



Nanofluorures pour la réduction des déchets dans le cycle du combustible nucléaire

Cinta Pepin

► To cite this version:

Cinta Pepin. Nanofluorures pour la réduction des déchets dans le cycle du combustible nucléaire. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14881 . tel-02068219

HAL Id: tel-02068219

<https://theses.hal.science/tel-02068219>

Submitted on 14 Mar 2019

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 4882

THÈSE
PRÉSENTÉE A
L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1



ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Cinta PEPIN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Nanofluorures pour la réduction des impuretés dans le cycle du combustible nucléaire

Soutenue le : 5 Novembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

Dr. M. DUBOIS	Professeur - ICCF, Clermont-Ferrand	Rapporteur
Dr. M. LEBLANC	Professeur - IMMM, Le Mans	Rapporteur
Dr. B. MOREL	Responsable R&D - Comurhex, Pierrelatte	Examineur
Dr. M. MAGLIONE	Directeur de Recherche - ICMCB, Bordeaux	Examineur
Dr. A. TRESSAUD	Professeur Émérite - Bordeaux I	Examineur
Dr. A. DEMOURGUES	Directeur de Recherche - ICMCB, Bordeaux	Directeur de thèse

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Messieurs Claude Delmas et Mario Maglione, directeurs de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

Je tiens à remercier l'ensemble de mon jury de thèse, Messieurs Bertrand Morel, Alain Tressaud et plus particulièrement Messieurs Marc Leblanc et Marc Dubois pour avoir accepté de rapporter ce travail.

Je remercie plus particulièrement Monsieur Bertrand Morel pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet en collaboration avec le Hall de Recherche de Pierrelatte. Je remercie également Ania Selmi qui m'a suivie et aidée tout au long de ce travail ainsi que Jérôme Descleves pour toutes les expériences qui ont été menées à la Comurhex. Un grand merci également à toute l'équipe du HRP pour m'avoir accueillie à quelques reprises.

Je remercie très chaleureusement Alain Demourgues, mon directeur de thèse durant ces trois années. Merci pour tout le travail que l'on a pu accomplir, de m'avoir fait confiance pendant ces trois ans, merci pour tous les conseils, tous les encouragements qui m'ont permis de m'enrichir professionnellement et scientifiquement. Je tiens également à remercier Alain Tressaud pour tout son savoir, qu'il a généreusement partagé à travers ses bouquins, ses expériences et ses anecdotes d'un passé plus ou moins proche. Enfin un très grand merci à Etienne Durand sans qui la thèse n'aurait pas eu du tout la même saveur. Tout d'abord scientifiquement et techniquement, un grand merci pour toutes les manip de fluoration et d'ATG. Mais aussi un grand merci de m'avoir laissé envahir ton bureau, je suis très fière d'avoir pu occuper le poste de secrétaire en chef du bureau C31 pendant ces trois années, j'espère avoir été à la hauteur (même si quelques plantes en ont subi les frais!). Je ne pouvais pas mieux commencer mes débuts dans le monde du Fluor qu'entourée par vous 3, on a formé, je pense, une belle équipe!

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler et qui m'ont aidée pour différentes expériences : Laetitia pour les manips d'ICP-Fluor, Eric et Stan pour les DRX, Matthieu pour les expériences de RPE et de magnétisme (pour toutes tes explications et pour les nombreuses pauses cafés dans le bureau), Jérôme pour la microscopie, Christophe Legein et Monique Body pour les expériences de RMN et également Amandine Laurrieux, ma stagiaire pendant 3 mois.

Je tiens à remercier également les services communs et tout le personnel de l'ICMCB qui nous permettent de travailler dans des conditions plus que remarquables. Je tiens à remercier plus particulièrement, Sandrine, Stéphane, Carole, Daniel, Edgar, Jacques, Laurent, Bernard, Bertrand, Frédérique, Cyril et Fabien pour leur aide dans différents domaines (bibliographique, administratif, technique, pratique, informatique, livraison....) mais juste aussi pour le plaisir de se croiser au détour d'un couloir.

Je voudrais maintenant remercier l'ensemble du groupe 5 pour ces 3 années. Tout d'abord les permanents, Manu, Graziella et Mona (que j'ai connu plus petite sur les bancs de la fac), Lydia (merci pour tous les bons gâteaux;)), Jérôme, Marie-Hélène, Etienne (le chef) et Stéphane, pour les bons moments de groupe autour d'un café. Un grand merci également à tous les non permanents (doctorants, post-doctorants et stagiaires) qui sont passés dans le groupe.

Un grand grand merci à mon duo de choc préféré « Etienne Durand & Nico Penin : c'est carré! » ! Merci pour les grandes leçons de bricolage (si je travaille un jour chez Casto, Nico, promis, tu auras une carte VIP à vie!), pour nos grands exploits sportifs (et oui!!), pour votre soutien et pour les bons moments passés au bureau! Un grand merci pour tout!

Je voudrais remercier plus particulièrement les doctorants (ou maintenant les docteurs) avec qui j'ai partagé ces années de thèse (ou une partie) car nous étions tous dans le même bateau : Mathieu, Nicolas, Philou, Madhu, Quentin, Lucie, Solange, Stéphanie, Delphin, Pierre, Lucile, Baptiste, Gilles, Sébastien, Johan, Uli et Belto. Bravo! à certains (on y est arrivé!!) et bon courage pour la suite à tous! Merci aussi aux encore plus anciens, Romain et Jonathan.

Enfin ces 3 années n'auraient pas été les mêmes sans « Les Ladies/Moustiquaires » : Isa, Laure, Vero et Iona. Une belle équipe que nous avons fait là, des vrais bons moments avec de vraies amies! Merciiiiii! (et désolée pour les plantes j'ai fait du mieux que j'ai pu, promis).

Enfin je tiens à remercier ma famille et mes amis de longue date... Merci à mes parents et ma soeur pour m'avoir soutenue et encouragée pendant ces trois années. Merci à ma Gabyou, Camille, Lillie, Nelly et Seb pour nos soirées Picard de fin de semaine et pour leur présence le jour J. Et enfin un très grand merci à Sylvain (mon moniteur de ski...;)) pour sa présence (même depuis les montagnes) et son soutien sans faille.

Table des matières

Table des figures	2
Liste des tableaux	7
Introduction générale	10
1 Contexte et état des lieux sur les fluorures divisés et de leur réactivité vis à vis des fluorures gazeux.	13
1.1 Contexte industriel actuel et premier état de recherche	13
1.1.1 Contexte actuel	13
1.1.2 Evolutions techniques	16
1.1.3 Nouveaux résultats de recherche - Thèse de R. Clarenc.	19
1.2 Composés fluorés ternaires à base de Potassium	20
1.2.1 Composition et structures de type KMF_3 et KMF_4	21
1.2.2 Composés à plus haut taux de Potassium	27
1.3 Les impuretés visées et les fluorures et oxyfluorures à base de Vanadium, Tungstène et Molybdène.	29
1.3.1 Les impuretés VOF_3 , MoF_6 et WF_6 dans le nucléaire	29
1.3.2 Le Vanadium	29
1.3.3 Le Molybdène et le Tungstène	31
1.4 Conclusion	33
2 Des composés fluorés divisés à base d'éléments non oxydables.	34
2.1 Synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes.	35
2.2 Les fluorures divisés binaires, ternaires et solution solide.	37
2.2.1 Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X.	37
2.2.2 Traitement thermique par fluoration directe sous F_2	42
2.2.3 Influence du solvant.	44
2.3 Caractérisations des composés.	46

2.3.1	Caractérisations de surface : mesure de surface spécifique et dosage du taux d'oxygène.	46
2.3.2	Analyses thermogravimétriques sous Hélium	53
2.3.3	RMN du solide de ^{19}F et de ^1H	59
2.4	Les synthèses par voie solvothermale : autoclave - bombe Parr.	69
2.5	Conclusion	72
3	Des composés fluorés divisés à base d'éléments oxydables	74
3.1	Les composés ternaires, binaires et solutions solides.	75
3.1.1	Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X.	75
3.1.2	Traitement thermique par fluoration directe sous F_2	83
3.2	Caractérisations des composés.	87
3.2.1	Caractérisations de surface : mesure de surface spécifique et dosage du taux d'oxygène	87
3.2.2	Analyses thermogravimétriques sous He	88
3.2.2.1	Etude de la stabilité en température de CoF_2 et KCoF_3	88
3.2.2.2	Fluoration et défluoration in situ des composés CoF_2 et KCoF_3	93
3.3	Etude cristallographique de KCoF_4	100
3.3.1	Affinement Rietveld et étude cristallographique de KCoF_4	100
3.4	Propriétés magnétiques de KCoF_4	106
3.5	Conclusion	110
4	Essais d'absorption des impuretés en milieu inactif et actif.	111
4.1	Essais d'absorption en milieu inactif à l'ICMCB-Bordeaux.	111
4.1.1	VOF_3 et les composés à base de Magnésium et Zinc.	111
4.1.2	VOF_3 et les composés à base de Cobalt.	127
4.1.3	Bilan	132
4.2	Essais d'absorption en milieu actif à COMURHEX-Pierrelatte	133
4.2.1	Essais d'absorption sur KMgF_3	134
4.2.2	Essais d'absorption sur KZnF_3	137
4.3	Conclusion	138
	Conclusion générale	139
	Bibliographie	143
	Annexes	150

Table des figures

1.1	Récapitulatif schématique du procédé actuel de conversion et des procédés futurs. . .	18
1.2	Diagramme d'Ellingham de fluorures binaires considérant le schéma réactionnel $MF_n + 1/2 F_2 \rightarrow MF_{n+1}$	21
1.3	Structure perovskite adoptée par les composés KMF_3 avec $M = Mg, Zn, Co, Mn, Ni, Fe, V$	22
1.4	Structure « perovskite distordue » de symétrie quadratique due aux effets Jahn-Teller des ions Cu^{2+} ($3d^9$) et Cr^{2+} ($3d^4$) (a) et la vue selon l'axe c montrant la distorsion des octaèdres (b).	23
1.5	Structure type AMF_4 ($TlAlF_4$) de maille quadratique et de groupe d'espace $P4/mmm$	26
1.6	Structure quadratique de fluorures de type K_2NiF_4 et $K_3Ni_2F_7$	27
1.7	Structure de type elpasolite A_2BMF_6	28
1.8	Structure de la chiolite $Na_5Al_3F_{14}$	29
2.1	Schéma des 2 mécanismes principaux du « dielectric heating » : polarisation dipolaire (a) et conduction ionique (b).	36
2.2	Diffractionogrammes RX des composés KMF_3 et MF_2 (avec $M = Mg$ et Zn) synthétisés par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes après calcination à $300^\circ C$ sous Argon.	39
2.3	Diffractionogramme RX (a) et paramètres de maille (b) de la solution solide $KMg_{1-x}Zn_xF_3$ ($x = 0,3$ et $0,5$) synthétisées par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes après calcination à $300^\circ C$ sous Argon.	41
2.4	Evolution des diffractionogrammes RX des composés $KMgF_3$ et $KZnF_3$ après fluoration à $400^\circ C$ pendant 5 heures.	42
2.5	Evolution des diffractionogrammes RX des composés MgF_2 et ZnF_2 après fluoration à $400^\circ C$ pendant 5 heures.	43
2.6	Diffractionogrammes RX des composés $KMgF_3$, $KZnF_3$ et $KCoF_3$ synthétisés dans différents solvants et calcinés à $300^\circ C$ sous Argon.	45
2.7	Graphiques montrant l'évolution de la surface spécifique et du taux d'oxygène (x) dans les composés $KMgF_3$ (a) et $KZnF_3$ (b) en fonction de la température de fluoration	48

2.8	Surfaces spécifiques et taux d'oxygène (x) dans la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ pour différentes températures de fluoration.	49
2.9	Comparaison des surfaces spécifiques (a) et des taux d'oxygène (b) de la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ avec ceux de KMgF_3 et KZnF_3	50
2.10	Evolution de la surface spécifique et du taux de groupements hydroxyles x dans les composés MgF_2 (a) et ZnF_2 (b) en fonction de la température de fluoration	52
2.11	ATG sous He (50 mL/min) de KMgF_3 calciné à 300°C (montée à 2°C/min).	54
2.12	Comparaison des ATG sous He (50 mL/min) de KMgF_3 calciné à 300°C sous Ar à différentes rampes de températures (a) et signaux de l'eau et du Fluor détectés par spectrométrie de masse.	55
2.13	ATG sous He (50 mL/min) de KMgF_3 calciné et fluoré à 200, 300 et 400°C.	56
2.14	ATG sous He (50 mL/min) de KZnF_3 calciné et fluoré à 200°C.	57
2.15	ATG sous He (50mL/min) de KZnF_3 calciné (a) et fluoré à 200°C (b) couplé avec un spectromètre de masse.	58
2.16	Diffraction RX du mélange de phases obtenu après l'analyse ATG à 700°C sous Hélium de KZnF_3 traité par F_2 à 200°C.	59
2.17	Spectres RMN ^{19}F des composés KMgF_3 calciné à 300°C sous Ar et à différentes températures de fluoration.	62
2.18	Spectres RMN ^1H des composés KMgF_3 calcinés à 300°C sous Ar et à différentes températures de fluoration.	63
2.19	Schéma explicatif des forces de liaisons en fonction de la température de fluoration. .	64
2.20	Spectres RMN ^{19}F (a) et ^1H (b) de KZnF_3 calciné 300°C sous Ar et fluoré à 400°C (10% F_2)	65
2.21	Comparaisons des spectres RMN ^{19}F de $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ avec ceux de KMgF_3 et KZnF_3 calcinés à 300°C sous Ar (a) et fluorés à 400°C (10% F_2) (b).	66
2.22	Spectres RMN ^{19}F (a) et ^1H (b) de la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ calcinée et fluorée à 200° et 400°C.	67
2.23	Spectres RMN ^{19}F de MgF_2 (a) et ZnF_2 (b) fluoré à 200° et 400°C (10% F_2)	68
2.24	Spectres RMN ^1H de MgF_2 (a) et de ZnF_2 (b) fluorés à 200 et 400°C (10% F_2) . . .	68
2.25	Photos de l'autoclave Parr utilisé pour les synthèses de KMgF_3 et KZnF_3	69
2.26	Diffraction RX de KMgF_3 synthétisé par voie micro-ondes (1g) et en enceinte Parr (2 et 4g).	70
2.27	Diffraction RX de KZnF_3 synthétisé par voie micro-ondes (1g) et en autoclave Parr (2 et 4g).	71
2.28	Diffraction RX des phases KMgF_3 , KZnF_3 et $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ synthétisés en enceinte Parr par batchs de 4 grammes.	72

3.1	Diagramme d'Ellingham de fluorures binaires considérant le schéma réactionnel $MF_n + 1/2 F_2 \rightarrow MF_{n+1}$	75
3.2	Diffraction RX de $KCoF_3$ synthétisé par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes après calcination à 300°C sous Argon.	77
3.3	Diffraction RX de CoF_2 synthétisé par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes après calcination à 300°C sous Argon.	77
3.4	Diffraction RX de $KMnF_3$ synthétisé par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes après calcination à 300°C sous Argon.	78
3.5	Diffraction RX des phases $KMnF_3$ obtenues en fonction du ratio n_K/n_{Mn}	79
3.6	Diffraction RX de la solution solide $KMg_{1-x}Co_xF_3$ et évolution du paramètre de maille avec x (b).	81
3.7	Diffraction RX de la solution solide $KMn_{1-x}Co_xF_3$ avec x = 0; 0,3; 0,5; 0,7 et 1 (a) et évolution du paramètre de maille avec x (taux de Co) (b).	82
3.8	Diffraction RX de $KCoF_3$ et $KCoF_4$ après fluoration à 400°C sous 10% F_2 / 90% Ar pendant 5 heures.	83
3.9	Diffraction RX des phases issues des fluorations de $KCoF_3$ à 200°C, 300°C et 400°C sous 10% F_2	84
3.10	Diffraction RX de CoF_2 et CoF_3 après fluoration à 200°C sous 10% F_2 / 90% Ar pendant 5 heures.	84
3.11	Diffraction RX de CoF_3 obtenu après fluoration à 200°C sous 10% F_2 pendant 5 heures.	85
3.12	Diffraction RX des solutions solides $KMg_{0,5}Co_{0,5}F_3$ et $KMn_{0,5}Co_{0,5}F_3$ après fluoration à différentes températures sous 10% F_2	86
3.13	ATG sous He (50mL/min) de CoF_2 calciné à 300°C sous Ar (a) et signaux de m/z = 18 (H_2O) et m/z = 19 (F) détectés par spectrométrie de masse (b).	90
3.14	ATG sous He (50mL/min) de $KCoF_3$ calciné à 300°C sous Ar (a) et signaux de m/z = 18 (H_2O) et m/z = 19 (F) détectés par spectrométrie de masse (b).	91
3.15	Diffraction RX de la phase CoF_2 à l'issue de l'ATG à 700°C.	92
3.16	Diffraction RX de la phase $KCoF_3$ à l'issue de l'ATG à 700°C.	92
3.17	Courbe ATG représentant la fluoration in situ de $KCoF_3$ jusqu'à 200°C.	93
3.18	Courbe ATG représentant la fluoration in situ de $KCoF_3$ jusqu'à 300°C.	95
3.19	Graphiques des courbes ATG lors des fluorations in situ de CoF_2 à différentes températures.	96
3.20	ATG sous He (50mL/min) de $KCoF_4$ précédemment fluoré à 300°C (a) et signaux de m/z = 18 (H_2O) et m/z = 19 (F) détectés par spectrométrie de masse (b).	98
3.21	Diffraction RX du mélange de phases issu de la défluoration de $KCoF_4$ en cours (a) et en fin (b) d'ATG.	99

3.22	Diffraction RX expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail utilisant la fonction pseudo-Voigt (en noir), fonction différence entre ces diffraction RX (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour KCoF_4 (après étape de fluoration à 10% de F_2 de KCoF_3) correspondant au groupe d'espace Pbcm.	101
3.23	Diffraction RX expérimental (en rouge) et calculé par affinement Rietveld utilisant la fonction pseudo-Voigt (en noir), fonction différence entre ces diffraction RX (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour KCoF_4 (après étape de fluoration à 10% de F_2 de KCoF_3) correspondant au groupe d'espace Pbcm.	102
3.24	Schéma d'un enchaînement d'octaèdres distordus de la structure de KCoF_4 et visualisation des longueurs de liaisons Co-F.	103
3.25	Projection de la structure du composé KCoF_4 sur le plan (ac) (a) et en perspective (b).	103
3.26	Schéma de la stabilisation des orbitales moléculaires due à l'aplatissement des octaèdres de KCoF_4	104
3.27	Schémas des structures cristallines de CoF_2 et CoF_3 (a) et KCoF_3 en KCoF_4 (b).	105
3.28	Aimantation de KCoF_4 en fonction du champ à différentes températures : 5K (a), 70K (b) et 220K (c).	108
3.29	Susceptibilité magnétique $\chi = f(T)$ de KCoF_4 en fonction de la température.	109
3.30	Inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi$ de KCoF_4 en fonction de la température de 5 à 300K.	109
3.31	Susceptibilité magnétique en fonction de la température de KFeF_4 et structure d'après la publication de Heger <i>et al.</i>	110
4.1	Photographie du réacteur utilisé pour les réactions d'absorption avec VOF_3 à l'ICMCB.	112
4.2	Diffraction RX des phases obtenues après réaction d'absorption (5h à 120°C) de VOF_3 sur KMgF_3 calciné à 300°C, fluoré à 200°C et 400°C (a) et graphique des résultats ICP, du taux de Vanadium absorbé et prise de masse de l'échantillon (b).	115
4.3	Diffraction RX des phases obtenues après réaction d'absorption (5h à 120°C) de VOF_3 sur KZnF_3 calciné à 300°C et fluoré 400°C et graphique des résultats ICP, du taux de Vanadium absorbé et prise de masse de l'échantillon.	118
4.4	Diffraction RX des phases obtenues après réaction d'absorption (5h à 120°C) de VOF_3 sur $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ calciné à 300°C, fluoré à 200°C et 400°C et graphique des résultats ICP, du taux de Vanadium absorbé et prise de masse de l'échantillon.	119
4.5	Diffraction RX des phases obtenues après réaction d'absorption (5h à 120°C) de VOF_3 sur MgF_2 et ZnF_2 calcinés.	121
4.6	Diffraction RX des phases obtenues après réaction d'absorption de VOF_3 sur KMgF_3 et KZnF_3 fluorés à 200°C avec un temps de contact de 5 minutes.	122

4.7	Analyses STEM/EDX du composé KMgF_3 , cartographies : 3 couleurs (3 éléments) (a), Potassium (b), Magnésium (c), Fluor (d) et image STEM de la zone (e).	123
4.8	Cliché MET haute résolution de particules de KMgF_3 et transformée de Fourier du cliché.	124
4.9	Analyses STEM/EDX de particules de KVOF_4 , cartographies : 3 couleurs (3 éléments) (a), Potassium (b), Fluor (c), Vanadium (d) et image STEM de la zone (e).	125
4.10	Analyses STEM/EDX des phases KMgF_3 et KVOF_4 : image STEM de la zone (a), cartographies 3 couleurs (K, F et Mg) (b) et cartographies 3 couleurs (K, V et Mg) (c).	125
4.11	Analyses STEM/EDX d'une zone riche en MgF_2 : cartographies : 3 couleurs (3 éléments) (a), Potassium (b), Fluor (c), Magnésium (d) et image STEM de la zone (e).	126
4.12	Clichés MET et haute résolution d'une zone riche en MgF_2 et transformée de Fourier du cliché.	127
4.13	Diffractionogrammes RX des phases KCoF_3 et CoF_2 après réaction avec VOF_3 (5h à 120°C).	129
4.14	Evolution du signal du Co^{2+} en RPE en fonction de la température dans la solution solide $\text{KMg}_{0,995}\text{Co}_{0,005}\text{F}_3$	130
4.15	Signal RPE du Co^{2+} dans la solution solide $\text{KMg}_{0,995}\text{Co}_{0,005}\text{F}_3$	131
4.16	Signal RPE à 5K du Co^{2+} dans la solution solide $\text{KMg}_{0,995}\text{Co}_{0,005}\text{F}_3$ avant (a) et après une étape de fluoration sous HF à 700°C pendant 1 heure (b).	131
4.17	Signaux RPE du Cobalt avant réaction avec VOF_3 (noir) et après réaction avec VOF_3 (bleu) (a) et les mêmes signaux après normalisation (b).	132
4.18	Schéma du montage pour les expériences d'absorption à la Comurhex.	134
4.19	Evolution de la teneur en Vanadium et Uranium dans KMgF_3 fluoré à différentes températures après absorption de VOF_3 et évolution de la prise de masse de l'échantillon à 100°C pendant 6h.	135
4.20	Evolution de la teneur en Vanadium et Uranium dans KMgF_3 fluoré à 300°C après absorption à 100°C de VOF_3 en fonction du temps de contact et évolution de la prise de masse de l'échantillon.	136
4.21	Evolution de la teneur en Vanadium et Uranium dans KZnF_3 fluoré à 300°C après absorption de VOF_3 en fonction du temps de contact et évolution de la prise de masse de l'échantillon.	138
4.22	Diffractionogrammes RX de la phase KMgF_3 ayant réagit avec WF_6 et MoF_6	142

Liste des tableaux

2.1	Valeurs de $\tan\delta$ pour différents solvants à une fréquence de 2,45 GHz.	37
2.2	Tableau récapitulatif des protocoles de synthèse de KMgF_3 , MF_2 (avec $\text{M}=\text{Mg}$ et Zn) et de la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ pour 1 gramme de fluorure attendu.	38
2.3	Tableau récapitulatif des groupes d'espace, paramètres de maille et tailles moyennes des cristallites des composés fluorés ternaires, binaires et de la solution solide.	40
2.4	Evolution de la taille des cristallites pour les composés KMgF_3 , KZnF_3 , MgF_2 , ZnF_2 et la solution solide lors de l'étape de fluoration sous 10% F_2 à 400°C.	43
2.5	Tableau récapitulatif des tailles de cristallites (en nm) ($\pm 2\text{nm}$) obtenues avec diffé- rents solvants.	44
2.6	Tableaux récapitulatifs des mesures de surfaces spécifiques et dosages d'oxygène des composés KMgF_3 (a) et KZnF_3 (b).	47
2.7	Tableau récapitulatif des mesures de surfaces spécifiques et dosages d'oxygène de la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$	49
2.8	Tableaux récapitulatifs des mesures de surfaces spécifiques et dosages d'oxygène des composés MgF_2 (a) et ZnF_2 (b).	51
2.9	Tableau récapitulatif des surfaces spécifiques et taux d'oxygène des composés ternaires.	60
2.10	Tableau récapitulatif des coordinences du Fluor, des longueurs de liaison et des dé- placements chimiques des composés KMgF_3 et MF_2 dans la littérature.	61
2.11	Tableau récapitulatif des surfaces spécifiques et taux d'oxygène des composés binaires.	67
2.12	Tableau récapitulatif des synthèses et caractérisation de KMgF_3 synthétisés en auto- clave Parr.	70
3.1	Tableau récapitulatif des protocoles de synthèses de KCoF_3 , CoF_2 et KMnF_3 pour 1 gramme de fluorure attendu.	76
3.2	Tableau récapitulatif des groupes d'espace, paramètres de maille et tailles moyenne des cristallites des composés fluorés KCoF_3 , KMnF_3 et CoF_2	78
3.3	Tableau récapitulatif des protocoles de synthèse et tailles moyennes des cristallites .	79
3.4	Paramètres de maille de la solution solide $\text{KMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$	80
3.5	Paramètres de maille de la solution solide $\text{KMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$	82

3.6	Surfaces spécifiques et valeurs de x pour CoF_2 calciné et CoF_3 après fluoration de CoF_2 à différentes températures.	87
3.7	Surfaces spécifiques et valeurs de x pour KCoF_3 calciné et KCoF_4 après fluoration de KCoF_3 à différentes températures.	87
3.8	Tableau récapitulatif des paramètres de maille et positions atomiques.	102
3.9	Différences de volume de maille (ramené au un groupement formulaire) et de densité entre $\text{CoF}_2/\text{CoF}_3$ et $\text{KCoF}_3/\text{KCoF}_4$	106
3.10	Potentiels de Madelung des ions de KCoF_4	106
4.1	Tableau récapitulatif des conditions expérimentales pour les expériences d'absorption de VOF_3 pour les composés à base de Mg ou Zn.	113
4.2	Tableau de résultats des réactions d'absorption de VOF_3 sur KMgF_3 après différents traitements thermiques.	116
4.3	Tableau de résultats des réactions d'absorption de VOF_3 sur KZnF_3 après différents traitements thermiques.	117
4.4	Tableau de résultats des réactions d'absorption de VOF_3 sur $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ après différents traitements thermiques.	117
4.5	Tableau de résultats des réactions d'absorption de VOF_3 sur MgF_2 et ZnF_2 après différents traitements thermiques.	120
4.6	Tableau comparatif des dosages en Vanadium après les essais de 5h (noir) et 5 minutes (rouge) d'absorption sur les composés KMgF_3 et KZnF_3	122
4.7	Tableau récapitulatif des conditions expérimentales pour les expériences d'absorption de VOF_3 en 5h (noir) et 5 minutes (rouge) sur KCoF_3 et CoF_2	128
4.8	Tableau comparatif des dosages de Vanadium après les essais de 5h (noir) et 5 minutes (rouge) d'absorption pour les composés KCoF_3 et CoF_2	128
4.9	Tableau récapitulatif des dosages de Vanadium et d'Uranium après réaction d'absorption à 100°C pendant 6h de VOF_3 sur KMgF_3 fluoré à différentes températures. . .	135
4.10	Tableau récapitulatif des dosages de Vanadium et d'Uranium après réaction d'absorption à 100°C de VOF_3 à différents temps de contact sur KMgF_3 fluoré à 300°C	136
4.11	Tableau récapitulatif des dosages de Vanadium et d'Uranium après réaction d'absorption de VOF_3 à différents temps de contact sur KZnF_3 fluoré à 300°C	137

Introduction générale

La société Comurhex (COnversion Métal Uranium Hexafluorure), qui appartient au groupe Areva, est leader mondial dans la production de l' UF_6 , l'hexafluorure d'Uranium, utilisé comme combustible nucléaire grâce à la conversion d'Uranium naturel. Les procédés de conversion sont en place depuis de nombreuses années mais présentent certains aspects négatifs sur le plan environnemental comme l'utilisation d'importantes quantités d'acide nitrique et de solvants et donc des quantités considérables de déchets nitrates à traiter. L'utilisation de ces solvants et acides sont nécessaires à la purification de l'Uranium. En effet, lors du procédé de conversion de l'Uranium, des fluorures volatils tels que VOF_3 , VF_5 , MoF_6 , MoOF_4 , WF_6 , SbF_5 , TcF_6 ou encore des composés carbonés perfluorés vont interagir avec le milieu et modifier les propriétés mécaniques du combustible ou absorber les neutrons émis, réactions parasites qui vont diminuer le rendement énergétique du combustible. Un nouveau procédé de purification qui permettrait l'absorption des impuretés gazeuses sur des « filtres » composés de matériaux fluorés divisés solides a donc été envisagé. Cette technique mettrait en jeu des réactions hétérogènes solide-gaz et permettrait une diminution des déchets de façon importante.

C'est dans le cadre de ce nouveau procédé de purification que les travaux de recherche sur de nouveaux composés fluorés ont commencé et ont été menés par Romain Clarenc lors de sa thèse (soutenue en Octobre 2010) [1]. Le but de cette thèse fut alors de choisir des composés fluorés de surfaces spécifiques importantes présentant une forte réactivité avec ReF_6 (composé se rapprochant de TcF_6). Pour le choix des composés fluorés, il est à noter que les cations constituant les impuretés sont de forts acides de Lewis et possèdent de hauts degrés d'oxydation. Dès lors deux types de réactions ont été envisagés entre l'absorbant et les gaz fluorés : une réaction entre un acide et une base de Lewis ou un équilibre d'oxydo-réduction impliquant un élément oxydable et le gaz réductible selon le diagramme d'Ellingham en milieu fluoré. Ainsi dans un premier temps, R. Clarenc a mis en place la synthèse des composés fluorés divisés KMgF_3 , MgF_2 et CaF_2 . Ces fluorures contenant des éléments alcalins et alcalino-terreux sont susceptibles de présenter des propriétés basiques au sens de Lewis. Dans un second temps, il a choisi de travailler sur la synthèse de composés à base de terres-rares avec l'ion Ce^{4+} réductible au sein de la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_4$. Une étude en RMN et spectroscopie FTIR a permis de mettre en évidence le nombre et la force des sites basiques en surface des matériaux et de les mettre en relation avec la surface spécifique et le nombre de

groupements hydroxyles de ces derniers. Ainsi, les premiers tests d'absorption vis à vis de ReF_6 ont montré dans un premier temps, l'importance de la présence du Potassium car celui-ci permet la formation de la phase KReO_4 et dans un second temps le rôle des groupements hydroxyles. Ces derniers sont nécessaires pour renforcer le caractère basique du matériau et sont impliqués dans la formation de la phase KReO_4 mais ils ne doivent pas être trop nombreux afin de limiter la réaction d'hydrolyse de l'UF_6 . Un traitement thermique sous Fluor à une température choisie permet de limiter le nombre d'OH, tout en conservant une surface spécifique suffisante.

La thèse de R. Clarenc a conduit à la synthèse, à la caractérisation complète de ces composés et, au final, à mieux appréhender les caractéristiques des composés en vue d'optimiser les propriétés d'absorption du gaz fluoré ReF_6 .

Dans le cadre de cette thèse, il s'agira d'élargir d'une part la gamme de composés solides divisés et d'autre part de s'intéresser à d'autres gaz fluorés comme VOF_3 , MoF_6 ou WF_6 . En effet les différentes origines des minerais uranifères engendrent une concentration plus ou moins importante de certaines impuretés comme les gaz fluorés précédemment cités.

Au vu des résultats précédemment obtenus, nous avons donc continué dans cette optique en nous focalisant sur l'étude des composés ternaires à base de Potassium avec KZnF_3 et KCoF_3 . Les ions Zn^{2+} , bien que plus polarisables que les ions Mg^{2+} , possèdent des propriétés chimiques proches de celles de Mg^{2+} (rayon ionique, réactivité) et devraient nous permettre de moduler les propriétés physico-chimiques de KMgF_3 . Par ailleurs, compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques, les trois éléments Mg^{2+} , Zn^{2+} et Co^{2+} devraient réagir pour donner des solutions solides et ainsi accéder à une vaste gamme de composés divisés et réactifs. Le Cobalt a été choisi également pour ses propriétés d'oxydo-réduction susceptibles d'après le diagramme d'Ellingham en milieu fluoré de réduire les cations V^{5+} ou W^{6+} .

Ce manuscrit de thèse se divisera en quatre chapitres. Le premier chapitre fera l'état des procédés utilisés dans la partie Chimie du cycle du combustible nucléaire. Nous verrons ainsi à quel moment et comment s'insère le projet de recherche sur lequel nous travaillons en collaboration avec la société Comurhex. Nous ferons également un rapide état de l'art sur les composés fluorés à base de Potassium, leurs modes de synthèse et leurs structures, ainsi que sur les composés existants à base d'éléments provenant des impuretés comme le Vanadium, le Molybdène et le Tungstène.

Le deuxième chapitre présentera la synthèse par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes des composés ternaires et binaires à base de Magnésium ou Zinc (KMgF_3 , KZnF_3 , MgF_2 et ZnF_2) ainsi que la solution solide $\text{KMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_3$. Nous verrons les effets d'une étape de fluoration directe sur ces composés. Ces composés seront sujets à des caractérisations de structure et de surface (DRX, BET, mesures du taux de groupements hydroxyles) et également des mesures par ATG et RMN pour mieux appréhender le rôle des groupements hydroxyles et leur stabilité vis à vis de la liaison M-F et ainsi accéder à une connaissance approfondie des matériaux pour mieux estimer les propriétés de réactivité et expliciter les mécanismes.

Le troisième chapitre s'apparente au chapitre précédent avec la synthèse et caractérisations des composés à base de Cobalt, KCoF_3 et CoF_2 . Ces composés sont étudiés séparément du fait de la propriété du Cobalt à s'oxyder lors de l'étape de fluoration et à conduire à des composés à plus haut degré d'oxydation. Une étude cristallographique plus approfondie sera faite sur le composé KCoF_4 obtenu après fluoration. Afin de mieux comprendre ces mécanismes d'oxydation, des analyses thermogravimétriques sous Fluor élémentaire seront réalisées.

Enfin le quatrième chapitre, divisé en deux parties, abordera la réactivité des différents composés vis à vis de VOF_3 . Des premiers essais ont été faits à l'ICMCB et les autres tests ont été réalisés au Hall de Recherche de Pierrelatte (HRP) en présence d' UF_6 afin de se rapprocher au mieux des futures conditions d'exploitation de ces composés. Il s'agira au final d'identifier les conditions optimales d'utilisation des matériaux absorbants cités (surface spécifique, taux d'OH, température du traitement de fluoration, temps de contact...), de quantifier les taux de Vanadium et d'Uranium absorbés et enfin de conclure sur les mécanismes réactionnels impliquant le Vanadium voire l'Uranium.

Chapitre 1

Contexte et état des lieux sur les fluorures divisés et de leur réactivité vis à vis des fluorures gazeux.

1.1 Contexte industriel actuel et premier état de recherche

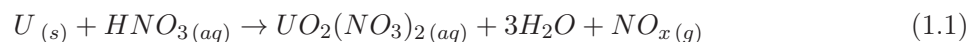
1.1.1 Contexte actuel

Dans le cadre de l'étude que nous allons présenter, nous nous situons dans la partie amont et plus précisément dans la section Chimie du cycle du combustible nucléaire. Cette partie du cycle comprend la purification des minerais pour obtenir dans un premier temps du tétrafluorure d'Uranium UF_4 puis la conversion de UF_4 en hexafluorure d'Uranium UF_6 . UF_6 est le produit fluoré qui va permettre de mettre en place les techniques d'enrichissement de l'Uranium qui sera alors utilisé en tant que matière fissile pour les centrales nucléaires.

Un des acteurs du cycle du combustible nucléaire est la société COMRUHEX, société du groupe AREVA, composante de la Business Unit Chimie. Comurhex est divisée en deux pôles appelés Comurhex Malvésí et Comurhex Pierrelatte de par leur situation géographique. Comurhex Malvésí joue un premier rôle dans les étapes de conversion de l'Uranium en convertissant les concentrés uranifères arrivant des mines en UF_4 . Comurhex Pierrelatte transforme par la suite UF_4 en UF_6 . De la purification des concentrés uranifères à la livraison d'un composé pur permettant l'enrichissement de l'Uranium, nous expliquons ci-dessous les différentes étapes qui font l'activité principale de la société Comurhex.

Comurhex Malvésí Les techniques de purification et conversion en UF_4 de minerais peuvent se diviser en quatre étapes.

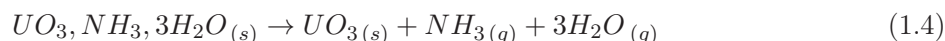
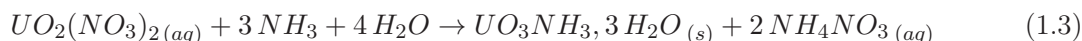
Etape 1 La première étape dite « Dissolution » consiste à dissoudre les concentrés uranifères provenant des mines à l'aide d'acide nitrique afin d'obtenir des nitrates d'uranyles selon l'Equation 1.1. Les concentrés uranifères peuvent soit être des uranates de type U_2O_7Mg ou alors des oxydes tels que UO_3 , U_3O_8 et UO_2 . Ce procédé utilise de grandes quantités de solvants nitriques et dégage par la suite de grandes quantités de vapeurs nitreuses.



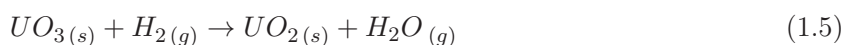
Etape 2 La seconde étape est la « Purification et Concentration » des nitrates d'uranyles par une méthode appelée extraction liquide/liquide qui est régie par l'Equation 1.2. L'équilibre de l'équation est déplacé vers la droite afin que les nitrates d'uranyles impurs en solution aqueuse passent dans le solvant, du Tributyl Phosphate (TBP), non miscible à l'eau, laissant les impuretés dans la phase aqueuse. Par la suite on revient déplacer l'équilibre de l'équation vers la gauche afin que les nitrates d'uranyles purs précipitent en solution aqueuse.

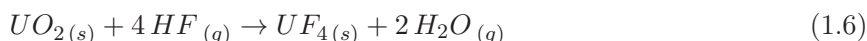


Etape 3 La « Dénitration chimique » est la troisième étape qui va permettre d'obtenir un oxyde d'Uranium UO_3 après une étape de précipitation et de calcination (Equations 1.3 et 1.4). Un ajout d'ammoniaque dans la solution de nitrates d'uranyles va faire précipiter les nitrates qui seront alors filtrés et lavés afin d'être par la suite séchés et calcinés entre 300 et 450°C pour obtenir de l' UO_3 dans un four COMESSA.



Étape 4 UO_3 finalement obtenu, de couleur orangée, va subir la dernière étape afin d'être converti en UF_4 . Il s'agit de l'étape de « Réduction-Hydrofluoration ». Ces deux étapes se font à la chaîne dans un même four appelé four LC (Lit Coulant) en forme de L. Dans la première partie verticale du four, à une température d'environ 700-800°C, UO_3 descend par gravité et un courant de H_2 provenant du craquage de NH_3 arrive en sens-inverse et réagit en donnant du UO_2 ; c'est la première étape de réduction (Equation 1.5). Enfin dans la partie horizontale du four, UO_2 est mis en contact avec du HF gazeux à 340°C pour l'étape d'hydrofluoration et l'obtention de UF_4 de couleur verte (Equation 1.6).





Ainsi à la fin de ces quatre étapes, les concentrés uranifères provenant des mines ont été purifiés et l'Uranium a subi différentes étapes de transformation afin d'obtenir UF_4 solide pur qui va être transféré sur le site de Comurhex Pierrelatte pour une dernière étape.

Comurhex Pierrelatte Les principales activités de ce site sont la synthèse électrochimique du Fluor et la conversion de UF_4 en UF_6 . Cette dernière étape se fait par réaction entre UF_4 et du Fluor élémentaire F_2 . De part sa dangerosité et la difficulté de stockage de F_2 , ce dernier est directement produit sur place et utilisé pour la fluoration de l' UF_4 . F_2 est produit à partir de l'électrolyse de HF selon la réaction 1.7.



plus précisément nous avons la réaction de réduction à la cathode $e^- + H^+ \rightarrow 1/2 H_2$

et la réaction d'oxydation à l'anode $F^- \rightarrow 1/2 F_2 + e^-$

Pour être tout à fait exact, HF anhydre étant un diélectrique, on utilise un acide, le bifluorure de Potassium, $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ qui, lui, est conducteur. La réaction devient donc :



L'électrolyse est réalisée dans des cuves en Monel, munies de couvercles étanches, et les gaz sont collectés séparément au moyen de diaphragmes immergés dans le liquide. C'est en utilisant ce même type d'électrolyse qu'Henry Moissan isola le Fluor pour la première fois en 1886.

Le Fluor ainsi produit est directement conduit en tête de réacteur appelé réacteur à flamme (RAF) (tube vertical de plusieurs mètres de haut) où il va réagir avec UF_4 à des températures avoisinant 1400°C (Equation 1.8). Des restes d'imbrûlés de fluoration sont récupérés dans un circuit parallèle pour une fluoration secondaire dans des réacteurs à plateaux (RAP) (Equation 1.9). Par gravité, UF_6 est récupéré en sortie du réacteur, puis filtré afin d'enlever les imbrûlés ou toutes autres impuretés provenant de l' UF_4 et est stocké dans des cristallisoirs à -15°C pour qu'il cristallise. Une fois les cristallisoirs remplis, ils sont réchauffés à 90°C pour que UF_6 sous forme liquide puisse être coulé toujours par gravité dans des containers spécifiques appelés 48Y. Les containers sont stockés pendant environ quatre jours afin de refroidir avant d'être livrés. UF_6 ainsi fait est prêt pour être enrichi par diffusion gazeuse ou centrifugation.



1.1.2 Evolutions techniques

Le procédé présenté ci-dessus, en place depuis des années, engendre des quantités importantes de déchets liquides riches en nitrates qu'il faut traiter et éliminer par la suite. Les préoccupations actuelles sur l'impact environnemental ont permis de voir naître des projets afin d'améliorer ces procédés. Il faut pour cela un travail collaboratif entre les différentes unités tout au long du cycle du combustible, connaître les attentes, les demandes ainsi que les répercussions que des changements en amont du cycle pourraient avoir sur l'aval de ce dernier.

S'affranchir des déchets liquides nitratés en maintenant une bonne pureté de l'Uranium sont les deux principaux moteurs des changements majeurs de la partie amont du cycle du combustible.

La purification est primordiale pour différentes raisons :

- certaines des impuretés sont des absorbants neutroniques et diminuent l'efficacité du combustible
- les impuretés peuvent corroder les métaux des installations (types fluorures ou chlorures)
- les impuretés rendent le raffinage plus onéreux
- certaines impuretés risquent de former des fondants dans les réacteurs de conversion (risques de bouchons des RAF ou réduction du rendement de la réaction de fluoration)
- certains fluorures sont incompatibles avec les procédés d'enrichissement (risques de dépôts dans les centrifugeuses)

Le procédé actuel (réunissant Comurhex Malvésí et Pierrelatte) que nous appellerons « Comurhex I - voie humide », comporte toutes les étapes que nous avons décrites précédemment.

