0,44      | 0,41      |

**Tableau I-4 :** Electronégativité  $\chi$ , distance interatomique  $M^{6+}-F^-$   $d$  et rapport  $\chi/d^2$

Ce rapport  $\chi/d^2$  est d'autant plus faible que le cation présente un caractère basique au sens de Lewis. Ainsi, d'après ces calculs,  $Re^{6+}$  est légèrement plus acide que  $Tc^{6+}$ . Lors d'une étude antérieure [41], seul le rayon ionique du cation avait été considéré et non la distance interatomique  $M^{6+}-F^-$  qui reflète mieux l'ionicité de la liaison et donc une certaine distribution du nuage électronique traduisant des effets de polarisation.

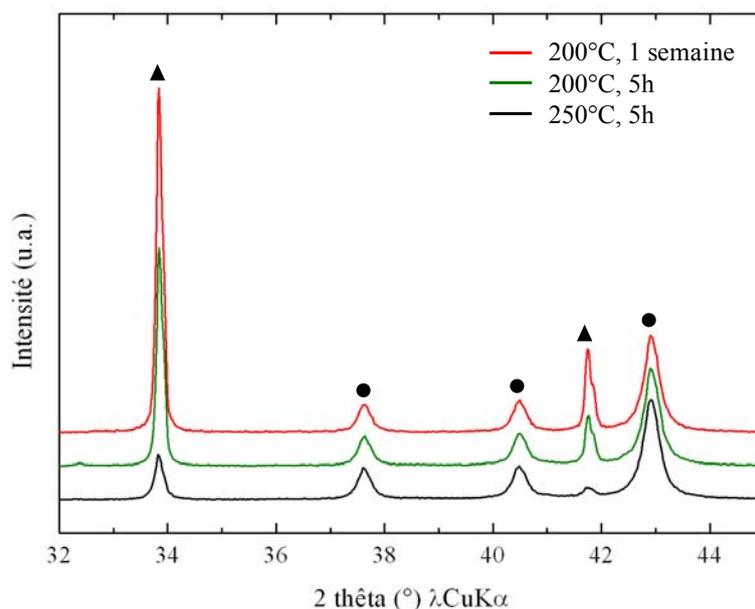
Des travaux sur les propriétés acides au sens de Lewis d'oxyfluorures de technétium et de rhénium tels que  $TcO_2F_3$  et  $ReO_2F_3$  ont été réalisés dans l'équipe de G.J. Schrobilgen [42,43].

Ces propriétés acides au sens de Lewis ont été mises en évidence par la formation de sels tels que  $MTcO_2F_4$  avec  $M = Li, Cs, N(CH_3)_4$  ou  $MReO_2F_4$  avec  $M = Li, Na, Cs, N(CH_3)_4$  mais aussi par formation de composés tels que  $TcO_2F_3 \cdot CH_3CN$  à partir de  $TcO_2F_3$ ,  $ReO_2F_3$  et de  $LiF, CsF, NaF$  ou  $N(CH_3)_4F$ . Les auteurs, après des caractérisations par RMN de  $^{19}F$  et spectroscopie Raman, ont conclu que  $ReO_2F_3$  était un plus fort acide de Lewis que  $TcO_2F_3$ .

## **I.2. Stabilité du rhénium en milieu fluoré et en milieu oxydant**

Dans les conditions de purification de  $UF_6$ , l'état d'oxydation du rhénium sera une information déterminante pour une meilleure compréhension du mécanisme d'adsorption de  $Re^{VI}F_6/Re^{VII}F_7/Re^{VII}O_3F/Re^{VI}OF_4...$  sur des matrices fluorées. Au cours de ce travail, une étude parallèle a donc été menée sur les oxydes et fluorures de rhénium de haut degré d'oxydation sous atmosphère fluorée et oxydante. Etant donnés les composés mis en jeu lors la purification de  $UF_6$ , nous nous sommes principalement intéressés aux phases présentant des hauts degrés d'oxydation, susceptibles de se former à partir du système  $KMgF_3-ReF_6$ . Les composés cristallisés ainsi formés sont relativement peu nombreux : on recense seulement  $KReO_4, ReO_3$  et  $K_2ReF_8$ .

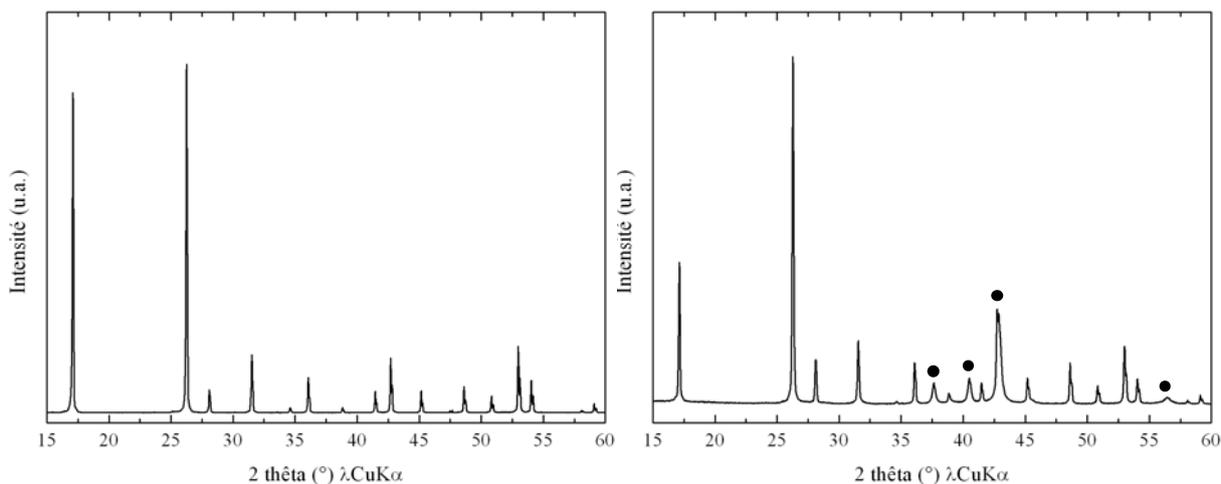
Dans un premier temps, des tentatives de synthèse d'oxydes de rhénium tels que  $ReO_3$  et  $KReO_4$  à partir de rhénium métallique ont été réalisées, le degré d'oxydation du rhénium dans ces composés étant respectivement +6 et +7. Pour  $ReO_3$ , il s'est avéré, dans nos conditions expérimentales, qu'il n'était pas possible d'obtenir un composé pur. En effet, même après une semaine de traitement thermique du rhénium métallique sous air à  $200^\circ C$ , deux phases restent en présence,  $ReO_3$  et le rhénium métallique, ce dernier n'étant ainsi pas totalement oxydé (Figure I-2). Le rhénium métal se sublimant à  $400^\circ C$  alors que l'oxyde  $ReO_3$  fond à  $400^\circ C$  également, des traitements thermiques à plus haute température ne sont pas envisageables.



**Figure I-2 :** Diffractogrammes X mettant en évidence la présence de Re métallique (●) et la formation de  $\text{ReO}_3$  (▲) après différents traitements thermiques sous air

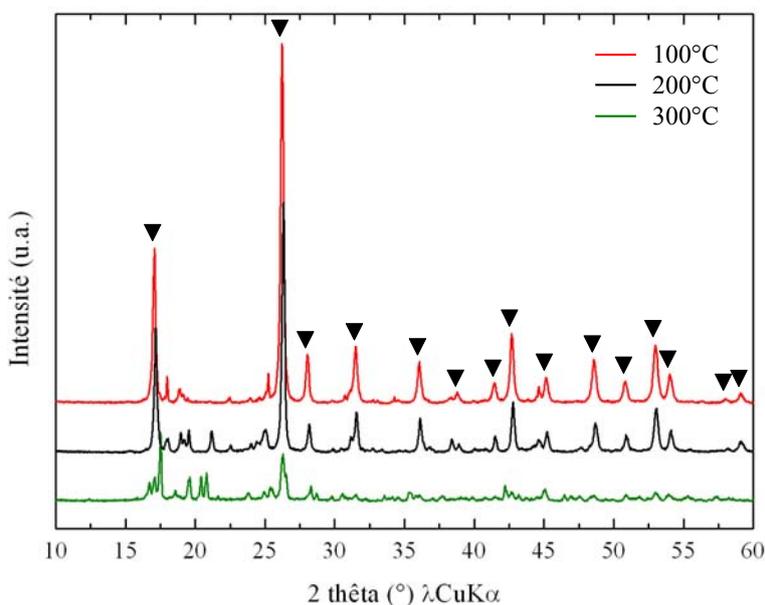
En revanche, la synthèse de  $\text{KReO}_4$  par précipitation en milieu basique a permis d'obtenir facilement un composé pur. Pour cela il suffit de dissoudre le rhénium dans de l'eau oxygénée puis d'ajouter à la solution une quantité stœchiométrique de potasse. Il se forme alors un précipité qui est séparé de la phase liquide puis séché à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$ . La poudre obtenue est alors dégazée sous vide à  $300^\circ\text{C}$  pendant cinq heures et conduit à un produit pur (Figure I-3). Le rhénium sous forme d'oxyde semble alors être plus stable à l'état d'oxydation +7 en présence de  $\text{K}^+$  qu'à l'état d'oxydation +6 dans  $\text{ReO}_3$ . Ceci est confirmé par la formation de  $\text{KReO}_4$  et non de  $\text{ReO}_3$  après réaction de  $\text{KMgF}_3$  et de rhénium métallique sous air à  $200^\circ\text{C}$  pendant 5 heures.

Même s'il reste du rhénium métallique et des traces de  $\text{KMgF}_3$ , l'absence de formation de  $\text{ReO}_3$  confirme la tendance qu'a le rhénium à se stabiliser à l'état d'oxydation +7 sous forme d'oxyde en présence d'un ion alcalin très électropositif comme  $\text{K}^+$  dans ces conditions thermodynamiques (Figure I-3).



**Figure I-3 :** Diffractogrammes X (à gauche) de  $\text{KReO}_4$  et (à droite) de  $\text{KMgF}_3$  + Re métallique (●) traité 5 heures sous air à  $200^\circ\text{C}$

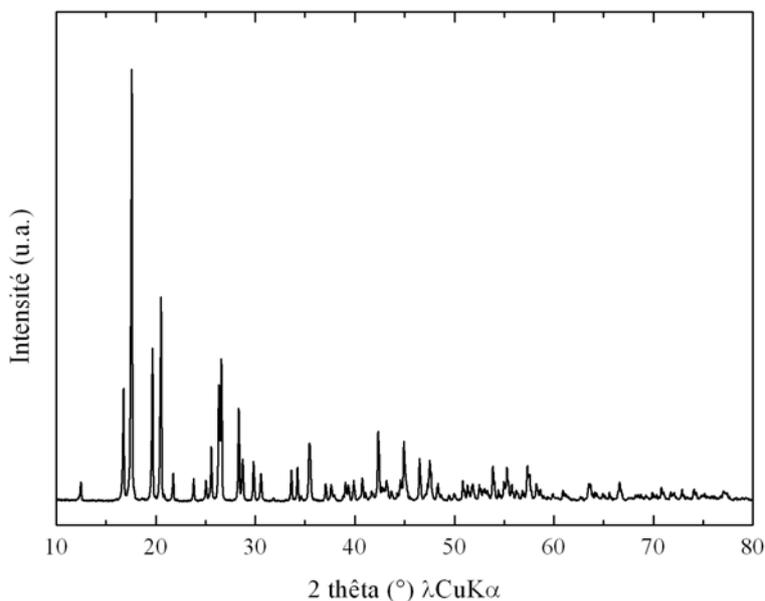
En milieu fluoré, un autre composé à haut degré d'oxydation à base de potassium et de rhénium est connu dans la littérature,  $\text{K}_2\text{ReF}_8$ , et est susceptible d'être formé lors de la purification de  $\text{UF}_6$ . Afin de synthétiser ce composé, un mélange de KF dégazé et de  $\text{KReO}_4$  pris en quantité stœchiométrique et broyé en boîte à gants (sous argon) a été traité en phase gaz sous fluor élémentaire (100%  $\text{F}_2$ ) pendant 5 heures à  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$  (Figure I-4). Il apparaît alors qu'à  $100^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ ,  $\text{KReO}_4$  demeure relativement stable, alors qu'à  $300^\circ\text{C}$  la formation de  $\text{K}_2\text{ReF}_8$  est plus importante bien que  $\text{KReO}_4$  reste présent.



**Figure I-4 :** Diffractogrammes X de  $\text{KReO}_4$  (▼) + KF fluoré sous  $\text{F}_2$  gaz (100%) à  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$

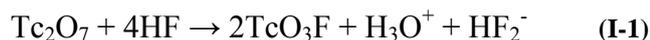
En revanche, lorsque l'on fait réagir KF et Re métallique dans des proportions stœchiométriques à  $300^\circ\text{C}$  pendant cinq heures sous fluor pur, la phase  $\text{K}_2\text{ReF}_8$  est bien

obtenue (Figure I-5). Ces résultats montrent non seulement que le rhénium, en milieu fluoré et en présence d'un alcalin très électropositif comme  $K^+$ , cristallise pour former un composé au sein duquel il présente un degré d'oxydation +6, mais aussi que  $KReO_4$  est très stable en milieu fluoré, notamment à des températures de l'ordre de  $100^\circ C$  correspondant aux conditions de purification de  $UF_6$ .



**Figure I-5 :** Diffractogramme X de  $Re + 2KF$  fluoré sous  $F_2$  gaz (100%) à  $300^\circ C$  pendant 5 heures correspondant à  $K_2ReF_8$

Nous n'avons jamais obtenu de fluorures de rhénium de degré d'oxydation +7 en milieu fluoré ( $F_2$ ) dans ces conditions de synthèse. Les travaux antérieurs, notamment ceux de G.J. Schrobilgen, montrent qu'il est possible de stabiliser des oxyfluorures de technétium et de rhénium au degré d'oxydation +7. Par exemple, la synthèse de  $TcO_3F$  est obtenue par précipitation en mélangeant  $Tc_2O_7$  et  $HF$  anhydre selon l'équation (I-1). L'ajout d'un agent fluorant très oxydant tel que  $XeF_6$  à la solution précédente aboutit à la formation de  $TcO_2F_3$  selon l'équation (I-2) <sup>[2,44]</sup>. Enfin, la réaction de  $TcO_2F_3$  avec  $KrF_2$  en milieu  $HF$  et à température ambiante aboutit à la formation de  $TcOF_5$  <sup>[45]</sup>.



## I.3. Purification de UF<sub>6</sub>

### I.3.1 Les différentes techniques de purification

La purification de UF<sub>6</sub> a fait l'objet d'un nombre important de travaux de recherche et a notamment abouti au dépôt d'un grand nombre de brevets pour la plupart pris aux Etats-Unis, en Russie et en Europe [46-66]. Cette purification vise à l'élimination de plusieurs composés fluorés constitués d'éléments comprenant les éléments Tc, Br, Si, P, Cr, Ru, Mo, Pu, Np, Ti, Nb, Rh, Am, W et V. Ainsi, les méthodes de purification mises en jeu sont diverses et peuvent être divisées en différentes catégories.

Le premier type de méthode de purification de UF<sub>6</sub> consiste à irradier UF<sub>6</sub> gazeux sous rayonnement UV ou laser. Sous rayonnement UV, Fields et al. [46] ont purifié UF<sub>6</sub> gazeux pollué en MoF<sub>6</sub> en réduisant ce dernier en MoF<sub>5</sub> qui se condense, UF<sub>6</sub> restant à l'état gazeux. Sous rayonnement laser, Jeapes et al. [47] ont purifié UF<sub>6</sub> gazeux vis-à-vis de NpF<sub>6</sub> et PuF<sub>6</sub> qui se condensent également en se réduisant.

Le deuxième type de méthode mis en œuvre consiste en la précipitation de UF<sub>6</sub> en milieu aqueux [48,57]. Une telle technique, présentée par Nalewajek et al., permet de séparer MoF<sub>6</sub> et MoOF<sub>4</sub> de UF<sub>6</sub>. Ces trois composés sont hydrolysés dans une solution de carbonate d'ammonium et d'hydroxyde d'ammonium. Ainsi, le composé formé, (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> précipite sous forme de diuranate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> à une température comprise entre 60°C et 80°C et un pH supérieur à 9. Le précipité est alors séparé de la phase liquide contenant les impuretés par filtration [48]. Carles et al., quant à eux, purifient UF<sub>6</sub> vis-à-vis de MoF<sub>6</sub> et WF<sub>6</sub> en solution en dissolvant ces composés dans l'acide nitrique et en faisant réagir le nitrate d'uranyl formé avec du tributylphosphate [57]. L'inconvénient majeur de ces techniques est la génération d'une grande quantité de solvant.

Dans ce même brevet, Carles et al. ont proposé une deuxième méthode de purification de UF<sub>6</sub> par distillation en considérant la différence de volatilité entre MoF<sub>6</sub>, WF<sub>6</sub> et UF<sub>6</sub> et en jouant sur les températures entre le haut et le bas de la colonne de distillation.

Un autre type de purification met en jeu une réaction d'oxydo-réduction entre les impuretés gazeuses et un composé fluoré solide [50,53,58]. Les impuretés considérées dans ces brevets sont NpF<sub>6</sub> et PuF<sub>6</sub>, composés qui au contact de fluorures tels que CoF<sub>2</sub>, CrF<sub>3</sub>, PbF<sub>2</sub> et UF<sub>4+x</sub> avec 0 < x < 1 sont capables de se réduire sous forme de NpF<sub>4</sub> et PuF<sub>4</sub> qui sont à l'état solide aux températures de réaction alors que les composés fluorés solides s'oxydent pour former CoF<sub>3</sub>, CrF<sub>4</sub>, PbF<sub>4</sub> ou UF<sub>5</sub>. Lors de ces réactions, la température doit être maîtrisée de sorte que UF<sub>6</sub> ne réagisse pas. Ainsi, par exemple, Aubert et al. [50] proposent que la

température de réaction soit comprise entre 70°C et 150°C lorsque PbF<sub>2</sub> est l'agent réducteur, entre 70°C et 200°C lorsqu'il s'agit de CrF<sub>3</sub>, et entre 70°C et 250°C lorsqu'il s'agit de UF<sub>4+x</sub>. Gollhofer et al. <sup>[53,58]</sup> sont quant à eux les inventeurs de deux brevets mettant en jeu CoF<sub>2</sub> pour réduire PuF<sub>6</sub> à des températures comprises entre 57°C et 537°C et NpF<sub>6</sub> à des températures comprises entre 93°C et 227°C.

La purification de UF<sub>6</sub> peut également être mise en œuvre grâce à une réaction constituée de deux étapes principales, la première étant une réaction d'adsorption de UF<sub>6</sub> et des impuretés qui sont initialement à l'état gazeux sur un ou plusieurs composés solides fluorés, la seconde étape étant la désorption de la ou des impuretés sous certaines conditions suivie de la désorption de UF<sub>6</sub> <sup>[61,63,65]</sup>. Les composés adsorbants étudiés dans ces brevets sont LiF et NaF et les impuretés considérées sont des fluorures gazeux à base de silicium, phosphore, brome ainsi que l'acide fluorhydrique gazeux. Les températures d'adsorption lors de la première étape n'excèdent pas 150°C lorsque NaF est utilisé et 40°C lorsqu'il s'agit de LiF. Lors de la deuxième étape, les impuretés sont désorbées à des températures inférieures à 300°C alors que UF<sub>6</sub> n'est désorbé qu'à des températures comprises entre 300°C et 400°C.

Enfin, une dernière méthode de purification par adsorption des impuretés sur un composé solide a fait l'objet de plusieurs brevets <sup>[49,51,54,59,66]</sup>. Le principe de cette méthode est de mettre en contact UF<sub>6</sub> pollué à l'état gazeux ou liquide avec un composé solide fluoré ou non afin que les impuretés soient adsorbées sur ce dernier. Différents composés solides sont utilisés tels que CaCO<sub>3</sub>, UF<sub>5</sub>, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, Na<sub>3</sub>SiF<sub>6</sub>, Na<sub>3</sub>ZrF<sub>6</sub>, CaF<sub>2</sub> et MgF<sub>2</sub>. Les impuretés considérées dans ces travaux de recherche sont très diverses. Il s'agit exclusivement de fluorures à base de Np, Pu, Am, Tc, Rh, Ru, Cl, V et Ti. De manière générale, le mécanisme d'adsorption n'est pas connu. Cette méthode de purification est celle qui a été choisie dans le cadre de ce travail de thèse et les résultats issus de la littérature sont détaillés dans la partie suivante (I.3.2).

### **I.3.2 Purification par adsorption sur CaF<sub>2</sub> et MgF<sub>2</sub>**

Comme il a été évoqué dans la partie précédente, les impuretés considérées dans ces différents brevets sont nombreuses. Les impuretés à base de technétium sont particulièrement évoquées. Elles se présentent sous forme de fluorures de technétium à des degrés d'oxydation variés.

Mikhailovich et al. <sup>[62]</sup> ont déposé un brevet concernant la purification de UF<sub>6</sub> à l'état gazeux vis-à-vis de composés fluorés gazeux à base de technétium par adsorption sur du

fluorure de calcium solide  $\text{CaF}_2$ . La réaction a lieu à une température comprise entre  $20^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$  et une pression comprise entre 1,4 kPa et 40 kPa. La forme et le degré d'oxydation sous laquelle se trouve le technétium avant adsorption ne sont pas bien définis. L'auteur suppose qu'il s'agit d'un composé dont le degré d'oxydation est élevé tels que  $\text{TcF}_6$  et  $\text{TcO}_3\text{F}$ , mais il évoque également  $\text{TcO}_4\text{F}$ ,  $\text{TcF}_4$  et  $\text{TcF}_5$ . L'utilisation de  $\text{CaF}_2$  permet de passer d'une teneur en technétium comprise entre 3 et 4  $\mu\text{gTc/gU}$  à une teneur en technétium de 0,0008  $\mu\text{gTc/gU}$ .  $\text{CaF}_2$  peut être utilisé aussi bien sous forme de granulés que sous forme de poudre. Avant purification de  $\text{UF}_6$ ,  $\text{CaF}_2$  subit des traitements thermiques, notamment une fluoration sous  $\text{F}_2$  en phase gaz à  $250^\circ\text{C}$  afin d'éliminer un maximum de traces d'humidité et éviter ainsi au maximum l'hydrolyse de  $\text{UF}_6$ . Aucune précision n'est donnée sur les caractéristiques physico-chimiques du composé, telles que sa surface spécifique, son taux d'oxygène ou ses propriétés acido-basiques. De plus, aucune information n'est donnée sur le mécanisme d'adsorption des composés à base de technétium sur  $\text{CaF}_2$ , ni même sur les composés formés après adsorption et la capacité maximale d'adsorption. Des essais d'adsorption ont été menés avec une autre impureté à base de ruthénium afin de montrer la sélectivité d'adsorption de  $\text{CaF}_2$  vis-à-vis des composés fluorés à base de technétium.

Golliher et al. <sup>[59]</sup> ont proposé de purifier  $\text{UF}_6$  à l'état gazeux par adsorption sur  $\text{MgF}_2$  ou  $\text{CaF}_2$  qui est selon eux moins efficace. Les impuretés considérées dans ce brevet sont des composés volatils à base de technétium, neptunium, vanadium et molybdène. Tout comme Mikhailovich et al. <sup>[62]</sup>, les composés à base de technétium ne sont pas identifiés, contrairement aux autres impuretés qui sont  $\text{VF}_5$ ,  $\text{VOF}_3$  et  $\text{MoF}_6$ . L'utilisation de  $\text{MgF}_2$  permet l'élimination de 95% à 99% du technétium, avec une capacité d'adsorption comprise entre 0,004 g et 0,008 g de technétium par gramme de  $\text{MgF}_2$ , la température de purification étant idéalement comprise entre  $93^\circ\text{C}$  et  $121^\circ\text{C}$ .  $\text{MgF}_2$  est sous forme de granulés dont le diamètre est compris entre 2,3 mm et 6,3 mm. Le taux d'humidité au sein de ces granulés est minimisé au maximum à l'aide d'un traitement sous fluor. La quantité d'adsorbant et la vitesse d'écoulement doivent être adaptées au système de purification. Ici encore, aucune information n'est donnée sur les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant, le mécanisme d'adsorption, le composé formé après adsorption, etc...

Saraceno et al. <sup>[66]</sup> ont également déposé un brevet visant à la purification de  $\text{UF}_6$  par adsorption sur  $\text{MgF}_2$ . La principale différence par rapport aux deux brevets précédemment cités est qu'ici,  $\text{UF}_6$  est à l'état liquide. Selon les auteurs, cette technique de purification est plus performante et permet de passer d'une concentration en technétium dans l'uranium de

0,018  $\mu\text{g/g}$  à 0,0008  $\mu\text{g/g}$ , mais les impuretés à base de technétium sont ici aussi mal définies. Les auteurs évoquent notamment  $\text{TcO}_3\text{F}$ ,  $\text{TcF}_6$ ,  $\text{TcOF}_4$  mais aussi  $\text{TcO}_2$ ,  $\text{TcF}_4$  et  $\text{TcF}_5$ . La capacité d'adsorption est d'environ 0,03 g de technétium par gramme de  $\text{MgF}_2$ . Les auteurs ont considéré plusieurs paramètres influençant l'efficacité de la purification dont le temps de contact qui doit être compris entre 100 et 350 secondes, la morphologie de l'adsorbant et l'importance d'effectuer cette purification en atmosphère sèche. Tout comme les brevets précédents, l'adsorbant doit être traité sous fluor et aucune propriété physico-chimique ni même le mécanisme d'adsorption et le composé formé ne sont indiqués.

Enfin, Kuhrt et al. [67] ont mis en évidence dans leurs travaux l'influence de la température d'adsorption (Figure I-6). Par exemple,  $\text{NaF}$  et  $\text{MgF}_2$  présentent une sélectivité d'adsorption optimale de  $\text{VF}_5$  et  $\text{VOF}_3$  vis-à-vis de  $\text{UF}_6$  respectivement à  $250^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$  dans les conditions expérimentales. Les composés adsorbants, dans cette publication, présentent des surfaces spécifiques relativement faibles, comprises entre 1 et  $15\text{ m}^2/\text{g}$ .  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BiF}_3$  ont également été testés mais présentent des propriétés d'adsorption bien moins intéressantes. Les auteurs ont également montré que plus la vitesse d'écoulement du gaz est faible, plus la quantité de gaz adsorbé est élevée.

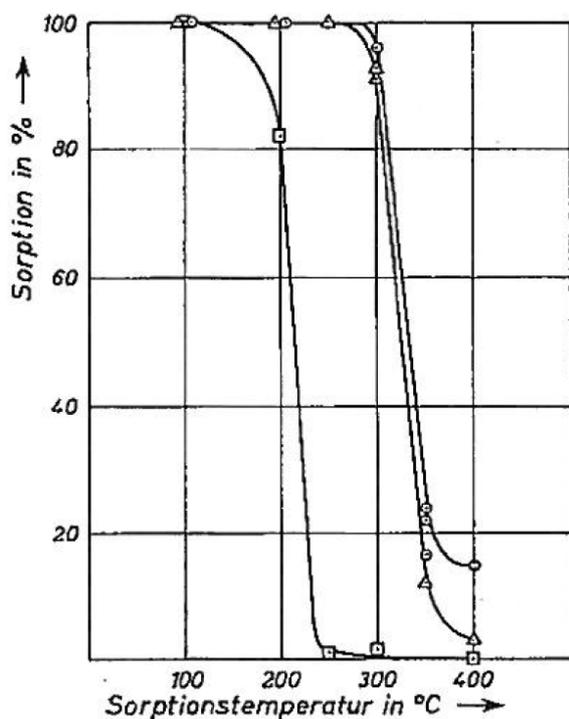


Abb. 1. Sorption von  $\text{UF}_6$  [ $\square$ ] ( $m \cong 6\text{ g/h}$ ),  $\text{VF}_5$  [ $\triangle$ ] ( $m \cong 0,1\text{ g/h}$ ) und  $\text{VOF}_3$  [ $\circ$ ] ( $m \cong 0,1\text{ g/h}$ ) an  $\text{NaF}$ ; Volumenstrom des Trägergases =  $20\text{ Nl/h}$ , Sorptionsdauer = 1 h.

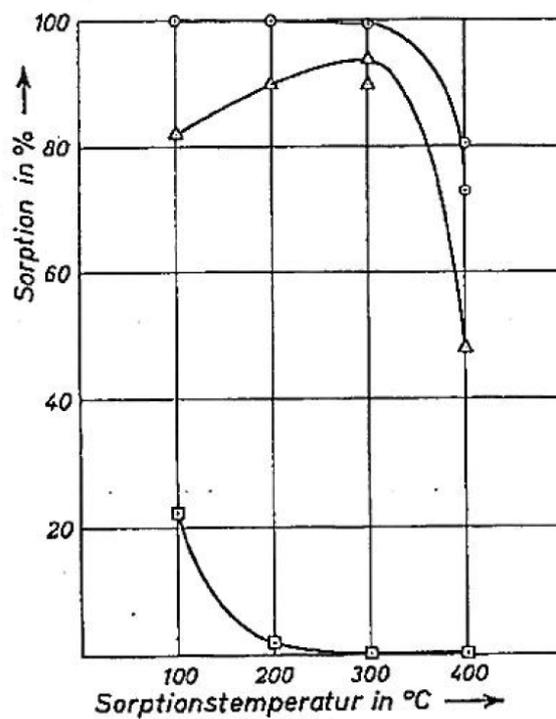


Abb. 2. Sorption von  $\text{UF}_6$  [ $\square$ ] ( $m \cong 6\text{ g/h}$ ),  $\text{VF}_5$  [ $\triangle$ ] ( $m \cong 0,1\text{ g/h}$ ) und  $\text{VOF}_3$  [ $\circ$ ] ( $m \cong 0,1\text{ g/h}$ ) an  $\text{MgF}_2$ ; Volumenstrom des Trägergases  $20\text{ Nl/h}$ , Sorptionsdauer 1 h.

Figure I-6 : Adsorption de  $\text{VF}_5$ ,  $\text{VOF}_3$  et  $\text{UF}_6$  sur  $\text{NaF}$  et  $\text{MgF}_2$  [67]

### I.3.3 Purification impliquant des réactions d'oxydoréduction

Comme cela a été montré dans la partie I.3.1, il est possible de purifier  $UF_6$  vis-à-vis de certaines impuretés grâce à des réactions d'oxydoréduction <sup>[50,53,58]</sup>. Dans un rapport édité en 1957, Glassner et al. <sup>[5]</sup> ont répertorié de nombreuses données thermodynamiques sur les oxydes, fluorures et chlorures pour des températures inférieures à 2500°C. Ainsi, un diagramme d'Ellingham a pu être tracé. D'après ces données, comme le suggèrent Gollither et al. <sup>[53,58]</sup> et Aubert et al. <sup>[50]</sup>, les réactions d'oxydoréduction entre  $PuF_6$  et des composés tels que  $CrF_3$ ,  $CoF_2$  et  $PbF_2$  sont possibles. En revanche, cette réaction ne serait envisageable qu'à des températures inférieures à 406 K (133°C) pour  $CrF_3$ , Aubert et al. annonçant 200°C. Dans le cadre de cette thèse, le composé fluoré qui semble le plus intéressant est  $CoF_2$ . En effet, d'après ces données, les réductions de  $WF_6$ ,  $VF_5$ ,  $TcF_6$ ,  $PuF_6$  sont envisageables au contact de ce composé pour une très grande gamme de températures. En revanche, pour réduire  $ReF_6$ , la température devra être inférieure à 354 K (81°C).

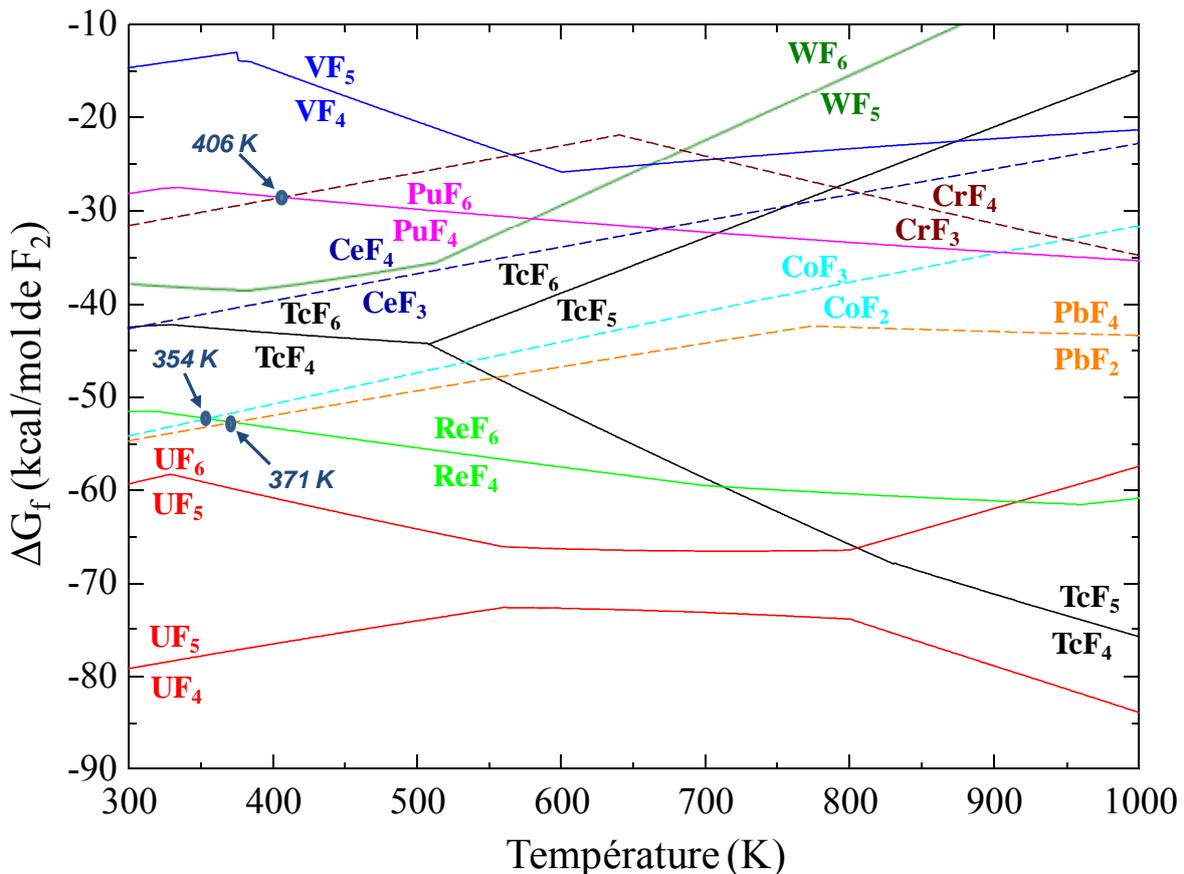
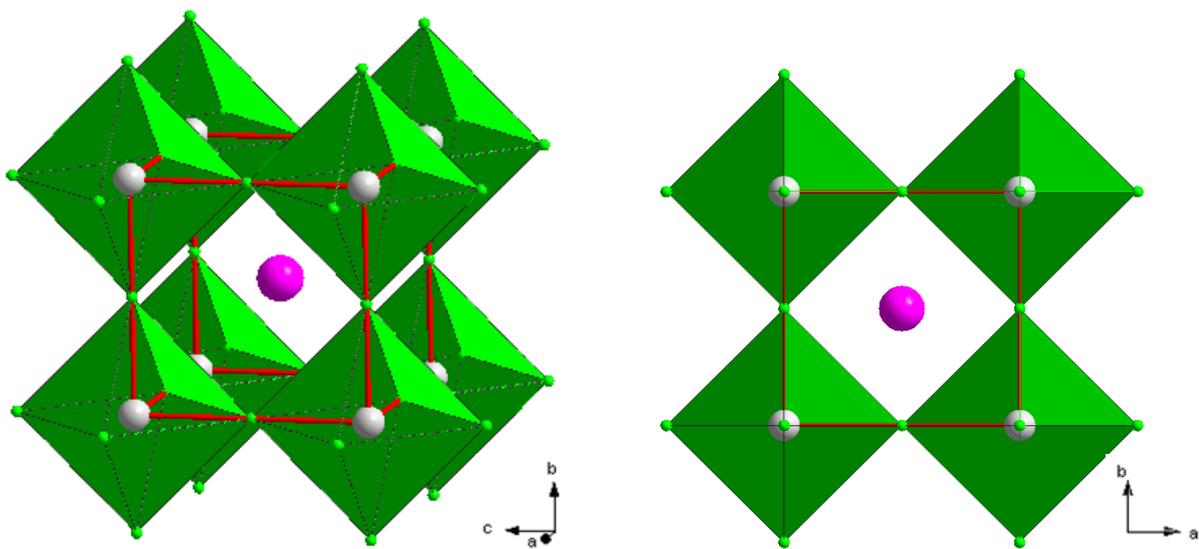


Figure I-7 : Diagramme d'Ellingham relatif aux fluorures d'après données thermodynamiques <sup>[5]</sup> selon les réactions  $\frac{2}{m} MF_n + F_2 \rightarrow \frac{2}{m} MF_{n+m}$

## I.4. Les nanofluorures $\text{KMgF}_3$ , $\text{MgF}_2$ , $\text{CaF}_2$ et $\text{AlF}_3$

### I.4.1 Structure des fluorures $\text{KMgF}_3$ , $\text{MgF}_2$ , $\text{CoF}_2$ , $\text{CoF}_3$ et $\text{CaF}_2$

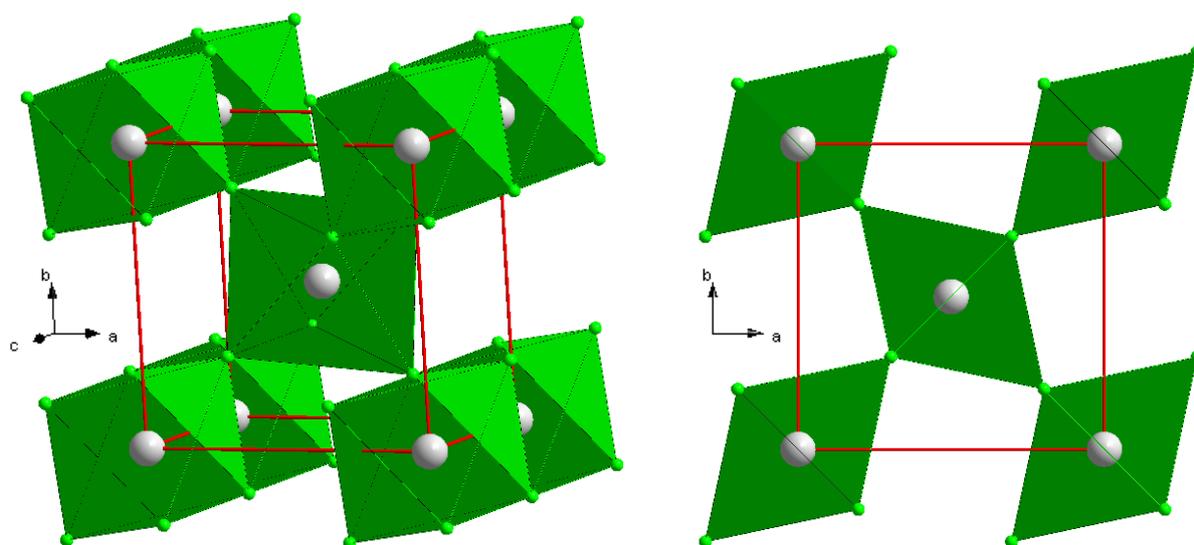
$\text{KMgF}_3$  est un composé qui adopte une structure cubique de type pérovskite dont le groupe d'espace est  $\text{Pm-3m}$  et le paramètre de maille égal à  $3,98 \text{ \AA}$  [68]. Au sein de cette structure, les anions  $\text{F}^-$  forment un réseau d'octaèdres liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre est occupé par un cation  $\text{Mg}^{2+}$  en coordination 6 dans un site octaédrique régulier. Le centre de la maille est quant à lui occupé par un cation  $\text{K}^+$  en coordination 12 (Figure I-8). Les distances interatomiques sont  $d_{\text{K}^+-\text{F}^-} = 2,821 \text{ \AA}$  et  $d_{\text{Mg}^{2+}-\text{F}^-} = 1,995 \text{ \AA}$ .



**Figure I-8 :** (à gauche) Structure pérovskite de  $\text{KMgF}_3$ , (à droite) projection suivant le plan (001)

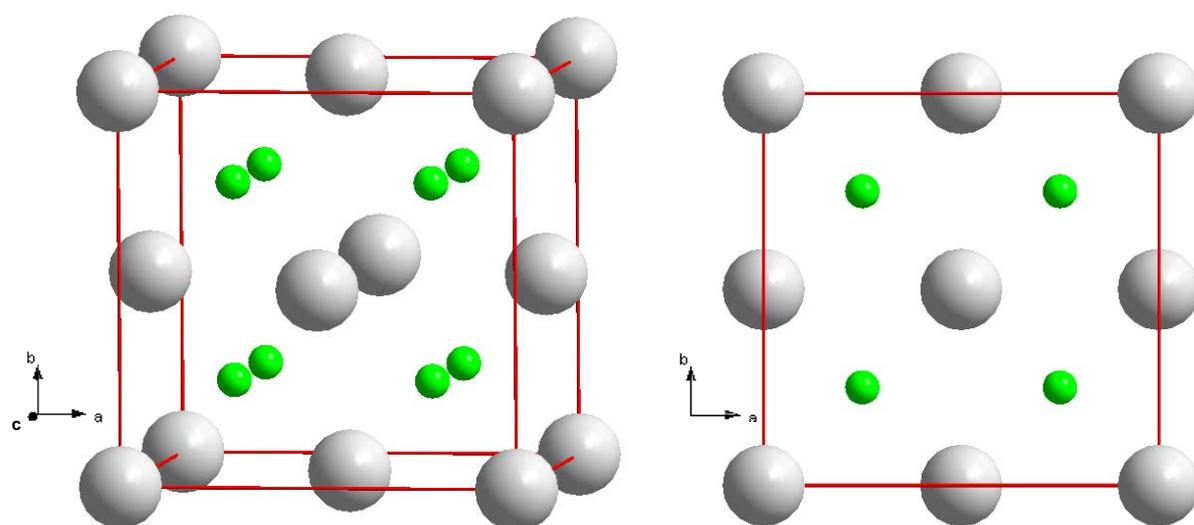
$\text{MgF}_2$  est un composé qui peut adopter plusieurs types de structure suivant les conditions de pression et de température [69]. Dans des conditions normales de température et de pression,  $\text{MgF}_2$  adopte une structure quadratique de type rutile dont le groupe d'espace est  $\text{P4}_2/\text{mm}$  et les paramètres de maille sont les suivants :  $a=b=4,62 \text{ \AA}$  et  $c=3,05 \text{ \AA}$ . Au sein de cette structure, les anions  $\text{F}^-$  forment un réseau d'octaèdres liés par leurs arêtes et leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre est occupé par un cation  $\text{Mg}^{2+}$  en coordination 6 dans un site octaédrique légèrement déformé et dont les distances interatomiques  $\text{Mg}^{2+}-\text{F}^-$  sont comprises entre  $1,967 \text{ \AA}$  et  $2,026 \text{ \AA}$  (Figure I-9).

$\text{CoF}_2$ , tout comme  $\text{MgF}_2$ , adopte une structure quadratique de type rutile dont le groupe d'espace est  $\text{P4}_2/\text{mm}$  et dont les paramètres de maille sont les suivants :  $a=b=4,6951 \text{ \AA}$  et  $c=3,1796 \text{ \AA}$  [70]. Les distances interatomiques  $\text{Co}^{2+}-\text{F}^-$  sont comprises entre  $2,038 \text{ \AA}$  et  $2,045 \text{ \AA}$ .



**Figure I-9 :** (à gauche) Structure rutile de  $\text{MgF}_2$ , (à droite) projection suivant le plan (001)

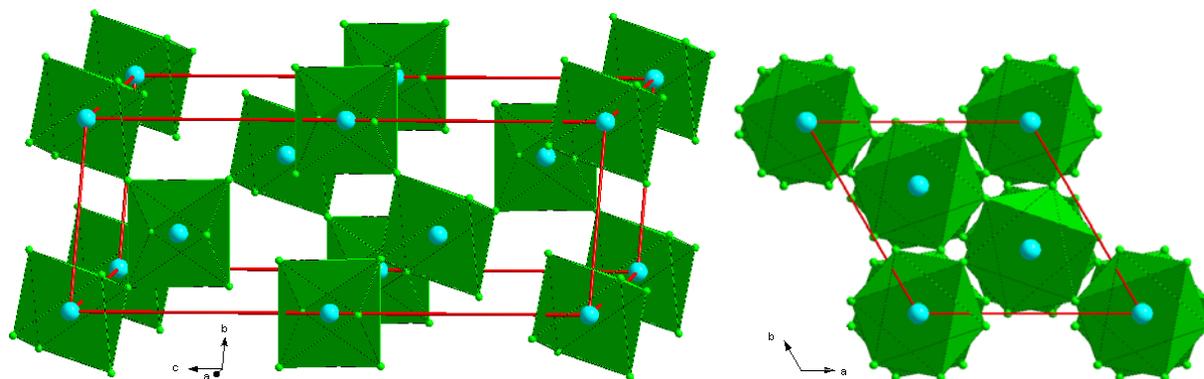
$\text{CaF}_2$  est un composé qui dans les conditions normales de température et pression adopte une structure cubique de type fluorine dont le groupe d'espace est  $\text{Fm-3m}$  et le paramètre de maille est de  $5,46 \text{ \AA}$ . Les cations  $\text{Ca}^{2+}$ , en coordinence 8, forment un réseau cubique à faces centrées et les anions  $\text{F}^-$  occupent tous les sites tétraédriques (Figure I-10).



**Figure I-10 :** (à gauche) Structure fluorine de  $\text{CaF}_2$ , (à droite) projection suivant le plan (001)

Enfin,  $\text{CoF}_3$  est un composé qui adopte une structure rhomboédrique dont le groupe d'espace est  $\text{R-3c}$  et dont les paramètres de maille sont les suivants :  $a=b=5,0423 \text{ \AA}$  et  $c=13,218 \text{ \AA}$  (maille hexagonale). Au sein de cette structure, les anions  $\text{F}^-$  forment un réseau d'octaèdres liés uniquement par leurs sommets, le centre de chaque octaèdre étant occupé par un cation  $\text{Co}^{3+}$  et dont les distances interatomiques  $\text{Co}^{3+}-\text{F}^-$  sont de  $1,895 \text{ \AA}$  (Figure I-11). Ce

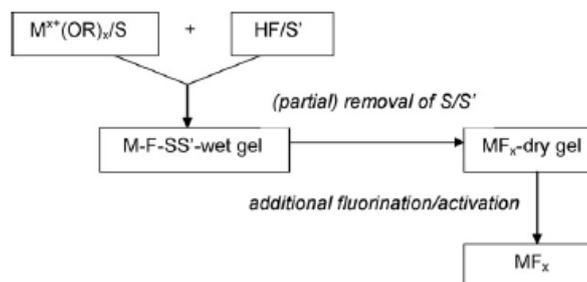
composé est obtenu par fluoration en phase gaz sous  $F_2$  de  $CoF_2$  à des températures comprises entre  $400^\circ C$  et  $500^\circ C$ .



**Figure I-11 :** (à gauche) Structure rhomboédrique de  $CoF_3$ , (à droite) projection suivant le plan (001)

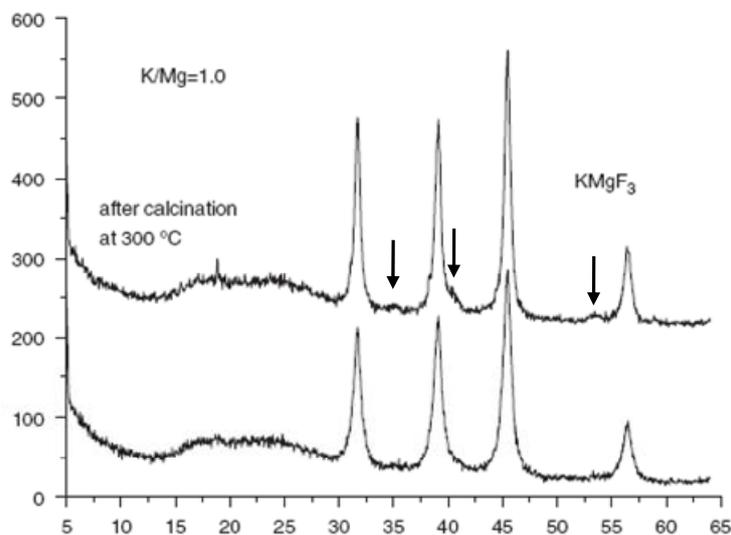
#### I.4.2 Synthèse par voie sol-gel

La synthèse de nanofluorures tels que  $MgF_2$ ,  $CaF_2$  et  $KMgF_3$  a fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs années. La principale méthode de synthèse chimique développée pour ces composés est la voie sol-gel [71-79]. Cette méthode permet l'obtention de matériaux présentant une surface spécifique élevée. Selon Rüdiger et al. [74], trois approches de synthèse sont envisageables pour l'obtention de nanofluorures. La première consiste en la synthèse par voie sol-gel d'oxydes tels que  $MgO$  et  $CaO$  suivie d'une fluoration en phase gaz. La deuxième approche consiste en la synthèse d'un trifluoroacétate de magnésium ou calcium ( $M(CF_3COO)_2$ ) à partir d'un alkoxyde et d'acide trifluoroacétique. Ce trifluoroacétate est ensuite décomposé après traitement thermique pour former un fluorure ou oxyfluorure. La troisième méthode (Figure I-12) consiste en la réaction d'un alkoxyde dissous dans un mélange de solvant non aqueux et d'acide fluorhydrique. Un fluorure pulvérulent est alors formé après séchage. Le composé obtenu peut présenter une très grande surface spécifique, de l'ordre de plusieurs centaines de mètres carrés par gramme, et subir un traitement de fluoration en phase gaz pour augmenter la pureté du produit.



**Figure I-12 :** Synthèse de fluorures par fluoration sol-gel [73]

Murthy et al. <sup>[78]</sup> proposent la synthèse de  $\text{KMgF}_3$  par voie sol-gel en faisant réagir  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$  et  $\text{K}(\text{OCH}_3)$  avec  $\text{K}/\text{Mg} = 1$  dans une solution contenant du méthanol et de l'acide fluorhydrique avec  $\text{HF}/\text{MeOH}=3$ . Le mélange est séché sous vide et calciné à  $300^\circ\text{C}$ . Le composé obtenu présente une surface spécifique de  $85 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui semble en accord avec la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Cependant, l'analyse DRX semble indiquer la présence de deux autres phases, la première correspondant à un massif entre  $15^\circ < 2\theta < 30^\circ$  et la deuxième étant mieux visible après calcination (notée par des flèches sur la Figure I-13). Les contributions de cette dernière phase qui sont visibles pour des valeurs de  $2\theta$  égales à  $35^\circ$ ,  $40^\circ$  et  $53^\circ$  environ, correspondraient respectivement aux pics de diffraction d'indice (101), (111) et (211) de la phase  $\text{MgF}_2$  rutile.



**Figure I-13** : Diffractogrammes X de  $\text{KMgF}_3$  synthétisé par voie sol-gel avant et après calcination <sup>[78]</sup>

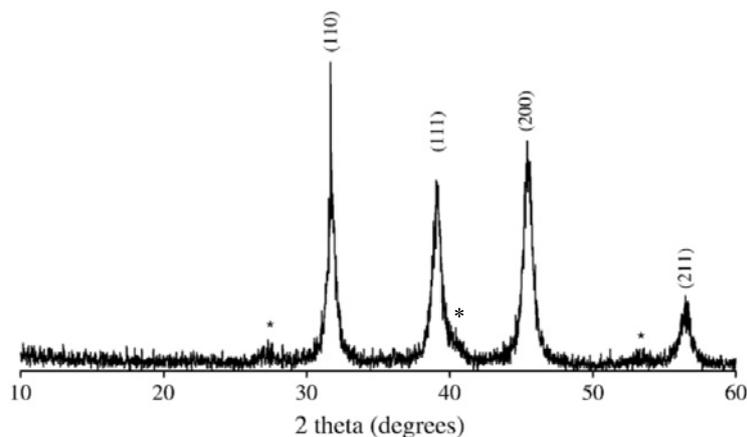
### I.4.3 Synthèse assistée par micro-ondes

La synthèse assistée par micro-ondes a récemment fait l'objet de nombreuses études pour l'obtention de nanomatériaux et notamment pour l'obtention de nanofluorures <sup>[80-86]</sup> car cette méthode présente plusieurs avantages. En effet, cette technique de synthèse est très facile à mettre en œuvre, consomme une faible quantité d'énergie et permet par son mode de chauffage d'obtenir très rapidement des matériaux divisés et homogènes.

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques dont la fréquence se situe entre l'infrarouge et les ondes de radiodiffusion, soit entre 1 GHz et 300 GHz. Au sein d'un four micro-ondes, ces ondes sont produites par un magnétron constitué d'une anode et d'une cathode chauffante. Le champ électrique produit par les deux électrodes couplé à un champ

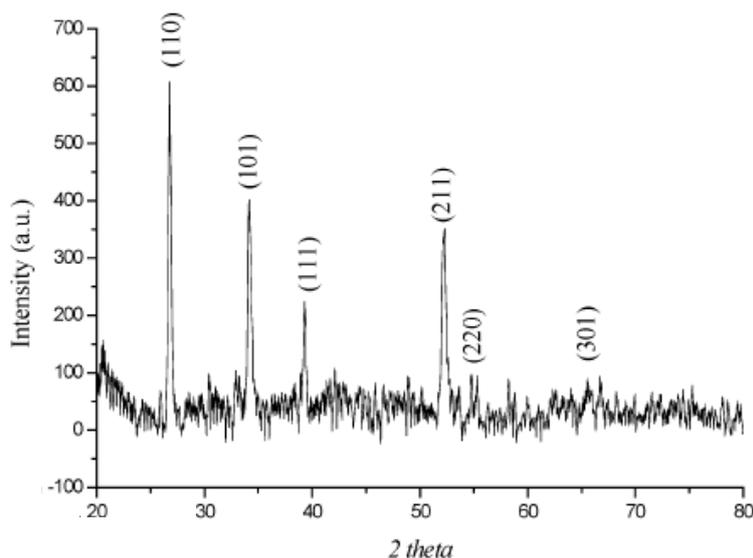
magnétique produit un champ électromagnétique d'ondes dont la fréquence est de 2,45 GHz. Ces ondes sont alors acheminées dans la cavité du four grâce à un guide d'onde. La chaleur qui est transmise à la matière provient alors de la résultante électrique du champ électromagnétique. Ainsi, les mécanismes mis en jeu lors de l'interaction de ce champ avec la matière sont le mécanisme de polarisation dipolaire et le mécanisme de conduction ionique. Le mécanisme de polarisation dipolaire entraîne la rotation des molécules qui possèdent un moment dipolaire. Ces molécules, sous l'effet du champ électrique vont tenter de s'aligner sur ce dernier et vont créer une augmentation de la chaleur par friction et collision avec les autres molécules. Le mécanisme de conduction ionique est dû au déplacement des ions sous l'effet du champ électrique. Le déplacement de ces ions va aussi entraîner des collisions, l'énergie cinétique de ces ions étant convertie en chaleur lors de ces collisions. Ainsi, les avantages liés à ce mode de chauffage sont dus à l'interaction directe entre l'onde de la résultante électrique du champ électromagnétique et la matière, contrairement à un mode de chauffage classique où l'énergie est transmise du réacteur à la matière<sup>[87]</sup>.

Cette méthode de synthèse a été utilisée par Parhi et al.<sup>[85]</sup> et Quan et al.<sup>[80]</sup> pour l'obtention de  $\text{KMgF}_3$ . Le premier auteur a utilisé un four micro-ondes domestique d'une puissance de 1100W opérant à une fréquence de 2,45 GHz. Les précurseurs, KF et  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ont été mélangés et broyés avec un rapport molaire 3:1 puis placés dans un creuset en silice et irradiés pendant 10 minutes. Le composé obtenu a ensuite été lavé à l'eau distillée et à l'éthanol puis séché à 90°C. Les diagrammes DRX révèlent alors la présence de  $\text{MgF}_2$  (\*) à côté de  $\text{KMgF}_3$  (Figure I-14). D'après les auteurs, ces matériaux sont de taille nanométrique et sont très agglomérés. La taille nanométrique semble être en accord avec la largeur à mi-hauteur des pics de diffractions correspondant à  $\text{KMgF}_3$ .



**Figure I-14 :** Diffractogramme X de  $\text{KMgF}_3$  après synthèse dans un four micro-ondes domestique<sup>[85]</sup>

Petrovski et al. <sup>[86]</sup> ont également utilisé un four micro-ondes domestique pour la synthèse de  $\text{MgF}_2$  à partir de  $\text{NH}_4\text{F}$  et  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Le composé obtenu, après chauffage pendant 20 secondes et séchage à l'air, présente des particules dont la taille est comprise entre 0,3 et 0,4  $\mu\text{m}$ , avec des tailles de cristallites comprises entre 22 et 62 nm et une surface spécifique inférieure à 21  $\text{m}^2/\text{g}$ .

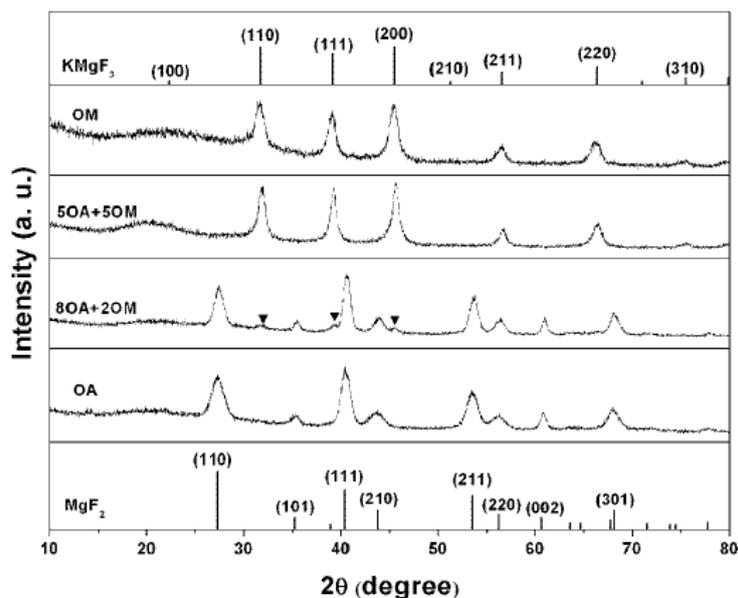


**Figure I-15 :** Diffractogramme X de  $\text{CoF}_2$  après synthèse dans un four micro-ondes domestique <sup>[88]</sup>

De même, Jacob et al. <sup>[88]</sup> ont synthétisé  $\text{CoF}_2$  dans un four micro-ondes domestique de 900W de puissance. Les auteurs ont utilisé du nitrate de cobalt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dans un solvant : 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIBF<sub>4</sub>). Le traitement sous irradiation du mélange s'est déroulé pendant 10 minutes. Le produit ainsi obtenu a ensuite été lavé à l'acétone et à l'éthanol, centrifugé puis séché sous vide. Le composé final était très mal cristallisé (Figure I-15).

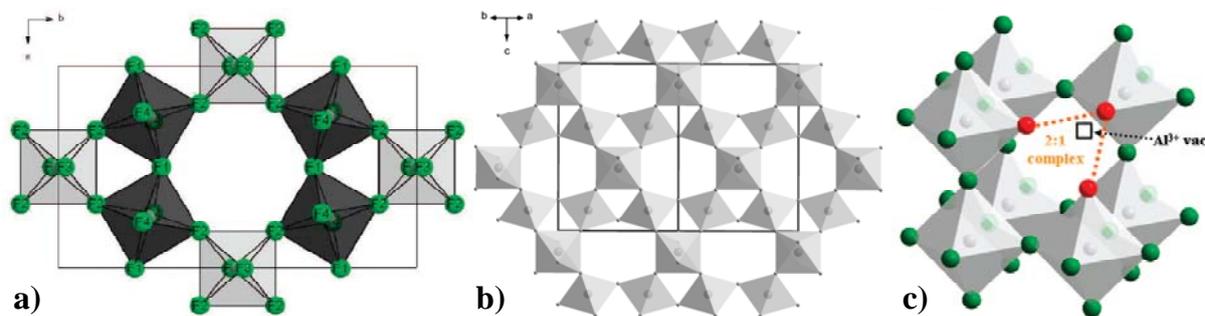
Quan et al. <sup>[80]</sup> ont synthétisé  $\text{KMgF}_3$  dans un four micro-ondes de laboratoire dans lequel la température et la pression peuvent être contrôlées et dont la puissance est de 300W. Les précurseurs utilisés sont les trifluoroacétates de potassium  $\text{K}(\text{CF}_3\text{COO})$  et de magnésium  $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ . Ces composés sont mélangés dans des proportions variées dans l'acide oléique (OA) et/ou le cis-9-octadecenylamine (OM) qui font à la fois office de surfactant et de solvant. Le mélange est alors irradié à 100°C pendant 10 minutes puis à 270°C ou 290°C pendant 30 minutes. Les auteurs ont montré l'influence du rapport OA/OM sur la pureté du composé formé ainsi que sur la taille des particules (Figure I-16). En effet les surfactants utilisés présentent des propriétés chimiques et affinités différentes vis-à-vis des cations mis en jeu, et leurs fonctions organiques vont favoriser la formation d'un composé ou d'un autre. Ces

surfactants ont également une influence sur la morphologie des composés formés, favorisant ou non la croissance cristalline de façon isotrope. Afin d'obtenir des matériaux nanométriques, le choix doit s'orienter vers des composés permettant une étape de nucléation rapide bien séparée de l'étape de croissance, l'étape de nucléation étant favorisée par l'irradiation micro-ondes.



**Figure I-16** : Diffractogrammes X des produits fluorés ( $MgF_2$  et  $KMgF_3$ ) obtenus pour différents rapports de solvant OA/OM (OA : acide oléique ; OM : cis-9-octadecenylamine) <sup>[80]</sup>

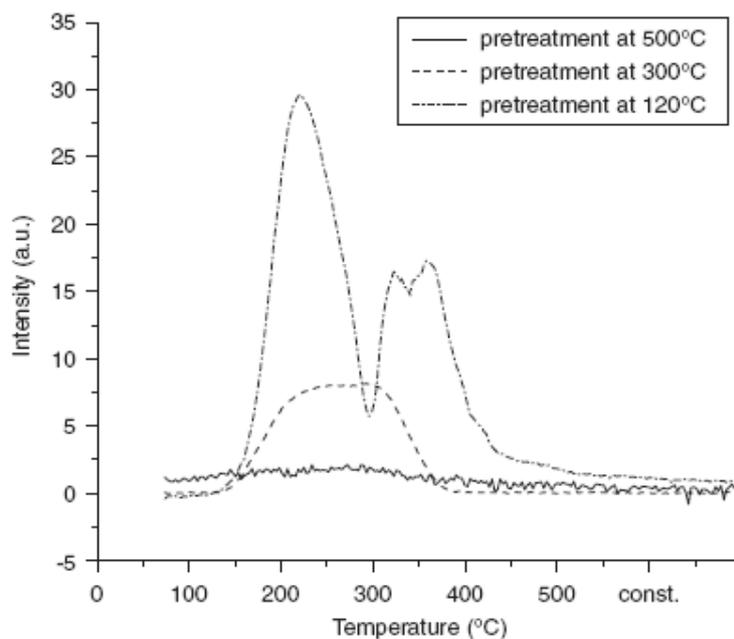
Enfin, Dambournet et al. <sup>[82,83,89]</sup> ont utilisé cette méthode de synthèse pour l'obtention de fluorures d'aluminium de grande surface spécifique afin de mettre en avant les propriétés engendrées par cet effet de surface. Les auteurs ont ainsi synthétisé des fluorures d'aluminium de variétés allotropiques différentes : type bronze de tungstène hexagonal, HTB ( $\beta-AlF_3$ ) <sup>[83]</sup>, type pyrochlore <sup>[89]</sup> et type  $ReO_3$  lacunaire <sup>[82]</sup>, en jouant sur les paramètres de synthèse tels que la nature du précurseur métallique, le rapport molaire HF/Al ou encore la nature du solvant. De plus, ces auteurs ont caractérisé chacun de ces composés en termes d'acidité de surface au sens de Bronsted et/ou Lewis. Les différences dans les propriétés acides sont dues aux structures adoptées par ces composés, aux groupements hydroxyles, aux défauts de surface, à des cations sous-coordinés ou au taux d'hydratation. De plus, il a été mis en avant l'influence de la surface spécifique qui joue un rôle important sur le nombre de sites acides ainsi que sur leur force, une diminution de la taille des particules entraînant une augmentation du nombre de sites forts au sens de Lewis. Ainsi, les auteurs ont mis en évidence des propriétés acides au sens de Lewis en surface de ces matériaux en considérant notamment des ions  $Al^{3+}$  sous-coordinés dans la structure de type HTB- $AlF_3$  par exemple.