La première alternative à ce procédé va remplacer l'étape 3 « Dénitration chimique » par un nouveau procédé appelé « Dénitration thermique » en mode ISOFLASH. Pour cela on fait une combustion rapide dite « Flash » de la solution concentrée en nitrates d'uranyles par la combustion de gaz naturel. On supprime ainsi la consommation de NH_3 , il n'y a plus d'effluents liquides (nitrate d'ammonium) et l'acide nitrique est récupéré sous forme gazeuse pour le recycler. Ce nouveau procédé dit « Comurhex II » devra être mis en place en 2018.

Le deuxième grand changement dans le procédé actuel est la nature des concentrés uranifères provenant des mines et leur degré de pureté. L'idéal est qu'à terme il soit possible de commencer le procédé de purification et conversion avec des concentrés uranifères purs et réactifs. Les oxydes d'Uranium tels que U_3O_8 et UO_4 sont les composés uranifères les plus visés. A partir de ces composés, on peut envisager un procédé plus simple et plus propre que l'on appellera « la voie courte ». Par cette voie la purification par extraction liquide/liquide est remplacée par une étape de purification en amont suivie d'une étape de purification en fin de procédé (la sorption). Les concentrés d'oxydes d'uranium, sont chauffés pour obtenir UO_3 permettant de passer directement à l'étape 4 « Réduction et Hydrofluoration » dans le four LC.

A terme, les mines d'Areva ne fourniront que des concentrés miniers sous forme d' UO_4 ou d' U_3O_8 et alors le procédé « voie courte » pourrait être mis en oeuvre et permettrait de s'affranchir des 3

premières étapes du procédé actuel et donc des effluents et déchets liquides nitratés. Cette voie ne sera possible qu'après 2018 car elle nécessite un changement de la nature des concentrés miniers.

Une dernière étape de purification est ajoutée après la conversion $\text{UF}_4\text{-UF}_6$ pour piéger les fluorures de Tungstène, Vanadium et Molybdène. Le Molybdène est toujours rencontré en quantité importante dans les concentrés miniers et la première étape de purification n'est pas capable de tout piéger. En ce qui concerne le Vanadium et le Tungstène, ces derniers ne sont pas du tout piégés lors de la première étape de purification. Cette seconde étape de purification consiste donc à filtrer l' UF_6 liquide sur des composés solides absorbants avant qu'il soit coulé dans les containers pour stockage. Un schéma récapitulatif des différents procédés est présenté en Figure 1.1 pour plus de simplicité.

Pour développer la « voie courte », quatre projets R&D sont en cours et font déjà l'objet de dépôts de brevets et de financements de thèses :

- purifier et réactiver les concentrés uranifères via UO_4 (brevet PURUOC et 1 thèse)
- compacter et optimiser le passage en four LC (brevet COMPA et 1 thèse)
- piéger les impuretés résiduelles dans UF_6 (brevet ABSIMP et 2 thèses)
- analyser en ligne UF_6 par ICP-MS



FIGURE 1.1: Récapitulatif schématique du procédé actuel de conversion et des procédés futurs.

1.1.3 Nouveaux résultats de recherche - Thèse de R. Clarenc.

La thèse de R. Clarenc entrainait dans le projet de recherche ABSIMP pour la purification de l' UF_6 (pollué par des composés fluorés volatils tels que TcF_6 , VOF_3 , MoF_6 ou encore WF_6) et visait également la purification de UF_6 de retraitement. L'idée était de purifier UF_6 par absorption des polluants sur des nano matériaux fluorés solides.

Lors de cette thèse, l'impureté visée était l'hexafluorure de Technétium TcF_6 , cependant ce dernier étant radioactif et ne pouvant pas être manipulé dans notre laboratoire, il a été remplacé par ReF_6 présentant des caractéristiques physico-chimiques similaires. Les impuretés contenant en général des cations à degré d'oxydation élevé sont considérées comme des acides de Lewis, il avait semblé intéressant de synthétiser des matériaux qui sont par opposition des bases de Lewis et/ou qui ont des propriétés d'oxydo-réduction vis à vis des impuretés gazeuses. MgF_2 est déjà un matériau utilisé pour la purification de l'Uranium, alors pour répondre au premier critère, l'ajout d'un élément alcalin comme K^+ et la préparation d'un composé comme KMgF_3 ont été considérés. Pour les composés pouvant s'oxyder tout en réduisant le Rhénium, le couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ a été choisi dans la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_4$.

Dans un premier temps R. Clarenc a dû mettre en place la synthèse des composés KMgF_3 , MgF_2 et CaF_2 présentant des surfaces spécifiques conséquentes. Ces composés ont été synthétisés par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes. Des matériaux purs et divisés de grandes surfaces spécifiques ont été obtenus. Des traitements thermiques sous F_2 ont permis de contrôler cette surface spécifique et également la quantité de groupements hydroxyles présents en surface. Une complète caractérisation de ces composés a été menée en utilisant des techniques telles que la RMN ^{19}F et ^1H du solide et la spectroscopie FTIR. Ces premiers résultats ont montré les caractéristiques des ions F^- et OH^- au sein des matériaux. Il a été établi que la stabilité thermique des groupements hydroxyles au sein des matériaux peut être appréhendée en considérant les potentiels de Madelung des ions F^- dans ces structures avec une stabilité chimique décroissante de ces groupements selon la série suivante : $\text{MgF}_2 > \text{KMgF}_3 > \text{CaF}_2$. Les surfaces spécifiques élevées sont essentielles pour des matériaux dont le but est d'absorber les impuretés. Par la suite, des expériences d'absorption de propyne (molécule de type acide de Lewis) ont permis d'identifier par spectroscopie FTIR la nature des sites basiques en surface des matériaux et leur force. 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'absorption. D'après les résultats, il apparaît que le composé KMgF_3 présente les sites basiques les plus forts et les plus nombreux et que les groupements hydroxyles jouent un rôle important sur son caractère basique.

Dans un second temps, la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_4$ à base de Ce^{4+} et Zr^{4+} a été obtenue par fluoration directe d'oxydes mixtes par le Fluor élémentaire. L'étude en RMN du ^{19}F montre la présence d'une solution solide pour des compositions voisines de $x=0,5$. La réductibilité de la solution solide $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_4$ a été étudiée à partir d'une analyse thermogravimétrique couplée à une

analyse par spectrométrie de masse.

Ces composés ont été ensuite testés en tant qu'absorbants envers ReF_6 seul et en présence de UF_6 . Plusieurs paramètres ont été identifiés comme importants pour obtenir les meilleurs résultats. Une surface spécifique élevée avec un taux de groupements hydroxyles contrôlé par le traitement de fluoration, un temps de contact assez long et une température de réactivité optimisée constituent les éléments clés pour obtenir une meilleure absorption. Le composé KMgF_3 semble être le meilleur candidat avec une meilleure réactivité vis à vis de ReF_6 mais surtout une meilleure sélectivité envers ReF_6 en présence de UF_6 . Il a aussi été montré la formation de fluorures ou d'oxydes tels K_2ReF_8 et KReO_4 après réaction entre ReF_6 et les composés $\text{KMgF}_{3-x}(\text{OH})_x$.

1.2 Composés fluorés ternaires à base de Potassium

D'après les résultats de la thèse de R. Clarenc que nous avons décrits rapidement ci-dessus, il semble donc évident de s'intéresser aux composés fluorés ternaires et comportant comme élément alcalin le Potassium qui participe de façon essentielle aux phénomènes d'absorption. De nombreuses publications dans la littérature font référence à ces fluorures, à leur réactivité, leurs différentes propriétés physiques et leurs structures cristallines. Un large choix dans ce domaine des fluorures nous a contraint à nous limiter à certaines caractéristiques et faire un état de l'art d'une partie de cette grande famille des fluorures. Tout d'abord, nous nous sommes focalisés sur les composés fluorés ternaires à base de Potassium. La première famille des composés la plus recensée étant celle des perovskites de type AMF_3 et donc dans ce cas précis KMF_3 . Nous avons également pensé à l'évolution de ces composés contenant un seul atome de Potassium dès lors que l'ion M est trivalent avec la famille des KMF_4 . Par la suite s'est posé le choix de l'élément M. En partant du composés KMgF_3 , nous avons décidé de prendre un élément de la famille des métaux de transition, le Zinc. Ayant des propriétés semblables mais une électronégativité différente, il nous a semblé judicieux de choisir cet élément pour comparer la réactivité des composés. De plus, nous avons pensé au Cobalt pour ses propriétés d'oxydo-réduction. En effet pendant sa thèse, R. Clarenc a pu tracer le diagramme d'Ellingham en se basant sur les données thermodynamiques d'un rapport de Glassner *et al* édité en 1957 [2]. Ce rapport répertorie de nombreuses données thermodynamiques sur les oxydes, fluorures et chlorures pour des températures inférieures à 2500°C . D'après ce diagramme (Figure 1.2) nous pouvons voir que le composé CoF_2 pourrait s'oxyder au contact de nombreux composés comme WF_6 , VF_5 , ou encore TcF_6 et PuF_6 .

C'est pour cela que dans la partie suivante nous nous sommes intéressés à la bibliographie des composés ayant pour élément central M, un élément de transition de la première période : Titane, Vanadium, Chrome, Manganèse, Fer, Cobalt, Nickel, Cuivre et Zinc. De plus nous avons rajouté les terres-rares car ces éléments, dont un (Ce) a déjà été étudié par R. Clarenc lors de sa thèse (avec la solution solide Cerium-Zirconium), présentent également des propriétés d'oxydo-réduction. La partie suivante se présente donc en deux parties avec les généralités cristallographiques des composés de la

famille des perovskites et de la structure de type TlAlF_4 avec des exemples de mode de synthèse de ces matériaux dans la littérature dans une première partie et se rapportant aux familles de composés fluorés plus complexes de type K_2NiF_4 , elpasolite $\text{A}_2\text{BB}'\text{F}_6$ en allant jusqu'aux structures type cryolite (Na_3AlF_6) et chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) dans une seconde partie.

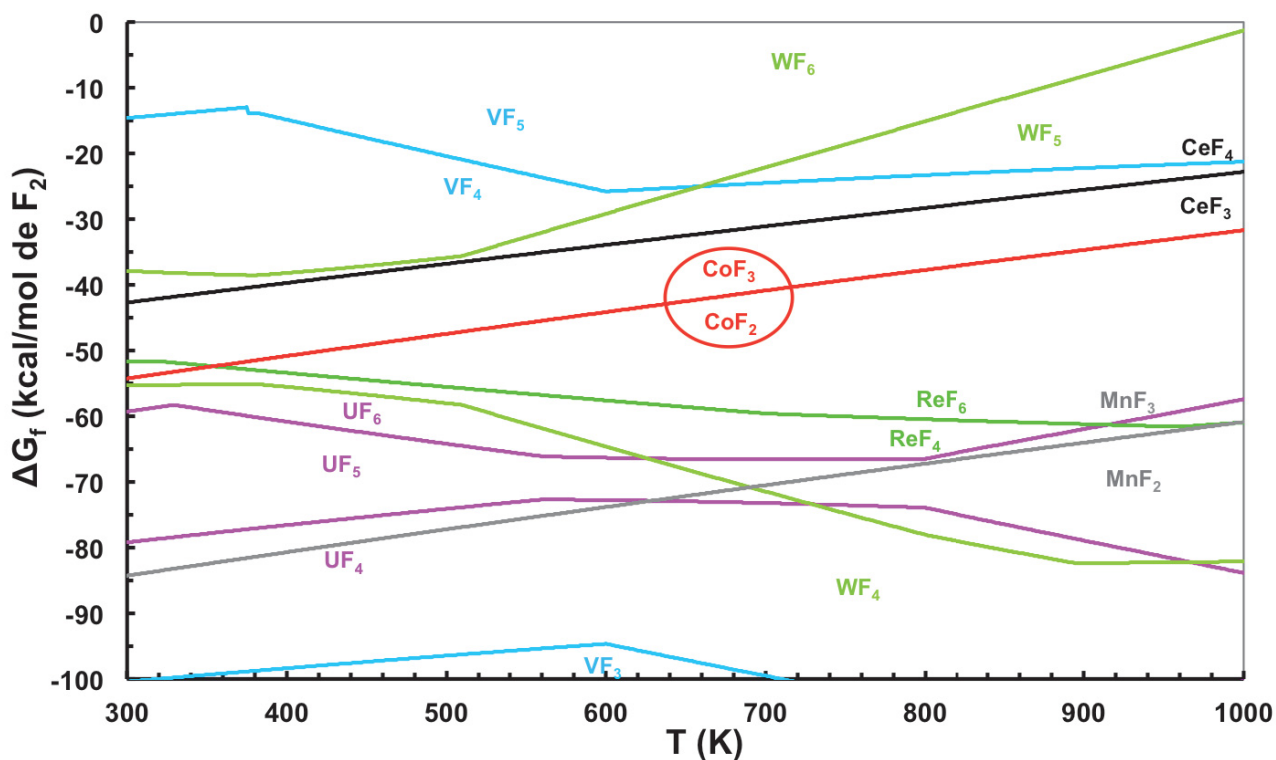


FIGURE 1.2: Diagramme d'Ellingham de fluorures binaires considérant le schéma réactionnel $\text{MF}_n + 1/2 \text{F}_2 \rightarrow \text{MF}_{n+1}$

1.2.1 Composition et structures de type KMF_3 et KMF_4

KMF_3

Généralités structurales Les structures des fluorures sont généralement moins complexes que celles des oxydes ou des sulfures dues à une plus faible polarisabilité de l'ion F^- et le caractère ionique des liaisons Métal-Fluor. Les distorsions structurales sont en conséquence plus difficiles. La structure perovskite est largement reconnue comme étant une structure assez simple adoptée par de nombreux oxydes et fluorures [3]. Dans le composé KMF_3 , il s'agit d'une maille cubique dont les sommets sont occupés par des cations M^{2+} . Les ions Fluor occupent 100% des sites octaédriques et le cation K^+ se trouve en position $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ au milieu du cube. Cette structure peut être facilement décrite comme un enchaînement d'octaèdres MF_6 reliés par leurs sommets dans les trois

directions de l'espace, formant des cages dans lesquelles s'insèrent les cations K^+ comme illustré sur la Figure 1.3. De nombreuses publications font l'état des composés de type KMF_3 ayant une structure perovskite. Nous pouvons donc recenser, entre autres, $KMgF_3$, $KNiF_3$, $KZnF_3$, $KCoF_3$, $KFeF_3$ et $KMnF_3$ comme les composés cristallisant dans une maille cubique de type perovskite et de groupe d'espace $Pm-3m$. Les composés $KCuF_3$ et $KCrF_3$ sont quand à eux légèrement différents car à cause de l'effet Jahn-Teller lié aux ions Cu^{2+} et Cr^{2+} , d^9 et d^4 respectivement. Une distorsion de la maille perovskite conduit à la cristallisation de ces composés dans une symétrie quadratique de groupe d'espace $I4/mcm$ comme illustrée en Figure 1.4.

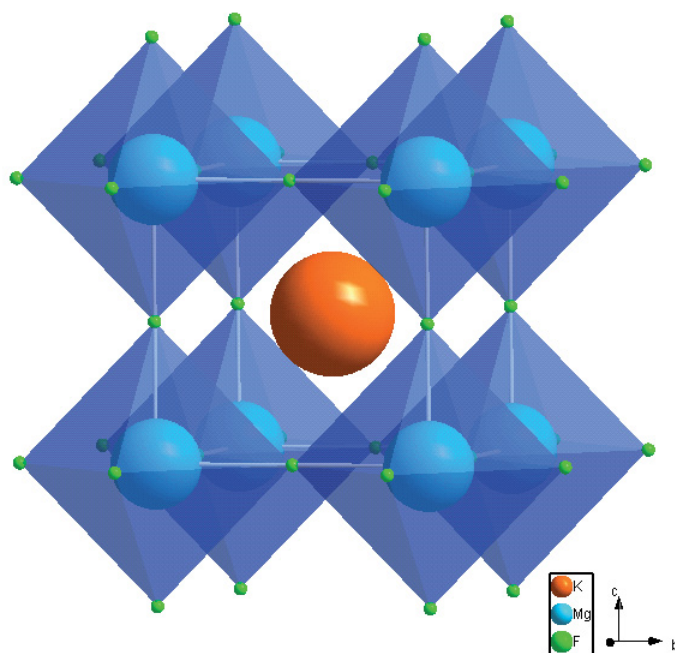


FIGURE 1.3: Structure perovskite adoptée par les composés KMF_3 avec $M = Mg, Zn, Co, Mn, Ni, Fe, V$.

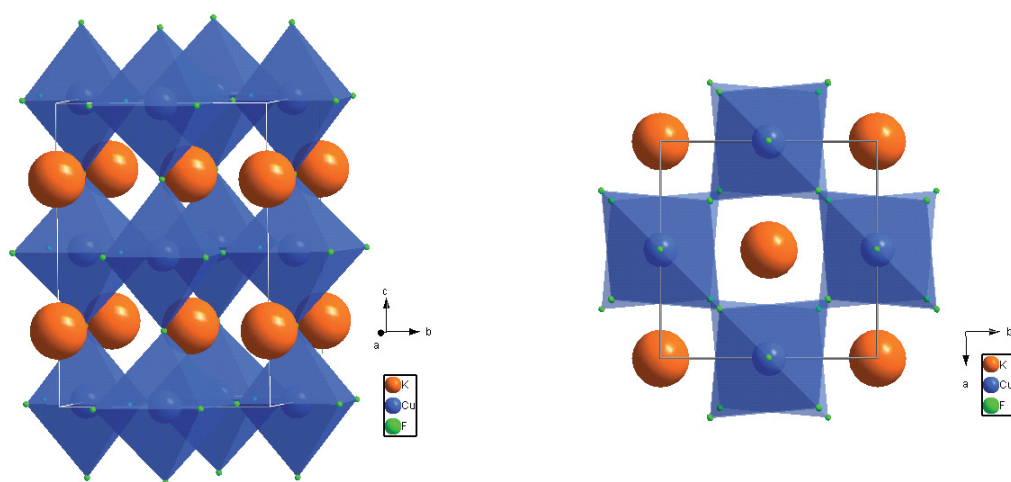
(a) Structure de KCuF_3 vue selon l'axe a(b) Structure de KCuF_3 vue selon l'axe c

FIGURE 1.4: Structure « perovskite distordue » de symétrie quadratique due aux effets Jahn-Teller des ions Cu^{2+} ($3d^9$) et Cr^{2+} ($3d^4$) (a) et la vue selon l'axe c montrant la distorsion des octaèdres (b).

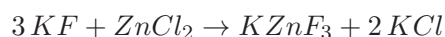
Etude bibliographique - Mode de synthèse De nombreuses publications font référence à la synthèse de composés de type KMF_3 avec M élément de la première période des éléments de transition [4]. De manière générale ces composés sont intéressants pour leurs nombreuses propriétés telles que leurs propriétés optiques, électriques, de luminescence, piezoelectriques, magnétiques [5, 6] mais aussi en tant que conducteurs thermiques et matériaux hôtes pour des propriétés de photoluminescence. Ces matériaux peuvent être synthétisés de plusieurs manières différentes. Les propriétés physiques et structurales dépendent beaucoup de ce mode de synthèse ainsi que le rendement, la pureté des matériaux obtenus, le temps de synthèse et la facilité de mise en oeuvre. De nouveaux protocoles sont à chaque fois améliorés ou ré-inventés afin de contrôler au mieux tous ces paramètres.

La synthèse par voie solide est la plus ancienne et la plus connue. Elle demande cependant des équipements résistants à de hautes températures et hautes pressions mais aussi au caractère très corrosif du Fluor. Des manipulations de ce type sont assez contraignantes et les composés obtenus sont souvent partiellement oxydés ou hydroxylés en surface. Les synthèses par précipitation ont un rendement assez faible et de moindre pureté. Deux grands procédés se démarquent dans la littérature qui sont les synthèses solvothermales ou hydrothermales et les synthèses par voie mécanique (synthèse mécanochimique ou par voie métathèse).

Les synthèses mécanochimiques ont été utilisées par exemple par Lee et al [7] et Manivannan *et al* [8] pour la synthèse de KMF_3 avec M = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, et Zn et M = Mg, Zn, Mn, Ni,

Cu, et Co respectivement. Un des avantages des synthèses mécano-chimiques est qu'elles permettent de forcer la diffusion des éléments à l'état solide. Lee et al utilise un broyeur planétaire avec des jarres et des billes en Zirconium afin de limiter les effets d'abrasions et la formation d'impuretés. Cette méthode économique et environnementalement saine permet d'obtenir rapidement les composés voulus. Un mélange de KF et MF₂ dans des proportions stoechiométriques sont introduits dans la jarre et broyés pendant différents temps. C'est au bout de 6 heures que les composés sont finalement obtenus. Des analyses en MEB montrent que les composés sont sous forme d'agglomérats avec des tailles de particules d'environ 200 nm. Des analyses par XPS montrent de façon surprenante qu'il n'y pas d'oxydation ou d'hydroxylation en surface des composés contrairement aux composés synthétisés par voie solide.

Manivannan et al ont dans leur cas mis en place une synthèse dite « par voie métathèse » avec une activation mécano-chimique ; c'est ce qu'ils appellent la SSM approche (« Solid State Metathesis »). Cette approche est rapide et permet une réaction autogénérée par l'échange d'éléments entre réactifs et la formation d'un sous produit, tel que NaCl ou KCl, qui va forcer la réaction à se faire. La synthèse se fait par mélange de KF et de MCl₂.xH₂O en proportion 3 : 1 en Potassium. Le mélange est alors broyé pendant 20 minutes. Après réaction, l'analyse en diffraction des rayons X montre la présence de la phase KCl. Ils en ont ainsi déduit que la réaction pouvait s'écrire ainsi :



La formation de KCl montre bien qu'il y a eu une réaction par voie métathèse. Après lavage et séchage, KCl peut être éliminé et les composés KMF₃ sont ainsi obtenus. Il est à noter cependant que les composés KNiF₃, KCoF₃ et KCuF₃ présentent des impuretés fluorées même après l'étape de lavage.

La seconde technique la plus communément utilisée est la voie hydro/solvothermale. Plusieurs auteurs utilisent des autoclaves en acier inoxydable contenant un réacteur en Teflon. Par cette technique, il faut faire attention à de nombreux paramètres qui vont influencer à la fois la nature et la qualité des composés obtenus. La littérature montre que la nature des précurseurs, le rapport entre précurseurs, le temps de réaction, la température mais aussi le solvant utilisé sont de grande importance. En 2000, Li *et al* [9] ont synthétisé par voie hydrothermale KZnF₃. Pour cela ils ont utilisé du carbonate de Potassium, du fluorure de Zinc et NH₄HF₂. Un des paramètres important pour leur synthèse est le contrôle de l'acidité du milieu qui doit rester à un pH voisin de 3-4. Après 4 jours, à 200°C et un rapport molaire en excès de Potassium par rapport au Zinc ils ont finalement obtenu la phase KZnF₃.

Nous pouvons également citer par exemple Huang *et al* qui en 2005 [10] ont publié un article sur la synthèse de KZnF₃ et KCdF₃. Ils ont pour cela utilisé comme précurseurs des acétates de Zinc ou Cadmium et un fluorure de Potassium dans du méthanol. Ils ont fait varier le ratio molaire des précurseurs de $M^{2+} : F = 1 : 2 ; 1 : 4$ et $1 : 8$ ainsi que le temps de séjour dans l'autoclave à une

température donnée. Les composés sont obtenus en moyenne après six heures de réaction à 150°C avec un ratio $M^{2+} : F^- = 1 : 4$. Dans les autres cas, il y a soit pas de formation de la phase voulue soit la formation d'une seconde phase binaire comme ZnF_2 .

Hua *et al* ont également publié la synthèse de $KMgF_3$, $KZnF_3$, $KCoF_3$ et $KNiF_3$ [11, 12]. Dans ce cas là les précurseurs sont des fluorures de métaux et du fluorure de Potassium et sont introduits en quantité stoechiométrique (sauf pour $KZnF_3$ où l'on a un excès de Potassium). Les solvants utilisés ici sont différents en fonction des composés. De l'éthylène glycol est utilisé pour $KMgF_3$ et $KNiF_3$ et de l'éthanol absolu pour $KZnF_3$ et $KCoF_3$. Un temps de séjour de sept jours à 180°C a été nécessaire pour avoir les phases pures.

Ces méthodes de synthèse ont permis à leurs auteurs d'obtenir des matériaux à des températures assez basses, de haute pureté et cristallinité et avec une quantité d'oxygène présent dans le matériau beaucoup moins importante que par voie solide. Des analyses en ATG montrent que tous les composés résistent jusqu'à 800°C sans décomposition ce qui fait d'eux des matériaux stables.

Par la suite en 2008 Parhi *et al* [13, 14] ont ajouté une nouvelle étape à chacune des méthodes de synthèses exposées ci-dessus en améliorant les conditions expérimentales par une diminution du temps de réaction. Pour cela les auteurs ont donc remplacé le mode de chauffage par une étape en four micro-ondes. Après avoir mélangé manuellement des précurseurs (fluorure de Potassium et Chlorure de Magnésium, Manganèse, Zinc ou Cobalt) dans un mortier, le mélange subit pendant dix minutes un traitement par micro-ondes (2,45 GHz, 1100W). Comme prévu dans la synthèse par voie métathèse il y a la formation de KCl qui est enlevé après lavage à l'eau distillée et à l'éthanol. Les composés obtenus sont purs et très cristallisés. De même pour la synthèse solvothermale de KMF_3 ($M = Zn, Mn, Co$ et Fe), les précurseurs sont mélangés dans de l'eau distillée puis placés dans une bombe Parr transparente aux micro-ondes. Au bout de quatre minutes seulement, le produit de synthèse peut être lavé et séché pour obtenir les composés désirés. Cette technique permet d'avoir de hautes températures et pressions dans la bombe Parr qui vont contribuer à l'homogénéisation du milieu à l'intérieur du réacteur. Ceci va conduire à une étroite distribution en taille des particules, un bon rendement, des matériaux purs et une très bonne reproductibilité.

KMF₄ Les composés de types AMF_4 , où M sont des éléments de la première période des métaux de transition et A est un élément alcalin, tendent à former des couches d'octaèdres reliés par 4 de leur 6 sommets et séparés par des ions alcalins. Ces structures sont dites en feuillets et il existe différentes façons d'assembler ces couches. La structure de référence des composés de type KMF_4 est $TlAlF_4$ avec une maille de symétrie quadratique de groupe d'espace $P4/mmm$ avec $Z=1$ comme illustrée sur la Figure 1.5. Seulement la plupart des composés que l'on retrouve dans la littérature présentent plutôt des variantes de cette phase, en terme de distorsion des octaèdres et donc des feuillets.

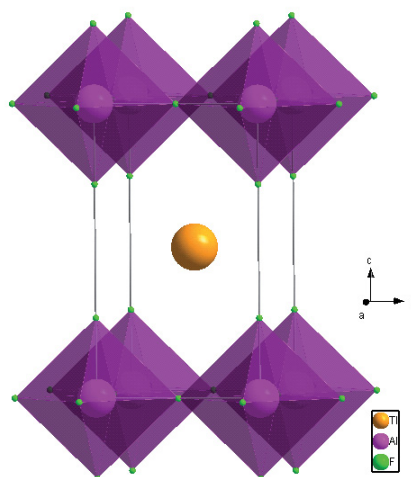


FIGURE 1.5: Structure type AMF_4 ($TlAlF_4$) de maille quadratique et de groupe d'espace $P4/mmm$.

Etude bibliographique-Mode de synthèse Moron *et al* [15] en 1993 ont étudié les structures cristallines et magnétiques des composés $KMnF_4$ et $RbMnF_4$. $KMnF_4$ cristallise dans la symétrie monoclinique de groupe d'espace $P2_1/a$ avec une légère distorsion des octaèdres due aux effets Jahn-Teller (Mn^{3+} , $3d^4$). On recense pour cette même famille de composés, les phases KVF_4 , $KCrF_4$, $KFeF_4$ ou encore $KCoF_4$. Ces derniers cristallisent dans une maille orthorhombique. Les groupes d'espaces varient en fonction des composés. Aldous *et al* [16] ont étudié la structure de composés fluorés à base de Potassium et Vanadium.

On retrouve dans la famille des AMF_4 beaucoup de composés à base de terres-rares. Du *et al* [17] ont synthétisé en 2009 toute la série des $KREF_4$ avec RE (rare earth) les éléments de La à Gd et Y. Les phases $KREF_4$ sont particulièrement intéressantes en tant que matériaux hôtes pour le dopage avec des ions lanthanides pour des propriétés de luminescence. Le mode de synthèse qu'ils utilisent est la coprécipitation par cothermolyse entre des acétates de terres rares et d'alcalins dans un mélange de solvant composé d'acide oléique, oleylamine et d'octadécène. Les précurseurs sont mélangés aux solvants sous vide puis sous flux d'Argon jusqu'à une température de $250^\circ C$ à $300^\circ C$ pendant 15 à 30 minutes. Les poudres sont alors récupérées par centrifugation puis lavées et séchées. De nombreuses synthèses ont été faites en faisant varier les paramètres tels que la composition du mélange des solvants, la température du milieu réactionnel et le temps de séjour. Ils ont pu démontrer que cela a de nombreux effets sur la forme, la taille et la pureté des composés. En ce qui concerne les composés $KREF_4$, ils ont distingué 2 types de structures. Tout d'abord $KLaF_4$ et $KCeF_4$ sont apparus lors d'analyses en TEM sous formes de bâtonnets distordus de diamètre uniforme de 8 nanomètres. Ces bâtonnets sont monocristallins avec comme direction préférentielle de croissance la grande diagonale du cube de type fluorine. Ces matériaux cristallisent dans une phase cubique de type CaF_2 avec comme groupe d'espace $Fm-3m$ et comme paramètre de maille $a = 5,928 \text{ \AA}$ pour le composé à base

de La et $a = 5,901 \text{ \AA}$ pour celui à base de Cérium. Les autres composés KREF_4 synthétisés, avec RE de Pr à Gd et Y, adoptent également une maille cubique de type CaF_2 et de groupe d'espace Fm-3m . Ces résultats sont d'autant plus surprenants car normalement les composés de type KREF_4 (avec $\text{RE} = \text{Ce à Gd}$) cristallisent à température et pression ambiante dans une maille orthorhombique et ce n'est qu'à plus haute température que l'on a une transformation cristallographique vers une structure cubique de type CaF_2 avec une distribution statistique des cations A^+ et RE^{3+} dans les sites du Ca^{2+} .

Zhao *et al* [18] ont en 1997 publié la synthèse de KYF_4 par voie hydrothermale en autoclave en acier inoxydable avec un réacteur en Teflon porté à 240°C pendant 7 jours. Le composé KYF_4 obtenu cristallise avec une maille hexagonale de paramètre de maille $a = 8,132 \text{ \AA}$ et $c = 10,043 \text{ \AA}$ et de groupe d'espace P_3 .

1.2.2 Composés à plus haut taux de Potassium

Type K_2NiF_4 et $\text{K}_3\text{Ni}_2\text{F}_7$ Les fluorures de types K_2NiF_4 et $\text{K}_3\text{Ni}_2\text{F}_7$ sont des composés qui cristallisent dans le groupe d'espace I4/mmm (n° 139) avec $Z = 2$. Nous pouvons retrouver dans la littérature les phases K_2MF_4 et $\text{K}_3\text{M}_2\text{F}_7$ avec $\text{M} = \text{Mg, Mn Fe Co, Ni Cu et Zn}$ [19]. La figure 1.6 représente les structures de ces deux composés types.

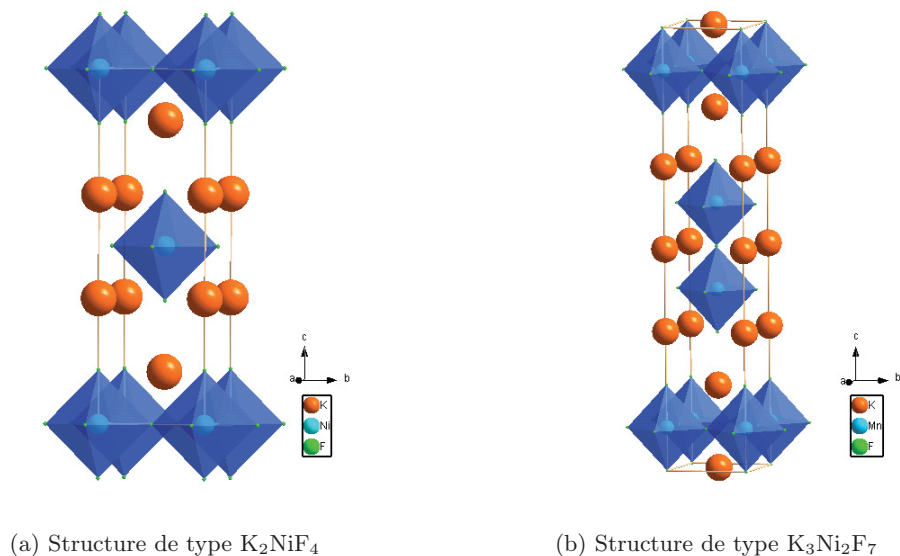


FIGURE 1.6: Structure quadratique de fluorures de type K_2NiF_4 et $\text{K}_3\text{Ni}_2\text{F}_7$

Leurs structures permettent de pouvoir accueillir des éléments de transitions pour obtenir des propriétés optiques ([20, 21]). Groß *et al* ont publié en 2007 la synthèse par voie sol-gel de K_2MgF_4 .

Type Elpasolite et dérivés La perovskite est une structure simple et qui peut être flexible à de nombreuses substitutions. La structure type elpasolite cubique $A_2^I B^I M^{III} F_6$ ($K_2 Na Al F_6$) est dérivée de la structure perovskite de part un ordre cationique et un doublement du paramètre de maille. La structure elpasolite et les structures apparentées sont plus souvent rencontrées dans les fluorures et sont importantes en chimie du solide. Le groupe d'espace de ces structures est Fm-3m avec $Z=4$. Dans ce système, deux sortes d'octaèdres ($B^I F_6$ et $M^{III} F_6$) non-équivalents s'alternent tout le long du réseau 3D (Figure 1.7). En fonction de la taille des cations A, B et M, les elpasolites subissent différentes transitions de phases. On retrouve dans la littérature, différentes publications sur la synthèse et caractérisations structurales des composés de structure de type elpasolite. Flerov *et al* ont largement étudié la famille des elpasolites [22, 23, 24, 25], notamment au niveau des transitions de phases au sein de cette famille et leurs propriétés ferroélectriques. He *et al* [26] et Mi *et al* [27] font état de fluorures de type $K_2 Na VF_6$ et $(NH_4)_2 KM F_6$ avec $M = Fe, Ga, Cr, et V$, appartenant à la famille des elpasolites cubiques et de groupe d'espace Fm-3m. He et al ont mis en place pour la première fois une synthèse par voie hydrothermale et ont également étudié les propriétés structurales et magnétiques.

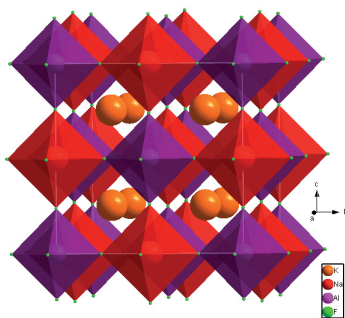


FIGURE 1.7: Structure de type elpasolite $A_2 BM F_6$

La structure de type $Na_3 Al F_6$ dite cryolite est également dérivée de la structure elpasolite $A_2^I B^I M^{III} F_6$ où $A=B$. Pour des raisons stériques, sa structure est distordue avec une symétrie monoclinique $P2_1/n$. Enfin en augmentant le ratio fluor/alcalin dans la structure, nous arrivons à la structure type dite chiolite $Na_5 Al_3 F_{14}$.

Abakumov *et al* [28] étudient les transitions de phases dans le composé $K_3 Al F_6$. A température ambiante, $K_3 Al F_6$ est de structure elpasolite légèrement distordue avec une symétrie quadratique et devient cubique à haute température. Dans une de leur publication Scholz *et al* [29] synthétisent par voie solide la phase $Na_3 Al F_6$. Des octaèdres de types $Al F_6$ entourés par les cations Na^+ forment une structure de plus faible symétrie dont le groupe d'espace est $P2_1/n$. De même, par la même approche, ils synthétisent $Na_5 Al_3 F_{14}$. Cette structure de groupe d'espace $P4/mnc$ possède dans ce cas deux types d'octaèdres $Al F_6$ de différentes symétries qui sont connectés alternativement par quatre atomes de Fluor pour un type d'octaèdre et seulement deux atomes de Fluor pour l'autre

type d'octaèdre dont la structure est illustrée Figure 1.8. Aldous *et al* [16] et Jayasundera *et al* [30] rapportent la synthèse par voie solvothermale de $K_5V_3F_{14}$ et $K_5In_3F_{14}$ respectivement.

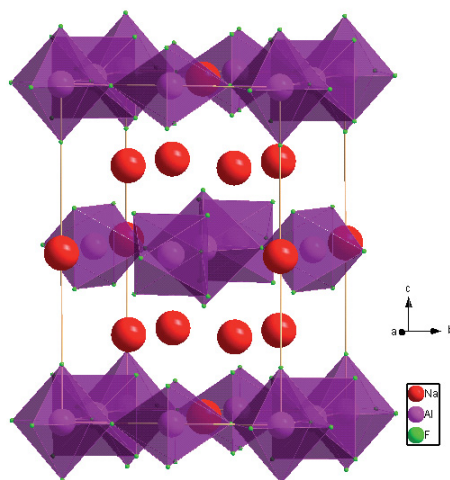


FIGURE 1.8: Structure de la chiolite $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$

1.3 Les impuretés visées et les fluorures et oxyfluorures à base de Vanadium, Tungstène et Molybdène.

1.3.1 Les impuretés VOF_3 , MoF_6 et WF_6 dans le nucléaire

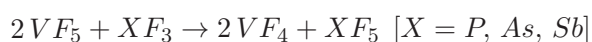
Comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, UF_6 est pollué par des fluorures volatils tels que VOF_3 , VF_5 , MoF_6 , MoOF_4 , WF_6 , SbF_5 et TcF_6 ou encore par des composés carbonés perfluorés qui vont interagir avec le milieu, modifier les propriétés mécaniques du combustible ou absorber les neutrons émis risquant de réduire le rendement énergétique du combustible. Dans ces travaux de thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à VOF_3 , MoF_6 et WF_6 . Dans la partie qui suit nous nous sommes concentrés sur la réactivité de ces éléments mais également sur les composés que ces derniers peuvent former avec le Potassium.

1.3.2 Le Vanadium

Le Vanadium a quatre états d'oxydation principaux, liés notamment aux oxydes V_2O_5 (+5), VO_2 (+4), V_2O_3 (+3) et VO (+2). Les oxohalogénures de Vanadium de type VOX_nY_m (X et Y = F, Cl, Br, et I; n,m = 0-3, n+m≤3) sont généralement préparés à partir des oxydes mais sont relativement moins connus. Les oxohalogénures de Vanadium d'état d'oxydation +5 comme VOX_3 et VO_2X sont les plus stables alors que les oxohalogénures de Vanadium de degré d'oxydation +4 comme VOX_2 sont très hygroscopiques et s'hydrolysent pour former des oxydes pentavalents. De tous, c'est le composé VOX_3 le plus étudié. $VOCl_3$ étant le plus disponible commercialement il est

facile de synthétiser les autres oxohalogénures de Vanadium par réaction avec des sels de NaF, KBr ou KI à hautes températures. VOF_3 semble être une molécule très stable et la liaison V-F semble difficile à déstabiliser [31].

Plusieurs articles ont été publiés par O'Donnell *et al* sur les fluorures de métaux de transitions et d'actinides à haut degré d'oxydation : une première partie sur les hexafluorures d'Uranium, Molybdène, Tungstène et Chrome [32, 33] et une seconde sur les fluorures de Vanadium, Niobium et Tantale [34, 35]. Ce second groupe de pentafluorures a été plus largement étudié. Des réactions avec des fluorures de Vanadium pentavalents et des fluorures de moindre degré d'oxydation sont généralement rapides et violentes et conduisent à la réduction du Vanadium à un degré d'oxydation +3 ou +4 comme dans l'équation suivante.



Au contraire, pour le Niobium et le Tantale, les réactions d'oxydo-réduction n'ont pas lieu. D'après ces expériences et les résultats obtenus, il semble évident que le Vanadium pentavalent est un puissant oxydant et un agent fluorant. Ces travaux sont concordant avec ceux de Clark et Emeléus [36]. La différence entre la réactivité du Niobium et du Tantale et la réactivité du Vanadium semble pouvoir s'expliquer par la stabilité des états de valence et donc des propriétés physiques des éléments (point de fusion, point d'ébullition, enthalpie de formation, énergie de liaison...) Peu de données thermodynamiques ont été recensées mais on peut en déduire une énergie de liaison de 114 kcal/mol pour VF_5 et 142 kcal/mol pour NbF_5 , ce qui peut expliquer la différence de réactivité. La différence de réactivité entre ces composés est beaucoup plus grande que celle entre les fluorures de Mo, W et U qui ont une énergie de liaison de 105, 121 et 108 kcal/mole respectivement.

Les composés à base de Potassium Nous pouvons trouver dans la littérature plusieurs études sur les composés à base de Vanadium et nous avons sélectionné ci-dessous quelques exemples de synthèses de composés à base de Vanadium et de Potassium.

Tout d'abord, en 1948, une étude sur les complexes à base de l'anion VOF_3^- (V^{4+} , $3d^1$) a permis à Chaudhuri *et al* [37] d'isoler au cours d'une réaction le composé $\text{N}_2\text{H}_5\text{VOF}_3$ comme intermédiaire réactionnel. Il leur a semblé intéressant de faire une étude sur la synthèse de différents sels de l'anion VOF_3^- et d'étudier la structure de ces derniers. Le mélange de l'hydrazine hydratée et le Vanadium pentavalent V_2O_5 ont permis d'obtenir l'hydrazinium trifluorooxovanadate $\text{N}_2\text{H}_5\text{VOF}_3$ par transfert d'électron. Pour prouver l'existence de cet anion dans d'autres complexes en présence d'autres contre-ions, ils ont fait réagir $\text{N}_2\text{H}_5\text{VOF}_3$ avec des sels à base d'éléments alcalins comme le Potassium, le Sodium ainsi que l'ammonium NH_4 . La formation des composés AVOF_3 ($\text{A} = \text{K}, \text{Na}$ et NH_4) montre bien la stabilité de cet anion en présence d'autres contre-ions et l'existence du composé KVOF_3 .

Plus récemment, Nagarajan *et al* [38] proposent une synthèse de K_3VF_6 en mélangeant KF et $V(acac)_3$ dans du méthanol. Des analyses par diffraction des rayons X permettent d'indexer le composé dans une phase monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$ avec comme paramètres de maille $a=12,1066 \text{ \AA}$, $b=17,6856 \text{ \AA}$, $c=11,8021 \text{ \AA}$ et $\beta=92,23^\circ$.

He *et al* [26] ont reporté dernièrement la première synthèse par voie hydrothermale de K_2NaVF_6 et $(NH_4)_3VF_6$ de type elpasolite ($A_2^I B^I B^{III} F_6$) et $A_3^I B^{III} F_6$ respectivement, alors que ce genre de composés est généralement synthétisé par voie solide. Les synthèses sont faites dans une autoclave en acier inoxydable contenant un réacteur en Teflon porté à $180^\circ C$ pendant 3 jours. Plusieurs facteurs sont déterminants afin d'obtenir les composés purs, le pH ne doit pas excéder 4, la température ne doit pas être en dessous de $180^\circ C$ et des agents réducteurs tels que $Na_2S_2O_3$ sont présents pour garder le Vanadium au degré d'oxydation +3. Les diffractogrammes de rayons X montrent bien que les composés sont purs et bien cristallisés et que les composés K_2NaVF_6 et $(NH_4)_3VF_6$ s'indexent bien dans une maille cubique du groupe d'espace $Fm-3m$ et de paramètres de maille $a=8,318 \text{ \AA}$ et $a=9,090 \text{ \AA}$ respectivement.

Lorsqu'on augmente le degré d'oxydation du Vanadium, on peut répertorier les deux compositions $KVOF_4$ ([39]) et $K_2VO_2F_3$ ([40]) où les ions V^{5+} se retrouvent au sein de sites pentacoordinnés ($4F + 1O$) et tétraédriques ($2F + 2O$) respectivement.

1.3.3 Le Molybdène et le Tungstène

Les études sur les fluorures des métaux de transition de la deuxième et troisième série montrent des résultats intéressants quand on passe de la deuxième à la troisième série et qu'on continue vers la droite dans le tableau périodique. Peu d'études ont été faites mais les tétrafluorures de Zirconium et d'Hafnium sont chimiquement identiques et d'un point de vue réactivité. Avec les pentafluorures de Niobium et Tantale, est observée une légère différence de réactivité, le Niobium étant le plus réactif.

Les hexafluorures de type MF_6 avec M métal de transition de la deuxième série (Mo, Tc, Ru, Rh, Pd) et de la troisième série (W, Re, Os, Ir, Pt) possèdent des propriétés physiques et chimiques qui évoluent selon les deux séries et font encore l'objet de nombreuses recherches [41, 42, 43, 44]. MoF_6 fut le premier hexafluorure à être isolé en 1909 par O. Ruff ([41]) qui isola également par la suite WF_6 , ReF_6 , IrF_6 et OsF_6 . Tous ces fluorures de métaux de transition cristallisent de la même manière avec un changement de phase aux alentours de $0^\circ C$ avec un passage de la phase cubique à la phase orthorhombique. L'évolution de leurs propriétés le long de la série est très intéressante avec par exemple une forte augmentation de l'affinité électronique dans la série MF_6 de $W \rightarrow Pt$ et $Mo \rightarrow Ru$ ou encore un pouvoir oxydant de plus en plus puissant quand on se déplace vers la droite du tableau périodique. Il a également été établi que selon la série suivante : $WF_6 > ReF_6 = MoF_6 > OsF_6 = TcF_6 > IrF_6 = RuF_6 > PtF_6 = RhF_6$, on avait une diminution de la tension de vapeur de ces composés. Molski *et al* en ont ainsi déduit une diminution de la polarité ou de la charge partielle des atomes de Fluor selon la même série. Craciun *et al* ([43, 44]) ont plus largement étudié

dans deux de leurs publications les propriétés physiques et chimiques des hexafluorures de Mo et W. Ces travaux mettent en avant les affinités électroniques, les affinités envers F^- et les enthalpies de formation des acides de Lewis et les puissants oxydants que sont les composés WF_6 et MoF_6 .

Dans la première partie des publications de O'Donnel *et al* [32], les auteurs se penchent sur la réactivité des fluorures de Chrome, Molybdène et Tungstène jusqu'alors peu étudiée. Ils avaient déjà démontré précédemment [45] que l'hexafluorure de Molybdène réagissait de deux façons : premièrement en tant qu'oxydant avec des fluorures de moindre degré d'oxydation et deuxièmement en échangeant des atomes d'halogènes (remplacement d'atomes de Fluor par du Chlore par exemple pour MoF_6). Le Molybdène et le Tungstène, contrairement à ce que l'on pourrait penser, n'ont pas du tout la même réactivité, le Tungstène est beaucoup plus inerte. Ils ont prouvé que la réactivité diminuait selon la série CrF_5 , MoF_6 et WF_6 . Les expériences mettent directement en évidence la stabilité chimique de WF_6 comparée à celle de MoF_6 . Les auteurs ont montré la différence de réactivité entre WF_6 et MoF_6 et ils attribuent cette différence aux propriétés physiques des deux espèces. Thermodynamiquement tout d'abord, la force des liaisons est plus importante dans WF_6 que dans MoF_6 avec 121 kcal et 105 kcal respectivement pour les liaisons M-F. Ces résultats suggèrent donc que la volatilité et la réactivité des espèces sont reliées et que le moins volatil semble être le plus réactif. La croyance générale que WF_6 est un composé très réactif repose surtout sur une seule réaction qui est l'hydrolyse de ce dernier.

Les composés à base de Potassium Dans la littérature, de nombreuses publications mettent en avant l'existence de composés de type A_2MoF_8 et A_2WF_8 . Haegreaves *et al* [46][47] ont synthétisé des fluorures à base de Tungstène comme K_2WF_8 , $RbWF_7$ ou $CsWF_7$ et à base de Molybdène. K_2WF_8 et K_3WF_8 et leur homologues à base de Molybdène sont obtenus par le même procédé de synthèse. K_2WF_8 et K_3WF_8 cristallisent dans une maille cubique avec comme paramètre de maille $a=10,03 \text{ \AA}$ et dans une maille rhomboédrique avec $a=9,75 \text{ \AA}$ et $\alpha=86,4^\circ$ respectivement. Les composés K_2MoF_8 et K_3MoF_8 cristallisent cependant tous les deux dans une maille cubique dont les paramètres de maille sont $a=10,01 \text{ \AA}$ et $14,1 \text{ \AA}$ respectivement.

Le composé $K_3MoO_3F_3$, synthétisé en tube scellé en Platine calciné à haute température, est l'objet également de nombreuses publications [48, 49, 50, 51, 52], les auteurs étudiant surtout les transitions de phases nombreuses pour ce composé. A haute température (supérieure à $522^\circ K$), $K_3MoO_3F_3$ adopte une structure de type elpasolite et passe par deux transitions de phases en refroidissant pour finalement adopter une structure monoclinique à température ambiante. Ce composé est aussi intéressant pour ses propriétés ferroélectriques et ferroélastiques, optiques ou encore diélectriques.

Enfin, des composés ne contenant pas de Potassium mais à la place un groupement NO^- sont assez présents dans la littérature. Bougon *et al* et Geichman *et al* parmi d'autres [53, 54, 55, 56, 57] ont étudié les structures des composés comme $NOMoOF_5$, $NOWOF_5$ cristallisant dans une maille

quadratique ou encore $(\text{NO})_2\text{WOF}_6$ de groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ isotype de K_2TaF_7 et $\text{NOMo}_2\text{O}_2\text{F}_9$.

1.4 Conclusion

Ce premier chapitre permet de mieux comprendre déjà dans un premier temps, le partie amont du cycle du nucléaire et ainsi dans un second temps de bien situer le contexte dans lequel ces travaux de recherche ont été entrepris. Les premiers travaux de R. Clarenc nous aiguillent plus précisément sur le type de composé qui semblent le plus intéressant ainsi que sur les propriétés chimiques et physiques qui semblent être les mieux adaptées à l'absorption sélective des impuretés choisies. Enfin un état de l'art des différentes structures types des composés fluorés nous renseigne sur la vaste gamme de composés que nous aurions pu étudier mais qui constitue une base pour ce travail. Nous avons mis en avant ceux à base de Potassium car cet élément semble jouer un rôle majeur vis à vis de la réactivité avec ces acides de Lewis fluorés. La réactivité des fluorures et oxyfluorures de Vanadium, Molybdène et Tungstène étudiés dans la littérature rend compte de la complexité de ces systèmes, de leur capacité à former des solides complexes en présence de K^+ et enfin de leur stabilité et de leur réactivité.

Chapitre 2

Des composés fluorés divisés à base d'éléments non oxydables.

Comme nous l'expliquions dans le chapitre précédent, ces travaux de thèse s'inscrivent dans la continuité de ceux menés par R. Clarenc. Lors de ses travaux, il a su développer un protocole de synthèse pour des matériaux fluorés divisés à base d'alcalins et alcalino-terreux. Plusieurs propriétés et caractéristiques ont été mises en avant notamment l'importance de la surface spécifique, le taux de groupements hydroxyles ainsi que la force et la quantité de sites basiques en surface. La présence du Potassium dans les composés ternaires s'est révélée être également déterminante dans la mesure où il y a formation de l'oxyde $KReO_4$ très stable thermodynamiquement après réaction avec ReF_6 . Une réaction de dismutation $2Re^{6+}(ReF_6) \rightarrow Re^{7+}(KReO_4) + Re^{5+}(ReOF_3)$ en présence des groupements hydroxyles et des ions K^+ a ainsi lieu. La présence simultanée de Magnésium et de Potassium dans $KMgF_3$ ainsi qu'un contrôle des caractéristiques de surface par des étapes de fluoration à différentes températures ont fait de ce composé le meilleur candidat à l'absorption de ReF_6 .

Afin d'étudier la réactivité d'autres gaz fluorés (VOF_3 , WF_6 , MoF_6 ...) vis à vis des fluorures solides divisés, il a fallu élargir le champ de composés absorbants. Nous nous sommes donc penchés vers d'autres compositions en plus de celles déjà étudiées. Dans ce second chapitre nous développerons la synthèse et les caractérisations de composés ternaires et binaires à base d'éléments non oxydables tel que le Magnésium et le Zinc qui sont $KMgF_3$, $KZnF_3$, MgF_2 et ZnF_2 . Le Zinc possède une réactivité comparable à celle du Magnésium mais est beaucoup plus électronégatif, ce qui pourrait influencer la réactivité envers les impuretés visées. Le même raisonnement est fait avec les composés binaires MgF_2 et ZnF_2 tout en sachant que MgF_2 est déjà connu et utilisé pour ces propriétés d'absorption [58, 59]. Ainsi les propriétés de ces deux familles nous permettront d'évaluer l'effet du Potassium. Ces matériaux ont été synthétisés selon le protocole de R. Clarenc avec quelques modifications et adaptations, par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes. Un troisième type de composé autour de la solution solide $KMg_{1-x}Zn_xF_3$ a également été étudiée. Si la synthèse

de la solution solide a été concluante pour $x=0$; 0,3 ; 0,5 et 1, il ne sera présenté par la suite que les résultats des caractérisations de la composition $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$.

La synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes nous permet d'obtenir des matériaux divisés assez facilement. Pour être tout à fait rigoureux, ces matériaux de hautes surfaces spécifiques sont des hydroxyfluorures que nous pouvons noter $\text{KMF}_{3-x}(\text{OH})_x$ et $\text{MF}_{2-x}(\text{OH})_x$. Cependant par simplicité nous les noterons KMF_3 et MF_2 par la suite. Ce taux de groupements hydroxyles est un paramètre important car il peut conditionner les propriétés d'absorption. Les groupements hydroxyles vont facilement réagir avec UF_6 en l'hydrolysant mais leur présence est nécessaire car ils induisent une modification des propriétés basiques de surface et donc favorisent la réaction avec les impuretés acides gazeuses présentes dans le milieu.

Après la présentation du mode de synthèse et des caractéristiques cristallographiques de ces matériaux, nous présenterons les résultats des différentes analyses telles que la diffraction des rayons X et la détermination des tailles de domaine cohérent, les mesures de surfaces spécifiques, le dosage du taux d'Oxygène, les mesures d'analyses thermiques par ATG et enfin les analyses par RMN ^{19}F et ^1H du solide.

Nous avons conclu ce chapitre par un nouveau mode de synthèse qui utilise une bombe Parr pour une synthèse solvothermale en autoclave. Ce procédé a été mis en oeuvre afin de répondre à des contraintes de quantités de poudre de l'ordre de la centaine de grammes demandées par la société Comurhex

2.1 Synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes.

Principe du mode de synthèse. C'est à partir des années 80 que les synthèses assistées par chauffage micro-ondes ont fait leur apparition dans la littérature notamment en synthèse organique. Depuis, un nombre croissant de publications a démontré l'efficacité de cette technique également en chimie inorganique. Mal reconnue à ses débuts notamment à cause d'une mauvaise compréhension des mécanismes réactionnels et d'une mauvaise connaissance in situ des phénomènes, une évolution des appareils et une recherche de plus en plus approfondie ont permis de faire de cette technique un atout de choix [60, 61, 62, 63]. Des temps de réactions considérablement diminués, la suppression de réactions annexes, l'augmentation du rendement et une bonne reproductibilité, la faible consommation d'énergie et la facilité de mise en place sont les nombreux avantages de ce mode de synthèse. La particularité essentielle est la qualité du chauffage que les anglo-saxons qualifient de « dielectric heating ». Le « dielectric heating » traduit la capacité d'une substance à absorber l'énergie micro-ondes et à la convertir en chaleur. Ainsi le milieu lui même s'échauffe directement et uniformément sans subir de gradients de température liés à une source externe de chaleur comme les bains d'huile ou plaques chauffantes. La littérature montre également la facilité d'obtenir des matériaux divisés et homogènes et c'est pour cela que nous avons choisi ce mode de synthèse.

Le « dielectric heating » s'explique par deux mécanismes, la polarisation dipolaire et la conduction

ionique (Figure 2.1 [60]). Le premier mécanisme dépend des propriétés diélectriques du solvant utilisé. En effet, les molécules polaires du solvant vont interagir avec la partie électrique de l'onde électromagnétique produite par le four micro-ondes. Les molécules vont alors tenter de s'aligner avec le champ électrique oscillant. En fonction de la fréquence d'oscillation du champ électrique (ainsi que de la température et la viscosité du milieu) et de la capacité des molécules à suivre cette fréquence, une différence de phase entre l'orientation du champ électrique et celle des dipôles va créer une perte d'énergie du dipôle par friction moléculaire et collisions. C'est ce qui donne naissance au « dielectric heating ». Le deuxième mécanisme est la conduction ionique qui s'explique plus simplement par le déplacement des ions en fonction du champ électrique.

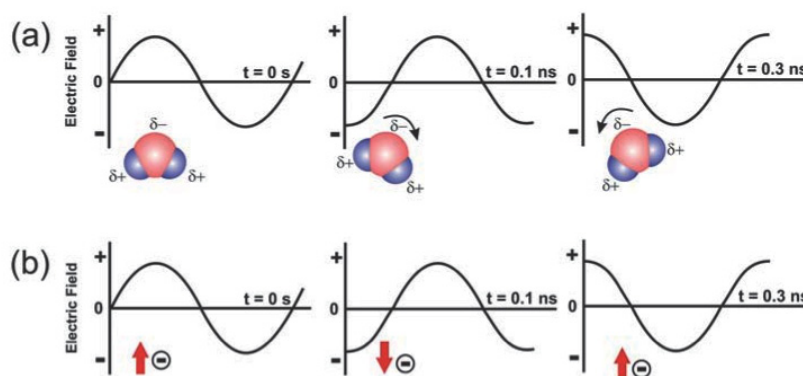


FIGURE 2.1: Schéma des 2 mécanismes principaux du « dielectric heating » : polarisation dipolaire (a) et conduction ionique (b).

Afin de pouvoir comparer l'aptitude à convertir l'énergie micro-ondes en chaleur entre différents solvants, il faut s'intéresser à leurs paramètres diélectriques ϵ' et ϵ'' . La constante diélectrique ϵ' traduit la capacité d'un solvant à être polarisé par un champ électrique alors que la perte diélectrique ϵ'' rend compte de l'efficacité avec laquelle une onde électromagnétique est convertie en chaleur. Pour faciliter les comparaisons, on utilise plus généralement ce qu'on appelle l'angle de perte δ le plus souvent exprimé sous sa forme tangentielle $\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ [64, 65]. On définit alors ce rapport comme le facteur de dissipation qui évalue la capacité d'un milieu à convertir l'énergie électromagnétique en chaleur à fréquence et température données. Précédemment, R. Clarenc utilisait de l'isopropanol comme solvant pour les synthèses de KMgF_3 , MgF_2 et CaF_2 . Différents essais ont été faits avec d'autres solvants et nous avons finalement retenu le Méthanol. Ceci sera expliqué plus en détail dans la partie suivante.

Solvant	$\tan\delta$ (2,45 GHz)[65]
Ethylène glycol	1,350
Ethanol	0,941
2-propanol	0,799
Méthanol	0,659
HF	0,452
Eau	0,123

TABLE 2.1: Valeurs de $\tan\delta$ pour différents solvants à une fréquence de 2,45 GHz.

Nous pouvons trouver dans la littérature un certain nombres de travaux faisant état de l'utilisation de micro-ondes lors de la synthèse de fluorures de type KMF_3 et MF_2 . Par exemple, Parhi *et al* ont élaboré des synthèses de KMF_3 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}$ ou encore Fe) directement par synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes [13] ou lors de synthèses de type « solid state metathesis » assisté par micro-ondes [66]. Quan *et al* [67] montrent lors de synthèses solvothermales assistées par chauffage micro-ondes, l'importance de la quantité et de la nature des précurseurs et solvants sur le contrôle de la taille et la phase obtenue en fin de réaction. Pietrowski *et al* [68] font également état de la synthèse de MgF_2 monodisperses par voie micro-ondes.

2.2 Les fluorures divisés binaires, ternaires et solution solide.

2.2.1 Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X.

Les synthèses ont été effectuées dans un four micro-ondes de type MARS-5 commercialisé par la compagnie CEM et travaillant à une fréquence de 2,45 GHz. Un capteur de température constitué d'une fibre optique inséré au milieu du réacteur permet de contrôler la température directement en modulant la puissance fournie par le four micro-ondes. La pression étant autogène, un capteur permet d'évaluer sa valeur par mesure de sécurité.

Les analyses par diffraction des rayons X ont été faites sur un diffractomètre PANalytical X'pert MDP en géométrie Bragg-Brentano θ - θ , équipé d'un monochromateur graphite arrière et d'une anti-cathode de cuivre pour les analyses dites « de routine ». Sa tension de travail est de 40kV pour une intensité de 40mA. Ces analyses s'effectuent à température ambiante pour des angles de diffraction compris entre 2 et 80°, un pas de 0,02° et un temps de comptage de deux secondes. Des analyses par diffraction des rayons X ont été également faites sur des composés hygroscopiques et pour cela nous utilisons une cellule étanche permettant de conserver l'échantillon à l'abri de l'air. Il s'agit alors d'un diffractomètre Philips PW1730 en géométrie Bragg-Brentano θ -2 θ équipé d'un monochromateur arrière en graphite.

Les synthèses des composés KMF_3 , MF_2 et de la solution solide $\text{KMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_3$ ont été inspirées du protocole utilisé par R. Clarenc lors de sa thèse.

Pour ce faire les précurseurs, acétates de Potassium, de Magnésium et/ou Zinc, sont mélangés dans un réacteur en PTFE (polytétrafluoroéthylène) à l'aide d'un barreau magnétique. Ensuite est ajouté le volume adéquat d'une solution aqueuse de HF à 40% massique. Le réacteur est fermé hermétiquement et est placé dans le four à micro-ondes. Ce dernier est paramétré en fonction de la température et la pression autogène est suivie par un capteur. Le temps de réaction est compris entre trente minutes et une heure. Le tableau 2.2 fait référence aux différents protocoles utilisés pour chacun des composés.

En fin de réaction, lorsque la solution est revenue à température ambiante, elle est alors récupérée et centrifugée à 7000 tours/minute pendant 20 minutes. Le surnageant est éliminé et la phase solide finalement obtenu est séchée au minimum deux heures dans une étuve à 100°C. Une fois séchée, la poudre compactée est broyée manuellement dans un mortier et une première caractérisation par diffraction des rayons X nous permet de valider l'obtention de la phase voulue.

	KMgF_3	KZnF_3	$\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$	MgF_2	ZnF_2
Proportion molaire	$\frac{n_K}{n_{Mg}} = 1, 1$ $\frac{n_F}{n_{Mg}} = 3$	$\frac{n_K}{n_{Zn}} = 1$ $\frac{n_F}{n_{Zn}} = 3$	$\frac{n_K}{n_{Mg}} = \frac{n_K}{n_{Zn}} = 2$ $\frac{n_F}{n_K} = 3$	$\frac{n_F}{n_{Mg}} = 2$	$\frac{n_F}{n_{Zn}} = 2$
Acétate de K (g) $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$	0,8967	0,6684	0,6963	-	-
Acétate de Mg (g) $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,7812	-	0,7606	3,4422	-
Acétate de Zn (g) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	1,359	0,7786	-	2,1226
Solution HF 40% (mL)	1,103	0,822	0,942	1,421	0,856
Solvant	40 mL Méthanol				
Programmation four	rampe : 5 minutes plateau : 150°C / 1 heure Puissance : 300 W			rampe : 5 minutes plateau : 90°C / 30 min Puissance : 300 W	

TABLE 2.2: Tableau récapitulatif des protocoles de synthèse de KMF_3 , MF_2 (avec $\text{M}=\text{Mg}$ et Zn) et de la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ pour 1 gramme de fluorure attendu.

Afin d'éliminer toutes traces de composés organiques, chaque composé est calciné dans un four sous flux d'Argon à 300°C pendant cinq heures. De par la nature hygroscopique de certains des composés nous avons pris pour habitude de les garder directement en sortie de four dans une boîte à gants sous Argon. Les composés ainsi synthétisés sont alors caractérisés une nouvelle fois par diffrac-

tion des rayons X dans des cellules étanches remplies en boîte à gants. Tous les diffractogrammes que nous présentons ici sont ceux fait après une calcination à 300°C sous Argon. Néanmoins les phases sont obtenues directement en sortie de micro-ondes.

La Figure 2.2 présente les diffractogrammes RX des composés après calcination à 300°C sous Argon. Nous obtenons pour chacun des composés la phase pure souhaitée. Nous pouvons déjà noter pour les composés à base de Magnésium, KMgF_3 et MgF_2 , une largeur à mi-hauteur des pics de diffraction assez importante. Ceci traduit des composés bien divisés ayant des domaines de cohérence assez faibles. Cette particularité ne se retrouve pas pour les composés à base de Zinc. Des affinements de type Le Bail à partir de la fonction de Thomson-Cox-Hastings ont été effectués à l'aide du logiciel FullProf afin de déterminer les paramètres de maille ainsi que les tailles de cristallites de ces composés. Les résultats présentés dans le Tableau 2.3 montrent que nous avons bien pour les composés à base de Magnésium de petits domaines de cohérence avec une taille moyenne de cristallites inférieure à 15 nm alors que celle des composés à base de Zinc est de l'ordre de 30-40 nm.

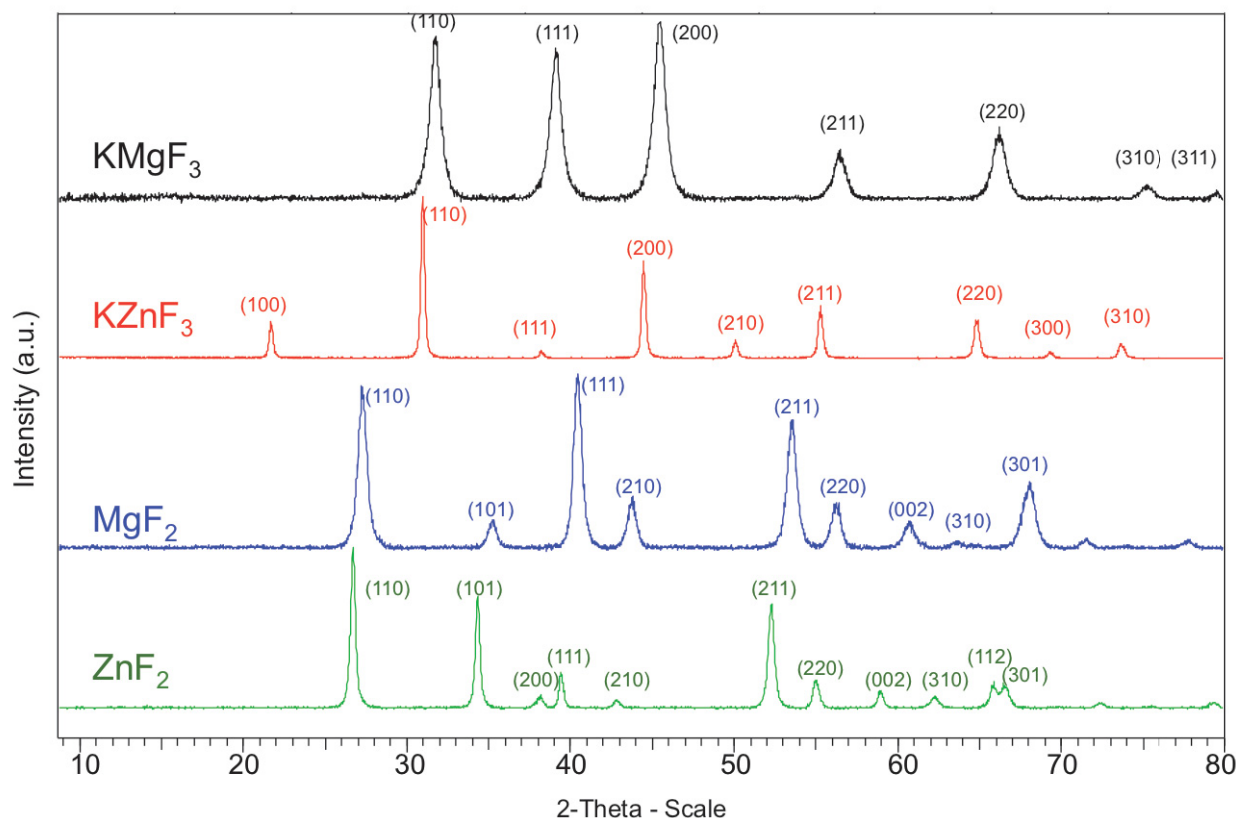
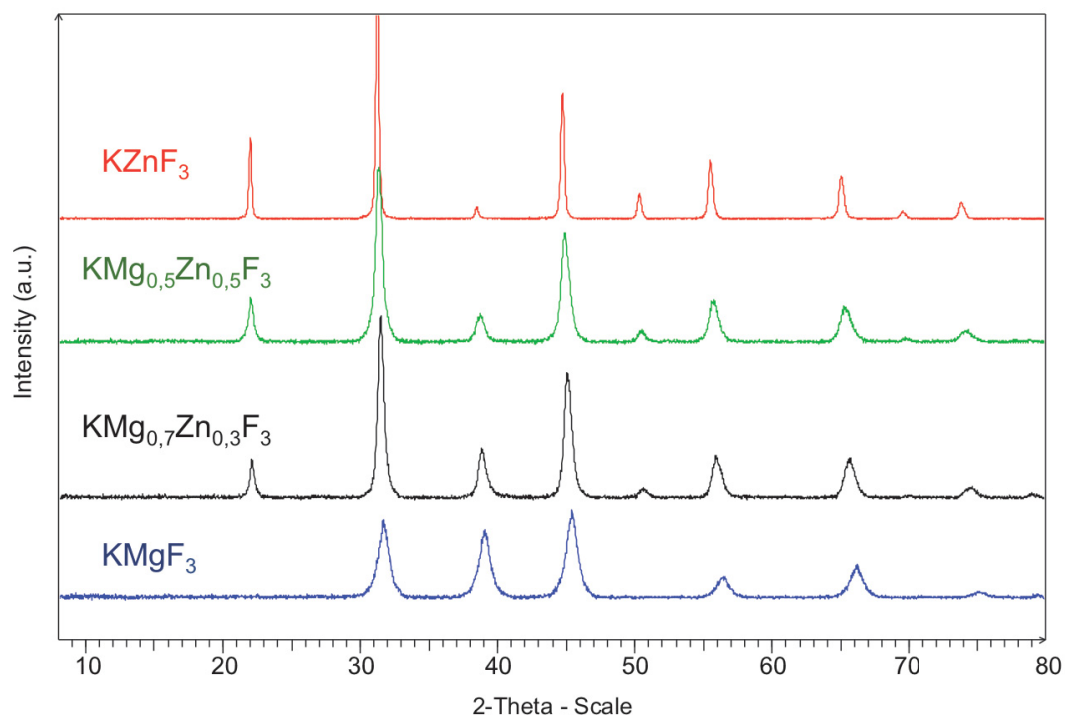


FIGURE 2.2: Diffractogrammes RX des composés KMgF_3 et MF_2 (avec $M = \text{Mg}$ et Zn) synthétisés par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes après calcination à 300°C sous Argon.

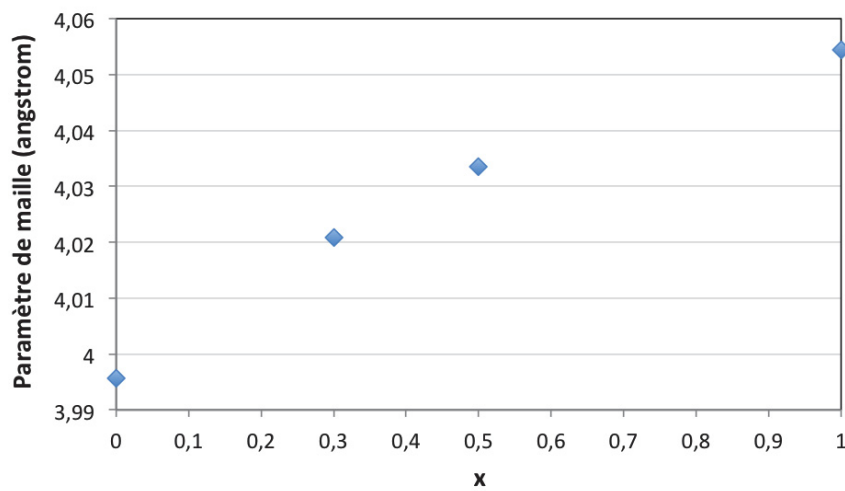
Composé	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	Tailles des cristallites ($\pm$ 2nm)
KMgF ₃	P m -3 m	$a = 3,9957(9)$	8
KZnF ₃		$a = 4,0544(3)$	40
KMg _{0,7} Zn _{0,3} F ₃		$a = 4,0209(6)$	12
KMg _{0,5} Zn _{0,5} F ₃		$a = 4,0336(8)$	13
MgF ₂	P4 ₂ /m n m	$a = b = 4,6226(4)$ $c = 3,0475(2)$	12
ZnF ₂		$a = b = 4,7141(5)$ $c = 3,1288(3)$	30

TABLE 2.3: Tableau récapitulatif des groupes d'espace, paramètres de maille et tailles moyennes des cristallites des composés fluorés ternaires, binaires et de la solution solide.

Les diffractogrammes RX de la solution solide KMg_{1-x}Zn_xF₃ avec x=0,5 et x= 0,3, à la Figure 2.3a, montrent également une phase pure pour les deux composés synthétisés et nous pouvons les comparer aux diffractogrammes RX des phases KMgF₃ et KZnF₃. Cependant nous pouvons voir que les paramètres de maille de la solution solide ne suivent pas une loi de Végard. En effet, les paramètres de maille pour les solutions solides avec x=0,3 et x=0,5 sont au dessus des valeurs attendues pour une loi de Végard comme nous pouvons le voir à la Figure 2.3b. Il est délicat de donner une explication à cette variation anormale car d'autres compositions doivent être préparées mais il semblerait que pour des concentrations fortes en Mg et Zn, un ordre ou des phénomènes de ségrégations atomiques pourraient expliquer de telles évolutions. Nous noterons néanmoins que le rapport des intensités des raies (100) vers 22° et (111) vers 40° évolue bien en accord avec le taux de Zn²⁺ dans les composés.



(a) Diffractogrammes RX de la solution solide.

(b) Variation des paramètres de maille en fonction du taux x de Zinc au sein de la solution solide $\text{KMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_3$.FIGURE 2.3: Diffractogramme RX (a) et paramètres de maille (b) de la solution solide $\text{KMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_3$ ($x = 0,3$ et $0,5$) synthétisées par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes après calcination à 300°C sous Argon.

2.2.2 Traitement thermique par fluoration directe sous F_2 .

D'après le cahier des charges des composés que nous synthétisons, nous cherchons à optimiser l'état de surface pour favoriser les propriétés d'absorption vis à vis des impuretés visées. Pour cela nous savons que nous pouvons moduler la surface spécifique et surtout le taux de groupements hydroxyles de nos composés par fluoration directe sous un flux continu de F_2 dilué [1]. Chaque composé est placé dans une nacelle en Nickel préalablement passivée sous Fluor dans un four de fluoration. Un flux continu du mélange 10% F_2 / 90% Ar balaye alors le composé pendant 5 heures à différentes températures. Les composés ainsi fluorés sont alors récupérés en boîte à gants et analysés par diffraction des rayons X (Figures 2.4 et 2.5). De même que précédemment, des affinements de type Le Bail à partir de la fonction de Thomson-Cox-Hastings ont été effectués à l'aide du logiciel FullProf afin de déterminer les paramètres de maille ainsi que les tailles de cristallites de ces composés.

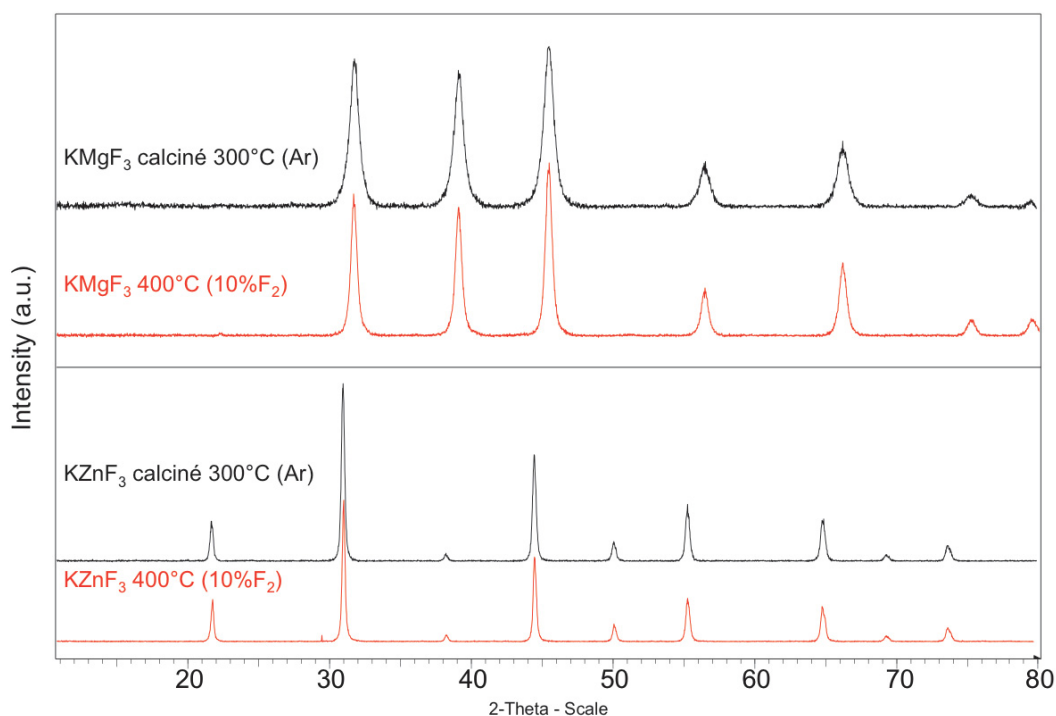


FIGURE 2.4: Evolution des diffractogrammes RX des composés $KMgF_3$ et $KZnF_3$ après fluoration à 400°C pendant 5 heures.

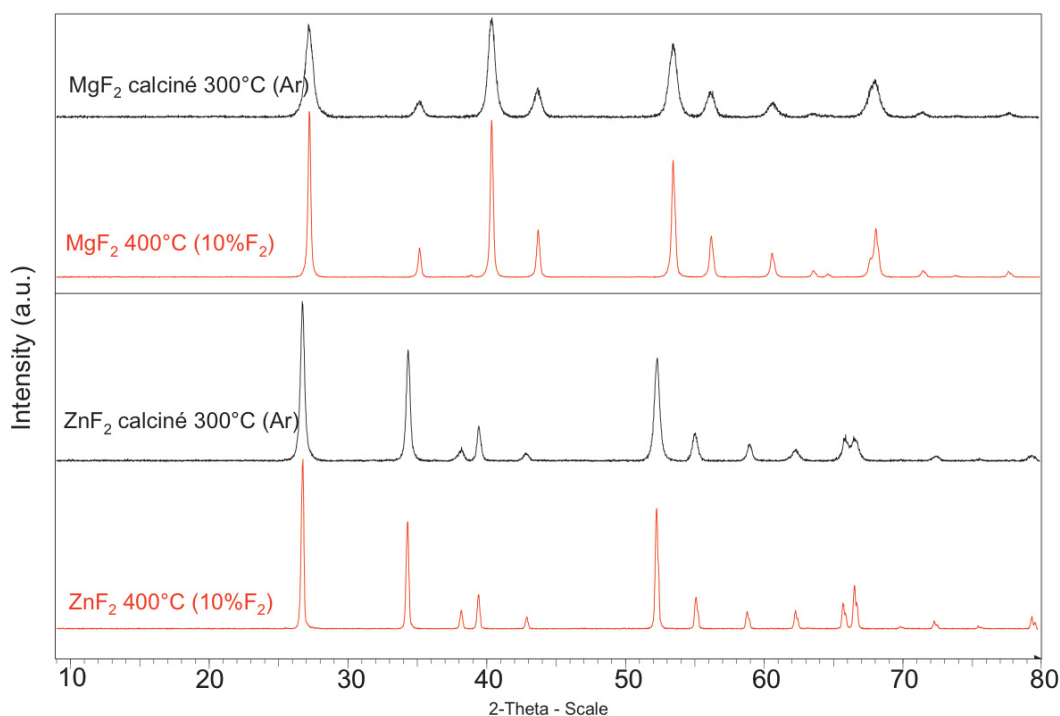


FIGURE 2.5: Evolution des diffractogrammes RX des composés MgF_2 et ZnF_2 après fluoration à 400°C pendant 5 heures.

	Diamètre moyen des cristallites (nm) (± 2 nm)				
	KMgF_3	KZnF_3	$\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$	MgF_2	ZnF_2
Calciné 300°C sous Ar	8	40	13	12	30
Fluoration 400°C sous 10% F_2	13	45	29	37	54

TABLE 2.4: Evolution de la taille des cristallites pour les composés KMgF_3 , KZnF_3 , MgF_2 , ZnF_2 et la solution solide lors de l'étape de fluoration sous 10% F_2 à 400°C .

Après affinements des diffractogrammes de rayons X, nous pouvons voir que les tailles de cristallites de chacun des composés augmentent sous l'effet de la température de fluoration. Ceci s'explique par un phénomène de frittage des grains sous l'effet de la température et de l'atmosphère fluorée. Les tailles de cristallites plus grandes entraînent une diminution de la surface spécifique. L'influence de cette étape de fluoration sur les propriétés de surface (surface spécifique et taux de groupements hydroxyles) sera étudiée dans la partie 2.3.

2.2.3 Influence du solvant.

Des essais de synthèses ont été faits avec d'autres solvants, tels que l'isopropanol, l'éthanol ou encore l'éthylène glycol. Ces changements de solvant ont des effets sur le composé finalement obtenu. Tout d'abord pour certains solvant nous n'obtenons pas la phase désirée (KMgF₃ dans l'éthylène glycol par exemple) et lorsque la phase désirée est obtenue, nous pouvons remarquer une différence au niveau de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction (Figure 2.6). Cet élargissement ou rétrécissement est dû à une évolution des tailles de cristallites des composés. Un élargissement de la largeur à mi-hauteur traduit une diminution de la taille des cristallites et donc une surface spécifique plus élevée. Ces différences obtenues à cause d'un changement de solvant peuvent s'expliquer de par les paramètres diélectriques ϵ' et ϵ'' de chacun des solvants. Comme nous avons vu précédemment, le facteur de perte ϵ'' est le paramètre essentiel pour pouvoir comparer les solvants en question. Plus celui-ci sera important, plus rapide sera la montée en température. On en déduit donc que plus $\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ est important, plus l'absorption de l'onde électromagnétique est forte et plus le chauffage est rapide. Le méthanol présente une valeur de $\tan\delta$ moins importante que celle des autres solvants, qui se traduit par une génération de chaleur plus faible et donc moins d'énergie pour permettre la cristallisation des particules [69]. C'est donc avec le méthanol que nous obtenons globalement les meilleurs résultats quand nous prenons la totalité des composés que nous avons synthétisés, c'est à dire également les composés à base de Cobalt que nous étudierons dans le Chapitre 3.

	Isopropanol	Ethanol	Ethylène glycol	Méthanol
KMgF ₃	7	7	Pas de phase pure	7
KZnF ₃	45	35	-	41
KCoF ₃	pas de phase pure	40	40	13

TABLE 2.5: Tableau récapitulatif des tailles de cristallites (en nm) (± 2 nm) obtenues avec différents solvants.

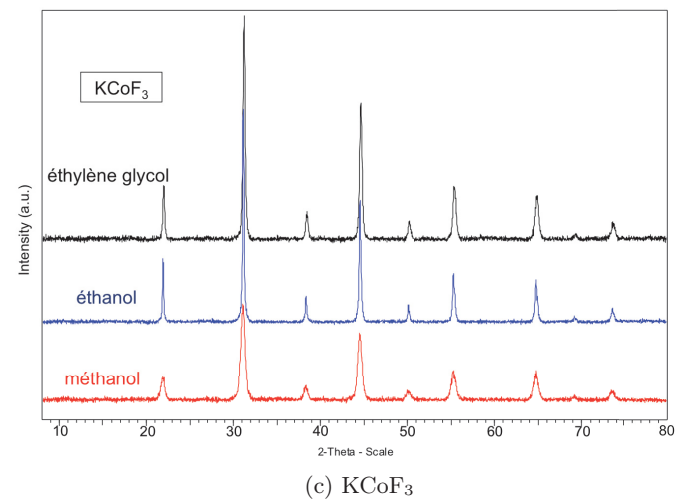
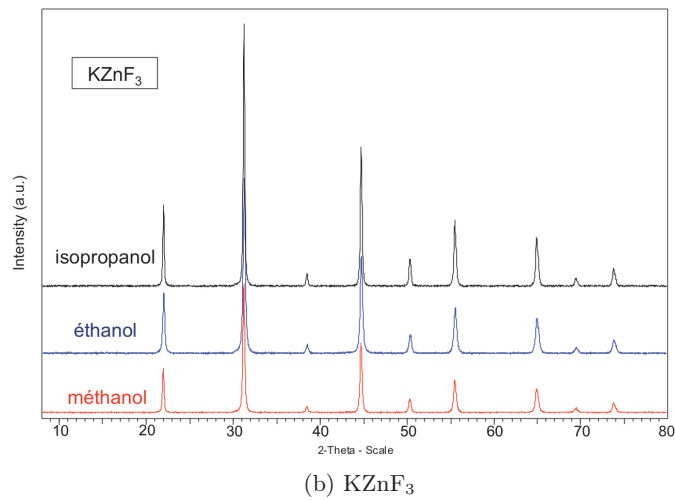
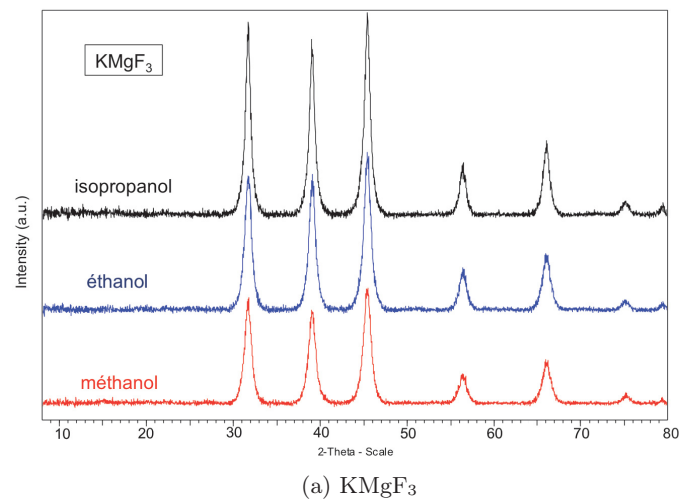


FIGURE 2.6: Diffractogrammes RX des composés KMgF_3 , KZnF_3 et KCoF_3 synthétisés dans différents solvants et calcinés à 300°C sous Argon.

2.3 Caractérisations des composés.

2.3.1 Caractérisations de surface : mesure de surface spécifique et dosage du taux d'oxygène.

La surface spécifique et le taux d'oxygène sont des paramètres essentiels pour la connaissance de ces fluorures. En effet, l'état de surface semble primordial pour évaluer des propriétés d'absorption de ces composés. Ces deux propriétés sont étroitement reliées aux éléments qui composent le matériau mais également au traitement thermique qu'il subit. Nous parlons ici des fluorations directes sous 10% F₂ et 90% Ar à différentes températures.