**Figure I-17** : Les différents types structuraux d'hydroxyfluorures d'aluminium synthétisés par Dambournet et al. (a) HTB- $\text{AlF}_3$  <sup>[83]</sup>, (b) pyrochlore <sup>[89]</sup> et (c) type  $\text{ReO}_3$  lacunaire <sup>[82]</sup>

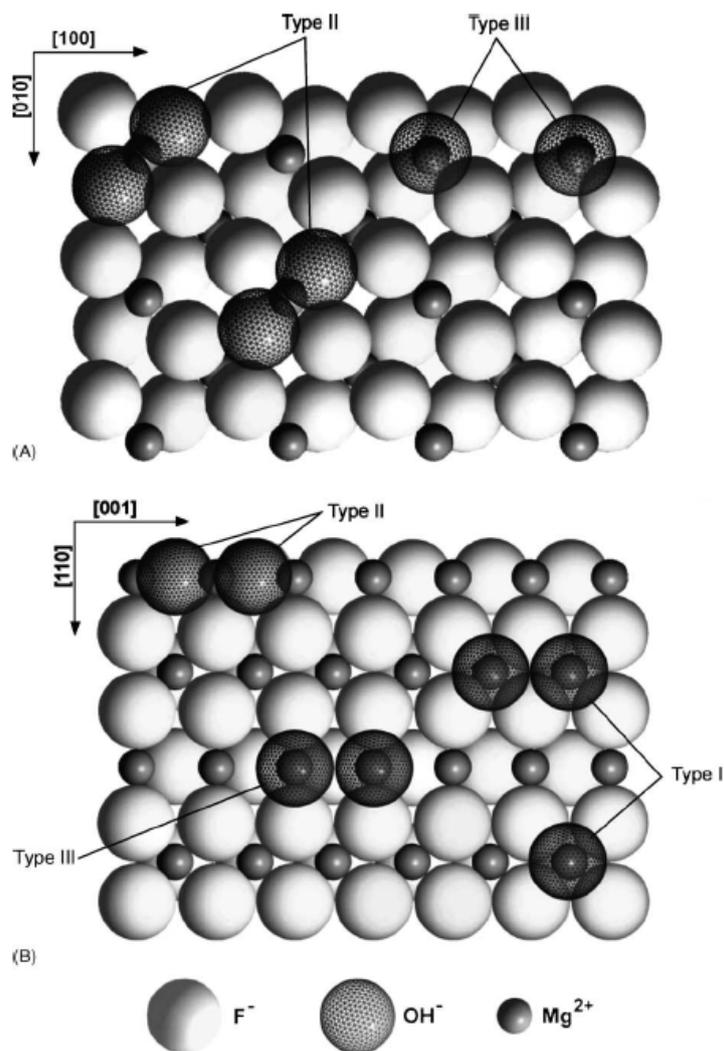
## I.5. Estimation du caractère basique des fluorures considérés

Les composés dont la taille des particules est nanométrique et la surface spécifique élevée présentent une réactivité différente par rapport à celle des composés beaucoup mieux cristallisés et dont la surface spécifique est beaucoup plus faible. Ainsi, les nanofluorures présentent des propriétés acido-basiques liées principalement à la morphologie de surface. Par exemple, il est bien connu que les nanofluorures d'aluminium  $\text{AlF}_3$  possèdent sur leur surface des sites acides très forts <sup>[82,89,90]</sup>. Ces sites actifs sont dus à des arrangements structuraux en surface du matériau, avec des atomes d'aluminium sous-coordinés.  $\text{MgF}_2$  de taille nanométrique présente également une acidité de surface due aux mêmes phénomènes. Ceci a notamment été mis en avant par Murthy et al. <sup>[78]</sup> sur  $\text{MgF}_2$  présentant une surface spécifique comprise entre 150 et 350  $\text{m}^2/\text{g}$ . L'auteur a précisé la force et la quantité de ces sites acides par des mesures de désorption de  $\text{NH}_3$  programmée en température. Plus la température du traitement thermique appliqué au composé est élevée, plus sa surface spécifique est faible et plus le nombre de sites acides et leur force sont faibles (Figure I-18). L'auteur a également mis en avant l'influence de la quantité de groupement hydroxyles au sein du matériau sur ses propriétés acides. Par des mesures d'XPS, il a ainsi montré que plus la quantité de ces groupements est importante, plus l'acidité est faible.



**Figure I-18** : NH<sub>3</sub>-TPD (Thermodésorption programmée en température) sur HS-MgF<sub>2</sub> [78]

Beaucoup moins de travaux ont concerné les propriétés basiques de surface des nanofluorures. Cependant, Wojciechowska et al. [91] ont mis en évidence la présence de tels sites en surface sur MgF<sub>2</sub>. Tout comme les sites acides, la présence de ces sites basiques est en partie due à la taille nanométrique des particules et au désordre structural qu'elle engendre. Mais le facteur déterminant est la présence de groupements hydroxyles à caractère basique en surface du matériau. La présence de sites acides et basiques en surface de ce composé a pu être déterminée par adsorption respectivement de pyridine et d'acide acétique [92].



**Figure I-19 :** Groupements OH en surface de  $\text{MgF}_2$  <sup>[91]</sup>

Plus récemment, Chizallet et al. ont mis en avant le rôle des groupements hydroxyles sur les propriétés basiques de  $\text{MgO}$  <sup>[93]</sup>. Bien qu'il n'y ait pas d'étude dans la littérature qui permette de comparer les propriétés basiques de  $\text{CaF}_2$  et  $\text{MgF}_2$ , il est possible d'avoir une estimation de cette basicité relative en comparant celles de  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ . Dans leur étude sur les propriétés de plusieurs oxydes dont  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ , Zhang et <sup>[94]</sup> al. ont montré que le caractère basique de ces composés coïncide avec l'ordre de ces composés dans le tableau périodique, à savoir  $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$  étant le composé le plus basique.

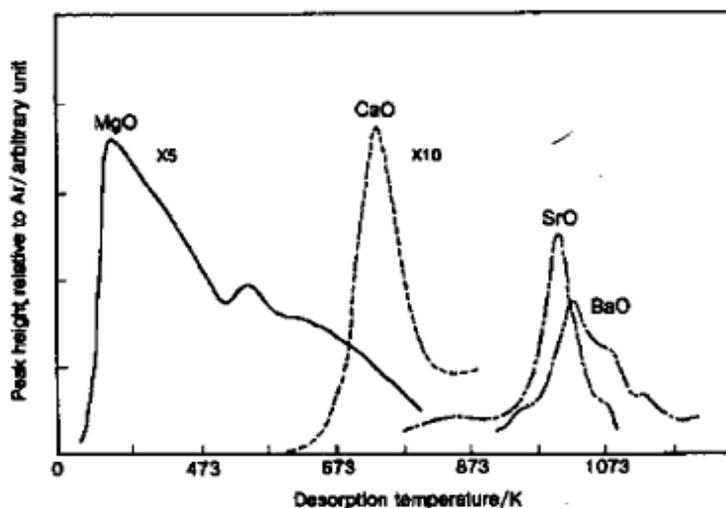


Figure I-20 : CO<sub>2</sub>-TPD sur MgO, CaO, SrO et BaO <sup>[94]</sup>

En considérant le rapport  $\chi/d^2$  évoqué dans la partie I.1.3 pour les ions K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> et Co<sup>3+</sup> respectivement dans les composés KMgF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub> et CoF<sub>3</sub>, un ordre de basicité décroissante peut être établi : K<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Co<sup>2+</sup>>Co<sup>3+</sup>.

| Ion   | K <sup>+</sup>    | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Co <sup>3+</sup> |
|---|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Coordinance                                   | [12]              | [8]              | [6]              | [6]              | [6]              |
| Electronégativité $\chi$                      | 0,91              | 1,04             | 1,23             | 1,70             | 1,70             |
| Composé                                       | KMgF <sub>3</sub> | CaF <sub>2</sub> | MgF <sub>2</sub> | CoF <sub>2</sub> | CoF <sub>3</sub> |
| d(M <sup>n+</sup> -F <sup>-</sup> )<br>(en Å) | 2,821             | 2,366            | 1,987            | 2,040            | 1,895            |
| $\chi/d^2$                                    | 0,11              | 0,19             | 0,31             | 0,41             | 0,47             |

Tableau I-5 : Coordinance, électronégativité, distance interatomique et rapport  $\chi/d^2$  des cations K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> et Co<sup>3+</sup>

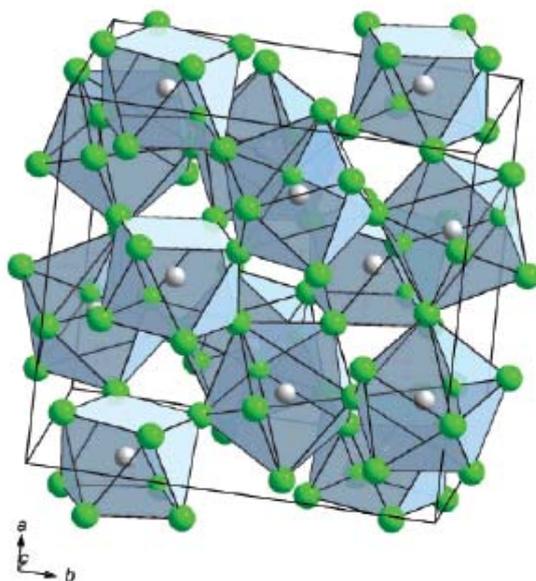
## I.6. Les fluorures à base de cérium et de zirconium

### I.6.1 Les fluorures tétravalents de type ThF<sub>4</sub>/UF<sub>4</sub>

Après s'être intéressés aux fluorures divalents qui présentent plutôt un caractère basique au sens de Lewis, susceptibles de réagir avec des acides de Lewis comme TcF<sub>6</sub> ou ReF<sub>6</sub> et avoir fait un état des lieux sur les fluorures d'aluminium partiellement hydroxylés, nous nous sommes focalisés sur les fluorures tétravalents à base de Zr<sup>4+</sup> non réductible et de Ce<sup>4+</sup> susceptible de se réduire en Ce<sup>3+</sup>. Ainsi à travers ces exemples, la fonction redox, présentée au paragraphe I.3.3 qui s'ajoute aux caractéristiques basiques de Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>, sera abordée. Bien que les composés  $\beta$ -ZrF<sub>4</sub> et CeF<sub>4</sub> aient été largement étudiés <sup>[95,96]</sup>, la solution solide Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>F<sub>4</sub> n'a jamais fait l'objet de publications.  $\beta$ -ZrF<sub>4</sub> et CeF<sub>4</sub> adoptent une structure

monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$  isostructurale de  $UF_4$  et  $ThF_4$ . Les anions  $F^-$  forment un réseau de polyèdres à 10 faces (antiprisme carré) liés par leurs sommets. Le centre de chaque antiprisme est occupé par un cation  $Ce^{4+}$  ou  $Zr^{4+}$  en coordination 8 (Figure I-21). La taille plus importante du cation  $Ce^{4+}$  par rapport à celle de  $Zr^{4+}$  engendre des paramètres de maille, un volume de maille et des distances interatomiques plus importants pour  $CeF_4$  que pour  $\beta-ZrF_4$  (Tableau I-6 et Tableau I-7). Ces différences entraînent un déplacement des pics de diffraction X vers les faibles valeurs de  $\theta$  pour  $CeF_4$ .

De plus, le rapport  $\chi/d^2$  décrit dans la partie I.1.3 est plus faible pour  $CeF_4$  que pour  $\beta-ZrF_4$ , ce qui traduit un caractère basique au sens de Lewis plus fort pour  $CeF_4$  que pour  $\beta-ZrF_4$ .



**Figure I-21** : Maille de  $\beta-ZrF_4$  <sup>[97]</sup>

|                     | $CeF_4$     | $\beta-ZrF_4$ |
|---------------------|-------------|---------------|
| a (Å)               | 12,5883(8)  | 11,71         |
| b (Å)               | 10,6263(8)  | 9,89          |
| c (Å)               | 8,2241(9)   | 7,65          |
| $\beta$ (°)         | 126,24(1)   | 126,15        |
| V (Å <sup>3</sup> ) | 887,29(650) | 715,39        |

**Tableau I-6** : Paramètres de maille de  $CeF_4$  <sup>[95]</sup> et  $\beta-ZrF_4$  <sup>[96]</sup>

| CeF <sub>4</sub> |    |       |       | β-ZrF <sub>4</sub> |    |       |       |            |    |       |       |            |    |       |
|------------------|----|-------|-------|--------------------|----|-------|-------|------------|----|-------|-------|------------|----|-------|
| <i>Ce1</i>       | F7 | 2,200 | ..... | <i>Ce2</i>         | F2 | 2,222 | ..... | <i>Zr1</i> | F5 | 2,031 | ..... | <i>Zr2</i> | F4 | 2,048 |
|                  | F4 | 2,213 | ..... |                    | F2 | 2,222 | ..... |            | F1 | 2,072 | ..... |            | F4 | 2,048 |
|                  | F2 | 2,237 | ..... |                    | F3 | 2,228 | ..... |            | F6 | 2,118 | ..... |            | F6 | 2,052 |
|                  | F6 | 2,240 | ..... |                    | F3 | 2,228 | ..... |            | F5 | 2,127 | ..... |            | F6 | 2,052 |
|                  | F7 | 2,241 | ..... |                    | F5 | 2,238 | ..... |            | F7 | 2,131 | ..... |            | F7 | 2,088 |
|                  | F3 | 2,254 | ..... |                    | F5 | 2,238 | ..... |            | F2 | 2,132 | ..... |            | F7 | 2,088 |
|                  | F5 | 2,269 | ..... |                    | F6 | 2,304 | ..... |            | F3 | 2,148 | ..... |            | F3 | 2,139 |
|                  | F1 | 2,271 | ..... |                    | F6 | 2,304 | ..... |            | F4 | 2,180 | ..... |            | F3 | 2,139 |

**Tableau I-7 :** Distances interatomiques (en Å) Ce<sup>4+</sup>-F<sup>-</sup> et Zr<sup>4+</sup>-F<sup>-</sup> dans les composés CeF<sub>4</sub> et β-ZrF<sub>4</sub>

|   | CeF <sub>4</sub> |       | β-ZrF <sub>4</sub> |       |
|---|------------------|-------|--------------------|-------|
|   | Ce1              | Ce2   | Zr1                | Zr2   |
| Electronégativité $\chi$ de M <sup>4+</sup> | 1,08             | 1,08  | 1,22               | 1,22  |
| Distance interatomique moyenne M-F (en Å)   | 2,241            | 2,248 | 2,117              | 2,082 |
| $\chi/d^2$                                  | 0,22             | 0,21  | 0,27               | 0,28  |

**Tableau I-8 :** Electronégativité  $\chi$ , distance interatomique moyenne et rapport  $\chi/d^2$  de CeF<sub>4</sub> et ZrF<sub>4</sub>

### I.6.2 Synthèse et propriétés des fluorures à base de Ce<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup>

Plusieurs méthodes brevetées par Tressaud et al. [98] permettent la synthèse de CeF<sub>4</sub>. La première méthode consiste à fluorer en phase gaz une poudre de dioxyde de cérium CeO<sub>2</sub> de taille nanométrique issue du commerce sous un flux de fluor F<sub>2</sub>, pur ou dilué dans un gaz neutre tel que l'argon ou sous atmosphère de fluorure d'hydrogène anhydre. Cette fluoration est réalisée sous F<sub>2</sub> à une température de 300°C pendant 4h. Plus la température de fluoration est élevée, plus la cristallinité et la taille des cristallites du composé final sont élevées. Avant fluoration, la poudre peut subir un traitement thermique sous air à 500°C pour éliminer des impuretés telles que des nitrates issus de la synthèse de l'oxyde ainsi qu'un dégazage sous vide dynamique à 150°C pour éliminer toute trace d'eau en surface du matériau. Après fluoration, la poudre doit être conservée en atmosphère sèche pour éviter son hydrolyse partielle.

Un deuxième procédé consiste dans un premier temps à précipiter du trifluorure de cérium CeF<sub>3</sub> à partir de trinitrate de cérium Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ou de trichlorure de cérium CeCl<sub>3</sub> en milieu HF aqueux et sous irradiation micro-ondes à 85°C. Dans un deuxième temps, après séchage sous atmosphère neutre, CeF<sub>3</sub> subit un traitement thermique sous F<sub>2</sub> pendant 3 heures voire 5 heures à des températures comprises entre 150°C et 500°C.

Plusieurs techniques de synthèse de  $ZrF_4$  sont répertoriées. L'une d'entre elles est le dépôt physique en phase vapeur (PVD) avec un traitement à  $470^\circ C$  pendant 20 minutes sous vide primaire pour l'obtention de guides d'onde sous forme de film de type  $ZrF_4-LaF_3-ErF_3-YbF_3$  (ZLEYb) <sup>[99]</sup>. Une autre technique de synthèse de  $ZrF_4$  est la fluoration de  $ZrO_2$  synthétisé par voie sol-gel sous HF ou  $NF_3$  à des températures comprises entre  $200^\circ C$  et  $300^\circ C$  <sup>[100]</sup>.  $ZrF_4$  peut également être synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à partir du système  $ZrBr_4-HF$  <sup>[101]</sup>.

$CeF_4$  et  $ZrF_4$  sont des composés ayant des propriétés et des applications très différentes. Pour  $CeF_4$ , l'une d'entre elles est le stockage et la génération de fluor  $F_2$  <sup>[98]</sup>. En effet,  $CeF_4$  se décompose en  $CeF_3$  et libère du fluor jusqu'à 9% de son poids, soit 0,5 mole de  $F_2$  pour une mole de  $CeF_4$ , à des températures inférieures à  $400^\circ C$  selon l'équation suivante :



Ainsi, ce composé peut être utilisé comme agent fluorant.

$ZrF_4$  est quant à lui utilisé principalement pour ses propriétés optiques notamment dans des verres du type  $ZrF_4-LaF_3-ErF_3$ . Ces verres fluorés sont intéressants par rapport aux verres silicatés car ils peuvent contenir une grande quantité d'erbium et possèdent des phonons de basse énergie <sup>[99,102]</sup>.

### I.6.3 Les fluorures à valence mixte

Benner et al. <sup>[103]</sup> ont notamment caractérisé des composés de type  $Sm^{3+}Zr^{4+}F_7$  <sup>[104]</sup> tels que  $EuSnF_7$  et  $YSnF_7$  mettant en jeu des cations de valence +3 et +4. Ces deux composés adoptent une structure monoclinique dont le groupe d'espace est  $P2_1$  et les paramètres de maille sont répertoriés dans le Tableau I-9.

|             | $EuSnF_7$ | $YSnF_7$  |
|-------------|-----------|-----------|
| a (Å)       | 6,056(1)  | 5,954(9)  |
| b (Å)       | 5,628(1)  | 5,5646(7) |
| c (Å)       | 8,175(1)  | 8,057(1)  |
| $\beta$ (°) | 103,09(2) | 103,32(1) |

**Tableau I-9** : Paramètres de maille de  $EuSnF_7$  et  $YSnF_7$  <sup>[103]</sup>

Renaudin et al. <sup>[105]</sup> ont mis en évidence la présence d'un état de valence mixte  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  dans le composé  $Li_{5,5}Ce_{12}F_{50}$ . Cette phase a été synthétisée par réaction en phase solide de  $LiF$ ,  $CeF_3$  et  $CeF_4$  pour un rapport molaire 1:1:3. Tout comme les composés présentés précédemment,  $Li_{5,5}Ce_{12}F_{50}$  adopte une structure monoclinique (groupe d'espace  $P2_1$ ) avec les

paramètres de maille  $a=8,82391(7)$  Å,  $b=22,9188(2)$  Å,  $c=8,85384(7)$  Å,  $\beta=90,6093(2)^\circ$ , avec des distances interatomiques  $\text{Ce}^{4+}\text{-F}^-$  comprises entre 2,09 Å et 2,36 Å pour les atomes de cérium de valence +4 en coordinence 8, et entre 2,12 Å et 2,48 Å pour les atomes de valence +4 en coordinence 9. Si l'on prend en compte les valences du cérium, la formule globale de ce composé s'écrit  $\text{Li}_{2+x}\text{Ce}_x^{3+}\text{Ce}_{12-x}^{4+}\text{F}_{50}$  ( $x=3,5$ ). Deux types de lithium sont présents dans la structure : un premier type de lithium, substituant certains atomes de cérium en coordinence 8 est décalé par rapport au centre du décaèdre et un deuxième type en position interstitielle peut être intercalé en quantité variable ; ce dernier type de lithium engendre la réduction d'un certain nombre d'atomes de cérium ( $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ). La présence des deux types de lithium et de la valence mixte du cérium ont respectivement été mises en évidence par RMN de  $^7\text{Li}$  et par XPS (Figure I-22).

L'obtention d'une solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_4$  permettrait d'augmenter le désordre au sein de la structure monoclinique et faciliterait le déplacement des ions  $\text{F}^-$  lors de la réduction de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_4$  en  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{4-y}$ . Ainsi, après réduction, le composé  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{4-y}$  serait constitué de cérium aux valences +3 et +4 du type  $\text{Ce}_{1-x-y}^{4+}\text{Ce}_y^{3+}\text{Zr}_x\text{F}_{4-y}$ .

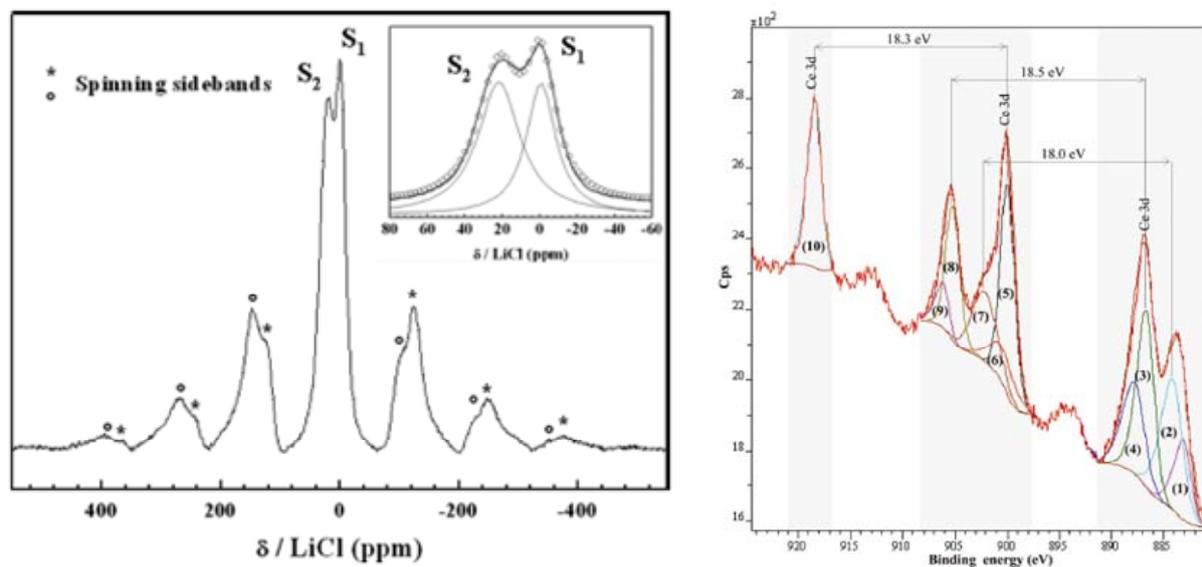


Figure I-22 : RMN de  $^7\text{Li}$  (à gauche) et XPS de  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  (à droite) [105]

## I.7. Conclusion chapitre I

Ainsi, dans ce premier chapitre, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la chimie du technétium, du rhénium et de l'uranium, notamment les fluorures et oxyfluorures de ces éléments pour des hauts degrés d'oxydation et plus particulièrement à  $\text{UF}_6$ ,  $\text{TcF}_6$  et  $\text{ReF}_6$ . Ces composés sont très volatils et très sensibles à l'humidité. D'après les différentes études traitant de l'acidité de Lewis de ces composés, il apparaît que  $\text{TcF}_6$  soit celui dont l'acidité est la plus forte suivi de  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$ . De plus, des expériences ont montré que le rhénium est plus stable au degré d'oxydation +6 lorsqu'il se trouve sous la forme d'un fluorure et au degré d'oxydation +7 lorsqu'il est sous la forme d'un oxyde, dans nos conditions expérimentales.

Les techniques de purification de  $\text{UF}_6$ , nombreuses et variées, ont été décrites. Il faut signaler que les brevets sur la purification de  $\text{UF}_6$  par adsorption sur les nanofluorures  $\text{CaF}_2$  et  $\text{MgF}_2$  ne donnent cependant aucune indication sur le mécanisme d'adsorption ni même sur les composés susceptibles de se former. La structure et la synthèse des nanofluorures  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{CoF}_3$  et  $\text{CaF}_2$  potentiellement intéressants ont été présentées. Le principe de la synthèse assistée par micro-ondes a été détaillé et les différentes études utilisant cette technique pour l'obtention de ces matériaux exposées. L'évaluation de la basicité des ces composés a été réalisée grâce au calcul du rapport  $\chi/d^2$  et l'ordre de basicité décroissante a pu être établi :  $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Co}^{3+}$ .

Enfin, les fluorures tétravalents  $\text{CeF}_4$  et  $\text{ZrF}_4$  ainsi que les fluorures à valence mixte ont été présentés. La solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_4$  n'a jamais été reportée dans la littérature et devrait présenter des propriétés intéressantes notamment grâce à la possible réduction de l'atome de cérium ( $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ). Elle fera l'objet d'une étude dans le chapitre III.



## Chapitre II

# Les nanofluorures

## KMgF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub> et CaF<sub>2</sub>

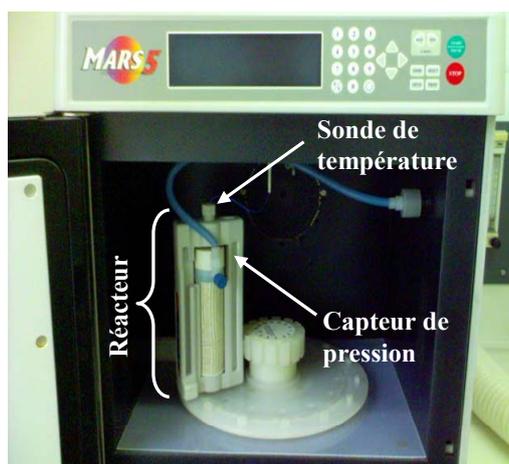
---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>II.1. Synthèse .....</b>   | <b>45</b> |
| <b>II.2. Analyse par diffraction des rayons X.....</b>  | <b>46</b> |
| <b>II.3. Caractérisation par microscopie électronique haute résolution (METHR)<br/>de KMgF<sub>3</sub>.....</b>                                     | <b>50</b> |
| <b>II.4. Corrélation T<sub>F<sub>2</sub></sub> / Surface spécifique / Taux d'oxygène .....</b>  | <b>53</b> |
| <b>II.5. Mise en évidence des groupements hydroxyles par RMN de <sup>19</sup>F et <sup>1</sup>H.....</b>  | <b>57</b> |
| <b>II.6. Adsorption de molécules sondes / FTIR .....</b>  | <b>64</b> |
| II.6.1 Introduction.....  | 64        |
| II.6.2 Mode opératoire.....   | 66        |
| II.6.3 Résultats et discussions.....  | 67        |
| II.6.3.1 Stabilité des groupements hydroxyles en surface des fluorures divisés.....   | 69        |
| II.6.3.2 Adsorption de propyne .....  | 74        |
| II.6.3.3 Influence de la surface spécifique sur l'adsorption de propyne .....   | 82        |
| II.6.4 Conclusions.....   | 86        |
| <b>II.7. Analyse thermogravimétrique sous He et mise en évidence des lacunes<br/>anioniques et d'un phénomène de déprotonation/protonation.....</b> | <b>87</b> |
| <b>II.8. Conclusion chapitre II.....</b>  | <b>91</b> |



## II.1. Synthèse

Dans le cadre de ce travail de thèse, la synthèse des nanofluorures divalents  $MF_2$  avec  $M=Mg, Ca, Ba, Co$  et ternaire tel que  $KMgF_3$  peut être décrite en trois étapes successives : une étape de synthèse assistée par irradiation micro-ondes, un traitement thermique sous atmosphère neutre et une étape de fluoration en phase gaz sous fluor élémentaire ( $F_2$ ) dilué dans l'argon ou non.



**Figure II-1** : Réacteur, capteur de pression et sonde de température au sein du four micro-ondes

Le four micro-ondes utilisé est de type MARS 5 travaillant à une fréquence de 2,45 GHz commercialisé par l'entreprise CEM. La température de réaction et la pression sont contrôlées en modulant sa puissance au sein d'un réacteur où sont introduits les réactifs. La température et la pression maximale de travail sont respectivement égales à 200°C et 55 bars. Cette méthode de synthèse a été choisie pour les raisons évoquées dans la partie I.4.3 page 29.

De manière générale, cette étape se déroule selon le protocole qui suit. Les précurseurs cationiques sont introduits dans un réacteur en téflon TFM de 100 mL qui contient au préalable 40 mL d'isopropanol. A cela est ajouté de l'acide fluorhydrique HF dilué à 40% dans de l'eau. Le réacteur est ensuite placé dans un support qui est positionné dans le four (Figure II-1). Les conditions de synthèse pour l'obtention d'un composé pur et très divisé sont résumées dans le Tableau II-1. Le produit de synthèse obtenu est alors centrifugé puis séché sous air en étuve à 100°C.

Après broyage, la poudre obtenue est traitée pendant 5 heures sous un flux d'argon à 300°C, puis sous un flux de gaz constitué de 10% de fluor dans 90% d'argon à 400°C pendant cinq heures. Seul  $CoF_2$  ne subit pas le deuxième traitement thermique sous  $F_2$  car dans ces conditions il s'oxyderait partiellement pour former  $CoF_3$ .

| <b>CaF<sub>2</sub></b>   | <b>MgF<sub>2</sub></b>   | <b>BaF<sub>2</sub></b>                            | <b>CoF<sub>2</sub></b>   | <b>KMgF<sub>3</sub></b>  |
|--|--|---|--|--|
| <b>Précurseurs</b>   |  |   |  |  |
| Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>HF (40 %) | Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>HF (40 %) | Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub><br>HF (40 %) | Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>HF (40 %) | Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>KFHF<br>HF (40 %) |
| $n_{\text{HF}}/n_{\text{Ca}} = 2$                                    | $n_{\text{HF}}/n_{\text{Mg}} = 2$                                    | $n_{\text{HF}}/n_{\text{Ba}} = 2$                 | $n_{\text{HF}}/n_{\text{Co}} = 3$                                    | $n_{\text{HF}}/n_{\text{Mg}} = 3$<br>$n_{\text{K}}/n_{\text{Mg}} = 1,1$      |
| <b>Solvant</b>   |  |   |  |  |
| Isopropanol (40 mL)  |  |   |  |  |
| <b>Paramètres du four micro-ondes</b>                                |  |   |  |  |
| Puissance 300W   |  |   |  |  |
| Pourcentage maximum de puissance 100 %                               |  |   |  |  |
| Temps de montée en température 5 min                                 |  |   |  |  |
| Agitation 3 (maximum)  |  |   |  |  |
| 30 min   | 30 min   | 30 min  | 30 min   | 60 min   |
| 110°C  | 90°C   | 150°C   | 150°C  | 150°C  |

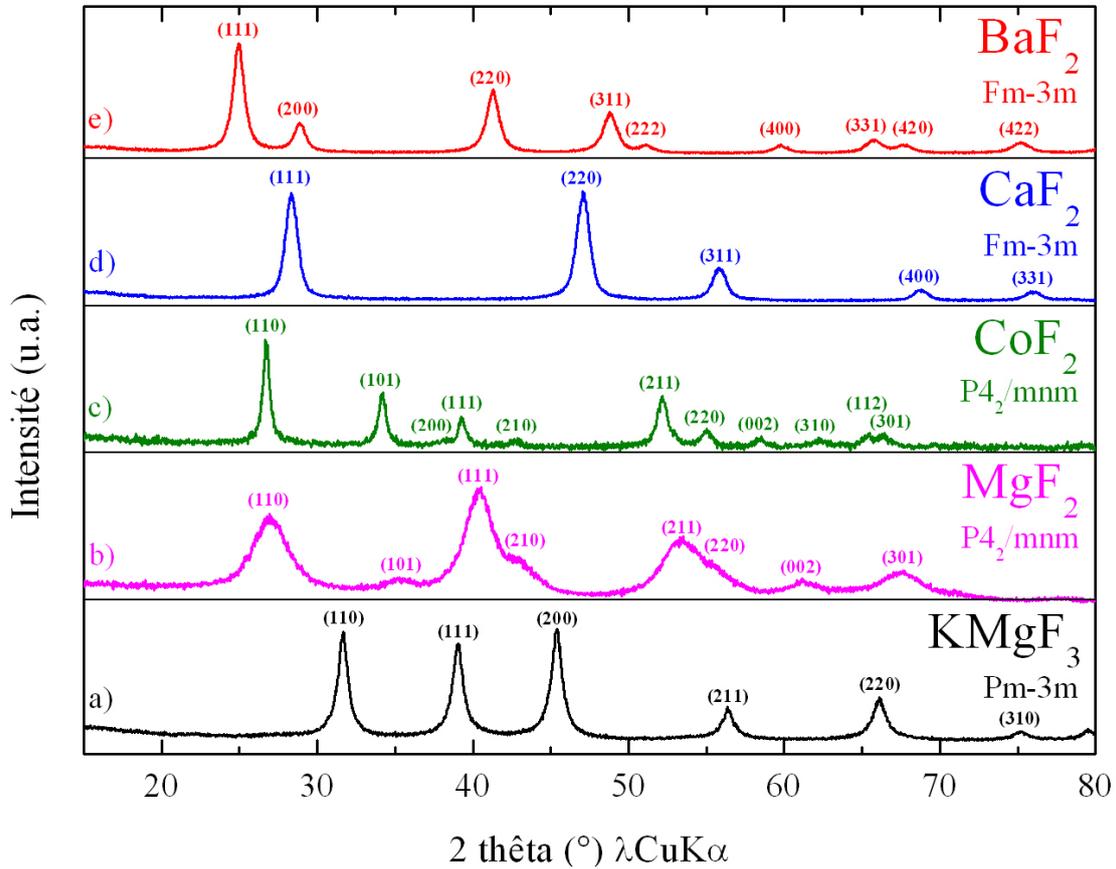
**Tableau II-1** : Conditions de synthèse assistée par micro-ondes de MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> et KMgF<sub>3</sub>

Les conditions de synthèse de ces composés ont été déterminées en jouant sur de multiples paramètres tels que la nature des précurseurs (acétate, chlorure), le rapport  $n_{\text{HF}}/n_{\text{M}}$ , le rapport  $n_{\text{K}}/n_{\text{Mg}}$  pour KMgF<sub>3</sub>, la température de synthèse, la durée de synthèse... Par exemple, pour la synthèse de KMgF<sub>3</sub>, une température trop faible engendre une réaction qui n'est pas totale aboutissant à la formation d'un produit biphasé contenant MgF<sub>2</sub> et KMgF<sub>3</sub>. Au contraire, une température de synthèse trop élevée aboutit à la formation de K<sub>2</sub>MgF<sub>4</sub>. Un rapport  $n_{\text{K}}/n_{\text{Mg}}$  trop élevé peut aussi se traduire par la formation de K<sub>2</sub>MgF<sub>4</sub>. Pour la synthèse de CoF<sub>2</sub>, un rapport  $n_{\text{HF}}/n_{\text{M}}=3$  est nécessaire. En effet, lorsque la valeur de ce rapport est inférieure à 3, le composé final est un hydroxyfluorure du type Co(OH)F.

## II.2. Analyse par diffraction des rayons X

La pureté phasique de ces composés après la deuxième étape de synthèse a été contrôlée par diffraction des rayons X des poudres. Pour cela, un diffractomètre PANalytical X'pert MPD en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ , équipé d'un monochromateur arrière graphite et d'une anticathode de cuivre a été utilisé. Sa tension de travail est de 40 kV pour une intensité de 40 mA. Ces analyses s'effectuent à température ambiante pour des angles de diffraction compris entre 5° et 80°, un pas de 0,02° et un temps de comptage de deux secondes. Les composés hygroscopiques ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre Philips PW1730 en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ -2 $\theta$  équipé d'un monochromateur arrière graphite. Sa tension de travail est également de 40 kV pour une intensité de 40 mA. Les valeurs des radiations  $K_{\alpha_1}$  et  $K_{\alpha_2}$  sont respectivement 1,54056 Å et 1,54439 Å. Les diffractogrammes X des différents

composés obtenus après la première étape de synthèse en four micro-ondes révèlent pour chacun d'entre eux une pureté phasique ainsi que des largeurs de pic à mi-hauteur importantes, caractéristiques de tailles de cristallite ou de domaines de cohérence faibles (Figure II-2).



**Figure II-2 :** Diffractogrammes X de (a)  $\text{KMgF}_3$ , (b)  $\text{MgF}_2$ , (c)  $\text{CoF}_2$ , (d)  $\text{CaF}_2$  et (e)  $\text{BaF}_2$  après synthèse assistée par micro-ondes

Les paramètres de maille et la taille des cristallites ont été déterminés pour chaque composé et après chaque étape de synthèse à l'aide du logiciel FullProf par affinement de type Le Bail utilisant la fonction de Thompson-Cox-Hastings. La qualité des affinements effectués est estimée à l'aide des facteurs de reliabilité  $cR_p$  et  $cR_{wp}$  suivants :

$$cR_p = \frac{\sum_i |y_{i_{\text{obs}}} - y_{i_c}|}{\sum_i |y_{i_{\text{obs}}} - y_{i_f}|} \quad \text{avec} \quad S = \sum_i w_i (y_{i_{\text{obs}}} - y_{i_c})^2$$

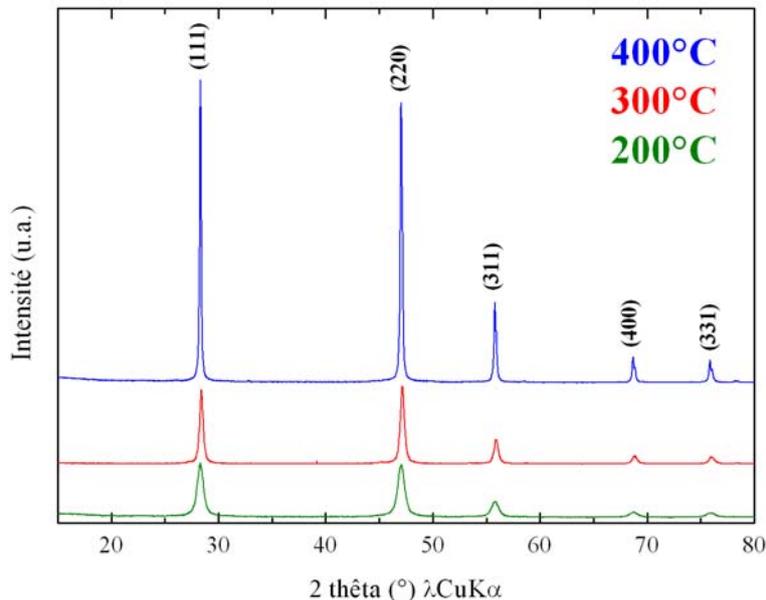
$$cR_{wp} = \left[ \frac{S}{\sum_i w_i |y_{i_{\text{obs}}} - y_{i_f}|^2} \right]^{1/2} \quad w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

$i$  : numéro du pas de mesure  
 $y_{i_{\text{obs}}}$  : nombre de coups observés au pas "i"  
 $y_{i_c}$  : nombre de coups calculés au pas "i"

$y_i$  : nombre de coups propre au fond continu calculé au pas "i"

$\sigma_i$  : écart type sur  $y_i$

Un exemple d'affinement de ce type est illustré sur la Figure II-4 pour  $\text{KMgF}_3$  synthétisé selon le protocole décrit dans la partie II.1 après fluoration en phase gaz (10%  $\text{F}_2/\text{Ar}$ ) à  $400^\circ\text{C}$ . Les paramètres de maille, le volume de maille, la taille des cristallites, la surface spécifique théorique  $S_{\text{th}}$  ainsi que les facteurs de reliabilité  $cR_p$  et  $cR_{\text{wp}}$  après affinement pour chacun des composés et après chaque étape de synthèse, notamment la fluoration en phase gaz sous 10%  $\text{F}_2/\text{Ar}$  à  $400^\circ\text{C}$ , sont reportés dans le Tableau II-3. Ces calculs révèlent alors dans un premier temps que cette technique de synthèse assistée par micro-ondes permet l'obtention de matériaux très divisés avec des tailles de cristallites moyennes de l'ordre de 3 nm pour  $\text{MgF}_2$ . Dans un deuxième temps, ces calculs révèlent l'impact des différentes étapes de synthèse sur le degré de cristallisation des composés avec notamment l'augmentation de la taille des cristallites après chaque étape de traitement thermique. Ce phénomène est illustré par la diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction du composé après chacune de ces étapes (Figure II-3).



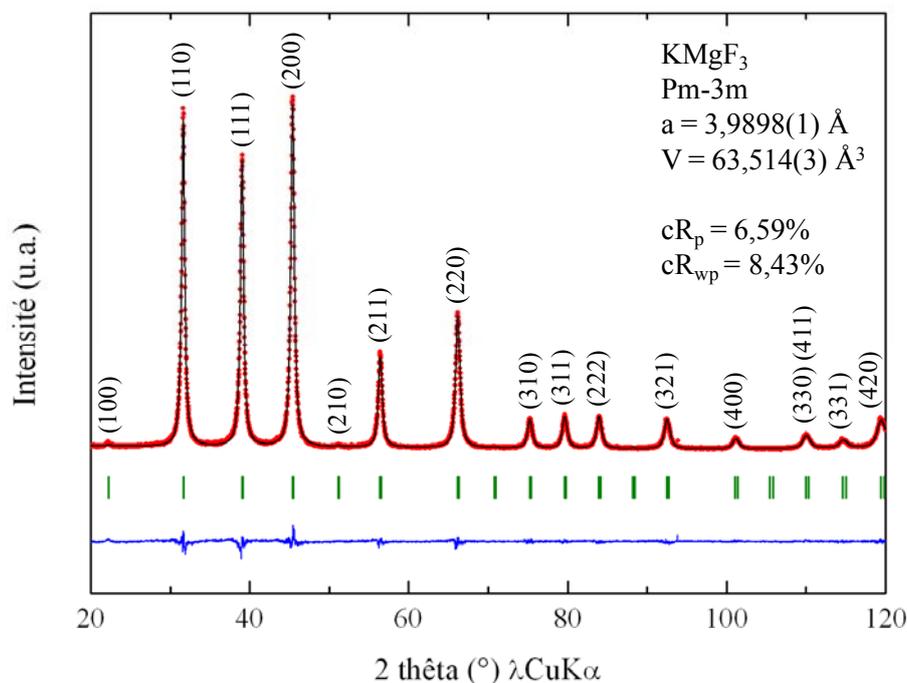
**Figure II-3** : Diffractogramme X de  $\text{CaF}_2$  (a) après synthèse assistée par micro-ondes, (b) suivie d'une calcination à  $300^\circ\text{C}$  sous Ar et (c) suivie d'une fluoration en phase gaz à  $400^\circ\text{C}$  sous 10% $\text{F}_2/\text{Ar}$

L'étape de fluoration en phase gaz, ici sous 10%  $\text{F}_2/\text{Ar}$  à  $400^\circ\text{C}$  pendant 5 heures, provoque en particulier une cristallisation très significative du matériau qui est due à la forte réactivité du fluor gazeux. Parmi tous les composés étudiés, la cristallisation de  $\text{KMgF}_3$  est moins importante (Tableau II-3) et aboutit à des tailles de cristallite de 11 nm seulement.

Ainsi, la présence conjointe de deux éléments électropositifs tels que  $K^+$  et  $Mg^{2+}$  stabilisés au sein d'un réseau 3D comme la pérovskite, permet de réduire de façon conséquente la taille des cristallites par rapport à  $MgF_2$  ou  $KF$ . Ce phénomène n'a pas été bien élucidé à ce jour. Cette faible cristallisation permettra par la suite d'obtenir des composés hautement divisés (faible taille de cristallite et grande surface spécifique) et de grande pureté (faible taux d'oxygène) grâce à une température de fluoration relativement élevée. En revanche, en raison de l'accroissement de la taille des particules lors de la fluoration, la synthèse de composés de grande surface spécifique correspondant aux fluorures  $MgF_2$ ,  $CaF_2$  et  $BaF_2$  sera effectuée à des températures de fluoration plus faibles au détriment de la présence d'une quantité conséquente d'oxygène résiduel. En effet, la surface spécifique théorique  $S_{th}$  de  $KMgF_3$  après fluoration en phase gaz à  $400^\circ C$  est largement supérieure à celle des autres composés. Cette surface spécifique a été calculée d'après la relation  $S_{th} = \frac{3}{\rho \cdot r_c}$  qui relie la surface spécifique théorique  $S_{th}$  au rayon des cristallites et à la densité du composé (Tableau II-2). Elle sera déterminée expérimentalement par la suite à partir des courbes BET.

|        | $KMgF_3$ | $CaF_2$ | $MgF_2$ | $CoF_2$ | $BaF_2$ |
|--------|----------|---------|---------|---------|---------|
| $\rho$ | 3,14     | 3,18    | 3,19    | 4,59    | 5,01    |

**Tableau II-2** : Densité  $\rho$  de  $KMgF_3$ ,  $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $CoF_2$  et  $BaF_2$



**Figure II-4** : Diffractogrammes X expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail utilisant la fonction de Thompson-Cox-Hastings (en noir), différence entre ces diffractogrammes (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour  $KMgF_3$  après fluoration en phase gaz sous 10%  $F_2$  à  $400^\circ C$

|                         | Paramètres<br>de maille<br>(Å) | Volume de<br>la maille<br>(Å <sup>3</sup> ) | Taille des<br>cristallites (nm)<br>(±1 nm) | S <sub>th</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) | cR <sub>p</sub><br>(%) | cR <sub>wp</sub><br>(%) |
|-------------------------|--------------------------------|---|--|--|------------------------|-------------------------|
| <b>KMgF<sub>3</sub></b> | SG : Pm-3m                     |   |  |  |                        |                         |
| μ-onde                  | a = 3,9962(9)                  | 63,82(3)                                    | 8  | 239(4)                                 | 13,0                   | 14,9                    |
| Calciné à 300°C         | a = 3,9934(3)                  | 63,68(1)                                    | 10   | 191(3)                                 | 9,74                   | 11,9                    |
| Fluoré à 400°C          | a = 3,9929(5)                  | 63,66(1)                                    | 11   | 174(2)                                 | 9,97                   | 12,0                    |
| <b>MgF<sub>2</sub></b>  | SG : P4 <sub>2</sub> /mnm      |   |  |  |                        |                         |
| μ-onde                  | a = 4,707(4)<br>c = 3,035(3)   | 67,2(1)                                     | 3  | 627(23)                                | 10,7                   | 12,7                    |
| Calciné à 300°C         | a = 4,638(1)<br>c = 3,051(1)   | 65,64(4)                                    | 5  | 376(9)                                 | 8,07                   | 9,91                    |
| Fluoré à 400°C          | a = 4,6234(6)<br>c = 3,0515(5) | 65,23(2)                                    | 38   | 49(1)                                  | 10,4                   | 13,2                    |
| <b>CoF<sub>2</sub></b>  | SG : P4 <sub>2</sub> /mnm      |   |  |  |                        |                         |
| μ-onde                  | a = 4,7108(8)<br>c = 3,1544(6) | 70,00(2)                                    | 12   | 109(1)                                 | 41,3                   | 27,6                    |
| Calciné à 300°C         | a = 4,708(1)<br>c = 3,1633(7)  | 70,14(3)                                    | 18   | 73(1)                                  | 27,1                   | 22,1                    |
| <b>CaF<sub>2</sub></b>  | SG : Fm-3m                     |   |  |  |                        |                         |
| μ-onde                  | a = 5,462(2)                   | 162,91(8)                                   | 8  | 236(4)                                 | 10,5                   | 12,8                    |
| Calciné à 300°C         | a = 5,4625(8)                  | 163,00(4)                                   | 10   | 189(2)                                 | 7,68                   | 11,1                    |
| Fluoré à 400°C          | a = 5,4638(6)                  | 163,11(3)                                   | 37   | 51(1)                                  | 7,39                   | 11,3                    |
| <b>BaF<sub>2</sub></b>  | SG : Fm-3m                     |   |  |  |                        |                         |
| μ-onde                  | a = 6,195(1)                   | 237,75(7)                                   | 9  | 133(2)                                 | 7,92                   | 10,5                    |
| Calciné à 300°C         | a = 6,193(1)                   | 237,55(9)                                   | 12   | 100(1)                                 | 8,00                   | 11,2                    |
| Fluoré à 400°C          | a = 6,1979(6)                  | 238,09(4)                                   | 55   | 22(1)                                  | 7,04                   | 11,4                    |

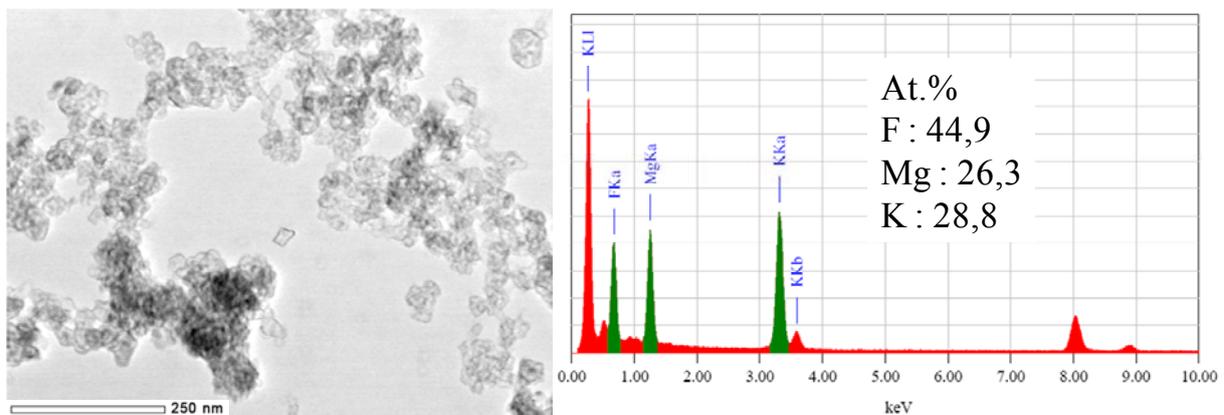
**Tableau II-3 :** Paramètres de maille (Å), volume de maille (Å<sup>3</sup>), taille de cristallite (nm), surface spécifique théorique S<sub>th</sub> (m<sup>2</sup>/g) et facteurs de reliabilité cR<sub>p</sub> et cR<sub>wp</sub> (%) de KMgF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> et BaF<sub>2</sub> après synthèse assistée par micro-ondes, suivie d'une calcination à 300°C sous argon et d'une fluoration en phase gaz à 400°C

### II.3. Caractérisation par microscopie électronique haute résolution (METHR) de KMgF<sub>3</sub>

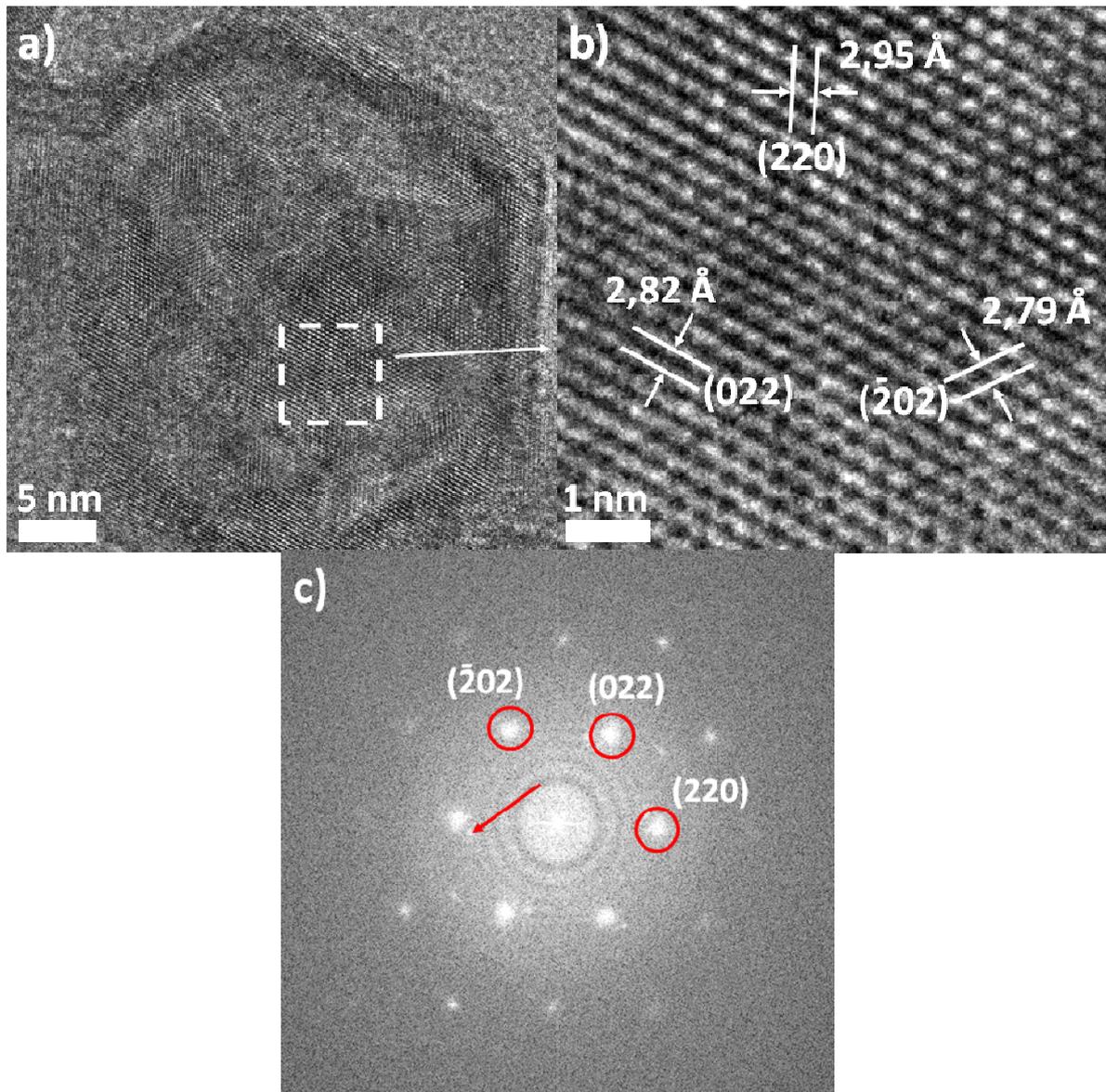
Le composé KMgF<sub>3</sub> a fait l'objet d'une étude plus approfondie d'un point de vue microscopique afin de vérifier l'homogénéité du matériau ainsi que sa taille nanométrique (collaboration J. Majimel). Les échantillons pour observations en microscopie électronique en transmission (MET) dans ses modes conventionnels : haute résolution (MEHR) et analyse chimique (STEM-EDX), sont préparés en mettant en suspension quelques milligrammes de poudre dans de l'isopropanol. Cette solution est ensuite plongée dans une cuve à ultrasons afin de désagglomérer les entités constitutives de cette poudre. Quelques gouttes de ce

mélange sont alors déposées sur une grille en cuivre de 3mm de diamètre recouverte d'une membrane de carbone qui, par adhésion, retient les particules du matériau à observer. Les grilles sont enfin séchées 15 minutes à l'air. Les diverses caractérisations en MET sont effectuées à l'aide d'un microscope JEOL 2200 FS équipé d'un canon à émission de champ travaillant à 200 kV pour une résolution ponctuelle de 0,23 nm. Les clichés de MET Haute Résolution sont enregistrés à l'aide d'une caméra GATAN Ultrascan CCD 2k x 2k et les traitements post-observation réalisés grâce au logiciel Digital Micrograph ®. Les spectres ainsi que les cartographies EDX ont été acquis sur ce même appareil par l'intermédiaire d'un détecteur JEOL. Afin d'être représentatif de la globalité du matériau étudié, nous avons multiplié les observations sur plusieurs échantillons et plusieurs zones d'un même échantillon. Nous ne montrerons dans ce manuscrit, par souci de concision, que les images les plus représentatives de nos expériences.

Ainsi, une analyse EDX a d'abord été effectuée pour caractériser l'homogénéité. L'échantillon étudié est une poudre de  $\text{KMgF}_3$  synthétisée suivant les trois étapes décrites dans la partie II.1 avec une température de fluoration en phase gaz de 400°C. Cette analyse révèle une homogénéité des éléments cationiques sondés avec un rapport proche de 1. Cependant, l'analyse révèle aussi, de manière générale, un taux de fluor faible. Ce taux est d'autant plus faible que la zone analysée est claire et donc que les cristallites sont isolés les uns des autres. Lors de l'analyse, une dégradation de l'échantillon qui est plus importante sur les zones claires a été observée ce qui peut expliquer de plus faibles taux de fluor. De plus, la Figure II-5 montre que le matériau est relativement aggloméré selon les zones examinées et que les particules de  $\text{KMgF}_3$  ont généralement des tailles comprises entre 10 et 50 nm. Ceci peut expliquer la différence entre la surface spécifique mesurée (96  $\text{m}^2/\text{g}$ ) et  $S_{\text{th}}$  (174  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Enfin, ces particules présentent des formes géométriques facettées.



**Figure II-5 :** Cliché EDX et image MET de  $\text{KMgF}_3$



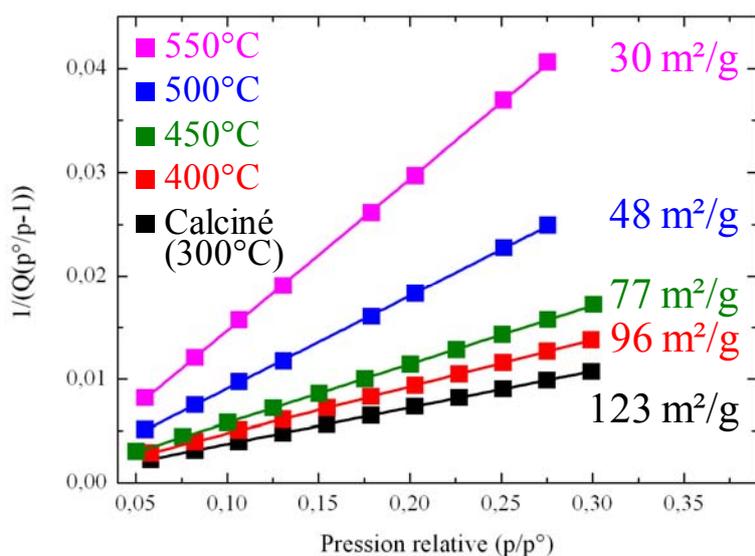
**Figure II-6 :** Clichés MET haute résolution d'une particule de  $\text{KMgF}_3$  (a) et (b), et transformée de Fourier du cliché (a) suivant l'axe de zone  $[1\bar{1}1]$  (c)

Comme on peut le voir sur le cliché MET haute résolution, les particules de  $\text{KMgF}_3$  sont facettées avec une forme hexagonale (Figure II-6). Les côtés de la particule correspondent aux plans  $(022)$ ,  $(\bar{2}02)$  et  $(220)$ . Ces plans appartiennent à la famille de plan  $\{220\}$  et les distances interréticulaires sont respectivement égales à  $2,82 \text{ \AA}$ ,  $2,79 \text{ \AA}$  et  $2,95 \text{ \AA}$ . D'après l'analyse par diffraction des rayons X, ces distances doivent être de  $2,82 \text{ \AA}$ . La différence entre ces dernières ainsi que la déviation vis-à-vis de la distance calculée par diffraction des rayons X proviennent de la difficulté de réglage de l'appareillage due à l'instabilité du matériau sous le faisceau. Cette déviation est bien mise en avant par les anneaux de diffusion sur la Figure II-6 (c) représentant la transformée de Fourier de l'image (a). Notons que

l'apparition de ces anneaux de diffusion est due à une phase amorphe provenant du porte-échantillon sans aucun rapport avec l'échantillon. De plus, la transformée de Fourier révèle une structure de symétrie cubique caractéristique de la structure pérovskite de  $\text{KMgF}_3$  illustrée par la présence des spots de diffraction entourés en rouge sur la Figure II-6 (c). Les spots de diffraction mis en avant par la flèche rouge correspondent quant à eux à une deuxième particule située en haut à gauche sur la figure (a).

## II.4. Corrélation $T_{F_2}$ / Surface spécifique / Taux d'oxygène

Lors de la troisième étape de la synthèse, la température de fluoration en phase gaz  $T_{F_2}$  s'avère être d'une importance capitale pour mieux gérer la taille des cristallites. Cette cristallisation plus ou moins importante aura un impact essentiel sur la surface spécifique du matériau et ainsi sur ses propriétés de surface et de réactivité.