Les mesures de surfaces spécifiques ont été faites selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) basée sur l'adsorption d'Azote à la surface du matériau. Le dosage du taux d'oxygène est mesuré à l'aide d'un spectromètre FTIR couplé à un four dans lequel a lieu la combustion rapide à très haute température du composé dans un creuset en graphite. Lors de sa décomposition et réaction avec le creuset en graphite, il y a formation de CO qui est alors dosé par spectroscopie infrarouge. Ces dosages prennent en compte les atomes d'oxygène présents dans la structure même de composé, on ne dose pas ici l'oxygène qui appartient aux molécules d'eau physisorbées.

Si nous nous intéressons tout d'abord aux résultats obtenus pour les composés ternaires KMgF₃ et KZnF₃, nous pouvons déjà voir sur le Tableau 2.6 que ces deux composés n'ont pas les mêmes caractéristiques. KMgF₃ présente dès le début après calcination à 300°C sous Argon en sortie de micro-ondes une grande surface spécifique de 132 m²/g et un taux x de groupements hydroxyles de 0,25. Cette grande surface spécifique est en accord avec les diffractogrammes obtenus Figure 2.2, où nous observons déjà des pics de diffraction assez larges. Il est intéressant de voir que l'augmentation de la température de fluoration s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique (jusqu'à 81 m²/g pour une température de 500°C) ainsi que du taux d'oxygène (Figure 2.7a). La température de fluoration va ainsi permettre de moduler ces deux propriétés importantes afin de sélectionner des valeurs de surfaces spécifiques ciblées. Malgré une haute température de fluoration de 500°C, le taux d'oxygène de 0,13 et la surface spécifique restent élevés pour le composé KMgF₃.

Dans le cas de KZnF₃, la surface spécifique du composé simplement calciné est déjà beaucoup moins importante (14 m²/g), presque dix fois moins grande que celle de KMgF₃ pour la même étape de traitement. De plus, malgré une fluoration jusqu'à 400°C sous 10% F₂, la surface spécifique n'évolue pas. En ce qui concerne le taux d'oxygène, il est comparable à celui de KMgF₃ pour des composés calcinés mais diminue plus fortement lors de fluoration à température plus élevée jusqu'à atteindre une valeur de x égale à 0,07 (Figure 2.7) après traitement à 400°C sous F₂.

Il est à noter cependant que pour le composé KMgF₃ fluoré à 300°C nous avons une surface spécifique et un taux d'oxygène légèrement supérieurs (même ordre de grandeur) à ceux du composé fluoré à 200°C. Ces résultats sont à confirmer plus tard avec d'autres analyses.

	Température de prétraitement	Surface spécifique (m ² /g) (± 2 m ² /g)	x
KMgF _{3-x} (OH) _x	calciné 300°C sous Ar	132	0,25 ($\pm 0,02$)
	Fluoré 200°C	115	0,17 ($\pm 0,01$)
	Fluoré 300°C	120	0,20 ($\pm 0,01$)
	Fluoré 400°C	90	0,14 ($\pm 0,01$)
	Fluoré 500°C	81	0,128 ($\pm 0,006$)

(a) Surfaces Spécifiques et valeurs de x pour KMgF₃ calciné et fluoré à différentes températures de fluoration.

	Température de prétraitement	Surface spécifique (m ² /g) (± 2 m ² /g)	x
KZnF _{3-x} (OH) _x	calciné 300°C sous Ar	14	0,19 ($\pm 0,02$)
	Fluoré 200°C	16	0,09 ($\pm 0,01$)
	Fluoré 400°C	14	0,074 ($\pm 0,007$)

(b) Surfaces Spécifiques et valeur de x pour KZnF₃ calciné et fluoré à différentes températures de fluoration.TABLE 2.6: Tableaux récapitulatifs des mesures de surfaces spécifiques et dosages d'oxygène des composés KMgF₃ (a) et KZnF₃ (b).

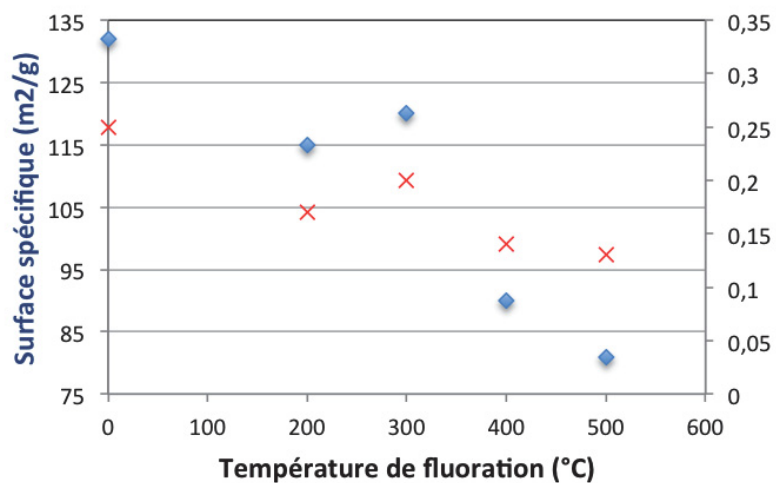
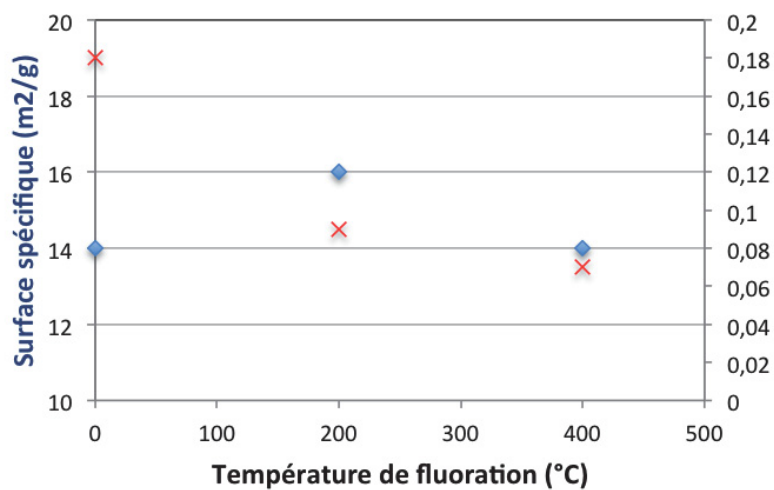
(a) KMgF₃(b) KZnF₃

FIGURE 2.7: Graphiques montrant l'évolution de la surface spécifique et du taux d'oxygène (x) dans les composés KMgF₃ (a) et KZnF₃ (b) en fonction de la température de fluoration

En analysant les résultats et en visualisant les graphiques en Figure 2.9, la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ se situe du point de vue des surfaces spécifiques et taux d'oxygène à des valeurs intermédiaires. $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ présente une grande surface spécifique qui évolue en fonction de la température de fluoration, que l'on peut donc moduler, et un taux d'oxygène plus faible que KMgF_3 qui diminue jusqu'à 0,05 à 400°C sous Fluor. Cette solution solide permet de tirer partie du meilleur de chacun des composés. Il semble également possible de moduler ces propriétés en choisissant la température de fluoration adéquate mais aussi le taux de Magnésium et de Zinc dans la solution solide $\text{KMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_3$.

	Température de prétraitement	Surface spécifique (m^2/g) ($\pm 2\text{m}^2/\text{g}$)	x
$\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_{3-x}(\text{OH})_x$	calciné 300°C sous Ar	96	0,167 ($\pm 0,008$)
	Fluoré 200°C	65	0,106 ($\pm 0,005$)
	Fluoré 400°C	37	0,045 ($\pm 0,002$)

TABLE 2.7: Tableau récapitulatif des mesures de surfaces spécifiques et dosages d'oxygène de la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$.

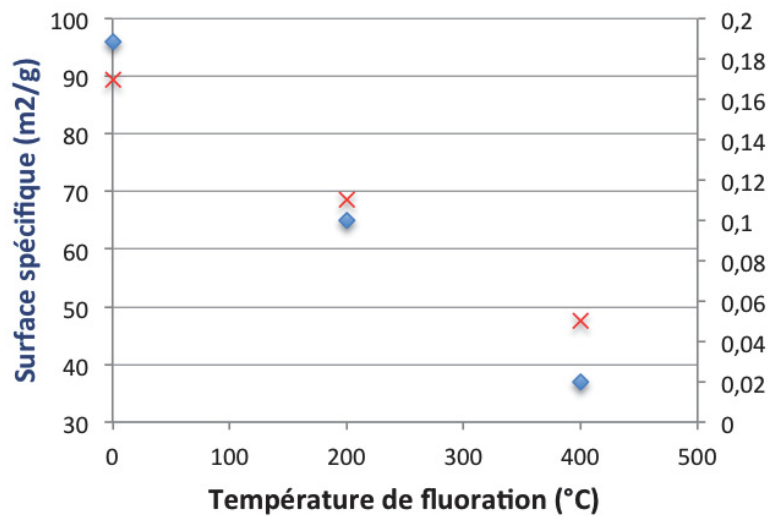
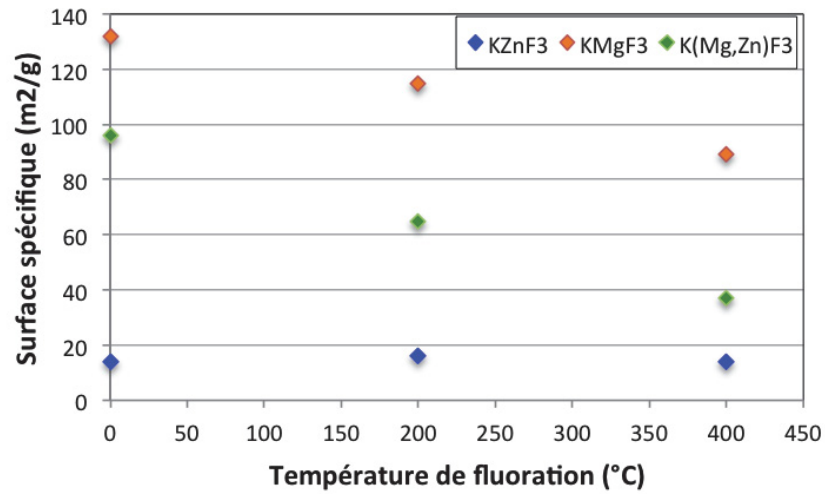
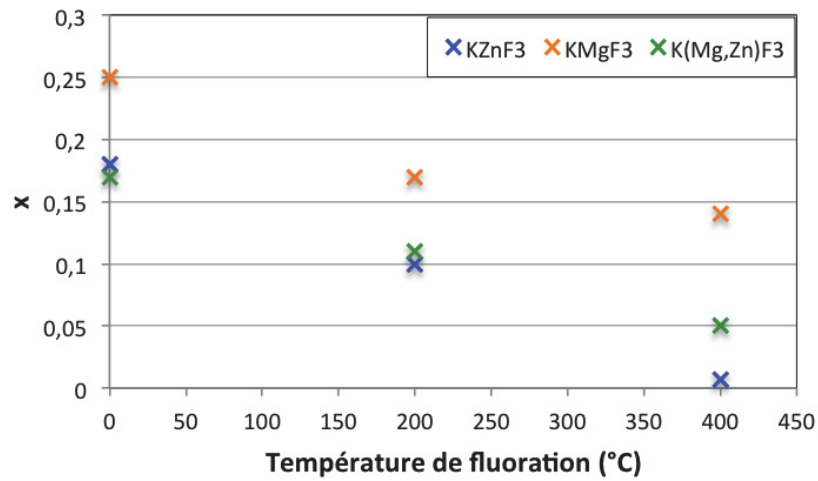


FIGURE 2.8: Surfaces spécifiques et taux d'oxygène (x) dans la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ pour différentes températures de fluoration.



(a) Comparaison des surfaces spécifiques.



(b) Comparaison des taux d'oxygène (x).

FIGURE 2.9: Comparaison des surfaces spécifiques (a) et des taux d'oxygène (b) de la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ avec ceux de KMgF_3 et KZnF_3 .

De même les analyses ont été faites sur les fluorures binaires. La surface spécifique de MgF_2 ne semble pas sensible à la fluoration pour de faibles températures. Par contre elle chute pour une température de 400°C , passant de 68 à $14 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figure 2.10). Des températures de fluoration intermédiaires et l'analyse du composé seraient nécessaires afin de pouvoir affiner ces résultats.

En ce qui concerne ZnF_2 , celui-ci réagit comme KZnF_3 avec dans un premier temps une faible modification de sa surface spécifique qui évolue peu en fonction de la température de fluoration. Contrairement aux composés ternaires, c'est le composé à base de Magnésium qui présente la plus faible quantité d'oxygène pour des surfaces spécifiques plus élevées. Ces résultats seront intéressants à comparer à ceux obtenus en RMN du solide présentés dans la partie suivante.

	Température de prétraitement	Surface spécifique (m^2/g) ($\pm 2\text{m}^2/\text{g}$)	x
$\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$	calciné 300°C sous Ar	65	0,094 ($\pm 0,005$)
	Fluoré 200°C	68	0,043 ($\pm 0,002$)
	Fluoré 400°C	14	0,017 ($\pm 0,001$)

(a) Surfaces Spécifiques et valeur de x pour MgF_2 calciné et fluoré à différentes températures.

	Température de prétraitement	Surface spécifique (m^2/g) ($\pm 2\text{m}^2/\text{g}$)	x
$\text{ZnF}_{2-x}(\text{OH})_x$	calciné 300°C sous Ar	9	0,136 ($\pm 0,007$)
	Fluoré 200°C	8	0,11 ($\pm 0,005$)
	Fluoré 400°C	2	0,038 ($\pm 0,002$)

(b) Surfaces Spécifiques et valeur de x pour ZnF_2 calciné et fluoré à différentes températures.

TABLE 2.8: Tableaux récapitulatifs des mesures de surfaces spécifiques et dosages d'oxygène des composés MgF_2 (a) et ZnF_2 (b).

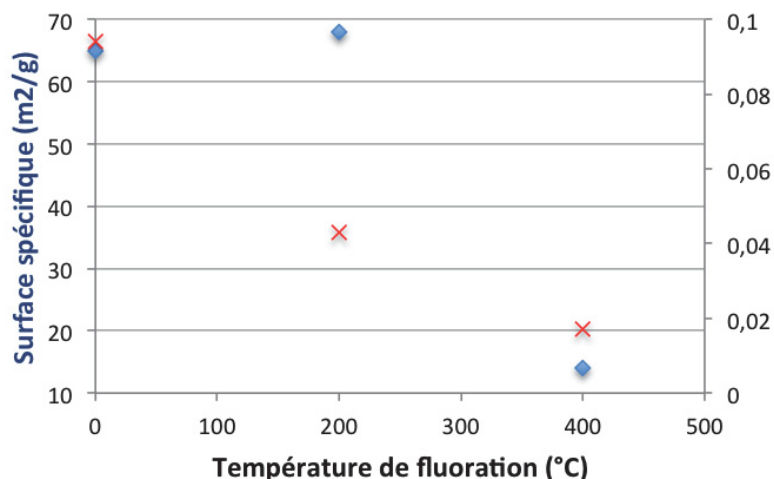
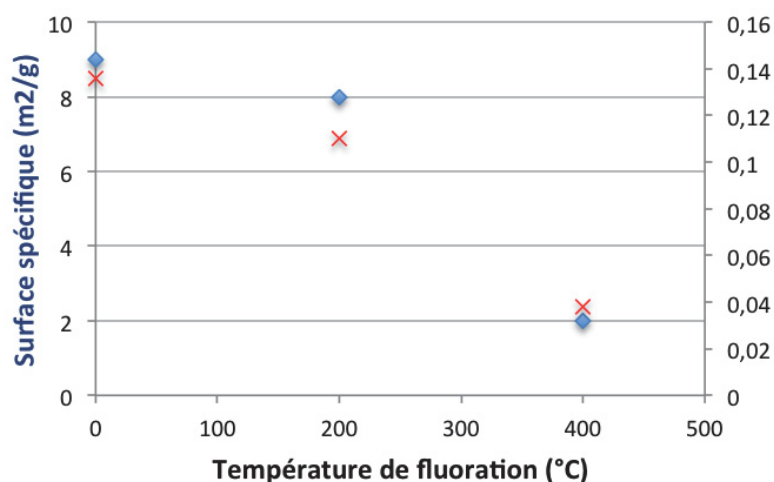
(a) MgF₂(b) ZnF₂

FIGURE 2.10: Evolution de la surface spécifique et du taux de groupements hydroxyles x dans les composés MgF₂ (a) et ZnF₂ (b) en fonction de la température de fluoration

D'après ces premières caractérisations de surface, nous pouvons voir que les caractéristiques de ces composés sont largement influencées par la nature des éléments qui les composent mais aussi par la présence ou non de Potassium. Les composés ternaires sont vraiment différents selon qu'ils contiennent du Magnésium ou du Zinc. Deux éléments électropositifs comme K⁺ et Mg²⁺ stabilisés dans la même structure vont permettre d'obtenir des composés fortement divisés et qui malgré une température de fluoration élevée, arrivent à conserver une surface spécifique importante de 81 m²/g à 500°C sous F₂. Nous voyons bien que pour le même cation dans un composé comme MgF₂, la surface spécifique passe de 68 à 14 m²/g pour une température de fluoration de 400°C. Dans

KZnF₃, la présence du Zinc beaucoup plus électronégatif, ne semble pas nous permettre d'obtenir de grandes surfaces spécifiques et même de fortes températures de fluoration ne font pas évoluer sa surface spécifique plafonnée à 10m²/g.

L'évolution du taux de groupements hydroxyles est aussi intéressante à comparer. Dans l'absolu KZnF₃ a un taux d'oxygène moins important que KMgF₃ mais il présente une surface spécifique presque dix fois plus faible. Pour un même taux d'oxygène entre ces deux composés, la différence de surface spécifique est très importante. L'affinité des groupements hydroxyles ne semble pas être la même. Par contre en comparant les taux d'oxygène des composés binaires on observe le contraire. Le taux de OH est faible dans MgF₂ malgré de grandes surfaces spécifiques (jusqu'à des températures de fluoration de 200°C) alors qu'il est plus élevé dans ZnF₂. La combinaison entre un Potassium très électropositif et un autre élément moins électropositif pourrait être à l'origine de ces phénomènes.

La solution solide présente dès lors des propriétés optimisées en terme de surface et de taux d'oxygène. De surface spécifique intermédiaire mais néanmoins très intéressante, elle peut être modulée par la température de fluoration. Cette solution solide semble être fort prometteuse pour la suite des études, notamment pour les expériences d'absorption des impuretés.

2.3.2 Analyses thermogravimétriques sous Hélium

Dans un premier temps nous avons caractérisé par analyse thermogravimétrique (ATG), les composés ternaires KMgF₃ et KZnF₃ calcinés et fluorés à différentes températures afin d'observer leur comportement en fonction de la température.

Chaque expérience présente le même profil en température avec une montée en température de 30°C à 700°C à 2°C /min suivi d'un plateau de 2 heures et d'une descente à 10°/min sous un flux d'Hélium de 50 mL/min. Quelques-unes des expériences ont été couplées à un spectromètre de masse afin de pouvoir identifier des espèces pouvant être dégazées du composé, notamment de l'eau ou du HF.

Les premières expériences ont été faites sur KMgF₃ calciné à 300°C sous Argon comme le montre la Figure 2.11. Nous pouvons voir une première perte de masse de 1,71% jusqu'à 170 °C environ suivie d'une seconde perte de masse d'environ 2% qui se termine vers T=500°C. Au total cela fait une perte de masse de 3,75%. Afin d'identifier les espèces responsables de cette perte de masse, nous avons couplé un spectromètre de masse à l'analyse ATG. La perte de masse et donc la quantité de matière correspondante étant assez faible il a fallu modifier légèrement les paramètres de montée en température. Nous avons augmenté la montée en température à 10°C/min, accélérant ainsi le procédé de décomposition et envoyant sur le détecteur du spectromètre de masse une quantité plus importante de matière par unité de temps. La Figure 2.12a montre le suivi des pertes de masse du même composé KMgF₃ calciné à 300°C sous Argon mais avec des rampes de montée en température différentes. Nous observons que ce changement a une incidence sur la première perte de masse et donc la perte de masse totale de l'échantillon. En effet, la première perte de masse est plus importante

pour une montée en température lente de 2°C/min. Cependant il est intéressant de noter que la seconde perte de masse est équivalente pour les deux expériences et seule la première perte liée à l'eau absorbée évolue notablement. Les résultats issus du spectromètre de masse (Figure 2.12b) montrent clairement la présence d'eau mais pas du Fluor. En effet lors des deux pertes de masse, nous pouvons voir que le signal $m/z = 18$ correspondant à H_2O s'intensifie. Le second départ d'eau pourrait correspondre au départ des groupements hydroxyles que nous avons dosé précédemment.

Cette technique ne permet pas de différencier nettement l'eau adsorbée en surface de l'eau due à des départs de groupements hydroxyles. C'est pour cela qu'il semble difficile de pouvoir en déduire un taux de groupement hydroxyles et de les comparer à ceux obtenus lors du dosage d'oxygène, d'autant plus que ce départ d'eau est très sensible à la vitesse de montée en température.

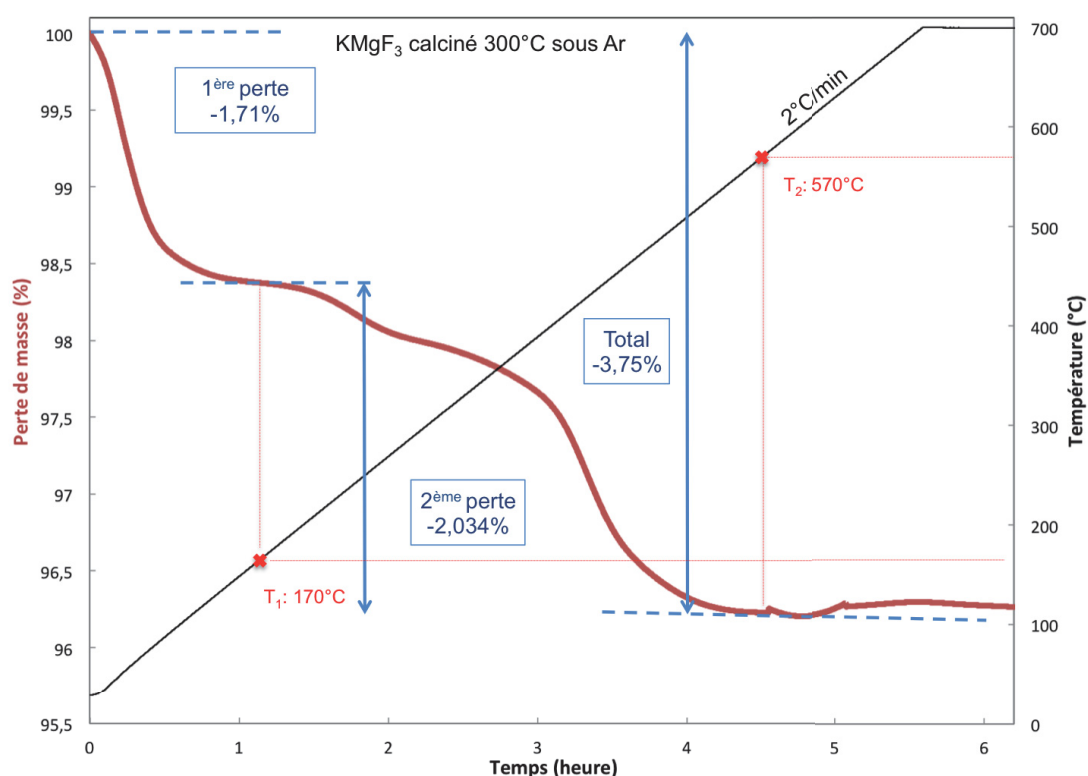
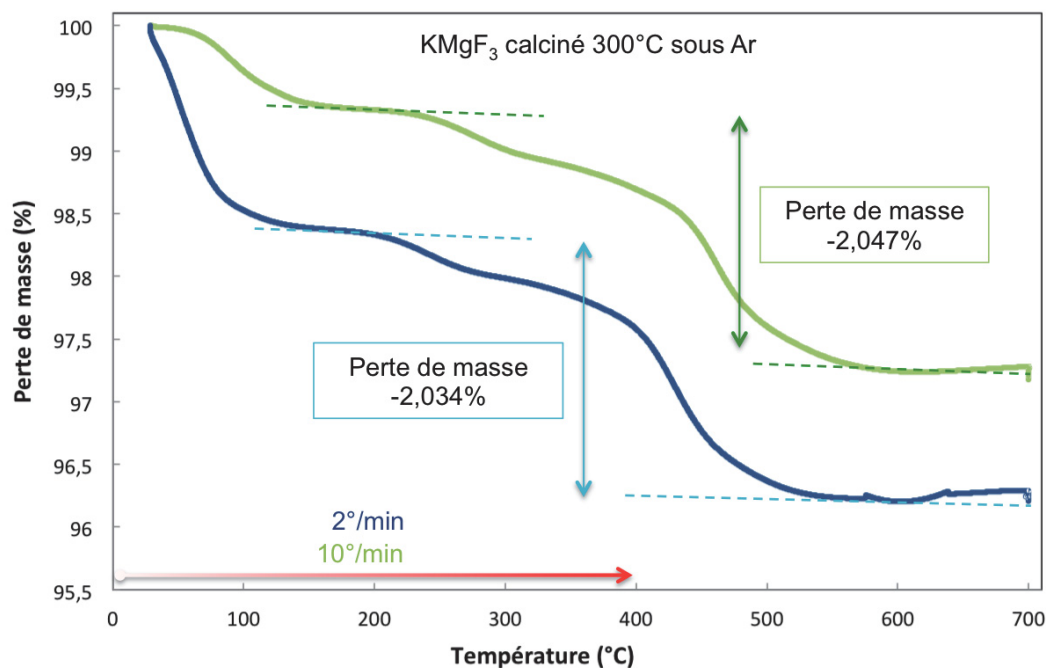
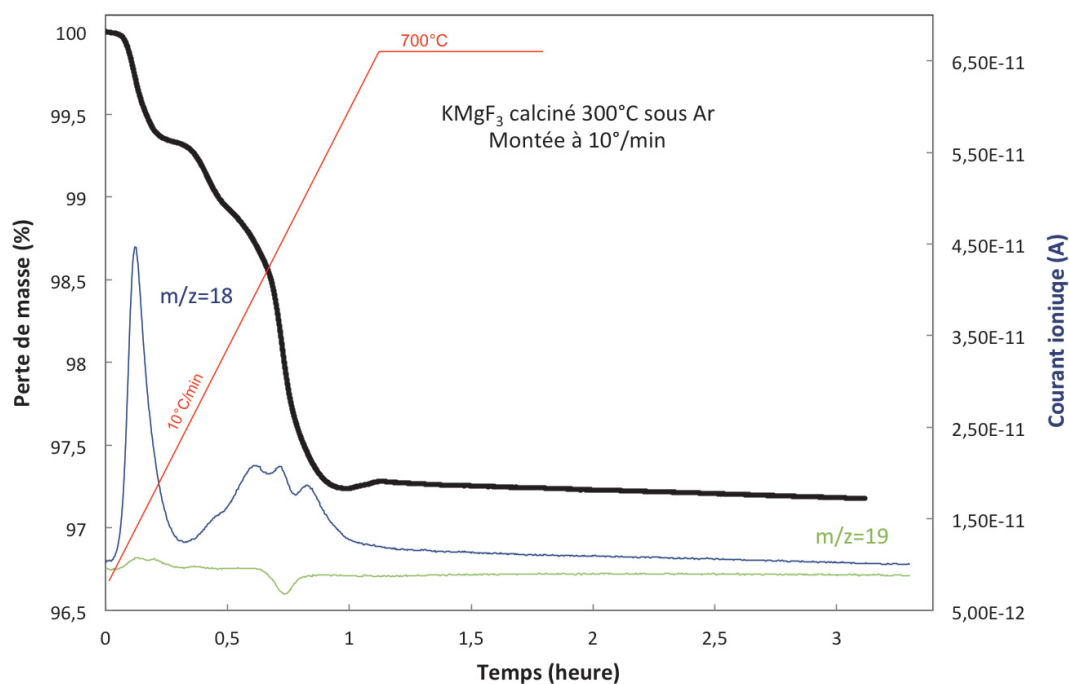


FIGURE 2.11: ATG sous He (50 mL/min) de $KMgF_3$ calciné à 300°C (montée à 2°C/min).



(a) Comparaison des 2 expériences ATG

(b) Superposition de la perte de masse de KMgF_3 et des signaux de l'eau et du Fluor détectés par spectrométrie de masse (montée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$).FIGURE 2.12: Comparaison des ATG sous He ($50\text{ mL}/\text{min}$) de KMgF_3 calciné à 300°C sous Ar à différentes rampes de températures (a) et signaux de l'eau et du Fluor détectés par spectrométrie de masse.

Nous avons fait par la suite, les mêmes expériences sur KMgF_3 fluoré à 200, 300 et 400°C sous 10% F_2 .

La Figure 2.13 rassemble les courbes obtenues lors des analyses par ATG. Pour des températures inférieures à 150°C, nous pouvons voir pour les composés calcinés, fluorés à 200°C et à 300°C, une diminution de la perte de masse avec l'augmentation de la température de fluoration. La courbe du composé fluoré à 400°C a un comportement singulier avec une première perte plus conséquente que les autres qui apparait de surcroît à plus haute température. Les pertes de masse sont vraiment faibles et les différences que nous obtenons en fonction des composés peuvent être dues aux composés mais aussi à des conditions externes de manipulation ou stockage. Cependant pour des températures comprises entre 150°C et 400°C il semble que le composé fluoré à 300°C soit le plus stable thermiquement.

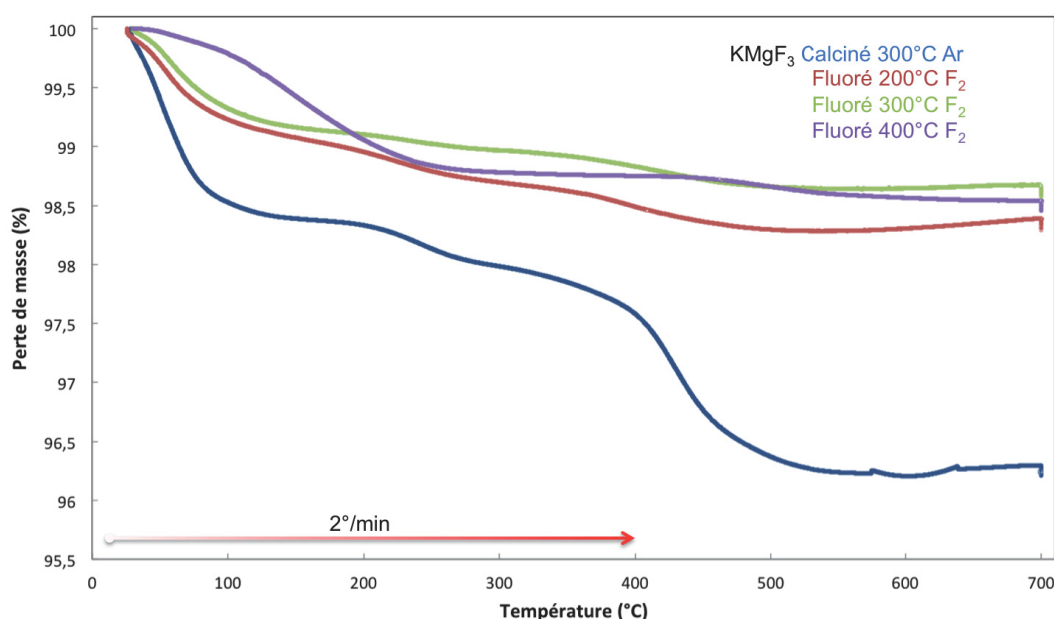


FIGURE 2.13: ATG sous He (50 mL/min) de KMgF_3 calciné et fluoré à 200, 300 et 400°C.

Les mêmes expériences ont été faites sur KZnF_3 calciné et fluoré à 200°C et sont présentées en Figure 2.14. Nous observons une première perte de masse de 1,05% et 0,305% pour KZnF_3 calciné et fluoré respectivement. Dans un second temps nous observons une seconde perte de masse à partir d'environ 400°C pour le composé calciné et 620°C pour le composé fluoré. Ces pertes de masses sont continues et à la fin de l'expérience, nous n'avons toujours pas atteint de plateau marquant la fin de cette décomposition. Ces expériences ont toutes les deux été couplées au spectromètre de masse et nous pouvons voir sur les graphiques présentés en Figures 2.15a et 2.15b que ces pertes de masse sont dues à un départ de Fluor. Nous voyons effectivement le signal $m/z = 19$ en constante augmentation. Il semble donc que nous ayons une décomposition des composés. Ceci est en contradiction avec la publication de Hua *et al* [11] qui indiquait une stabilité de KZnF_3 en température jusqu'à 870°C.

Afin de caractériser au mieux cette décomposition, nous avons analysé par diffraction des rayons X le composé KZnF_3 fluoré à 200°C après son passage sous ATG. Le diffractogramme présenté en Figure 2.16 montre que nous avons une démixtion de phase et donc la présence de $\text{K}_3\text{Zn}_2\text{F}_7$ et ZnO qui accompagne celle de KZnF_3 .

Cela semble cohérent avec l'équation $3\text{KZnF}_3 = \text{K}_3\text{Zn}_2\text{F}_7 + \text{ZnO} + \text{F}_2$. Les molécules F_2 ou HF du fait de la présence de groupements OH sont ainsi détectées par spectrométrie de masse.

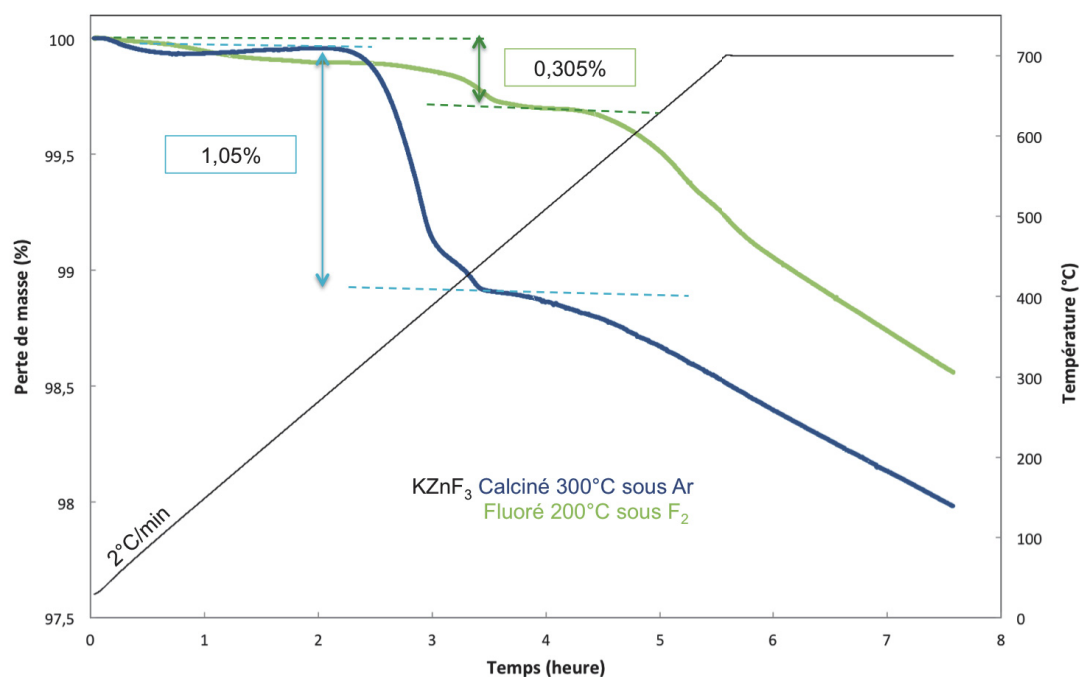
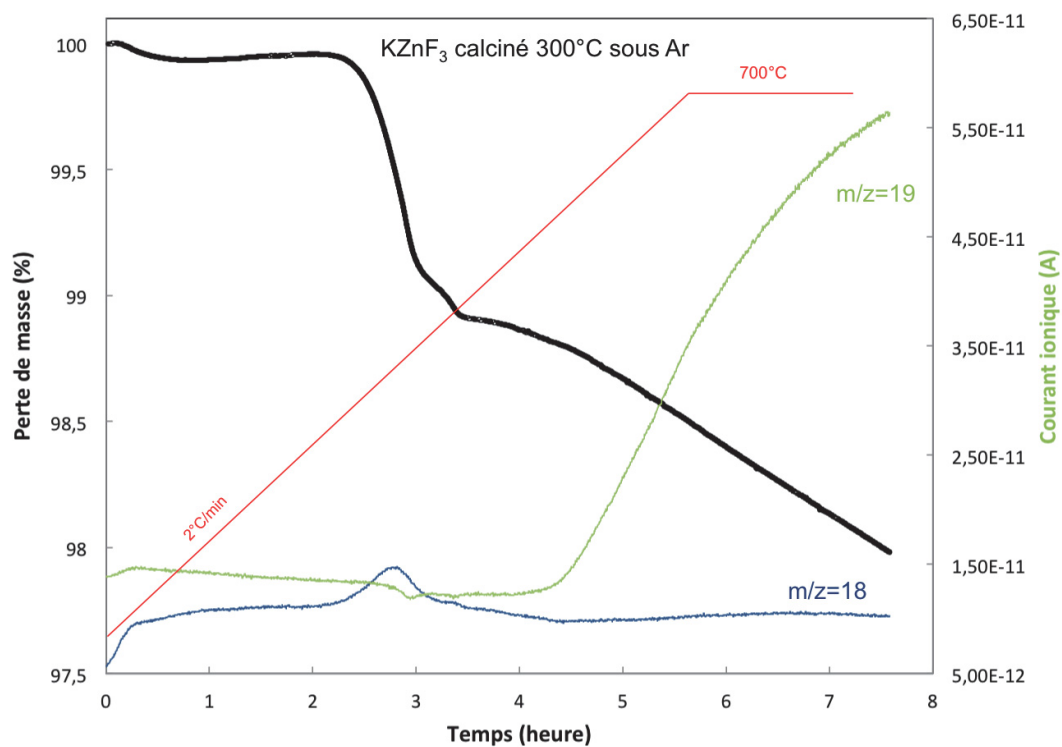
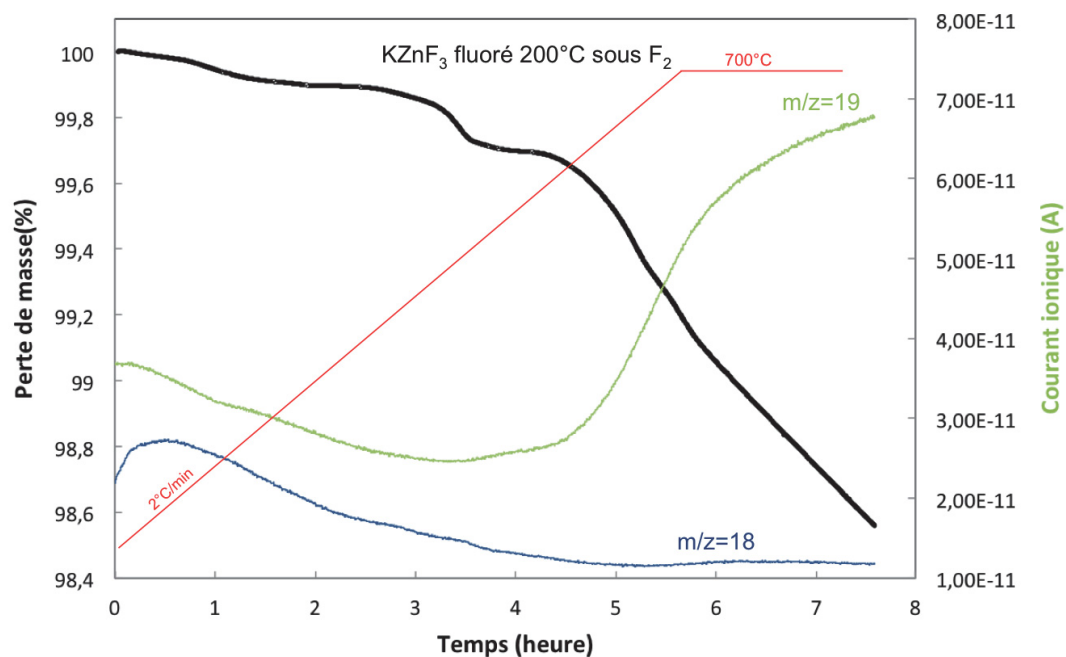


FIGURE 2.14: ATG sous He (50 mL/min) de KZnF_3 calciné et fluoré à 200°C .

(a) KZnF_3 calciné 300°C sous Argon(b) KZnF_3 fluoré à 200°C sous 10% F_2 FIGURE 2.15: ATG sous He (50mL/min) de KZnF_3 calciné (a) et fluoré à 200°C (b) couplé avec un spectromètre de masse.

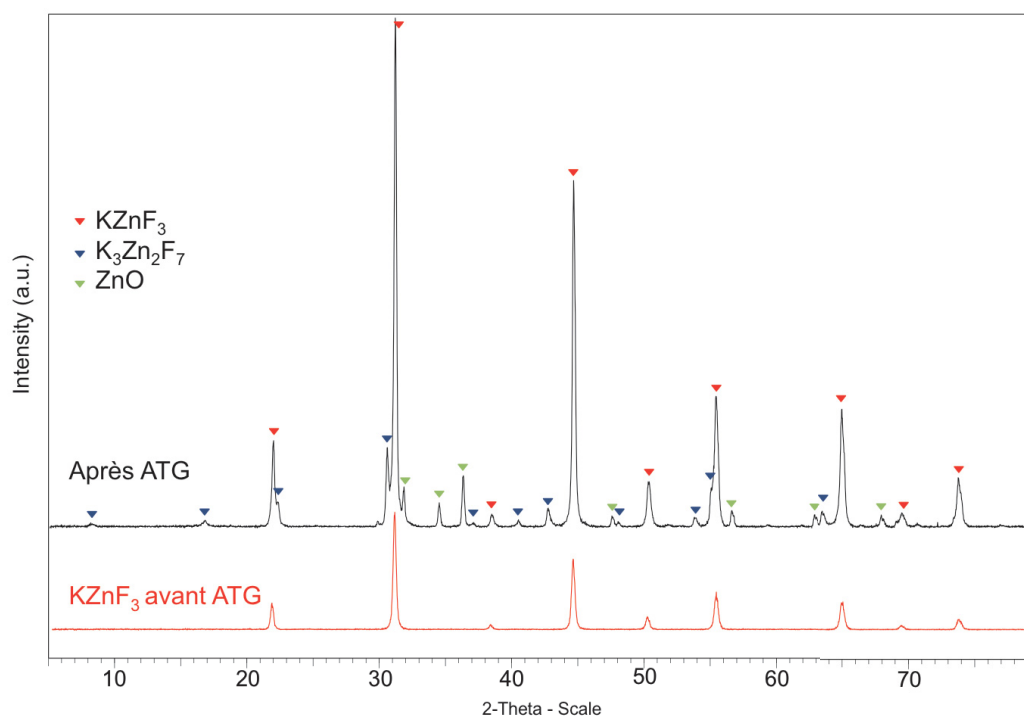


FIGURE 2.16: Diffractogramme RX du mélange de phases obtenu après l'analyse ATG à 700°C sous Hélium de KZnF₃ traité par F₂ à 200°C.