**Figure II-7 :** Courbes BET pour  $\text{KMgF}_3$  après calcination à  $300^\circ\text{C}$  sous Ar et pour différentes températures de fluoration en phase gaz ( $10\% \text{F}_2/\text{Ar}$ )

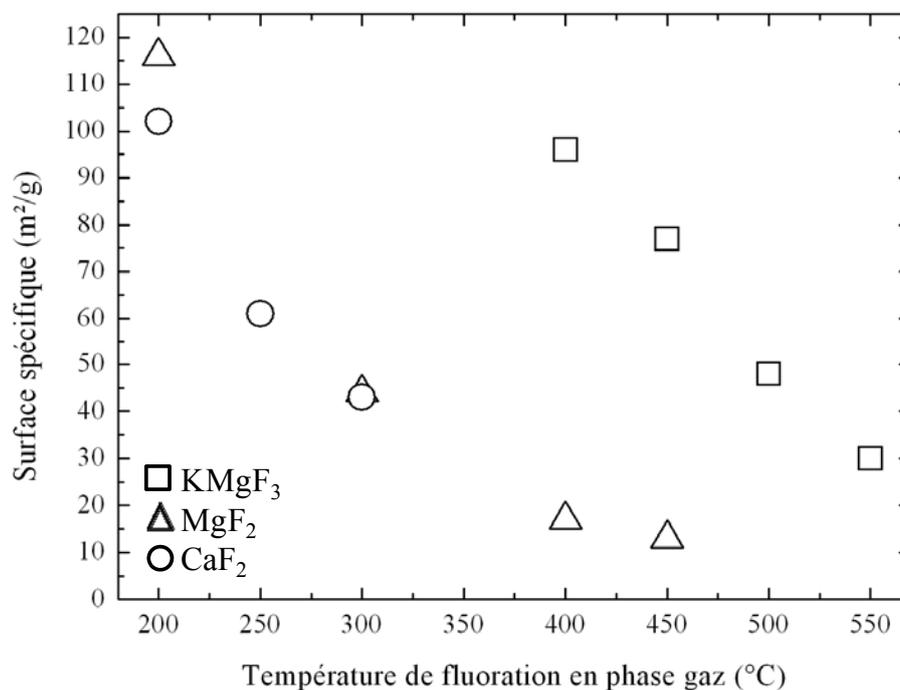
L'influence de la température de fluoration ( $10\% \text{F}_2/\text{Ar}$ ) est illustrée par la variation des caractéristiques morphologiques de  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$  suivantes (Tableau II-4) : taille des cristallites et surface spécifique théorique  $S_{th}$  calculées de la même manière que dans la partie II.2, ainsi que la surface spécifique SA calculée à partir des courbes BET, le taux d'oxygène dosé et les facteurs de fiabilité  $cR_p$  et  $cR_{wp}$ . Un exemple de courbes BET est illustré à la Figure II-7 pour  $\text{KMgF}_3$  fluoré à différentes températures. Le taux d'oxygène a été mesuré à l'aide d'un spectromètre FTIR couplé à un four au sein duquel l'échantillon est placé dans un

creuset en graphite et chauffé jusqu'à sa température de décomposition. Le CO gazeux formé à la suite de cette décomposition est alors dosé par spectroscopie infrarouge. Ainsi, cette technique permet de prendre en compte uniquement l'oxygène de structure et donc dans ce cas précis les groupements hydroxyles remplaçant le fluor.

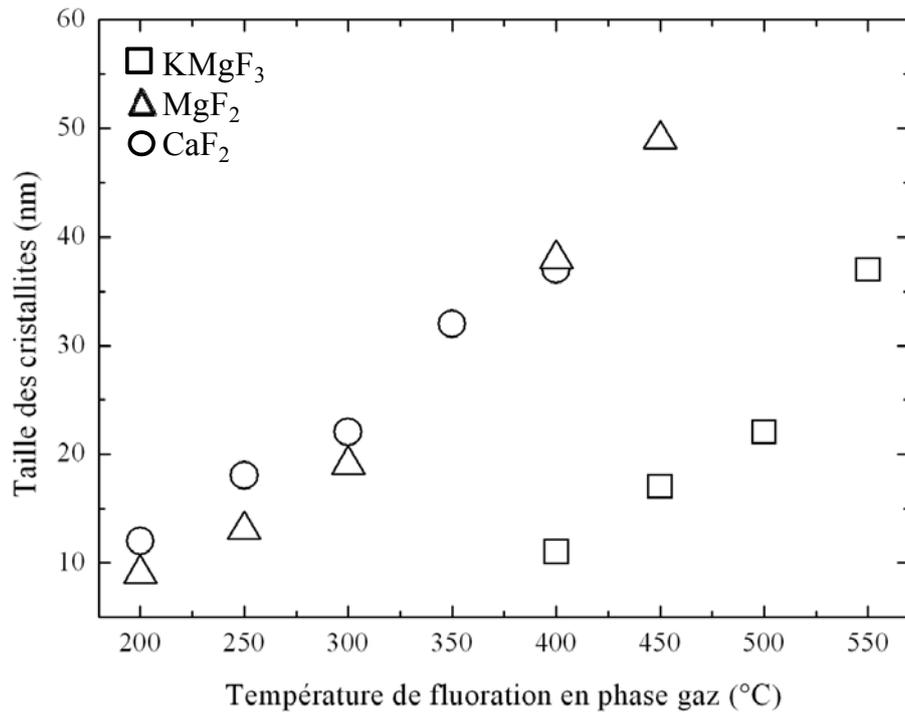
| $T_{\text{fluoration}}$ | Paramètres et volume de maille ( $\text{\AA}$ , $\text{\AA}^3$ ) | Taille des cristallites (nm) ( $\pm 1$ nm) | $S_{\text{th}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | SA ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Taux d'oxygène (wt.%) ( $\pm 0,1$ ) | $cR_p$ (%) | $cR_{\text{wp}}$ (%) |
|-------------------------|--|--|---|------------------------------|-------------------------------------|------------|----------------------|
| <b>KMgF<sub>3</sub></b> | SG : Pm-3m   |  |   |                              |                                     |            |                      |
| 400°C                   | a = 3,9929(5)<br>V = 63,66(1)                                    | 11   | 174(2)                                    | 96                           | -                                   | 9,97       | 12,0                 |
| 450°C                   | a = 3,9921(7)<br>V = 63,62(2)                                    | 17   | 112(1)                                    | 77                           | 1,8                                 | 16,4       | 17,5                 |
| 500°C                   | a = 3,9907(2)<br>V = 63,55(1)                                    | 22   | 87(1)                                     | 48                           | 1,3                                 | 9,47       | 11,8                 |
| 550°C                   | a = 3,9908(3)<br>V = 63,56(1)                                    | 37   | 52(1)                                     | 30                           | 0,8                                 | 10,4       | 12,9                 |
| <b>MgF<sub>2</sub></b>  | SG : P4 <sub>2</sub> /mnm  |  |   |                              |                                     |            |                      |
| 200°C                   | a = 4,6258(6)<br>c = 3,0469(4)<br>V = 65,20(1)                   | 9  | 209(3)                                    | 116                          | 1,4                                 | 8,4        | 11,2                 |
| 250°C                   | a = 4,6208(7)<br>c = 3,0464(5)<br>V = 65,04(2)                   | 13   | 145(2)                                    | -                            | 1,3                                 | 11,8       | 15,6                 |
| 300°C                   | a = 4,6220(5)<br>c = 3,0488(3)<br>V = 65,13(1)                   | 19   | 99(1)                                     | 44                           | 0,8                                 | 9,68       | 13,3                 |
| 400°C                   | a = 4,6234(6)<br>c = 3,0515(5)<br>V = 65,23(2)                   | 38   | 49(1)                                     | 17                           | -                                   | 10,4       | 13,2                 |
| 450°C                   | a = 3,6207(2)<br>c = 3,0501(2)<br>V = 65,12(1)                   | 49   | 38(1)                                     | 13                           | 0,3                                 | 7,99       | 12,2                 |
| <b>CaF<sub>2</sub></b>  | SG : Fm-3m   |  |   |                              |                                     |            |                      |
| 200°C                   | a = 5,4642(6)<br>V = 163,15(3)                                   | 12   | 157(2)                                    | 102                          | 1,1                                 | 7,48       | 10,9                 |
| 250°C                   | a = 5,4589(8)<br>V = 162,67(4)                                   | 18   | 105(1)                                    | 61                           | 1,0                                 | 12,2       | 18,5                 |
| 300°C                   | a = 5,4633(6)<br>V = 163,06(3)                                   | 22   | 86(1)                                     | 43                           | -                                   | 8,97       | 15,0                 |
| 350°C                   | a = 5,4618(7)<br>V = 162,94(4)                                   | 32   | 59(1)                                     | 16                           | 0,3                                 | 12,7       | 20,0                 |
| 400°C                   | a = 5,4638(6)<br>V = 163,11(3)                                   | 37   | 51(1)                                     | -                            | -                                   | 7,39       | 11,3                 |

**Tableau II-4 :** Influence de la température de fluoration en phase gaz sur les paramètres de maille ( $\text{\AA}$ ), volume de maille ( $\text{\AA}^3$ ), taille de cristallite (nm), surface spécifique théorique  $S_{\text{th}}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), surface spécifique mesurée ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), taux d'oxygène et facteurs de fiabilité  $cR_p$  et  $cR_{\text{wp}}$  (%) de  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$

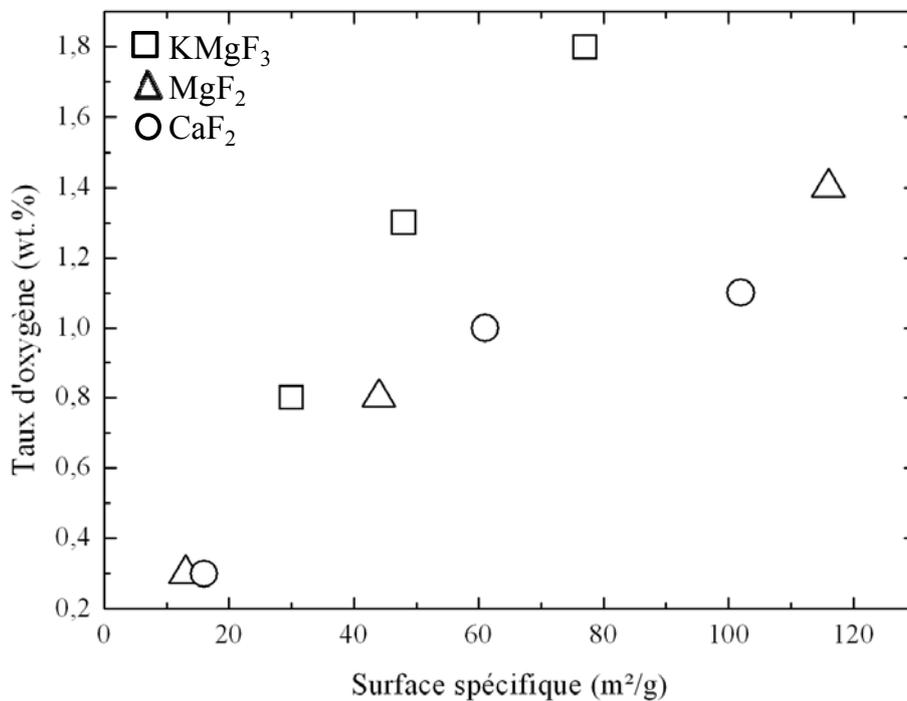
Pour ces trois composés la taille des cristallites augmente quasi-linéairement en fonction de la température de fluoration en phase gaz (Figure II-9). Ceci peut être expliqué par une croissance des grains accrue sous l'effet de cette température. De plus, la surface spécifique théorique  $S_{th}$  est d'autant plus faible que cette température est élevée, ainsi que la surface spécifique mesurée SA (Figure II-8), ceci peut également être engendré par un effet de frittage des grains toujours sous l'effet de la température de fluoration en phase gaz. La surface spécifique mesurée est cependant plus faible que  $S_{th}$ , ce qui indique que les différents composés sont polycristallins ou agglomérés, comme on a pu le voir dans l'étude précédente par microscopie électronique. De plus, le taux d'oxygène mesuré au sein de ces matériaux suit la même évolution que celle de la surface spécifique. Plus la température de fluoration en phase gaz est élevée, plus le taux d'oxygène résiduel est faible (Figure II-10). En effet, lorsque la température augmente, la réactivité vis-à-vis de  $F_2$  devient de plus en plus élevée contribuant aussi à réduire le taux d'hydroxyles substitués aux ions  $F^-$ .



**Figure II-8 :** Evolution de la surface spécifique de  $KMgF_3$  ( $\square$ ),  $CaF_2$  ( $\circ$ ) et  $MgF_2$  ( $\Delta$ ) en fonction de la température de fluoration en phase gaz (10% $F_2$ /Ar)



**Figure II-9 :** Evolution de la taille des cristallites de KMgF<sub>3</sub> (□), CaF<sub>2</sub> (●) et MgF<sub>2</sub> (▲) en fonction de la température de fluoration en phase gaz (10%F<sub>2</sub>/Ar)



**Figure II-10 :** Evolution du taux d'oxygène (wt.%) au sein de KMgF<sub>3</sub> (□), CaF<sub>2</sub> (●) et MgF<sub>2</sub> (▲) en fonction de la surface spécifique

Ainsi, le taux d'oxygène au sein de ces composés étant connu après différents traitements de fluoration, il s'agit en fait d'hydroxyfluorures tels que KMgF<sub>3-x</sub>(OH)<sub>x</sub>, CaF<sub>2-x</sub>(OH)<sub>x</sub> et

MgF<sub>2-x</sub>(OH)<sub>x</sub> dont les valeurs de x après dosage de l'oxygène peuvent être calculées (Tableau II-5). Par souci de clarté dans la suite du manuscrit, les formules de ces composés resteront KMgF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> et MgF<sub>2</sub>.

| T <sub>fluoration</sub> (°C) | KMgF <sub>3</sub> | MgF <sub>2</sub> | CaF <sub>2</sub> |
|------------------------------|-------------------|------------------|------------------|
| 200                          | -                 | 0,06             | 0,05             |
| 250                          | -                 | 0,05             | 0,05             |
| 300                          | -                 | 0,03             | -                |
| 350                          | -                 | -                | 0,01             |
| 450                          | 0,13              | 0,01             | -                |
| 500                          | 0,10              | -                | -                |
| 550                          | 0,06              | -                | -                |

**Tableau II-5 :** Valeurs de x ( $\pm 0,01$ ) pour KMgF<sub>3-x</sub>(OH)<sub>x</sub>, MgF<sub>2-x</sub>(OH)<sub>x</sub> et CaF<sub>2-x</sub>(OH)<sub>x</sub> en fonction de la température de fluoration en phase gaz

## II.5. Mise en évidence des groupements hydroxyles par RMN de <sup>19</sup>F et <sup>1</sup>H

KMgF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub> et CaF<sub>2</sub> ont été caractérisés par Résonance Magnétique Nucléaire du fluor <sup>19</sup>F et du proton <sup>1</sup>H (collaboration C. Legein, Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LdOF) et Monique Body, Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC) au Mans). Chaque composé cité ci-dessus a été caractérisé pour deux températures de fluoration en phase gaz différentes afin de mieux appréhender la présence des groupements hydroxyles (Tableau II-6). Les composés traités à plus haute température sont notés LSA (Low Surface Area) et les composés traités à plus faible température sont notés HSA (High Surface Area).

| Composé           | Echantillon | T <sub>fluoration</sub> (°C) | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | x ( $\pm 0,01$ ) |
|-------------------|-------------|------------------------------|--|------------------|
| KMgF <sub>3</sub> | HSA         | 450                          | 77                                     | 0,13             |
|                   | LSA         | 550                          | 31                                     | 0,06             |
| MgF <sub>2</sub>  | HSA         | 200                          | 116                                    | 0,06             |
|                   | LSA         | 450                          | 13                                     | 0,01             |
| CaF <sub>2</sub>  | HSA         | 200                          | 102                                    | 0,05             |
|                   | LSA         | 350                          | 16                                     | 0,01             |

**Tableau II-6 :** Composés caractérisés par RMN MAS de <sup>19</sup>F et <sup>1</sup>H

Cette technique de caractérisation exploite les propriétés associées à l'existence de spins nucléaires. Chaque atome ayant un noyau de spin non nul est une sonde RMN de la structure à l'échelle atomique. Parmi ces noyaux figurent le fluor <sup>19</sup>F et l'hydrogène <sup>1</sup>H dont les spins nucléaires sont I=½. Cette technique de caractérisation va ainsi permettre d'étudier

l'environnement du fluor et de l'hydrogène au sein de nos matériaux. Le principe et les conditions expérimentales sont résumés dans l'annexe 1 page 157.

Pour comparer les résultats obtenus dans cette étude, le déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$ , l'intensité relative des raies ainsi que leur largeur sont utilisés. Les spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  et de  $^1\text{H}$  sont représentés sur les Figures II-11(a), II-12 et II-13 et les valeurs de  $\delta_{iso}$ , d'intensité relative des raies ainsi que de leur largeur sont indiquées dans le Tableau II-7. Ces valeurs ont été calculées après reconstruction des spectres telle que sur la Figure II-11 (b). Pour chaque composé, les valeurs des déplacements chimiques correspondent relativement bien aux valeurs répertoriées dans la littérature <sup>[73,106-109]</sup>, à savoir des déplacements chimiques d'environ -184 ppm, -198 ppm et -108 ppm respectivement pour  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$ . Ces déplacements chimiques ont été calculés à partir d'un modèle proposé par Bureau et al. <sup>[109]</sup> selon l'équation suivante.

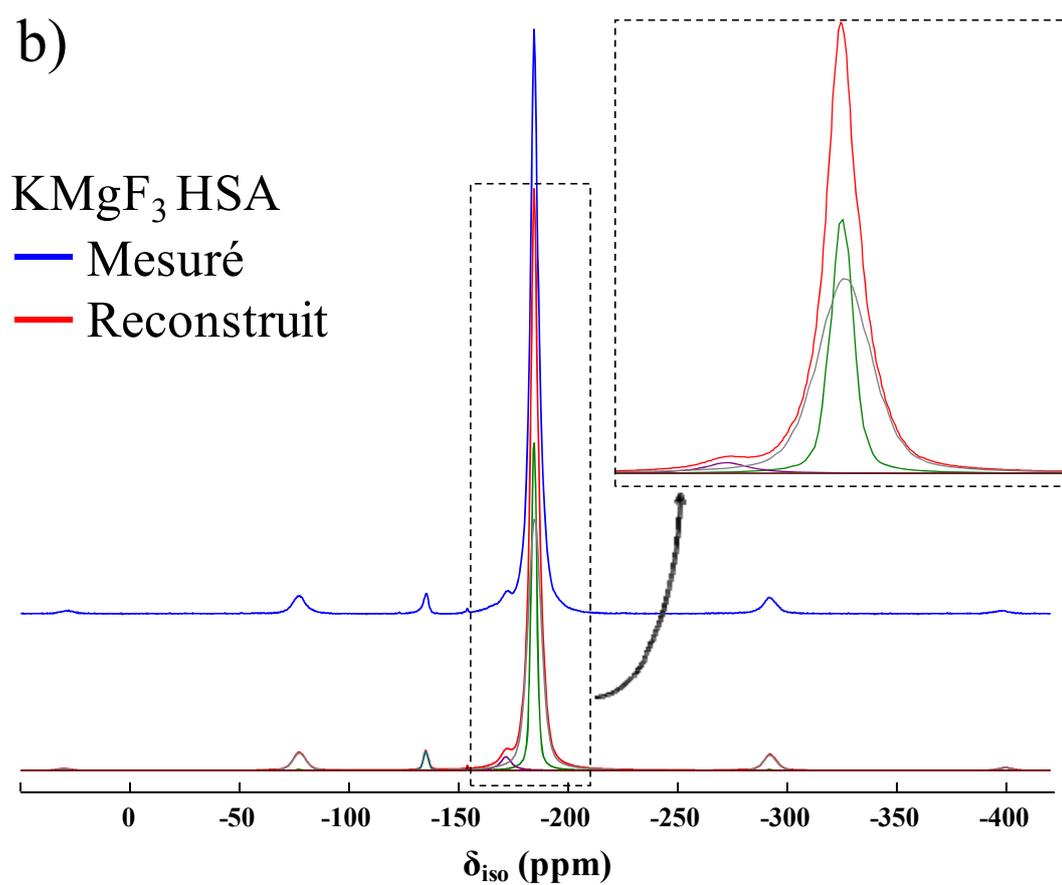
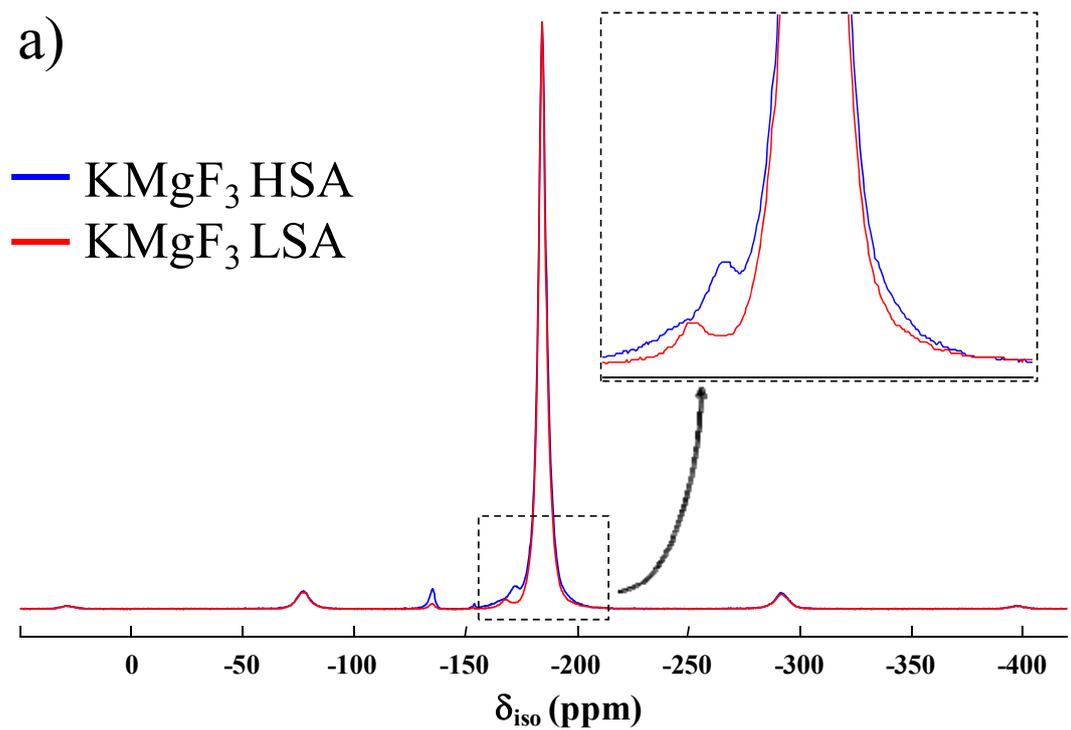
$$\delta_{\text{Iso/CFCl}_3} = -291,3 - \sum_1 \sigma_1$$

Le premier terme constant correspond à la contribution diamagnétique du déplacement chimique et le second à une somme de contributions paramagnétiques dues aux plus proches cations avec  $\sigma_1 = \sigma_{1_0} \exp(-\alpha_1(d - d_0))$ .  $d_0$  est la distance F-M dans le fluorure binaire et  $\sigma_{1_0}$  est déduit de la mesure du déplacement chimique de ce même fluorure.  $\alpha_1$  est déduit d'une relation empirique obtenue à partir de calculs d'intégrales de recouvrement, qui montre qu'en première approximation  $\alpha_1 = -0,806r_1 + 4,048$  où  $r_1$  est le rayon ionique du ligand l exprimé en angströms <sup>[110]</sup>.

La RMN du  $^{19}\text{F}$  montre dans un premier temps que la contribution de la raie principale est plus large pour l'échantillon HSA que pour l'échantillon LSA, pour chaque composé. Ceci est dû à l'effet du désordre provoqué par un taux de groupements hydroxyles plus élevé et/ou une plus grande surface spécifique. De plus, une contribution à des  $\delta_{iso}$  plus élevés est observée pour les trois composés, avec une contribution moins forte pour  $\text{CaF}_2$  mais néanmoins présente (-167,6 ppm, -171,5 ppm, -186,0 ppm, -184,2 ppm respectivement pour  $\text{KMgF}_3$  LSA,  $\text{KMgF}_3$  HSA,  $\text{MgF}_2$  LSA,  $\text{MgF}_2$  HSA). Ces variations de déplacement chimique sont dues à la présence de groupements hydroxyles. Il est à noter que ces contributions présentent des intensités relatives plus importantes pour les échantillons HSA, ce qui est en accord avec leur plus grande quantité de groupements OH. En revanche, pour  $\text{CaF}_2$ , des contributions apparaissent pour l'échantillon HSA à des  $\delta_{iso}$  plus faibles. Ceci serait alors associé à des distances F-Ca plus grandes liées à des effets de surface. Pour un même cation comme  $\text{Mg}^{2+}$ ,

plus le déplacement chimique est élevé, plus la distance  $F^- - Mg^{2+}$  est faible ou la coordinence est faible. Enfin, il est à noter que pour  $CaF_2$  et  $KMgF_3$  des contributions liées probablement à des impuretés sont présentes. Pour  $KMgF_3$ , les contributions apparaissant à -134,8 ppm et -135,0 ppm respectivement pour les échantillons LSA et HSA, peuvent être attribuées à KF. Elles correspondent à des pourcentages atomiques de 0,8 at.% et 1,6 at.% respectivement pour les échantillons LSA et HSA. La présence de KF n'avait cependant pas été détectée par diffraction des rayons X. Pour  $CaF_2$ , l'impureté apparaît à -130 ppm. Cette valeur de  $\delta_{iso}$  est proche de celle de KF mais la présence de potassium dans ce composé est très peu probable. Cette impureté demeure inconnue.

La RMN du proton  $^1H$  (Figure II-13) montre quant à elle que ces composés possèdent dans leur structure des atomes d'hydrogène dus à des groupements hydroxyles isolés (contributions fines à des  $\delta_{iso}$  très proches de 0) et à de l'eau adsorbée et/ou des groupements hydroxyles liés (contributions larges à des  $\delta_{iso}$  plus élevés). De plus, globalement, quel que soit le composé, ces spectres montrent que l'échantillon HSA possède une plus grande quantité de protons, ce qui est cohérent avec leur plus grand taux de groupements hydroxyles. Ces quantités relatives de protons sont estimées par les aires sous les pics. Il est intéressant de noter que pour  $KMgF_3$  (Figure II-14 (a)), une raie fine supplémentaire apparaît sur l'échantillon LSA. Elle pourrait être liée à des groupements hydroxyles isolés, ce qui semblerait logique vu la plus faible quantité de ces groupements au sein de cet échantillon. Cependant, le décalage vers une valeur de  $\delta_{iso}$  relativement élevée pour ce type de contribution laisse un doute quant à son origine. En effet, il pourrait s'agir de traces d'éthanol utilisé lors du nettoyage du rotor. Enfin, ces spectres montrent que le déplacement chimique dû aux groupements hydroxyles liés et à l'eau adsorbée est plus important sur les échantillons HSA (en bleu sur la Figure II-13). Ceci montre que les interactions dues aux liaisons hydrogènes sont plus fortes dans ces échantillons <sup>[82]</sup>. De plus, en comparant les trois composés, ces déplacements chimiques sont plus importants pour  $KMgF_3$  suivi de  $CaF_2$  et  $MgF_2$  (Figure II-14). Ainsi, cet ordre traduit que les liaisons H-O et H-F sont plus faibles dans  $KMgF_3$  par rapport à  $MgF_2$  et en conséquence que la liaison  $Mg-F(OH)$  est plus forte dans  $KMgF_3$ .



**Figure II-11** : (a) Spectres RMN MAS de <sup>19</sup>F dans KMgF<sub>3</sub> HSA et LSA et (b) spectre RMN MAS de <sup>19</sup>F reconstruit dans KMgF<sub>3</sub> HSA

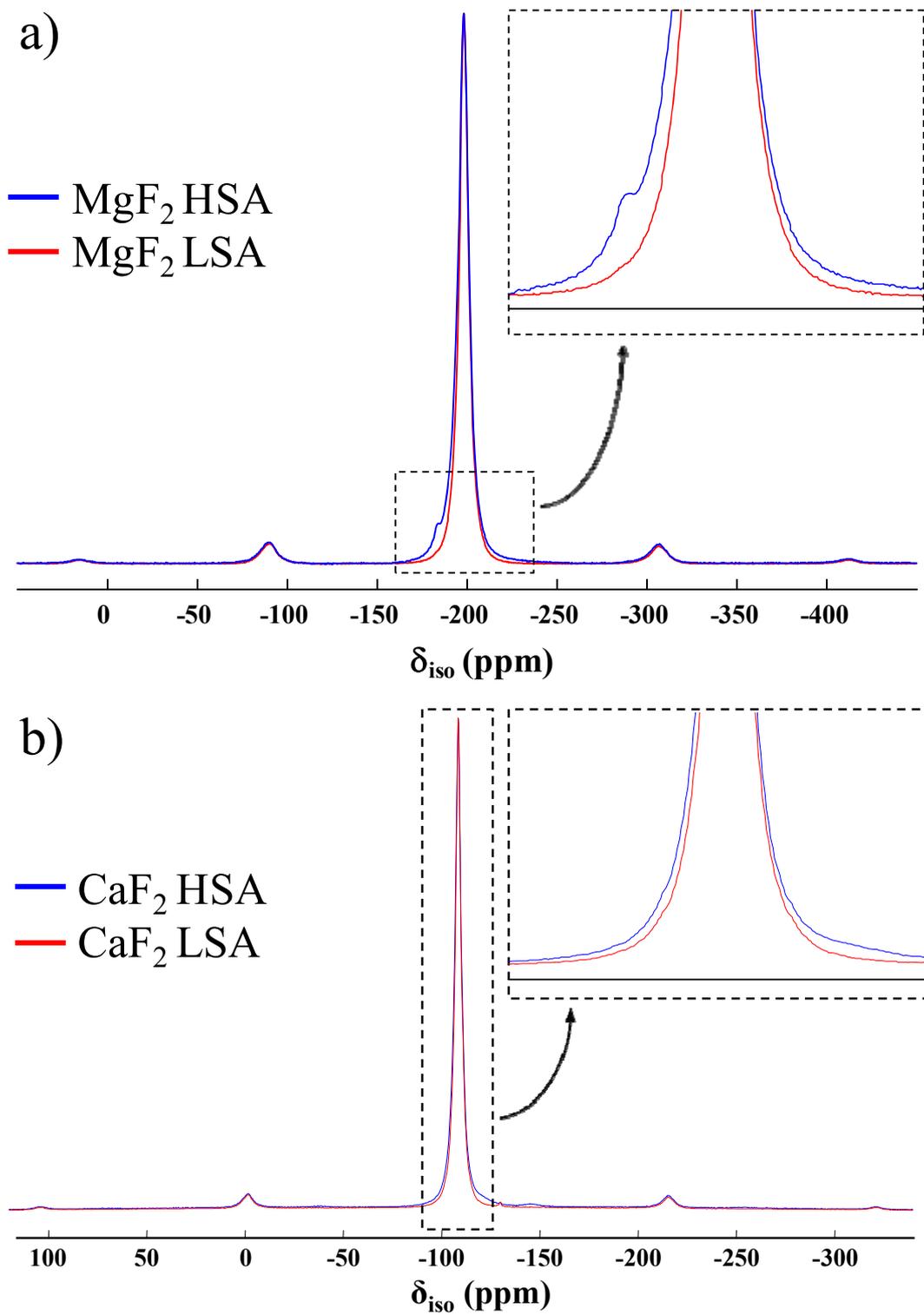


Figure II-12 : Spectres RMN MAS de <sup>19</sup>F de (a) MgF<sub>2</sub> et (b) CaF<sub>2</sub> HSA et LSA

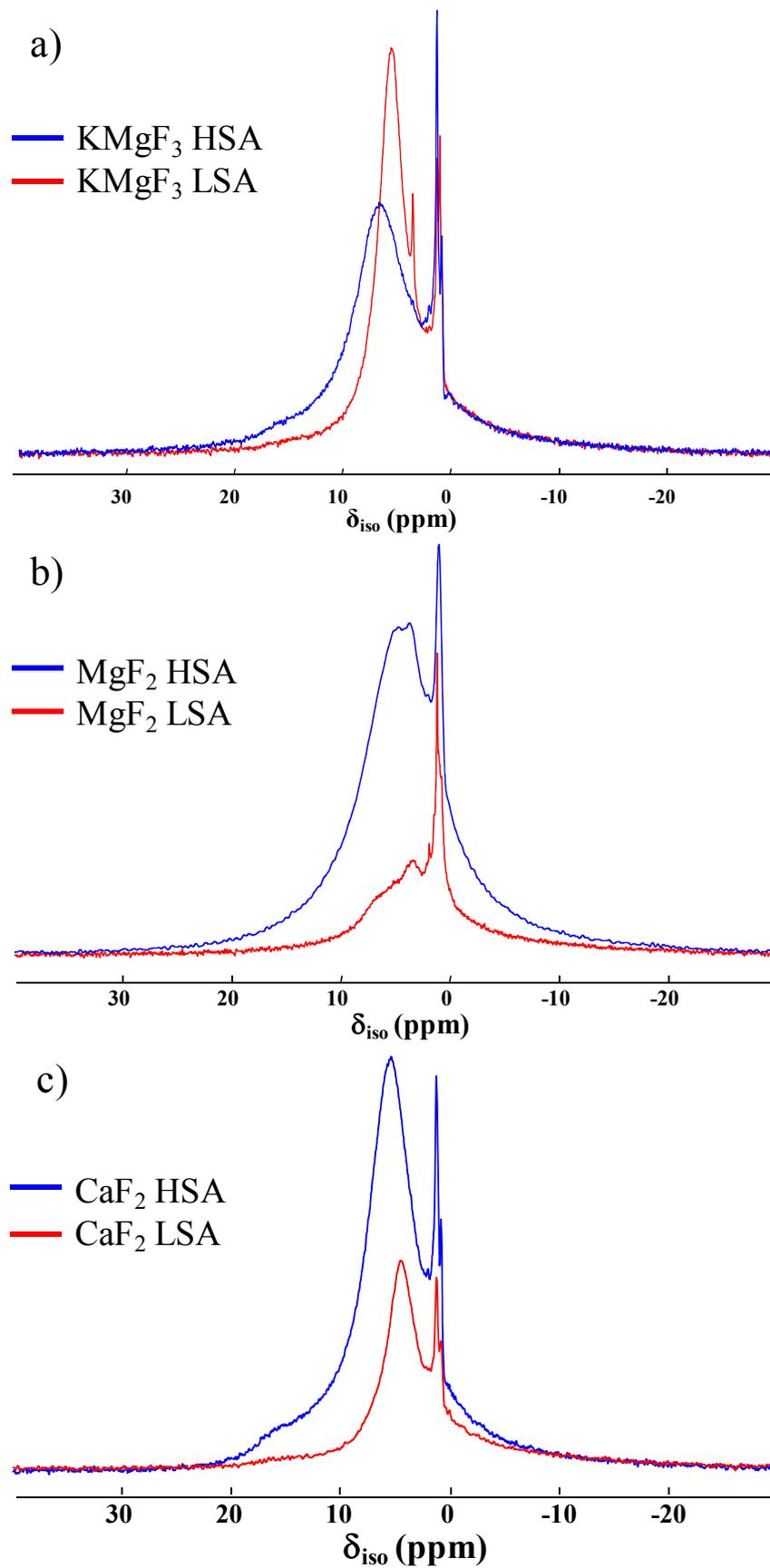
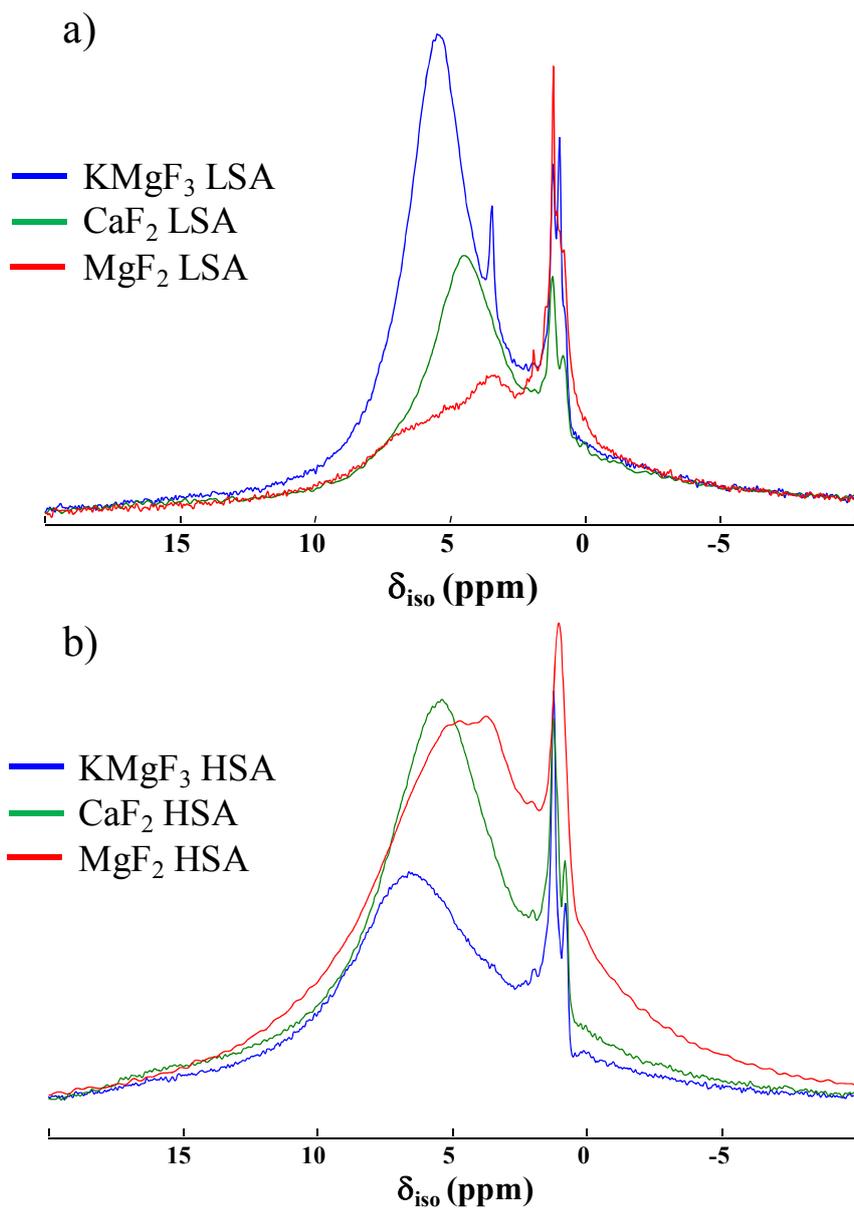


Figure II-13 : Spectres RMN MAS de <sup>1</sup>H dans (a) KMgF<sub>3</sub>, (b) MgF<sub>2</sub>, (c) CaF<sub>2</sub>



**Figure II-14** : Comparaison des spectres RMN MAS de <sup>1</sup>H des composés LSA (a) et HSA (b)

|                   | HSA                            |                  |                           | LSA                            |                  |                           |
|-------------------|--------------------------------|------------------|---------------------------|--------------------------------|------------------|---------------------------|
|                   | $\delta_{\text{iso}}$<br>(ppm) | Largeur<br>(ppm) | Intensité<br>relative (%) | $\delta_{\text{iso}}$<br>(ppm) | Largeur<br>(ppm) | Intensité<br>relative (%) |
| KMgF <sub>3</sub> | -184,3                         | 3,0              | 30,9                      | -184,3                         | 2,8              | 36,5                      |
|                   | -171,5                         | 6,0              | 3,2                       | -167,6                         | 2,7              | 1,0                       |
|                   | -135,0                         | 2,5              | 1,6                       | -134,8                         | 2,5              | 0,8                       |
|                   | -184,7                         | 7,1              | 64,2                      | -184,6                         | 7,1              | 61,7                      |
|                   | -153,9                         | 0,6              | 0,1                       |                                |                  |                           |
| MgF <sub>2</sub>  | -198,3                         | 4,5              | 22,3                      | -198,2                         | 4,3              | 30,0                      |
|                   | -197,6                         | 10,7             | 73,9                      | -198,1                         | 10,2             | 68,3                      |
|                   | -184,2                         | 8,2              | 3,6                       | -186,0                         | 7,7              | 1,7                       |
|                   | -183,2                         | 2,0              | 0,2                       |                                |                  |                           |
| CaF <sub>2</sub>  | -108,5                         | 3,1              | 52,0                      | -108,5                         | 2,7              | 51,6                      |
|                   | -108,1                         | 7,3              | 42,5                      | -108,4                         | 6,6              | 48,1                      |
|                   | -129,9                         | 1,2              | 0,1                       | -129,9                         | 1,2              | 0,3                       |
|                   | -121,0                         | 8,6              | 2,1                       |                                |                  |                           |
|                   | -146,1                         | 17,0             | 3,3                       |                                |                  |                           |

**Tableau II-7 :**  $\delta_{\text{iso}}$ , largeur et intensité relative des raies des spectres RMN MAS de <sup>19</sup>F de KMgF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub> et CaF<sub>2</sub> HSA et LSA

## II.6. Adsorption de molécules sondes / FTIR

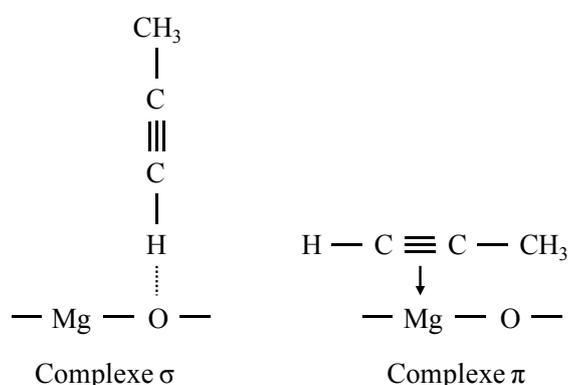
### II.6.1 Introduction

Les propriétés basiques de surface des composés fluorés divisés KMgF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub> et CaF<sub>2</sub>, ont été caractérisées par adsorption de molécules sondes assistée par spectroscopie FTIR (collaboration P. Bazin, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie à Caen). Cette technique de caractérisation est notamment utilisée pour déterminer la nature et la force des sites actifs à la surface des matériaux. La molécule sonde ici utilisée est le propyne (H-C≡C-CH<sub>3</sub>) qui présente un caractère acide. A l'aide de la spectroscopie FTIR, cette molécule, une fois adsorbée, permet de mettre en évidence la présence de sites basiques au sens de Lewis en surface de ces composés [111].

|            |   |                       |
|------------|---|-----------------------|
| $\nu_1$    | CH (a <sub>1</sub> , IR/R)              | 3334 cm <sup>-1</sup> |
| $\nu_2$    | CH (a <sub>1</sub> , R)                 | 2941 cm <sup>-1</sup> |
| $\nu_3$    | C≡C (a <sub>1</sub> , IR/R)             | 2142 cm <sup>-1</sup> |
| $\nu_4$    | CH <sub>3</sub> (a <sub>1</sub> , IR/R) | 1383 cm <sup>-1</sup> |
| $\nu_5$    | C-C (a <sub>1</sub> , IR/R)             | 926 cm <sup>-1</sup>  |
| $\nu_6$    | CH (e, IR/R)                            | 3008 cm <sup>-1</sup> |
| $\nu_7$    | CH <sub>3</sub> (e, IR/R)               | 1448 cm <sup>-1</sup> |
| $\nu_8$    | CH <sub>3</sub> (e, IR/R)               | 1041 cm <sup>-1</sup> |
| $\nu_9$    | C≡C-H (e, IR/R)                         | 643 cm <sup>-1</sup>  |
| $\nu_{10}$ | C-C≡C (e, R)                            | 336 cm <sup>-1</sup>  |

**Tableau II-8 :** Modes de vibration du propyne en phase gaz (a<sub>1</sub> : élongation symétrique ; e : élongation antisymétrique ; IR : actif en infrarouge ; R : actif en Raman)

Les modes de vibration du propyne en phase gaz sont indiqués dans le Tableau II-8. Cette molécule sonde a déjà été utilisée dans diverses études afin de mettre en évidence des sites basiques au sens de Lewis à la surface de MgO [93,112,113]. D'après S. Huber et al. [113], l'adsorption du propyne sur ce matériau peut s'effectuer de deux manières et ainsi aboutir à la formation de deux complexes (Figure II-15). Le complexe  $\sigma$  met alors en jeu une liaison hydrogène Mg–O···H–C≡C–CH<sub>3</sub> alors que le complexe  $\pi$  fait intervenir la liaison C≡C du propyne qui interagit avec les orbitales p des ions Mg<sup>2+</sup> (recouvrement longitudinal de type  $\pi$ ). La formation de ces deux complexes provoque alors le déplacement vers de plus faibles valeurs de nombre d'onde de certains modes de vibration du propyne, déplacement plus ou moins important en fonction de la force des sites d'adsorption. Ces auteurs ont également mis en évidence la prédominance du complexe  $\sigma$  par rapport au complexe  $\pi$  lors de l'adsorption.

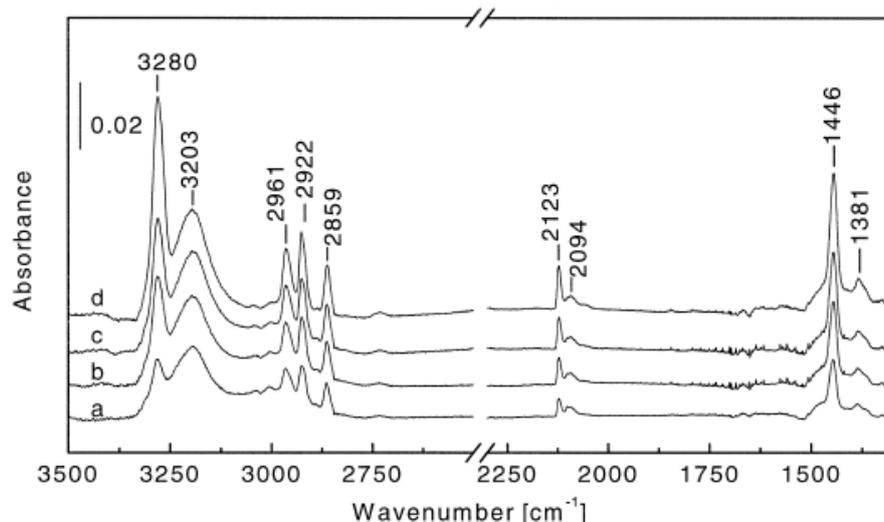


**Figure II-15 :** Complexes formés en surface de MgO après adsorption du propyne

Les spectres représentant l'état de surface de MgO après adsorption du propyne sont représentés sur la Figure II-16 et l'attribution des bandes IR de ces spectres est résumée dans le Tableau II-9.

|                | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_6$ | $\nu_7$ |
|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Propyne gazeux | 3334    | 2941    | 2142    | 1383    | 3008    | 1448    |
| Propyne/MgO    | 3280    | 2922    | 2123    | 1381    | 2961    | 2859    |
|                | 3203    |         | 2094    |         |         | 1446    |

**Tableau II-9 :** Modes de vibration du propyne (en cm<sup>-1</sup>) à température ambiante après adsorption sur MgO



**Figure II-16 :** Spectre FTIR après adsorption de (a) 0.02, (b) 0.05, (c) 0.07 et (d) 0.1 kPa de propyne sur MgO à 290 K <sup>[113]</sup>

D'autres études ont quant à elles montré le rôle des groupements hydroxyles sur l'adsorption du propyne ou d'autres molécules sondes telles que le butyne-1, dérivé du propyne, pour des zéolites et MgO <sup>[932,114,115]</sup>. L'adsorption de ces molécules sondes se ferait alors via les groupements hydroxyles du matériau avec formation d'un complexe  $\sigma$  et la force du site basique dépendrait du cation voisin de l'oxygène, ce qui se traduirait par un déplacement vers les plus faibles nombres d'onde des modes de vibration de la molécule sonde quand la basicité augmente. Ainsi, pour une série de composés de type zéolite en utilisant le butyne-1 comme molécule sonde, ces auteurs montrent que le nombre d'onde des bandes  $\nu_1(\text{CH})$  diminue quand la basicité augmente, selon la série LiNaY (3290  $\text{cm}^{-1}$ , 3252  $\text{cm}^{-1}$ ) > NaY (3282  $\text{cm}^{-1}$ , 3248  $\text{cm}^{-1}$ ) > LiNaX (3272  $\text{cm}^{-1}$ , 3230  $\text{cm}^{-1}$ ) > NaX (3222  $\text{cm}^{-1}$ , 3142  $\text{cm}^{-1}$ ), LiNaY et NaY étant des zéolites de type Linde (Si/Al=1,21), LiNaX et NaX étant des zéolites de type Katalistiks (Si/Al=2,55). Enfin, ces auteurs se sont concentrés sur les écarts  $\Delta\nu(\text{CH})$  pour montrer l'hétérogénéité de basicité dans les zéolites dont la basicité demeure plutôt faible. Dans notre étude, étant donné que les fluorures contiennent un faible taux d'hydroxyles, le choix du propyne est tout à fait adapté et devrait permettre, en suivant les variations  $\Delta\nu(\text{CH})$ , d'évaluer des écarts de basicité dans cette série de composés.

## II.6.2 Mode opératoire

Le matériau caractérisé, initialement sous forme de poudre, est pressé (environ une tonne par  $\text{cm}^2$ ) sous forme de pastille de 2  $\text{cm}^2$  de surface pour une masse d'environ 20 mg. Cette pastille est placée sur un support dans une cellule en quartz équipée de deux fenêtres en KBr à

travers lesquelles le faisceau infrarouge est transmis (Figure II-17). La cellule est équipée d'une partie chauffée dans laquelle la pastille peut-être dégazée. Le support sur laquelle la pastille est placée étant mobile, cette dernière peut être située soit au niveau de la partie chauffée de la cellule pour le traitement thermique, soit au niveau du faisceau infrarouge pour l'enregistrement du spectre à température ambiante. La cellule est connectée à une pompe primaire et une pompe secondaire et il est possible d'y introduire des quantités bien définies de molécule sonde à l'aide de deux vannes qui délimitent un volume calibré ( $\sim 2 \text{ cm}^3$ ) et de capteurs de pression. Les spectres FTIR sont enregistrés pour des nombres d'onde compris entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre Nicolet Nexus.

Après introduction de la pastille à température ambiante, un vide secondaire de  $10^{-5}$  Torr environ est atteint au sein de la cellule afin d'activer au maximum sa surface. Un premier spectre FTIR est alors acquis. Le propyne est ensuite introduit pour atteindre au final une pression à l'équilibre de 10 Torr. La pastille est alors caractérisée par spectroscopie FTIR (deuxième spectre). L'acquisition d'un troisième spectre FTIR de la phase gaz au sein de la cellule est ensuite effectuée. Après évacuation du propyne sous vide secondaire, une deuxième activation est réalisée à une température plus élevée et la pastille est de nouveau caractérisée et ainsi de suite jusqu'à une température finale souhaitée. Suite à ces différentes manipulations et soustractions de spectres FTIR, deux types de spectres sont collectés puis analysés pour chaque température de dégazage : les spectres correspondant à l'état de surface de la pastille après activation et les spectres correspondant à l'état de surface de la pastille après adsorption du propyne.

### **II.6.3 Résultats et discussions**

Les spectres FTIR présentés ci-après ont été réalisés sur  $\text{KMgF}_3$  HSA (High Surface Area),  $\text{KMgF}_3$  LSA (Low Surface Area),  $\text{MgF}_2$  HSA et  $\text{CaF}_2$  HSA dont les surfaces spécifiques sont respectivement égales à  $82 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $93 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $110 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les résultats concernant des analyses chimiques (taux d'OH) sont rassemblés dans le Tableau II-10. L'acquisition des spectres a été effectuée après activation de la pastille à différentes températures comprises entre la température ambiante et  $300^\circ\text{C}$ .

|                   | x    |      |
|-------------------|------|------|
|                   | HSA  | LSA  |
| MgF <sub>2</sub>  | 0,06 | 0,01 |
| KMgF <sub>3</sub> | 0,13 | 0,06 |
| CaF <sub>2</sub>  | 0,05 | 0,01 |

Tableau II-10 : Taux d'OH x ( $\pm 0,01$ ) mesuré par analyse chimique (cf. Tableau II-6)

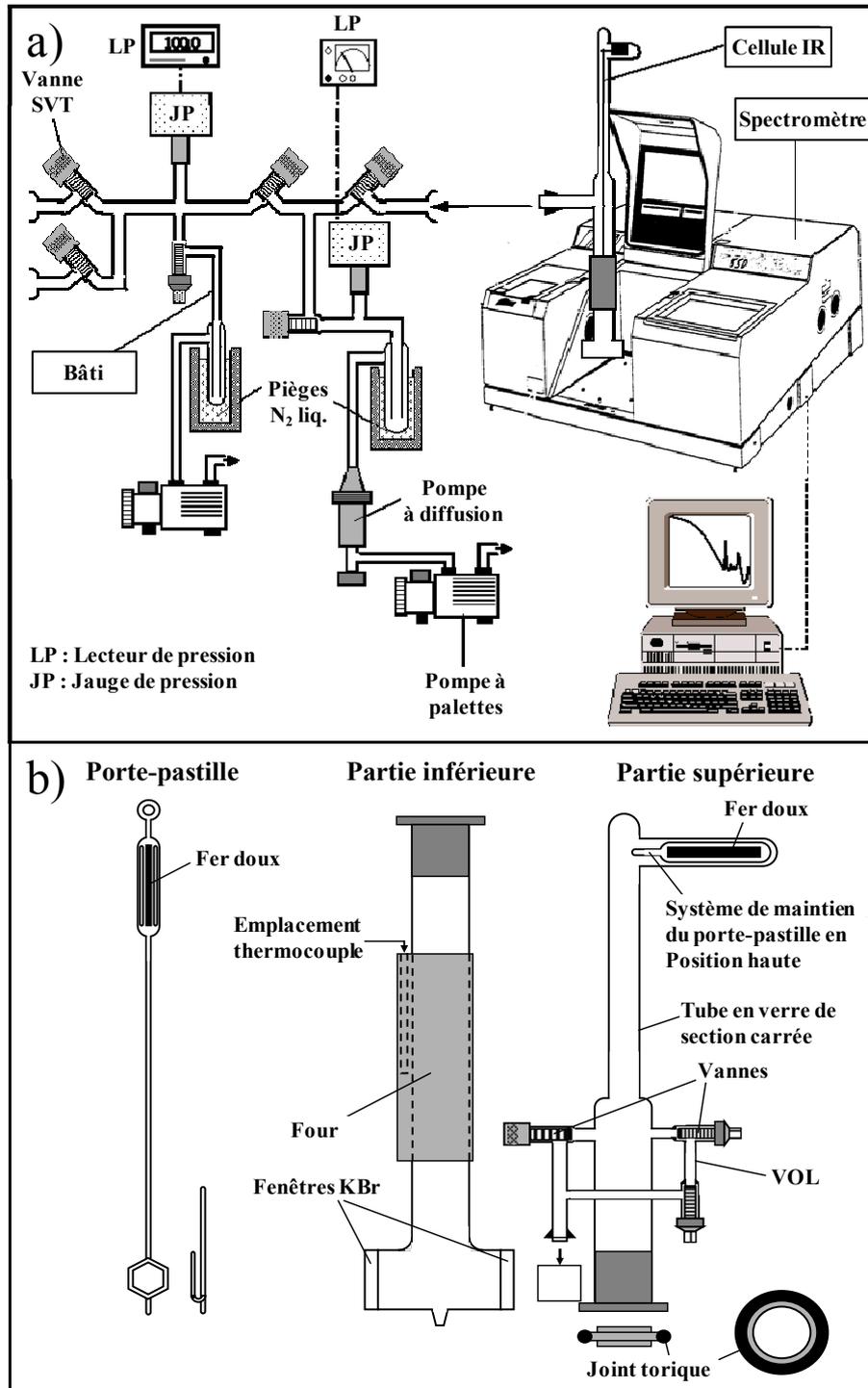


Figure II-17 : Schéma du dispositif expérimental IR in situ (a) et schéma de la cellule IR in situ (b)

### II.6.3.1 Stabilité des groupements hydroxyles en surface des fluorures divisés

De manière générale, les spectres représentant l'état de surface du matériau après activation (Figures II-19, II-20 et II-21 pour  $\text{KMgF}_3$  HSA,  $\text{MgF}_2$  HSA,  $\text{CaF}_2$  HSA respectivement) montrent la présence des groupements hydroxyles libres et/ou liés en quantités non négligeables, associée à la surface spécifique élevée de ces composés et confirmée par le dosage chimique global de l'oxygène non comprises les molécules d'eau adsorbées (cf. partie II.4). A température ambiante, ces groupements sont présents en plus grande quantité sur  $\text{MgF}_2$  HSA, suivi de  $\text{CaF}_2$  HSA et  $\text{KMgF}_3$  HSA, en accord avec les résultats de RMN MAS de  $^1\text{H}$ . Pour ces trois composés, ces quantités diminuent avec la température. D'après ces spectres, il n'y a plus de groupement hydroxyles en surface de  $\text{CaF}_2$  HSA à  $200^\circ\text{C}$  alors que l'on en voit toujours sur  $\text{KMgF}_3$  HSA et qu'il en reste une quantité non négligeable sur  $\text{MgF}_2$  HSA après traitement sous vide à  $300^\circ\text{C}$ . Ainsi, il apparaît que la stabilité thermique de ces groupements hydroxyles suit la série  $\text{MgF}_2 > \text{KMgF}_3 > \text{CaF}_2$  (Tableau II-11).

| Composé             | Aire OH / SA        |                     |
|---------------------|---------------------|---------------------|
|                     | $200^\circ\text{C}$ | $300^\circ\text{C}$ |
| $\text{MgF}_2$ HSA  | 1,26                | 0,84                |
| $\text{KMgF}_3$ HSA | 0,34                | 0,27                |
| $\text{CaF}_2$ HSA  | 0                   | 0                   |

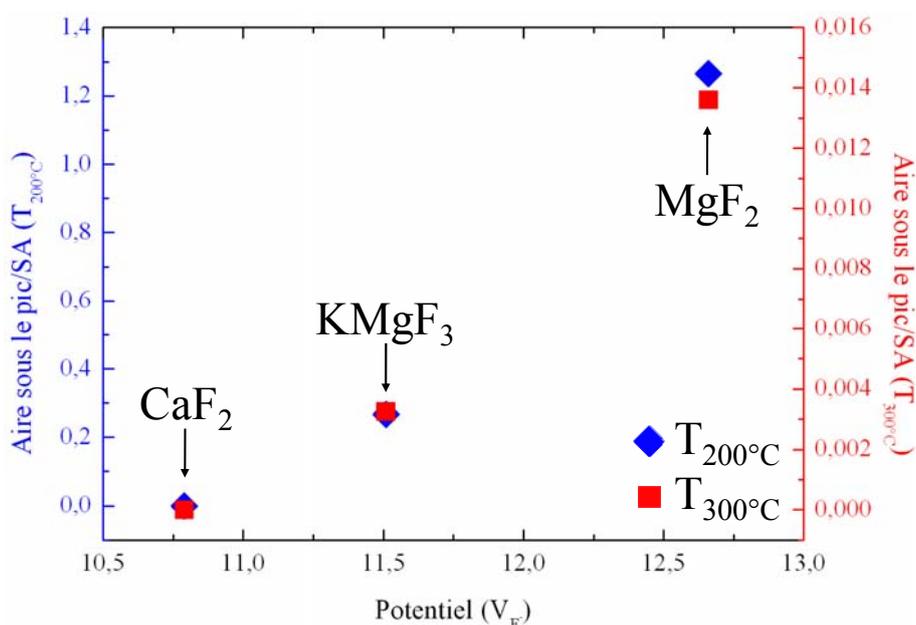
**Tableau II-11** : Aire du mode de vibration caractéristique des groupements OH rapporté à la surface spécifique des composés à  $200^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$

Cette séquence de stabilité thermique peut être expliquée par le calcul des potentiels de Madelung des éléments mis en jeu (Tableau II-12). En effet, pour un modèle purement ionique, la stabilité thermique des groupements hydroxyles dans les fluorures suit l'évolution des potentiels de Madelung des ions  $\text{F}^-$  :  $V_{\text{F}}-(\text{MgF}_2) > V_{\text{F}}-(\text{KMgF}_3) > V_{\text{F}}-(\text{CaF}_2)$ . Ainsi, plus ce potentiel est faible, plus la stabilité des groupements hydroxyles semble faible. Au contraire, plus le potentiel est important, comme dans  $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$  ou  $\text{MgO}$ , plus la stabilité des ions  $\text{O}^{2-}$  ou des groupements  $\text{OH}^-$  dans ces sites anioniques est favorable.

De plus, si on représente les variations de l'aire du pic des groupements hydroxyles rapportée à la surface spécifique du composé à  $200^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$  en fonction du potentiel des ions  $\text{F}^-$ , on s'aperçoit que pour ces trois composés ce potentiel reflète bien la stabilité thermique des groupements hydroxyles dans ce type de matériau (Figure II-18).

|                           | Potentiel de Madelung (V) |           |       |           |       |          | $E_R$<br>(kcal/mol) | Born-Haber<br>(kcal/mol) |
|---------------------------|---------------------------|-----------|-------|-----------|-------|----------|---------------------|--------------------------|
|                           | $Ca^{2+}$                 | $Mg^{2+}$ | $K^+$ | $Al^{3+}$ | $F^-$ | $O^{2-}$ |                     |                          |
| $CaF_2$                   | -19,9                     | -         | -     | -         | 10,8  | -        | 707                 | 632                      |
| $MgF_2$                   | -                         | -22,0     | -     | -         | 12,7  | -        | 802                 | 708                      |
| $KMgF_3$                  | -                         | -22,3     | -9,6  | -         | 11,5  | -        | 1023                | -                        |
| $MgO$                     | -                         | -23,7     | -     | -         | -     | 23,7     | 1100                | 910                      |
| $AlF_{2.5}(OH)_{0.5}$ HTB | -                         | -         | -     | -31,9     | 15,3  | -        | 1634                | -                        |

**Tableau II-12 :** Potentiels de Madelung des cations, de  $F^-$  et de  $O^{2-}$ , énergie réticulaire  $E_R$  et énergie réticulaire calculée à partir du cycle de Born-Haber des fluorures



**Figure II-18 :** Aire sous le pic des OH rapportée à la surface spécifique en fonction de  $V_F$  à  $200^\circ C$  et  $300^\circ C$

Par ailleurs, pour  $KMgF_3$  HSA, on note la présence de bandes caractéristiques de composés carbonés ( $CO_2$  adsorbé à  $2345\text{ cm}^{-1}$ , double liaison  $C=O$  à  $1947\text{ cm}^{-1}$ ,  $C-H$  à  $2500\text{ cm}^{-1}$  et  $2600\text{ cm}^{-1}$ ) dont l'intensité diminue avec la température, de la même manière que les bandes caractéristiques de l'eau ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ) et des groupements hydroxyles. Il en est de même, dans une moindre mesure pour  $CaF_2$  HSA, avec des bandes à  $2180\text{ cm}^{-1}$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de liaisons  $C=O$ . La présence de carbonates en grande quantité en surface de  $KMgF_3$  HSA par rapport à  $CaF_2$  HSA et  $MgF_2$  HSA montre alors l'influence du potassium et de son caractère basique.

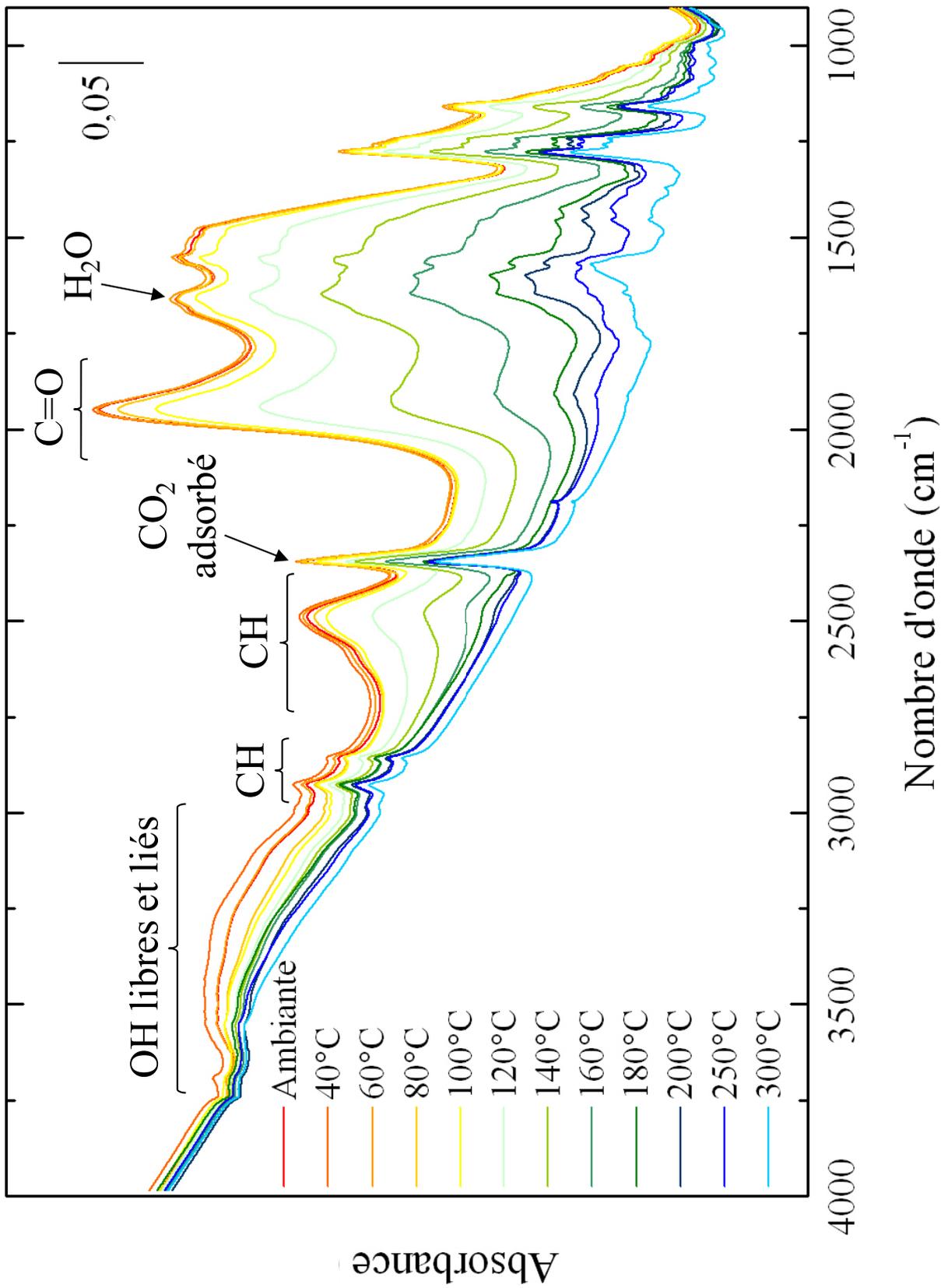


Figure II-19 : Spectres FTIR de KMgF<sub>3</sub> HSA après activation à différentes températures

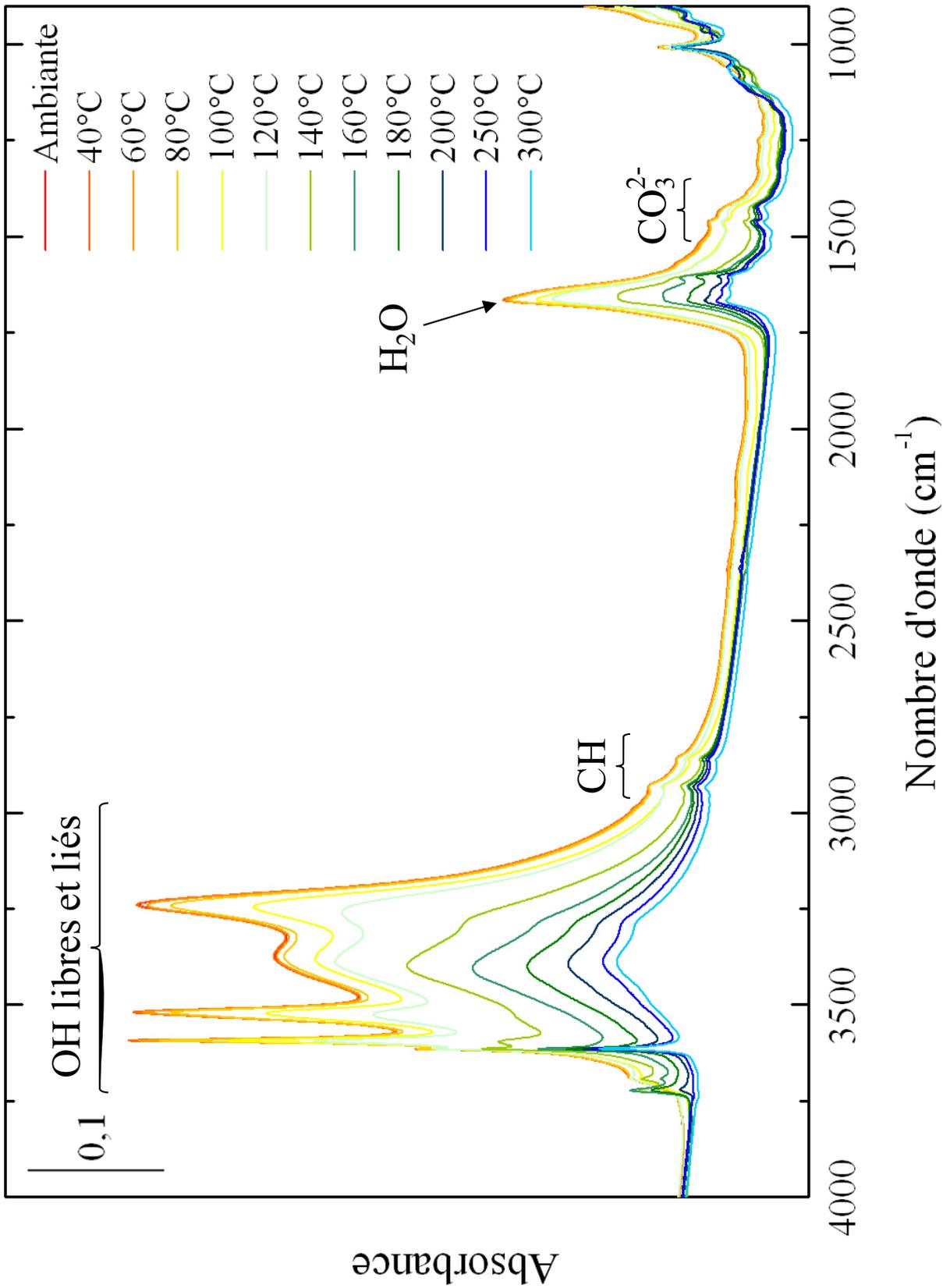


Figure II-20 : Spectres FTIR de MgF<sub>2</sub> HSA après activation à différentes températures

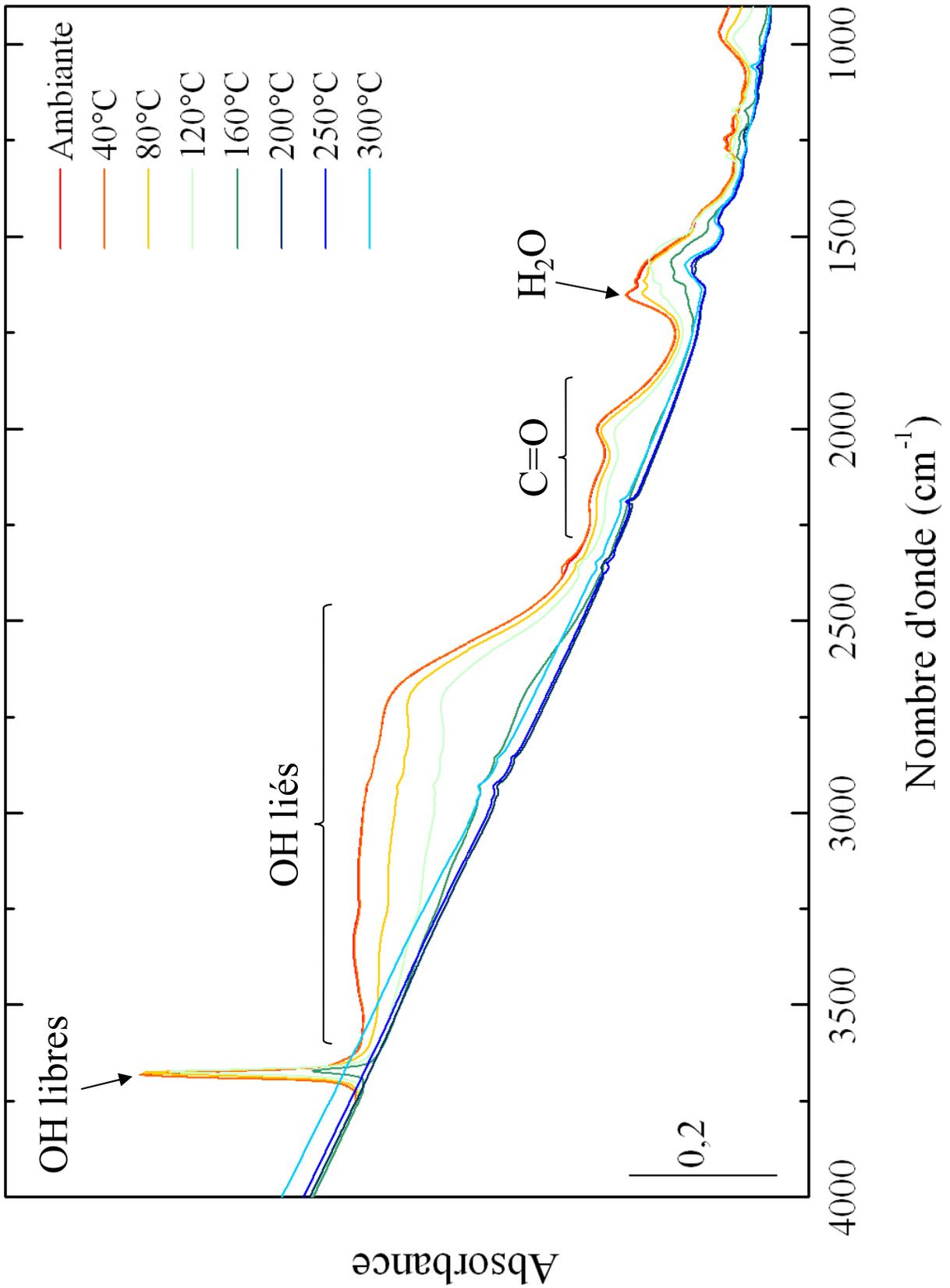


Figure II-21 : Spectres FTIR de CaF<sub>2</sub> HSA après activation à différentes températures

### II.6.3.2 Adsorption de propyne

Les spectres représentant l'état de surface du matériau après adsorption du propyne à différentes températures d'activation (Figures II-23, II-24 et II-25 pour KMgF<sub>3</sub> HSA, MgF<sub>2</sub> HSA et CaF<sub>2</sub> HSA respectivement) ont le même profil que les spectres obtenus après adsorption de propyne sur MgO (Figure II-16). Il semble donc que le propyne soit adsorbé à la surface de KMgF<sub>3</sub> HSA, MgF<sub>2</sub> HSA et CaF<sub>2</sub> HSA suivant le modèle proposé par S. Huber et al. avec formation des complexes  $\sigma$  et  $\pi$  (Figure II-15) via les groupements hydroxyles au sein des fluorures, les ions F<sup>-</sup> beaucoup plus stables que les groupements OH<sup>-</sup> au sein des réseaux n'interagissant pas avec le propyne. En effet, si les ions F<sup>-</sup> interagissaient avec le propyne, les modes de vibration auraient des valeurs assez différentes et paraîtraient à des nombres d'onde plus élevés (caractère acide des fluorures par rapport aux oxydes) que ceux rencontrés dans les oxydes MgO ou de type zéolite. Les modes de vibration du propyne engendrés par la formation de ces complexes sont résumés dans le Tableau II-13.

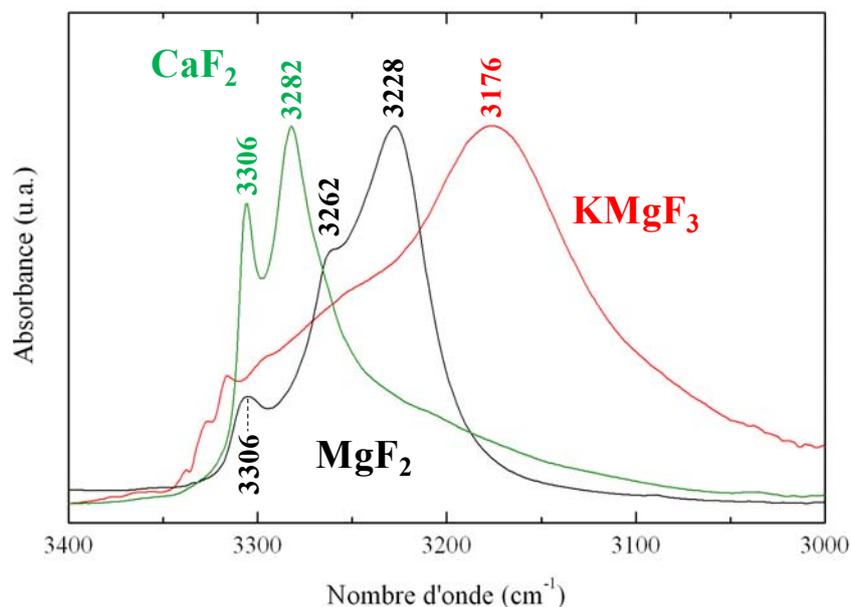
|                       | $\nu_1$      | $\nu_2$ | $\nu_3$      | $\nu_4$ | $\nu_6$ | $\nu_7$      |
|-----------------------|--------------|---------|--------------|---------|---------|--------------|
| Propyne gazeux        | 3334         | 2941    | 2142         | 1383    | 3008    | 1448         |
| MgO                   | 3280<br>3203 | 2922    | 2123<br>2094 | 1381    | 2961    | 2859<br>1446 |
| KMgF <sub>3</sub> HSA | 3276<br>3182 | 2934    | 2120<br>2067 | 1382    | 2971    | 2876<br>1451 |
| MgF <sub>2</sub> HSA  | 3307<br>3228 | 2939    | 2120<br>2067 | 1387    | 2981    | 2875<br>1449 |
| CaF <sub>2</sub> HSA  | 3307<br>3288 | 2935    | 2120<br>2068 | 1387    | 2976    | 2874<br>1449 |

**Tableau II-13** : Modes de vibration du propyne (en cm<sup>-1</sup>) à température ambiante après adsorption sur MgO, KMgF<sub>3</sub> HSA, MgF<sub>2</sub> HSA et CaF<sub>2</sub> HSA

Une première observation en se focalisant sur les bandes  $\nu_1$ (CH) les plus intenses semble montrer que les contributions aux plus grands nombres d'onde apparaissent pour CaF<sub>2</sub> HSA (3282 cm<sup>-1</sup>, 3306 cm<sup>-1</sup>) pour lequel les taux d'OH restent les plus faibles et les plus labiles, suivi de MgF<sub>2</sub> HSA (3228 cm<sup>-1</sup>) et KMgF<sub>3</sub> HSA (3176 cm<sup>-1</sup>). Ainsi, sur la base de cette observation, c'est KMgF<sub>3</sub> HSA qui présenterait le plus grand nombre de sites basiques parmi les plus forts (Figure II-22).

En revanche, en considérant les autres modes de vibration ( $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_6$  et  $\nu_7$ ) des trois fluorures et de MgO, on constate que pour les bandes impliquant des vibrations C-H ( $\nu_2$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_6$  et  $\nu_7$ ), les valeurs sont identiques pour les fluorures et plus élevées que pour MgO. Pour le mode  $\nu_3$  propre à des vibrations C≡C avec des recouvrements de type  $\pi$  pour les orbitales p du magnésium ou du calcium, antagonistes aux vibrations C-H, les valeurs sont aussi

comparables pour les fluorures mais plus faibles que pour MgO. Ces variations sont caractéristiques de sites basiques au sens de Lewis moins forts pour les fluorures par rapport à MgO.



**Figure II-22** : Mode de vibration  $\nu_1$  du propyne après activation à 200°C et adsorption sur les fluorures (intensités pleine échelle pour chaque spectre)

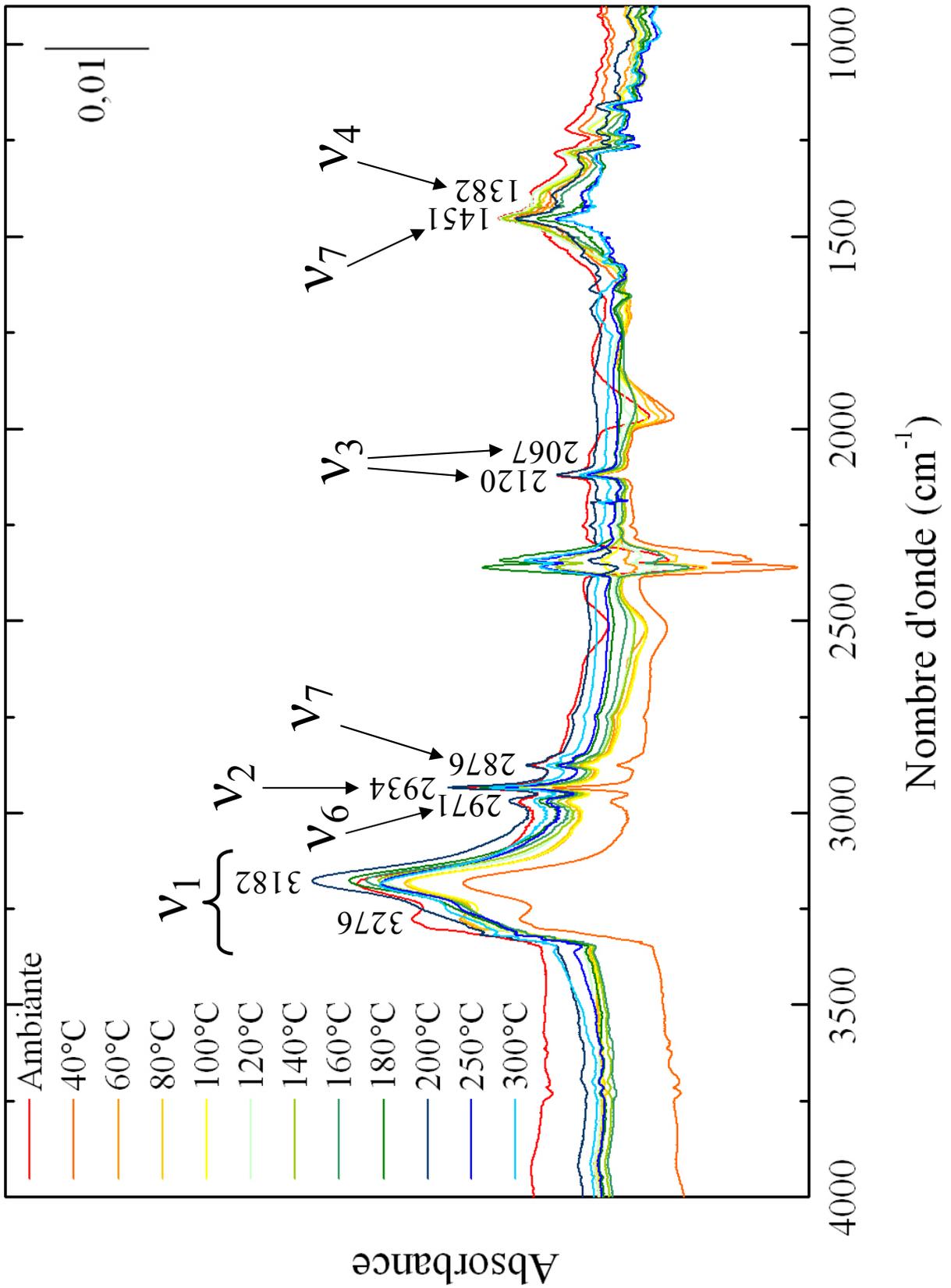
Par ailleurs, les valeurs des modes de vibration du propyne après adsorption sur les différents composés évoluent très peu en fonction de la température. Il n'est donc pas possible de conclure sur la variation de la force des sites basiques impliquant les OH de surface et les cations de surface ( $\nu_3$ ) en fonction de la température. Par exemple, pour le mode de vibration  $\nu_2$  pour KMgF<sub>3</sub> HSA, cette valeur varie entre 2934 cm<sup>-1</sup> et 2932 cm<sup>-1</sup>. Ce point sera repris et discuté au chapitre IV où nous jugerons de l'influence de la température sur la sélectivité d'adsorption des deux hexafluorures UF<sub>6</sub> et ReF<sub>6</sub> qui se comportent aussi comme des acides de Lewis.

Pour un modèle purement ionique, l'ordre suivant est établi :  $K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$  pour des basicités décroissantes (Tableau II-12) avec une valeur d'autant plus faible du potentiel de Madelung du cation que le site est basique. Etant donné que pour les trois fluorures, la valeur du mode de vibration  $\nu_3$  après adsorption du propyne correspondant à la liaison C≡C, n'évolue pas, ou très peu, les ions K<sup>+</sup> dont le potentiel de Madelung (-9,6 V) est très différent de celui de Mg<sup>2+</sup> (-22 V) et Ca<sup>2+</sup> (-20 V), n'interviennent probablement pas directement dans l'adsorption du propyne. Ceci peut être expliqué à la fois par la forte coordinence de cet ion (12) qui de ce fait a moins de chance de se trouver en surface du matériau, et par sa forte capacité de carbonatation qui empêche également l'interaction du propyne. D'après ce

modèle, la très faible variation des valeurs de mode de vibration du propyne après adsorption, en dehors du mode de vibration  $\nu_1$ , pourrait donc s'expliquer par la faible différence entre les potentiels de Madelung des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  au sein des matériaux (Tableau II-12). Ce modèle ionique basé sur les valeurs des potentiels de site n'est valable qu'en comparant des fluorures entre eux et non pas des oxydes comme MgO et des fluorures. En effet, on constate que le potentiel de site de  $\text{Mg}^{2+}$  dans l'oxyde (-23,7 V) augmente légèrement du fait de la charge de l'anion  $\text{O}^{2-}$  et ne rend pas compte d'un site moins basique pour l'oxyde comme le montrent les mesures d'adsorption du propyne. En considérant le rapport  $\chi/d^2$  évoqué dans la partie I.5 (Tableau I-5 page 33), l'ordre de basicité établi précédemment est conservé et la différence de valeur de ce rapport devrait se traduire par une différence plus importante au niveau des valeurs des modes de vibration du propyne après adsorption, surtout pour  $\nu_3$  qui engage des vibrations  $\text{C}\equiv\text{C}$  de type  $\pi$  et les orbitales p du cation. De plus, en considérant le mode de vibration  $\nu_1$  du propyne après adsorption, l'ordre de basicité établie par les deux modèles précédents n'est pas respecté, notamment entre  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$  (Figure II-22). Il semble donc que les groupements hydroxyles au sein de ces matériaux, et notamment par leur stabilité, joue un rôle important dans la force de basicité des sites en surface du composé, en plus de l'influence du cation voisin de l'oxygène. Ainsi,  $\text{CaF}_2$  qui possède des groupements hydroxyles plus labiles que  $\text{MgF}_2$  présente des sites basiques moins forts. Et enfin,  $\text{KMgF}_3$  présente des sites basiques plus forts que  $\text{MgF}_2$ , malgré des groupements hydroxyles plus labiles que dans le composé du magnésium mais plus stables que dans  $\text{CaF}_2$ , grâce à l'influence du potassium très basique.

De plus, les spectres après adsorption de propyne, et notamment les aires des pics évoluent notablement en fonction de la température d'activation, toutes les bandes variant de manière quasi-identique pour chaque composé. Cette évolution est illustrée par les courbes d, e et f pour le mode de vibration  $\nu_1$  du propyne après adsorption, g, h et i pour le mode de vibration  $\nu_3$  du propyne après adsorption sur la Figure II-26, l'aire du mode de vibration étant directement liée à la quantité de propyne adsorbé en surface du matériau. Ainsi, pour les trois fluorures, cette quantité augmente jusqu'à une certaine température d'activation ( $T_{\text{max}}$ ) puis diminue : 200°C pour  $\text{KMgF}_3$  HSA et  $\text{MgF}_2$  HSA, 160°C pour  $\text{CaF}_2$  HSA. Comme on peut le voir sur la Figure II-26 où sont également représentées les évolutions du taux de groupements hydroxyles (courbes a, b et c) en fonction de la température d'activation pour chaque fluorure, il apparaît que le maximum de propyne adsorbé est atteint lorsque ce taux de groupements hydroxyles est quasiment minimum, c'est-à-dire à  $T_{\text{max}}$ . Ainsi, lorsque la température

d'activation est comprise entre la température ambiante et  $T_{\max}$ , il y a augmentation du taux de propyne adsorbé due à la libération de molécules d'eau adsorbées en surface du matériau et de groupements hydroxyles les plus labiles, couplée à la formation de molécules d'eau et création de sites basiques au sens de Lewis en surface du matériau. Au-delà de  $T_{\max}$ , le taux de propyne adsorbé diminue, ce qui pourrait être expliqué par une déprotonation des derniers groupements hydroxyles, la formation de liaisons M–O et donc une diminution du nombre de sites basiques au sens de Lewis. Ce dernier mécanisme sous-entendrait la stabilisation d'ions  $O^{2-}$ , d'ions  $F^-$  et de lacunes anioniques autour du métal. Pour  $KMgF_3$  HSA et  $CaF_2$  HSA le taux d'OH reste très faible à partir de  $300^\circ C$ , ce qui n'est pas le cas de  $MgF_2$  HSA qui adsorbe alors une large quantité de propyne à  $300^\circ C$  (voir Figures II-19, II-20 et II-21). Ceci est en accord avec les potentiels de Madelung  $V_F$ - des trois composés calculés dans la partie II.6.3.1, la stabilité thermique des OH étant prépondérante pour  $MgF_2$  HSA, plus faible pour  $KMgF_3$  HSA et moindre pour  $CaF_2$  HSA.



**Figure II-23 :** Spectres FTIR de KMgF<sub>3</sub> HSA après activation à différentes températures et adsorption de propyne

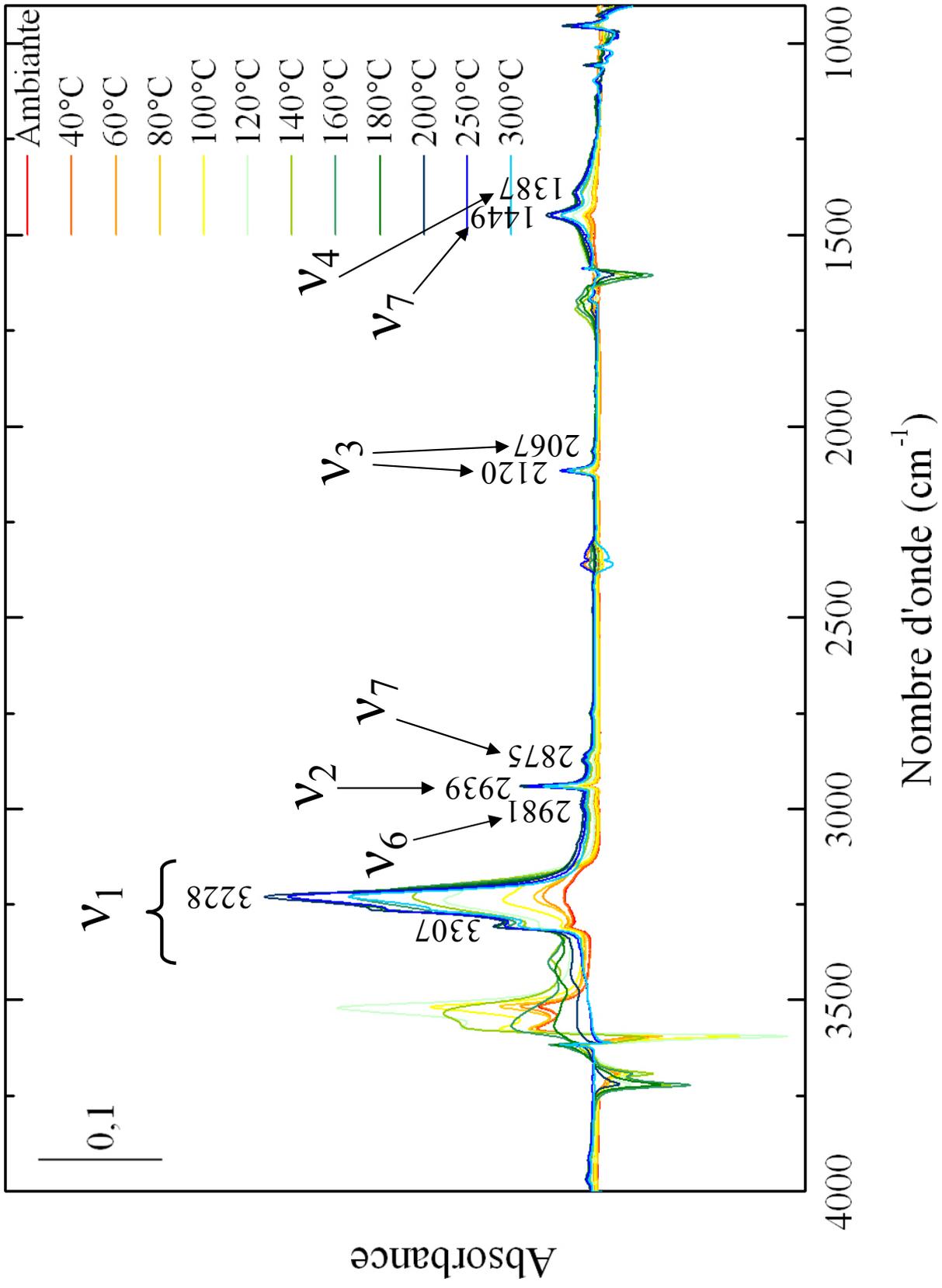


Figure II-24 : Spectres FTIR de MgF<sub>2</sub> HSA après activation à différentes températures et adsorption de propyne

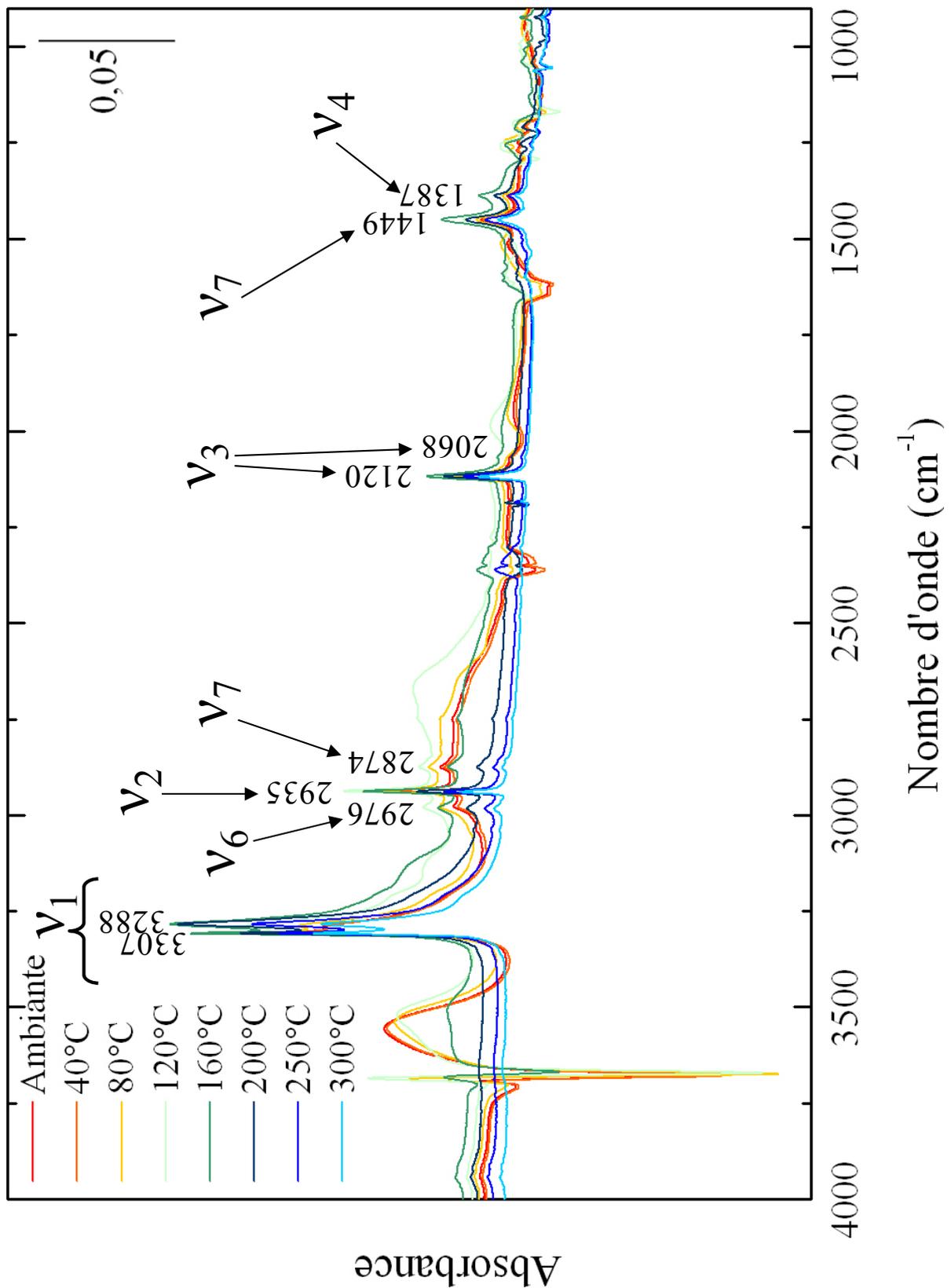
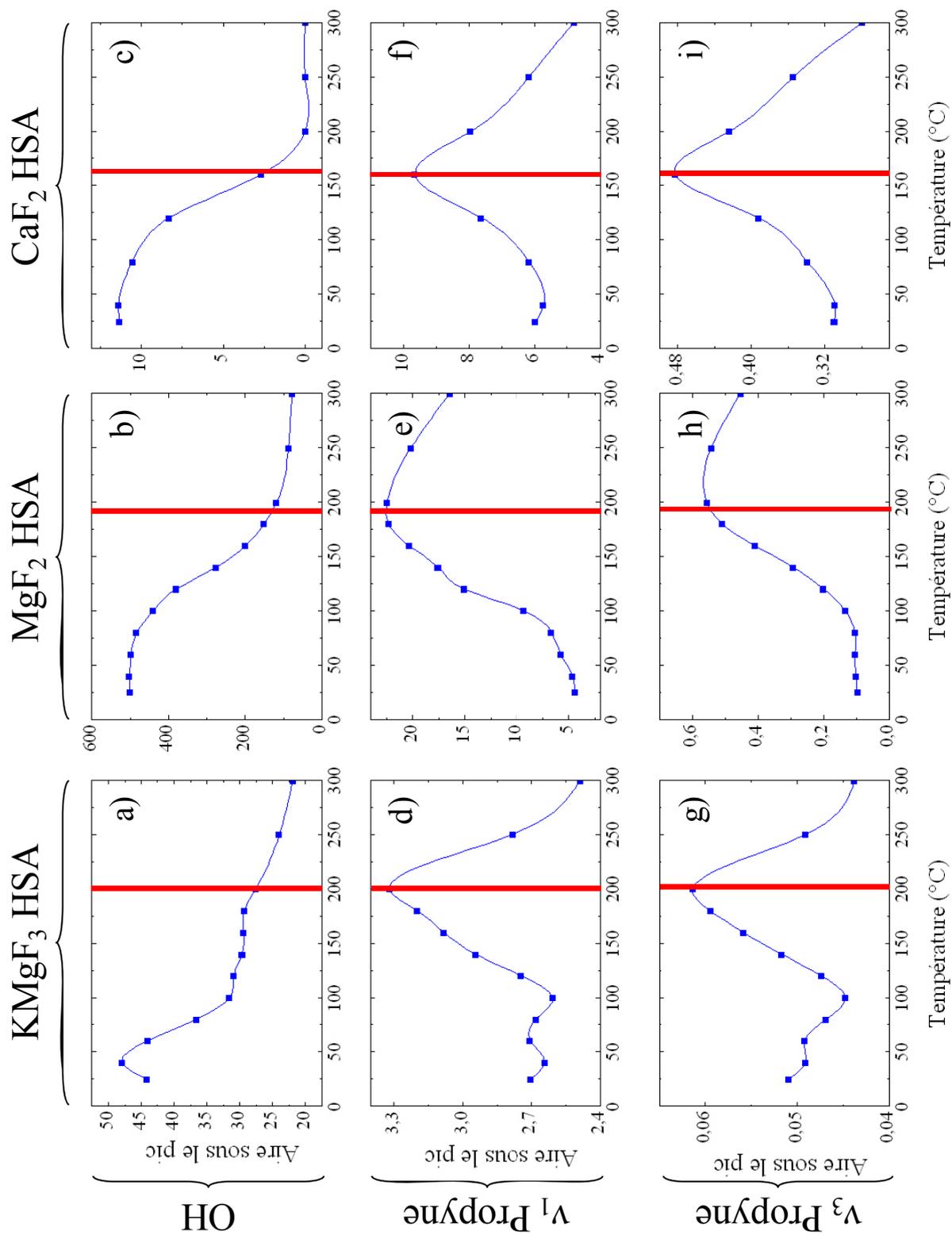


Figure II-25 : Spectres FTIR de CaF<sub>2</sub> HSA après activation à différentes températures et adsorption de propyne



**Figure II-26 :** Evolution du taux d'OH (a, b, c), des modes  $v_1$  (d, e, f) et  $v_3$  (g, h, i) du propyne en fonction de la température pour  $\text{KMgF}_3$  HSA (a, d, g),  $\text{MgF}_2$  HSA (b, e, h) et  $\text{CaF}_2$  HSA (c, f, i)

### II.6.3.3 Influence de la surface spécifique sur l'adsorption de propyne

L'adsorption de propyne suivie par spectroscopie FTIR a également été réalisée sur un composé  $\text{KMgF}_3$  présentant une surface spécifique plus faible ( $\text{KMgF}_3$  LSA), de l'ordre de  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ , composé qui a été fluoré (10%  $\text{F}_2/\text{Ar}$ ) en phase gaz à  $500^\circ\text{C}$ . Les spectres FTIR collectés après activation à différentes températures et après adsorption de propyne sont représentés respectivement sur les Figures II-29 et II-30. Les conditions expérimentales lors de ces expériences sont décrites dans la partie II.6.2.

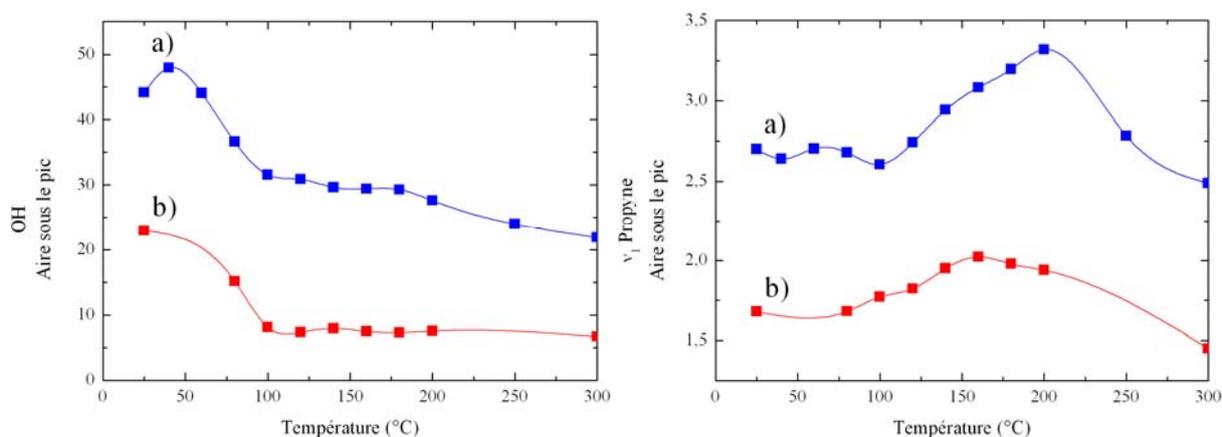
L'intensité du mode de vibration  $\nu_1$  du propyne après adsorption évolue en fonction de la température de la même manière que pour les composés présentés précédemment, à savoir une augmentation de la quantité de propyne adsorbé jusqu'à une température  $T_{\text{max}}$ , ici de  $160^\circ\text{C}$ , puis une diminution de cette quantité à partir de cette même température (Figure II-27). Cette température demeure plus faible que celle identifiée pour  $\text{KMgF}_3$  HSA ( $T_{\text{max}} = 200^\circ\text{C}$ ). Cet effet est très probablement associé à la quantité d'OH plus importante pour le composé de plus grande surface spécifique. De plus, la quantité de propyne adsorbé pour le composé LSA est inférieure à la quantité de propyne adsorbé par  $\text{KMgF}_3$  HSA. Ceci va bien dans le sens que l'adsorption de propyne est directement liée aux groupements OH du composé dont la quantité est fonction de la surface spécifique du matériau. Le nombre de sites basiques au sens de Lewis est donc bien entendu fonction de sa surface spécifique. Par ailleurs, comme pour les différents fluorures, excepté pour  $\nu_1$ , les valeurs des nombres d'onde des modes de vibration ne permettent pas de conclure sur la force des sites d'adsorption en fonction de la surface spécifique, ces valeurs étant seulement différentes de 1 à  $3 \text{ cm}^{-1}$  (Tableau II-14). Au final, la valeur plus élevée de la bande la plus intense du mode  $\nu_1$  pour  $\text{KMgF}_3$  LSA ( $3194 \text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à  $\text{KMgF}_3$  HSA ( $3182 \text{ cm}^{-1}$ ) traduit également la diminution du taux d'OH de surface qui entraîne la diminution du caractère basique (Figure II-28).

|                     | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ | $\nu_6$ | $\nu_7$ |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $\text{KMgF}_3$ HSA | 3276    | 2934    | 2120    | 1382    | 2971    | 2876    |
|                     | 3182    |         | 2067    |         |         | 1451    |
| $\text{KMgF}_3$ LSA | 3276    | 2936    | 2120    | 1383    | 2974    | 2877    |
|                     | 3194    |         | 2065    |         |         | 1451    |

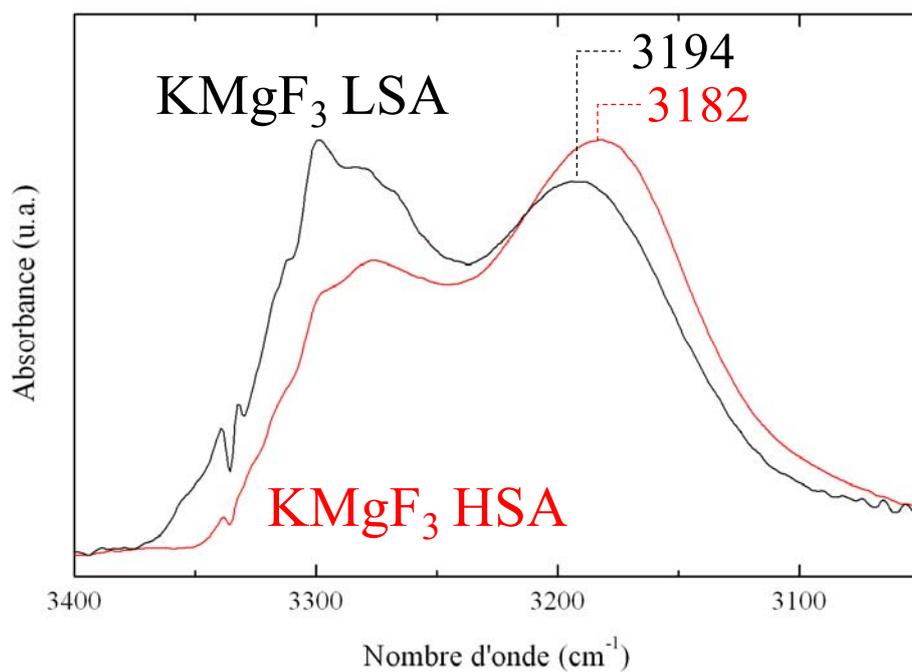
**Tableau II-14 :** Modes de vibration du propyne (en  $\text{cm}^{-1}$ ) à température ambiante après adsorption sur  $\text{KMgF}_3$  HSA et  $\text{KMgF}_3$  LSA

Ainsi, si on ne prend en compte que le mode de vibration  $\nu_1$ , une différence claire apparaît entre les composés  $\text{KMgF}_3$  HSA et LSA et on note une modification à la fois de la proportion

de sites dont la force est variable, et de la force de ces sites en fonction de la surface spécifique. Ce point sera repris au chapitre IV pour juger de l'influence de la surface spécifique sur la sélectivité d'adsorption.



**Figure II-27 :** (à gauche) Evolution du taux de groupements OH et (à droite) évolution du mode de vibration  $v_1$  du propyne en fonction de la température pour (a)  $\text{KMgF}_3$  HSA et (b)  $\text{KMgF}_3$  LSA



**Figure II-28 :** Mode de vibration  $v_1$  du propyne après activation à température ambiante et adsorption sur  $\text{KMgF}_3$  LSA et  $\text{KMgF}_3$  HSA

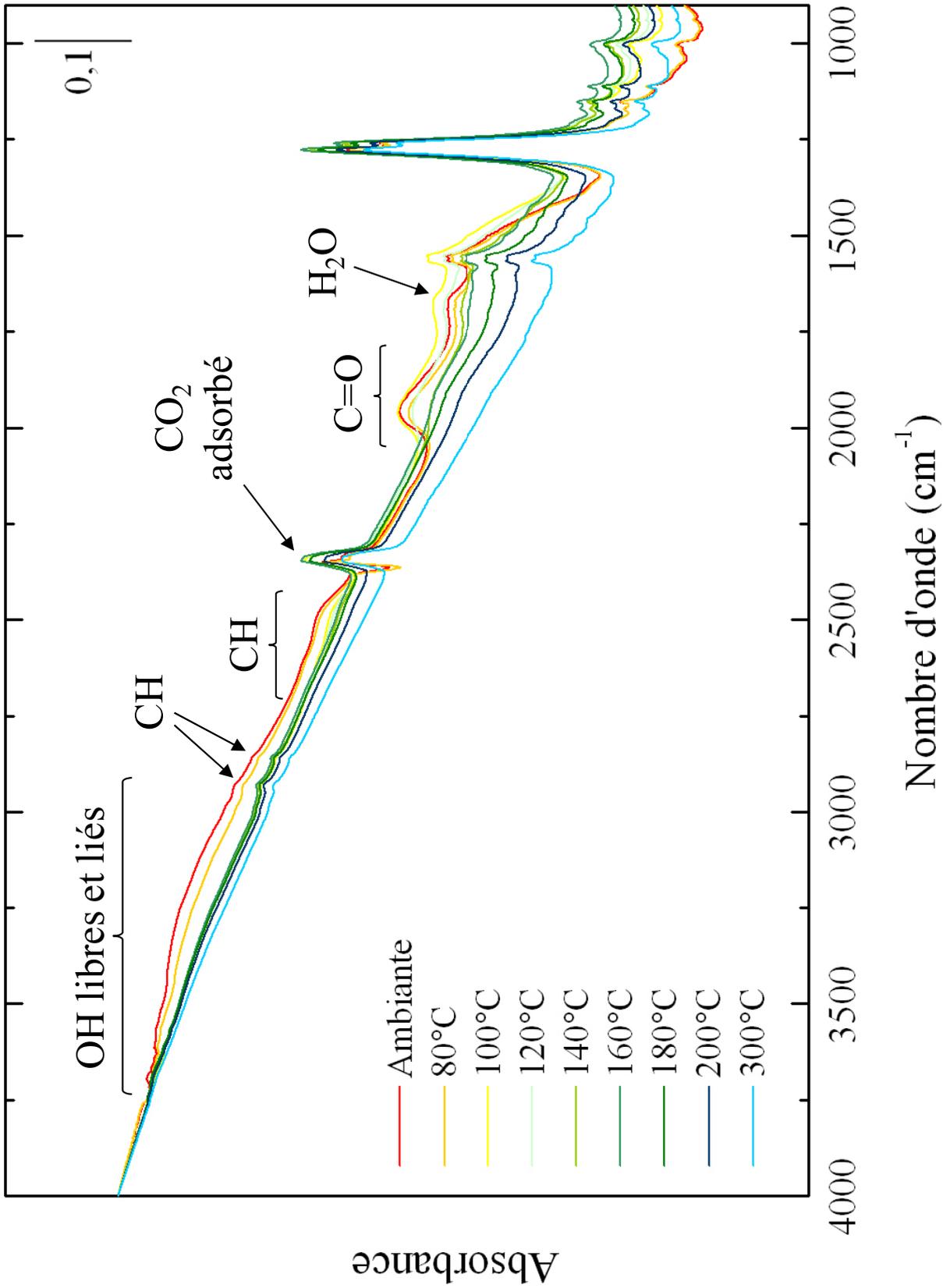
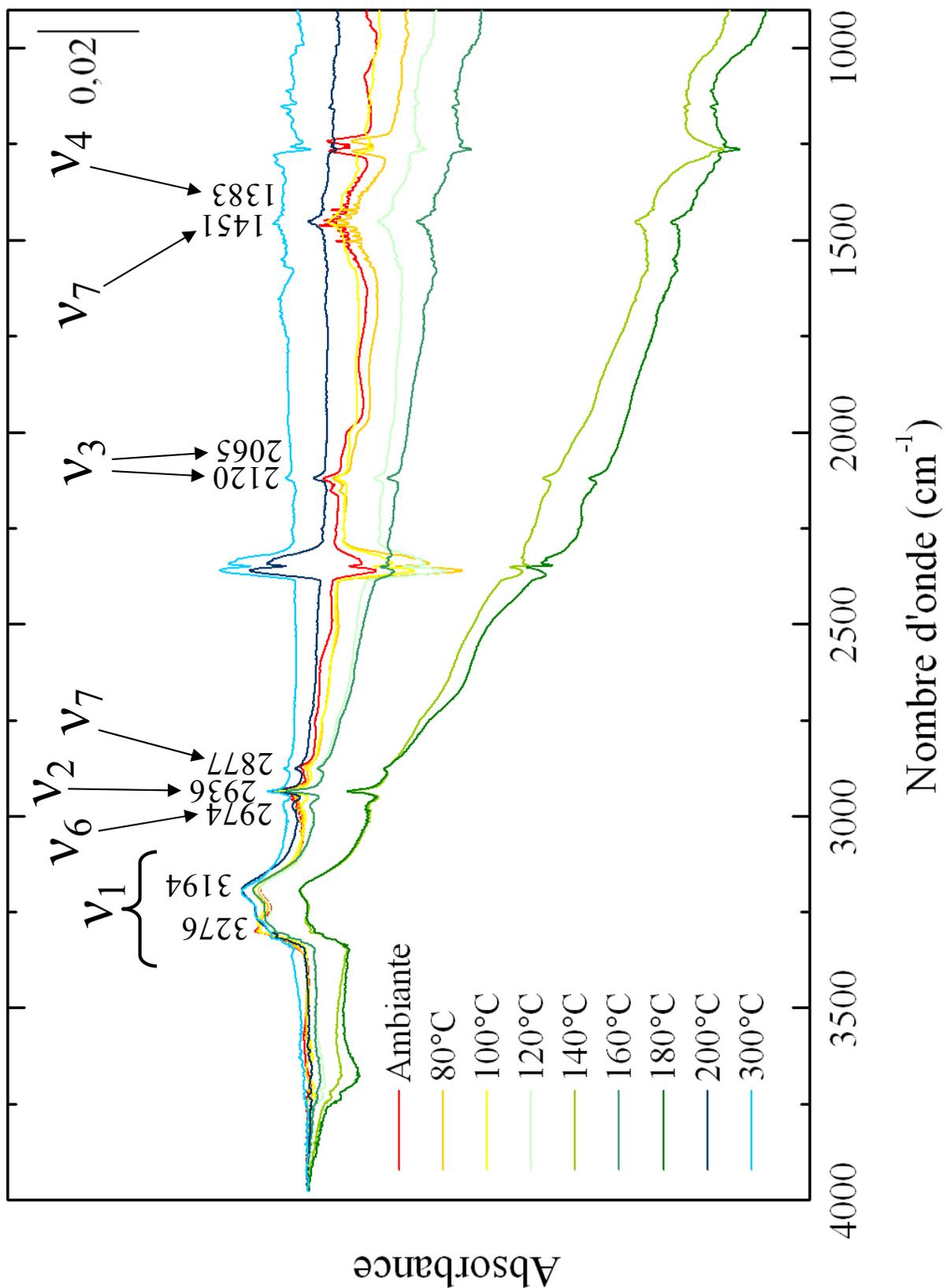


Figure II-29 : Spectres FTIR de KMgF<sub>3</sub> LSA après activation à différentes températures



**Figure II-30 :** Spectres FTIR de KMgF<sub>3</sub> LSA après activation à différentes températures et adsorption de propyne

## II.6.4 Conclusions

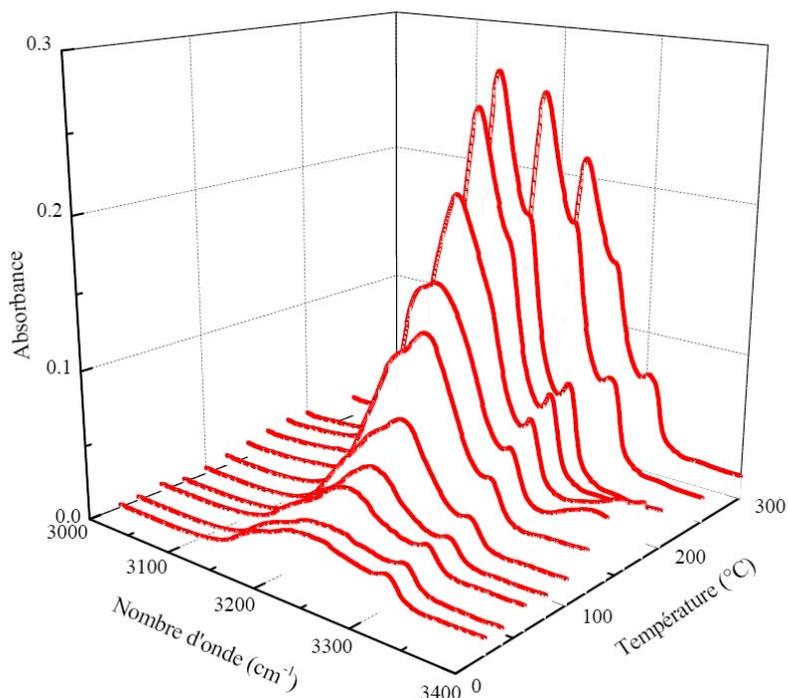
La technique de caractérisation par adsorption de propyne suivie par FTIR a permis de mettre en évidence la présence de sites basiques au sens de Lewis en surface de  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$  via les groupements hydroxyles qu'ils possèdent, avec la formation du complexe  $\sigma$  en surface du matériau lors de l'adsorption. Cette technique, via cette molécule, permet donc de sonder à la fois les sites basiques au sens de Lewis en surface du matériau mais aussi les groupements hydroxyles à l'origine de ces sites d'adsorption. Pour ces trois composés, la basicité relative au sens de Lewis est très proche l'une de l'autre. Ceci peut être expliqué par la faible différence des potentiels de Madelung des cations  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  au sein des matériaux et par l'activité indirecte des ions  $\text{K}^+$  lors de ce mécanisme. Par ailleurs, la valeur des potentiels de Madelung des sites  $\text{F}^-$  semble d'autant plus élevée que la stabilité thermique des groupements hydroxyles dans ce type de composé est importante. D'après nos observations et en prenant notamment en compte la bande de vibration  $\nu_1(\text{CH})$ , le composé qui présente le plus grand nombre de sites les plus forts est  $\text{KMgF}_3$  suivi de  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$ .

Par ailleurs, l'étude RMN a clairement mis en évidence les plus fortes interactions  $\text{Mg-F}$  dans  $\text{KMgF}_3$  où les ions  $\text{F}^-$  sont en coordinence 2, avec de façon antagoniste une liaison  $\text{O-H}$  plus faible et donc une bonne aptitude à la déprotonation dans ce type de composé et à la création/stabilisation de lacunes anioniques.

De plus, la quantité de ces sites d'adsorption est fonction :

- de la température d'activation du matériau et ainsi de la stabilité des groupements hydroxyles au sein du matériau. Cette quantité augmente jusqu'à une température  $T_{\text{max}}$  grâce à la libération de molécules d'eau et ainsi à l'apparition de sites basiques au sens de Lewis associés aux groupements hydroxyles, puis diminue à partir de  $T_{\text{max}}$  suite à la déprotonation des groupements hydroxyles. Ceci est illustré sur la Figure II-31 qui représente l'évolution des spectres FTIR du mode de vibration  $\nu_1$  pour  $\text{MgF}_2$  HSA en fonction de la température d'activation.
- du taux d'oxygène et de la surface spécifique du matériau. Plus le taux d'oxygène et la surface spécifique sont élevés, plus il y a de sites basiques au sens de Lewis qui sont susceptibles d'être présents en surface du composé.

Enfin, concernant la force de ces sites basiques d'adsorption, si elle ne semble guère évoluer avec la température, elle est en revanche plus sensible à la surface spécifique et l'on note une légère diminution de la force des sites basiques et une modification de la proportion de sites dont la force est variable lorsque cette surface spécifique diminue.