2.3.3 RMN du solide de ¹⁹F et de ¹H.

Afin de mettre en évidence les groupements hydroxyles contenus dans nos matériaux et essayer de corréler les résultats que nous avons obtenus aux mesures du taux d'oxygène et surfaces spécifiques, nous avons travaillé en collaboration avec C. Legein (Laboratoire des Oxydes et Fluorures du Mans) et M. Body (Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé du Mans) sur des analyses par RMN du Fluor ¹⁹F et du proton ¹H.

Les analyses RMN ¹H et ¹⁹F permettent de mieux appréhender les environnements du Fluor et du proton et mettre en avant les groupements hydroxyles en interaction entre eux. Les analyses ont été faites sur les composés calcinés à 300°C sous Argon, puis fluorés à différentes températures. Le Tableau 2.9 fait l'inventaire des différents composés ternaires analysés et rappelle également les surfaces spécifiques et dosage d'oxygène de chacun.

Composés	Température de traitements	Surface spécifique (m ² /g) ($\pm 2m^2/g$)	x
KMgF _{3-x} (OH) _x	calciné 300°C sous Ar	132	0,25 ($\pm 0,02$)
	Fluoré 200°C	115	0,17 ($\pm 0,01$)
	Fluoré 300°C	120	0,20 ($\pm 0,01$)
	Fluoré 400°C	90	0,14 ($\pm 0,01$)
	Fluoré 500°C	81	0,126 ($\pm 0,006$)
KZnF _{3-x} (OH) _x	calciné 300°C sous Ar	14	0,19 ($\pm 0,02$)
	Fluoré 400°C	14	0,074 ($\pm 0,007$)
KMg _{0,5} Zn _{0,5} F _{3-x} (OH) _x	calciné 300°C sous Ar	96	0,167 ($\pm 0,008$)
	Fluoré 200°C	65	0,106 ($\pm 0,005$)
	Fluoré 400°C	37	0,045 ($\pm 0,002$)

TABLE 2.9: Tableau récapitulatif des surfaces spécifiques et taux d'oxygène des composés ternaires.

Conditions expérimentales : Les spectres ont été enregistrés par M. Body (LEPC) sur un spectromètre Bruker Avance 300 ($B_0 = 7T$, fréquence de Larmor de 1H et ^{19}F respectivement 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 1H et ^{19}F ont été acquis en utilisant l'expérience de Hahn 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 micro-secondes ont été appliquées pour les deux noyaux et des temps de recyclage de 5 et 10 secondes ont été appliquées à 1H et ^{19}F , respectivement. Le TMS (tétraméthylsilane) et $CFCl_3$ ont été utilisés comme références (0 ppm) pour les déplacements chimiques de 1H et ^{19}F respectivement. Pour les spectres du ^{19}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.

Le déplacement chimique en spectroscopie RMN dépend de plusieurs facteurs propres au matériau comme par exemple la coordinence du Fluor, la longueur de la liaison M-F, la nature de métal M et dans notre cas, la surface spécifique et le nombre de groupement OH autour de lui avec lesquels il interagit. Sur les spectres obtenus, nous pouvons ainsi comparer la valeur du déplacement chimique, la largeur et l'intensité relative des raies. De même en RMN 1H , nous observons les protons des groupements hydroxyles qui peuvent être soit isolés soit « liés » ce qui dans ce cas traduit également les liaisons hydrogènes dans le matériau. Le Tableau 2.10 rassemble les longueurs de liaisons et les valeurs des déplacements chimiques donnés dans la littérature pour les composés KMgF₃, KZnF₃, MgF₂ et ZnF₂ en RMN ^{19}F du solide.

	Coordinnence F	Longueur de la liaison M-F (Å)[70]	Déplacement chimique
KMgF ₃	2	1,987	-184,1[70]
KZnF ₃	2	2,027	-190,6[70]
MgF ₂	3	1,991	-196,11[70] -198[71, 69]
ZnF ₂	3	2,033	-203,1[70] -204,7[72]

TABLE 2.10: Tableau récapitulatif des coordinnences du Fluor, des longueurs de liaison et des déplacements chimiques des composés KMF₃ et MF₂ dans la littérature.

Nous pouvons voir sur la Figure 2.17 les spectres superposés des composés KMgF₃ calciné et fluorés à différentes températures. La raie centrale, à un déplacement chimique de -184 ppm, correspond à l'environnement principal du Fluor (rappelons que le réseau de ce composé est fait d'octaèdre MF₆ partageant leurs sommets pour former des cages dans lesquelles s'insèrent les cations K⁺). Le site du F⁻ est de symétrie axiale, coordonné par deux ions M²⁺ comme premiers voisins et quatre ions alcalins comme prochains plus proches voisins [70]. L'élargissement de la raie montre que l'environnement du Fluor est perturbé par des groupements hydroxyles voisins. La largeur de cette raie tend à diminuer avec le nombre de groupements hydroxyles dans le matériau. Ceci confirme bien les résultats du dosage d'Oxygène ainsi que la diminution de la surface spécifique avec l'augmentation de la température de fluoration. Une remarque est tout de même à faire pour la température de fluoration à 300°C. Nous avons vu précédemment que la surface spécifique et le taux d'oxygène pour le composé fluoré à 300°C n'évoluent pas dans le bon sens à savoir que le taux d'oxygène est plus élevé pour le composé fluoré à T=300°C. Pour la RMN ¹⁹F, l'évolution des spectres pour ce fluorure traité à 300°C sous F₂ ne semble pas suivre la variation du taux d'OH et de la surface spécifique.

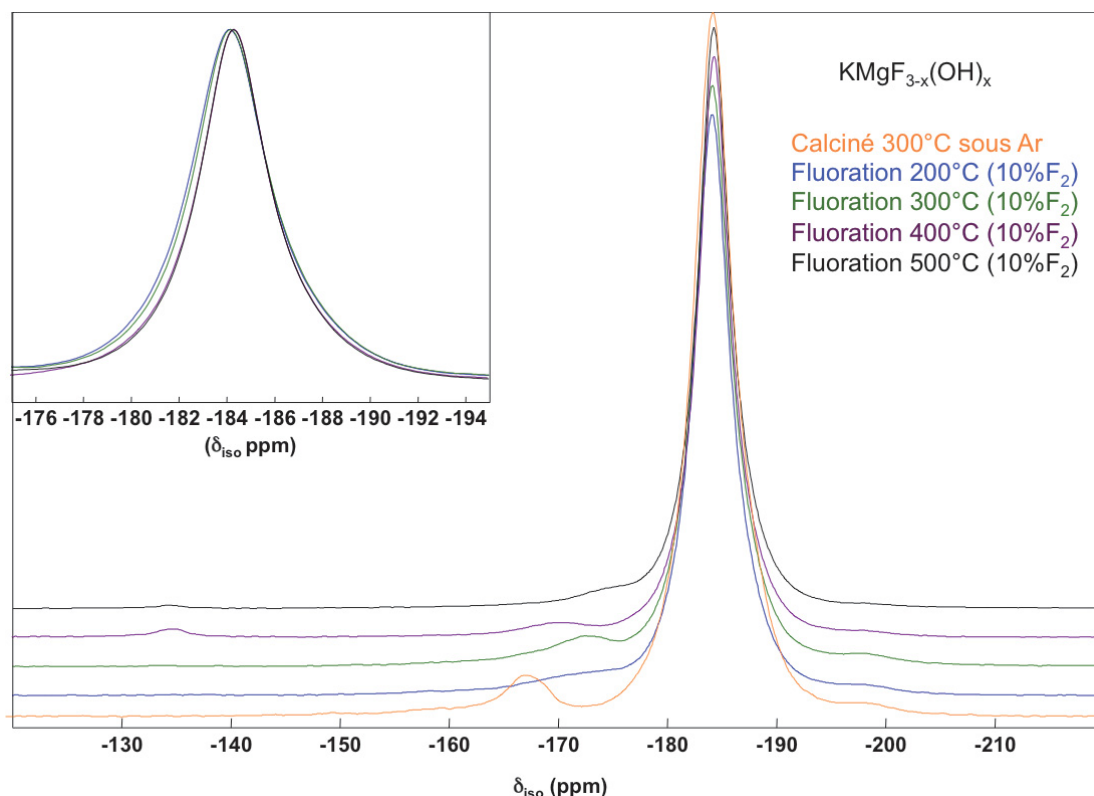


FIGURE 2.17: Spectres RMN ^{19}F des composés KMgF_3 calciné à 300°C sous Ar et à différentes températures de fluoration.

Sur le spectre du composé calciné sous Argon (Figure 2.17 en orange), nous pouvons noter l'apparition d'un pic à plus grand déplacement chimique (à -168 ppm). Ce pic traduit la présence d'un autre type d'interaction entre le Fluor et les groupements hydroxyles. Ce pic satellite est bien défini quand il y a beaucoup de groupements hydroxyles et tend à se déplacer vers la raie centrale avec l'augmentation de la température de fluoration. De manière générale, lorsqu'il y a beaucoup de groupements hydroxyles en surface d'un matériau, cela renforce la liaison M-F soit dans notre cas la liaison Mg-F et rend la liaison moins ionique (plus covalente). Quand le taux de groupements hydroxyles diminue, la liaison Mg-F redevient plus ionique et donc ce pic satellite se déplace vers de plus faibles valeurs de déplacement chimique, c'est à dire vers la raie centrale. Nous pouvons noter un petit pic à -135 qui correspond au signal du KF qui doit être en impureté dans nos composés KMgF_3 fluoré à 400°C et 500°C .

La Figure 2.18 présente les spectres obtenus en RMN ^1H pour les composés KMgF_3 fluorés aux mêmes températures que précédemment. Nous pouvons dans l'ensemble observer deux types de pics. A faible déplacement chimique (≤ 2 ppm) nous avons plusieurs pics fins et rapprochés qui sont caractéristiques de groupements hydroxyles isolés. Ces hydroxyles sont au coeur du matériau et n'évoluent que très peu en fonction de la température de fluoration. A plus grand déplacement chimique (aux alentours de 5 ppm), nous observons un pic plus large qui correspond, par opposition

aux groupements isolés, à ce que nous pouvons appeler des groupements OH liés c'est à dire présentant des interactions et des liaisons hydrogène. Si nous regardons l'évolution des spectres en fonction de la température de fluoration, nous pouvons voir que le groupement de pics à faible déplacement chimique n'évolue quasiment pas (excepté pour le spectre à 300°C sous Argon) alors que celui à plus grand déplacement chimique évolue à la fois en intensité et position. Dans un premier temps, l'intensité de la raie diminue avec l'augmentation de la température de fluoration, ceci concorde bien avec la diminution du taux d'oxygène et de la surface spécifique. Dans un second temps, nous observons le déplacement de la raie vers de plus grands déplacements chimiques avec l'augmentation de la température de fluoration. Cette évolution traduit de plus fortes liaisons hydrogène dans les composés fluorés à plus hautes températures et ayant de plus faible taux d'oxygène.

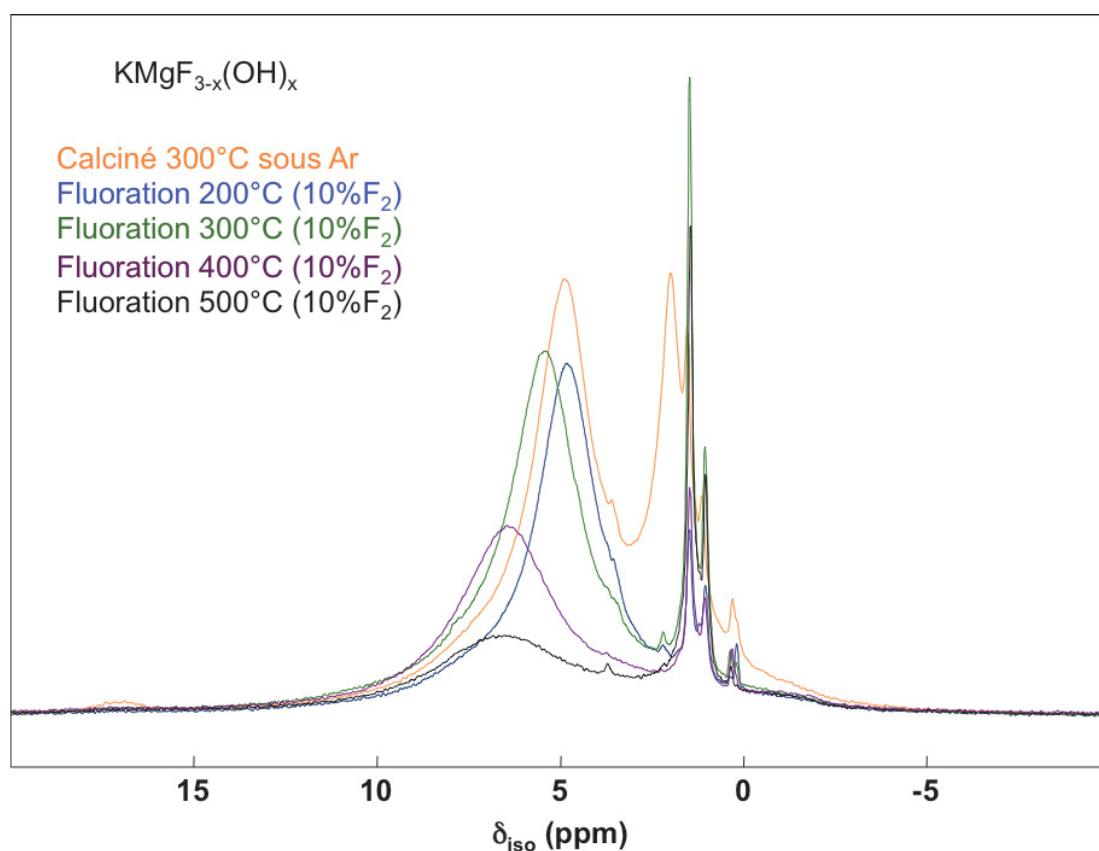


FIGURE 2.18: Spectres RMN ^1H des composés KMgF_3 calcinés à 300°C sous Ar et à différentes températures de fluoration.

Ces expériences nous montrent bien l'évolution de la surface spécifique et du taux d'oxygène dans nos matériaux en fonction de la température de fluoration. A haute température de fluoration, la diminution du nombre de groupements hydroxyles a pour effet l'augmentation de la force des liaisons hydrogène et la diminution de la force des liaisons Mg-F (effet de liaison antagoniste). Nous pouvons schématiser ceci comme sur la Figure 2.19

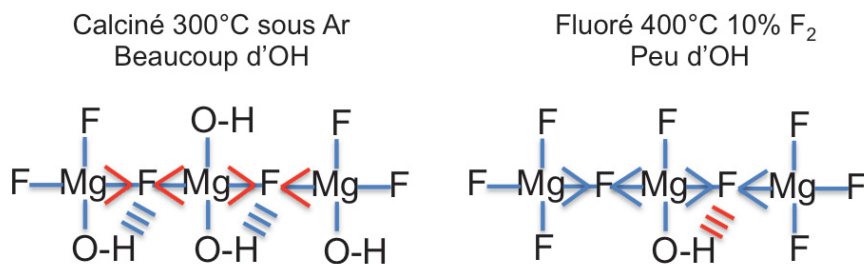


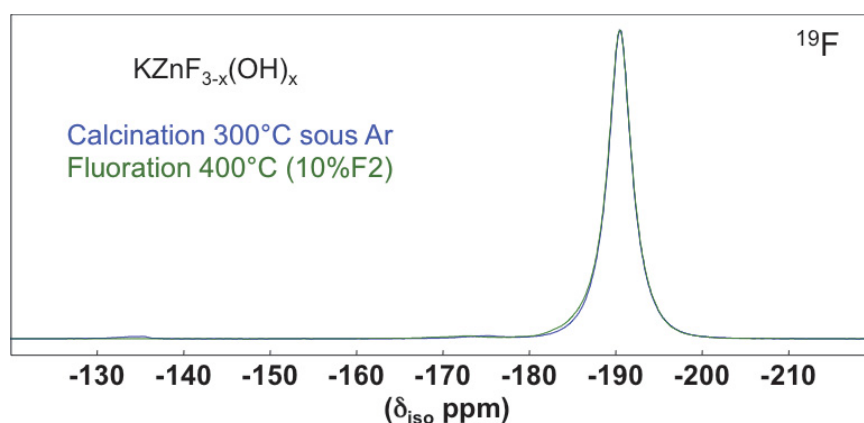
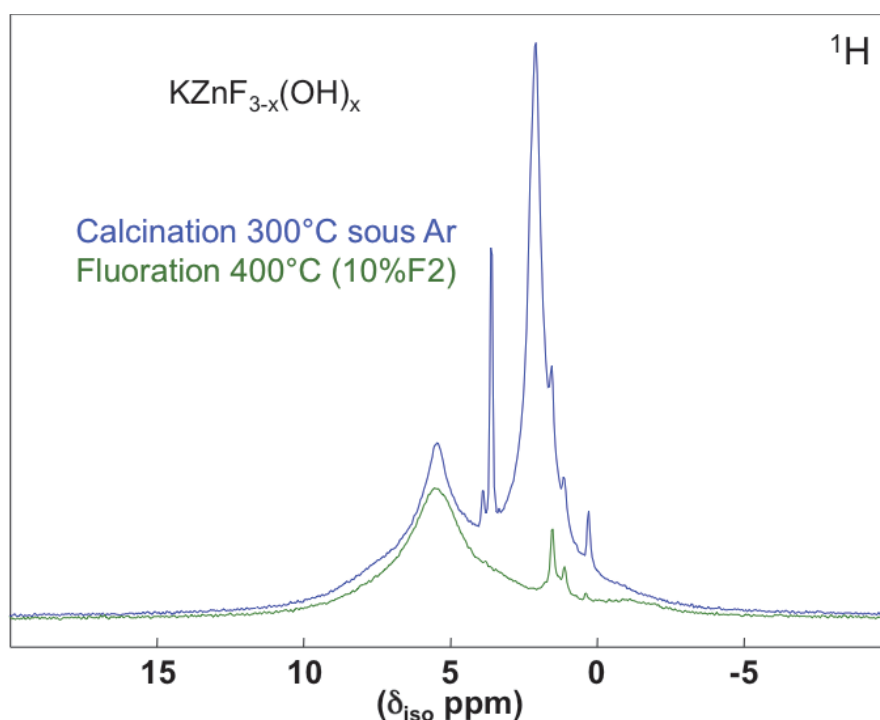
FIGURE 2.19: Schéma explicatif des forces de liaisons en fonction de la température de fluoration.

De même que précédemment, les expériences en RMN ^{19}F et ^1H ont été faites sur les composés KZnF_3 calcinés à 300°C sous Argon et fluorés à 400°C sous 10% F_2 . En RMN ^{19}F (Figure 2.20a), les deux composés présentent une raie à -190 ppm. Si nous comparons ce résultat avec la raie principale des composés KMgF_3 , la raie de KZnF_3 a un déplacement chimique moins élevé que KMgF_3 ce qui confirme une liaison Zn-F plus longue comme nous l'avons vu dans le Tableau 2.10. Les résultats sont concordants avec ceux trouvés dans la littérature.

Contrairement aux spectres de KMgF_3 , les spectres ^{19}F de KZnF_3 calciné à 300°C sous Argon et KZnF_3 fluoré à 400°C ne présentent pas de différences. En effet nous ne voyons sur ces spectres aucune évolution de la largeur de la raie principale ou l'apparition d'un pic satellite à plus grand déplacement chimique. Effectivement KZnF_3 ne présente pas d'évolution de sa surface spécifique en fonction de la température de fluoration mais pourtant nous avons tout de même une évolution du taux de groupements hydroxyles (et ces taux sont comparables à ceux des composés KMgF_3).

Si nous analysons les spectres RMN ^1H (Figure 2.20b), nous retrouvons bien les deux groupements de pics à environ 2 ppm et 5 ppm. Cette fois-ci, nous observons une évolution de l'intensité des pics qui diminue avec la quantité de groupements hydroxyles. Encore une fois, en comparaison des spectres ^1H de KMgF_3 nous n'observons pas de déplacement vers des valeurs plus élevées de déplacement chimique de la raie à 5 ppm.

D'après ces résultats, nous pouvons voir que le Fluor est moins influencé par son environnement de groupements hydroxyles dans le composé KZnF_3 et que la liaison Zn-F ne semble pas aussi sensible que la liaison Mg-F et reste beaucoup moins modulable. Dans le cas de KMgF_3 , ces liaisons modulables permettent de jouer sur la surface spécifique. C'est peut être pour cela que nous ne semblons pas pouvoir avoir de grandes surfaces spécifiques avec les composés à base de Zinc.

(a) Spectres RMN ^{19}F KZnF_3 (b) Spectres RMN ^1H KZnF_3 FIGURE 2.20: Spectres RMN ^{19}F (a) et ^1H (b) de KZnF_3 calciné 300°C sous Ar et fluoré à 400°C ($10\% \text{ F}_2$)

Les spectres RMN de la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ sont comparés à la Figure 2.21 avec les composés définis KMgF_3 et KZnF_3 . Nous pouvons voir que la raie du déplacement chimique de la solution solide se situe bien au milieu de celles de KMgF_3 et KZnF_3 à -186 ppm.

On note un épaulement sur le spectre de la solution solide calcinée à 300°C sous Argon à de plus faibles valeurs de déplacement chimique. Cet épaulement tend à disparaître avec la fluoruration à 400°C (Figure 2.22a); ceci nous amène à penser qu'il est dû à des groupements hydroxyles. Par

ailleurs, l'épaule apparaît à plus faible déplacement chimique vers le signal de KZnF_3 . On peut supposer qu'il ne s'agit pas d'un autre type d'environnement du Fluor mais plutôt de la signature de la présence préférentielle des groupements hydroxyles proches d'atomes de Zinc. En effet, il se pourrait que par effet d'électronégativité, le Magnésium plus électropositif que le Zinc s'entoure préférentiellement de Fluor, très électronégatif. Ainsi les groupements hydroxyles se retrouvent plus proches des atomes de Zinc. Ces résultats semblent conforter l'hypothèse émise lors des analyses de résultats des dosages d'oxygène. Ils pourraient être aussi à l'origine de la variation anormale du paramètre de maille de la solution solide évoquée au paragraphe 2.2.1 en page 40, à savoir liés à des phénomènes de ségrégation F/OH et Mg/Zn.

Nous notons également la réapparition du pic satellite à -170 ppm (comme dans le cas de KMgF_3) qui se déplacent vers de plus faibles déplacements chimiques avec l'augmentation de la température de fluoration. Ce phénomène montre également la modulation de la force de la liaison, et donc le contrôle de la surface spécifique dans la solution solide.

En RMN ^1H , l'intensité des pics diminue avec le nombre de groupements hydroxyles et la surface spécifique. De plus la raie associée aux liaisons hydrogène évolue également mais sans tendance particulière.

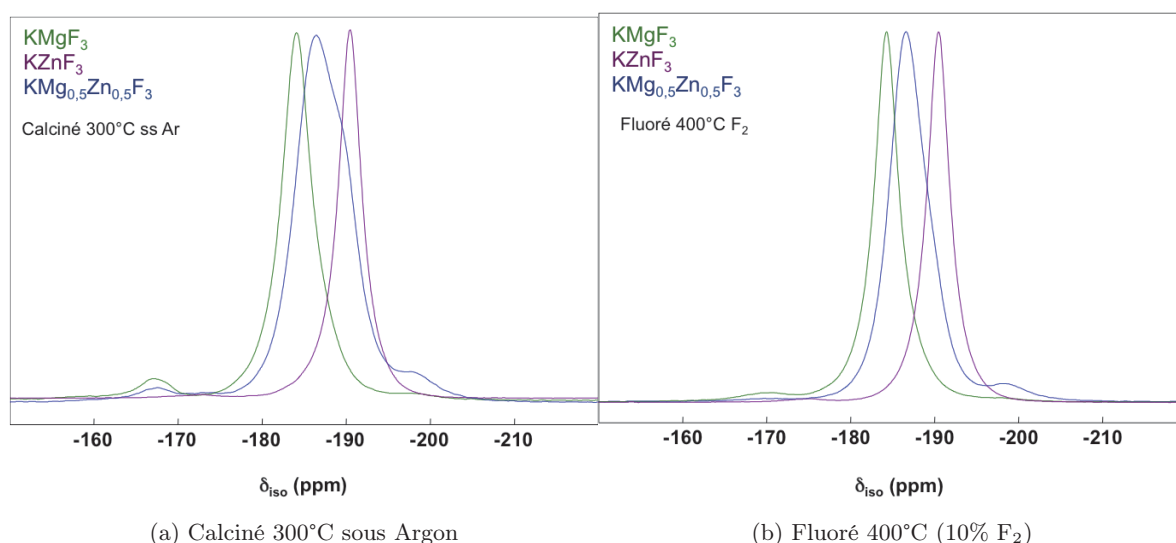


FIGURE 2.21: Comparaisons des spectres RMN ^{19}F de $\text{KMg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{F}_3$ avec ceux de KMgF_3 et KZnF_3 calcinés à 300°C sous Ar (a) et fluorés à 400°C (10% F_2) (b).

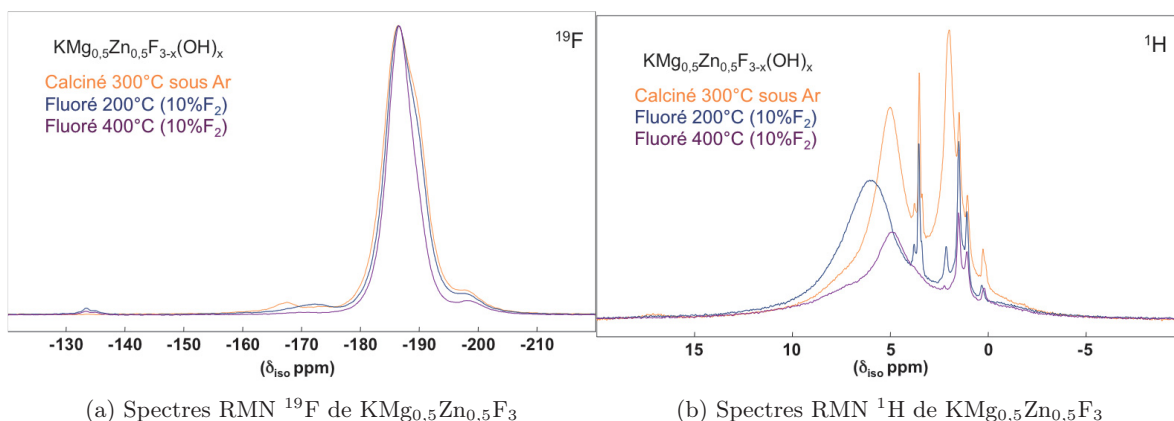
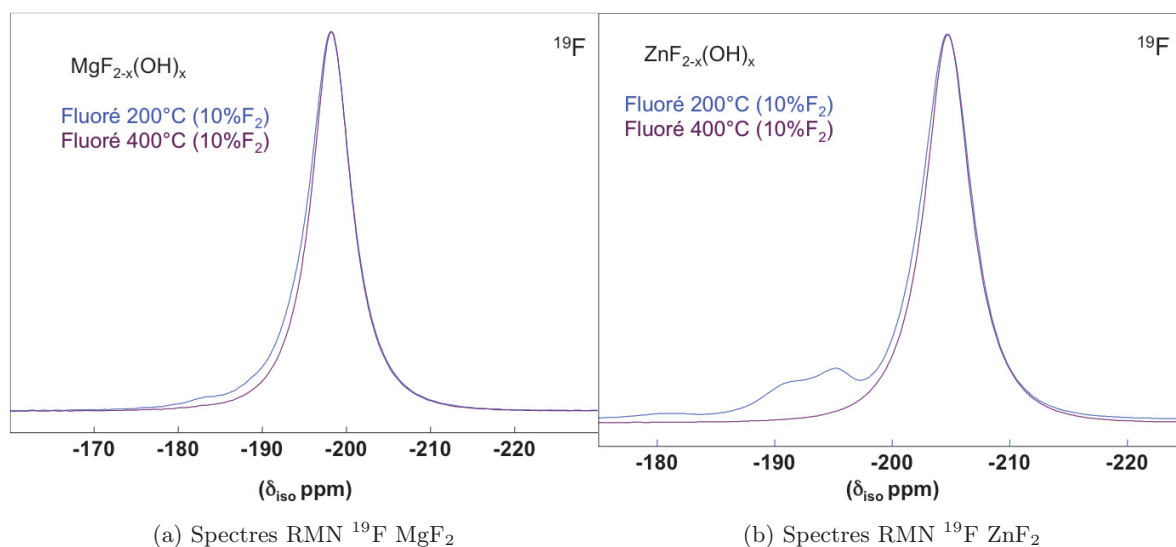


FIGURE 2.22: Spectres RMN ^{19}F (a) et ^1H (b) de la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ calcinée et fluorée à 200° et 400°C.

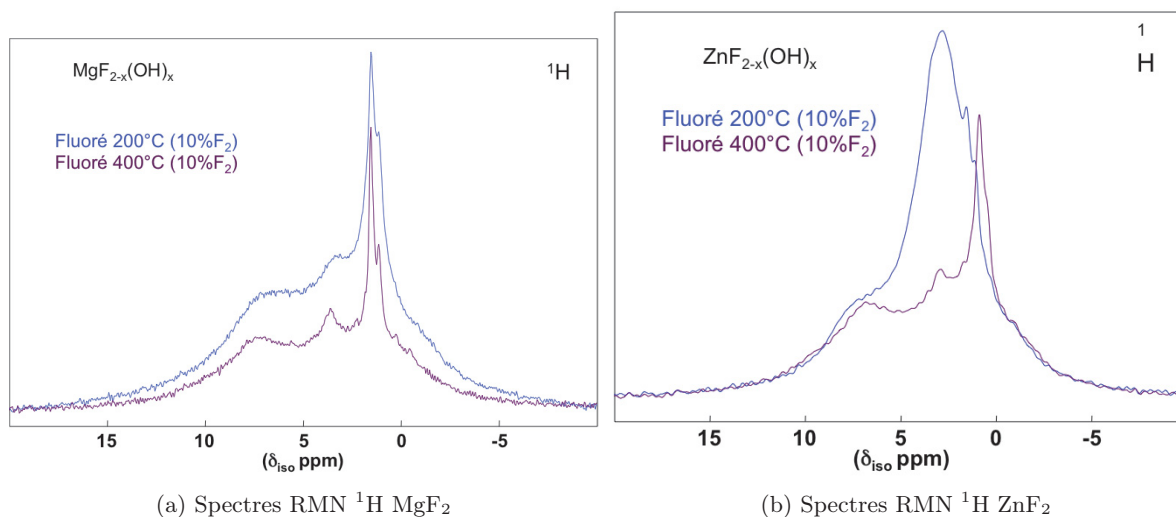
En ce qui concerne les composés binaires, seuls les composés fluorés à 200 et 400°C ont été analysés (Tableau 2.11). D'après les spectres obtenus en RMN ^{19}F pour MgF_2 et ZnF_2 (Figure 2.23), les déplacements chimiques sont à -198 et -204 ppm respectivement, et ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature. Ces valeurs de déplacement chimique correspondent au signal d'un Fluor coordonné par trois atomes de Zinc ou Magnésium cristallographiquement équivalents. Pour les deux composés fluorés à 200°C, nous voyons l'apparition de faibles pics à -184 ppm pour MgF_2 et à -195 et -191 ppm pour ZnF_2 . Ces seconds pics indiquent l'existence d'un Fluor dans un autre type d'environnement causé par la présence d'oxygène dans le réseau, qui se traduirait par des octaèdres du type $\text{ZnF}_{6-x}\text{O}_x$ [72]. Cependant si nous comparons les spectres RMN ^{19}F des deux composés binaires, on peut voir que pour des taux d'oxygène équivalents ($x=0,017$ et $x=0,038$), la contribution sur le composé ZnF_2 est beaucoup plus importante ; on distingue en effet le pic satellite avec une plus grande intensité. Ce qui n'est pas le cas dans MgF_2 . La surface spécifique de MgF_2 étant nettement supérieure à celle de ZnF_2 , le Fluor dans ZnF_2 est davantage perturbé par les groupements hydroxyles dans son proche environnement.

Composés	Température de prétraitement	Surface spécifique (m^2/g) ($\pm 2\text{m}^2/\text{g}$)	x
$\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$	Fluoré 200°C	68	0,043 ($\pm 0,002$)
	Fluoré 400°C	14	0,017 ($\pm 0,001$)
$\text{ZnF}_{2-x}(\text{OH})_x$	Fluoré 200°C	8	0,11 ($\pm 0,005$)
	Fluoré 400°C	8	0,038 ($\pm 0,002$)

TABLE 2.11: Tableau récapitulatif des surfaces spécifiques et taux d'oxygène des composés binaires.

FIGURE 2.23: Spectres RMN ^{19}F de MgF_2 (a) et ZnF_2 (b) fluoré à 200° et 400°C (10% F_2)

Sur les spectres RMN ^1H , on note la diminution de l'intensité des pics avec la température de fluoration pour les deux composés mais le spectre de ZnF_2 présente une forme assez singulière avec un pic très intense à 3 ppm qui diminue considérablement avec la température de fluoration (passage de 200 à 400°C).

FIGURE 2.24: Spectres RMN ^1H de MgF_2 (a) et de ZnF_2 (b) fluorés à 200 et 400°C (10% F_2)

2.4 Les synthèses par voie solvothermale : autoclave - bombe Parr.

Les quantités synthétisées au laboratoire sont de l'ordre du gramme pour une préparation, quantités bien suffisantes pour effectuer les analyses et les premiers tests en absorption. Il semble donc essentiel de mettre au point une voie permettant d'accéder à de plus grandes quantités pour des tests industriels. Malheureusement, la synthèse en voie micro-ondes est très peu répandue au niveau industriel. C'est pour cela qu'il a fallu trouver une solution alternative à cette voie. Une des solutions qui se rapproche le plus de celle actuellement utilisée est la synthèse solvothermale en autoclave (enceinte Parr). Nous retrouvons dans la littérature, différents travaux faisant état de l'utilisation d'autoclave avec pression autogène pour la préparation de composés tels que KMgF_3 et KZnF_3 [73, 11, 10].

Pour ces synthèses nous avons utilisé un autoclave de Parr Instrument Compagny. Il s'agit du plus grand modèle d'autoclave pour digestion d'acide (modèle 4748 Parr Acid Digestion vessel). Il est constitué d'un réacteur en PTFE amovible de 125 mL qui se place par la suite dans un réacteur en acier inoxydable. Ce dernier est fermé par un couvercle à visser surmonté de 6 vis (Figure 2.25). Les pression et température maximales de travail de cet autoclave sont de 130 bars et 250 °C respectivement.

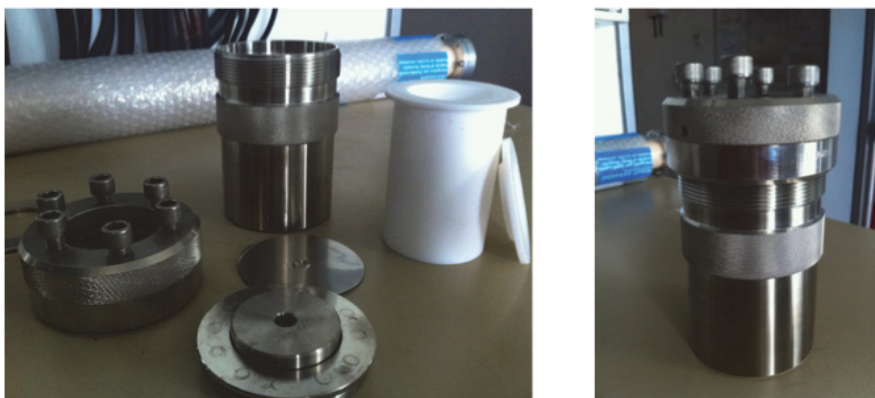


FIGURE 2.25: Photos de l'autoclave Parr utilisé pour les synthèses de KMgF_3 et KZnF_3

Il a fallu dans un premier temps transposer notre savoir faire de synthèse de KMgF_3 du micro-ondes vers l'enceinte Parr. Pour cela nous avons tout d'abord appliqué exactement le même protocole dans l'autoclave Parr. Les mêmes quantités de solvant et de précurseurs ont été introduites dans le réacteur en Téflon lui même placé dans l'autoclave Parr. Celle-ci est alors mise dans un four à moufle pendant deux heures à 180°C. La solution obtenue est également centrifugée et séchée en étuve avant d'être analysée par diffraction des rayons X. Le composé obtenu est bien KMgF_3 comme nous pouvons le voir sur le diffractogramme en Figure 2.26. Fort de ce résultat prometteur, nous avons augmenté la quantité produite par synthèse. Afin de limiter les quantités de solvant utilisées, nous avons donc pris le parti de ne pas augmenter la quantité de solvant mais de concentrer la quantité

de précurseurs tout d'abord par deux puis par quatre. Le Tableau 2.12 rassemble les conditions expérimentales de ces synthèses. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont présentés en Figure 2.26. Nous obtenons pour chaque essai la phase pure KMgF_3 mais on note cependant un rétrécissement des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction.

	KMgF_3 micro-ondes (batch 1g)	KMgF_3 (batch 2g)	KMgF_3 (batch 4g)
Acétate K(g)	0,896	1,793	3,586
Acétate Mg (g)	1,781	3,562	7,124
Volume HF (mL)	1,101	2,202	4,404
Solvant	40 mL méthanol		
Programmation four	micro-ondes : montée en 15 min 150°C - 1h	four à moufle : montée en 15 min 180°C - 2h	four à moufle : montée en 15 min 180°C - 2h
Taille moyenne des cristallites	8 nm Surf spé : 130 m ² /g	10 nm	23 nm Surf spé : 57 m ² /g

TABLE 2.12: Tableau récapitulatif des synthèses et caractérisation de KMgF_3 synthétisés en autoclave Parr.

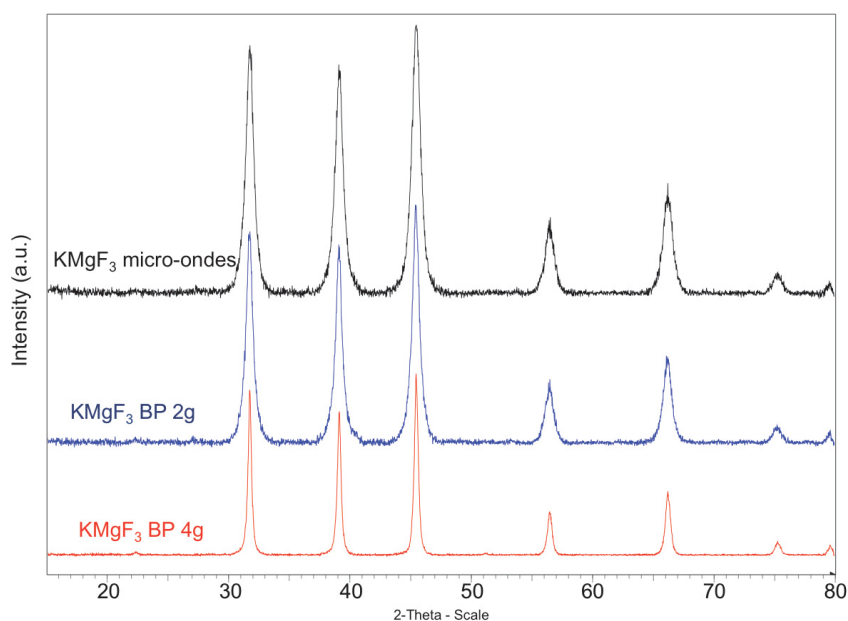


FIGURE 2.26: Diffractogrammes RX de KMgF_3 synthétisé par voie micro-ondes (1g) et en enceinte Parr (2 et 4g).

Ces essais ont été faits pour KMgF_3 , KZnF_3 et $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ (Figures 2.27 et 2.28). La voie

bombe Parr est maintenant validée en laboratoire et il s'agira dès lors de choisir des réacteurs plus volumineux (5 litres notamment pour des synthèses de 250 grammes de poudre) afin d'accroître la quantité de solvant, de précurseurs et de HF à 40% pour augmenter la masse de produit final.

Dans le chapitre 4, les essais d'absorption de VOF_3 sous UF_6 ont été réalisés à la Comurhex sur des composés KMgF_3 synthétisés en enceinte Parr par batchs de 4 grammes.

Nous pouvons voir que les composés obtenus sont mieux cristallisés que ceux synthétisés par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes. Seulement, après mesure des surfaces spécifiques et taux d'oxygène nous pouvons voir que le KMgF_3 issu du batch de 4 grammes présente une surface spécifique convenable de $57 \text{ m}^2/\text{g}$ et un taux d'oxygène x de 0,12.

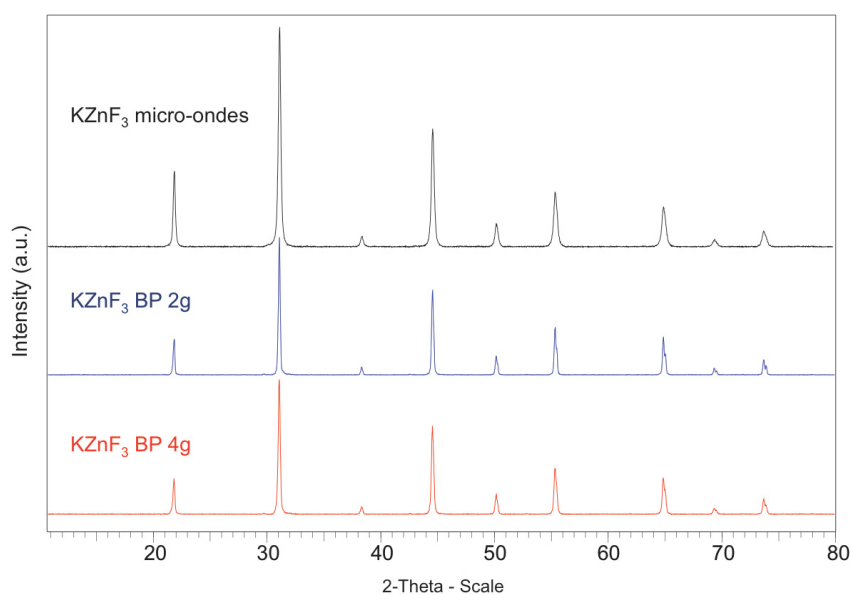


FIGURE 2.27: Diffractogrammes RX de KZnF_3 synthétisé par voie micro-ondes (1g) et en autoclave Parr (2 et 4g).

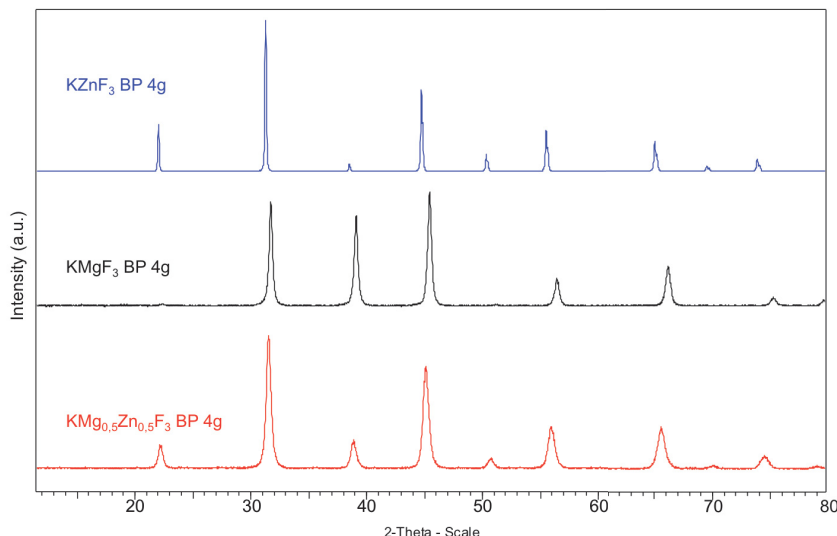


FIGURE 2.28: Diffractogrammes RX des phases KMgF_3 , KZnF_3 et $\text{KMg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{F}_3$ synthétisés en enceinte Parr par batchs de 4 grammes.

2.5 Conclusion

Ce premier chapitre permet de faire un bilan sur la synthèse et les caractéristiques chimiques, cristallographiques et de surface des composés fluorés divisés ternaires et binaires à base de Magnésium et Zinc. Nous avons su reprendre un protocole expérimental utilisant la voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes de R. Clarenc, l'adapter à ces composés et également contrôler certaines propriétés comme la surface spécifique et le taux de groupements hydroxyles grâce au contrôle de la température de fluoration.

Plusieurs caractéristiques se démarquent en fonction du type de composé et des éléments qui le composent. L'association du Potassium et du Magnésium dans le même composé nous permet d'obtenir des composés hautement divisés, dont la surface spécifique de l'ordre d'une centaine de m^2/g est facilement modulable par une étape de fluoration à une température choisie. Les taux d'oxygène dans ces composés sont assez élevés mais la fluoration permet de les réduire sensiblement tout en gardant une grande surface spécifique. Dans le cas de KZnF_3 , il semble que ce mode de synthèse ne nous permette pas d'obtenir des composés suffisamment divisés ; la surface spécifique est de l'ordre d'une dizaine de m^2/g . Nous avons montré grâce aux expériences en RMN du ^{19}F et du ^1H l'importance de la liaison M-F qui peut être modulée pour les phases au Magnésium par la présence de groupements OH. La solution solide $\text{KMg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{F}_3$ est à haute valeur ajoutée dans la mesure où elle concilie une surface spécifique élevée et un faible taux d'oxygène.

De même, les composés binaires MgF_2 et ZnF_2 ont été complètement caractérisés et des différences de caractéristiques apparaissent. Sans Potassium, MgF_2 présente une forte diminution de sa surface spécifique avec la température de fluoration contrairement à KMgF_3 . La réactivité de ces composés va être intéressante à comparer avec celle des composés ternaires et nous pourrons alors discuter de l'importance du Potassium comme l'avait démontrée R. Clarenc.

Chapitre 3

Des composés fluorés divisés à base d'éléments oxydables

Comme nous l'avons fait précédemment pour les composés à base de Magnésium et de Zinc, nous présentons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation de composés présentant des propriétés d'oxydo-réduction dues à la présence de Cobalt. Nous nous sommes intéressés aux composés KCoF_3 et CoF_2 . Cet élément a été dans un premier temps choisi de par sa position préférentielle sur le diagramme d'Ellingham (présenté au le Chapitre 1). En effet sur la Figure 3.1 nous pouvons voir que le Cobalt Co^{2+} est susceptible de s'oxyder en Co^{3+} en présence des impuretés auxquelles nous nous intéressons, notamment VF_5 et WF_6 . Si nous y regardons de plus près il semble que d'autres éléments puissent présenter le même type d'avantage que le Cobalt, tels que le Cérium trivalent ou encore le Manganèse divalent. Compte tenu du diagramme d'Ellingham, les ions Mn^{2+} sont plus réducteurs que les ions Co^{2+} et devraient s'oxyder plus facilement que Co^{2+} en présence de VOF_3 . Une première partie de ce chapitre présente la synthèse de ces différents composés, KCoF_3 , KMnF_3 et CoF_2 , et également celle de différentes solutions solides comme $\text{KMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$ et $\text{KMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$. Par la suite, nous discuterons des différentes caractérisations des composés telles que les mesures de surface spécifique, le dosage du taux d'oxygène et les mesures thermogravimétriques. Nous présenterons également de nouvelles expériences en ATG permettant une fluoration directe des composés à base de Co^{2+} et un suivi in situ. Enfin, une dernière partie est consacrée à l'étude structurale du composé KCoF_4 obtenu après fluoration directe de KCoF_3 .

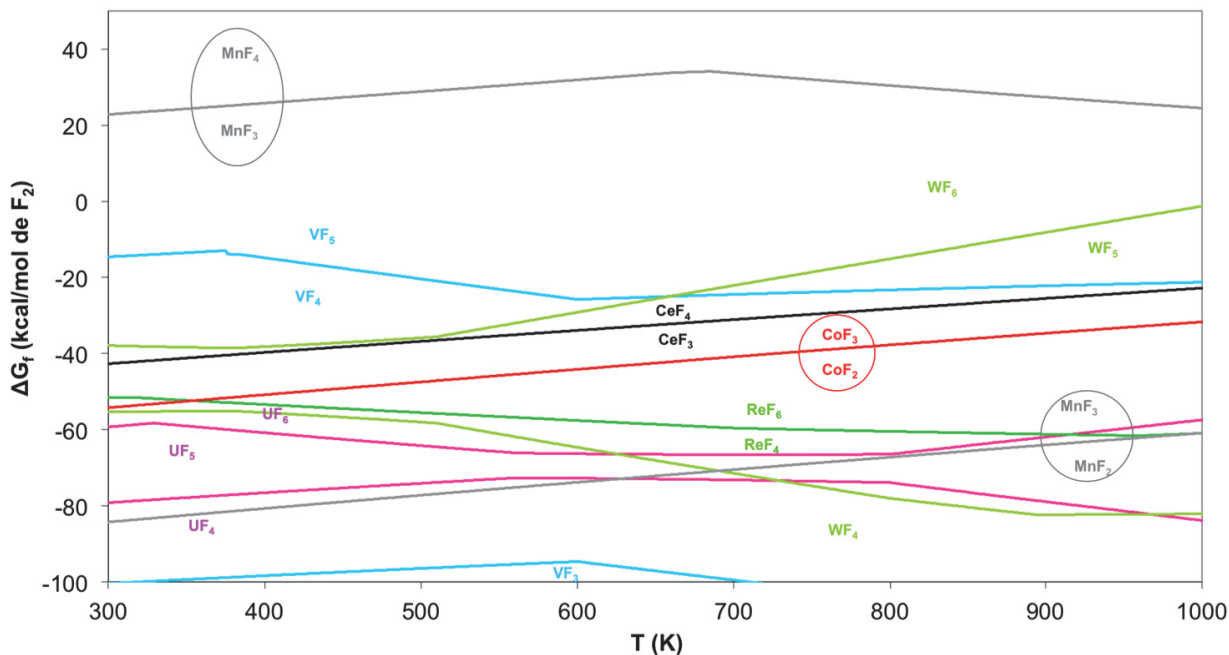


FIGURE 3.1: Diagramme d'Ellingham de fluorures binaires considérant le schéma réactionnel $MF_n + 1/2 F_2 \rightarrow MF_{n+1}$

3.1 Les composés ternaires, binaires et solutions solides.

3.1.1 Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X.

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la synthèse des composés $KCoF_3$, CoF_2 et $KMnF_3$. Nous utilisons ici la même synthèse solvothermale assistée par chauffage micro-ondes que nous avons décrite dans le chapitre 2. Les précurseurs (acétates de Manganèse, Cobalt et Potassium, acide fluorhydrique 40% massique) sont mélangés au solvant (méthanol) et placés dans le four micro-ondes. En fin de réaction, les solutions sont centrifugées afin de récupérer les poudres qui sont alors séchées dans un premier temps en étuve puis qui subissent une étape de dégazage à 300°C sous flux d'Argon pendant 5 heures. Les analyses par diffraction des rayons X présentées ci-après sont obtenues après l'étape de calcination sous flux d'Argon. Le Tableau 3.1 rassemble les différents protocoles des composés synthétisés.

	KCoF ₃	KMnF ₃	CoF ₂
Proportion molaire	$\frac{n_K}{n_{Co}} = 1$ $\frac{n_F}{n_{Co}} = 3$	$\frac{n_K}{n_{Mn}} = 1,1$ $\frac{n_F}{n_{Mn}} = 3$	$\frac{n_F}{n_{Co}} = 2$
Acétate de K (g) K(CH ₃ COO)	0,6331	0,7145	-
Acétate de Co (g) Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	1,6066	-	2,5696
Acétate de Mn (g) Mn(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	-	1,6225	-
Solution aqueuse HF 40% (mL)	0,856	0,878	1,37
Solvant	40 mL Méthanol		
Programmation four	rampe : 5 minutes plateau : 150°C / 1 heure Puissance : 300 W	rampe : 5 minutes plateau : 90°C / 30 min Puissance : 300 W	

TABLE 3.1: Tableau récapitulatif des protocoles de synthèses de KCoF₃, CoF₂ et KMnF₃ pour 1 gramme de fluorure attendu.

Les Figures 3.2, 3.3 et 3.4 représentent les diffractogrammes RX des phases KCoF₃, CoF₂ et KMnF₃ respectivement, synthétisées par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes après l'étape de calcination sous Argon. Nous pouvons voir que les composés sont purs. D'après la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, nous observons déjà que les composés à base de Cobalt présentent des domaines de cohérence plus petits que ceux de KMnF₃ dont les pics de diffraction beaucoup plus fins témoignent d'une phase mieux cristallisée. En effet après affinement Le Bail des diffractogrammes RX à partir de la fonction de Thomson-Cox-Hasting à l'aide du logiciel FullProf nous avons pu déterminer la taille moyenne des cristallites ainsi que les paramètres de maille de ces composés (Tableau 3.2). Les composés ternaires cristallisent dans une maille cubique de groupe d'espace Pm-3m et CoF₂ dans une maille quadratique de groupe d'espace P4₂/mm.

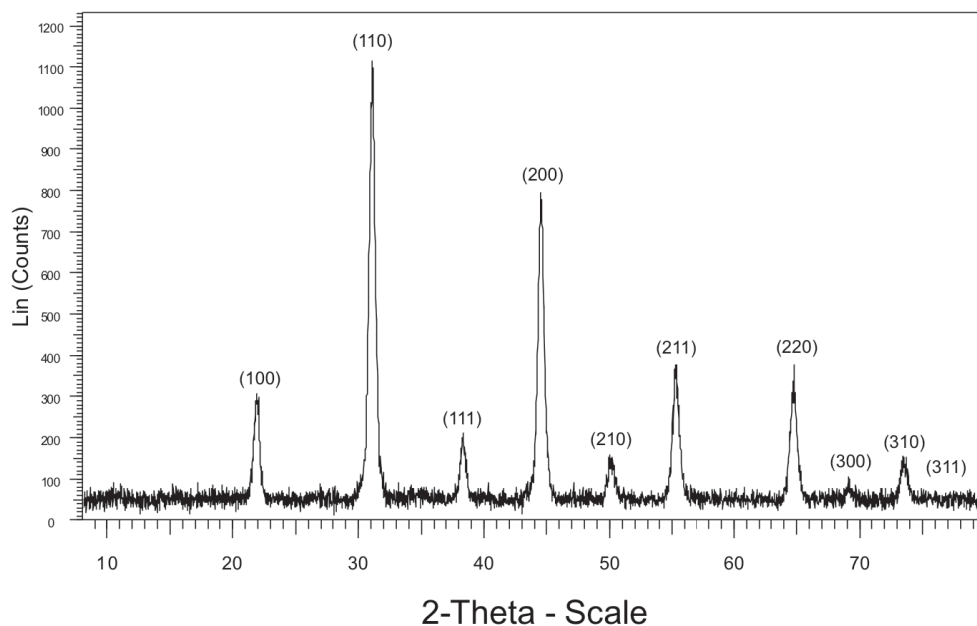


FIGURE 3.2: Diffractogramme RX de KCoF₃ synthétisé par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes après calcination à 300°C sous Argon.

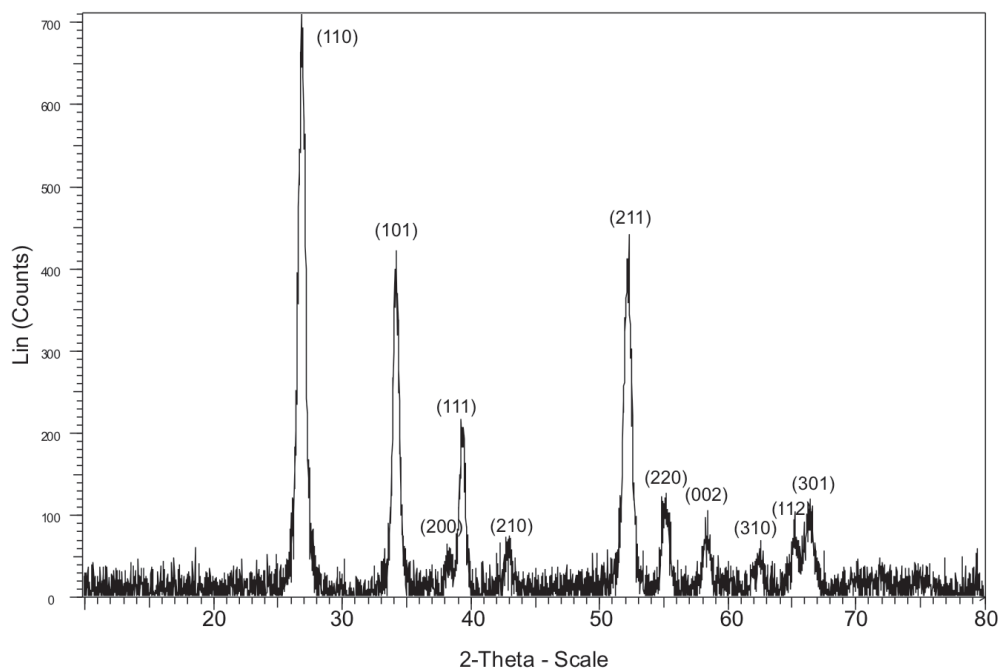


FIGURE 3.3: Diffractogramme RX de CoF₂ synthétisé par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes après calcination à 300°C sous Argon.

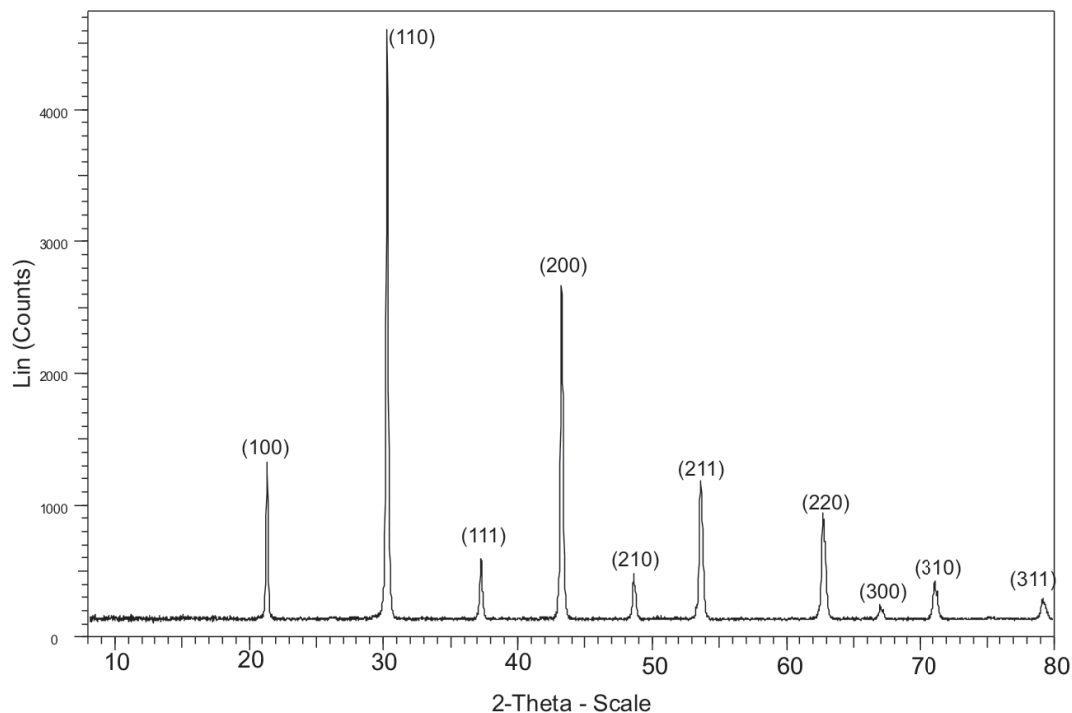


FIGURE 3.4: Diffractogramme RX de KMnF_3 synthétisé par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes après calcination à 300°C sous Argon.

Composé	Groupe d'espace	Paramètre de maille ($\text{\AA}$)	Tailles des cristallites ($\pm 2\text{nm}$)
KCoF_3	$P m \bar{3} m$	$a = 4,0677(8)$	13
KMnF_3		$a = 4,1883(3)$	140
CoF_2	$P4_2/m n m$	$a = b = 4,698(2)$ $c = 3,165(1)$	16

TABLE 3.2: Tableau récapitulatif des groupes d'espace, paramètres de maille et tailles moyenne des cristallites des composés fluorés KCoF_3 , KMnF_3 et CoF_2 .

Après l'obtention de KMnF_3 , nous avons voulu synthétiser la phase K_2MnF_4 . Ce composé présente la possibilité de s'oxyder en formant le composé K_2MnF_6 et contient plus de Potassium ce qui pourrait augmenter sa réactivité. Pour cela nous avons procédé avec le même protocole que pour les composés précédents et seulement augmenté le ratio n_K/n_{Mn} . Cependant nous n'avons pas réussi à obtenir la phase voulue, KMnF_3 se formant à chaque essai de synthèse, mais avec des pics de diffraction de plus en plus larges comme nous pouvons le voir sur la Figure et le Tableau 3.3. Il

semble que l'augmentation du taux d'acétate de Potassium initial dans le mélange réactionnel ait un effet sur la cristallinité du composé. En conséquence, on notera que les tailles de cristallites sont fortement réduites, de l'ordre de 10 nm, soit une surface spécifique d'environ 70 m²/g.

Composition visée	Protocole synthèse	Composition obtenue	Paramètre de maille (Å)	Tailles des cristallites (± 2nm)
KMnF ₃	$n_K/n_{Mn} = 1, 1$	KMnF ₃	$a = 4,1883(3)$	140
K ₂ MnF ₄	$n_K/n_{Mn} = 2$	KMnF ₃	$a = 4,1883(5)$	11
K ₂ MnF ₄	$n_K/n_{Mn} = 3$	KMnF ₃	$a = 4,1888(8)$	12
K ₂ MnF ₄	$n_K/n_{Mn} = 5$	KMnF ₃	$a = 4,1895(4)$	9

TABLE 3.3: Tableau récapitulatif des protocoles de synthèse et tailles moyennes des cristallites

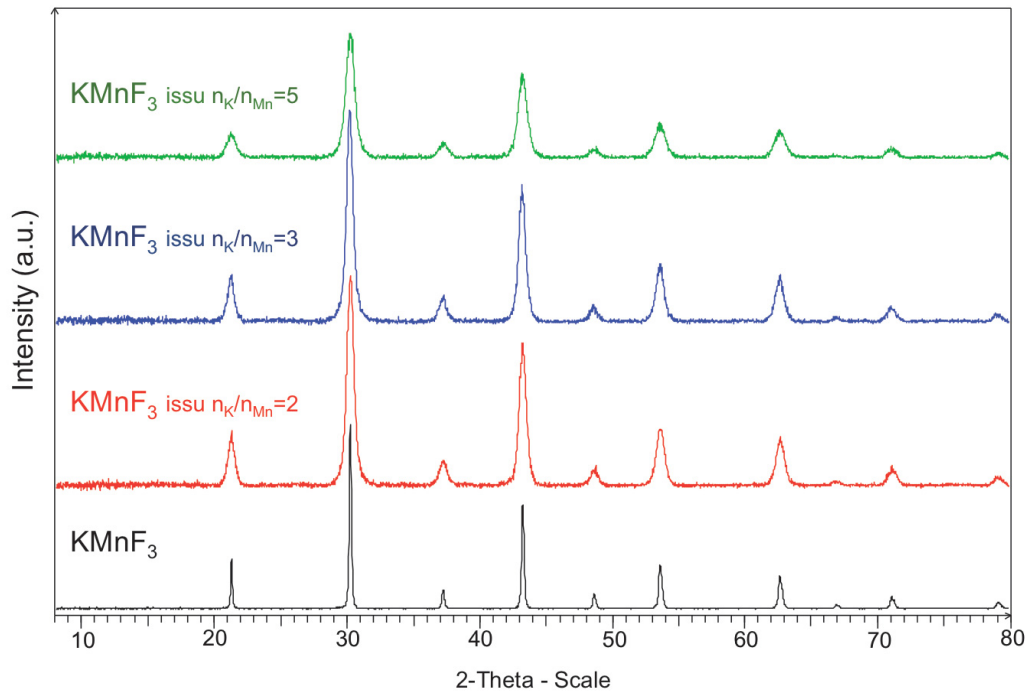


FIGURE 3.5: Diffractogrammes RX des phases KMnF₃ obtenues en fonction du ratio n_K/n_{Mn} .

Les solution solides. Comme nous l'avons vu précédemment dans le Chapitre 2, la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ présente des propriétés intéressantes en terme de surface spécifique et taux de groupements hydroxyles. Nous avons démontré que ces caractéristiques concilient les qualités de chacun des composés définis KMgF_3 et KZnF_3 . Dans la même optique, nous nous sommes intéressés aux solutions solides $\text{KMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$ et $\text{KMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$. La première solution solide présente deux types d'éléments, un non oxydable avec le Magnésium et un élément oxydable avec le Cobalt. Cette solution solide a pu être synthétisée pour toutes les valeurs x de 0 à 1 par pas de 0,1 lors d'un stage de fin d'année d'IUT effectué par Amandine Laurrieux.

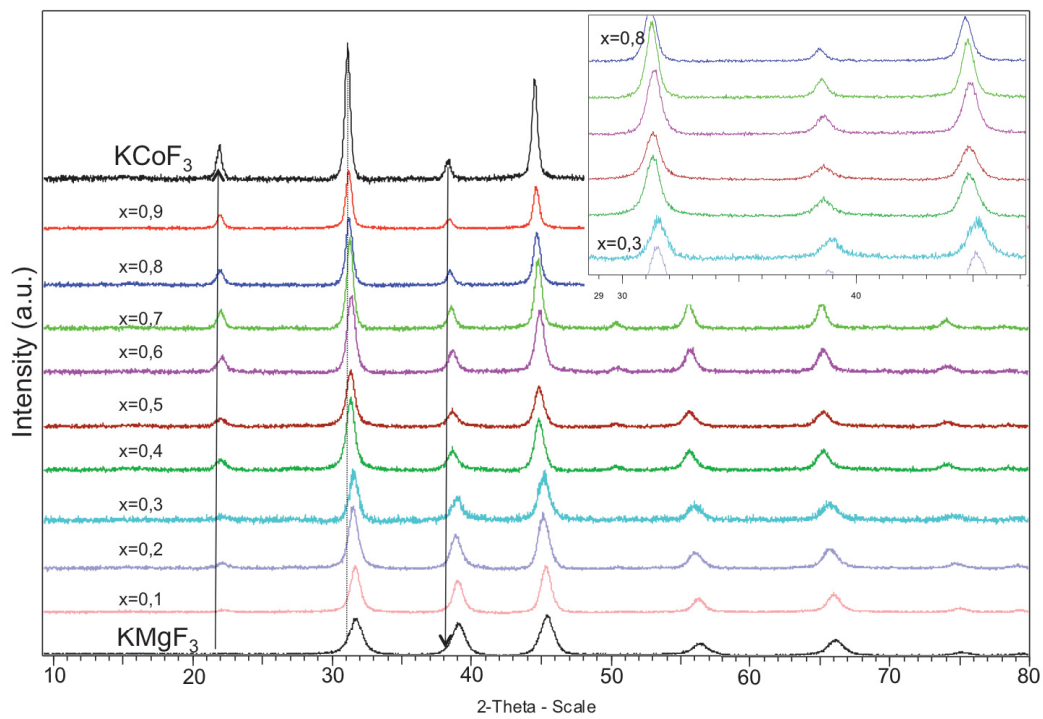
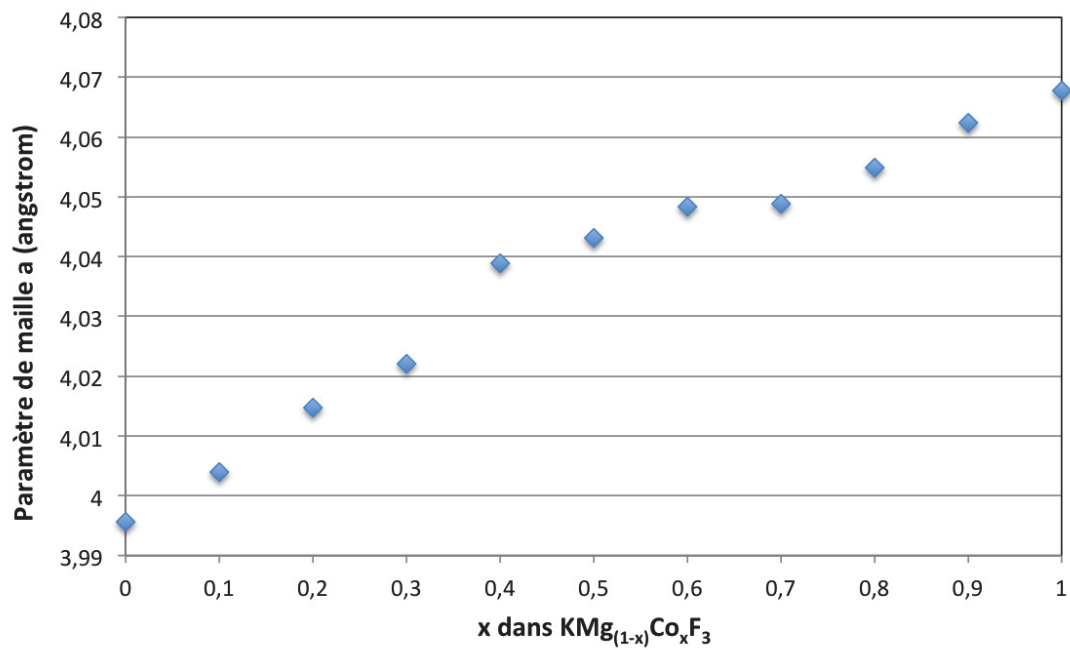
Les diffractogrammes RX de chaque composé ont été rassemblés sur un même graphique (Figure 3.6a). Nous pouvons voir dans un premier temps un décalage des pics vers de plus petites valeurs de 2θ quand x augmente. En effet en se rapprochant du composé KCoF_3 , nous avons le paramètre de maille a qui augmente. Nous pouvons voir également l'évolution de l'intensité de certains pics de diffraction notamment ceux à $2\theta = 21,5^\circ$ et $2\theta = 39^\circ$. Nous avons pu déterminer par affinement de type Le Bail à partir de la fonction de Thomson-Cox-Hasting les paramètres de maille de la solution solide en fonction de x . Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.4 ainsi que sur le graphique en Figure 3.6b pour plus de lisibilité. Nous observons que nous ne suivons pas tout à fait une loi de Végard, notamment pour les composés dont $x=0,4$; $0,5$ et $0,6$. Nous pouvons penser que pour ces composés nous avons une ségrégation des éléments Cobalt et Magnésium dans la solution solide. Mais nous constatons également que les largeurs à mi-hauteurs restent élevées pour ces compositions. Nous pourrions aussi être confrontés à une nouvelle organisation cationique avec des valeurs proches de 50% des deux taux de cations. Un nouveau groupe d'espace et une nouvelle maille pourraient être déterminés sur la base d'une étude par diffraction électronique.

La solution solide $\text{KMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$ a également été réalisée par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes pour $x=0$; $0,3$; $0,5$; $0,7$ et 1 . Les paramètres de maille obtenus après affinement des diffractogrammes RX (Figure 3.7) nous permettent dans ce cas là de conclure à une solution solide suivant une loi de Végard.

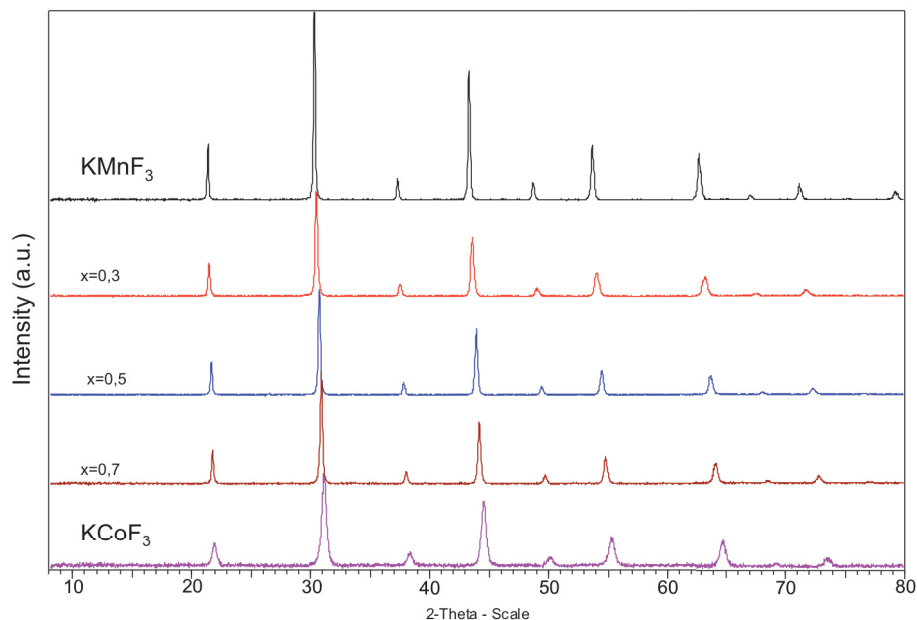
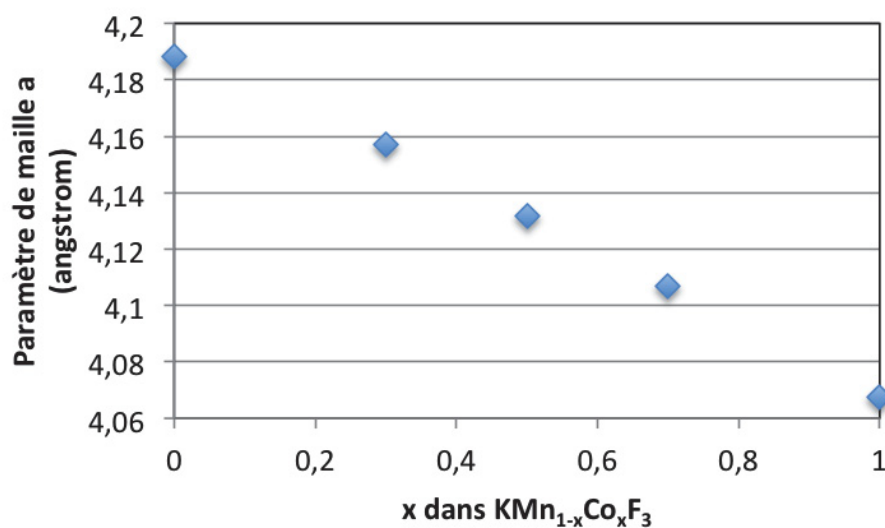
x ($\text{KMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
paramètre de maille a (Å)	3,9957(9)	4,0039(6)	4,0147(8)	4,022(1)	4,0389(8)	4,0431(9)

x ($\text{KMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$)	0,6	0,7	0,8	0,9	1
paramètre de maille a (Å)	4,0483(6)	4,0489(6)	4,0549(7)	4,0624(4)	4,0677(6)

TABLE 3.4: Paramètres de maille de la solution solide $\text{KMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$

(a) Diffractogrammes RX de la solution solide $\text{KMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$.(b) Evolution du paramètre de maille de la solution solide $\text{KMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$ FIGURE 3.6: Diffractogrammes RX de la solution solide $\text{KMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$ et évolution du paramètre de maille avec x (b).

x ($\text{KMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$)	0	0,3	0,5	0,7	1
paramètre de maille a (Å)	4,1883(3)	4,1570(8)	4,1318(9)	4,1070(5)	4,0677(6)

TABLE 3.5: Paramètres de maille de la solution solide $\text{KMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$ (a) Diffractogrammes RX de la solution solide $\text{KMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$ (b) Evolution du paramètre de maille de la solution solide $\text{KMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$ FIGURE 3.7: Diffractogrammes RX de la solution solide $\text{KMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$ avec $x = 0 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7$ et 1 (a) et évolution du paramètre de maille avec x (taux de Co) (b).

3.1.2 Traitement thermique par fluoration directe sous F_2 .

L'étape de fluoration a pour but de moduler les propriétés de surface des composés notamment la surface spécifique et le taux de groupements hydroxyles. De même que dans le chapitre précédent, nous avons procédé à une fluoration directe des composés $KCoF_3$ et CoF_2 sous flux de gaz composé de 10% de F_2 et 90% Ar à différentes températures pendant 5 heures. Pour les composés $KCoF_3$ et CoF_2 , nous pouvons noter un changement de couleur en sortie du four de fluoration. $KCoF_3$ initialement rose est devenu violet et CoF_2 est passé de rose à beige-marron. En analysant par diffraction des rayons X les composés ainsi obtenus, nous nous sommes rendus compte que la fluoration dans ces cas là a contribué à l'oxydation du Co^{2+} en Co^{3+} pour obtenir du $KCoF_4$ (Figures 3.8 et 3.9) et CoF_3 (Figures 3.10 et 3.11). La phase CoF_3 cristallise dans une maille rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$ et de paramètres de maille $a = 5,026(1)\text{\AA}$ et $c = 13,242(5)\text{\AA}$ qui dérive du réseau de type ReO_3 . $KCoF_4$ cristallise dans une maille orthorhombique de paramètres de maille $a = 5,7992(3)\text{\AA}$, $b = 7,5209(4)\text{\AA}$ et $c = 7,5776(4)\text{\AA}$ qui dérive du composé $TlAlF_4$ présenté au chapitre 1.

Ces réactions ont eu lieu pour des températures de fluoration de 200 et 400°C et de 200, 300 et 400 °C pour CoF_2 et $KCoF_3$ respectivement. Il n'est donc pas possible de réguler le taux de groupements hydroxyles ou la surface spécifique pour les composés $KCoF_3$ et CoF_2 sans perdre l'intérêt pour lequel nous avons choisi ces composés c'est à dire leur propriété d'oxydation au contact des impuretés qui devraient dès lors se réduire.

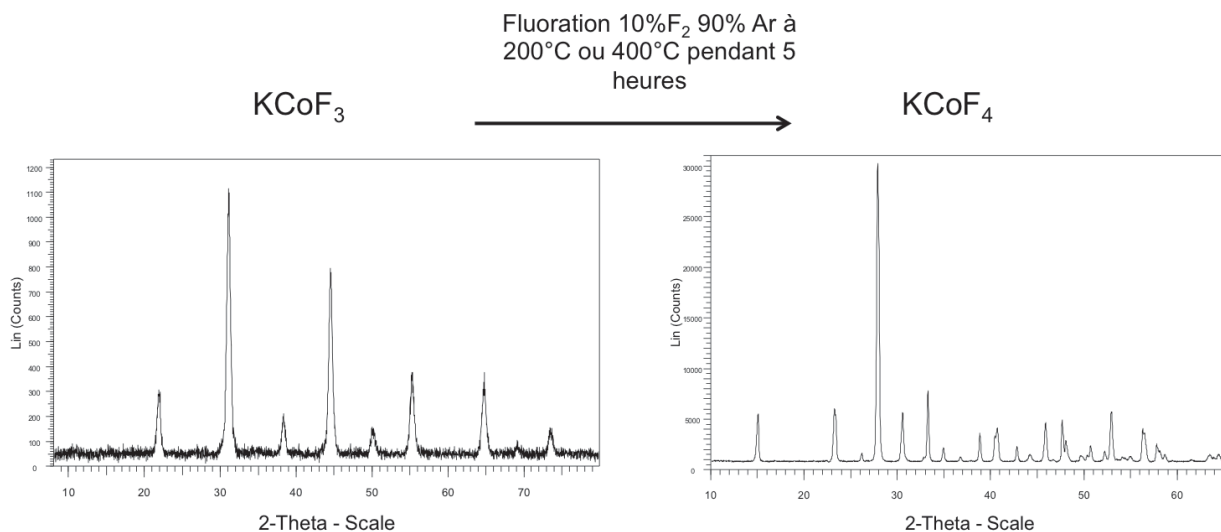


FIGURE 3.8: Diffractogrammes RX de $KCoF_3$ et $KCoF_4$ après fluoration à 400°C sous 10% F_2 / 90% Ar pendant 5 heures.

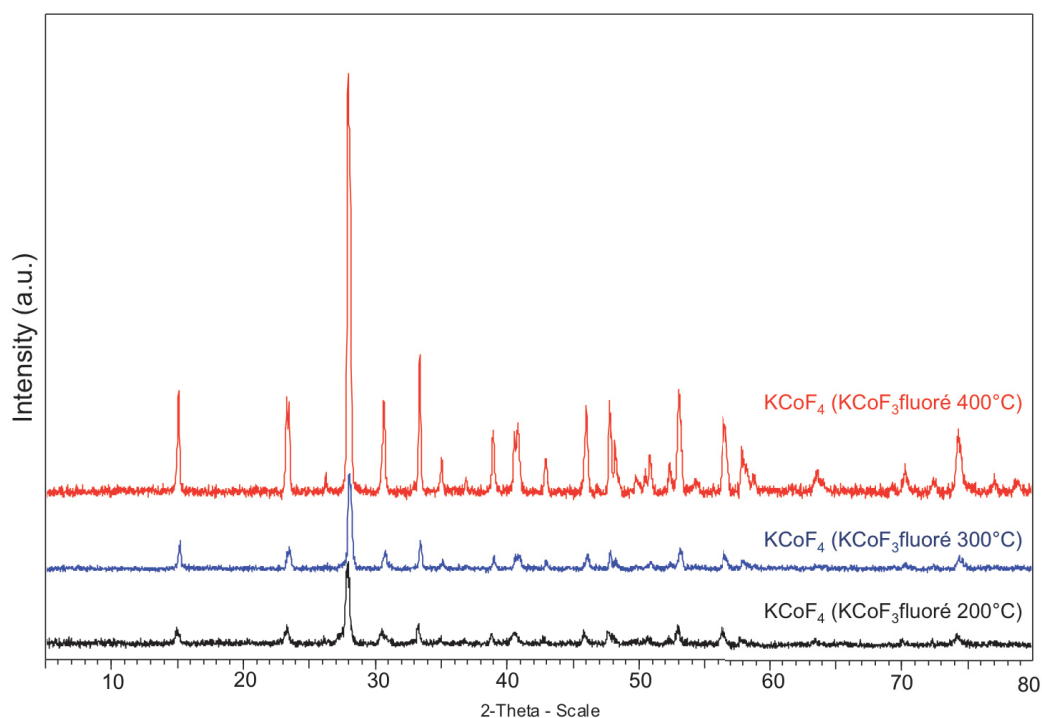


FIGURE 3.9: Diffractogrammes RX des phases issues des fluorations de KCoF_3 à 200°C , 300°C et 400°C sous 10% F_2 .

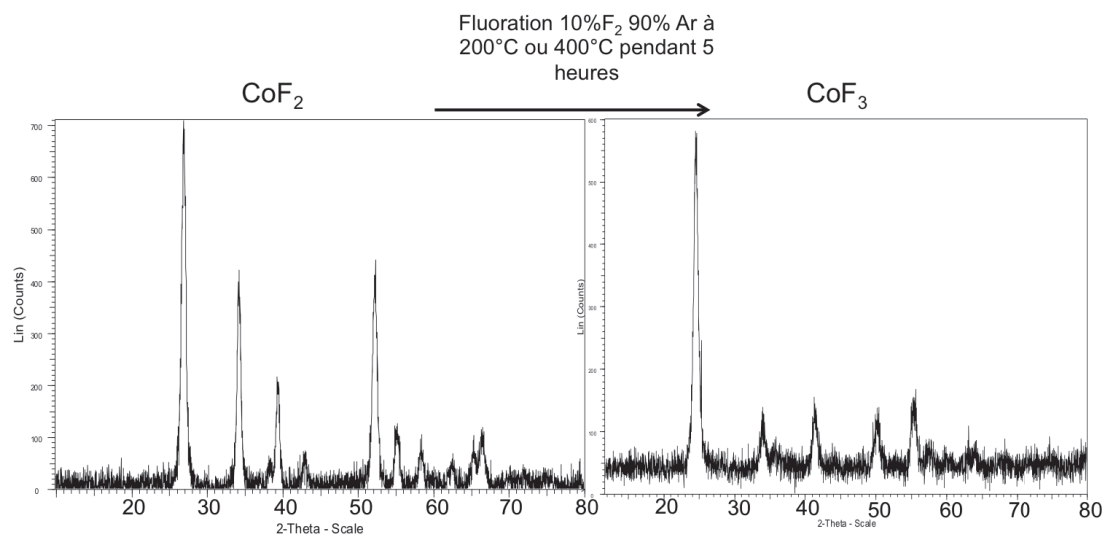


FIGURE 3.10: Diffractogrammes RX de CoF_2 et CoF_3 après fluoruration à 200°C sous 10% F_2 / 90% Ar pendant 5 heures.