**Figure II-31** : Evolution du mode de vibration  $\nu_1$  du propyne après adsorption sur  $\text{MgF}_2$  HSA en fonction de la température d'activation

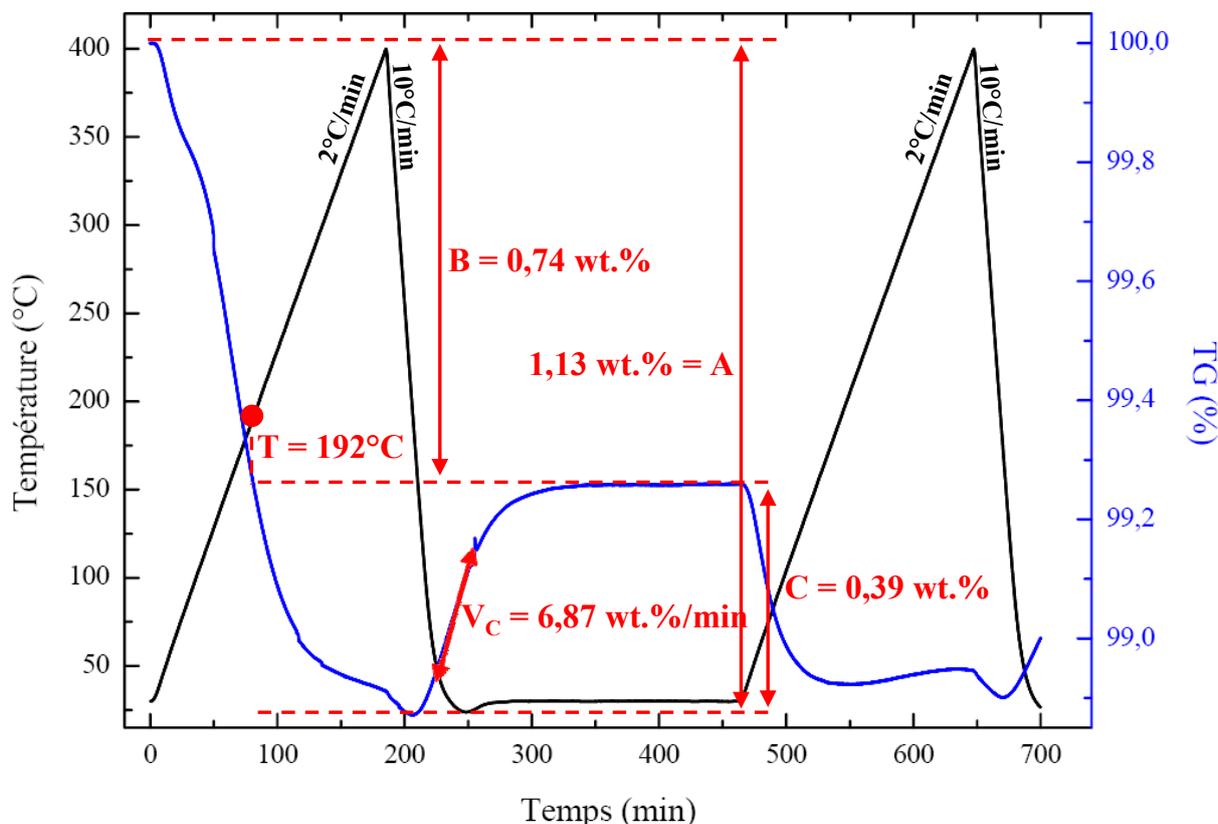
## II.7. Analyse thermogravimétrique sous He et mise en évidence des lacunes anioniques et d'un phénomène de déprotonation/protonation

$\text{KMgF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$  ont été caractérisés par Analyse Thermogravimétrique (ATG) sous He. Ces analyses ont été menées dans le but de caractériser les lacunes anioniques susceptibles de s'être formées au sein du matériau à partir d'une certaine température, se traduisant par la diminution de la quantité de propyne adsorbé en surface du matériau à partir de cette température (cf. partie II.6.3.2). Les échantillons analysés ont été fluorés en phase gaz à  $400^\circ\text{C}$  pour  $\text{KMgF}_{3-x}(\text{OH})_x$  et à  $200^\circ\text{C}$  pour  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  et  $\text{CaF}_{2-x}(\text{OH})_x$  et correspondent à des phases de haute surface spécifique noté HSA. Les valeurs de  $x$  pour ces trois composés sont respectivement 0,16, 0,06 et 0,05. L'oxygène dans  $\text{KMgF}_3$  fluoré en phase gaz à  $400^\circ\text{C}$  n'ayant pas été dosé, cette valeur de  $x$  a été calculée par extrapolation des valeurs données dans la partie II.4 page 53. Pour chaque composé, les profils en température pour ces analyses sont sensiblement les mêmes avec une première montée en température à  $400^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  suivie d'une descente à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  suivi d'un palier à  $30^\circ\text{C}$  (pendant 4 heures pour  $\text{KMgF}_3$  et 20 heures pour les deux autres composés) pour finir sur le même type de montée et descente en température (Figures II-32, II-33 et II-34 pour  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$

respectivement). L'analyse a lieu sous un flux d'hélium de 50 mL/min. La caractérisation des lacunes anioniques va être rendue possible grâce à la présence de traces d'eau dans ce flux d'hélium. Pour les trois échantillons présentés, l'évolution de leur perte de masse est similaire. En effet, il y a une perte de masse notée A lors de la première montée en température, un gain de masse noté C lors du maintien à 30°C et de nouveau une perte de masse lors de la deuxième montée en température. Ces analyses ont été couplées à une analyse par spectrométrie de masse qui indique que les pertes de masse sont liées à la perte d'eau uniquement. Toutes les valeurs caractéristiques des analyses sont répertoriées dans le Tableau II-15 avec en plus la différence de pourcentage massique B (=A-C),  $V_C$  la vitesse de reprise en masse lors de la phase C et T la température à partir de laquelle il y a création de lacunes anioniques (voir ci-après).

| Echantillon       | A<br>(wt.%) | B<br>(wt.%) | C<br>(wt.%) | $V_C$<br>(wt.%/min) | T<br>(°C) |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------|-----------|
| KMgF <sub>3</sub> | 1,13        | 0,74        | 0,39        | 6,87                | 192°C     |
| MgF <sub>2</sub>  | 3,26        | 2,37        | 0,89        | 6,96                | 239°C     |
| CaF <sub>2</sub>  | 1,81        | 1,55        | 0,26        | 4,88                | 258°C     |

**Tableau II-15** : Pertes de masse, vitesses de reprise en masse  $V_C$  et T pour laquelle la perte de masse correspond à  $B=A-C$ , pour KMgF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub> et CaF<sub>2</sub>



**Figure II-32** : ATG sous He (50 mL/min) de KMgF<sub>3</sub> fluoré en phase gaz à 400°C

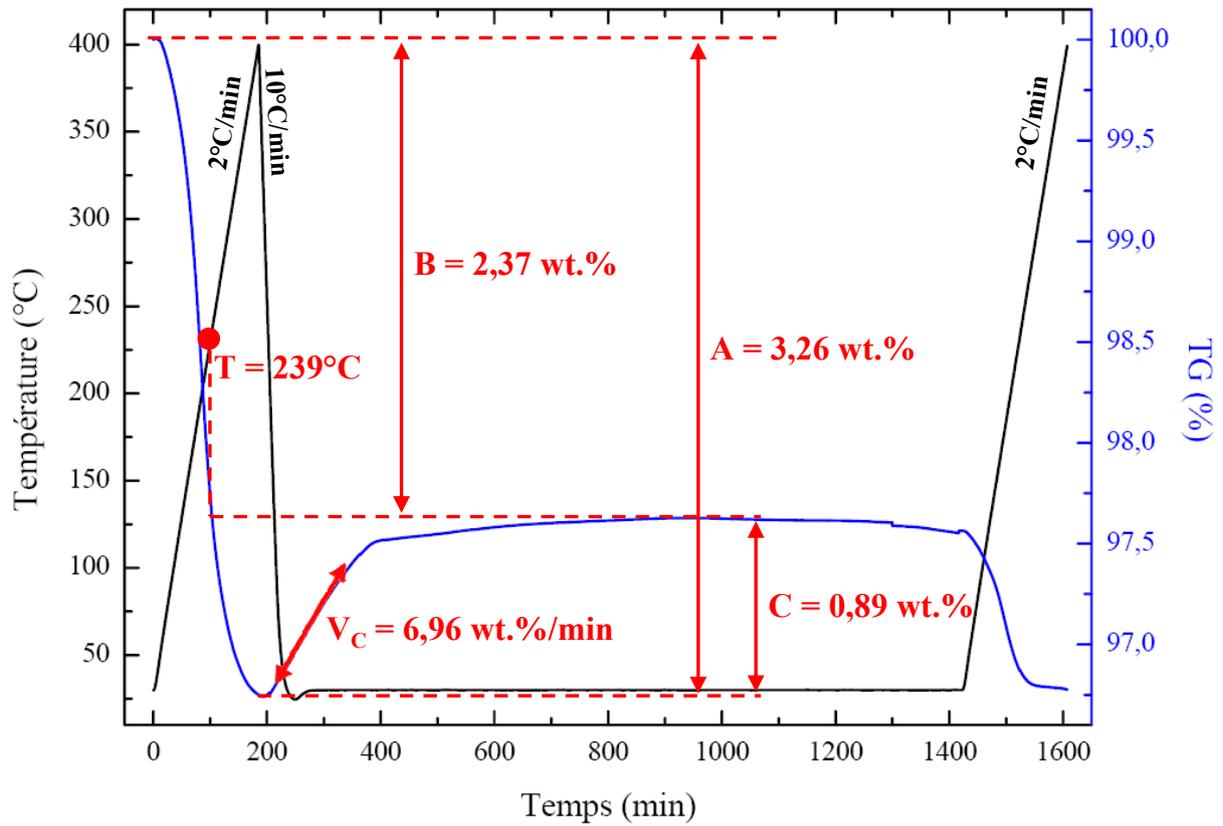


Figure II-33 : ATG sous He (50 mL/min) de  $MgF_2$  fluoré en phase gaz à  $200^\circ C$

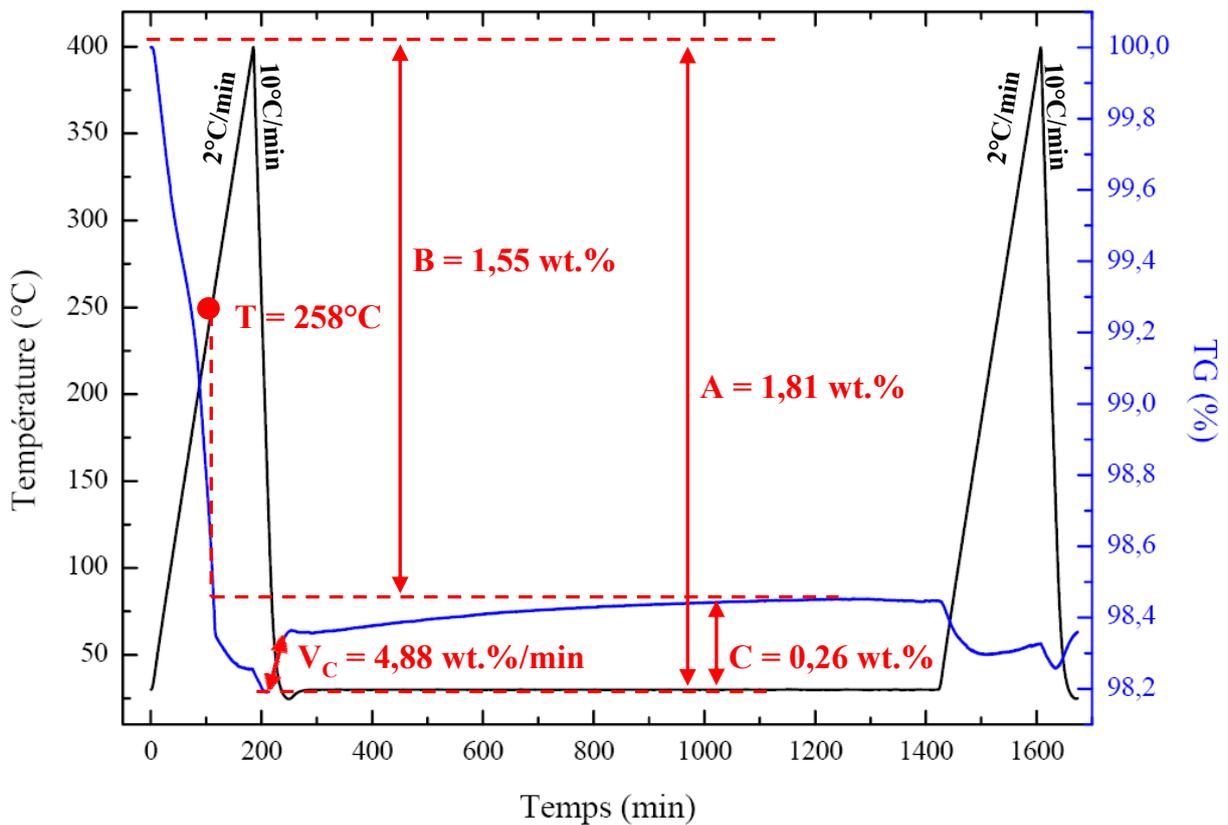
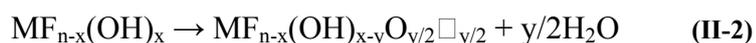
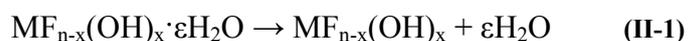
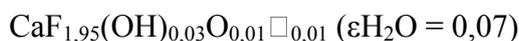
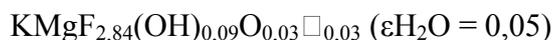


Figure II-34 : ATG sous He (50 mL/min) de  $CaF_2$  fluoré en phase gaz à  $200^\circ C$

Ainsi, suite à ces analyses, le mécanisme suivant est proposé. Lors de la perte de masse B, il y a deshydratation suivant l'équation II-1. Ensuite, lors de la perte de masse C lors des deux montées en température, il y a déprotonation du matériau et création de lacunes anioniques et stabilisation d'ions  $O^{2-}$  autour du métal et de la lacune, la prise de masse lors du palier à température ambiante étant vraisemblablement due à une très grande réactivité du matériau qui piège les traces d'humidité présentes dans l'appareillage. Ce mécanisme est en accord avec les résultats obtenus dans la partie II.6.3.2, où il est observé une diminution de l'adsorption de propyne à partir d'une certaine température. Les températures à partir desquelles il y a création de lacunes ne sont pas identiques entre ces deux techniques de caractérisation probablement en raison des conditions opératoires différentes. En effet, l'ATG se déroule sous un flux d'hélium alors que les analyses par adsorption de propyne se déroulaient après dégazage du matériau sous vide secondaire.



Suite à ces ATG, les lacunes anioniques pour chaque composé après traitement à 400°C peuvent être quantifiées selon les formules suivantes :



La quantité de lacunes anioniques formées propre aux composés du magnésium reste comparable alors que le taux de lacunes demeure plus faible pour le fluorure de calcium aux mêmes températures. De plus, il est à noter que les vitesses de reprise en masse  $V_C$  des composés suivent l'évolution selon la série  $V_C(MgF_2) = V_C(KMgF_3) > V_C(CaF_2)$  (Tableau II-15). Il semble donc que la cinétique de déprotonation est fortement liée au cation  $Mg^{2+}$  et non à la coordinence de l'anion. Ainsi, comme il a été observé par RMN MAS de  $^1H$  et de  $^{19}F$ , de plus fortes interactions Mg-F, plus faibles O-H subsistent dans  $KMgF_3$  comparé à  $MgF_2$  et malgré tout le taux de lacunes formées est identique pour les deux composés. Il est cependant clair que la stabilité des  $OH^-$  est fortement liée au potentiel de Madelung de l'ion  $F^-$ .

## II.8. Conclusion chapitre II

Si des travaux antérieurs réalisés au sein de l'équipe portaient sur les ions  $Al^{3+}$  et  $Ti^{4+}$ , ce chapitre a tout d'abord permis de développer la synthèse de nanofluorures par notamment une étape de synthèse originale : la synthèse assistée par irradiation micro-ondes. De plus, il a été montré que l'étape de fluoration en phase gaz permet de contrôler non seulement la surface spécifique des matériaux mais aussi leur taux d'oxygène et ainsi leur taux de groupements hydroxyles. Malgré cette étape, l'obtention de nanofluorures de surfaces spécifiques élevées, de l'ordre de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , a été possible. Les ions  $F^-/OH^-$  ont été caractérisés par RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  et de  $^1\text{H}$  ainsi que par spectroscopie FTIR. Il a été montré que la stabilité de ces groupements hydroxyles au sein de ces matériaux peut être appréhendée en considérant les potentiels de Madelung des ions  $F^-$  dans ces structures avec une stabilité décroissante de ces groupements selon la série suivante :  $MgF_2 > KMgF_3 > CaF_2$ . Les surfaces spécifiques élevées sont essentielles pour des matériaux dont le but est d'adsorber des molécules telles que  $TcF_6$  ou  $ReF_6$  à caractère acide au sens de Lewis. Ces nanofluorures ont alors été caractérisés par adsorption de propyne suivie par spectroscopie FTIR, le propyne qui est, comme  $TcF_6$  et  $ReF_6$ , une molécule très acide au sens de Lewis. Des sites basiques au sens de Lewis dus à la présence de ces groupements hydroxyles ont ainsi pu être mis en évidence en surface de ces matériaux dont la force est décroissante suivant la série  $KMgF_3 > MgF_2 > CaF_2$ . Cette étude a permis de montrer que les groupements hydroxyles au sein de ces matériaux ont une grande importance sur le caractère basique des sites d'adsorption, s'ajoutant à l'influence de la basicité relative des cations qui devient secondaire. Cette étude par spectroscopie FTIR couplée à l'adsorption de propyne ainsi que des analyses ATG ont enfin permis de mettre en évidence la présence de lacunes anioniques au sein de ces matériaux à partir d'une certaine température d'utilisation. Ces lacunes anioniques sont à l'origine de la diminution du nombre de sites basiques en surface du matériau. Il convient enfin de souligner que pour les composés  $KMgF_3$  fluoré à  $400^\circ\text{C}$  et  $MgF_2$  fluoré à  $200^\circ\text{C}$  avec des surfaces spécifiques de  $96 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $116 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivement, si les concentrations  $x$  d'hydroxyles sont radicalement différentes ( $x=0,16$  pour  $KMgF_{3-x}(OH)_x$  et  $x=0,06$  pour  $MgF_{2-x}(OH)_x$ ), la quantité de lacunes anioniques liée à la déprotonation reste la même et est probablement associée à une liaison  $Mg-F$  plus forte dans  $KMgF_3$  liée aux ions  $F^-$  en coordinence 2, qui limite la formation de lacunes anioniques.

Toutes ces caractéristiques ainsi mises en évidence vont nous permettre de mieux appréhender au chapitre IV l'influence de nombreux paramètres réactionnels comme la

température d'utilisation ou encore le temps de contact entre le fluorure divisé et le mélange gazeux  $\text{ReF}_6/\text{UF}_6$  et également la sélectivité de  $\text{ReF}_6$  vis-à-vis de  $\text{UF}_6$ .

## Chapitre III

# La solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_4$

---

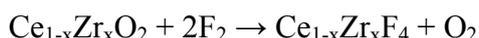
|  |            |
|--|------------|
| <b>III.1. Synthèse</b> .....   | <b>95</b>  |
| <b>III.2. Analyse par diffraction des rayons X</b> .....   | <b>95</b>  |
| <b>III.3. Effet de la température de fluoration</b> .....  | <b>101</b> |
| <b>III.4. Analyse des diffractogrammes X par la méthode de Le Bail de <math>\text{CeF}_4</math>,<br/><math>\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{F}_4</math>, <math>\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4</math> et <math>\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{F}_4</math></b> ..... | <b>102</b> |
| <b>III.5. Affinement par la méthode de Rietveld de <math>\text{CeF}_4</math> et <math>\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4</math></b> .....  | <b>107</b> |
| <b>III.6. Etude de <math>\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_4</math> par RMN de <math>^{19}\text{F}</math></b> .....   | <b>115</b> |
| III.6.1 RMN de $^{19}\text{F}$ de $\text{CeF}_4$ .....   | 115        |
| III.6.2 RMN de $^{19}\text{F}$ de $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{F}_4$ , $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$ et $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{F}_4$ .....  | 117        |
| <b>III.7. Conclusion chapitre III</b> .....  | <b>122</b> |



L'intérêt de l'étude du système  $Ce_{1-x}Zr_xF_4$  contenant du cérium tétravalent réside dans la stabilisation des phases réduites contenant du cérium trivalent susceptible de se réoxyder en cérium tétravalent à basse température en présence d'hexafluorure de rhénium ou de technétium qui seront alors réduits à l'état pentavalent ou tétravalent et piégés sous forme solide (cf. le diagramme d'Ellingham Figure I-7 page 25).

### III.1. Synthèse

La synthèse des composés tétravalents  $Ce_{1-x}Zr_xF_4$  est divisée en trois étapes. Lors de la première étape de coprécipitation, les précurseurs à base de cérium et zirconium sous forme de nitrates à l'état liquide, respectivement  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  et  $Zr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , sont mélangés dans des proportions stœchiométriques. Le mélange est alors ajouté goutte à goutte à l'aide d'une burette graduée à une solution d'ammoniaque à pH 10 sous agitation et à température ambiante. Le pH de la solution est maintenu entre 9 et 10 par ajout d'ammoniaque concentrée. Ainsi, lors de l'ajout, un précipité apparaît. La solution obtenue est alors maintenue sous agitation pendant deux heures puis centrifugée et lavée à l'aide d'une solution d'ammoniac diluée. Le produit obtenu est alors séché à l'étuve à  $100^\circ C$  puis broyé dans un mortier. La deuxième étape de synthèse est une étape de recuit sous air à  $700^\circ C$  pendant 10 heures afin d'obtenir l'oxyde mixte et d'éliminer toutes traces de nitrates et d'eau résiduelle. Enfin, une étape de fluoration en phase gaz sous un flux constitué de 10%  $F_2$  et 90% Ar est réalisée à  $400^\circ C$  pendant 5 heures selon l'équation bilan suivante :



Des traitements thermiques successifs sont nécessaires afin de purifier les composés. A la suite de ces traitements, le composé est stocké en boîte à gants sous atmosphère inerte (Ar). Il convient de souligner que cette solution solide  $Ce_{1-x}Zr_xF_4$  n'avait jamais été préparée auparavant probablement à cause de l'instabilité du cérium tétravalent qui a tendance à se réduire en  $Ce^{3+}$  dans les fluorures et oxyfluorures. C'est pour cela que tous les traitements ont eu lieu sous  $F_2$  (en vue de stabiliser  $Ce^{4+}$ ) à partir d'une solution solide  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  ne contenant que du  $Ce^{4+}$ .

### III.2. Analyse par diffraction des rayons X

La synthèse des composés tétravalents  $Ce_{1-x}Zr_xF_4$  a été réalisée pour des valeurs de x comprises entre 0 et 1. Leur pureté phasique a été contrôlée par diffraction des rayons X sur

poudre. Un diffractomètre Philips PW1730 décrit dans la partie II.2. page 46 permet la caractérisation des composés sensibles à l'air. Un comptage lent (10 secondes) par pas ( $2\theta=0,02^\circ$ ) est nécessaire entre  $10^\circ$  et  $90^\circ$  afin de bien identifier la pureté des divers composés. L'indexation des différents diffractogrammes a été effectuée en considérant une maille monoclinique de groupe d'espace C2/c comme pour  $UF_4$  et  $ThF_4$ , telle que décrite dans la partie I.6. page 36. Les analyses par diffraction X des composés ainsi synthétisés montrent dans un premier temps que dans la majorité des cas, des hétérogénéités de composition apparaissent (Figure III-1). Par ailleurs, pour  $0,8 \leq x \leq 1$ , les composés obtenus sont polyphasés. Dans un deuxième temps, il faut noter le décalage régulier vers les grands angles des raies de diffraction lorsque le taux de  $Zr^{4+}$  augmente, en se focalisant autour des raies les plus intenses. Après affinement du profil de raies (présentés au paragraphe suivant), on remarque pour certaines valeurs de x, des épaulements ou des raies de faible intensité à droite et à gauche des pics les plus intenses. Compte tenu de l'état de cristallisation de ces composés, il est délicat de proposer un autre groupe d'espace et une nouvelle maille mais il semblerait que l'apparition de ces raies témoigne plutôt d'une démixtion avec la formation de phases contenant des taux variables en cérium et en zirconium compte tenu de l'évolution de l'intensité des raies principales et satellites. Il semble donc que dans ces conditions de synthèse, la présence simultanée des deux cations favorise la cristallisation dans une maille monoclinique de groupe d'espace C2/c, même si le produit obtenu ne semble pas homogène. Il faut souligner que de nombreux recuits n'ont pas permis d'homogénéiser ces fluorures. En revanche, il apparaît que pour  $x=0$  ( $CeF_4$ ) et au voisinage de 0,5 ( $Ce_{0,6}Zr_{0,4}F_4$ ,  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$  et  $Ce_{0,4}Zr_{0,6}F_4$ ), les composés soient plus homogènes. De plus, cette analyse révèle des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction relativement élevées, surtout pour des valeurs proches de 0,5, ce qui est caractéristique d'un composé mal cristallisé présentant un grand désordre au sein du réseau. Dans ces conditions, un affinement de profil de raies s'avère nécessaire pour vérifier la pureté phasique.

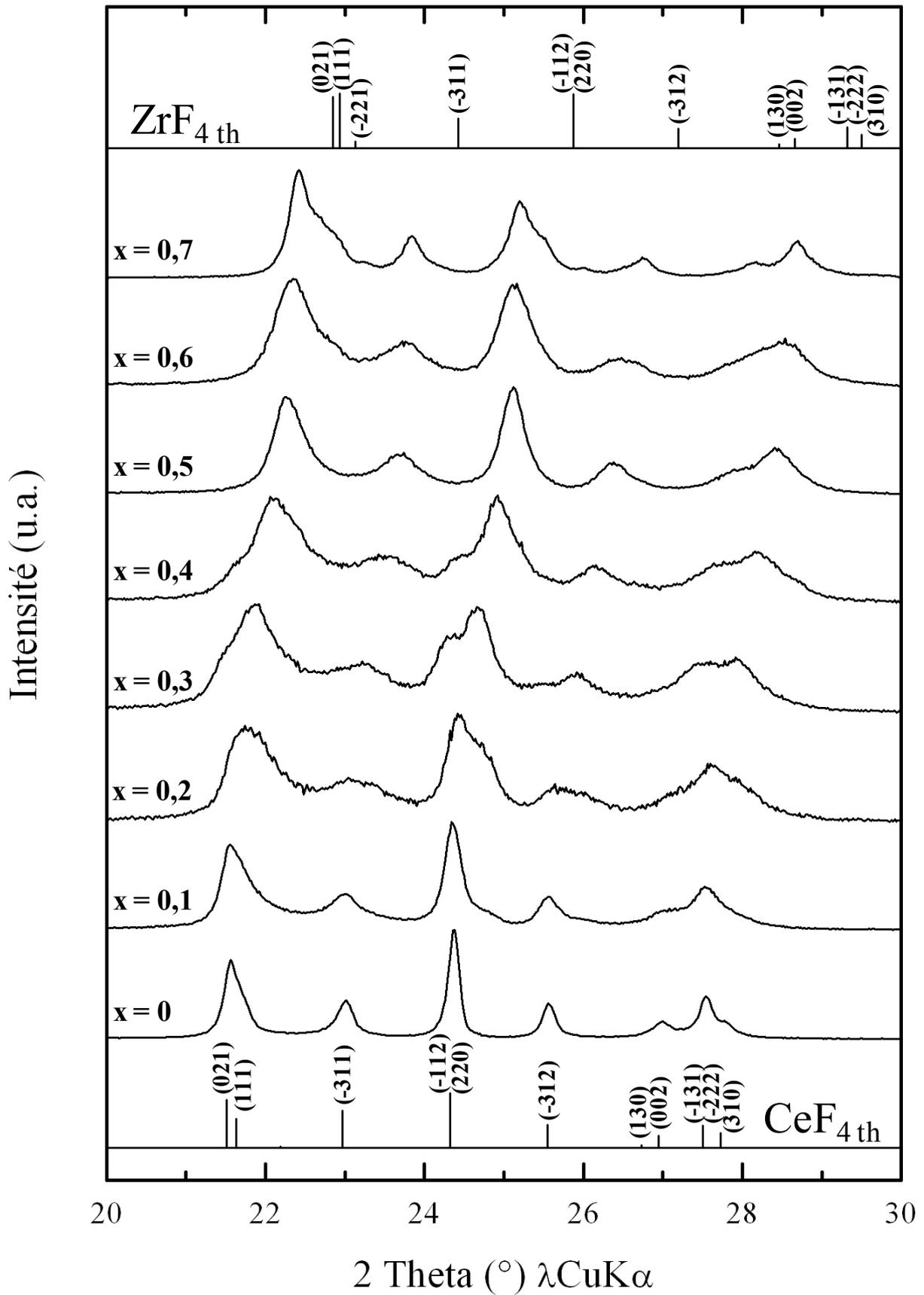


Figure III-1 : Diffractogrammes X de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_4$  après fluoration en phase gaz sous 10%  $\text{F}_2$  à 400°C

Compte tenu de la dépendance de la position des raies avec le taux  $x$  et malgré l'apparition de plusieurs compositions avec des taux en cérium et zirconium variables, vraisemblablement proches les unes des autres, un affinement par la méthode de Le Bail a tout de même été tenté afin de suivre l'évolution globale des paramètres de maille. Pour  $0 \leq x \leq 0,7$ , les paramètres de maille de ces composés ont été déterminés à l'aide du logiciel Fullprof par affinement de type Le Bail en utilisant la fonction pseudo-Voigt. Il s'agit de paramètres moyens puisque l'on est confronté à une hétérogénéité de composition pour  $0,1 \leq x < 0,4$ . Tout comme dans la partie II.2. page 47, la qualité des affinements est estimée à l'aide des facteurs de reliabilité  $cR_p$  et  $cR_{wp}$  (Tableau III-1).

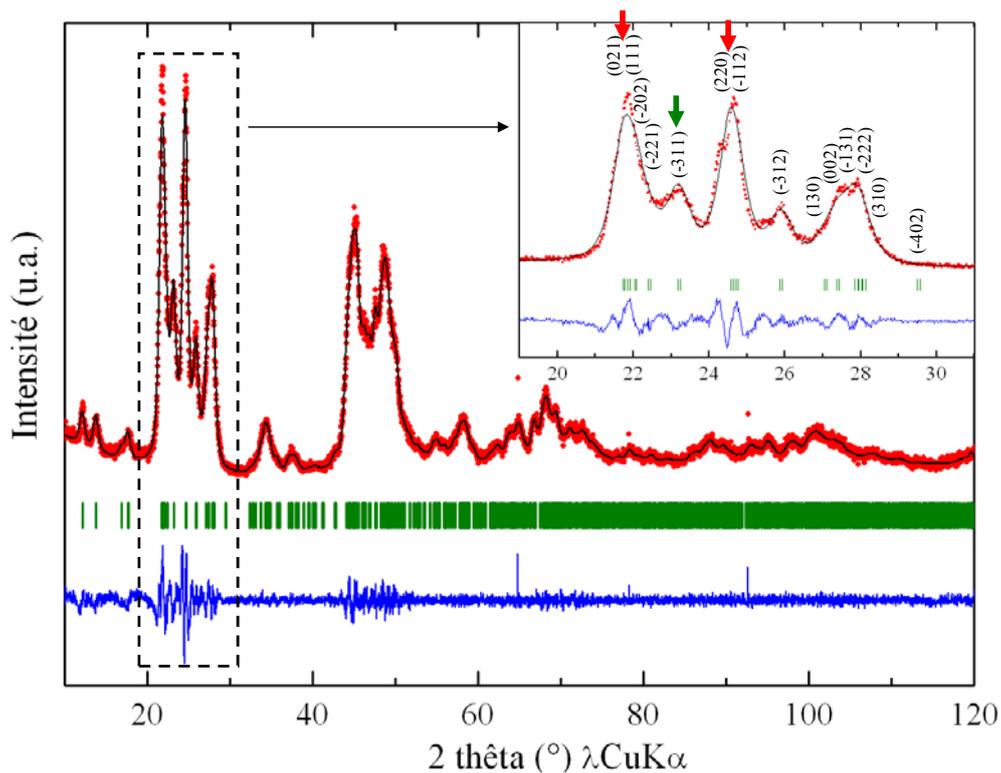
*Lors de ces analyses, les différents paramètres ont été affinés selon l'ordre suivant :*

- le décalage du zéro du détecteur,
- le même et les 6 termes du polynôme de fond continu,
- les mêmes et les paramètres de maille,
- les mêmes et les coefficients de Caglioti,
- les mêmes et le rapport gaussien/Lorentzien.

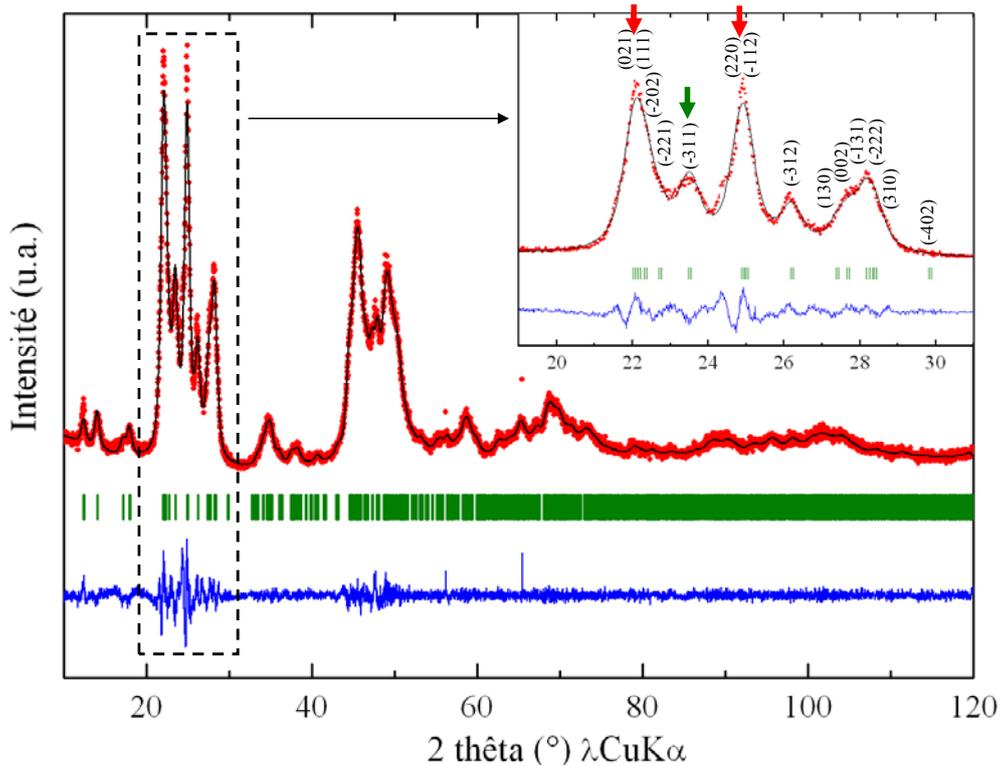
| x   | a (Å)     | b (Å)     | c (Å)    | $\beta$ (°) | V (Å <sup>3</sup> ) | $cR_p$ (%) | $cR_{wp}$ (%) |
|-----|-----------|-----------|----------|-------------|---------------------|------------|---------------|
| 0,0 | 12,587(1) | 10,628(1) | 8,233(1) | 126,264(7)  | 888,0(2)            | 10,5       | 14,1          |
| 0,1 | 12,534(3) | 10,585(3) | 8,193(2) | 126,29(2)   | 876,0(4)            | 13,0       | 15,6          |
| 0,2 | 12,471(6) | 10,549(4) | 8,138(4) | 126,32(2)   | 862,5(6)            | 13,1       | 16,4          |
| 0,3 | 12,320(3) | 10,396(3) | 8,017(2) | 126,20(2)   | 828,5(4)            | 9,99       | 11,1          |
| 0,4 | 12,276(4) | 10,356(4) | 7,997(2) | 126,20(2)   | 820,4(4)            | 9,68       | 11,0          |
| 0,5 | 12,194(3) | 10,286(3) | 7,954(2) | 126,22(2)   | 804,9(4)            | 9,61       | 11,3          |
| 0,6 | 12,123(4) | 10,232(3) | 7,894(2) | 126,15(2)   | 790,7(4)            | 9,64       | 10,8          |
| 0,7 | 12,078(8) | 10,189(8) | 7,810(5) | 125,94(4)   | 778,2(9)            | 12,6       | 17,4          |

**Tableau III-1 :** Paramètres de maille, volume de maille et facteurs de reliabilité  $cR_p$  et  $cR_{wp}$  de  $Ce_{1-x}Zr_xF_4$  après affinement de type Le Bail utilisant la fonction pseudo-Voigt

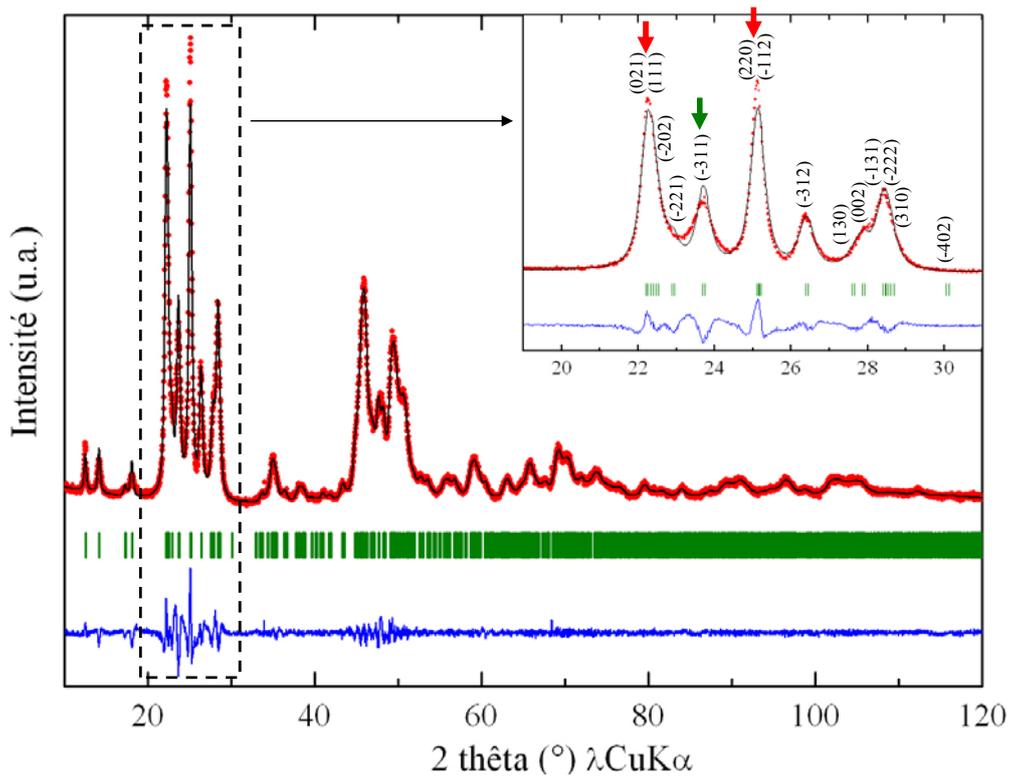
Ainsi, les facteurs de reliabilité sont plus satisfaisants pour les compositions  $x=0,4$ ,  $x=0,5$  et  $x=0,6$ . A partir de ces affinements, il est toutefois intéressant de constater que les paramètres de maille et le volume de la maille ainsi déterminés évoluent de façon régulière (quasiment selon une loi de Végard) malgré plusieurs compositions montrant un certaine hétérogénéité pour  $x=0,1$ ,  $x=0,2$ ,  $x=0,3$  et  $x=0,7$  avec des phases présentant des taux variables de cérium et zirconium proches (Figure III-6). Les affinements de type Le Bail utilisant la fonction pseudo-Voigt pour  $x=0,3$ ,  $x=0,4$ ,  $x=0,5$  et  $x=0,6$  sont représentés sur les Figures III-2, III-3, III-4 et III-5 respectivement.



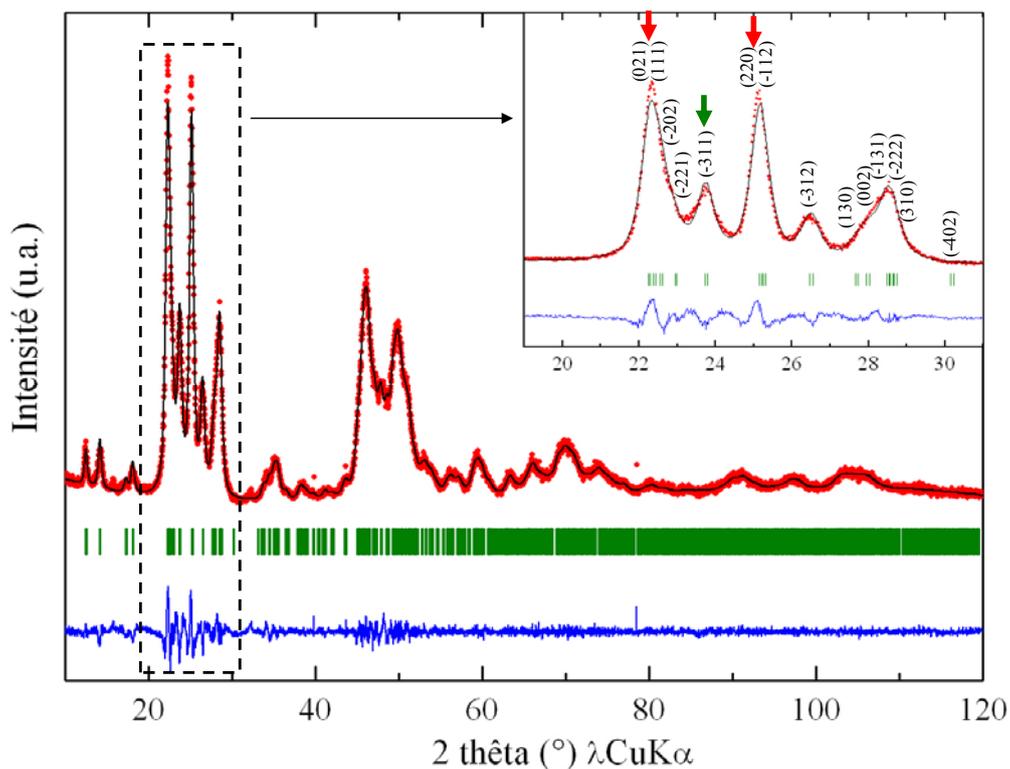
**Figure III-2 :** Diffractogrammes X expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail utilisant la fonction pseudo-Voigt (en noir), différence entre ces diffractogrammes (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour  $\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{F}_4$  après fluoration en phase gaz sous 10%  $\text{F}_2/\text{Ar}$  à 400°C ( $cR_p=9,99\%$ ,  $cR_{wp}=11,1\%$ )



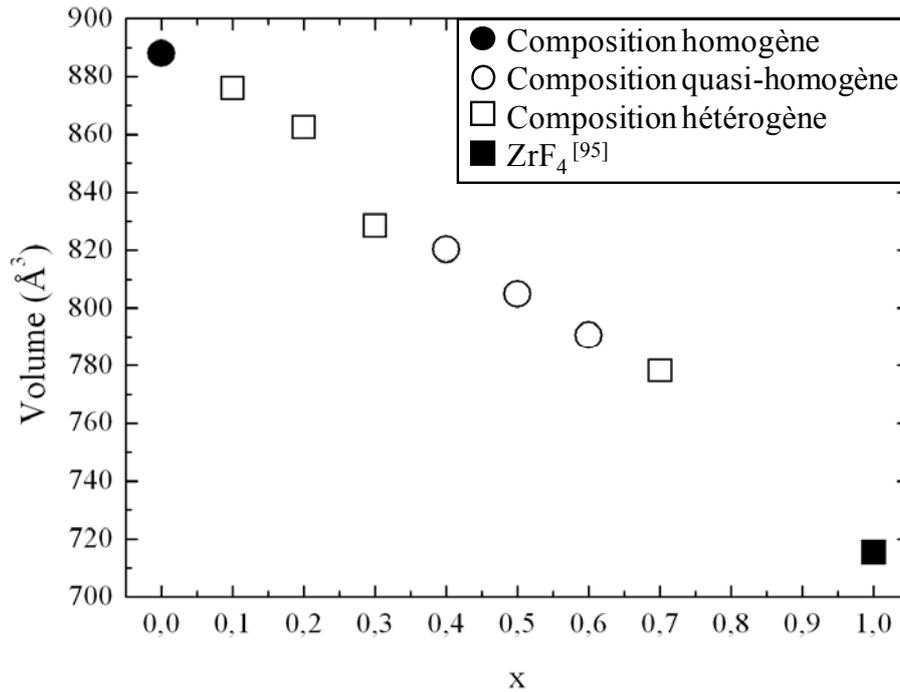
**Figure III-3 :** Diffractogrammes X expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail utilisant la fonction pseudo-Voigt (en noir), différence entre ces diffractogrammes (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{F}_4$  après fluoration en phase gaz sous 10%  $\text{F}_2/\text{Ar}$  à 400°C ( $cR_p=9,68\%$ ,  $cR_{wp}=11,0\%$ )



**Figure III-4 :** Diffractogrammes X expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail utilisant la fonction pseudo-Voigt (en noir), différence entre ces diffractogrammes (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$  après fluoration en phase gaz sous 10%  $\text{F}_2/\text{Ar}$  à 400°C ( $cR_p=9,61\%$ ,  $cR_{wp}=11,3\%$ )



**Figure III-5 :** Diffractogrammes X expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail utilisant la fonction pseudo-Voigt (en noir), différence entre ces diffractogrammes (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour  $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{F}_4$  après fluoration en phase gaz sous 10%  $\text{F}_2/\text{Ar}$  à 400°C ( $cR_p=9,64\%$ ,  $cR_{wp}=10,8\%$ )



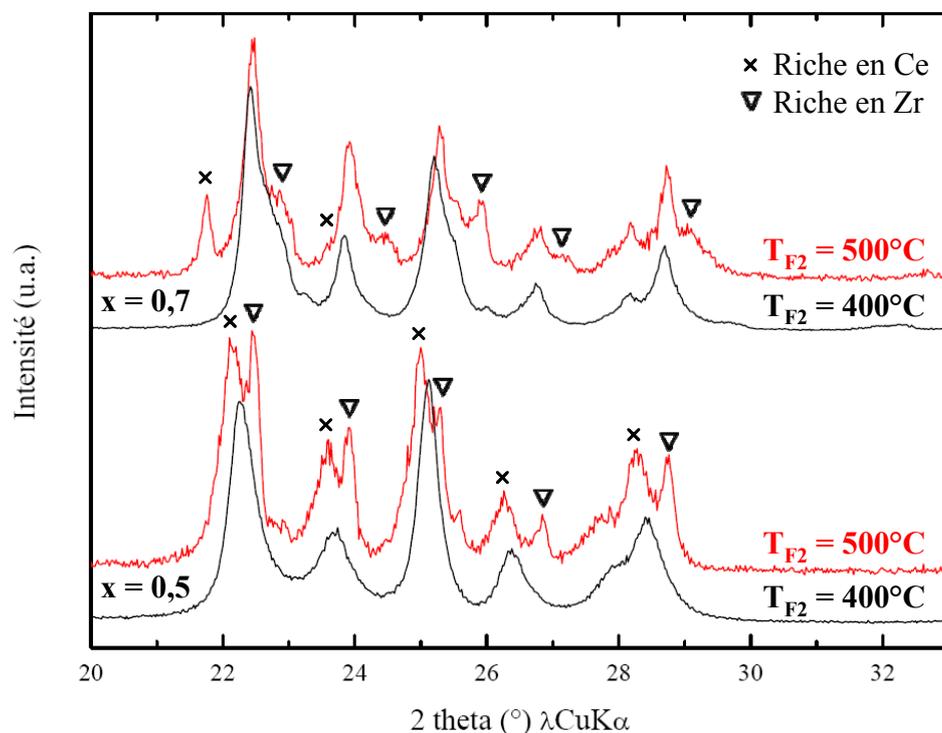
**Figure III-6 :** Evolution du volume de maille en fonction de x pour les compositions  $Ce_{1-x}Zr_xF_4$  (malgré l'hétérogénéité de plusieurs composition)

Ainsi, dans la suite de cette étude, sur la base de ces affinements, nous nous focaliserons sur les compositions  $x=0,4$ ,  $x=0,5$  et  $x=0,6$  qui présentent les facteurs de reliabilité les plus satisfaisants.

### III.3. Effet de la température de fluoration

L'effet de la température de fluoration sous  $F_2$  a été étudié pour  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$  et  $Ce_{0,3}Zr_{0,7}F_4$ . Ces matériaux ont été synthétisés de la même manière que les matériaux précédents sauf qu'ils ont été traités sous un flux de gaz constitué de 10%  $F_2$  dilué dans de l'argon pendant 5 heures à  $500^\circ C$ . Les diffractogrammes X montrent alors que pour cette température il y a démixtion du composé (Figure III-7). En effet, pour la composition  $x=0,5$ , après traitement à  $500^\circ C$ , deux phases sont présentes : une phase plus riche en cérium (proche de  $Ce_{0,6}Zr_{0,4}F_4$ ) et une phase plus riche en zirconium (proche de  $Ce_{0,3}Zr_{0,7}F_4$ ). Pour  $x=0,7$ , après traitement à  $500^\circ C$ , trois phases coexistent : une phase dont la composition se rapproche de celle de  $Ce_{0,3}Zr_{0,7}F_4$ , une phase plus riche en cérium et une phase plus riche en zirconium. Ces résultats montrent alors que sous l'effet d'une température plus élevée, il y a réarrangement de zones plus riches en cérium et de zones plus riches en zirconium au sein du matériau. Ainsi, une température trop élevée n'est pas souhaitable pour l'obtention de tels matériaux. Il

convient enfin de remarquer que des traitements sous fluor pur (100% F<sub>2</sub>) en mode statique ont été réalisés dans le but d'homogénéiser certaines compositions mais ces expériences se sont également soldées par un échec.

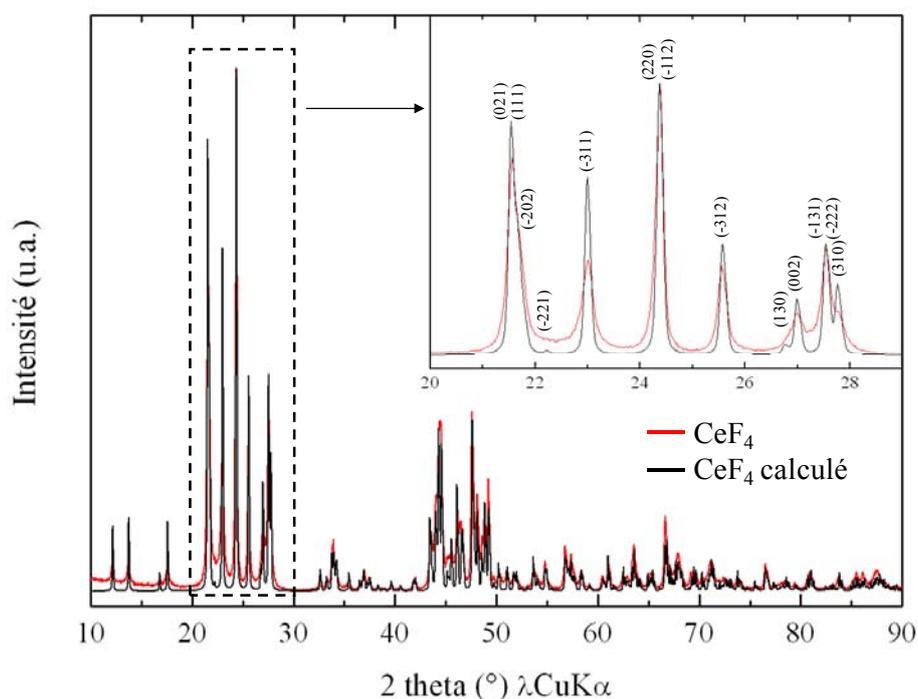


**Figure III-7** : Effet de la température de fluoration en phase gaz sur les diffractogrammes X de  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$  et  $Ce_{0,3}Zr_{0,7}F_4$

#### III.4. Analyse des diffractogrammes X par la méthode de Le Bail de $CeF_4$ , $Ce_{0,6}Zr_{0,4}F_4$ , $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$ et $Ce_{0,4}Zr_{0,6}F_4$

Comme cela a été décrit dans la partie III.2, les diffractogrammes X des différents composés ont d'abord été affinés à l'aide du logiciel Fullprof par affinement de type Le Bail en utilisant la fonction pseudo-Voigt. Des exemples d'affinement sont illustrés sur les Figures III-2, III-3, III-4 et III-5 pour  $x=0,3$ ,  $x=0,4$ ,  $x=0,5$  et  $x=0,6$  respectivement. Nous avons vu au paragraphe précédent que si un tel affinement permettait de déterminer au moins en moyenne les paramètres de maille, il mettait aussi en évidence des hétérogénéités de compositions dans certains cas. Néanmoins, même dans le cas où le diffractogramme semble être associé à une composition plus homogène, les facteurs de reliabilité  $cR_p$  et  $cR_{wp}$  restent assez élevés et ne sont donc satisfaisants. Notamment, l'intensité calculée de certains pics de diffraction ne correspond pas avec l'intensité observée. Par exemple sur la Figure III-4, les pics pointés d'une flèche rouge présentent une intensité trop élevée par rapport au diffractogramme calculé

et le pic pointé d'une flèche verte présente une intensité trop faible. Ce phénomène a été constaté pour tous les composés étudiés, y compris  $\text{CeF}_4$ . En effet, les intensités des pics de diffraction de  $\text{CeF}_4$  présentent des différences notables par rapport aux pics de diffraction calculés <sup>[95]</sup> (Figure III-8). De plus, comme nous l'avons déjà souligné, plusieurs traitements sous 10%  $\text{F}_2$  ont été réalisés mais l'analyse par diffraction des rayons X n'a pas révélé de changement. Cette difficulté à affiner les diffractogrammes X traduit très probablement le faible état de cristallinité de ces fluorures compte tenu de la méthode de préparation (fluoruration de l'oxyde) et la présence de nombreux défauts.



**Figure III-8** : Comparaison des diffractogrammes X de  $\text{CeF}_4$  et  $\text{CeF}_4$  calculé <sup>[95]</sup>

Ainsi, la fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings <sup>[116]</sup> (Fullprof) a été utilisée pour l'affinement du diffractogramme X (collaboration A. Jouanneaux, LPEC au Mans). Des contraintes de taille anisotropes des cristallites ont été considérées et un modèle d'harmonique sphérique a été choisi. Les lignes présentées dans le Tableau III-2 ont alors été rentrées dans le fichier ".pcr" et la valeur 15 a été donnée au paramètre "Size-Model".

|       |       |       |      |       |       |
|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| Y00   | Y22+  | Y22-  | Y20  | Y44+  | Y44-  |
| CY00  | CY22+ | CY22- | CY20 | CY44+ | CY44- |
| Y42+  | Y42-  | Y40   |      |       |       |
| CY42+ | CY42- | CY40  |      |       |       |

**Tableau III-2** : Lignes de code pour contraintes de taille anisotropes en harmonique sphérique

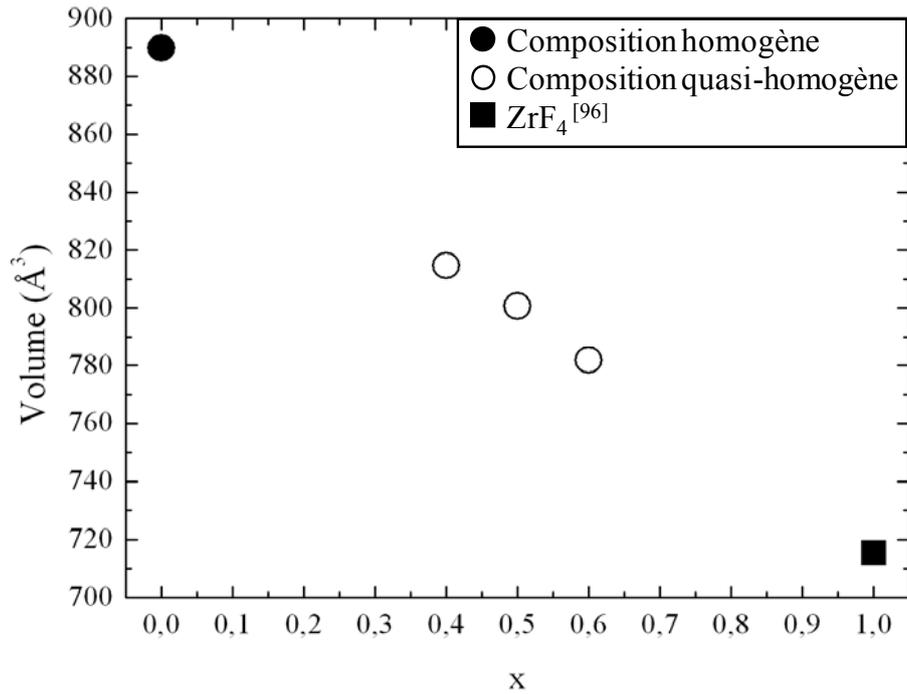
Lors de ces analyses, les paramètres ont été affinés selon l'ordre suivant :

- le décalage du zéro du détecteur,
- le même et les 6 termes du polynôme de fond continu,
- les mêmes et les paramètres de maille,
- les mêmes et le coefficient de Caglioti  $U$  correspondant à la contribution gaussienne des microcontraintes
- les mêmes et les paramètres correspondant aux contraintes de taille anisotropes des cristallites

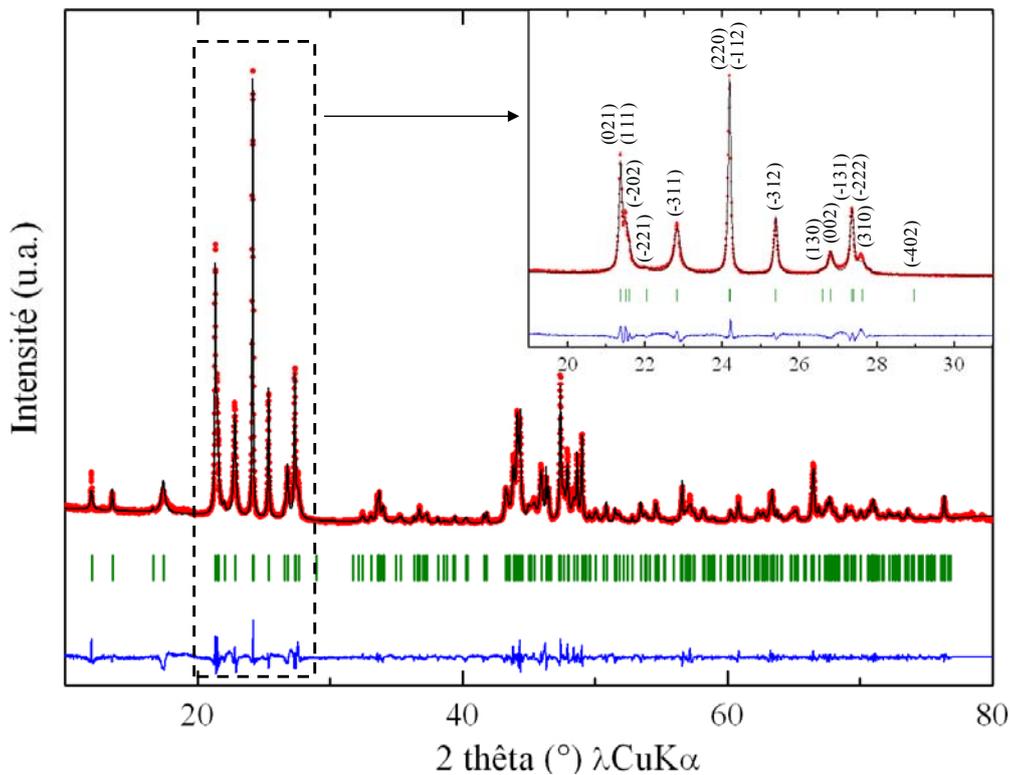
Les composés apparaissant comme les plus purs ont été analysés :  $x=0$ ,  $x=0,4$ ,  $x=0,5$  et  $x=0,6$  (Figures III-10, III-11, III-12 et III-13 respectivement). Les paramètres de maille, le volume de maille ainsi que les facteurs de reliabilité sont donnés dans le Tableau III-3. Hormis pour  $CeF_4$ , les facteurs de reliabilité  $cR_p$  et  $cR_{wp}$  sont plus faibles et témoignent d'une meilleure qualité d'affinement. De plus, tout comme pour les affinements précédents, une variation linéaire du volume de maille avec le taux  $x$  est observé (Figure III-9). Un exemple d'affinement à l'aide de cette méthode est illustré sur la Figure III-12 pour  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$  et montre que cette méthode permet une meilleure définition de l'intensité des pics de diffraction. Ces affinements ne sont pas parfaits mais ils permettront par la suite de réaliser une étude structurale par la méthode de Rietveld pour  $x=0$  et  $x=0,5$ . De plus, pour  $x=0,4$  et  $x=0,6$ , ces affinements montrent que deux phases de compositions très proches coexistent avec de très légères hétérogénéités de composition. Ce point est illustré pour  $Ce_{0,4}Zr_{0,6}F_4$  et  $Ce_{0,6}Zr_{0,4}F_4$  aux Figures III-11 et III-13 (voir épaulement entouré d'un cercle vert dans la Figure III-11 pour  $Ce_{0,6}Zr_{0,4}F_4$ ).

| x   | a (Å)      | b (Å)      | c (Å)     | $\beta$ (°) | V (Å <sup>3</sup> ) | $cR_p$ (%) | $cR_{wp}$ (%) |
|-----|------------|------------|-----------|-------------|---------------------|------------|---------------|
| 0,0 | 12,5969(6) | 10,6351(4) | 8,2417(3) | 126,303(3)  | 889,82(6)           | 14,8       | 15,3          |
| 0,4 | 12,267(4)  | 10,337(3)  | 7,964(3)  | 126,21(2)   | 814,7(5)            | 8,05       | 9,68          |
| 0,5 | 12,194(3)  | 10,269(2)  | 7,933(2)  | 126,28(1)   | 800,8(3)            | 8,45       | 9,31          |
| 0,6 | 12,104(3)  | 10,212(2)  | 7,844(2)  | 126,26(1)   | 781,8(3)            | 7,52       | 9,11          |

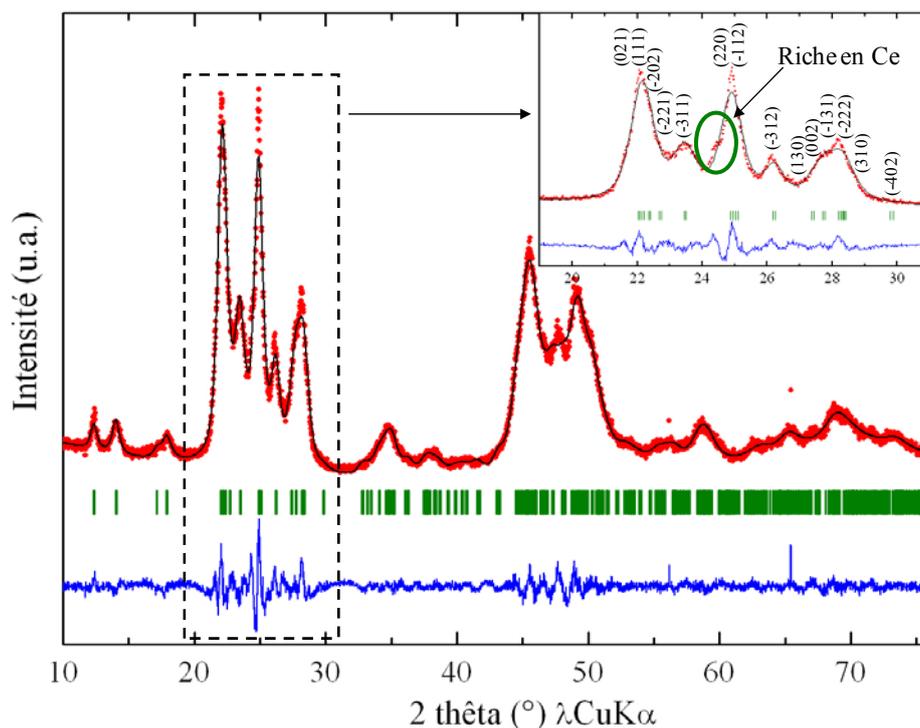
**Tableau III-3** : Paramètres de maille, volume de maille et facteurs de reliabilité  $cR_p$  et  $cR_{wp}$  de  $Ce_{1-x}Zr_xF_4$  après affinement de type Le Bail utilisant la fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings



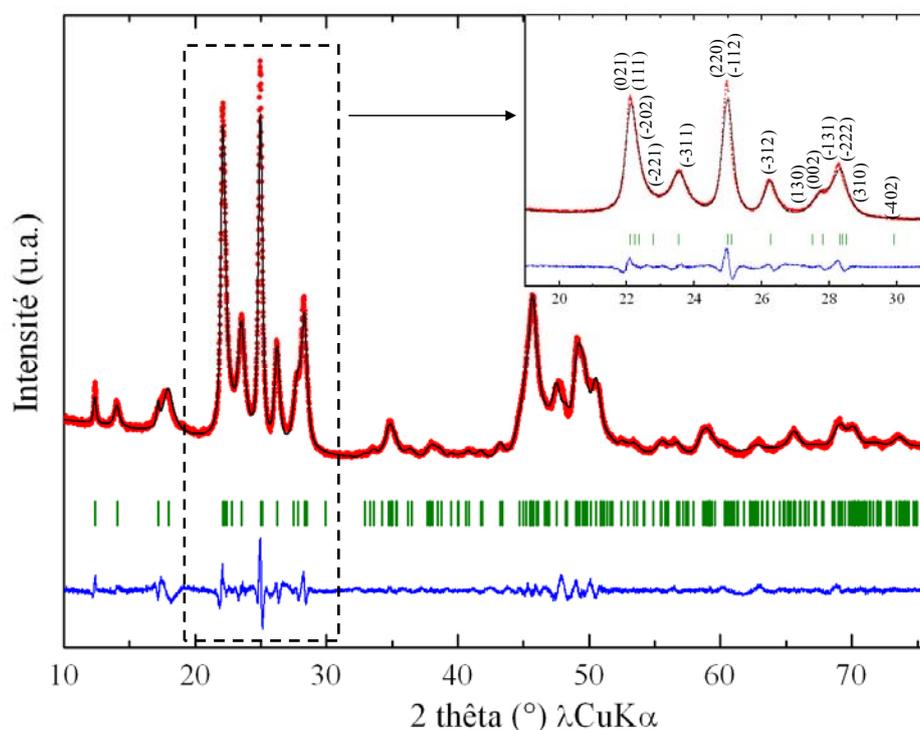
**Figure III-9 :** Evolution du volume de maille déterminé par affinement de type Le Bail utilisant la fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings en fonction de x pour certaines compositions  $Ce_{1-x}Zr_xF_4$



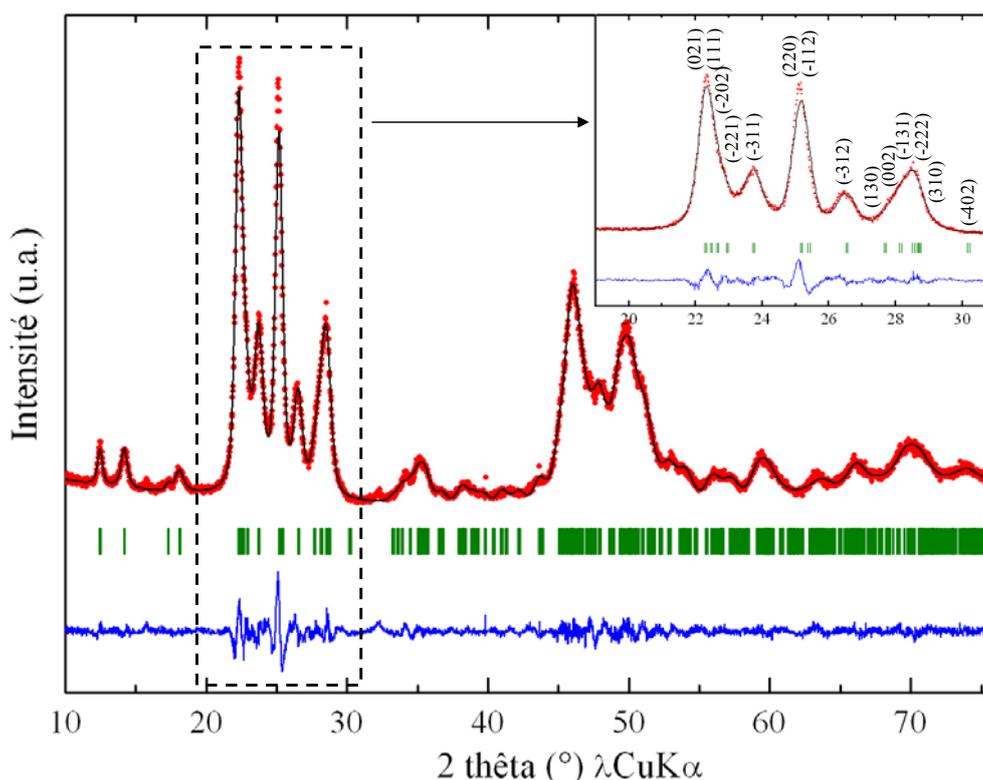
**Figure III-10 :** Diffractogrammes X expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail utilisant la fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (en noir), différence entre ces diffractogrammes (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour  $CeF_4$  après fluoration en phase gaz sous 10%F<sub>2</sub> à 400°C ( $cR_p=14,8\%$ ,  $cR_{wp}=15,3\%$ )



**Figure III-11** : Diffractogrammes X expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail utilisant la fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (en noir), différence entre ces diffractogrammes (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{F}_4$  après fluoration en phase gaz sous  $10\%\text{F}_2$  à  $400^\circ\text{C}$  ( $cR_p=8,05\%$ ,  $cR_{wp}=9,68\%$ )



**Figure III-12** : Diffractogrammes X expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail utilisant la fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (en noir), différence entre ces diffractogrammes (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$  après fluoration en phase gaz sous  $10\%\text{F}_2$  à  $400^\circ\text{C}$  ( $cR_p=8,45\%$ ,  $cR_{wp}=9,31\%$ )



**Figure III-13** : Diffractogrammes X expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail utilisant la fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (en noir), différence entre ces diffractogrammes (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour  $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{F}_4$  après fluoration en phase gaz sous  $10\%\text{F}_2$  à  $400^\circ\text{C}$  ( $cR_p=7,52\%$ ,  $cR_{wp}=9,11\%$ )

### III.5. Affinement par la méthode de Rietveld de $\text{CeF}_4$ et $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$

$\text{CeF}_4$  et  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$ , au vu de leur pureté phasique, ont fait l'objet d'une étude structurale par la méthode de Rietveld. Pour cela, un diffractomètre PANalytical X'pert MPD Pro en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ , équipé d'un monochromateur avant germanium et d'une anticathode de cuivre a été utilisé. Sa tension de travail est de 45 kV pour une intensité de 40 mA. Ces analyses s'effectuent à température ambiante pour des angles de diffraction compris entre  $10^\circ$  et  $120^\circ$ , un pas de  $0,008^\circ$  et un temps de comptage de 12 secondes.