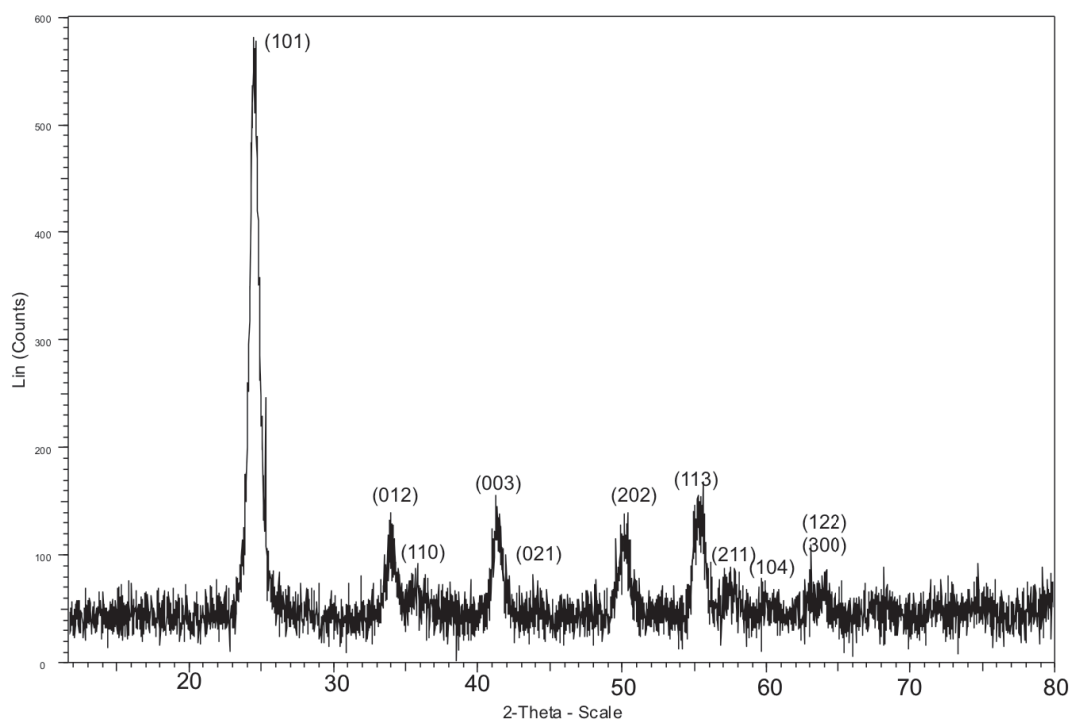
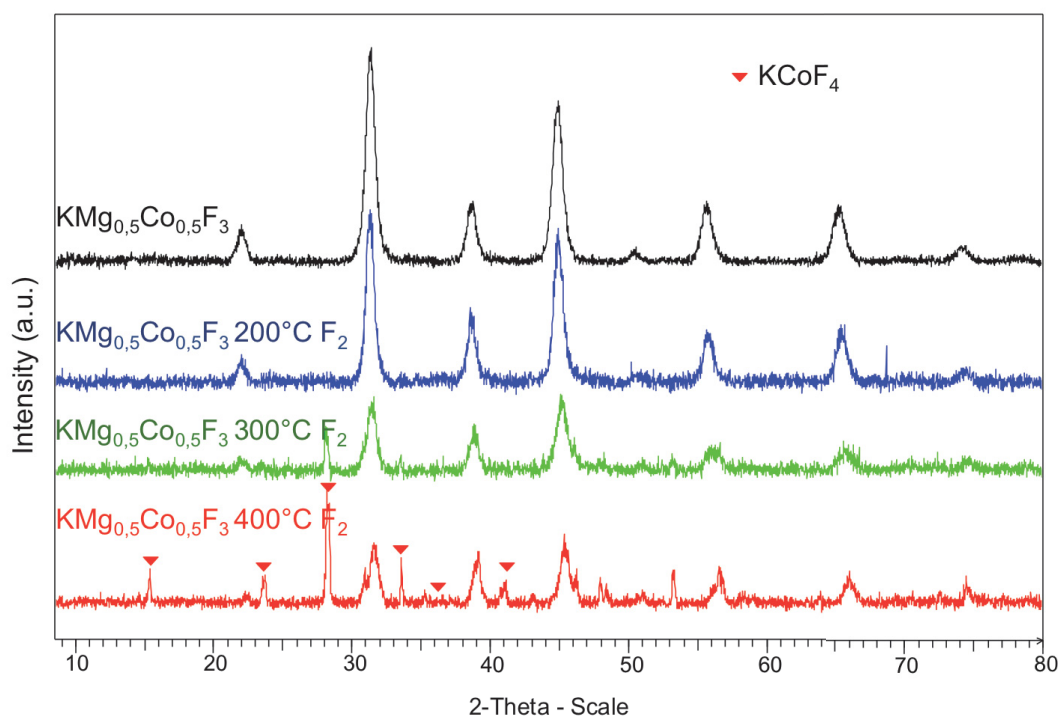
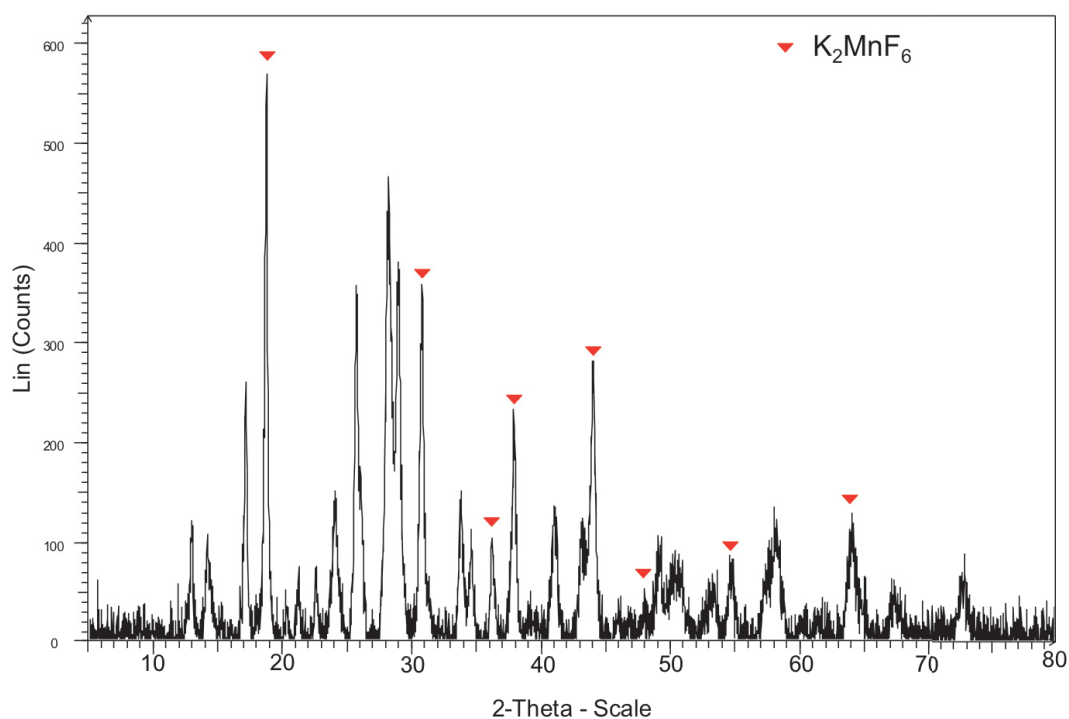


FIGURE 3.11: Diffractogramme RX de CoF_3 obtenu après fluoration à 200°C sous $10\%\text{F}_2$ pendant 5 heures.

Il en est de même pour les solutions solides. Après l'étape de fluoration dès 300°C , nous avons une démixtion progressive de la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{F}_3$ en fonction de la température en $\text{KMgF}_3 + \text{KCoF}_4$ (Figure 3.12a). La solution solide $\text{KMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{F}_3$ donne après fluoration à 200°C un mélange de plusieurs phases de différents fluorures et oxyfluorures (Figure 3.12b).

L'intérêt principal de l'étape de fluoration semble dans ces cas là compromis par la propriété à s'oxyder du Cobalt. Cependant cette étape nous a permis d'obtenir des composés où l'état d'oxydation du Cobalt a évolué. Ces composés ont été par la suite caractérisés plus en profondeur.

(a) DRX de $\text{KMg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{F}_3$ après fluoration 200°C, 300°C et 400°C.(b) DRX de $\text{KMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{F}_3$ après fluoration à 200°C.FIGURE 3.12: Diffractogrammes RX des solutions solides $\text{KMg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{F}_3$ et $\text{KMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{F}_3$ après fluoration à différentes températures sous 10% F_2 .

3.2 Caractérisations des composés.

3.2.1 Caractérisations de surface : mesure de surface spécifique et dosage du taux d'oxygène

Malgré l'impossibilité de contrôler les surfaces spécifiques et taux de groupements hydroxyles par l'étape de fluoration comme il nous est possible de le faire pour les composés KMgF_3 et KZnF_3 , nous avons tout de même effectué les mesures de surface spécifique et dosage d'oxygène afin de mieux appréhender ces compositions à base de Cobalt. Les mesures de surface spécifique ont été faites selon la méthode BET, basée sur l'adsorption d'Azote à la surface des matériaux et le dosage du taux d'oxygène est fait par spectrométrie FTIR couplé au four dans lequel se déroule la décomposition du composé par combustion. Les Tableaux 3.6 et 3.7 recensent les résultats obtenus pour CoF_2 et KCoF_3 respectivement. Bien entendu après fluoration, nous avons comme composés CoF_3 et KCoF_4 respectivement.

	Température de prétraitement	Surface spécifique (m^2/g) ($\pm 2\text{m}^2/\text{g}$)	x	x/n_F ($x/2$ ou $x/3$)
$\text{CoF}_{2-x}(\text{OH})_x$	calciné 300°C sous Ar	56	0,18 ($\pm 0,01$)	0,09
$\text{CoF}_{3-x}(\text{OH})_x$	Fluoré 200°C	41	0,25 ($\pm 0,01$)	0,083
	Fluoré 400°C	29	0,081($\pm 0,004$)	0,026

TABLE 3.6: Surfaces spécifiques et valeurs de x pour CoF_2 calciné et CoF_3 après fluoration de CoF_2 à différentes températures.

	Température de prétraitement	Surface spécifique (m^2/g) ($\pm 2\text{m}^2/\text{g}$)	x	x/n_F ($x/2$ ou $x/3$)
$\text{KCoF}_{3-x}(\text{OH})_x$	calciné 300°C sous Ar	52	0,14 ($\pm 0,01$)	0,046
$\text{KCoF}_{4-x}(\text{OH})_x$	Fluoré 200°C	8	0,087 ($\pm 0,009$)	0,022
	Fluoré 300°C	9	0,069 ($\pm 0,004$)	0,017
	Fluoré 400°C	11	0,056 ($\pm 0,005$)	0,012

TABLE 3.7: Surfaces spécifiques et valeurs de x pour KCoF_3 calciné et KCoF_4 après fluoration de KCoF_3 à différentes températures.

Les analyses des composés CoF_2 et KCoF_3 montrent que chacun des composés présente une surface spécifique d'une cinquantaine de m^2/g qui semble concordante avec les pics de diffraction obtenus sur les diffractogrammes RX vus précédemment. Nous pouvons également ajouter que la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{F}_3$ calcinée sous Argon après synthèse micro-ondes présente une surface spécifique de $87 \text{ m}^2/\text{g}$ qui est intermédiaire entre celle de KMgF_3 ($132 \text{ m}^2/\text{g}$) et celle de KCoF_3 ($52 \text{ m}^2/\text{g}$). Les taux de groupements hydroxyles dans CoF_2 et KCoF_3 sont de 0,18 et 0,14 respectivement. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues pour KMgF_3 et KZnF_3 au même stade de synthèse.

En nous intéressant maintenant aux composés fluorés, nous avons pu déterminer dans le cas de CoF_3 , une surface spécifique de $41 \text{ m}^2/\text{g}$ lors d'une étape de fluoration à 200°C qui diminue à $29 \text{ m}^2/\text{g}$ lorsqu'on augmente la température de fluoration à 400°C . Nous avons bien une évolution de la surface spécifique en fonction de la température de fluoration qui va dans le même sens que celle que nous avons obtenu pour le composé binaire MgF_2 . Nous notons également une diminution de la surface spécifique entre CoF_2 et CoF_3 fluoré à 200°C . Malgré un changement de phase, l'étape de fluoration à 200°C marque déjà un frittage des grains sous l'effet de la température et de l'atmosphère fluorée. Les taux de groupements hydroxyles dans ces composés sont à comparer après avoir été ramenés à un taux $x(\text{OH})$ en fonction du nombre d'anions F^- ($x/3$ pour CoF_3 et $x/4$ pour KCoF_4). Nous avons bien une diminution du taux de groupements hydroxyles avec l'augmentation de la température de fluoration.

En ce qui concerne le composé KCoF_4 , dès la fluoration à 200°C , on observe une grande différence de surface spécifique par rapport à celle de KCoF_3 en passant de $52 \text{ m}^2/\text{g}$ à $8 \text{ m}^2/\text{g}$. La surface spécifique de KCoF_4 n'évolue pas vraiment en fonction de la température de fluoration variant de 8 à $11 \text{ m}^2/\text{g}$. Ces résultats nous font penser à ceux obtenus dans le cas de KZnF_3 .

3.2.2 Analyses thermogravimétriques sous He .

3.2.2.1 Etude de la stabilité en température de CoF_2 et KCoF_3

Des analyses thermogravimétriques ont été faites sur KCoF_3 et CoF_2 dans des conditions similaires à celle du chapitre précédent. Ces expériences nous permettent de mesurer la stabilité des composés en fonction de la température et grâce au couplage d'un spectromètre de masse nous avons pu identifier toutes les espèces se dégageant des composés. Le profil en température des analyses thermogravimétriques se compose tout simplement d'une rampe en température à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 700°C suivi d'un plateau de 2 heures à cette température sous flux d'Hélium à $50\text{mL}/\text{min}$.

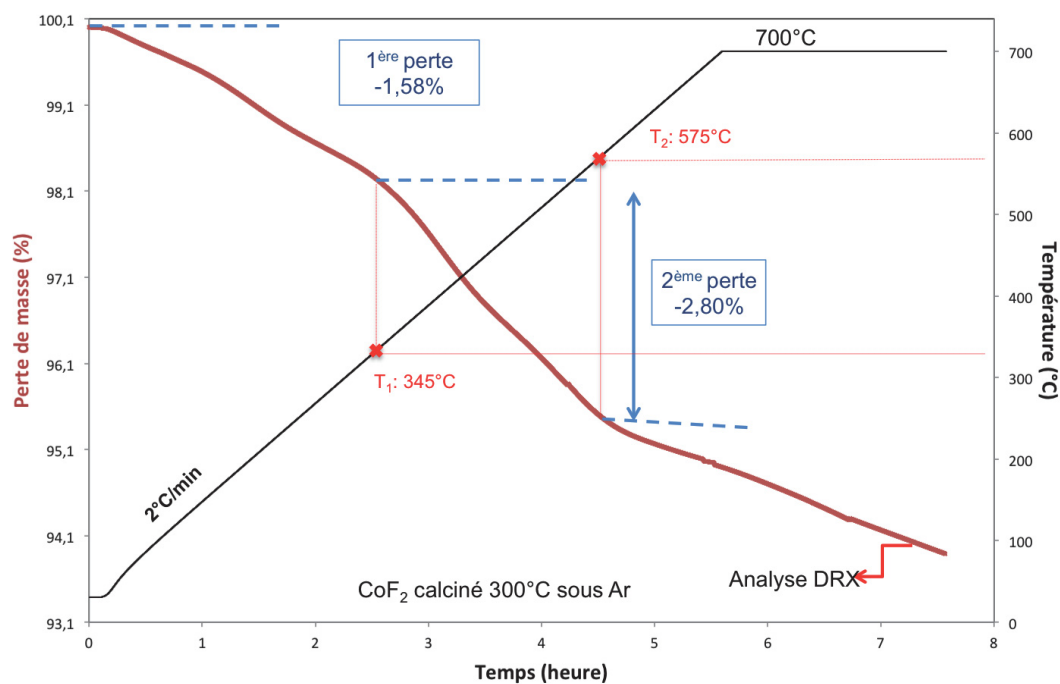
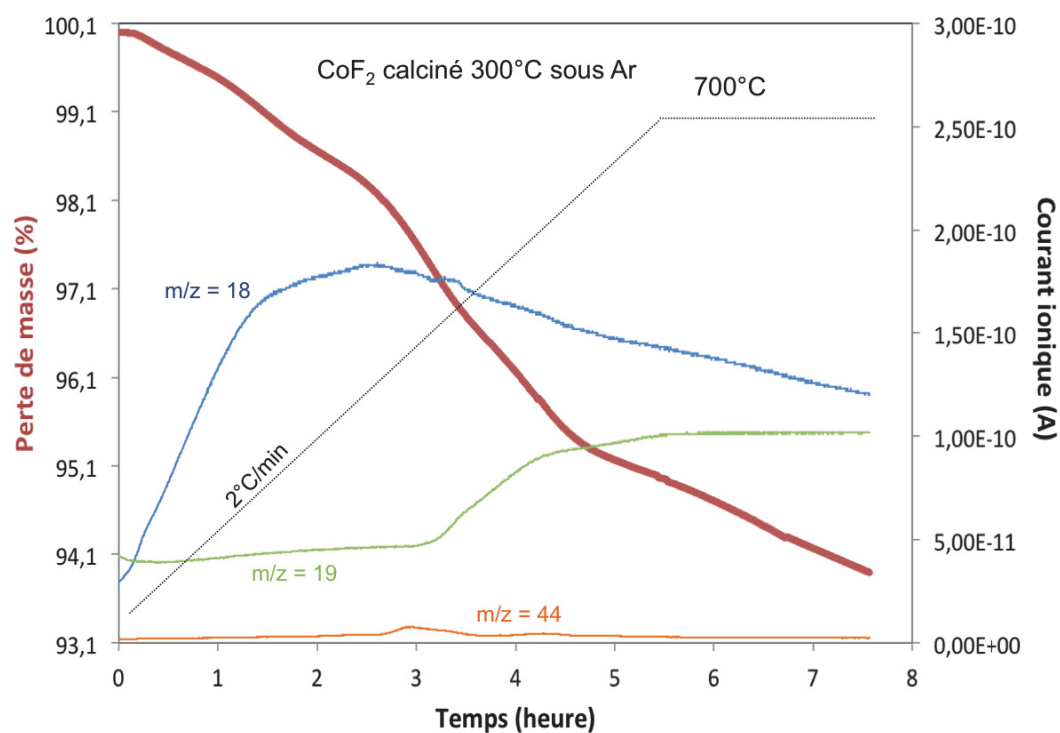
Tout d'abord nous pouvons voir sur les graphiques représentant les pertes de masse des composés CoF_2 et KCoF_3 en Figures 3.13a et 3.14a que les profils des courbes sont assez similaires. Nous pouvons pour simplifier, diviser les graphiques en 3 parties. Une première partie jusqu'à environ 350°C où l'on observe une première perte de masse (de 1,58% et 0,5% pour CoF_2 et KCoF_3 respectivement), une partie intermédiaire qui se caractérise par une pente plus abrupte et enfin à partir

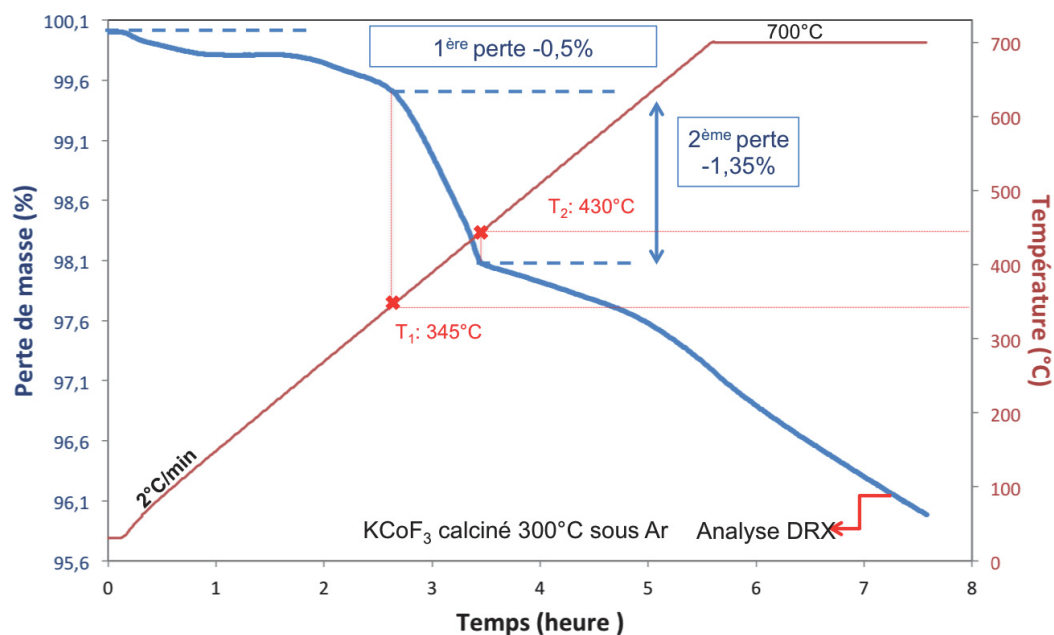
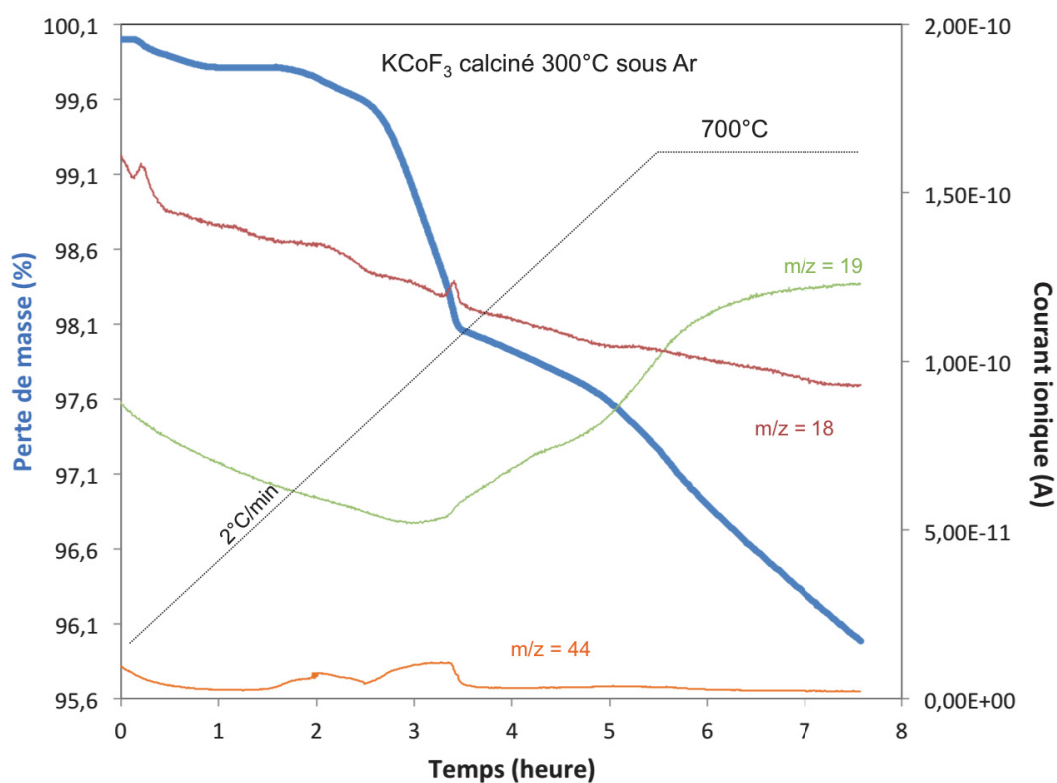
de 575°C pour CoF_2 et 430°C pour KCoF_3 où nous observons une perte de masse continue et non aboutie à la fin du plateau en température à 700°C.

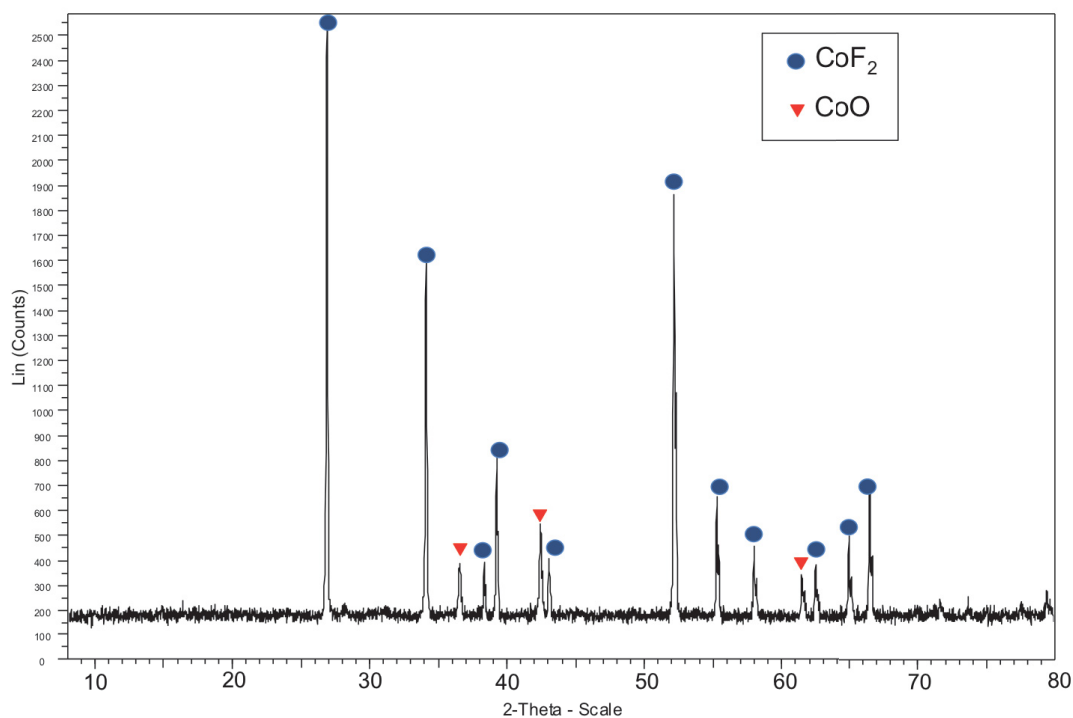
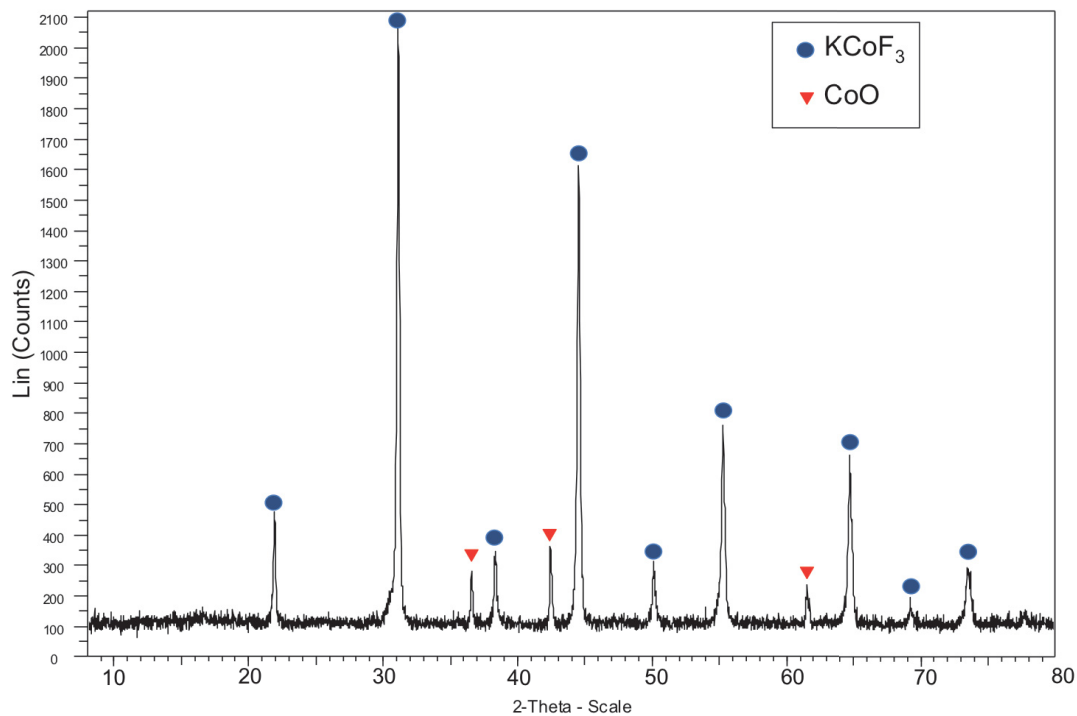
Nous pouvons voir que la première perte de masse, 1,58 %, est plus importante pour CoF_2 que celle de KCoF_3 , 0,5%. Pour CoF_2 , nous pouvons voir que cette perte est accompagnée par l'augmentation du signal $m/z = 18$ correspondant au signal de H_2O . Pour KCoF_3 , aucun signal particulier ne semble être significatif en spectrométrie de masse.

La seconde perte de masse des deux composés semblent commencer à la même température de 345°C. Plus importante que la première, elle est de 2,80 % pour CoF_2 et de 1,35 % pour KCoF_3 . Ces fortes pertes de masse qui se retrouvent pour les deux analyses ATG à la même température sont accompagnées également du signal $m/z = 44$ détecté par spectrométrie de masse. Ce signal $m/z = 44$ correspond généralement au groupe moléculaire COO^- . Il serait possible dans notre cas que des résidus de groupements acétates soient encore présents dans nos composés malgré l'étape de calcination à 300°C sous flux d'Argon.

Enfin, la dernière partie des graphiques montre une perte de masse continue qui s'accompagne dans les deux cas de l'augmentation du signal $m/z = 19$ du Fluor. Nous pouvons penser à une décomposition lente et continue de ces composés. C'est pour cela qu'en fin d'expérience les composés ont été récupérés afin d'être analysés par diffraction des rayons X. Dans les deux cas nous avons la formation de la phase CoO de maille cubique et de groupe d'espace Fm-3m comme nous pouvons le voir sur les Figures 3.15 et 3.16. Le taux de CoO identifié par DRX devrait nous permettre de remonter à la teneur en groupements hydroxyles présents dans les fluorures partiellement hydroxylés.

(a) ATG sous He (50mL/min) de CoF_2 calciné à 300°C sous Ar.(b) Perte de masse de CoF_2 associée aux signaux détectés par le spectromètre de masse.FIGURE 3.13: ATG sous He (50mL/min) de CoF_2 calciné à 300°C sous Ar (a) et signaux de $m/z = 18$ (H_2O) et $m/z = 19$ (F) détectés par spectrométrie de masse (b).

(a) ATG sous He (50mL/min) de KCoF_3 calciné à 300°C sous Ar.(b) Perte de masse de KCoF_3 associée aux signaux détectés par le spectromètre de masse.FIGURE 3.14: ATG sous He (50mL/min) de KCoF_3 calciné à 300°C sous Ar (a) et signaux de $m/z = 18$ (H_2O) et $m/z = 19$ (F) détectés par spectrométrie de masse (b).

FIGURE 3.15: Diffractogramme RX de la phase CoF_2 à l'issu de l'ATG à 700°C.FIGURE 3.16: Diffractogramme RX de la phase KCoF_3 à l'issu de l'ATG à 700°C.

3.2.2.2 Fluoration et défluoration in situ des composés CoF_2 et KCoF_3 .

La fluoration La facilité de fluoration des composés CoF_2 et KCoF_3 en CoF_3 et KCoF_4 respectivement que nous avons précédemment démontrée nous a poussé à approfondir les études sur les mécanismes qui pouvaient être mis en jeu lors de cette fluoration. Etienne Durand, ingénieur d'étude au sein de notre groupe de recherche, a mis en place un tout nouveau dispositif permettant l'arrivée d'un flux gazeux du mélange Fluor/Argon au sein même de l'appareil d'ATG. Ce nouveau procédé permet donc de réaliser des expériences in situ et de suivre la fluoration des composés par prise de masse. Nous avons pu faire quelques essais sur KCoF_3 et CoF_2 en essayant de faire varier quelques paramètres pour essayer de mieux appréhender cette étape de fluoration.

La première expérience test que nous avons réalisée est la fluoration de KCoF_3 à une température de 200°C . Pour cette première expérience une nacelle en Nickel préalablement passivée sous Fluor est préparée en boîte à gants et est placée, avec KCoF_3 , dans l'appareil de mesure. L'échantillon est balayé sous flux d'Hélium jusqu'à atteindre une température d'équilibre de l'ensemble de l'appareillage de 30°C . Le profil en température présente une rampe de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ de 30 à 200°C suivi d'un plateau de 2 heures. Le flux d'Hélium est maintenu à $50\text{ mL}/\text{min}$ auquel nous ajoutons un flux de Fluor dilué dans l'Argon ($10\% \text{ F}_2$ - $90\% \text{ Ar}$) à un débit de $10\text{ mL}/\text{min}$ pendant tout le temps de l'expérience. Le profil de la courbe de fluoration est représenté en Figure 3.17.

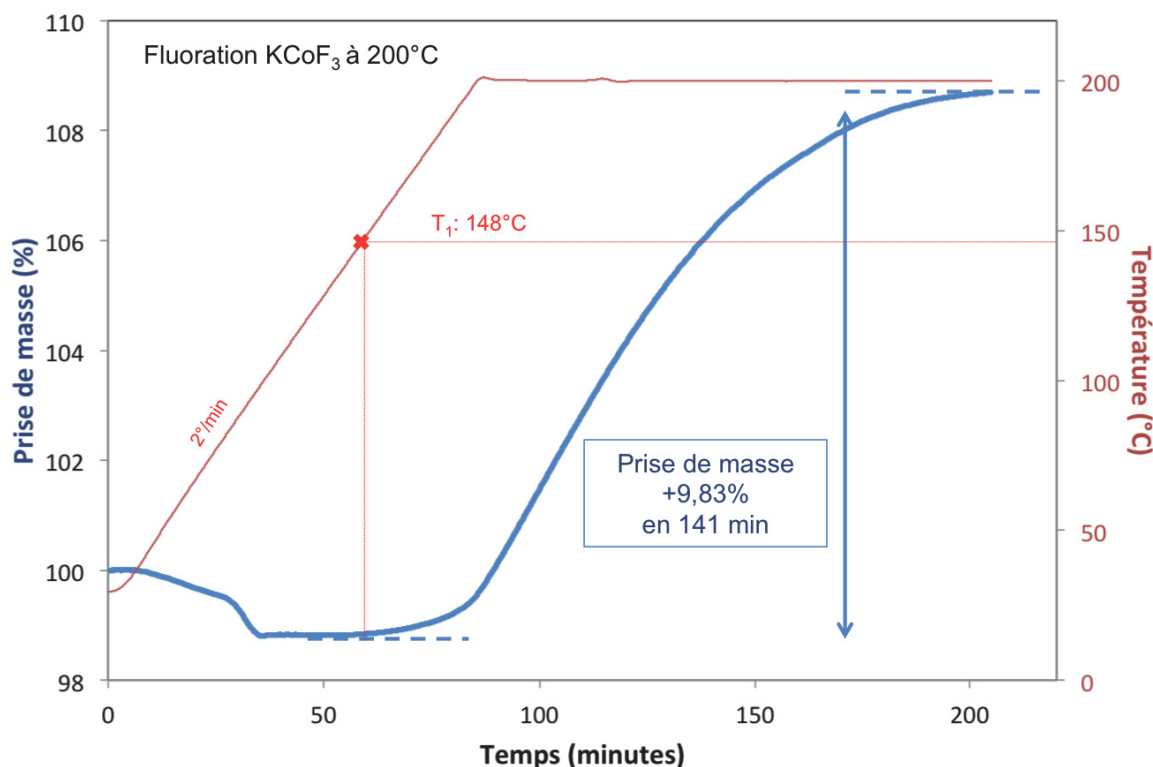


FIGURE 3.17: Courbe ATG représentant la fluoration in situ de KCoF_3 jusqu'à 200°C .

Nous observons dans un premier temps une diminution de la masse d'environ 1,10 %. Cette perte de masse pourrait être associée à une déshydratation du composé. A partir d'une température d'environ 150°C nous avons alors une prise de masse de l'échantillon régulière jusqu'à atteindre une valeur de 9,83 % en fin de programmation. Nous pouvons voir d'après la forme de la courbe obtenue que nous tendons vers une stabilisation de la prise de masse après 140 minutes de réaction. Une analyse en diffraction des rayons X a permis de conclure que nous avons bien la phase KCoF_4 en fin d'expérience.

Une nouvelle expérience a été faite en changeant quelque peu le profil en température. Nous avons ajouté une étape de dégazage du composé en amont de la fluoration qui consiste à chauffer l'échantillon pendant 30 minutes à 100°C sous flux d'Hélium. Après un retour à température ambiante nous procédons à une montée en température de 3°C/min de 30 à 300°C suivi d'un plateau de 2 heures. A la Figure 3.18, nous pouvons voir que la courbe de prise de masse représentant la fluoration directe de KCoF_3 est légèrement différente de celle obtenue précédemment. Tout d'abord il semble que l'étape de dégazage ait permis à l'eau absorbée de s'évacuer et donc de laisser directement place à la fluoration. Par ailleurs la prise de masse de l'échantillon commence plus tôt et d'inc à une température moins importante que précédemment (130°C). Contrairement à l'expérience précédente où le plateau en température (à 200°C) était atteint au tout début de la fluoration, l'accès à de plus hautes températures est favorable à une cinétique plus rapide. Cela est visible de par la forme de la courbe dont la pente est beaucoup plus prononcée et continue jusqu'à atteindre un plateau à 10,58 % de prise de masse à 248°C. Une fois ce pourcentage atteint la prise de masse s'arrête et se stabilise de façon abrupte avant même qu'on ait atteint la température maximum de 300°C.

D'après ces deux expériences nous pouvons voir un effet de l'étape de dégazage et donc de la compétition entre la déshydratation et la fluoration. La fluoration semble se produire dès lors que le système ne dégage plus d'eau. Après dégazage dans la seconde expérience, la fluoration commence à plus faible température. De plus, à plus haute température, le Fluor devient plus réactif et la réaction se fait plus rapidement.

Dans les deux expériences précédentes, nous avons des prises de masse totales du même ordre de grandeur (environ 10%) mais elles restent néanmoins inférieures à celles attendues. En effet, la fluoration complète de KCoF_3 en KCoF_4 nécessite une prise de masse théorique de 12,2%.

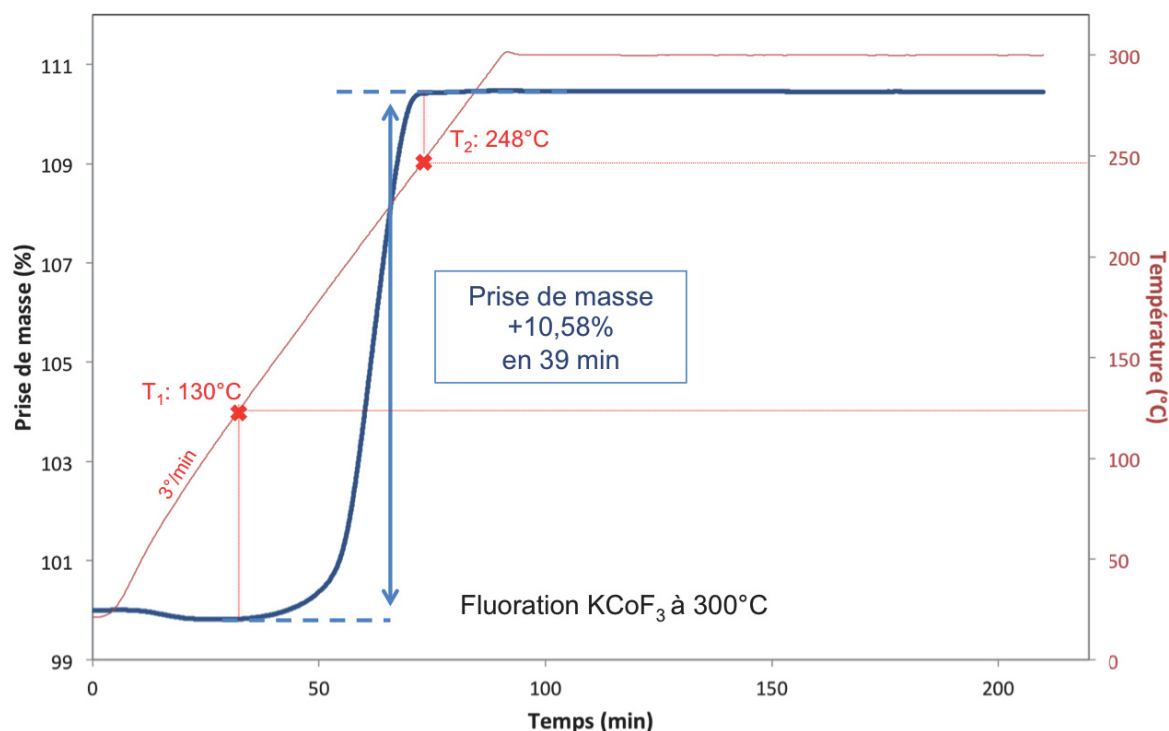
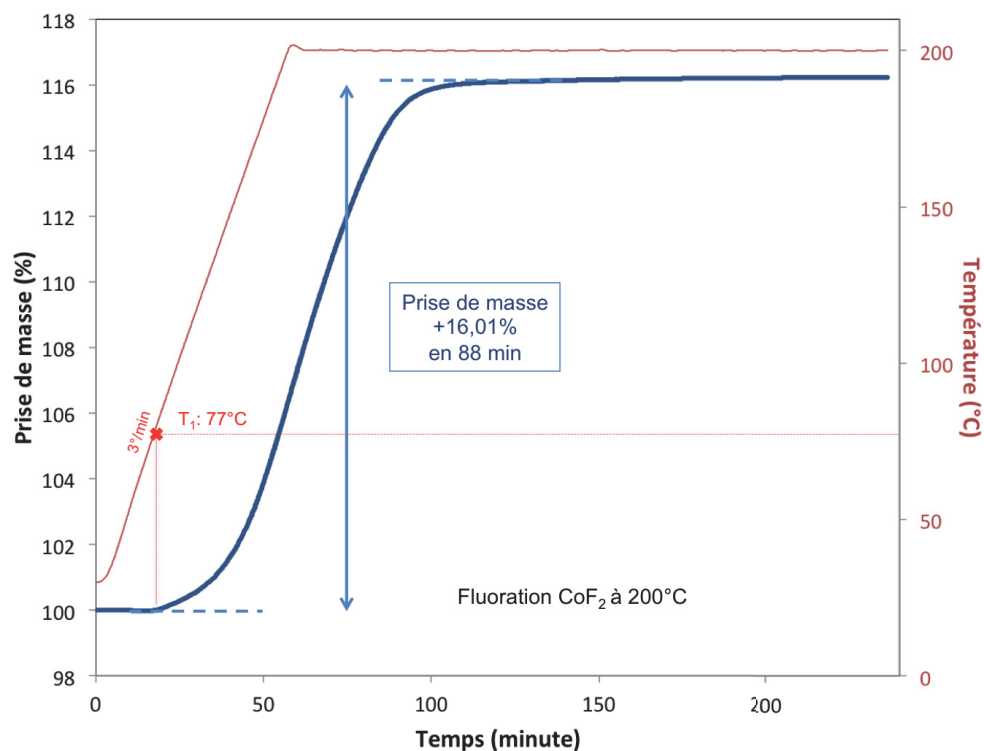
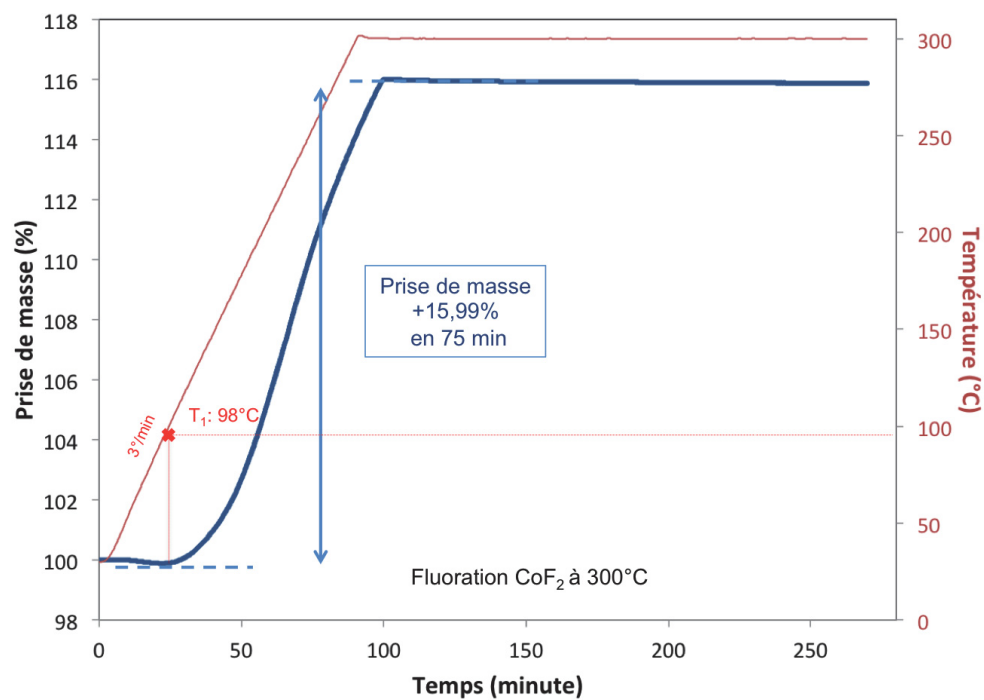


FIGURE 3.18: Courbe ATG représentant la fluoration in situ de KCoF_3 jusqu'à 300°C .

Nous avons par la suite fait les mêmes expériences avec le composé CoF_2 , en reprenant exactement le même protocole que pour la seconde expérience de KCoF_3 et en ajoutant une heure de plateau en fin d'expérience. Nous avons, pour une première expérience, une rampe de température de $3^\circ/\text{min}$ de 30 à 200°C et jusqu'à 300°C dans une seconde expérience.

Nous pouvons voir sur la Figure 3.19a la courbe obtenue lors de la fluoration à 200°C de CoF_2 . On observe une augmentation de la masse à partir de 77°C de façon continue jusqu'à atteindre un plateau après 88 minutes et une prise de masse totale de $16,01\%$. Lorsqu'on atteint le plateau en température de 200°C , la fluoration n'est pas encore terminée. La courbe représentant la fluoration de CoF_2 jusqu'à 300°C (Figure 3.19b) est légèrement différente. En effet la fluoration ne semble commencer qu'à environ 100°C mais on atteint un plateau plus rapidement au bout de 75 min. Dans les deux conditions, la prise de masse est d'environ 16% . Comme nous l'avons vu dans la fluoration in situ de KCoF_3 , nous sommes en dessous de la valeur attendue. En effet, théoriquement nous attendions une prise de masse de $19,6\%$.