*L'analyse du diffractogramme pour les deux composés s'est déroulée selon les étapes suivantes :*

- affinement de type Le Bail utilisant la fonction de Thompson-Cox-Hastings en prenant en compte les contraintes de taille anisotropes en harmonique sphérique (voir affinement partie III.4),
- tous ces paramètres sont alors bloqués,
- affinement du facteur d'échelle,

- le même et les positions atomiques,
- tous les paramètres déjà affinés sont alors débloqués,
- les mêmes et à nouveau le fond continu mais maintenant en utilisant une technique de filtrage de Fourier,
- les mêmes et le taux d'occupation des cations dans les deux sites cationiques (seulement pour  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$ ),
- les mêmes et le facteur de Debye-Waller des cations.

Les affinements de  $CeF_4$  et  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$  sont respectivement représentés sur les Figures III-14 et III-15 et les paramètres de maille ainsi que les facteurs de reliabilité sont donnés dans le Tableau III-4. La position des atomes et les distances interatomiques sont données dans les Tableaux III-5 et III-6 pour  $CeF_4$  et  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$  respectivement. La qualité des affinements effectués est estimée à l'aide des facteurs de reliabilité  $cR_p$ ,  $cR_{wp}$  (cf. partie II.2 page 47),  $R_{Bragg}$  et  $\chi^2$  dont les expressions sont les suivantes :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{k_{obs}} - I_{k_{calc}}|}{\sum_k I_{k_{obs}}}$$

avec  $k$  : numéro de la "réflexion" considérée,  
 $I_{k_{calc}}$  l'intensité calculée de la raie  $k$ ,  
 $I_{k_{obs}}$  l'intensité "observée" estimée de la raie  $k$ .

$$\chi^2 = \frac{S}{N - P + C}$$

avec  $S = \sum_i \omega_i (y_{i_{obs}} - y_{i_c})^2$  la fonction de coût,  
 $\omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ ,

$i$  le numéro du pas de mesure,

$y_{i_{obs}}$  le nombre de coups observés au pas " $i$ ",

$y_{i_c}$  le nombre de coups calculés au pas " $i$ ",

$\sigma_i$  l'écart-type sur  $y_i$ ,

$N$  le nombre de points de relevé,

$P$  le nombre de paramètres affinés et

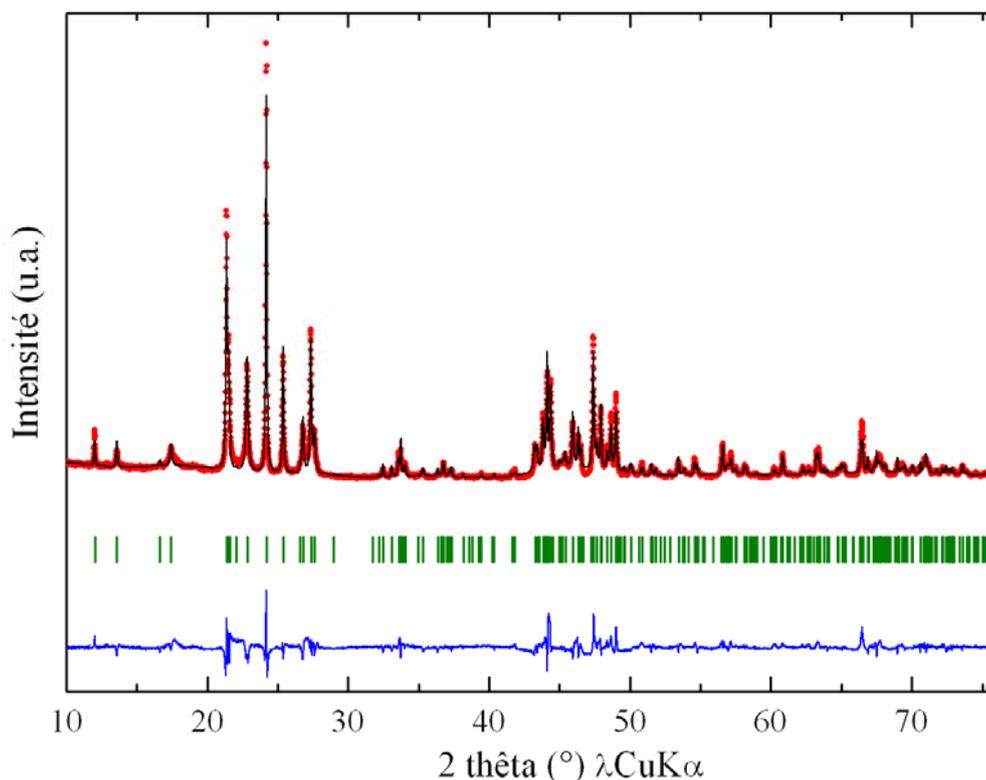
$C$  le nombre de contraintes.

La valeur du bruit de fond a été calculée en utilisant une technique de filtrage de Fourier. Cette technique est utilisée pour mieux rendre compte du bruit de fond ondulé présent au sein de notre échantillon. La présence de ce bruit de fond ondulé peut être attribuée à des corrélations locales d'ordre cérium-zirconium ou encore à la présence d'une phase amorphe au sein de l'échantillon. Ce bruit de fond est illustré en rouge sur la Figure III-16 pour

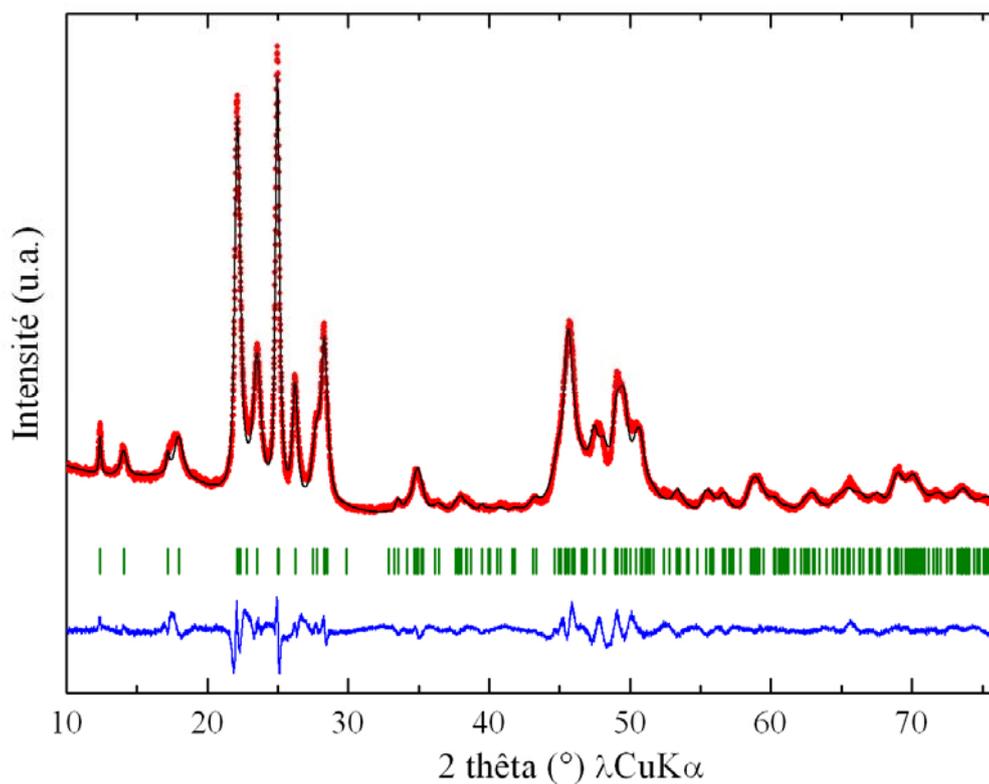
$Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$ . L'utilisation de cette technique permet de faire diminuer considérablement les facteurs de reliabilité.

De plus, pour  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$ , une contrainte en composition a été ajoutée pour l'affinement des taux d'occupation. En effet, il a été fait en sorte que la somme des taux d'occupation en position 1 (position de Wyckoff 8f) et en position 2 (position de Wyckoff 4e) corresponde à 6 (12 cations au total dans la maille) pour chaque cation, avec initialement un taux d'occupation pour les cations en position 1 égal à 4 et un taux d'occupation pour les cations en position 2 égal à 2. Ainsi, l'affinement des taux de cérium et de zirconium dans les sites 1 et 2 a pu être réalisé en conservant la stœchiométrie  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$ .

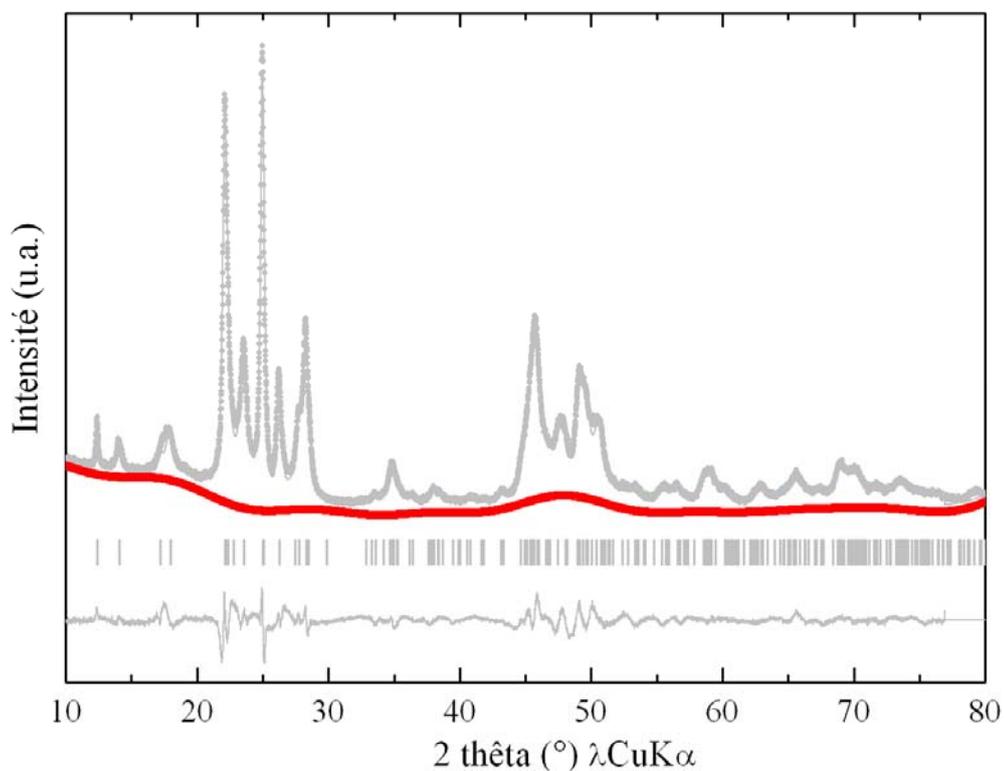
Enfin, pour  $CeF_4$  et  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$ , les facteurs de Debye-Waller des sept positions des atomes de fluor n'ont pas été affinés mais fixés à  $1 \text{ \AA}^2$  (Tableaux III-5 et III-6) car dans le cas contraire, on observe des divergences notables des valeurs de certains de ces facteurs.



**Figure III-14** : Diffractogrammes X expérimental (en rouge) et calculé par affinement par la méthode Rietveld (en noir), différence entre ces diffractogrammes (en bleu) et positions de Bragg (en vert) de  $CeF_4$  ( $R_{\text{Bragg}}=9,95\%$ )



**Figure III-15 :** Diffractogrammes X expérimental (en rouge) et calculé par affinement par la méthode Rietveld (en noir), différence entre ces diffractogrammes (en bleu) et positions de Bragg (en vert) de  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{F}_4$  ( $R_{\text{Bragg}}=3,81\%$ )



**Figure III-16 :** Bruit de fond ondulé pour  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{F}_4$

| Composé                | CeF <sub>4</sub> | Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> F <sub>4</sub> |
|------------------------|------------------|--|
| Groupe d'espace        | C2/c             |  |
| a (Å)                  | 12,596(1)        | 12,225(4)  |
| b (Å)                  | 10,6330(7)       | 10,293(3)  |
| c (Å)                  | 8,2404(5)        | 7,962(3)   |
| β (°)                  | 126,284(4)       | 126,26(2)  |
| V (Å <sup>3</sup> )    | 889,6(1)         | 807,9(5)   |
| cR <sub>p</sub> (%)    | 27,0             | 11,1   |
| cR <sub>wp</sub> (%)   | 25,2             | 12,5   |
| R <sub>Bragg</sub> (%) | 9,95             | 3,81   |
| χ <sup>2</sup> (%)     | 9,76             | 6,75   |

**Tableau III-4** : Paramètres de maille, volume de maille et facteur de reliabilité après affinement par la méthode de Rietveld de CeF<sub>4</sub> et Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>F<sub>4</sub>

Comme CeF<sub>4</sub>, Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>F<sub>4</sub> cristallise donc dans une maille monoclinique de groupe d'espace C2/c formée de décaèdres ou de dodécaèdres liés par leurs sommets (Figure III-17). Les paramètres de maille de Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>F<sub>4</sub> ainsi que le volume de maille sont évidemment plus petits que ceux de CeF<sub>4</sub>, du fait de la plus petite taille de Zr<sup>4+</sup> (r<sub>i</sub>=0,98 Å) par rapport à celle de Ce<sup>4+</sup> (r<sub>i</sub>=1,11 Å) <sup>[117]</sup>, en accord avec l'existence d'une solution solide (Tableau III-4). Le taux d'occupation des sites cationiques pour Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>F<sub>4</sub> est quasiment équivalent pour les deux positions avec 4,08(4) atomes équivalent de cérium et 3,92(4) atomes équivalent de zirconium en position 1, et 1,94(4) atomes équivalent de cérium et 2,06(4) atomes équivalent de zirconium en position 2. Il semble donc, d'après ces résultats, qu'il n'y ait pas d'occupations préférentielles des atomes de cérium et/ou de zirconium pour les positions 1 ou 2. Pour CeF<sub>4</sub> et Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>F<sub>4</sub>, les valeurs des incertitudes sur les positions atomiques des atomes de fluor témoignent du désordre au sein de ces composés lié au faible état de cristallinité ainsi qu'à l'occupation des deux sites cationiques par deux cations de différentes tailles pour Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>F<sub>4</sub>.

Les valeurs des distances interatomiques Ce–F dans CeF<sub>4</sub> (Tableau III-5) diffèrent sensiblement des distances interatomiques trouvées dans la littérature <sup>[95]</sup> avec notamment une valeur trop faible de la distance Ce2–F2 et une valeur trop élevée de la distance Ce1–F2 (Tableau I-7 page 38) <sup>[97]</sup>. Cette dispersion des distances interatomiques se traduit par une légère distorsion du décaèdre formé par huit atomes de fluor et un atome de cérium au centre pour les deux positions de Wyckoff 8f et 4e (Figure III-18). Cependant, les incertitudes pour la plupart de ces distances sont relativement élevées et les distances dont les incertitudes sont les plus faibles (Ce1–F1 et Ce1–F4) correspondent bien aux données de la littérature. Enfin, pour CeF<sub>4</sub>, la valence de l'atome de cérium calculée à partir de la formule :

$$V = \frac{\sum_i \exp\left(\frac{R_0(\text{Ce}^{4+}) - d_i(\text{Ce}-\text{F})}{0,37}\right)}{i} \text{ avec } R_0(\text{Ce}^{4+}) = 1,995 \text{ \AA}$$

est de +3,95 pour l'atome de cérium en position 1 et de +3,97 pour l'atome de cérium en position 2, soit une valence globale égale à +3,96, ce qui est en accord avec la formule du composé.

Pour  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$ , les distances interatomiques sont données dans le Tableau III-6. Ces dernières sont comprises entre 1,945 Å et 2,469 Å. Ces deux valeurs sont respectivement plus petites et plus grandes que les valeurs extrêmes trouvées dans la littérature, pour  $\text{ZrF}_4$  et  $\text{CeF}_4$ , soit respectivement 2,031 Å et 2,304 Å (Tableau I-7 page 38) <sup>[97]</sup>. De plus, pour  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$  et  $\text{CeF}_4$ , ce sont les distances M2-F2 (M=Ce(Zr) et Ce, respectivement) qui sont les plus courtes. La distance Ce(Zr)1-F2 est plus courte que dans  $\text{CeF}_4$  mais reste tout de même élevée (2,33 Å). Cette plus grande dispersion de distances interatomiques peut être expliquée par le désordre au sein de ce composé provoqué par les taux d'occupation équivalents des deux positions atomiques (occupées par deux cations de tailles très différentes). Ces distances interatomiques ne sont que des distances moyennes entre le cation et l'anion car il peut y avoir soit un atome de cérium soit un atome de zirconium au centre de chacun des deux polyèdres. Le désordre au sein de ce matériau se traduit par des polyèdres beaucoup plus distordus que pour  $\text{CeF}_4$  (Figure III-18). Enfin, la valence des cations au sein du composé  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$  a été calculée grâce à la formule précédente. Pour cela, le facteur  $R_0$  introduit dans cette formule a été calculé à partir de  $R_0(\text{Ce}^{4+})=1,995 \text{ \AA}$  et  $R_0(\text{Zr}^{4+})=1,846 \text{ \AA}$  pondéré par les taux d'occupation dans chaque site. Ainsi, la valence calculée des cations est de +4,47 et +3,66 en position 1 et 2 respectivement, soit une valence globale égale à 4,20. Il convient de souligner que cet écart à la valeur +4 rend compte également du désordre qui existe au niveau des deux sites et de la mauvaise appréciation des distances qui sont des distances moyennes. On notera enfin que la plupart des distances Ce/Zr-F sont plus courtes comparées aux distances Ce-F dans  $\text{CeF}_4$  et qu'autour des atomes de fluor F3, F5, F6 et F7 on observe une plus grande dispersion des distances M-F.

| Atome | Site | x        | y        | z        | Biso<br>(Å <sup>2</sup> ) | Taux<br>d'occupation (%) | Proche<br>voisin | Distance<br>Ce-F (Å) |
|-------|------|----------|----------|----------|---------------------------|--------------------------|------------------|----------------------|
| Ce1   | 8f   | 0,203(2) | 0,428(2) | 0,330(3) | 0,44(4)                   | 100                      |                  |                      |
| Ce2   | 4e   | 0        | 0,784(2) | 1/4      | 0,44(4)                   | 100                      |                  |                      |
| F1    | 4e   | 0        | 0,37(2)  | 1/4      | 1                         | 100                      | Ce1              | 2,297(8)             |
|       |      |          |          |          |                           |                          | Ce1              | 2,297(8)             |
| F2    | 8f   | 0,89(1)  | 0,64(1)  | 0,25(2)  | 1                         | 100                      | Ce2              | 2,071(22)            |
|       |      |          |          |          |                           |                          | Ce1              | 2,429(17)            |
| F3    | 8f   | 0,38(1)  | 0,35(1)  | 0,36(2)  | 1                         | 100                      | Ce1              | 2,261(26)            |
|       |      |          |          |          |                           |                          | Ce2              | 2,281(30)            |
| F4    | 4d   | 1/4      | 1/4      | 1/2      | 1                         | 100                      | Ce1              | 2,219(3)             |
|       |      |          |          |          |                           |                          | Ce1              | 2,219(3)             |
| F5    | 8f   | 0,87(1)  | 0,95(1)  | 0,02(2)  | 1                         | 100                      | Ce1              | 2,188(18)            |
|       |      |          |          |          |                           |                          | Ce2              | 2,369(19)            |
| F6    | 8f   | 0,10(1)  | 0,29(1)  | 0,08(2)  | 1                         | 100                      | Ce1              | 2,176(20)            |
|       |      |          |          |          |                           |                          | Ce2              | 2,389(22)            |
| F7    | 8f   | 0,25(1)  | 0,53(1)  | 0,14(2)  | 1                         | 100                      | Ce1              | 2,265(26)            |
|       |      |          |          |          |                           |                          | Ce1              | 2,268(27)            |

**Tableau III-5 :** Position des atomes, facteurs de Debye-Waller (Biso), taux d'occupation et distances interatomiques pour CeF<sub>4</sub> après affinement par la méthode de Rietveld

| Atome | Site | x        | y        | z        | Biso<br>(Å <sup>2</sup> ) | Taux<br>d'occupation (%) | Proche<br>voisin | Distance<br>M-F (Å) |
|-------|------|----------|----------|----------|---------------------------|--------------------------|------------------|---------------------|
| Ce1   | 8f   | 0,208(2) | 0,429(2) | 0,336(3) | 0,97(2)                   | 51,0(5)                  |                  |                     |
| Ce2   | 4e   | 0        | 0,782(3) | 1/4      | 0,97(2)                   | 48(1)                    |                  |                     |
| Zr1   | 8f   | 0,208(2) | 0,429(2) | 0,336(3) | 0,97(2)                   | 49,0(5)                  |                  |                     |
| Zr2   | 4e   | 0        | 0,782(3) | 1/4      | 0,97(2)                   | 52(1)                    |                  |                     |
| F1    | 4e   | 0        | 0,39(1)  | 1/4      | 1                         | 100                      | M1               | 2,251(5)            |
|       |      |          |          |          |                           |                          | M1               | 2,251(5)            |
| F2    | 8f   | 0,890(8) | 0,631(8) | 0,20(2)  | 1                         | 100                      | M2               | 1,945(14)           |
|       |      |          |          |          |                           |                          | M1               | 2,330(13)           |
| F3    | 8f   | 0,36(1)  | 0,355(9) | 0,32(2)  | 1                         | 100                      | M1               | 2,024(23)           |
|       |      |          |          |          |                           |                          | M2               | 2,276(24)           |
| F4    | 4d   | 1/4      | 1/4      | 1/2      | 1                         | 100                      | M1               | 2,136(2)            |
|       |      |          |          |          |                           |                          | M1               | 2,136(2)            |
| F5    | 8f   | 0,88(1)  | 0,965(8) | 0,04(2)  | 1                         | 100                      | M1               | 2,031(13)           |
|       |      |          |          |          |                           |                          | M2               | 2,369(14)           |
| F6    | 8f   | 0,14(1)  | 0,287(9) | 0,12(1)  | 1                         | 100                      | M1               | 2,025(14)           |
|       |      |          |          |          |                           |                          | M2               | 2,469(14)           |
| F7    | 8f   | 0,254(9) | 0,542(8) | 0,16(2)  | 1                         | 100                      | M1               | 2,146(18)           |
|       |      |          |          |          |                           |                          | M1               | 2,306(17)           |

**Tableau III-6 :** Position des atomes, facteurs de Debye-Waller (Biso), taux d'occupation et distances interatomiques pour Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>F<sub>4</sub> après affinement par la méthode de Rietveld

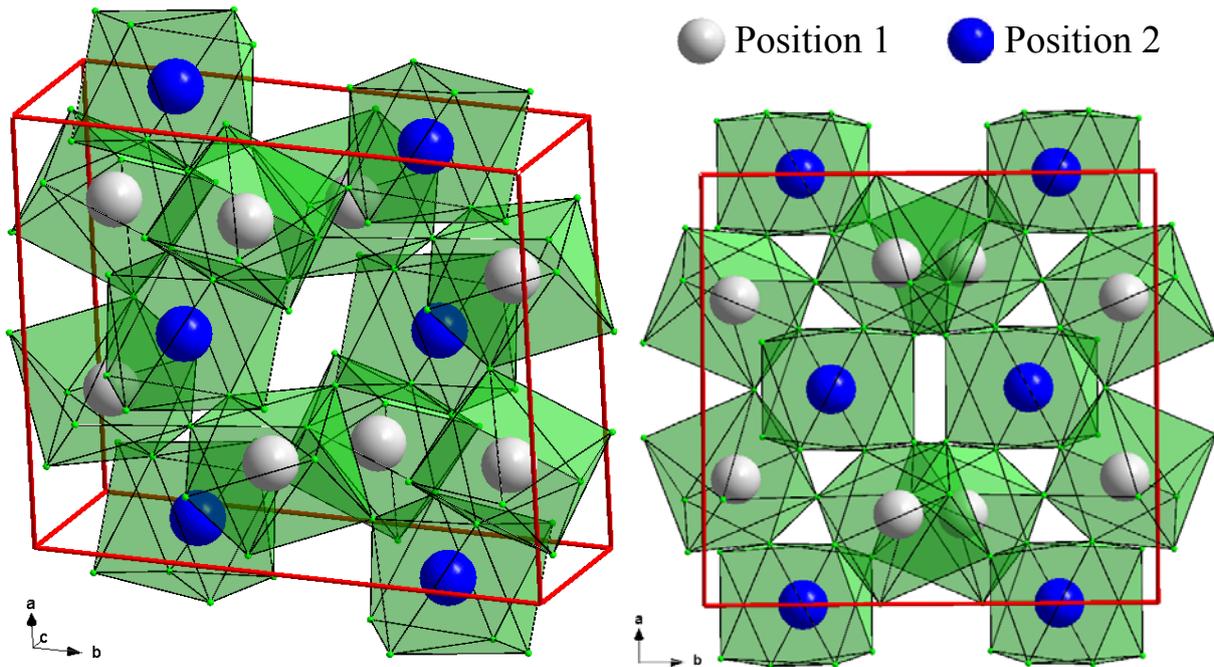


Figure III-17 : (à gauche) Structure monoclinique de  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{F}_4$ , (à droite) projection suivant le plan (001)

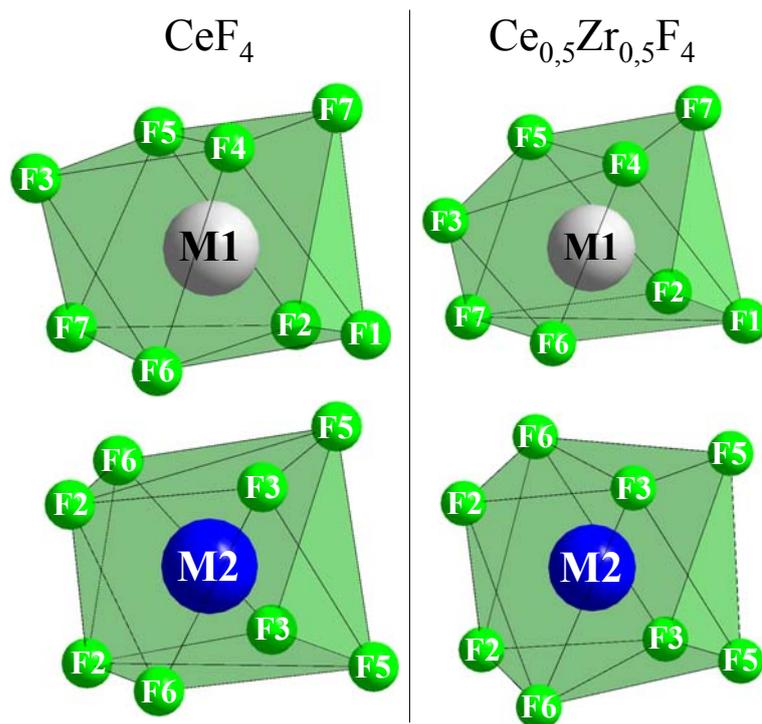


Figure III-18 : Polyèdres  $\text{MF}_8$  dans  $\text{CeF}_4$  (à gauche) et  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{F}_4$  (à droite) en positions 1 et 2

### III.6. Etude de $Ce_{1-x}Zr_xF_4$ par RMN de $^{19}F$

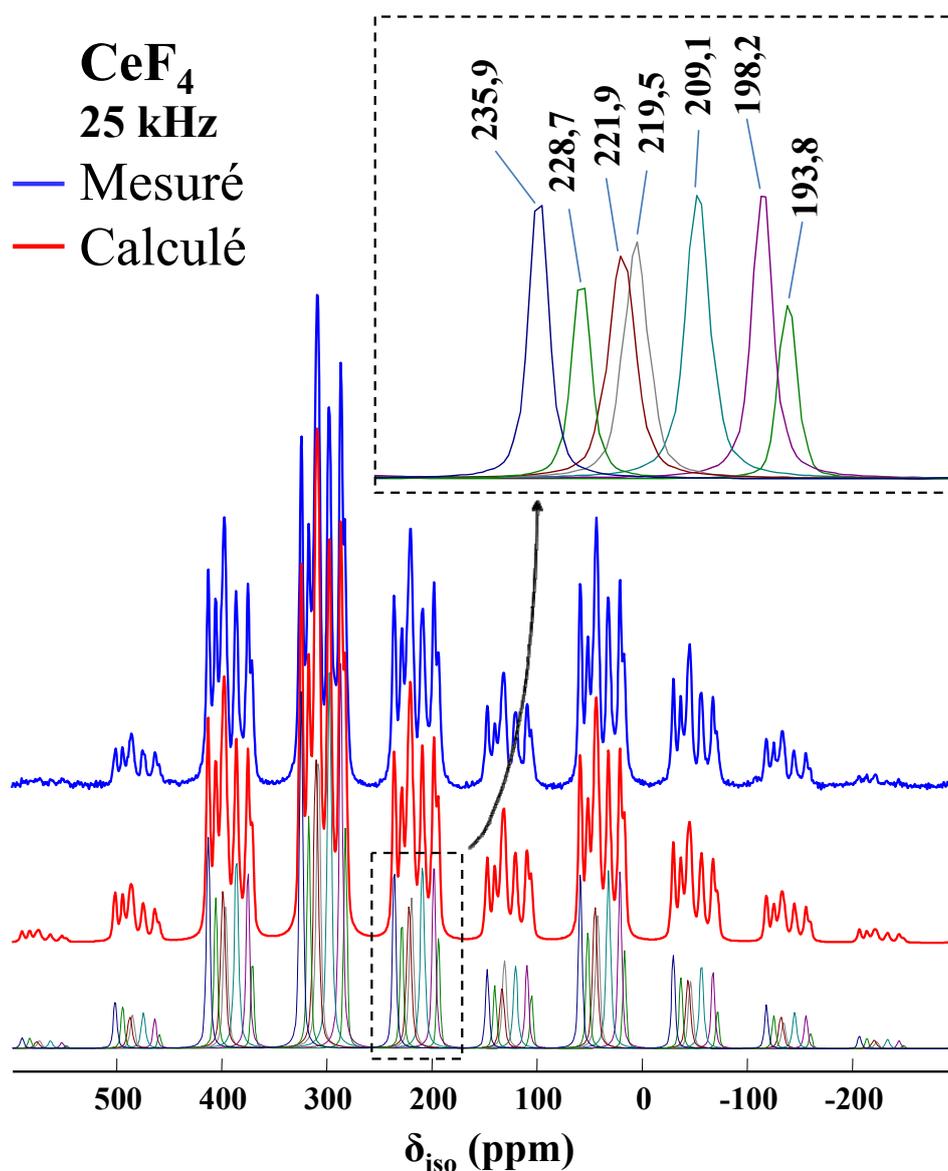
La solution solide  $Ce_{1-x}Zr_xF_4$  a été caractérisée par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide du fluor ( $^{19}F$ ) pour  $x=0$ ,  $x=0,4$ ,  $x=0,5$  et  $x=0,6$ . Comme l'étude RMN des nanofluorures à base de magnésium et calcium (partie II.5 page 57), ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Christophe Legein du Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LdOF) et Monique Body du Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC) au Mans. Les composés analysés ont été synthétisés comme décrit au paragraphe III.1 page 95. La RMN du solide va nous permettre de suivre l'évolution de l'environnement du fluor au sein de ces composés en fonction du taux  $x$  d'ions  $Zr^{4+}$ .

#### III.6.1 RMN de $^{19}F$ de $CeF_4$

Le spectre RMN MAS de  $^{19}F$  dans  $CeF_4$  est représenté sur la Figure III-19 et les valeurs du déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$ , de l'intensité des raies ainsi que de leur largeur, déterminées par reconstruction du spectre expérimental avec le logiciel DMFIT <sup>[118]</sup>, sont données dans le Tableau III-7. Le nombre de raies RMN et leurs intensités relatives indiquent l'existence de sept sites pour les atomes de fluor avec des multiplicités deux fois plus faibles pour deux d'entre eux que pour les cinq autres, en accord avec la structure cristalline telle que déterminée précédemment sur cristal <sup>[95]</sup> ou affinée sur poudre ci-dessus. Ce spectre est en accord avec celui publié précédemment <sup>[97]</sup> à partir d'un échantillon de  $CeF_4$  préparé à l'ICMCB. On peut simplement noter une plage de valeurs de  $\delta_{iso}$  légèrement plus importante (194-236 ppm) pour ce spectre comparé à celui publié précédemment <sup>[97]</sup>. Ceci pourrait indiquer une légère plus forte dispersion des distances interatomiques Ce-F dans cet échantillon. Néanmoins, ces différences entre les distances Ce-F dans ces deux échantillons microcristallins sont beaucoup plus faibles que les différences observées entre les distances Ce-F dans cet échantillon, telles que déterminées par diffraction des rayons X sur poudre, et dans le cristal de  $CeF_4$ , telles que déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Ce spectre RMN MAS semble plutôt montrer que les cristallinités des deux échantillons microcristallins de  $CeF_4$  sont équivalentes. Les différences des distances Ce-F calculées entre ces deux échantillons à partir des diffractogrammes X pourraient s'expliquer par le  $R_{Bragg}$  relativement élevé et non satisfaisant ( $R_{Bragg}=9,95\%$ ) pour notre échantillon.

| $\delta_{\text{iso}}$<br>(ppm) | L<br>(ppm) | I<br>(%) |
|--------------------------------|------------|----------|
| 193,8                          | 3,7        | 7,2      |
| 198,2                          | 4,1        | 16,0     |
| 209,1                          | 4,7        | 18,8     |
| 219,5                          | 5,0        | 15,1     |
| 221,9                          | 5,5        | 16,4     |
| 228,7                          | 3,9        | 10,7     |
| 235,9                          | 4,1        | 15,8     |

**Tableau III-7** : Déplacement chimique isotrope  $\delta_{\text{iso}}$ , largeur L et intensité relative I des raies du spectre RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  de  $\text{CeF}_4$



**Figure III-19** : Spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  dans  $\text{CeF}_4$  expérimental (en bleu) et calculé (en rouge). Les contributions individuelles au spectre calculé sont montrées sous le spectre calculé

### III.6.2 RMN de $^{19}\text{F}$ de $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{F}_4$ , $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$ et $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{F}_4$

Les composés  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{F}_4$ ,  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$  et  $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{F}_4$  ont été caractérisés par RMN MAS de  $^{19}\text{F}$ . Les spectres de chacun d'entre eux ont été enregistrés à trois fréquences de rotation différentes (25 kHz, 30 kHz et 34 kHz) pour différencier les raies isotropes des bandes de rotation, étant donné que pour les raies isotropes, la valeur du déplacement chimique ( $\delta_{\text{iso}}$ ) ne change pas avec la fréquence de rotation. Ceci est illustré sur la Figure III-20 pour  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$ . Pour chaque composé, deux contributions isotropes sont clairement apparentes (à  $\delta_{\text{iso}} \sim 0$  et  $\sim 100$  ppm) et une troisième est pressentie (à  $\delta_{\text{iso}} > 200$  ppm).

La plage de  $\delta_{\text{iso}}$  dans  $\text{CeF}_4$ , donc pour un environnement de type  $\text{FCe}_2$ , est comprise entre 196 ppm et 235 ppm pour des distances Ce-F comprises entre 2,20 Å et 2,30 Å. De même, la plage de  $\delta_{\text{iso}}$  dans  $\text{ZrF}_4$ , donc pour un environnement de type  $\text{FZr}_2$ , est comprise entre 9 ppm et 31 ppm pour des distances Zr-F comprises entre 2,03 Å et 2,18 Å <sup>[97]</sup>. Les spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  des trois composés sont comparés sur la Figure III-21 (fréquence de rotation égale à 30 kHz). Les intensités relatives des deux contributions de plus fort  $\delta_{\text{iso}}$  diminuent avec x, en accord avec une proportion plus grande de Zr dans le composé.

Les spectres enregistrés à 30 kHz et 34 kHz ont été reconstruits avec le logiciel DMFIT <sup>[118]</sup> pour chaque composé. A titre d'exemple, les reconstructions des spectres de  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$  sont présentées (Figure III-22). Les résultats de ces reconstructions sont rassemblés dans le Tableau III-8. Ces spectres se sont révélés être assez délicats à reconstruire et un bon accord entre spectre expérimental et calculé difficile à obtenir, à chaque fréquence de rotation, avec les mêmes paramètres pour chaque raie calculée. La solution retenue est la suivante : pour chaque composé, chacun des deux spectres a été reconstruit avec les mêmes valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$ , de largeur de raie et d'anisotropie de déplacement chimique. En revanche, dans certains cas, les valeurs d'intensité relative diffèrent légèrement d'une fréquence de rotation à l'autre. Les valeurs d'intensité relatives données dans le Tableau III-8 sont donc des valeurs moyennes. Les difficultés rencontrées lors de la reconstruction de ces spectres sont liées au fait que ces composés sont désordonnés et constitués d'une "infinité" d'environnements  $\text{FM}_2$  (M=Ce et/ou Zr) différents caractérisés par des distributions de distances F-M mais aussi d'angles M-F-M. Il faudrait donc, en toute rigueur, les reconstruire avec une "infinité" de raies caractérisées par des paramètres ( $\delta_{\text{iso}}$  et anisotropie de déplacement chimique) différents. Les reconstruire avec des raies larges est donc un artifice qui s'avère néanmoins suffisant pour l'analyse qui suit. On notera d'ailleurs que nous avons dû utiliser deux raies pour reconstruire la contribution aux alentours de 100 ppm.

Les valeurs très élevées des largeurs des raies utilisées pour les reconstructions démontrent le caractère désordonné de ces composés, désordre dû, comme déjà signalé, à la présence de deux cations de tailles différentes sur les mêmes sites cristallographiques. Ces résultats sont donc en accord avec l'analyse des diffractogrammes X de  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$  par la méthode de Rietveld (partie III.5), même si ils ne permettent pas de confirmer la répartition des deux cations sur les deux sites.

Les reconstructions de tous les spectres ont été effectuées avec quatre raies. Deux d'entre elles correspondent à la contribution aux alentours de 100 ppm et peuvent être attribuées aux environnements de type FCeZr. Celle de  $\delta_{\text{iso}}$  plus élevé est attribuée aux environnements de type  $\text{FCe}_2$  et celle de  $\delta_{\text{iso}}$  plus faible aux environnements de type  $\text{FZr}_2$  (Tableau III-8). On constate, pour  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{F}_4$ , un bon accord entre les valeurs des intensités relatives des raies et les proportions attendues de chaque environnement calculées en faisant l'hypothèse d'une distribution statistique des ions  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  sur les deux sites cationiques autour des atomes de fluor (Tableau III-8). Pour  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$ , les environnements FCeZr semblent privilégiés (57%) aux dépens des environnements  $\text{FZr}_2$  et  $\text{FCe}_2$ . Les proportions de ces deux environnements sont peu différentes en accord avec la formulation. Enfin, pour  $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{F}_4$ , l'accord entre les valeurs des intensités relatives des raies et les proportions attendues de chaque environnement est assez bon et on peut donc faire l'hypothèse, comme pour  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{F}_4$ , d'une distribution statistique des deux cations autour des atomes de fluor dans les deux sites cationiques.

Les valeurs (moyennes) de  $\delta_{\text{iso}}$  des raies attribuées aux environnements  $\text{FZr}_2$  (~15 ppm) se trouvent à la limite inférieure de la plage de  $\delta_{\text{iso}}$  dans  $\text{ZrF}_4$  (entre 9 et 31 ppm) <sup>[97]</sup> et les valeurs (moyennes) de  $\delta_{\text{iso}}$  des raies attribuées aux environnements  $\text{FCe}_2$  se trouvent à la limite supérieure de la plage de  $\delta_{\text{iso}}$  dans  $\text{CeF}_4$  (entre 196 et 235 ppm) <sup>[97]</sup>. Les distances F–Zr sont donc plus longues en moyenne dans les solutions solides que dans  $\text{ZrF}_4$  et les distances F–Ce plus courtes en moyenne que dans  $\text{CeF}_4$ . Il est en effet bien établi qu'à coordinence égale, la valeur de  $\delta_{\text{iso}}$  augmente lorsque la distance F–M diminue <sup>[109]</sup>. Etant donné la largeur des raies, la dispersion des valeurs de distances F–Zr et F–Ce est beaucoup plus importante dans les solutions solides que dans les composés  $\text{ZrF}_4$  et  $\text{CeF}_4$ . Parmi les deux raies attribuées aux environnements FCeZr, l'une (110-115 ppm) a des valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  entre les deux plages de  $\delta_{\text{iso}}$  dans  $\text{CeF}_4$  et dans  $\text{ZrF}_4$  et l'autre a des valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  plus faibles (80-86 ppm) indiquant des distances plus longues pour les environnements contribuant à cette raie. On peut par ailleurs remarquer que les valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  des raies attribuées aux environnements FCeZr et

$\text{FCe}_2$  augmentent avec le taux de  $\text{Zr}^{4+}$ . Ceci est en accord avec la diminution du volume de maille lorsque le taux de  $\text{Zr}^{4+}$  augmente (Tableau III-3) et donc des distances moyennes F-M (M=Ce ou Zr). Néanmoins, les valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  des raies attribuées aux environnements  $\text{FZr}_2$  n'évoluent pas de manière significative avec le taux de  $\text{Zr}^{4+}$  et donc avec le volume de maille. Ce comportement symptomatique au premier abord traduit certainement le caractère plus "mou" de la liaison Ce-F par rapport à la liaison Zr-F.

Ainsi, pour ces compositions caractérisées par des valeurs de x proches de 0,5, il semble que la diminution de la longueur des liaisons F-Ce contribue avec l'augmentation du taux de  $\text{Zr}^{4+}$  (distances F-Ce remplacées par des distances F-Zr plus courtes) à la diminution du volume de maille.

Par ailleurs, les valeurs plus élevées des largeurs des raies attribuées aux environnements  $\text{FCe}_2$  ou  $\text{FCeZr}$  (Tableau III-8) témoignent d'une plus grande distribution de valeurs de déplacement chimique pour ces environnements. Deux hypothèses peuvent être émises : une plus grande dispersion des valeurs des distances F-Ce due au caractère plus "mou" de la liaison F-Ce par rapport à la liaison F-Zr et la valeur plus élevée de la contribution paramagnétique de l'ion  $\text{Ce}^{4+}$  comparée à celle des ions  $\text{Zr}^{4+}$ , les raies attribuées aux environnements F-Zr<sub>2</sub> se situant entre 9 et 31 ppm dans  $\text{ZrF}_4$  et celles attribuées aux environnements F-Ce<sub>2</sub> entre 196 et 235 ppm dans  $\text{CeF}_4$ , mais il est difficile de savoir quel est le phénomène prépondérant.

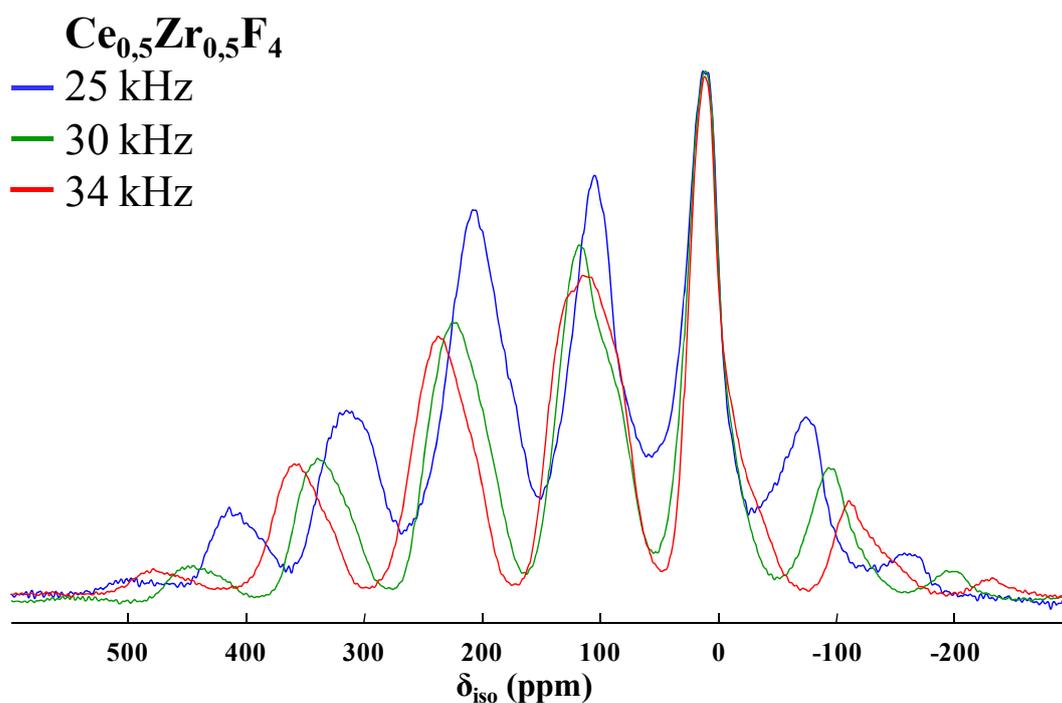
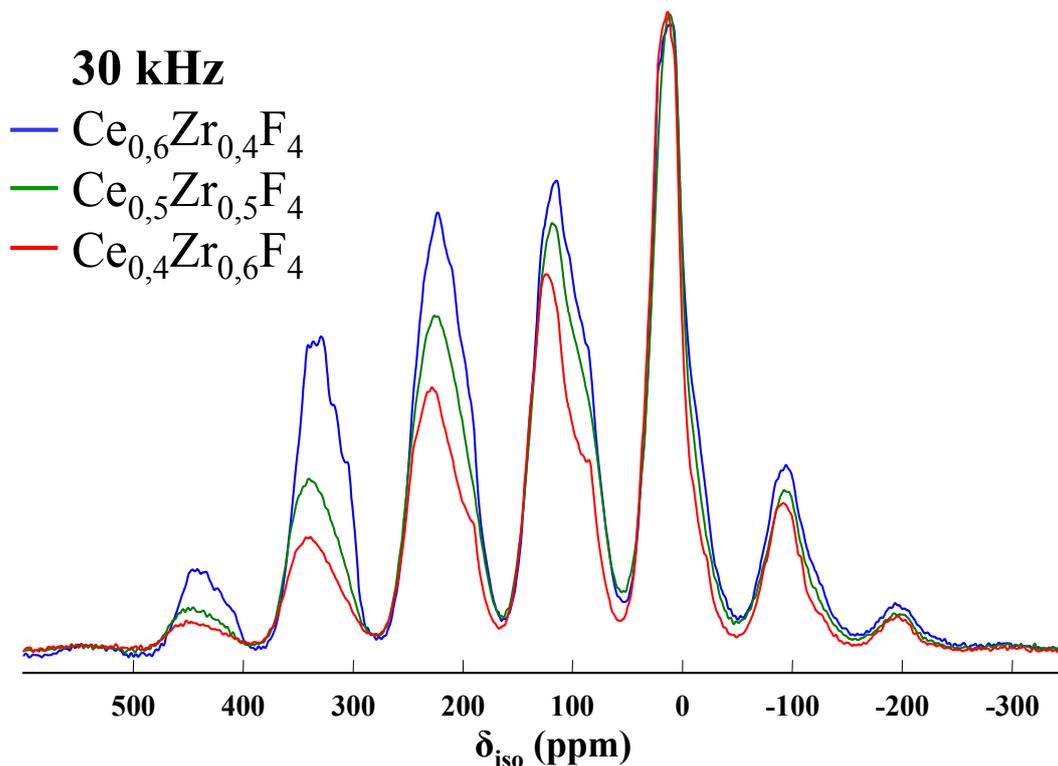


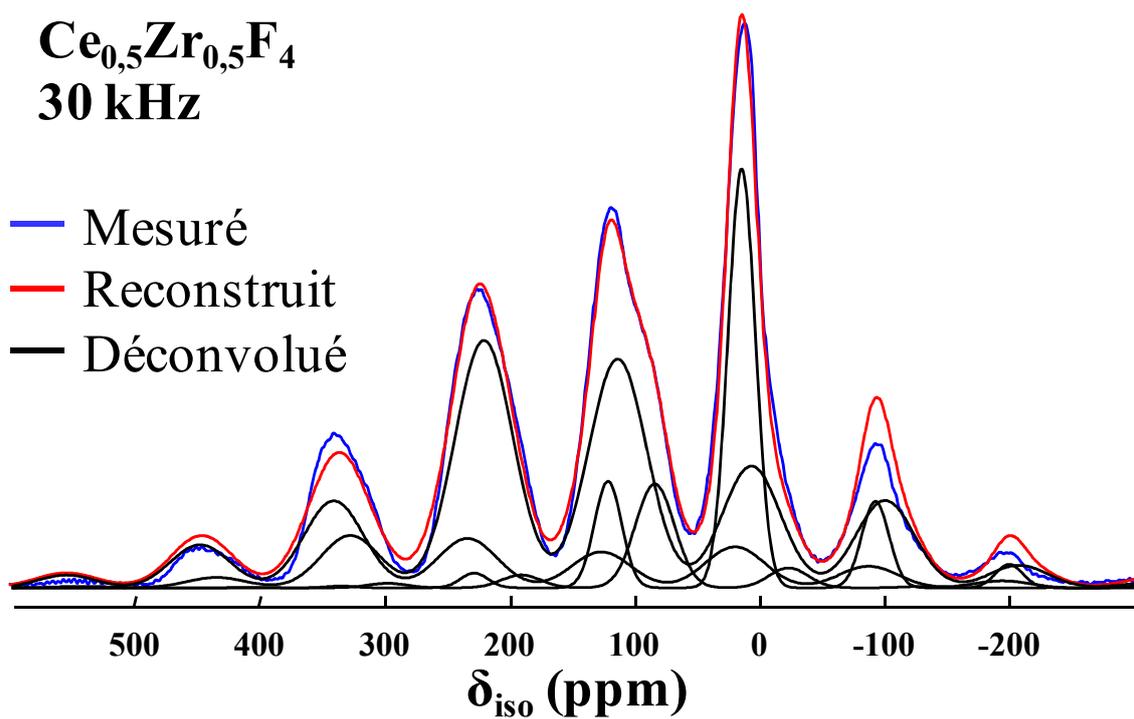
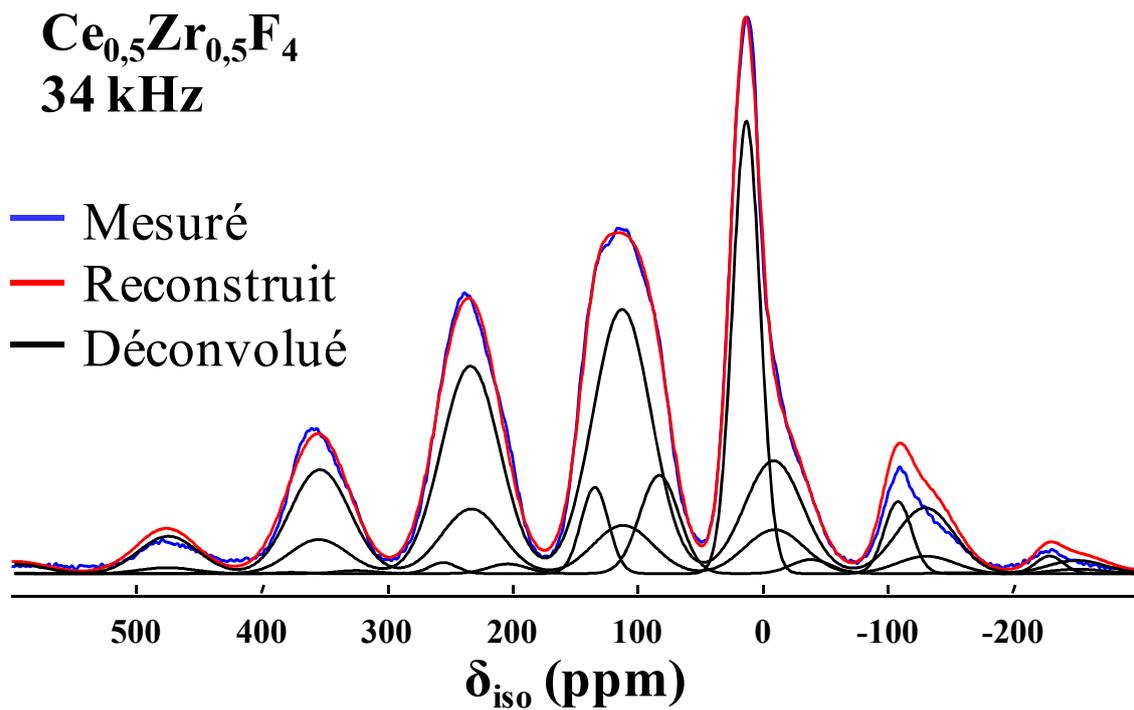
Figure III-20 : Spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  de  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$  à 3 fréquences de rotation différentes



**Figure III-21 :** Spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  de  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{F}_4$ ,  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$  et  $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{F}_4$  (fréquence de rotation égale à 30 kHz)

| $\delta_{\text{iso}}$<br>(ppm)                               | L<br>(ppm) | I<br>(%) | Attribution      | Proportions<br>attendues (%) |
|--|------------|----------|------------------|------------------------------|
| <b><math>\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{F}_4</math></b> |            |          |                  |                              |
| 15,3   | 26,5       | 14,9     | FZr <sub>2</sub> | 16                           |
| 226,9  | 53,4       | 35,7     | FCe <sub>2</sub> | 36                           |
| 110,0  | 55,7       | 46,1     | FCeZr            | 48                           |
| 81,0   | 22,8       | 3,4      | FCeZr            |                              |
| <b><math>\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4</math></b> |            |          |                  |                              |
| 14,3   | 25,8       | 20,8     | FZr <sub>2</sub> | 25                           |
| 233,9  | 56,4       | 22,3     | FCe <sub>2</sub> | 25                           |
| 113,6  | 54,9       | 50,6     | FCeZr            | 50                           |
| 83,9   | 36,8       | 6,3      | FCeZr            |                              |
| <b><math>\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{F}_4</math></b> |            |          |                  |                              |
| 15,9   | 27,9       | 32,2     | FZr <sub>2</sub> | 36                           |
| 236,2  | 55,0       | 18,3     | FCe <sub>2</sub> | 16                           |
| 115,6  | 56,6       | 43,4     | FCeZr            | 48                           |
| 85,7   | 31,5       | 6,1      | FCeZr            |                              |

**Tableau III-8 :** Déplacement chimique isotrope  $\delta_{\text{iso}}$ , largeur L, intensité relative I et attribution des raies utilisées pour la reconstruction des spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  de  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{F}_4$ ,  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$  et  $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{F}_4$ . Les proportions attendues de chaque environnement, données dans la dernière colonne, ont été calculées en faisant l'hypothèse d'une distribution statistique des ions  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  sur les deux sites cationiques



**Figure III-22 :** Spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  expérimentaux (en bleu) et reconstruits (en rouge) de  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$  pour deux fréquences de rotation (34 kHz et 30 kHz). Les contributions individuelles des spectres calculés sont montrées sous les spectres expérimentaux et calculés (en noir)

### III.7. Conclusion chapitre III

Ce chapitre a tout d'abord permis de montrer qu'il était possible de synthétiser, la solution solide  $Ce_{1-x}Zr_xF_4$  autour de  $x=0,5$ . La fluoration directe à partir de fluor élémentaire ( $F_2$ ) d'oxydes mixtes à base de  $Ce^{4+}$  et  $Zr^{4+}$  à des températures n'excédant pas  $400^\circ C$  permet d'obtenir des fluorures pour lesquels la cristallinité reste faible. Ceci est probablement lié au désordre provoqué par l'occupation statistique des sites cationiques par les ions  $Ce^{4+}$  et  $Zr^{4+}$  de tailles très différentes, ce qui crée des contraintes au sein du réseau cristallin. Ce dernier point est probablement à l'origine de zones de démixtion qui conduisent à une hétérogénéité de composition.

Par ailleurs, une étude par la méthode de Le Bail, a montré qu'il était nécessaire d'utiliser la fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings à l'aide du logiciel Fullprof afin de réaliser un affinement correct des diffractogrammes X en introduisant des contraintes de taille anisotropes des cristallites avec un modèle d'harmonique sphérique.

L'affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes X de  $CeF_4$  et  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$  a ensuite été réalisé. Les paramètres de mailles ont pu être précisément déterminés pour confirmer l'existence d'un domaine de solution solide. Les positions des atomes ont également été déterminées et mettent en évidence le désordre engendré par la présence de deux cations de tailles différentes sur le même site cristallographique, en notant la réduction de la distance moyenne M-F lorsque le taux d'ions  $Zr^{4+}$  augmente ainsi que l'accroissement de la dispersion des distances M-F autour d'un atome de fluor ( $F_2$ ). Ce dernier point met clairement en évidence les contraintes subies par un atome de fluor en présence des deux cations  $Ce^{4+}$  et  $Zr^{4+}$  et permet d'expliquer les phénomènes de démixtion observés pour certaines compositions.

Les valeurs très élevées des largeurs des raies utilisées pour les reconstructions des spectres RMN MAS de  $^{19}F$  de  $Ce_{0,6}Zr_{0,4}F_4$ ,  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$  et  $Ce_{0,4}Zr_{0,6}F_4$  confirment le caractère désordonné de ces composés présentant une dispersion de valeurs de distances F-Zr et F-Ce beaucoup plus importantes que dans les composés  $ZrF_4$  et  $CeF_4$ . Les reconstructions de tous les spectres ont été effectuées avec quatre raies attribuées à trois types d'environnements différents :  $FCe_2$ ,  $FCeZr$  et  $FZr_2$ . Pour les trois composés, les intensités relatives des raies sont en accord avec la formulation. De plus, pour  $Ce_{0,6}Zr_{0,4}F_4$  et  $Ce_{0,4}Zr_{0,6}F_4$ , ces intensités relatives sont en accord avec une distribution statistique des ions  $Ce^{4+}$  et  $Zr^{4+}$  autour des atomes de fluor sur les deux sites cationiques. En revanche, pour  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}F_4$ , les environnements  $FCeZr$  semblent être privilégiés aux dépens des environnements  $FZr_2$  et  $FCe_2$ .

Les valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  des raies attribuées aux environnements FCeZr et FCe<sub>2</sub> augmentent avec le taux de Zr<sup>4+</sup> ce qui signifie que les distances moyennes F–M (M=Ce ou Zr) diminuent pour ces environnements en accord avec la diminution du volume de maille. En revanche, les valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  des raies attribuées aux environnements FZr<sub>2</sub> et donc les distances F–Zr pour ces environnements n'évoluent pas de manière significative avec le taux de Zr<sup>4+</sup>. La diminution de la longueur des liaisons F–Ce, plus "molles" que les liaisons F–Zr contribue donc avec l'augmentation du taux de Zr<sup>4+</sup> (distances F–Ce remplacées par des distances F–Zr plus courtes) à la diminution du volume de la maille.

La réductibilité de Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>F<sub>4</sub> a été étudiée à partir d'une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse par spectrométrie de masse et réalisée à 325°C pendant 12 heures sous flux d'hélium (Figure III-23). D'après l'équation bilan suivante, le dégagement de fluor provoque théoriquement une perte de masse de 4,5% après réduction de Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup>.



Dans ces conditions expérimentales, la perte de masse totale de 7,68% et l'allure de la courbe montrent que plusieurs mécanismes sont mis en jeu avec une première étape pendant laquelle une réduction de Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup> a lieu, correspondant à 3,85% de perte, suivie par une deuxième étape où il y a probablement une décomposition du composé.

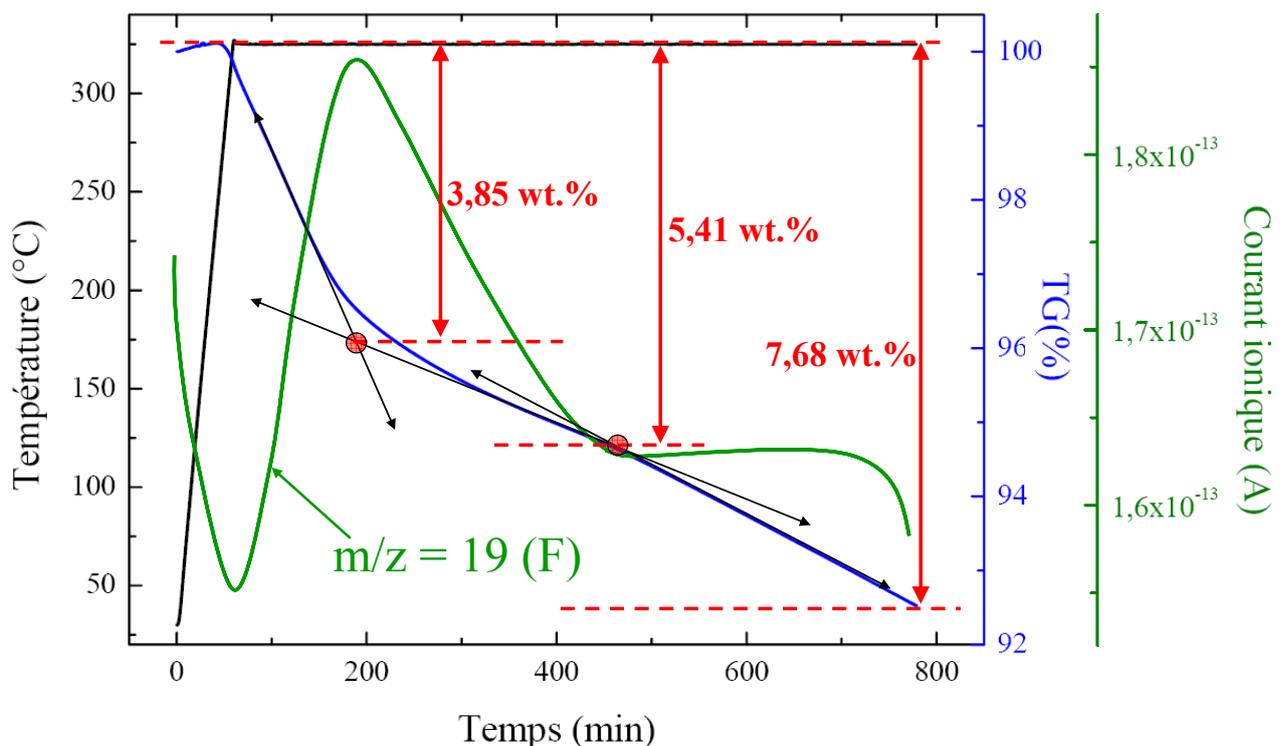


Figure III-23 : ATG couplée SM de Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>F<sub>4</sub>

Il s'agira par la suite de comparer ces résultats avec la réduction de  $\text{Ce}^{4+}$  dans  $\text{CeF}_4$  et d'étudier les phases réduites contenant des ions  $\text{Ce}^{3+}$  et la fluoration de ces matériaux en présence des hexafluorures de rhénium et technétium. D'un point de vue général autour des mécanismes d'oxydoréduction, l'élément Ce présente un double intérêt lié à ses deux états d'oxydation stables  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ . Les ions  $\text{Ce}^{4+}$  peuvent en effet provoquer une oxydation du  $\text{Re}^{6+}/\text{Tc}^{6+}$  et contribuer à la stabilisation d'un oxyde mixte (cf. I.2 page 17). Les ions  $\text{Ce}^{3+}$  peuvent quant à eux réduire les ions  $\text{Re}^{6+}/\text{Tc}^{6+}$  et contribuer à la stabilisation de fluorures ou d'oxydes à l'état réduit (cf. I.3.3 page 25).

## Chapitre IV

# Réactivité de $\text{UF}_6$ et $\text{ReF}_6$ sur les nanofluorures

---

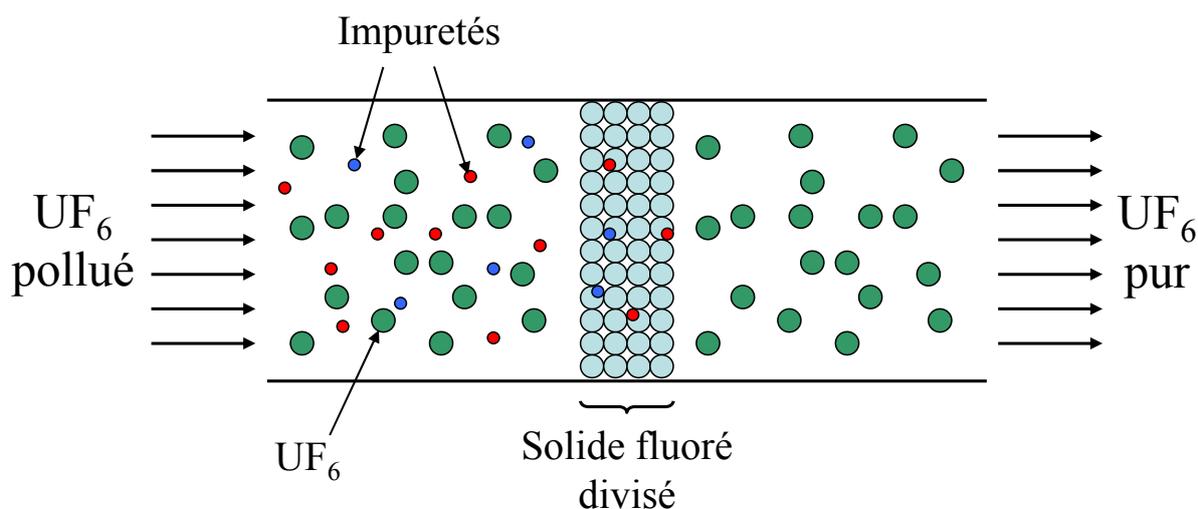
|  |            |
|--|------------|
| <b>IV.1. Introduction</b> .....  | <b>127</b> |
| <b>IV.2. Réactivité de <math>\text{ReF}_6</math> et <math>\text{UF}_6</math> avec <math>\text{MgF}_2</math>, <math>\text{CaF}_2</math> et <math>\text{KMgF}_3</math> (Expérimentations à Comurhex)</b> ..... | <b>128</b> |
| IV.2.1 Montage expérimental à Comurhex Pierrelatte .....   | 128        |
| IV.2.1.1 Description du montage.....   | 128        |
| IV.2.1.2 Déroulement d'une expérience de purification .....  | 129        |
| IV.2.1.3 Difficultés rencontrées.....  | 131        |
| IV.2.2 Réaction entre $\text{ReF}_6/\text{UF}_6$ et $\text{MgF}_2$ , $\text{CaF}_2$ et $\text{KMgF}_3$ .....   | 132        |
| IV.2.3 Influence de la surface spécifique.....   | 134        |
| IV.2.4 Influence de l'étape de fluoration en phase gaz .....   | 135        |
| IV.2.5 Influence de la température sur la réactivité entre $\text{ReF}_6/\text{UF}_6$ et $\text{KMgF}_3$ .....   | 138        |
| IV.2.6 Influence du temps de contact .....   | 139        |
| IV.2.7 Comparaison avec des produits commerciaux .....   | 140        |
| <b>IV.3. Réactivité entre <math>\text{ReF}_6</math> et <math>\text{MgF}_2</math>, <math>\text{CaF}_2</math> et <math>\text{KMgF}_3</math> (Expérimentations à l'ICMCB)</b> . 142                             |            |
| IV.3.1 Montage expérimental .....  | 142        |
| IV.3.2 Tests réalisés avec introduction et récupération des fluorures à l'air ambiant .....  | 143        |
| IV.3.3 Tests réalisés avec introduction et récupération des fluorures en boîte à gants ....  | 145        |
| IV.3.4 Discussion.....   | 147        |
| <b>IV.4. Conclusion chapitre IV</b> .....  | <b>149</b> |



## IV.1. Introduction

Dans la partie I.3 page 21, différentes techniques de purification de  $\text{UF}_6$  ont été présentées. Ces techniques permettent de purifier ce gaz vis-à-vis d'un très grand nombre de composés fluorés et les méthodes utilisées sont diverses : irradiation UV ou IR, précipitation, distillation, réaction d'oxydoréduction, mécanisme d'adsorption/désorption et adsorption des impuretés sur un composé solide fluoré. C'est cette dernière technique qui a été sélectionnée dans le cadre de cette étude pour la purification de  $\text{UF}_6$  vis-à-vis de  $\text{TcF}_6$ . Cependant, le technétium a été remplacé par le rhénium sous forme de  $\text{ReF}_6$  qui présente des propriétés physico-chimiques très proches de celles de  $\text{TcF}_6$  et qui a l'avantage de ne pas être radioactif.

Le principe de purification de  $\text{UF}_6$  pollué utilisé ici est de faire passer ce dernier à l'état gazeux à travers une colonne contenant un composé fluoré. Le but est de piéger sur cette matrice les impuretés présentes à l'état gazeux au sein de  $\text{UF}_6$ , l'objectif étant qu'une quantité maximale d'impuretés ( $\text{ReF}_6$  dans notre cas) réagisse avec le composé fluoré pour obtenir  $\text{UF}_6$  le plus pur possible en sortie du procédé (Figure IV-1).



**Figure IV-1 :** Principe de purification de  $\text{UF}_6$  par réaction des impuretés sur un solide fluoré divisé

Ainsi, lors de ce processus de purification, le composé fluoré divisé va jouer un grand rôle pour deux raisons principales, et notamment en raison de deux de ses caractéristiques. L'une d'elles est sa nature et le choix des cations mis en jeu qui vont engendrer des propriétés acido-basiques et/ou d'oxydoréduction différentes. La seconde est sa surface spécifique qui va engendrer des propriétés de réactivité de surface plus ou moins importantes. Néanmoins, dans tous les cas, le composé utilisé sera un composé fluoré afin d'éviter au maximum tout problème d'hydrolyse de  $\text{UF}_6$  (cf. I.1.1 page 14). En effet, le composé le plus intéressant sera

celui qui non seulement aura réagi un maximum avec  $\text{ReF}_6$  mais aussi un minimum avec  $\text{UF}_6$ . Les composés fluorés testés dans le cadre de ce travail sont les fluorures divalents  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  et le fluorure ternaire  $\text{KMgF}_3$ , qui ont été étudiés dans le chapitre II.

## **IV.2. Réactivité de $\text{ReF}_6$ et $\text{UF}_6$ avec $\text{MgF}_2$ , $\text{CaF}_2$ et $\text{KMgF}_3$ (Expérimentations à Comurhex)**

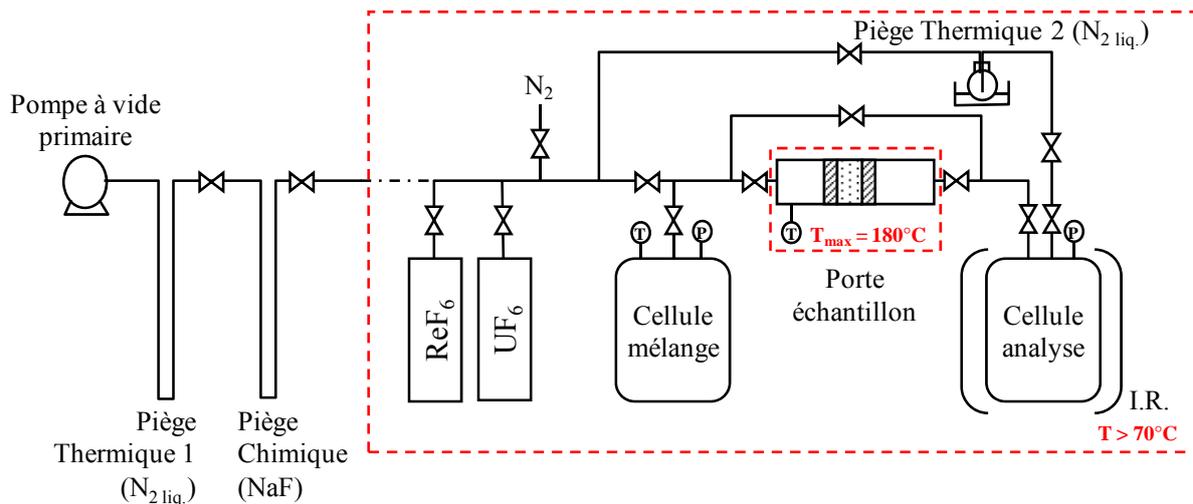
### **IV.2.1 Montage expérimental à Comurhex Pierrelatte**

#### IV.2.1.1 Description du montage

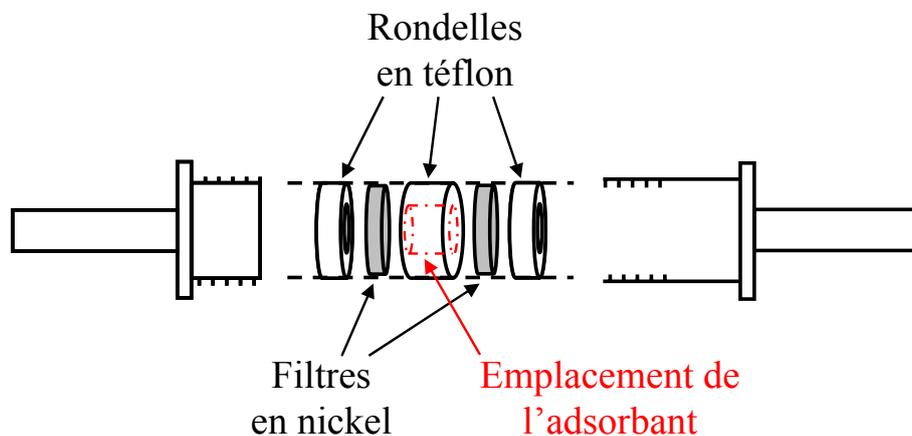
Les expériences de purification de  $\text{UF}_6$  réalisées à Comurhex Pierrelatte ont permis d'étudier la réaction d'un mélange gazeux constitué de  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$  avec les composés fluorés. Le montage expérimental mis en œuvre est schématisé sur la Figure IV-2. Il est constitué :

- d'une pompe permettant de faire un vide primaire dans l'ensemble du montage,
- d'un piège à azote liquide et d'un piège chimique ( $\text{NaF}$ ) permettant de capter les réactifs qui n'ont pas réagi en fin de réaction,
- d'une bouteille de  $\text{ReF}_6$  et d'une bouteille de  $\text{UF}_6$ ,
- d'une arrivée d'azote gazeux permettant de purger l'ensemble du montage,
- d'une cellule de mélange équipée d'un thermocouple et d'un manomètre dans laquelle le mélange des gaz pour la réaction de purification est préparé,
- d'une cellule d'analyse FTIR équipée d'un manomètre,
- d'un deuxième piège à azote liquide permettant la récupération des réactifs qui n'ont pas réagi afin de faire un bilan de quantité de matière,
- d'un porte-échantillon amovible (Figure IV-3) équipé d'un thermocouple.

Pour que le composé soit bien en contact avec le mélange de gaz lors de l'expérience, des rondelles en téflon ont été usinées, la poudre se trouvant à l'intérieur de la rondelle centrale qui est entourée de deux filtres en nickel afin que la poudre reste en place lors des différentes manipulations (mise sous vide par exemple). L'ensemble du montage peut être placé à une température d'environ  $70^\circ\text{C}$  et le porte-échantillon peut être maintenu à des températures allant jusqu'à  $180^\circ\text{C}$  à l'aide d'un cordon chauffant.



**Figure IV-2 :** Schéma du montage pouvant utiliser  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$  à Comurhex Pierrelatte



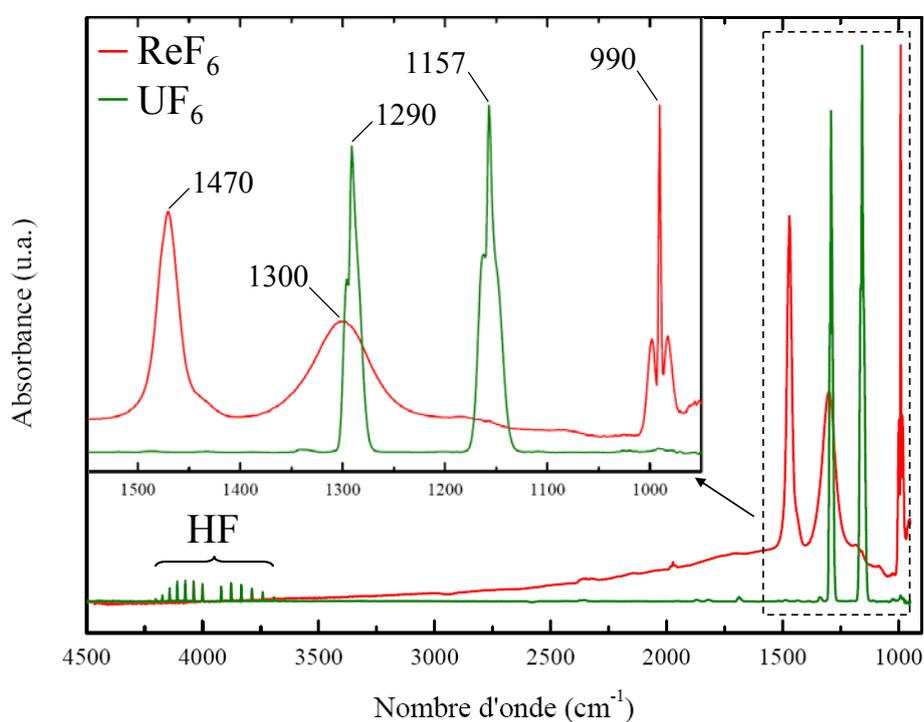
**Figure IV-3 :** Porte-échantillon du montage pouvant utiliser  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$  à Comurhex Pierrelatte

#### IV.2.1.2 Déroulement d'une expérience de purification

Après introduction de la poudre au sein du porte-échantillon, ce dernier est placé sur le montage. Des éléments de chauffe sont mis en place ou non pour éventuellement réaliser des expériences à plus hautes températures. L'ensemble du montage est alors placé sous vide primaire afin d'évacuer un maximum d'impuretés présentes à la surface de la poudre et sur les parois du montage, notamment l'humidité qui pourrait provoquer l'hydrolyse de  $\text{UF}_6$  et  $\text{ReF}_6$ . Ce montage est alors isolé de la pompe à vide et du piège à azote liquide ① et du piège chimique ( $\text{NaF}$ ). Le mélange de gaz  $\text{UF}_6/\text{ReF}_6$  est alors effectué au sein de la cellule de mélange puis mis en contact avec la poudre dans le porte-échantillon, la quantité de gaz introduite étant contrôlée par le capteur de pression de la cellule de mélange. Le gaz passe

alors à travers la poudre de la cellule de mélange vers la cellule d'analyse, dans laquelle le gaz est caractérisé par spectroscopie FTIR afin de constater ou non la présence de  $\text{ReF}_6$ , de  $\text{UF}_6$  ou d'autres espèces après réaction. Après passage du mélange de gaz à travers la poudre, un équilibre entre les deux cellules est alors atteint et le gaz est maintenu en contact avec la poudre environ trois heures. En fin d'expérience, le piège à azote liquide ② permet de récupérer la phase gazeuse sous forme d'hydrolysats, qui n'a pas réagi avec le composé fluoré et/ou qui est issue de la réaction. Grâce à cette opération, tout le mélange gazeux a été mis en contact avec la matrice fluorée. Enfin, l'ensemble du montage est de nouveau placé sous vide primaire pour évacuer ce qui reste de la phase gazeuse, et récupérer le porte-échantillon en toute sécurité. Le principal inconvénient de ce montage expérimental est qu'il n'est pas possible d'isoler le porte-échantillon de l'atmosphère ambiante lors de sa récupération après l'expérience et le composé est immédiatement mis en contact avec l'air.

Pour ces expériences, il est très important de s'assurer de l'étanchéité du montage vis-à-vis de l'atmosphère ambiante. En effet, elle est primordiale puisque, le montage étant placé sous vide, une fuite, même très légère, provoquerait l'introduction d'air au sein de l'installation et ainsi l'hydrolyse de  $\text{UF}_6$  et  $\text{ReF}_6$ .



**Figure IV-4** : Spectres FTIR de  $\text{UF}_6$  et  $\text{ReF}_6$

Deux caractérisations sont alors effectuées pour une meilleure compréhension de la réaction entre  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$  avec les composés fluorés. Dans un premier temps, lors de l'expérience, la phase gazeuse dans la cellule d'analyse est régulièrement analysée par

spectroscopie FTIR pour noter ou non la présence de  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$  dont les signaux FTIR sont illustrés sur la Figure IV-4. Le signal de  $\text{UF}_6$  est caractérisé par deux bandes principales, à  $1157\text{ cm}^{-1}$  et  $1290\text{ cm}^{-1}$ , le signal de  $\text{ReF}_6$  étant caractérisé par un triplet centré sur  $990\text{ cm}^{-1}$  et deux bandes, l'une à  $1300\text{ cm}^{-1}$  et l'autre à  $1470\text{ cm}^{-1}$ . Il est également possible qu'une ou plusieurs autres espèces apparaissent sur ces spectres. Dans un second temps, le rhénium et l'uranium contenus dans le composé et l'hydrolysats en fin de réaction sont dosés par ICP.

#### IV.2.1.3 Difficultés rencontrées

Il est important de noter que la quantité de gaz introduite dans la cellule de mélange est difficile à contrôler de manière très précise malgré le capteur de pression destiné à cet effet. En effet, malgré les précautions mises en œuvre pour le stockage des bouteilles de  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$ , la présence récurrente de HF en quantité variable engendre une erreur lors de l'introduction de  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$ . Cette présence qui est notamment visible sur la Figure IV-4 est due soit à la pureté des gaz dans la bouteille, soit à une fuite dans le montage. Cependant, la quantité totale de  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$  introduite est calculée en fin d'expérience par dosage du rhénium et de l'uranium au sein du composé solide fluoré et de l'hydrolysats contenu dans le piège à azote liquide ②. Ce dernier a été ajouté après un certain nombre d'expériences afin d'optimiser le procédé. Les expériences effectuées avant cette modification donnent cependant des résultats intéressants. En particulier, les pourcentages de gaz qui a réagi avec le matériau, sont sous-estimés par rapport à leurs valeurs réelles puisque la quantité de gaz introduit est surestimée. Ceci est illustré par les valeurs dans le Tableau IV-1 où sont données les masses introduites de  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$  dans la cellule de mélange pour deux expériences de purification avec d'un côté les masses calculées à partir de la pression de gaz introduit à l'aide du manomètre dans la cellule de mélange (colonnes "Pression") et de l'autre côté les masses calculées après dosage du rhénium et de l'uranium dans le composé fluoré et l'hydrolysats après réaction (colonne "Hydrolysats + poudre"). La différence de quantité de matière introduite est alors très significative et les rapports  $m_{\text{UF}_6}/m_{\text{ReF}_6}$  sont aussi différents.

|                                    | KMgF <sub>3</sub> (48 m <sup>2</sup> /g) |                         | KMgF <sub>3</sub> (82 m <sup>2</sup> /g) |                         |
|------------------------------------|--|-------------------------|--|-------------------------|
|                                    | Pression                                 | Hydrolysats<br>+ poudre | Pression                                 | Hydrolysats<br>+ poudre |
| $m_{\text{ReF}_6}$ (mg)            | 11,7                                     | 3,4                     | 11,5                                     | 3,6                     |
| $m_{\text{UF}_6}$ (mg)             | 113,9                                    | 46,2                    | 111,6                                    | 47,5                    |
| $m_{\text{UF}_6}/m_{\text{ReF}_6}$ | 9,7                                      | 13,6                    | 9,7                                      | 13,2                    |

**Tableau IV-1** : Apport du piège thermique ②

## IV.2.2 Réaction entre $\text{ReF}_6/\text{UF}_6$ et $\text{MgF}_2$ , $\text{CaF}_2$ et $\text{KMgF}_3$

Des expériences de purification de  $\text{ReF}_6/\text{UF}_6$  sur différents composés fluorés ont pu être réalisées afin de déterminer quels sont les meilleurs candidats pour la purification de  $\text{UF}_6$  vis-à-vis de  $\text{ReF}_6/\text{TcF}_6$ . Les composés utilisés dans le cadre de cette étude sont  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{KMgF}_3$ . Tous ces composés ont été synthétisés à l'ICMCB tel que cela a été décrit dans le chapitre II et chacun d'entre eux a ainsi été fluoré en phase gaz sous 10%  $\text{F}_2/\text{Ar}$  à différentes températures. Ces composés présentent des surfaces spécifiques relativement élevées et indiquées à la Figure IV-5. Ces expériences ont eu lieu à l'aide du piège à azote liquide ② ; un bilan de quantité de matière précis a donc pu être réalisé, à des températures comprises entre 110°C et 120°C. Sur la Figure IV-5 sont représentés les pourcentages de  $\text{ReF}_6$  (en rouge) et  $\text{UF}_6$  (en vert) gazeux qui ont réagi avec les composés fluorés, ainsi que le rapport molaire  $n_{\text{UF}_6}/n_{\text{ReF}_6}$  entre la quantité de matière de  $\text{UF}_6$  et celle de  $\text{ReF}_6$  introduites initialement dans la cellule de mélange (en bleu). Ce rapport a pu être calculé grâce au bilan de quantité de matière en fin de réaction suite au dosage du rhénium et de l'uranium dans le composé fluoré et dans l'hydrolysat. Les rapports  $n_{\text{UF}_6}/n_{\text{ReF}_6}$  de départ sont dans la plupart des cas assez éloignés des valeurs réelles observées lors des expériences de purification de  $\text{UF}_6$  (de l'ordre de 10), et difficilement reproductibles, ce qui montre bien la difficulté du contrôle de la quantité de matière introduite. Cependant, comme le même ordre de grandeur est toujours respecté, il est possible de comparer ces résultats. La valeur du rapport  $n_{\text{UF}_6}/n_{\text{ReF}_6} = 10$  a été choisie pour se rapprocher au mieux des futures conditions industrielles de purification de  $\text{UF}_6$ , avec un taux d'impureté nettement inférieur à celui de  $\text{UF}_6$ .

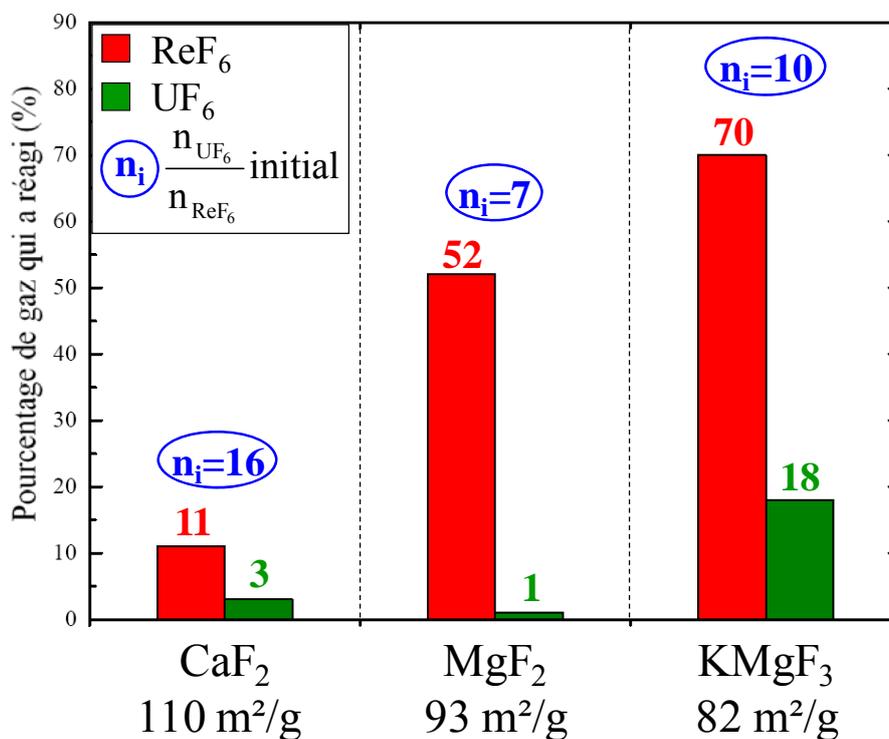
Ainsi, les résultats à la Figure IV-5 montrent que  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{KMgF}_3$  réagissent avec  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$  dans des proportions différentes.  $\text{CaF}_2$  est celui dont le comportement diffère le plus des deux autres. En effet, le pourcentage total de gaz avec lequel il réagit est très faible comparé aux deux autres matériaux alors que c'est celui qui présente la surface spécifique la plus élevée. En comparant ces résultats avec les résultats d'adsorption de propyne considéré comme un acide de Lewis (cf. II.6.3.2 page 74), il semble dans une première approche que l'adsorption de  $\text{ReF}_6/\text{UF}_6$  va dans le même sens. En effet,  $\text{CaF}_2$ , qui d'après les résultats d'adsorption de propyne possède des sites basiques plus faibles que ceux de  $\text{MgF}_2$  et  $\text{KMgF}_3$ , réagit moins avec  $\text{UF}_6$  et  $\text{ReF}_6$ , qui se comportent aussi comme des acides de Lewis. De plus,  $\text{CaF}_2$  ainsi préparé contient moins de groupements hydroxyles susceptibles de réagir avec les gaz  $\text{UF}_6/\text{ReF}_6$ .

Ainsi, dans ces conditions expérimentales,  $\text{KMgF}_3$  et  $\text{MgF}_2$  semblent être des candidats très intéressants puisqu'ils réagissent l'un et l'autre avec plus de la moitié de  $\text{ReF}_6$  introduit. A première vue,  $\text{MgF}_2$  est même plus performant au niveau de la sélectivité de purification puisqu'il ne réagit quasiment pas avec  $\text{UF}_6$ . Il convient néanmoins de rappeler que le rapport  $n_{\text{UF}_6}/n_{\text{ReF}_6}$  initial introduit est plus faible pour  $\text{MgF}_2$  que pour  $\text{KMgF}_3$  et que les quantités de  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$  introduites pour ce composé sont inférieures à celles introduites pour  $\text{KMgF}_3$  (Tableau IV-2). Il faut enfin souligner que  $\text{KMgF}_3$  a tout de même réagi avec 70% de  $\text{ReF}_6$ , soit 18% de plus que dans le cas de  $\text{MgF}_2$ . Le composé est alors beaucoup plus en contact, proportionnellement, avec  $\text{UF}_6$ , par rapport aux conditions initiales et est donc susceptible de réagir avec davantage de  $\text{UF}_6$ .

|         | $\text{MgF}_2$ 93 m <sup>2</sup> /g | $\text{KMgF}_3$ 82 m <sup>2</sup> /g |
|---------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Rhénium | 2,9                                 | 3,6                                  |
| Uranium | 25,3                                | 47,5                                 |

**Tableau IV-2 :** Masses introduites (mg) de rhénium et uranium pour  $\text{MgF}_2$  (93 m<sup>2</sup>/g) et  $\text{KMgF}_3$  (82 m<sup>2</sup>/g)

Enfin, il est important de noter que ces composés ont une grande capacité de purification. Dans ces conditions expérimentales,  $\text{KMgF}_3$  est capable de capter 19 mg de rhénium et 65 mg d'uranium par gramme de  $\text{KMgF}_3$ , et  $\text{MgF}_2$  est capable de capter 8 mg de rhénium et 1 mg d'uranium par gramme de  $\text{MgF}_2$ . Ces valeurs sont très intéressantes comparées aux valeurs évoquées dans la partie I.3.2 page 22.



**Figure IV-5 :** Réaction entre  $\text{ReF}_6/\text{UF}_6$  et des nanofluorures à une température comprise entre 110°C-120°C

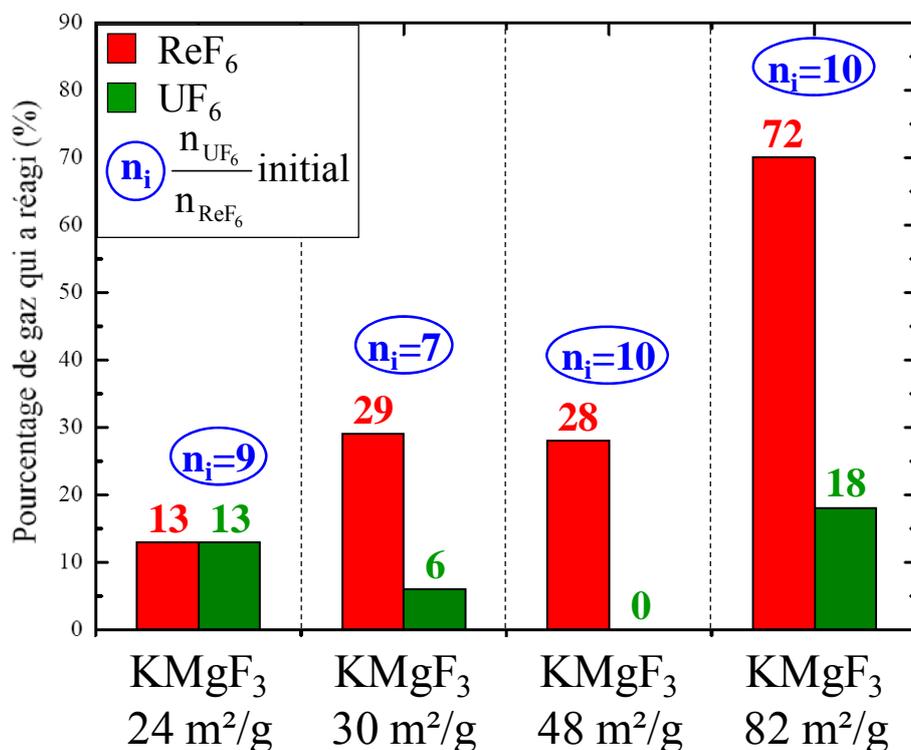
### IV.2.3 Influence de la surface spécifique

Une étude de réactivité de  $\text{ReF}_6/\text{UF}_6$  a été réalisée sur différentes matrices fluorées de  $\text{KMgF}_3$  présentant des surfaces spécifiques différentes. Tous ces composés ont subi une étape de fluoration sous 10%  $\text{F}_2/\text{Ar}$  et les tests de purification présentés ci-après ont tous été réalisés à une température comprise entre 110°C et 120°C pour des mélanges de gaz qui présentent un rapport  $n_{\text{UF}_6}/n_{\text{ReF}_6}$  proches de 10. La Figure IV-6 montre que la surface spécifique du composé est un facteur déterminant. En effet, plus cette dernière est élevée, plus le pourcentage de gaz qui a réagi est important.

En revanche, en termes de sélectivité, les résultats montrent que ce n'est pas le composé avec la plus grande surface spécifique qui apporte les meilleurs résultats. Par exemple, pour une surface spécifique de 48  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  $\text{KMgF}_3$  ne réagit pas du tout avec  $\text{UF}_6$ . En revanche, pour des surfaces spécifiques inférieures, la sélectivité est moins intéressante. La meilleure sélectivité de  $\text{KMgF}_3$  de 48  $\text{m}^2/\text{g}$  de surface spécifique peut être expliquée par le nombre de sites basiques en surface du composé couplé à un taux d'oxygène plus faible que dans le matériau de 82  $\text{m}^2/\text{g}$ . En effet, la quantité de sites basiques étant plus faible,  $\text{ReF}_6$  qui est plus acide et plus réactif que  $\text{UF}_6$  vis-à-vis de ces nanofluorures du fait de sa taille, va préférentiellement réagir avec le composé sans toutefois être totalement capté. Pour des valeurs de surface spécifique trop faibles, de l'ordre de 24  $\text{m}^2/\text{g}$ , il semble que les sites basiques n'arrivent plus à différencier les deux molécules  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$  étant donné qu'il peut y avoir une évolution de la force ou de la nature des sites basiques ainsi que leur concentration avec la surface spécifique. En effet, dans le chapitre I, il a été montré par Murthy et al. <sup>[78]</sup> que plus la surface spécifique est faible, plus le nombre et la force des sites diminuent. Ces diminutions semblent engendrer, dans notre cas, une sélectivité moins intéressante. De plus, il a été montré dans la partie II.6.3.3 page 82 que la force des sites basiques diminue sensiblement en fonction de la surface spécifique pour le composé  $\text{KMgF}_3$  présentant des surfaces spécifiques de 60  $\text{m}^2/\text{g}$  et 82  $\text{m}^2/\text{g}$  après adsorption de propyne. De même, il faut mentionner une augmentation de la concentration en sites dont la force est moindre. On peut alors penser que ces différences pour les composés testés ici sont plus importantes du fait de la plus grande gamme de surfaces spécifiques.

Enfin la différence de pourcentage de gaz qui réagit avec  $\text{KMgF}_3$  dont la surface spécifique est de 30  $\text{m}^2/\text{g}$  par rapport à  $\text{KMgF}_3$  dont sa surface spécifique est de 48  $\text{m}^2/\text{g}$  peut s'expliquer par une quantité de matière introduite plus importante (Tableau IV-3)

A partir de ces données, il semble clair que le candidat choisi pour la purification de  $UF_6$  devra satisfaire à un compromis entre une surface spécifique suffisamment élevée pour une capacité d'adsorption la plus importante possible et une surface spécifique un peu plus faible pour une sélectivité optimale. Il semble donc que  $KMgF_3$  d'une surface spécifique d'environ  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  soit un bon candidat.



**Figure IV-6 :** Réaction entre  $ReF_6/UF_6$  et  $KMgF_3$  pour différentes surfaces spécifiques à une température comprise entre  $110^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$

|         | $KMgF_3$ 24 $\text{m}^2/\text{g}$ | $KMgF_3$ 30 $\text{m}^2/\text{g}$ | $KMgF_3$ 48 $\text{m}^2/\text{g}$ | $KMgF_3$ 82 $\text{m}^2/\text{g}$ |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Rhénium | 4,7                               | 5,5                               | 3,1                               | 3,6                               |
| Uranium | 55,4                              | 48,0                              | 40,8                              | 47,5                              |

**Tableau IV-3 :** Masses introduites (mg) de rhénium et d'uranium pour  $KMgF_3$  pour différentes surfaces spécifiques à une température comprise entre  $110^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$

#### IV.2.4 Influence de l'étape de fluoration en phase gaz

La réactivité entre  $UF_6/ReF_6$  et des composés fluorés divisés qui n'ont pas subi de traitement de fluoration en phase gaz ont été réalisées à  $80^\circ\text{C}$  avec des mélanges de gaz constitués de 50% de  $ReF_6$  et 50% de  $UF_6$ . Du fait de l'absence de cette étape de fluoration en phase gaz, ces composés présentent des surfaces spécifiques relativement élevées par rapport aux composés testés jusqu'à présent,  $123 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $134 \text{ m}^2/\text{g}$  pour  $KMgF_3$  et  $CaF_2$

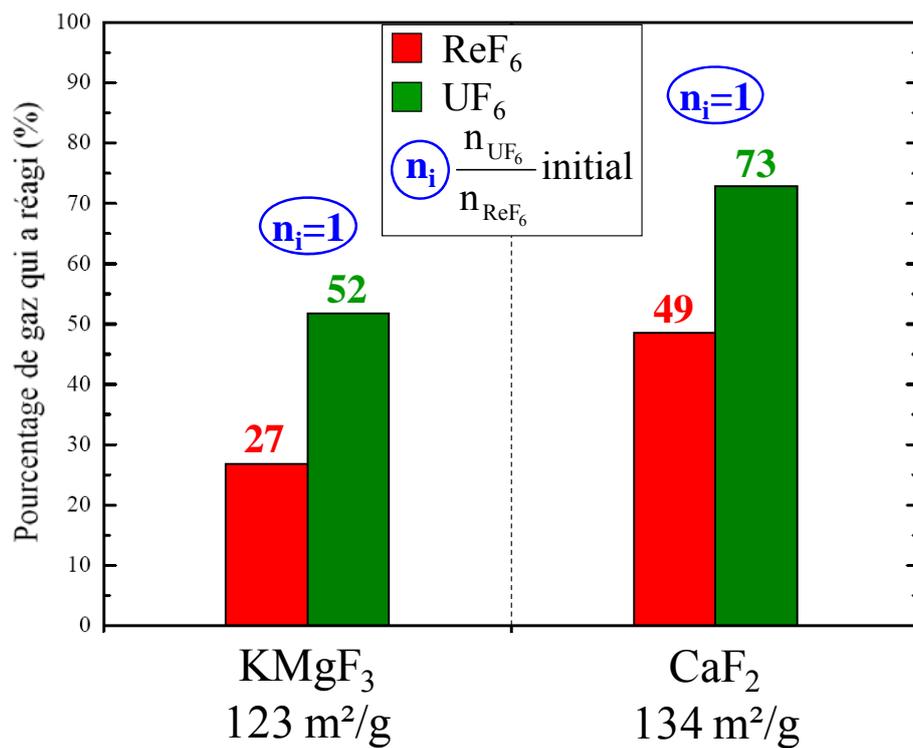
respectivement. Les expériences présentées ci-après ont été réalisées avant que le piège à azote liquide ② soit mis en place. Un bilan de quantité de matière n'ayant pu être réalisé, les pourcentages de gaz qui a réagi sont ainsi sous-estimés.

La Figure IV-7 montre alors qu'une très grande quantité de  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$  a réagi avec les deux composés. De plus, d'après ces résultats, la sélectivité d'adsorption est très défavorable avec un pourcentage de  $\text{UF}_6$  qui a réagi supérieur à celui de  $\text{ReF}_6$  dans les deux cas. Ces résultats sont certainement directement dus à l'absence d'étape de fluoration en phase gaz de ces composés. En effet, leur surface spécifique élevée entraîne un trop grand nombre de sites actifs avec notamment de nombreux groupements hydroxyles et une grande quantité d'eau adsorbée qui provoquent l'hydrolyse de  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$ . Les grandes quantités de gaz qui a réagi sont illustrées par les prises de masse très importantes de ces composés ainsi que par leurs capacités d'adsorption (Tableau IV-4).

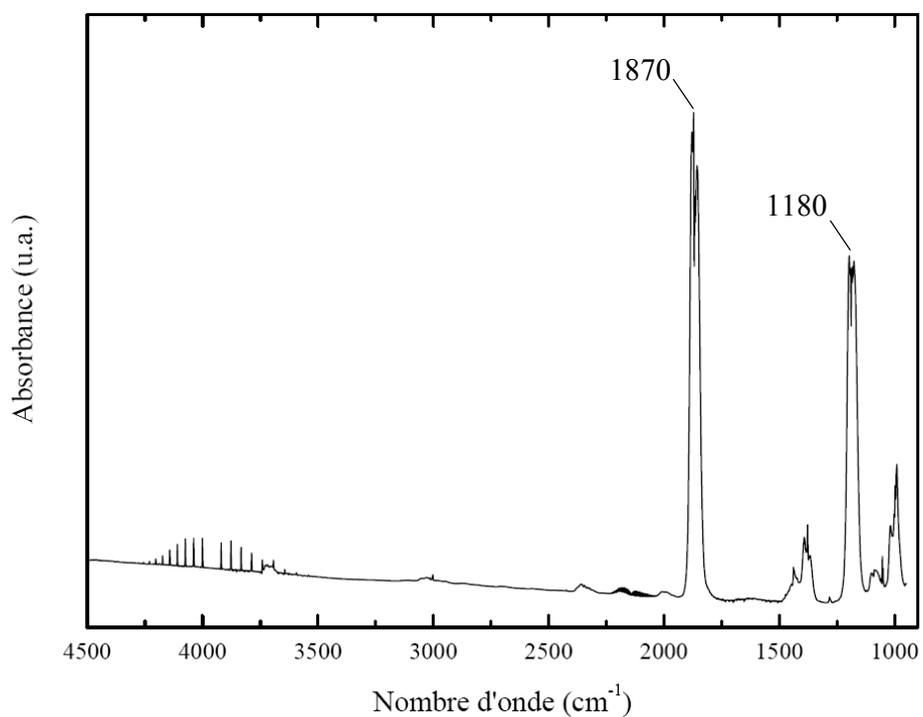
|                                   | $\text{KMgF}_3$ (123 m <sup>2</sup> /g) | $\text{CaF}_2$ (134 m <sup>2</sup> /g) |
|-----------------------------------|---|--|
| Prise de masse (%)                | 29                                      | 57                                     |
| Capacité d'adsorption de U (g/g)  | 0,220                                   | 0,451                                  |
| Capacité d'adsorption de Re (g/g) | 0,089                                   | 0,235                                  |

**Tableau IV-4 :** Prise de masse (%) et capacités d'adsorption de U et Re (en g par gramme de composé fluoré) de  $\text{CaF}_2$  et  $\text{KMgF}_3$  non fluorés sous  $\text{F}_2$

Enfin, la Figure IV-8 qui représente un spectre FTIR acquis lors de l'expérience entre  $\text{ReF}_6/\text{UF}_6$  et  $\text{CaF}_2$  non fluoré ( $\text{F}_2$ ) montre la présence d'espèces qui n'ont pas été clairement identifiées, avec des bandes de vibration à des longueurs d'onde de  $1870 \text{ cm}^{-1}$  et  $1180 \text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes pourraient être caractéristiques de composés carbonés issus de la réaction de  $\text{ReF}_6$  et/ou  $\text{UF}_6$ , issus de la synthèse des matériaux tels que l'isopropanol ou les acétates. Ces bandes apparaissent sur tous les spectres lorsque les tests de purification sont effectués sur des produits n'ayant pas été fluorés ( $\text{F}_2$ ) alors qu'elles n'apparaissent pas lorsque les produits ont subi l'étape de fluoration. On peut également noter sur ces spectres l'absence des signaux caractéristiques de  $\text{ReF}_6$  et  $\text{UF}_6$ , ce qui semble montrer que la totalité de ces gaz a réagi avec les composés organiques.



**Figure IV-7** : Réaction entre ReF<sub>6</sub>/UF<sub>6</sub> à 80°C et les composés KMgF<sub>3</sub> et CaF<sub>2</sub> non fluorés en phase gaz



**Figure IV-8** : Spectre FTIR acquis lors d'une expérience de purification entre ReF<sub>6</sub>/UF<sub>6</sub> à 80°C et CaF<sub>2</sub> non fluoré (F<sub>2</sub>)

#### IV.2.5 Influence de la température sur la réactivité entre $\text{ReF}_6/\text{UF}_6$ et $\text{KMgF}_3$

L'influence de la température sur la réactivité entre  $\text{ReF}_6/\text{UF}_6$  et  $\text{KMgF}_3$  a été étudiée. Pour ces expériences, le composé utilisé a été fluoré ( $\text{F}_2$ ) et présente une surface spécifique de  $82 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cette étude a pu être effectuée après modification du montage et un bilan de quantité de matière a donc pu être réalisé. Les différentes températures de purification pour ces expériences sont  $120^\circ\text{C}$ ,  $130^\circ\text{C}$  et  $140^\circ\text{C}$ .

La Figure IV-9 montre que la sélectivité d'adsorption varie en fonction de la température. En effet, à  $120^\circ\text{C}$  et  $130^\circ\text{C}$ , respectivement 72% et 75% de  $\text{ReF}_6$  ont réagi contre seulement 36% à  $140^\circ\text{C}$ . Pour  $\text{UF}_6$ , la quantité de gaz qui a réagi est seulement de 18% à  $120^\circ\text{C}$ , et chute à 0% à  $130^\circ\text{C}$  et  $140^\circ\text{C}$ . Il apparaît alors que dans ces conditions expérimentales, la température de purification joue un rôle déterminant et que  $130^\circ\text{C}$  semble être la température optimale. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature <sup>[67]</sup> concernant la réactivité de composés à base de vanadium sur  $\text{MgF}_2$  où la sélectivité d'adsorption est plus intéressante à  $300^\circ\text{C}$  qu'à  $200^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  par exemple (cf. I.3.2 page 22).

Pour  $\text{KMgF}_3$ , cette forte évolution de la sélectivité d'adsorption à une température comprise entre  $120^\circ\text{C}$  et  $140^\circ\text{C}$ , laisse à penser qu'elle est directement liée à l'état de surface du composé et donc à la quantité d'eau adsorbée et de groupements hydroxyles présents. Et en effet, c'est autour de ces températures que la diminution de la quantité de groupements hydroxyles et d'eau a été observée par spectroscopie FTIR, les légères différences de température pouvant être expliquées par les différentes conditions expérimentales (cf. Figure II-26(a) page 81). De plus, les résultats par adsorption de propyne présentés dans la partie II.6.3.2 page 74 ont montré que la force des sites basiques n'évolue pas en fonction de la température. Le mécanisme d'adsorption qui peut alors être proposé pour ces expériences en température est alors le suivant. En dessous de  $120^\circ\text{C}$ , le composé possède sur sa surface une quantité non négligeable d'eau adsorbée et de groupements hydroxyles qui entraîne l'hydrolyse de  $\text{UF}_6$  et  $\text{ReF}_6$  et donc l'adsorption de ces derniers. Entre  $120^\circ\text{C}$  et  $130^\circ\text{C}$ , l'élévation de la température sous l'effet du vide primaire provoque le dégazage d'une grande partie de l'eau adsorbée en surface et la libération de sites basiques via les groupements hydroxyles tel que cela a été vu dans la partie II.6.3.2 (page 74). A ce stade,  $\text{ReF}_6$  qui est plus acide que  $\text{UF}_6$  réagit préférentiellement en surface du matériau et la sélectivité est optimale. A partir de  $130^\circ\text{C}$ , il n'y aurait plus assez de groupements hydroxyles pour que  $\text{ReF}_6$  réagisse avec le composé, une explication de ce phénomène pourra être donnée dans la partie IV.3.2 page 143 où la formation de  $\text{KReO}_4$  après adsorption a été mise en évidence et nécessite

d'avoir suffisamment d'oxygène ou de groupements hydroxyles disponibles pour effectuer cette réaction.

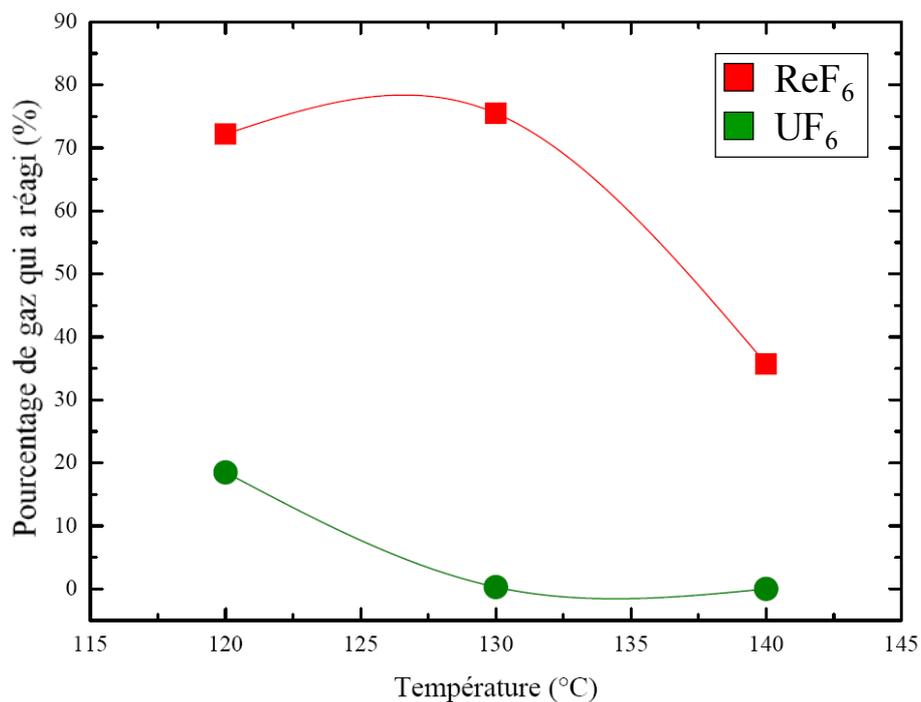


Figure IV-9 : Réaction entre ReF<sub>6</sub>/UF<sub>6</sub> et KMgF<sub>3</sub> 82 m<sup>2</sup>/g à différentes températures

#### IV.2.6 Influence du temps de contact

Une étude de la cinétique de réaction entre ReF<sub>6</sub>/UF<sub>6</sub> et KMgF<sub>3</sub> fluoré en phase gaz dont la surface spécifique est de 98 m<sup>2</sup>/g a été entreprise. Pour mieux rendre compte de cet effet, un rapport  $n_{UF_6}/n_{ReF_6}$  très élevée qui se rapproche des conditions industrielles de ce procédé avec un taux d'impuretés très faible a été choisi. Les vitesses moyennes d'écoulement du mélange de gaz ont été ajustées en jouant sur les vannes appropriées et avec l'aide du piège à azote liquide ②. Ainsi, les vitesses moyennes de 7 mbar/min et 1 mbar/min ne s'expriment pas en mL/min, par exemple, puisqu'elles sont mesurées à l'aide du manomètre situé sur la cellule de mélange. La clé de cette expérience est donc de contrôler la diminution de la pression dans cette cellule en jouant sur les vannes appropriées avec l'aide du piège à azote liquide ②.

La Figure IV-10 montre alors, dans un premier temps, l'effet positif d'un flux de gaz sur la sélectivité d'adsorption par rapport aux autres essais en mode statique précédemment décrits. En effet, pour ces deux expériences, cette sélectivité est très intéressante puisqu'elle est supérieure à tous les essais jusque là réalisés. Ainsi, d'après ces résultats, il suffirait de faire passer le gaz à travers la poudre autant de fois qu'il est nécessaire pour piéger le maximum

d'impuretés. Dans un second temps, ces expériences montrent que le temps de contact entre le gaz et le composé fluoré a également une grande importance. En effet, le temps de contact doit être suffisamment long pour que la sélectivité soit optimale. Cela montre bien que dans ces conditions,  $\text{ReF}_6$ , du fait de ses propriétés plus acides que  $\text{UF}_6$ , aura tendance à réagir sur des surfaces basiques dès lors que le temps de contact sera suffisamment long et que l'on tendra vers un équilibre thermodynamique.

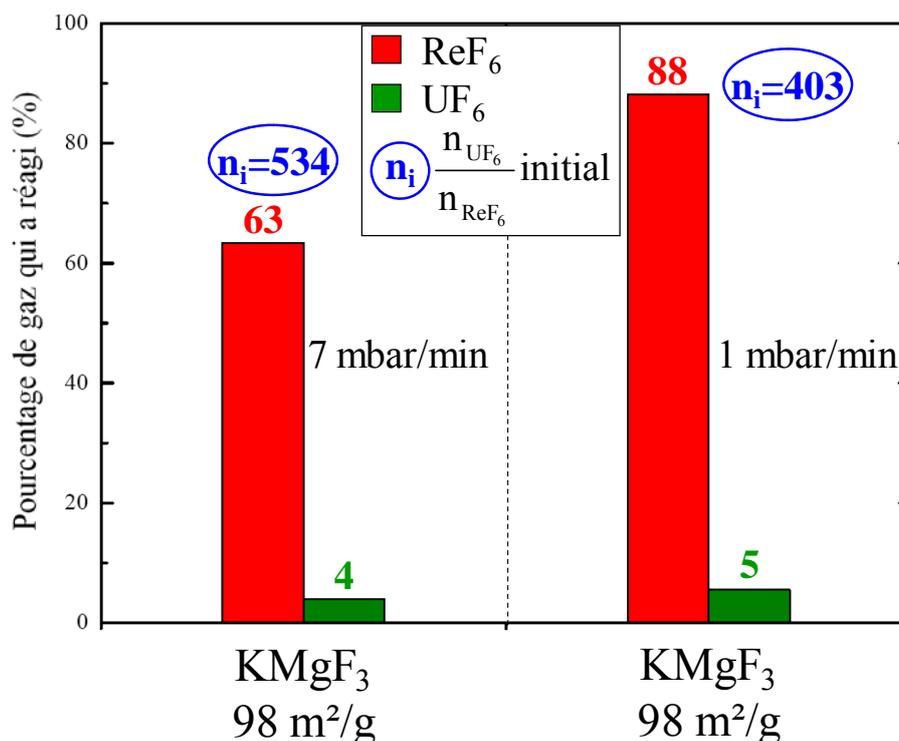


Figure IV-10 : Réaction entre  $\text{ReF}_6/\text{UF}_6$  et  $\text{KMgF}_3$  à  $120^\circ\text{C}$  pour deux débits de gaz différents

#### IV.2.7 Comparaison avec des produits commerciaux

En vue d'une future industrialisation du procédé, des essais ont été réalisés sur différents lots de  $\text{MgF}_2$  fournis par des industriels. Ces produits ont été fournis par la société BASF et la société ABCR et présentent des surfaces spécifiques de  $79 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $186 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivement. Les diffractogrammes X de ces composés sont représentés sur la Figure IV-11. Le composé  $\text{MgF}_2$  fournis par la société BASF est constitué de 3 phases :  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\text{MgO}$ . Ce composé contient donc une quantité d'oxygène très importante. Le composé  $\text{MgF}_2$  fournis par la société ABCR semble monophasé. Le diffractogramme X montre que ce dernier est très mal cristallisé avec des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction très larges, ce qui est en accord avec une surface spécifique élevée. Néanmoins, ce dernier contient très probablement

une quantité d'oxygène non négligeable, étant donné que nous avons montré au chapitre II que le taux d'oxygène était d'autant plus élevé que la surface spécifique était importante.

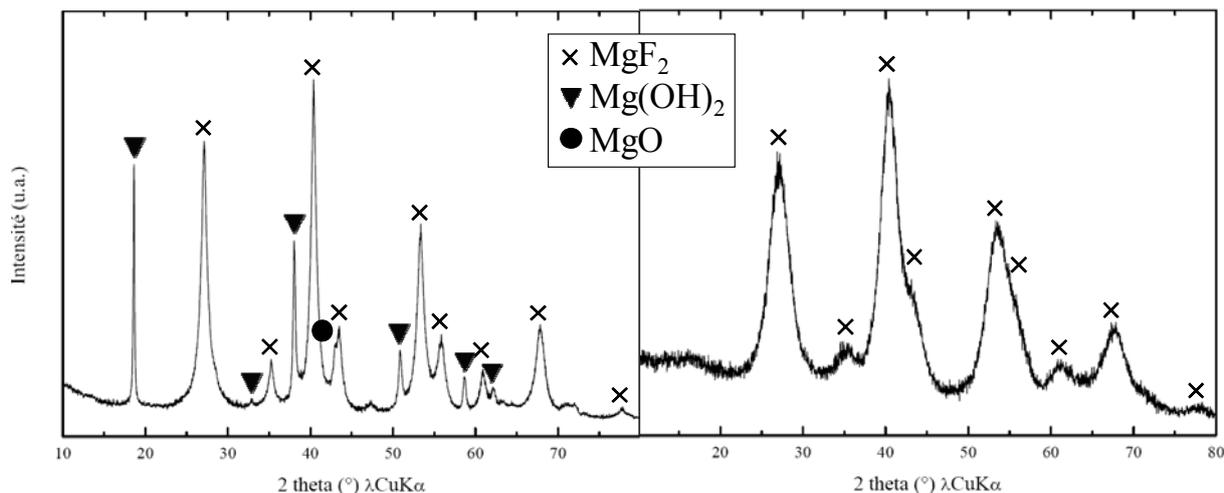


Figure IV-11 : Diffractogrammes X de MgF<sub>2</sub> BASF (à gauche) et MgF<sub>2</sub> ABCR (à droite)

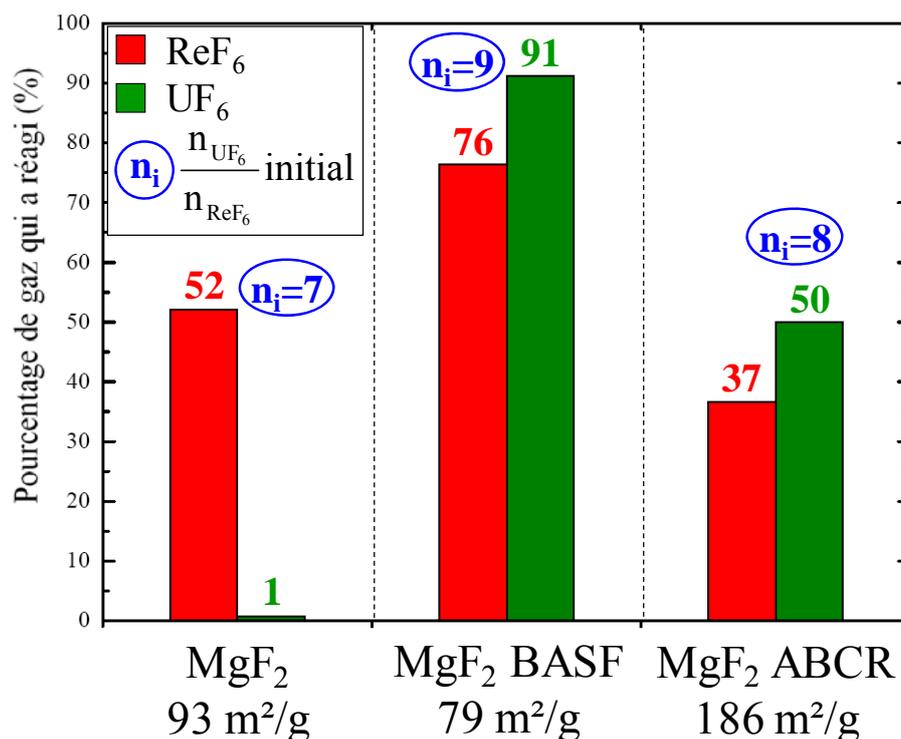


Figure IV-12 : Réaction entre ReF<sub>6</sub>/UF<sub>6</sub> et MgF<sub>2</sub> 93 m<sup>2</sup>/g, MgF<sub>2</sub> BASF et MgF<sub>2</sub> ABCR

La Figure IV-12 montre alors que ces composés sont nettement moins intéressants que MgF<sub>2</sub> dont la surface spécifique est 93 m<sup>2</sup>/g et que nous avons synthétisé selon le mode opératoire décrit dans le chapitre II. En effet, le composé MgF<sub>2</sub> fourni par la société BASF réagit avec quasiment la totalité du mélange gazeux malgré sa surface spécifique qui est la plus faible des trois composés. Ceci peut facilement s'expliquer par la présence d'une quantité

beaucoup trop importante de l'oxygène au sein de ce matériau sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde. Cet oxygène entraîne inexorablement une réaction entre le mélange gazeux et le composé fluoré. Pour le composé  $MgF_2$  fournis par la société ABCR, la réaction entre ce dernier et  $ReF_6/UF_6$  est deux fois moins importante mais reste tout de même très élevée. Ceci est dû à la surface spécifique de ce produit qui génère un taux d'hydroxyle et d'eau adsorbée en surface relativement important.

### IV.3. Réactivité entre $ReF_6$ et $MgF_2$ , $CaF_2$ et $KMgF_3$ (Expérimentations à l'ICMCB)

#### IV.3.1 Montage expérimental

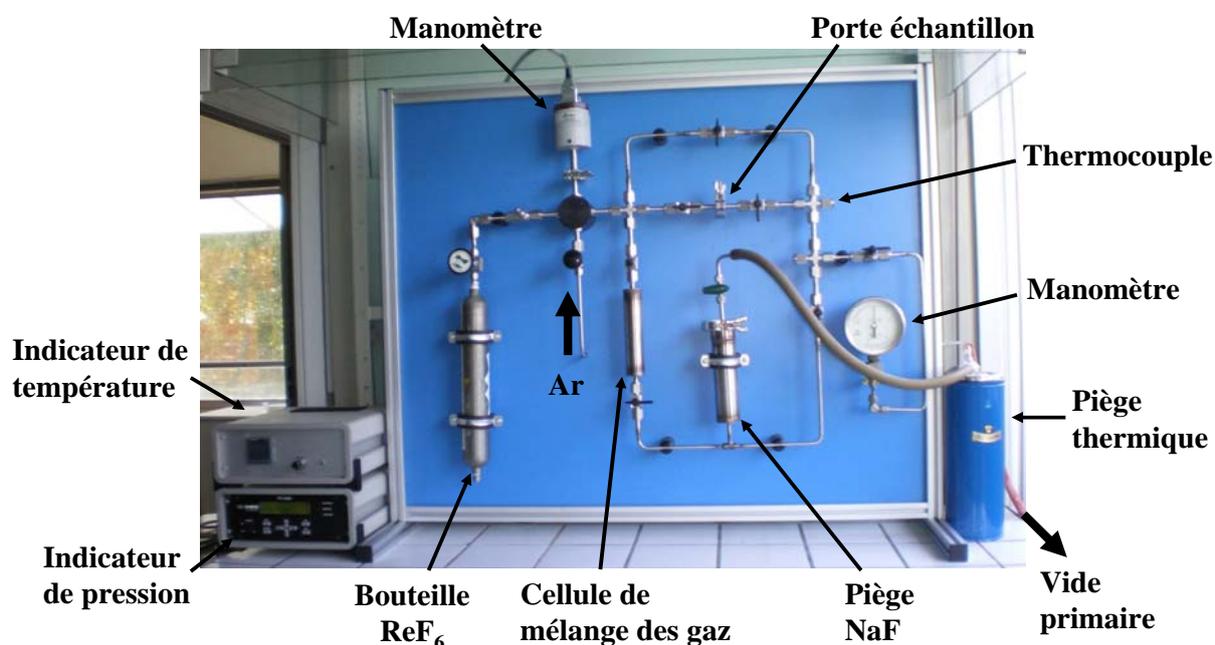
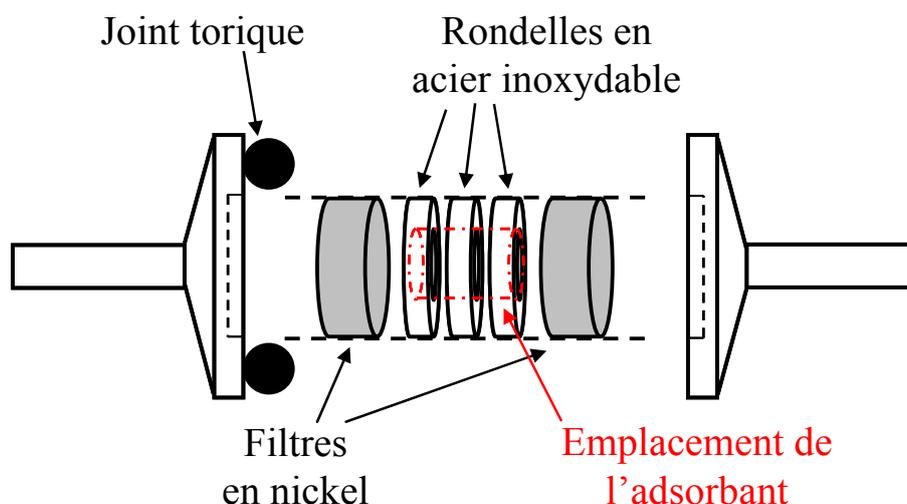


Figure IV-13 : Montage utilisant  $ReF_6$  à l'ICMCB-CNRS

Un montage expérimental a été conçu à l'ICMCB-CNRS pour mieux rendre compte du mécanisme lors de la réaction entre  $ReF_6$  et le composé fluoré lors de la purification de  $UF_6$  (Figure IV-13). Ce montage est très proche de celui utilisé à Comurhex Pierrelatte. La différence principale est que le porte-échantillon (Figure IV-14) peut être isolé de l'atmosphère ambiante grâce à deux vannes "1/4 de tour" à ses extrémités. Ainsi, le composé fluoré peut être introduit dans le porte-échantillon sous atmosphère neutre, en boîte à gant, avant d'être mis en place sur le montage. De la même manière, ce porte-échantillon peut être retiré du montage après l'expérience en isolant la poudre de l'atmosphère ambiante, et être introduit en boîte à gants pour une caractérisation par diffraction des rayons X. Cependant, ce

montage ne permet pas d'utiliser  $\text{UF}_6$  car son emploi nécessiterait des installations et règles de sécurité tout à fait particulières pour pouvoir être manipulé en laboratoire et il n'y a pas de spectromètre FTIR à la sortie du porte-échantillon pour effectuer un contrôle des gaz. De plus, ce montage ne nous permet pas de doser le rhénium qui n'a pas réagi comme dans le montage expérimental situé à Pierrelatte. Le porte-échantillon est quant à lui légèrement différent mais cela ne change pas les conditions expérimentales. L'ensemble de l'installation peut être chauffée à l'aide un cordon chauffant jusqu'à  $200^\circ\text{C}$  environ. Ces expériences permettront de mieux comprendre le mécanisme réactionnel d'un point de vu qualitatif.



**Figure IV-14 :** Porte-échantillon du montage utilisant  $\text{ReF}_6$  à l'ICMCB-CNRS

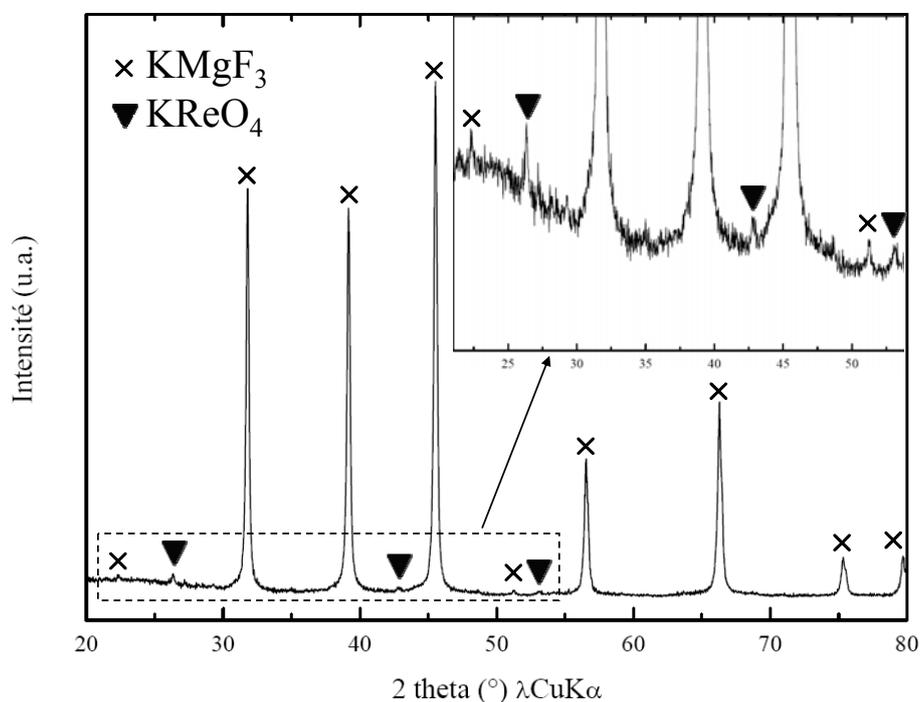
### IV.3.2 Tests réalisés avec introduction et récupération des fluorures à l'air ambiant

Des expériences entre  $\text{ReF}_6$  et  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$  ont été effectuées à environ  $80^\circ\text{C}$  sous vide primaire pendant une heure. Le protocole expérimental est similaire à celui utilisé pour la purification de  $\text{UF}_6$  à Comurhex Pierrelatte. Après réaction, la poudre a été récupérée puis caractérisée par diffraction des rayons X et par spectroscopie FTIR. Pour les expériences présentées dans ce paragraphe, dans une première approche, la poudre a été introduite dans le porte-échantillon à l'air puis récupérée à l'air de manière à reproduire au mieux les expériences effectuées à Comurhex Pierrelatte.

Après réaction, lors de la récupération à l'air de la poudre, une première observation visuelle a pu être réalisée concernant la couleur du composé. En effet,  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$ , qui sont initialement blancs, deviennent noirs après réaction. De plus, il a été observé que  $\text{CaF}_2$ , lors de la récupération de la poudre, est passé de la couleur beige à la couleur noire en quelques secondes, preuve d'une réaction entre le composé formé et l'atmosphère ambiante

lors de la récupération du produit. De plus, après quelques semaines, la couleur de  $MgF_2$  et  $CaF_2$  évolue et passe de la couleur noire à bleue foncée puis bleue claire.

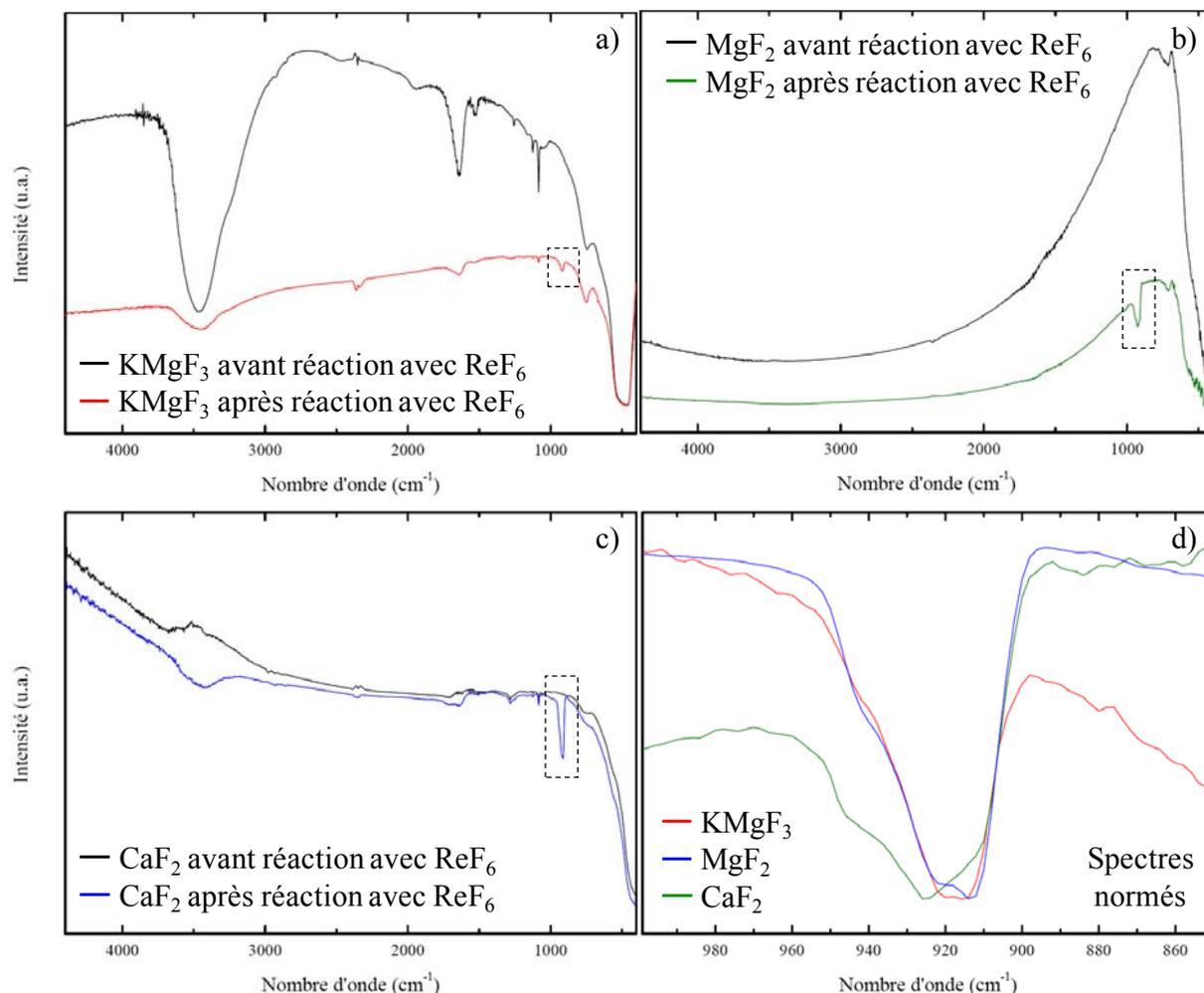
Après réaction, ces trois composés ont donc été caractérisés par diffraction des rayons X. Pour  $MgF_2$  et  $CaF_2$ , aucune différence avec l'échantillon initial n'est observée par cette technique de caractérisation. Ceci montre alors que le rhénium qui a réagi se trouve sous une forme amorphe au sein du matériau. En revanche, pour  $KMgF_3$ , la présence d'une nouvelle phase  $KReO_4$  est visible (Figure IV-15). Ainsi, il semble que  $ReF_6$  réagisse avec  $KMgF_3$ , pour former un oxyde de rhénium et de potassium, le degré d'oxydation du rhénium dans ce composé étant +7. Ainsi, la présence des groupements hydroxyles dans le matériau initial et l'eau adsorbée à sa surface semblent jouer un rôle très important dans le processus puisque non seulement ils contribuent aux propriétés basiques de surface mais aussi par recombinaison ils conduisent à la formation de  $KReO_4$  fortement stabilisée par son énergie de Madelung. Ainsi, la diminution du pourcentage de  $ReF_6$  qui a réagi, avec la température, observée dans la partie IV.2.5 page 138, peut être expliquée par le fait qu'il faut quatre atomes d'oxygène pour former  $KReO_4$ . Pour une purification optimale, il ne faudrait donc pas aller au-delà de la température à laquelle il n'y a plus assez d'atomes d'oxygène disponibles pour la cristallisation de  $KReO_4$ .



**Figure IV-15** : Diffractogramme X de  $KMgF_3$  après adsorption de  $ReF_6$  et récupération à l'air

S'il n'a pas été possible de caractériser par diffraction des rayons X une ou plusieurs phases à base de rhénium au sein de  $MgF_2$  et  $CaF_2$  après réaction entre  $ReF_6$  et ces composés,

la spectroscopie FTIR montre quant à elle la présence de liaisons Re–O au sein de ces trois matériaux par une bande vers  $920\text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'une liaison Re–O <sup>[119]</sup> (Figure IV-16). Ces analyses permettent de déduire que cet oxyde ou oxyfluorure de rhénium formé après réaction entre  $\text{ReF}_6$  et  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$  est amorphe.

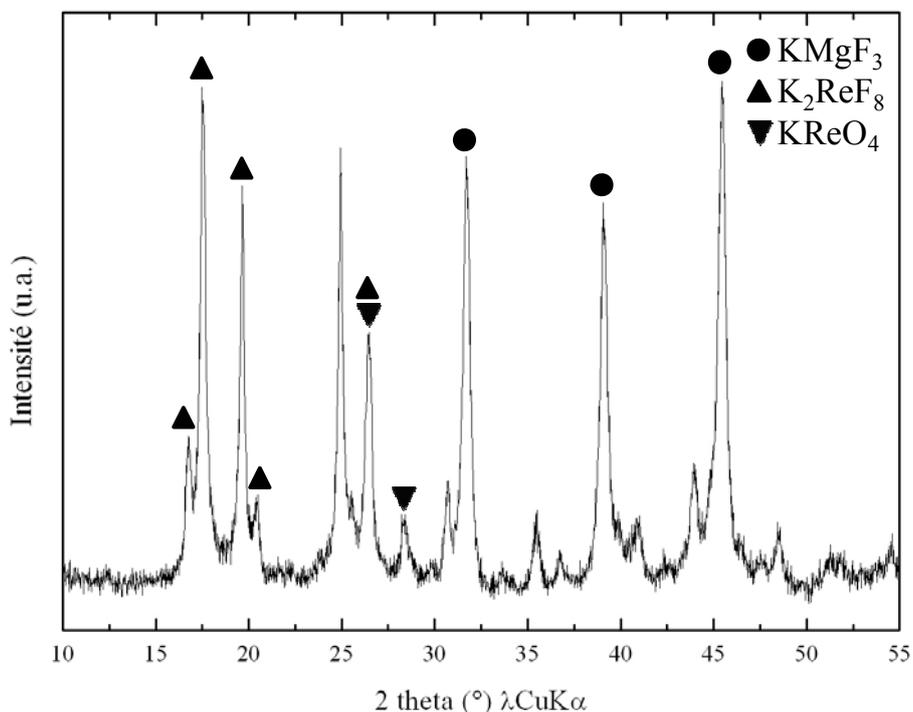


**Figure IV-16** : Spectres FTIR avant et après réaction entre  $\text{ReF}_6$  et  $\text{KMgF}_3$  (a),  $\text{MgF}_2$  (b) et  $\text{CaF}_2$  (c), et agrandissement sur la bande caractéristique de liaisons Re–O pour ces trois spectres (d)

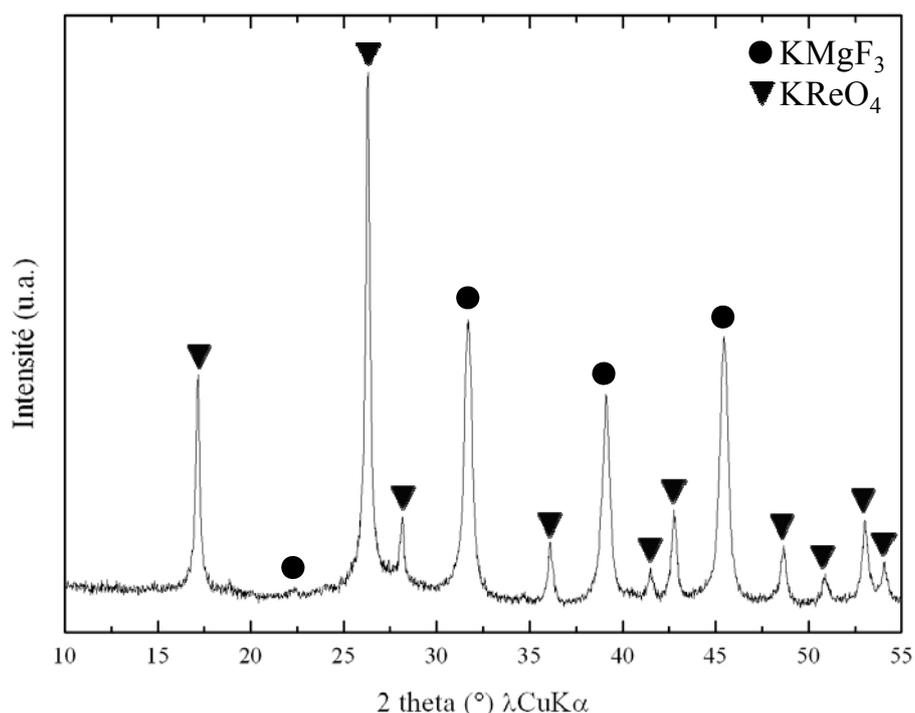
### IV.3.3 Tests réalisés avec introduction et récupération des fluorures en boîte à gants

Des expériences entre  $\text{ReF}_6$  et  $\text{KMgF}_3$  à l'abri de tout contact avec l'air ambiant ont aussi été effectuées. L'expérience décrite ci-après est une expérience entre  $\text{ReF}_6$  et  $\text{KMgF}_3$  de  $100\text{ m}^2/\text{g}$  de surface spécifique, avec introduction et récupération de  $\text{KMgF}_3$  dans le porte-échantillon en boîte à gants (sous argon). Une pression importante de 150 mbar de  $\text{ReF}_6$  a été introduite dans la cellule de mélange des gaz, le temps de contact entre  $\text{KMgF}_3$  et  $\text{ReF}_6$  est de 60 minutes et la réaction a lieu à température ambiante. La pression élevée de  $\text{ReF}_6$  a été

choisie pour faire réagir un maximum de ce dernier avec  $\text{KMgF}_3$ . Après réaction et récupération en boîte à gants, la poudre de  $\text{KMgF}_3$  est d'une couleur bleu/grise et la prise de masse est de 40%. De plus, la Figure IV-17 montre qu'après réaction, plusieurs phases sont en présence avec  $\text{KMgF}_3$  :  $\text{K}_2\text{ReF}_8$ ,  $\text{KReO}_4$  et d'autres phases qui n'ont pas été identifiées. Ces dernières sont probablement des fluorures ou oxyfluorures à base de rhénium. Ce composé est très sensible à l'air si bien que même dans un pilulier étanche lui-même en boîte à gants sous argon, sa couleur évolue lentement pour devenir noire au bout de plusieurs jours. A noter que d'après le capteur d'oxygène de la boîte à gants, le taux d'oxygène au sein de cette dernière est de l'ordre du ppm. D'ailleurs, la Figure IV-18 montre bien qu'après mise en contact du composé à l'air, deux phases seulement sont présentes,  $\text{KMgF}_3$  et  $\text{KReO}_4$ , la phase  $\text{K}_2\text{ReF}_8$  et la ou les phases correspondant aux autres pics de diffraction n'étant plus visibles. On peut également noter l'absence de  $\text{MgF}_2$ .



**Figure IV-17** : Diffractogramme X après réaction entre  $\text{KMgF}_3$  et  $\text{ReF}_6$  et récupération en boîte à gants



**Figure IV-18** : Diffractogramme X après réaction entre  $\text{KMgF}_3$  et  $\text{ReF}_6$ , récupération en boîte à gants et mise à l'air

#### IV.3.4 Discussion

D'après les expériences entre  $\text{ReF}_6$  et les composés fluorés  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  et  $\text{KMgF}_3$  avec préparation et récupération de l'échantillon en boîte à gants ou non, il est clair qu'il est possible de stabiliser, lors d'une telle réaction, des oxydes à base de rhénium via les groupements hydroxyles et l'eau adsorbée en surface des nanofluorures, et des fluorures et/ou oxyfluorures à base de rhénium. Pour  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$ , aucun des composés formés après réaction n'est visible par diffraction des rayons X. Cependant, une bande caractéristique d'une liaison  $\text{Re-O}$  a été mise en évidence par spectroscopie FTIR ce qui montre, pour ces deux composés, la formation d'un oxyde ou oxyfluorure amorphe à base de rhénium.

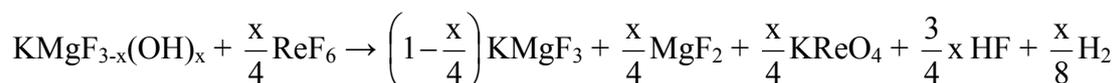
Pour  $\text{KMgF}_3$ , la formation de deux composés,  $\text{KReO}_4$  et  $\text{K}_2\text{ReF}_8$ , a bien été identifiée, selon les conditions expérimentales. Dans un cas, il y a stabilisation d'un oxyde à base de rhénium  $\text{KReO}_4$ , avec l'atome de rhénium qui passe de l'état d'oxydation +6 à +7. Dans l'autre cas, il y a formation d'un fluorure de rhénium  $\text{K}_2\text{ReF}_8$  où l'atome de rhénium reste à l'état d'oxydation +6. Ces résultats sont en accord avec les expériences réalisées dans la partie I.2 page 17 qui montrent que, dans ces conditions expérimentales et pour des haut degrés d'oxydation, l'atome de rhénium est stable à l'état d'oxydation +6 lorsqu'il se trouve sous la

forme d'un fluorure et à l'état d'oxydation +7 lorsqu'il est sous la forme d'un oxyde. Lors de la formation de  $K_2ReF_8$ , l'équation bilan peut être celle qui suit :

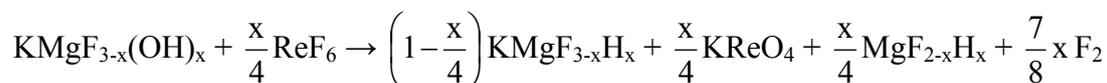


Cette équation bilan montre que  $MgF_2$  se forme vraisemblablement avec  $K_2ReF_8$ . Or  $MgF_2$  n'apparaît pas par diffraction des rayons X. Il est cependant possible que ce composé se présente sous forme amorphe ou que les pics de diffraction correspondant à  $MgF_2$  soient confondus avec les raies de diffraction des autres espèces en présence.

En revanche, lors de la formation de  $KReO_4$ , il y a donc oxydation de l'ion  $Re^{6+}$  de l'espèce  $ReF_6$ . Pour que la réaction soit complète, une réaction de réduction est donc nécessaire. Un premier bilan réactionnel devrait conduire à la formation également de HF et de  $H_2$  selon le schéma suivant :

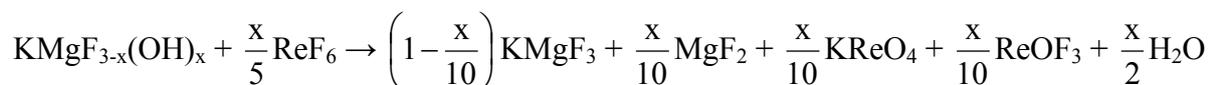


Une seconde possibilité est la formation de fluorohydrures tels que  $KMgF_{3-x}H_x$  ou  $MgF_{2-x}H_x$  comme mentionné dans la littérature [68,120,121] avec le dégagement de fluor ( $F_2$ ) selon l'équation bilan suivante :



Selon ces deux schémas réactionnels, la formation de  $KReO_4$  est donc possible. Elle est alors accompagnée d'un dégagement de HF et de  $H_2$  ou de la formation de deux fluorohydrures  $KMgF_{3-x}H_x$  et  $MgF_{2-x}H_x$  et d'un dégagement de fluor élémentaire. Il est cependant aussi possible que ce dernier réagisse avec une partie des fluorohydrures pour former HF. Des expériences sont actuellement en cours pour tenter d'élucider ce mécanisme complexe d'oxydo-réduction.

Par ailleurs, il est aussi possible de considérer la réaction de dismutation suivante mettant en évidence des ions  $Re^{7+}$  ( $KReO_4$ ) et  $Re^{5+}$  ( $ReOF_3$ ) :



#### IV.4. Conclusion chapitre IV

Les travaux antérieurs qui concernaient la purification de  $UF_6$  contenant des composés à base de technétium ( $TcF_6$ ,  $TcO_3F...$ ) par réaction sur un composé fluoré donnaient peu de détails sur la compréhension du mécanisme réactionnel. Dans ce chapitre, des expériences effectuées à Comurhex-Pierrelatte et à l'ICMCB-CNRS ont permis de mieux appréhender les réactions impliquant  $ReF_6$  et  $UF_6$  sur les fluorures divisés ainsi que les paramètres qui semblent influencer le rendement du procédé en termes de sélectivité de  $ReF_6$  vis-à-vis de  $UF_6$ . Ainsi, un nouveau composé  $KMgF_3$  dont la synthèse est décrite dans le chapitre II semble pour l'instant se dégager parmi les candidats susceptibles de purifier  $UF_6$  de  $ReF_6$  et probablement de  $TcF_6$ . De plus, des expériences récentes réalisées au LMI Clermont-Ferrand sur  $KMgF_3$  divisé vis-à-vis la réactivité de  $VOF_3$  ont montré une excellente sélectivité de  $VOF_3$  par rapport à  $UF_6$  autour de  $150^\circ C$  comme dans le cas de  $ReF_6$ .

Ainsi, les expériences réalisées dans le cadre de ce travail ont montré que dans les conditions expérimentales utilisées, plusieurs paramètres ont un impact décisif pour une purification optimale de  $UF_6$  :

- la surface spécifique du composé fluoré utilisé corrélé au taux d'oxygène présent,
- l'étape de fluoration en phase gaz ( $F_2$ ) de ce composé qui permet de limiter ce taux d'oxygène,
- la température à laquelle la réaction doit être réalisée correspondant à un taux d'oxygène suffisamment faible pour conserver une basicité de Lewis suffisante et éviter la création de lacunes anioniques en surface qui génèrent de l'acidité de Lewis,
- le temps de contact du mélange de gaz fluoré sur le composé fluoré qui doit être suffisamment long pour tendre vers un équilibre thermodynamique.

De plus, en prenant le maximum de précautions et en évitant tout contact des fluorures avec l'air et en transférant les échantillons en boîte à gants, des expériences réalisées à l'ICMCB montrent que la réaction entre  $ReF_6$  et le fluorure  $KMgF_3$  conduit à la formation de  $K_2ReF_8$  ( $Re^{6+}$ ) et d'une faible quantité de  $KReO_4$  ( $Re^{7+}$ ) lié à la présence d'oxygène dans le fluorure ternaire. Si les échantillons sont transférés à l'air, l'analyse DRX ne montre que la présence de  $KReO_4$ . Ainsi, un mécanisme d'oxydo-réduction (étape de réduction) générant  $HF/H_2$  ou des fluorohydrures connus de la littérature et du  $F_2$  élémentaire peut être proposé. Toutefois, c'est une réaction de dismutation générant  $Re^{7+}$  ( $KReO_4$ ) et  $Re^{5+}$  ( $ReOF_3$ ) qui semble la plus probable. Concernant  $CaF_2$  et  $MgF_2$ , aucune phase cristalline n'apparaît sur le

diffractogramme X après réaction avec  $\text{ReF}_6$ . En revanche, une analyse FTIR témoigne de l'existence d'une liaison  $\text{Re-O}$  présente dans un oxyde ou un oxyfluorure amorphe où le rhénium est très probablement au degré d'oxydation +7. Ainsi, pour ces autres composés, le mécanisme d'oxydo-réduction a lieu également.

Compte tenu du mécanisme exposé, il est clair que les fluorures présentés au chapitre III à base de  $\text{Ce}^{4+}$  ont un réel potentiel dans la mesure où ils contiennent une faible quantité d'oxygène et seront susceptibles d'oxyder les ions  $\text{Re}^{6+} \rightarrow \text{Re}^{7+}$ , puis former un oxyde, le cérium tétravalent se réduisant à l'état 3+.

# Conclusion générale

---



Ce travail de thèse était consacré à la synthèse de fluorures à base d'alcalins, d'alcalino-terreux et de terres rares et à la réactivité de ces composés vis-à-vis de  $\text{ReF}_6$  pour la purification de  $\text{UF}_6$ . Dans un premier temps, l'étude a porté principalement sur la synthèse et caractérisation des composés  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$ . Ces nanofluorures ont été synthétisés par voie hydrothermale en milieu fluoré assistée par irradiation micro-ondes. Cette étape de synthèse a permis l'obtention de matériaux divisés dont la surface spécifique est relativement élevée. Il a également été montré que cette dernière peut être contrôlée via un post-traitement de fluoration sous fluor gazeux dilué dans l'argon qui permet de régir le taux d'oxygène au sein du composé et ainsi le taux de groupements hydroxyles. Des matériaux présentant des surfaces spécifiques de l'ordre de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  ont ainsi pu être préparés. L'analyse par RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  et de  $^1\text{H}$  de ces composés a permis de caractériser les ions  $\text{F}^-/\text{OH}^-$  et des analyses par spectroscopie FTIR ont montré la différence de stabilité des groupements hydroxyles au sein du matériau qui peut être appréhendée par le calcul du potentiel de Madelung. Les propriétés basiques de ces composés ont été caractérisées par adsorption de propyne suivie par spectroscopie FTIR, le propyne étant, tout comme  $\text{TcF}_6$  ou  $\text{ReF}_6$ , un acide de Lewis. D'après ces expériences, il apparaît clairement que  $\text{KMgF}_3$  est le composé dont les sites basiques sont les plus forts suivi de  $\text{MgF}_2$  et  $\text{CaF}_2$ . Ainsi, si les cations mis en jeu ont une influence sur la force de basicité de ces sites, les groupements hydroxyles jouent également un rôle important vis-à-vis du caractère basique de ces matériaux. De plus, des expériences ont montré que si la quantité de sites basiques au sein d'un même matériau évolue en fonction de la température, leur force n'évolue guère. Enfin, couplées à des analyses thermogravimétriques, ces expériences ont montré que la diminution de la quantité de propyne adsorbé était vraisemblablement due à la création de lacunes anioniques en surface.

Dans un second temps, l'étude a porté sur la synthèse de fluorures  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_4$  à base de  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  obtenus par fluoration directe d'oxydes mixtes à partir de fluor élémentaire dilué ( $\text{F}_2$ ). Les analyses par diffraction des rayons X et par RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  ont montré que pour des compositions voisines de  $x=0,5$ , une solution solide était mise en évidence. Ces composés demeurent cependant mal cristallisés ce qui est certainement dû au désordre engendré par la présence de deux cations de tailles très différentes occupant les mêmes sites cristallographiques. L'affinement par la méthode de Le Bail a nécessité l'utilisation de la fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings en introduisant des contraintes de taille anisotropes des cristallites avec un modèle d'harmonique sphérique. L'affinement par la méthode de Rietveld a été réalisé pour  $\text{CeF}_4$  et  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$ . On note une nette réduction des

distances M–F en présence de  $Zr^{4+}$  mais aussi une grande dispersion des distances F–M autour d'un même atome de fluor en raison des contraintes trop importantes supportées par les ions  $F^-$ . Cette dispersion pourrait expliquer les phénomènes de démixtion observés pour certaines compositions. L'étude RMN MAS de  $^{19}F$ , au vu des raies très larges, confirme cette dispersion de distances. De plus, d'après ces résultats, il semble que les distances Ce–F évoluent davantage que les distances Zr–F dans cette série, ce qui illustre donc le caractère plus mou de la liaison Ce–F. Les caractéristiques physico-chimiques de ces fluorures tétravalents ayant été précisées, l'étude de la réactivité de ces phases vis-à-vis de  $ReF_6$  fera l'objet d'études ultérieures.

Enfin, la dernière partie a porté sur la réactivité des hexafluorures de rhénium et uranium avec les fluorures  $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $KMgF_3$ . Les expériences réalisées à l'ICMCB et à Comurhex-Pierrelatte ont tout d'abord montré que  $KMgF_3$  est le candidat le plus intéressant par rapport à  $MgF_2$  et  $CaF_2$  en vue de la purification de  $UF_6$ . En effet, il possède à la fois une excellente réactivité vis-à-vis de  $ReF_6$  et une meilleure sélectivité de  $ReF_6$  par rapport à  $UF_6$ . De plus, les expériences réalisées ont permis de dégager d'ores et déjà quelques conditions réactionnelles essentielles pour l'établissement d'un cahier des charges de matériaux performants pour la purification de  $UF_6$  vis-à-vis d'autres fluorures gazeux à caractère acide de Lewis comme  $VOF_3$ ,  $MoF_6$ , ou encore  $WF_6$  telles que :

- une surface spécifique élevée des fluorures divisés pour maintenir une grande surface active,
- une étape de fluoration en phase gaz ( $F_2$ ) des fluorures divisés pour limiter le taux d'oxygène et contrôler la surface spécifique,
- une température de réaction des gaz fluorés sur les fluorures divisés qui permet de contrôler le taux de groupements hydroxyles de surfaces,
- un temps de contact suffisamment long entre le mélange gazeux et le composé fluoré pour tendre vers un équilibre thermodynamique et s'assurer d'une bonne réactivité entre les fluorures divisés et les gaz fluorés acides de Lewis.

Parmi les critères de choix des matériaux, cette étude montre qu'au sein des réseaux fluorés, les anions ( $F^-/OH^-$ ) doivent occuper des sites de faible coordinence, typiquement 2 dans la pérovskite, et être associés à des cations très électropositifs comme  $K^+$ , de façon à générer des sites basiques suffisamment forts et posséder des taux d'hydroxyles suffisamment faibles et labiles à basse température qui dépendent du potentiel de sites des ions  $F^-$ . C'est en effet ces groupements hydroxyles substituant les ions  $F^-$  qui seront à l'origine des réactions

chimiques avec les hexafluorures de rhénium. Ainsi, d'autres fluorures de type pérovskite comme  $\text{KCaF}_3$  ou  $\text{KZnF}_3$  devraient présenter des propriétés toutes aussi intéressantes. Un autre critère de choix des composés fluorés réside dans leur capacité à contrôler la surface spécifique par des méthodes de synthèse simples à mettre en œuvre, la surface spécifique comme nous l'avons montré étant directement corrélée au taux d'oxygène présent dans les matériaux. Enfin, la forte énergie de Madelung de  $\text{KReO}_4$  formé est aussi un point capital. C'est ainsi qu'un brevet relatif à la synthèse et valorisation de  $\text{KMgF}_3$  qui répond à tous ces critères a été déposé. Il sera possible par la suite d'étudier les effets de la bidimensionnalité des réseaux cristallins en considérant les composés  $\text{BaMgF}_4$  ou  $\text{BaZnF}_4$ . Il s'agira également de mieux appréhender les réactions chimiques mises en jeu en considérant d'autres gaz fluorés réactifs comme  $\text{VOF}_3$ , ou beaucoup moins réactifs comme  $\text{MoF}_6$ .

Par ailleurs, compte tenu des réactions chimiques mises en évidence, une attention particulière devra être portée aux composés fluorés présentant des propriétés redox comme les couples  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  susceptibles de réagir avec ces gaz fluorés dans des conditions thermodynamiques à définir.



Annexe

Principe de la Résonance Magnétique

Nucléaire

---



## I.1. L'effet Zeeman

La RMN utilise la propriété magnétique (rapport gyromagnétique non nul pour les spins nucléaires  $I \neq 0$ ) de certains isotopes des atomes constitutifs de l'échantillon observé. Sous l'effet d'un champ magnétique intense  $\vec{B}_0$ , ces noyaux porteurs d'un moment magnétique s'orientent et précessent autour de ce champ  $\vec{B}_0$ , avec une fréquence caractéristique appelée fréquence de Larmor, proportionnelle à leur rapport gyromagnétique et au champ appliqué. Une expérience de RMN consiste à perturber l'équilibre d'aimantation ainsi établi en émettant, au niveau de l'échantillon, un champ radiofréquence (RF) à la fréquence du noyau observé, puis à enregistrer le signal de résonance cohérent généré par le retour à l'équilibre.

La RMN est donc une spectroscopie basée sur les transitions entre les niveaux d'énergie des moments de spins des noyaux. Sous l'effet du champ magnétique  $\vec{B}_0$ , pour les noyaux de spin nucléaire  $I \neq 0$ , il se produit une levée de dégénérescence des états de spins en  $2I+1$  niveaux d'énergie équidistants. C'est l'effet Zeeman. Le référentiel du laboratoire est choisi tel que son axe Oz soit dirigé suivant  $\vec{B}_0$ , le Hamiltonien Zeeman correspondant s'écrit :

$$H_Z = -\gamma B_0 I_Z = \omega_0 I_Z = 2\pi\nu_0 I_Z$$

où  $\nu_0$  correspond à la fréquence de Larmor, généralement de l'ordre de la centaine de MHz,  $I_z$  est la composante du spin nucléaire  $\vec{I}$  suivant Oz et  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau considéré.

L'application d'un champ RF transversal  $\vec{B}_1$ , tournant à la fréquence de Larmor, permet d'induire des transitions entre les niveaux Zeeman. Ce sont ces transitions qui sont détectées en RMN. La précession libre du moment magnétique nucléaire permet de recueillir un signal (Free Induction Decay, FID) dans une bobine de réception. Le spectre final est obtenu par transformée de Fourier du signal recueilli.

Les caractéristiques des deux noyaux étudiés dans ce manuscrit sont rassemblées dans le Tableau 1.

| Noyau           | Spin nucléaire | Abondance naturelle (%) | Fréquence de Larmor (MHz) à 2,3488 T |
|-----------------|----------------|-------------------------|--------------------------------------|
| $^1\text{H}$    | 1/2            | 99,98                   | 100                                  |
| $^{19}\text{F}$ | 1/2            | 100                     | 94,06                                |

**Tableau 1** : Spin nucléaire, abondance naturelle et fréquence de Larmor des noyaux étudiés

Pour chaque type de noyau de l'élément observé, la condition de résonance est très légèrement modifiée suivant la nature de son environnement et des interactions qu'il subit. Ces perturbations de l'effet Zeeman affectent la position, le nombre et la forme des raies de résonance.

Dans le cas de la RMN du solide, pour des matériaux diélectriques, on distingue quatre types principaux de perturbations ou d'interactions qui diffèrent par leurs caractéristiques physiques et leurs intensités : l'interaction de déplacement chimique, l'interaction dipolaire, l'interaction de couplage scalaire (ou couplage  $J$ ) et l'interaction quadripolaire (noyaux de spin nucléaire supérieur à 1/2 qui possèdent un moment électrique quadripolaire). Elles sont toutes anisotropes, c'est-à-dire que leurs effets dépendent de l'orientation du cristallite dans le champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Elles peuvent toutes se mettre sous la forme d'un tenseur de rang 2.

La seule interaction étudiée dans ce rapport est décrite ci-après.

## I.2. 2. L'interaction de déplacement chimique

Elle traduit l'écrantage du champ magnétique  $\vec{B}_0$  par les électrons autour du noyau. Elle est donc directement liée à la nature et à la géométrie de la sphère de coordinence du noyau observé. Comme son nom l'indique, l'interaction de déplacement chimique provoque le déplacement de la raie de résonance. Elle est proportionnelle au champ magnétique appliqué. C'est la principale grandeur mesurée en RMN du solide pour les noyaux de spin nucléaire égal à 1/2.

Le champ magnétique auquel est soumis le noyau est perturbé par son environnement électronique. Une contribution diamagnétique  $\sigma_d$ , positive, générée par la précession de Larmor des électrons périphériques dans le champ magnétique  $\vec{B}_0$ , tend à écranter le champ magnétique vu par le noyau. Une contribution paramagnétique  $\sigma_p$ , négative, provient de la déformation des couches électroniques sous l'effet du champ magnétique  $\vec{B}_0$  et amplifie le champ magnétique au niveau du noyau. Ces deux contributions sont proportionnelles au champ  $\vec{B}_0$  et le champ magnétique auquel est soumis le noyau peut donc s'écrire :

$$\vec{B} = \vec{B}_0(1 - \tilde{\sigma})$$

avec  $\sigma$  le coefficient d'écran, tel que  $\tilde{\sigma} = \sigma_d + \sigma_p$ , tenseur de rang 2, de trace non nulle.

Du fait de cette interaction, chaque atome ayant un environnement électronique différent résonne à une fréquence caractéristique différente. Cette perturbation fait varier la fréquence de résonance de l'ordre de quelques kHz.

Le Hamiltonien d'écrantage électronique prend la forme suivante :  $H_\sigma = \gamma \vec{I} \cdot \tilde{\sigma} \cdot \vec{B}_0$ . Dans le repère de ses axes propres, le tenseur d'écran s'écrit :

$$\tilde{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & & \\ & \sigma_{yy} & \\ & & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \text{ avec } |\sigma_{zz} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{yy} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{xx} - \bar{\sigma}| \text{ et } \bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

En général, c'est l'échelle de déplacement chimique,  $\delta$ , qui est utilisée. La relation entre  $\sigma$  et  $\delta$  est la suivante :

$$\delta(\text{ppm}) = \left( \frac{\sigma_{\text{ref}} - \sigma}{1 - \sigma_{\text{ref}}} \right) \cdot 10^6 \approx (\sigma_{\text{ref}} - \sigma) \cdot 10^6$$

où  $\delta_{xx} = \frac{1}{3}(\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{xx}) \cdot 10^6$ ,  $\delta_{yy} = \frac{1}{3}(\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{yy}) \cdot 10^6$  et  $\delta_{zz} = \frac{1}{3}(\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{zz}) \cdot 10^6$  sont les composantes du tenseur de déplacement chimique dans ses axes propres.

Trois paramètres décrivant le tenseur de déplacement chimique  $\delta$  peuvent être définis :

- le déplacement chimique isotrope :  $\delta_{\text{iso}}(\text{ppm}) = \left( \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \right) \cdot 10^6 = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})$ ,

- l'anisotropie de déplacement chimique :  $\delta_{\text{aniso}}(\text{ppm}) = \delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}$  et,

- le paramètre d'asymétrie :  $\eta = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\delta_{\text{aniso}}}$ .

L'effet de la partie anisotrope dépend de l'orientation du tenseur par rapport au champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Dans le cas d'un spectre de poudre, on observe la superposition des contributions liées à l'orientation de chaque cristallite, ce qui se traduit par un élargissement des raies.

### I.3. Acquisition des spectres RMN

Dans les liquides, le mouvement brownien des molécules permet de moyenniser la partie anisotrope du tenseur de déplacement chimique et du couplage J, ainsi que les interactions dipolaire et quadripolaire. Les spectres obtenus présentent alors des raies très fines. Pour les

échantillons solides, des techniques expérimentales ont été développées pour reproduire l'effet du mouvement brownien des liquides afin d'augmenter la résolution spectrale, en affinant les raies. La technique systématiquement mise en œuvre est la rotation à l'angle magique (MAS) [122].

### I.3.1 La rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS)

La méthode consiste à placer l'échantillon dans un rotor en rotation rapide autour d'un axe faisant un angle  $\theta$  avec la direction du champ magnétique uniforme  $\vec{B}_0$ . Pour les interactions de déplacement chimique et dipolaire, et pour l'interaction quadripolaire au premier ordre, on peut montrer que la pulsation de résonance  $\omega$  des noyaux dans un échantillon en rotation et soumis à ces interactions, s'écrit sous la forme :

$$\omega = \omega_0 + \omega_2 P_2(\cos\theta) \text{ avec } P_2(\cos) = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2},$$

où  $\omega_2$  est une quantité dont l'expression dépend de l'interaction considérée.

La rotation du rotor sur lui-même, incliné de  $54,74^\circ$  (angle magique, Figure 1) par rapport à la direction du champ  $\vec{B}_0$ , permet d'annuler le polynôme de Legendre d'ordre 2,  $P_2(\cos\theta)$  et, de ce fait, de réduire les effets de l'anisotropie de l'interaction de déplacement chimique, du couplage dipolaire et de l'interaction quadripolaire au premier ordre. La fréquence de rotation doit être supérieure ou égale à l'interaction pour annuler son effet.

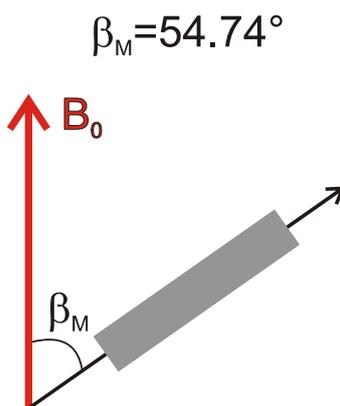


Figure 1 : Orientation du rotor par rapport à  $B_0$

Pour un noyau de spin  $I = \frac{1}{2}$  (absence d'interaction quadripolaire), seule la contribution isotrope  $\delta_{iso}$  du tenseur de déplacement chimique est non nulle et peut être mesurée

directement. Sa valeur détermine la position de la raie isotrope. Celle-ci est invariante, quelle que soit la vitesse de rotation. Plus la vitesse de rotation est grande, plus l'effet de l'interaction dipolaire est réduit, donc plus les raies sont fines. Les spectres à haute vitesse donnent les raies les plus fines et permettent une bonne précision sur la mesure du déplacement chimique isotrope.

La technique MAS introduit une nouvelle périodicité temporelle et fait apparaître des bandes de rotation. Elles sont situées de part et d'autre de la raie isotrope, sous l'enveloppe du spectre statique, et distantes de celle-ci d'un multiple de la fréquence de rotation. Ainsi, plus la fréquence de rotation est élevée, plus les bandes de rotations sont distantes des raies de résonance. Leurs intensités dépendent des interactions de déplacement chimique, de couplage dipolaire et de la vitesse de rotation.

Les intensités relatives des raies sur un spectre MAS sont proportionnelles à la multiplicité des sites du noyau observé.

### **I.3.2 Conditions expérimentales**

Les spectres ont été enregistrés par Monique Body (LPEC) sur un spectromètre Bruker Avance 300 ( $B_0 = 7$  T, fréquences de Larmor de  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  respectivement égales à 300 et 282,2 MHz). Les échantillons ont été placés dans des rotors de 2,5 mm de diamètre, pour lesquels la fréquence de rotation peut atteindre 35 kHz. Les spectres RMN MAS de  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  ont été acquis en utilisant l'expérience d'écho de Hahn <sup>[123]</sup> car elle permet de s'affranchir des imperfections de la ligne de base causées par les effets de temps mort après chaque impulsion radiofréquence. Des impulsions  $\pi/2$  de 2  $\mu\text{s}$  ont été appliquées pour les deux noyaux et des temps de recyclage de 5 s et 10 s ont été appliqués à  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ , respectivement. Le TMS et  $\text{CFCl}_3$  ont été utilisés comme référence (0 ppm) pour les déplacements chimiques de  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  respectivement. Pour les spectres du  $^{19}\text{F}$ , les raies isotropes et les bandes de rotation ont été discriminées en enregistrant les spectres à différentes fréquences de rotation. Les spectres ont été reconstruits à l'aide du logiciel DMFit <sup>[118]</sup>.



# Références

---



- [1] K. Franklin, C. Lock, B. Sayer, G. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (20), 1982, 5303–5306
- [2] H. Mercier, G. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 32 (2), 1993, 145–151
- [3] N. LeBlond, H. Mercier, D. Dixon, G. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 39 (20), 2000, 4494–4509
- [4] E.G. Rakov, A.S. Dudin, A.A. Opalovskii, *Russ. Chem. Rev.* 49 (10), 1980, 958–967
- [5] A. Glassner, ANL 5750, 1957
- [6] J.G. Darab, P.A. Smith, *Chem. Mater.* 8 (5), 1996, 1004–1021
- [7] J.H. Canterford, R. Colton, *Halides of the transition elements : Halides of the second and third row transition metals*, Wiley Interscience publication, 1968
- [8] R. Peacock, *The Chemistry of Technetium and Rhenium*, Elsevier Publishing, 1966
- [9] G. Rouschias, *Chem. Rev.* 74 (5), 1974, 531–566
- [10] S. Riedel, M. Kaupp, *Coord. Chem. Rev.* 253 (5-6), 2009, 606–624
- [11] S. Riedel, M. Renz, M. Kaupp, *Inorg. Chem.* 46 (14), 2007, 5734–5738
- [12] G.S. Sinyakova, *J. Radio. Nucl. Chem.* 158 (2), 1992, 261–271
- [13] T. Nakajima, B. Žemva, A. Tressaud, *Advanced Inorganic Fluorides : Synthesis, Characterization and Applications*, Elsevier, 2000
- [14] B. Weinstock, R.H. Crist, *J. Chem. Phys.* 16 (5), 1948, 436–441
- [15] J.G. Malm, H. Selig, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 20 (3-4), 1961, 189–197
- [16] H. Selig, J.G. Malm, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24 (6), 1962, 641–644
- [17] D.W. Simmons, Oak Ridge National Laboratory K/TSO-39, 1996
- [18] I.I. Zherin, S.T. Penin, L.K. Chistyakova, V.I. Kokhanov, *J. Aerosol Sci.* 27 (1), 1996, S405-S406
- [19] S.A. Sherrow, R.D. Hunt, *J. Phys. Chem.* 96 (3), 1992, 1095–1099
- [20] M.C. Lind, S.L. Garrison, J.M. Becnel, *J. Phys. Chem. A* 114 (13), 2010, 4641–4646
- [21] S.-W. Hu, X.-Y. Wang, T.-W. Chu, X.-Q. Liu, *J. Phys. Chem. A* 113 (32), 2009, 9243–9248
- [22] S.-W. Hu, X.-Y. Wang, T.-W. Chu, X.-Q. Liu, *J. Phys. Chem. A* 112 (37), 2008, 8877–8883
- [23] S.K. Nair, D.B. Chambers, Z. Radonjic, S. Park, *Atmos. Environ.* 32 (10), 1998, 1729–1741
- [24] S.L. Garrison and J.M. Becnel, *J. Phys. Chem. A* 112 (24), 2008, 5453–5457
- [25] R.W. Kessie, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 6 (1), 1967, 105–111
- [26] J. Nieuwenhuis, Brevet US5505927, 1996
- [27] H. Selig, C.L. Chernick, J.G. Malm, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 19 (3-4), 1961, 377
- [28] I.C. Tornieporth-Oetting, T.M. Klapötke, *Inorg. Chim. Acta* 215 (1-2), 1994, 5–7
- [29] R.Faron, L. Rigo, *Techniques de l'ingénieur* B3590, 1995

- [30] G.K. Johnson, *J. Chem. Therm.* 11 (5), 1979, 483–490
- [31] J.H. Levy, J.C. Taylor, P.W. Wilson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (3), 1976, 219–224
- [32] A.D. Richardson, K. Hedberg, G.M. Lucier, *Inorg. Chem.* 39 (13), 2000, 2787–2793
- [33] T. Drews, J. Supeł, A. Hagenbach, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* 45 (9), 2006, 3782–3788
- [34] R. Craciun, D. Picone, R.T. Long, S. Li, D.A. Dixon, K.A. Peterson, K.O. Christe, *Inorg. Chem.* 49 (3), 2010, 1056–1070
- [35] H. Groult, F. Lantelme, M. Salanne, C. Simon, C. Belhomme, B. Morel, F. Nicolas, *J. Fluor. Chem.* 128 (4), 2007, 285–295
- [36] B.F. Hoskins, A. Linden, T.A. O'Donnell, *Inorg. Chem.* 26 (14), 1987, 2223–2228
- [37] R.D. Hunt, L. Andrews, L. Mac Toth, *Inorg. Chem.* 30 (20), 1991, 3829–3832
- [38] R.D. Hunt, L. Andrews, L. Mac Toth, *J. Phys. Chem.* 95 (3), 1991, 1183–1188
- [39] K.O. Christe, D.A. Dixon, D. McLemore, W.W. Wilson, J.A. Sheehy, J.A. Boatz, *J. Fluor. Chem.* 101 (2), 2000, 151–153
- [40] L. Francke, Thèse, Université de Bordeaux 1, 2002
- [41] L. Francke, E. Durand, A. Demourgues, A. Vimont, M. Daturi, A. Tressaud, *J. Mater. Chem.* 13 (9), 2003, 2330–2340
- [42] W.J. Casteel Jr., D.A. Dixon, N. LeBlond, H.P.A. Mercier, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 37 (2), 1998, 340–353
- [43] W.J. Casteel Jr., D.A. Dixon, N. LeBlond, P.E. Lock, H.P.A. Mercier, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 38 (10), 1999, 2340–2358
- [44] W.J. Casteel Jr., N. LeBlond, P.E. Lock, H.P.A. Mercier, D.M. MacLeod, G.J. Schrobilgen, *J. Fluor. Chem.* 71 (2), 1995, 181–182
- [45] N. LeBlond, G.J. Schrobilgen, *Chem. Commun.* 21, 1996, 2479–2480
- [46] M. Fields, Brevet WO9738785, 1997
- [47] A.P. Jeapes, M. Fields, G.S. McGrady, Brevet US5723837, 1998
- [48] D. Nalewajek, L.E. McCurry, D.J. Friedland, R.E. Eibeck, Brevet US4584184, 1986
- [49] J.V. Beitz, Brevet US4555318, 1985
- [50] J. Aubert, L. Bethuel, M. Carles, Brevet US4544531, 1985
- [51] R.L. Jones, M.G. Otey, R.W. Perkins, Brevet US4364906, 1982
- [52] S. Schuman, Brevet US3925536, 1975
- [53] W.R. Golliher, R.L. Harris, R.A. Ledoux Jr., Brevet US3708568, 1973
- [54] M. Stephenson, L. Anderson, Brevet US3625661, 1971
- [55] G.I. Cathers, R.L. Jolley, Brevet US3178258, 1965
- [56] O.B. Gromov, E.F. Lednev, I.A. Ryabov, N.K.T. Vserossijskij, Brevet RU2068287, 1996
- [57] M. Carles, Brevet GB1340903, 1973
- [58] W.R. Golliher, R.L. Harris, R.A. Ledoux, Brevet GB1224718, 1971

- [59] W.R. Golliher, Brevet GB979884, 1965
- [60] S.A. Viktorovich, V.I. Vladimirovich, T.T.J. Sergeevna, P.V. Dmitrievich, K.A. Jur'evich, K.V. Valer'evich, N.A. Vital'evich, Brevet RU2344082, 2009
- [61] G.O. Borisovich, M.P. Ivanovich, Brevet RU2328335, 2008
- [62] G.P. Mikhalovich, Z.I. Ignat'evich, K.V. Mikhajlov, L.V. Vladimirovic, L.A. Konstanti, M.V. Ilich, S.M. Ivanivich, T.J. Borisovich, S.V. Ivanovich, Brevet RU2326052, 2008
- [63] M.R. Bennett, G.I. Cathers, Brevet US3328132, 1967
- [64] J.S. Danilovskij, V.E. Zaletskij, A.V. Saprygin, J.M. Lebedinskij, T.S. Tamanova, V.I. Sazonov, V.D. Pirogov, Brevet RU2237020, 2004
- [65] V.S. Akishin, L.G. Bakhmatova, V.V. Lazarchuk, E.N. Malyj, E.P. Marinenko, A.A. Matveev, A.I. Rudnikov, V.A. Khokhlov, A.M. Korablev, Brevet RU2159742, 2000
- [66] A.J. Saraceno, K.D. Banks, Brevet US5826163, 1998
- [67] W. Kuhrt, R. Kreutz, H. Schindler, J. Massonne, *Z. Naturforsch.* 27 b, 1972, 748–752
- [68] A.R. Chakhmouradian, K. Ross, R.H. Mitchell, I. Swainson, *Phys. Chem. Miner.* 28 (4), 2001, 277–284
- [69] J. Haines, J.M. Léger, F. Gorelli, D.D. Klug, J.S. Tse, Z.Q. Li, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 64 (13), 2001, 1341101–13411010
- [70] J.W. Stout, S.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (21), 1954, 5279–5281
- [71] U. Groß, S. Rüdiger, E. Kemnitz, *Solid State Sci.* 9 (9), 2007, 838–842
- [72] S. Wuttke, A. Vimont, J.-C. Lavalley, M. Daturi, E. Kemnitz, *J. Phys. Chem. C* 114 (11), 2010, 5113–5120
- [73] H.A. Prescott, Z.-J. Li, E. Kemnitz, J. Deutsch, H. Lieske, *J. Mater. Chem.* 15 (43), 2005, 4616–4628
- [74] S. Rüdiger, U. Groß, E. Kemnitz, *J. Fluor. Chem.* 128 (4), 2007, 353–368
- [75] P.T. Patil, A. Dimitrov, H. Kirmse, W. Neumann, E. Kemnitz, *Appl. Catal. B Environ.*, 78 (1-2), 2008, 80–91
- [76] S. Wuttke, S.M. Coman, G. Scholz, H. Kirmse, A. Vimont, M. Daturi, S.L.M. Schroeder, E. Kemnitz, *Chem. Eur. J.* 14 (36), 2008, 11488–11499
- [77] S. Wuttke, S.M. Coman, J. Kröhnert, F.C. Jentoft, E. Kemnitz, *Catal. Today* 152 (1-4), 2010, 2-10
- [78] J.K. Murthy, U. Groß, S. Rüdiger, E. Kemnitz, J.M. Winfield, *J. Solid State Chem.* 179 (3), 2006, 739–746
- [79] S. Wuttke, G. Scholz, S. Rüdiger, E. Kemnitz, *J. Mater. Chem.* 17 (47), 2007, 4980–4988
- [80] Z. Quan, P. Yang, C. Li, J. Yang, D. Yang, Y. Jin, H. Lian, H. Li, J. Lin, *J. Phys. Chem. C* 113 (10), 2009, 4018–4025
- [81] D. Dambournet, G. Eltanamy, A. Vimont, J.-C. Lavalley, J.-M. Goupil, A. Demourgues, E. Durand, J. Majimel, S. Rüdiger, E. Kemnitz, J.M. Winfield, A. Tressaud, *Chem. Eur. J.* 14 (20), 2008, 6205–6212

- [82] D. Dambournet, A. Demourgues, C. Martineau, E. Durand, J. Majimel, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, A. Vimont, H. Leclerc, A. Tressaud, *Chem. Mater.* 20 (22), 2008, 7095–7106
- [83] D. Dambournet, A. Demourgues, C. Martineau, S. Pechev, J. Lhoste, J. Majimel, A. Vimont, J.-C. Lavalley, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, A. Tressaud, *Chem. Mater.* 20 (4), 2008, 1459–1469
- [84] D. Dambournet, A. Demourgues, C. Martineau, J. Majimel, M. Feist, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, A. Tressaud, *J. Phys. Chem. C* 112 (32), 2008, 12374–12380
- [85] P. Parhi, V. Manivannan, *Mater. Lett.* 62 (19), 2008, 3468–3470
- [86] M. Pietrowski, M. Wojciechowska, *J. Fluor. Chem.* 128 (3), 2007, 219–223
- [87] D. Dambournet, A. Demourgues, A. Tressaud, Chapitre 2, *Functionalized Inorganic Fluorides*, A. Tressaud, Ed. Wiley, 2010
- [88] D. Jacob, L. Bitton, J. Grinblat, I. Felner, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Chem. Mater.* 18 (13), 2006, 3162–3168
- [89] D. Dambournet, A. Demourgues, C. Martineau, E. Durand, J. Majimel, A. Vimont, H. Leclerc, J.-C. Lavalley, M. Daturi, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, A. Tressaud, *J. Mater. Chem.* 18 (21), 2008, 2483–2492
- [90] D. Dambournet, H. Leclerc, A. Vimont, J.-C. Lavalley, M. Nickkho-Amiry, M. Daturi, J. Winfield, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (9), 2009, 1369–1379
- [91] M. Wojciechowska, B. Czajka, M. Pietrowski, M. Zielinski, *Catal. Lett.* 66 (3), 2000, 147–153
- [92] M. Wojciechowska, R. Fiedorow, *J. Fluor. Chem.* 15 (6), 1980, 443–452
- [93] C. Chizallet, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J.M. Krafft, P. Bazin, J. Saussey, F. Delbecq, P. Saufet, M. Che, *Oil Gas Sci. Technol.* 61 (4), 2006, 479–488
- [94] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Appl. Catal.* 36 (C), 1988, 189–197
- [95] R. Schmidt, B.G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (4), 1999, 605–608
- [96] W.H. Zachariasen, *Acta Cryst.* 2, 1949, 388–390
- [97] C. Legein, F. Fayon, C. Martineau, M. Body, J.-Y. Buzaré, D. Massiot, E. Durand, A. Tressaud, A. Demourgues, O. Péron, B. Boulard, *Inorg. Chem.* 45 (26), 2006, 10636–10641
- [98] A. Tressaud, A. Demourgues, E. Durand, C. Belhomme, A. Jourdan, B. Morel, Brevet FR2898886, 2007
- [99] O. Péron, C. Duverger-Arfuso, Y. Jestin, B. Boulard, M. Ferrari, *Opt. Mater.* 31 (9), 2009, 1288–1291
- [100] A. Konishi, R. Kanno, Y. Kawamoto, *Mat. Res. Bull.* 30 (2), 1995, 193–199
- [101] K. Fujiura, Y. Ohishi, S. Sakaguchi, Y. Terunuma, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (8), 1989, 1368–1372
- [102] B. Boulard, O. Péron, Y. Jestin, M. Ferrari, C. Duverger-Arfuso, *J. Lumin.* 129 (12), 2009, 1637–1640
- [103] G. Benner, R. Hoppe, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem* 29, 1992, 659–677

- [104] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, *J. Solid State Chem.* 8 (2), 1973, 132–141
- [105] G. Renaudin, B. Dieudonné, D. Avignant, E. Mapemba, M. El-Ghozzi, S. Fleutot, H. Martinez, R. Černý, M. Dubois, *Inorg. Chem.* 49 (2), 2010, 686–694
- [106] C. Ponader, R. Youngman, C. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (9), 2005, 2447–2450
- [107] F. Wang, C. Grey, *Chem. Mater.* 10 (10), 1998, 3081–3091
- [108] T. Kiczenski, J. Stebbins, *J. Non. Cryst. Solids* 306 (2), 2002, 60–168
- [109] B. Bureau, G. Silly, J. Buzaré, J. Emery, *Chem. Phys.* 249 (1), 1999, 89–104
- [110] G. Silly, M. Body, J.Y. Buzaré, C. Legein, B. Bureau, *C. R. Chimie* 7 (3-4), 2004, 403–416
- [111] L.M. Kustov, *Top. Cat.* 4, 1997, 131–144
- [112] C. Chizallet, M.L. Bailly, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J.M. Krafft, P. Bazin, J. Saussey, M. Che, *Catal. Today* 116, 2006, 196–205
- [113] S. Huber, H. Knözinger, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 141, 1999, 117–127
- [114] J.C. Lavalley, J. Lamotte, A. Travert, J. Czyzniewska, M. Ziolek, *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 94 (2), 1998, 331–335
- [115] J.A. Lercher, A. Jentys, A. Brait, *Mol. Sieves Sci. Technol.* 6, 2008, 153–212
- [116] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, *J. Appl. Cryst.* 20, 1987, 79–83
- [117] R. Shannon, *Acta Cryst., Sect. A* 32, 1976, 751–767
- [118] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* 40, 2002, 70–76
- [119] M. Ishii, T. Tanaka, T. Akahane, N. Tsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* 41 (3), 1976, 908–912
- [120] H.H. Park, M. Pezat, B. Darriet, P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Min.* 24, 1987, 525–530
- [121] M. Pezat, J. Senegas, G. Villeneuve, H. H. Park, A. Tressaud, *J. Solid State Chem.* 77 (2), 1988, 389–393
- [122] E. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, *Nature* 83, 1959, 1802–1803
- [123] E.L. Hahn, *Phys. Rev.* 80, 1950, 580–594