(a) ATG de la fluoration in situ de CoF_2 jusqu'à 200°C.(b) ATG de la fluoration in situ de CoF_2 jusque 300°C.FIGURE 3.19: Graphiques des courbes ATG lors des fluorations in situ de CoF_2 à différentes températures.

Ces premières expériences de fluoration in situ nous permettent de visualiser la prise de masse de l'échantillon et donc l'évolution de la fluoration au cours du temps et en fonction de la température. Nous avons pu en déduire d'après ces premiers essais que le dégazage des composés avant la fluoration est important car la déshydratation rentre en compétition avec la fluoration directe. La fluoration totale de KCoF_3 et CoF_2 est une réaction assez rapide, toutes proportions gardées en terme de quantités de matière. On se rend ainsi compte que le protocole de fluoration précédemment établi de 5 heures est largement suffisant et pourrait être revu à la baisse.

La défluoration de KCoF_4 . Nous avons étudié la stabilité de KCoF_4 en température et observé sa défluoration. Grâce à l'analyse ATG couplée à un spectromètre de masse nous pouvons identifier les espèces se dégazées. Le profil en température est constitué d'une rampe en température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ pour atteindre 400°C , puis d'un plateau à cette température pendant 3 heures. Nous pouvons voir sur la Figure 3.20a que la courbe ATG montre une perte de masse continue, de faible pente et n'atteint pas de plateau en fin d'expérience. Cette perte de masse est accompagnée d'une augmentation du signal $m/z = 19$, associé à l'élément Fluor (Figure 3.20b) et nous pouvons faire l'hypothèse d'une lente défluoration de ce composé. En fin d'expérience, l'échantillon est analysé en diffraction des rayons X et comme nous pouvons le voir à la Figure 3.21a nous avons bien un mélange de phase KCoF_4 , majoritaire, et KCoF_3 en plus faible quantité, la phase KCoF_4 ayant perdu seulement 2% de sa masse initiale. Sur la base du même protocole en température nous avons allongé la durée du plateau qui est dès lors de 12 heures. La perte de masse au bout de ce temps tend vers un plateau et le composé analysé à la fin est bien du KCoF_3 (Figure 3.21b). De plus la perte de masse est de l'ordre des 11% soit très proche des 10,9% théoriques attendus.

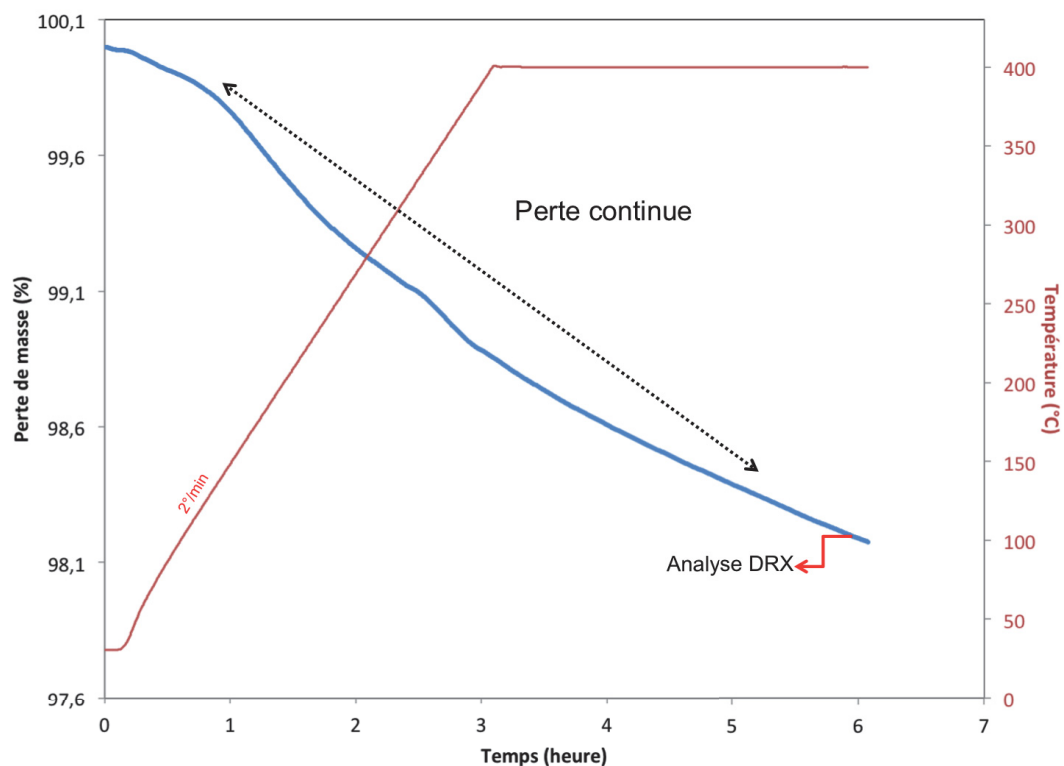
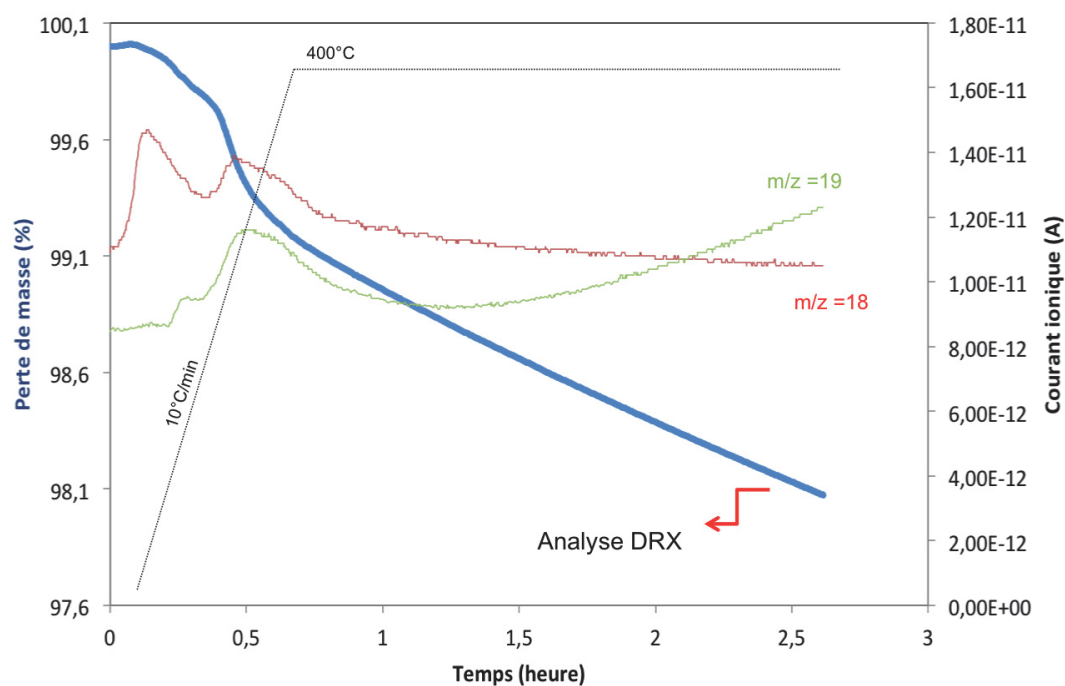
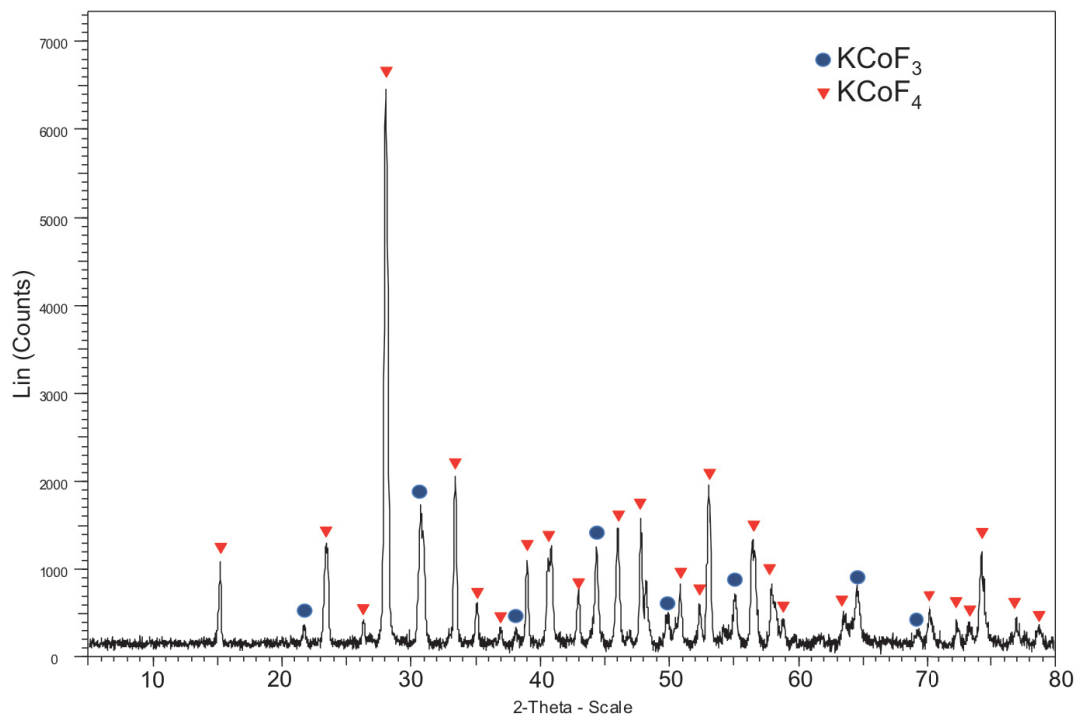
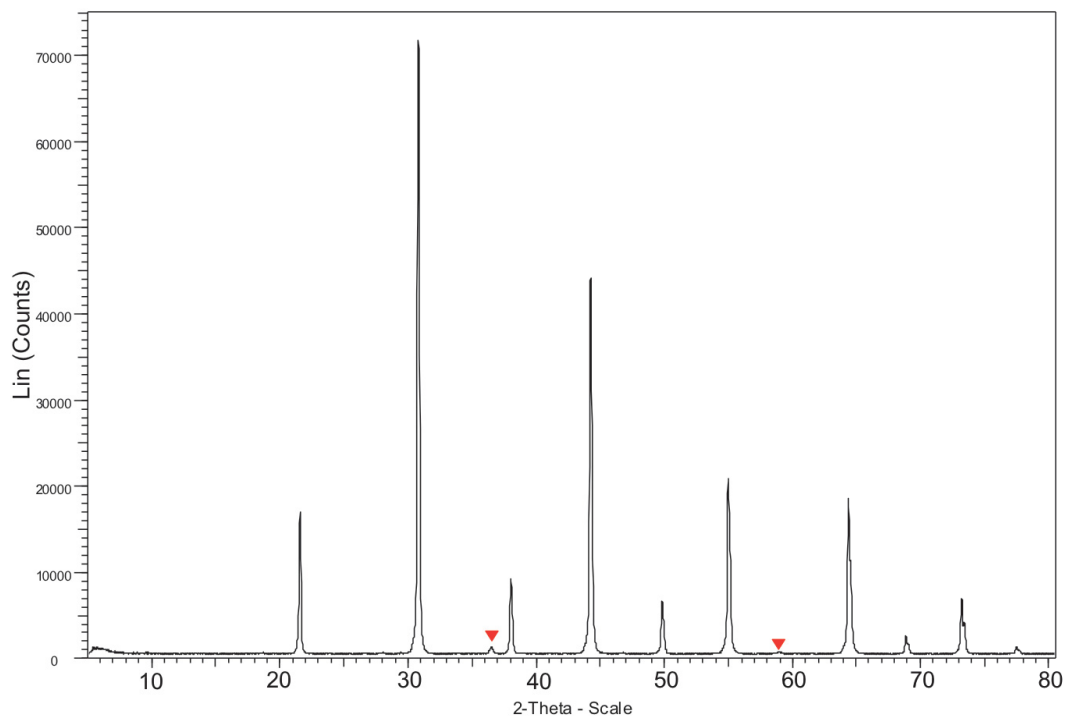
(a) Analyse thermogravimétrique de KCoF_4 jusqu'à 400°C .(b) ATG de KCoF_4 jusqu'à 400°C et signaux m/z détectés par spectrométrie de masse.

FIGURE 3.20: ATG sous He ($50\text{mL}/\text{min}$) de KCoF_4 précédemment fluoré à 300°C (a) et signaux de $m/z = 18$ (H_2O) et $m/z = 19$ (F) détectés par spectrométrie de masse (b).

(a) Diffractogramme RX de KCoF_4 en cours de défluoration après 6h.(b) Diffractogramme RX de KCoF_3 en fin de défluoration après 12h.FIGURE 3.21: Diffractogrammes RX du mélange de phases issu de la défluoration de KCoF_4 en cours (a) et en fin (b) d'ATG.

3.3 Etude cristallographique de KCoF_4

La phase KCoF_4 , obtenue lors de la fluoration de KCoF_3 , est très peu recensée dans la littérature. Quelques articles y font référence comme appartenant à la famille des KMF_4 mais ces articles anciens n'ont pas de diffractogrammes RX et très peu recensent les détails sur sa structure cristalline. Nous présentons donc ci-dessous, l'étude cristallographique de cette phase avec l'affinement des paramètres structuraux et la détermination du groupe d'espace.

3.3.1 Affinement Rietveld et étude cristallographique de KCoF_4

D'après la littérature, Fleischer *et al* [74] recense le composé KCoF_4 comme étant de maille orthorhombique, isostructurale à $\text{RbFeF}_4\alpha$ [75], et de paramètres de maille $a = 7,526\text{\AA}$, $b = 7,584\text{\AA}$ et $c = 5,792\text{\AA}$. Les auteurs ne nous renseignent pas sur le groupe d'espace dans lequel s'indexe la structure de KCoF_4 en revanche, Moron *et al* [76] publie en 1990 le groupe d'espace de $\text{RbFeF}_4\alpha$ comme étant Pcam . A partir de ces publications nous avons donc affiné la structure du composé KCoF_4 dans le groupe d'espace Pbcm (groupe principal et équivalent au groupe d'espace Pcam). Un premier affinement de type Le Bail en profile matching nous permet de déterminer les paramètres de maille du composé (Figure 3.22).

Par la suite, les 5 positions atomiques (K , Co , F_1 , F_2 , F_3) ont été affinées à l'aide du logiciel FULLPROF. Les atomes de K , Co , F_1 et F_2 se retrouvent dans des positions particulières 4a, 4b, 4c et 4d et on notera que 2 des 4 atomes de Fluor sont en fait sur la même position générale de Wyckoff 8e. Comme le montre l'affinement Rietveld du diffractogramme RX de KCoF_4 en Figure 3.23, nous arrivons à obtenir un diffractogramme d'une assez bonne qualité avec des distances Co-F cohérentes, même si les distances obtenues pour Co-F_3 ($2 \times 1,776\text{\AA}$) sont beaucoup plus courtes que Co-F_1 et Co-F_2 (respectivement à $2 \times 1,997$ et $2 \times 1,975\text{\AA}$). Ces distances sont témoins d'octaèdres distordus et aplatis comme nous les avons illustrés en Figure 3.24. Les facteurs de reliabilité sont corrects mais restent toutefois assez élevés comme le R-Bragg de 8.97%. KCoF_4 cristallise donc dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Pbcm (groupe centro-symétrique) et dont les paramètres de maille sont $a = 5,7992(3)\text{\AA}$, $b = 7,5209(4)\text{\AA}$ et $c = 7,5776(4)\text{\AA}$. Le Tableau 3.8 détaille les différentes positions atomiques ainsi que les paramètres de maille de la phase KCoF_4 . La structure, illustrée en Figure 3.25, peut être décrite comme un réseau en feuillet d'octaèdres aplatis ($2 \times 1,77 + 4 \times 1,98$) suivant a (les liaisons courtes Co-F_3 pointant vers les espaces inter-feuillets) avec un basculement alterné. Les ions K^+ dans l'espace inter-feuillet repoussent les atomes de Fluor F_3 qui forment des distances très courtes autour des ions Co^{3+} .

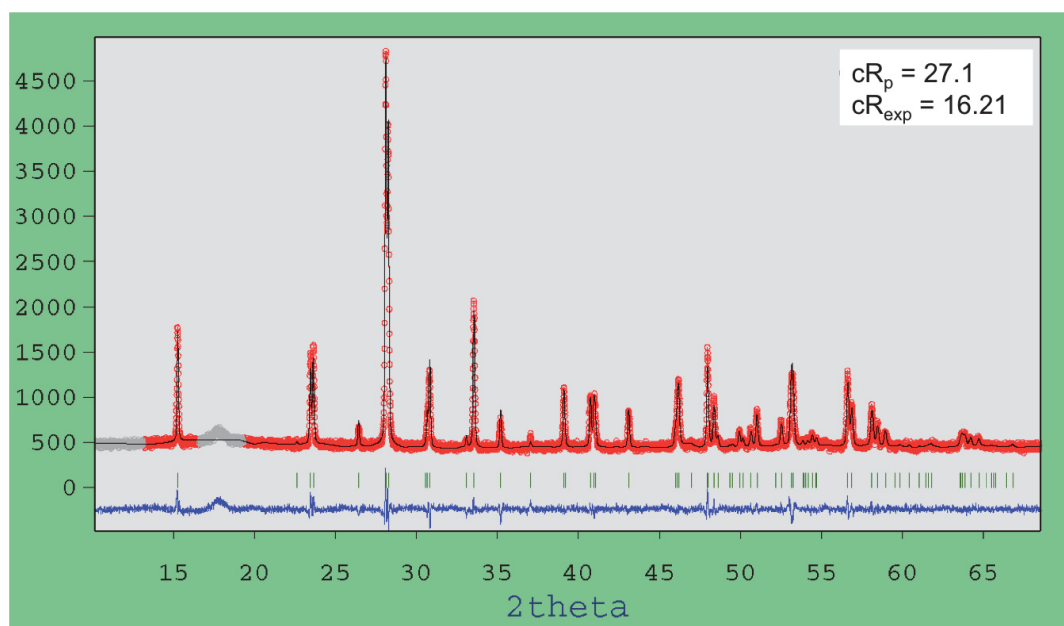


FIGURE 3.22: Diffractogrammes RX expérimental (en rouge) et calculé par affinement de type Le Bail utilisant la fonction pseudo-Voigt (en noir), fonction différence entre ces diffractogrammes (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour KCoF₄ (après étape de fluoration à 10% de F₂ de KCoF₃) correspondant au groupe d'espace Pbcm.

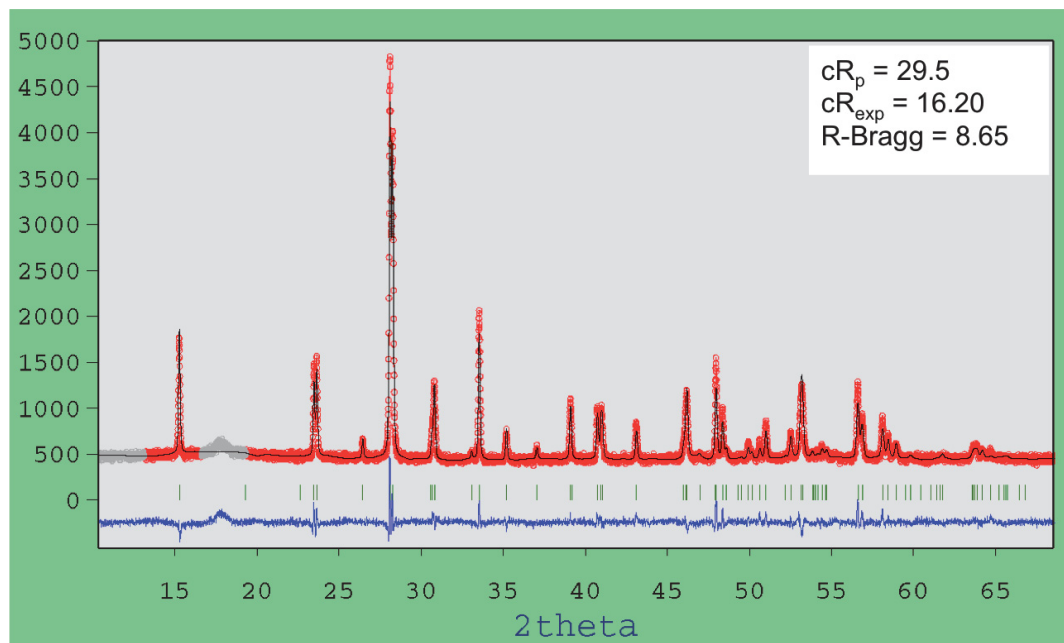


FIGURE 3.23: Diffractogrammes RX expérimental (en rouge) et calculé par affinement Rietveld utilisant la fonction pseudo-Voigt (en noir), fonction différence entre ces diffractogrammes (en bleu) et positions de Bragg (en vert) pour KCoF_4 (après étape de fluoration à 10% de F_2 de KCoF_3) correspondant au groupe d'espace Pbcm .

KCoF_4 Groupe d'espace Pbcm			
Paramètre de maille ($\text{\AA}$)	a	b	c
	5,7992(3)	7,5209(4)	7,5776(4)
Positions Atomiques	x	y	z
K (4d)	0,5174(7)	0,2002(3)	0,75
Co (4a)	0	0,5	0
F ₁ (4c)	0,883(1)	0,25	0
F ₂ (4d)	0,907(1)	0,5178(7)	0,75
F ₃ (8e)	0,7135(5)	0,5570(5)	0,4396(5)

TABLE 3.8: Tableau récapitulatif des paramètres de maille et positions atomiques.

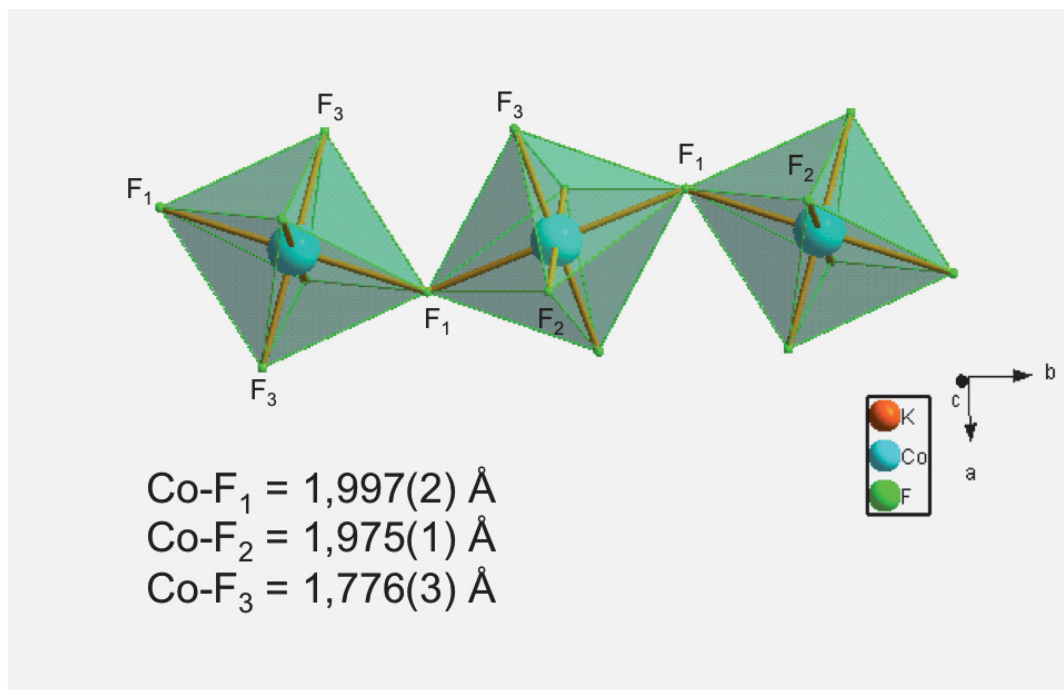


FIGURE 3.24: Schéma d'un enchaînement d'octaèdres distordus de la structure de KCoF_4 et visualisation des longueurs de liaisons Co-F.

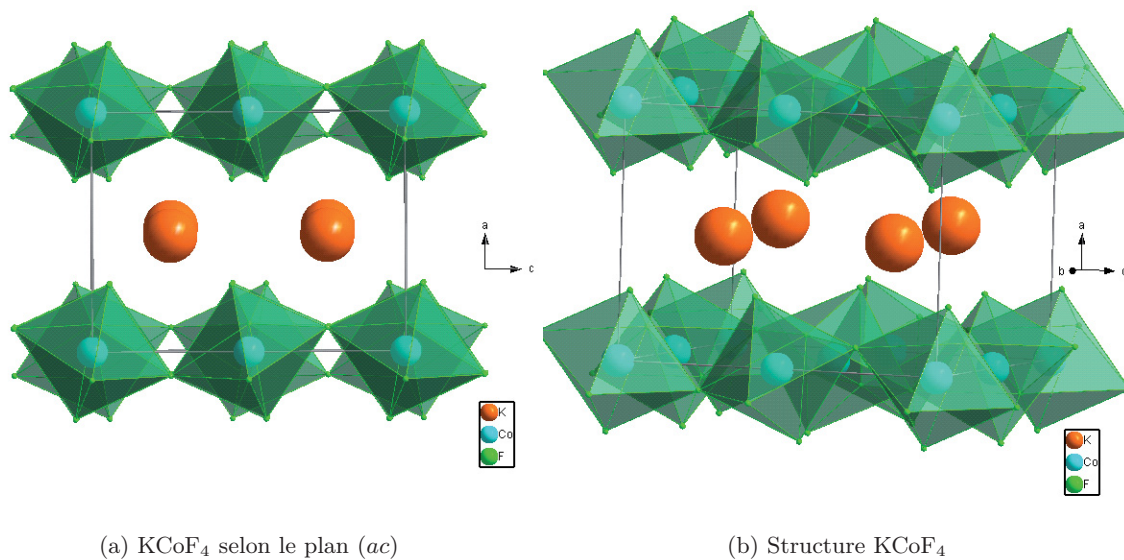


FIGURE 3.25: Projection de la structure du composé KCoF_4 sur le plan (ac) (a) et en perspective (b).

Dans KCoF_4 , l'ion Co^{3+} de configuration électronique d^6 est dans un état de spin élevé. L'aplatissement des octaèdres comme nous l'avons prouvé lors de la détermination structurale et la longueur des liaisons, conduit à un effet de stabilisation des orbitales moléculaires d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ comme illustré en Figure 3.26.

Un calcul de valence basé sur le modèle de Brown et Altermatt montre qu'à partir de ces distances inter-atomiques la valence du Cobalt est de +2,81 et celle du K de +0,90. Ce modèle décrit la relation entre la valence s et la longueur de liaison r . Ainsi la longueur de liaison r_{ij} entre un cation i et un anion j est reliée par la valence et l'état d'oxydation de l'élément par l'expression suivante :

$$V_i = \sum_j S_{ij} = \sum_j \exp \frac{r_0 - r_i}{B} \quad (3.1)$$

où B est un paramètre empirique dont la valeur est fixée à 0,37, V_i le degré d'oxydation de l'élément i et s_{ij} la valence de la liaison entre les éléments i et j (un cation et ses anions dans la première sphère de coordination). Enfin r_0 est un paramètre constant tabulé des liaisons entre les atomes i et j .

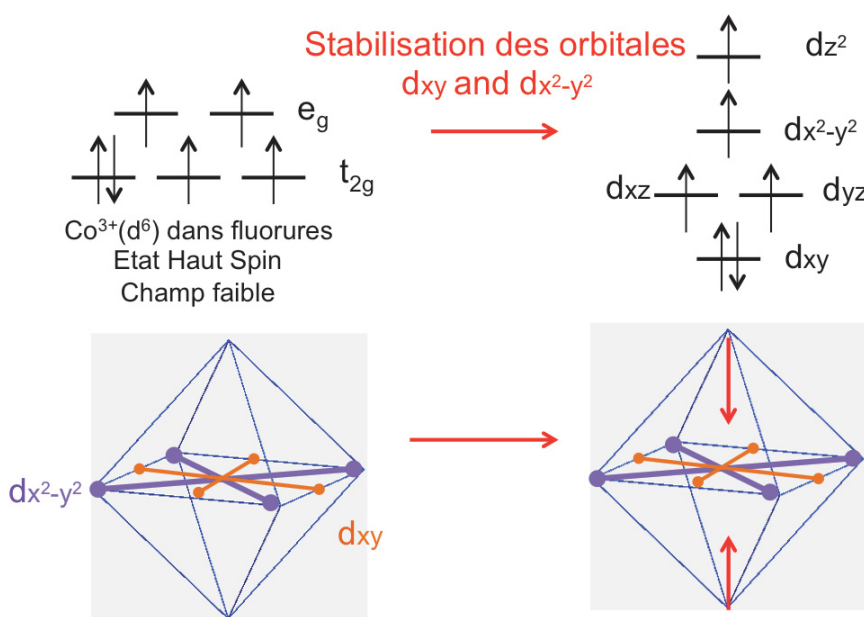


FIGURE 3.26: Schéma de la stabilisation des orbitales moléculaires due à l'aplatissement des octaèdres de KCoF_4 .

Relation structure-fluoruration. Nous avons vu précédemment lors des fluorations in situ en ATG que les étapes de fluoration pour CoF_2 et KCoF_3 n'avaient pas du tout la même cinétique. En effet, pour une fluoration à une même température de 300°C , la réaction mettra 40 minutes dans le cas de KCoF_3 contre 90 minutes pour CoF_2 . Maintenant que nous connaissons les structures cristallines

de chacun de ces composés, nous pouvons entrevoir une explication à ce phénomène en analysant seulement l'évolution des structures pendant la fluoration. Dans le cas de CoF_2 , illustré en Figure 3.27a, la structure de départ est un enchaînement d'octaèdres reliés par les sommets et les arêtes qui évolue vers celle de CoF_3 où les octaèdres sont seulement reliés par les sommets. La densité de CoF_3 est moindre avec un $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ de -15,1%. En ce qui concerne KCoF_3 , nous avons une structure composée d'octaèdres reliés par les sommets dans les trois directions de l'espace et lors de la fluoration et de la formation de KCoF_4 , nous avons juste l'établissement d'une structure en feuillets avec seulement la déconnexion des octaèdres dans une seule direction (Figure 3.27b). Cette évolution structurale coûte moins d'énergie que dans le cas précédent et la différence de densité entre ces deux composés n'est que de -11,6%. Il semble donc normal d'un point de vue structural que la fluoration de KCoF_3 se fasse plus facilement et donc plus rapidement et à plus faible température (248°C contre 300°C pour CoF_2).

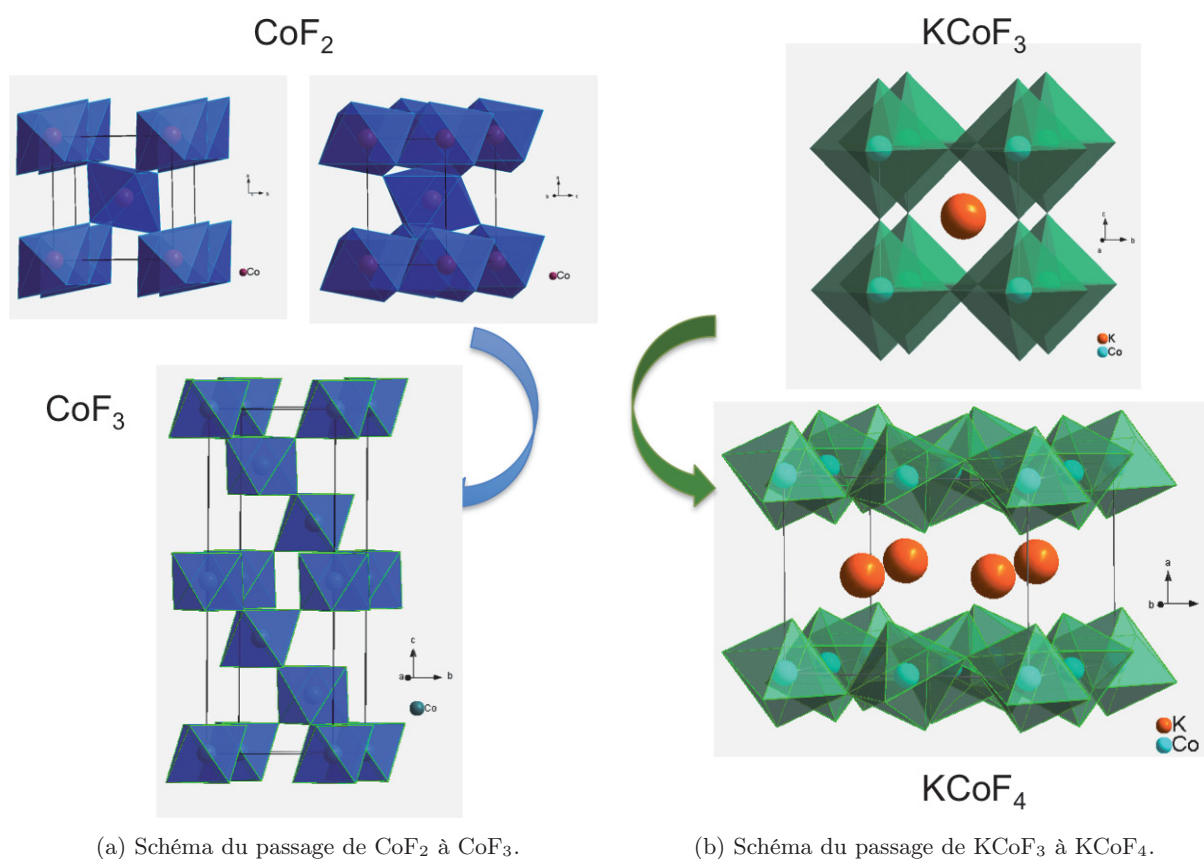


FIGURE 3.27: Schémas des structures cristallines de CoF_2 et CoF_3 (a) et KCoF_3 en KCoF_4 (b).

	Z	V/Z (Å ³)	ρ	$\frac{\Delta\rho}{\rho}$
CoF ₂	2	34,81	4,62	-15,1%
CoF ₃	6	48,5	3,97	
KCoF ₃	1	67,30	3,82	-11,6%
KCoF ₄	4	84,96	3,40	

TABLE 3.9: Différences de volume de maille (ramené au un groupement formulaire) et de densité entre CoF₂/CoF₃ et KCoF₃/KCoF₄.

De plus, grâce aux calculs des potentiels de Madelung, nous pouvons voir que le site de l'atome noté F₃ a le plus petit potentiel de Madelung et semble donc être le moins stable. C'est en effet cet ion qui génère la plus petite distance avec le Cobalt et c'est également celui qui pointe entre les feuillets vers le Potassium. Lors de la défluoruration de KCoF₄, on peut donc considérer que l'ion F₃ serait le plus instable.

Potentiel de Madelung (V)	K ⁺	Co ³⁺	F ₁	F ₂	F ₃
KCoF ₄ ($E_{Madelung}=78\text{eV}$)	-10,74	-30,64	+14,18	+13,91	+12,6

TABLE 3.10: Potentiels de Madelung des ions de KCoF₄.

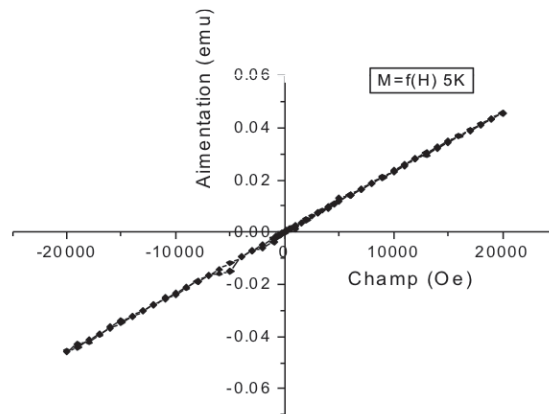
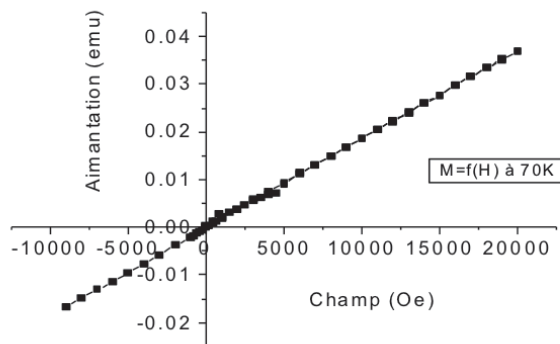
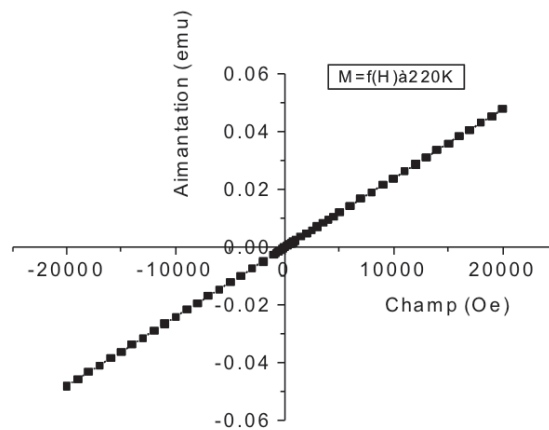
3.4 Propriétés magnétiques de KCoF₄.

Les propriétés magnétiques de KCoF₄ ont été étudiées afin d'accéder aux interactions magnétiques des ions Co³⁺. Les expériences ont été faites sur un magnétomètre de type SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) en mode Zero Field Cooled localisé à l'ICMCB. La température est abaissée sans champ à 5K et c'est alors qu'est appliqué un champ magnétique de 10000 Oe soit un Tesla. Nous avons par la suite enregistré l'aimantation du composé en fonction de la température de 5 à 300K ainsi qu'en fonction du champ à températures fixées. Nous pouvons voir à la Figure 3.28 qu'à toutes températures, l'aimantation évolue linéairement avec le champ magnétique appliqué. A partir de là, nous avons pu tracer la susceptibilité magnétique χ ainsi que $1/\chi$ en fonction de la température selon la relation $\chi = \frac{M}{H}$ en Figures 3.29 et 3.30.

Nous pouvons voir que la susceptibilité varie en fonction de la température avec tout d'abord une forte diminution de celle-ci jusqu'à environ 75K, suivi d'une augmentation jusqu'à une température de 200K puis à nouveau une décroissance plus faible. Cette allure de courbe est similaire à celle de KFeF₄, comme nous pouvons le voir sur la Figure 3.31 issue des travaux de Heger *et al* [77]. Ces derniers expliquent que la première variation autour de 220K traduirait des interactions antiferromagnétiques à caractère 2D, conforme également aux composés K₂MF₄ (avec M=Mn, Fe, Co ou Ni), et on retrouverait un comportement paramagnétique pour des températures supérieures

à 200K. A plus basses températures (inférieure à 50K), une nouvelle variation de la susceptibilité magnétique est observée due à l'existence d'interactions antiferromagnétiques 3D.

Heger *et al* mentionne une température d'ordre antiferromagnétique de 137K pour KFeF_4 . D'après Heger *et al*, KFeF_4 présente une structure en feuillets d'octaèdres FeF_6 perpendiculaires à l'axe c. Cette structure est similaire à celle de KCoF_4 . Ainsi KCoF_4 , tout comme KFeF_4 , pourrait présenter un ordre 3D et des couplages antiferromagnétiques forts à l'intérieur des plans 2D en raison de cette structure en feuillet de ce composé.

(a) Aimantation de KCoF_4 en fonction du champ à 5K(b) Aimantation de KCoF_4 en fonction du champ à 70K(c) Aimantation de KCoF_4 en fonction du champ à 220KFIGURE 3.28: Aimantation de KCoF_4 en fonction du champ à différentes températures : 5K (a), 70K (b) et 220K (c).

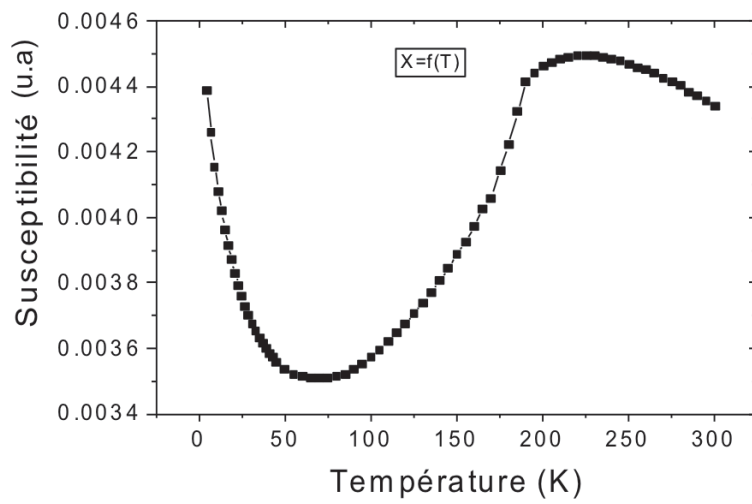


FIGURE 3.29: Susceptibilité magnétique $\chi = f(T)$ de KCoF_4 en fonction de la température.

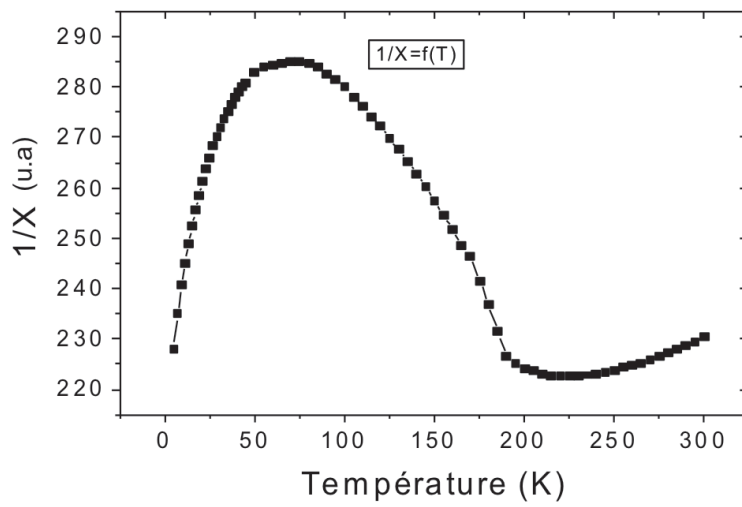
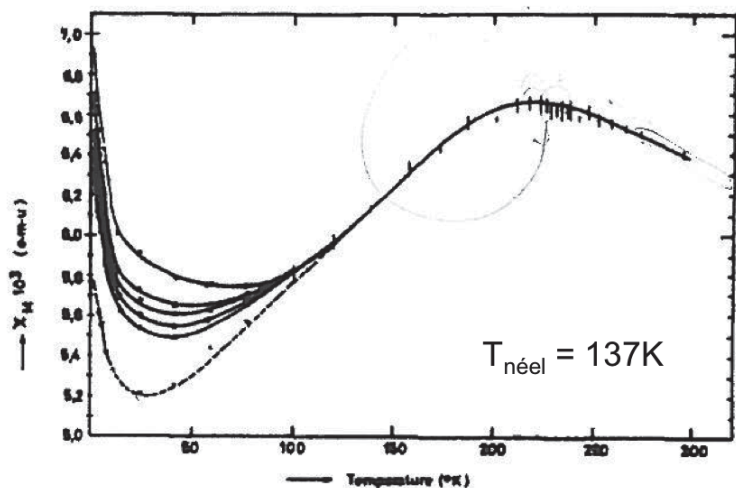
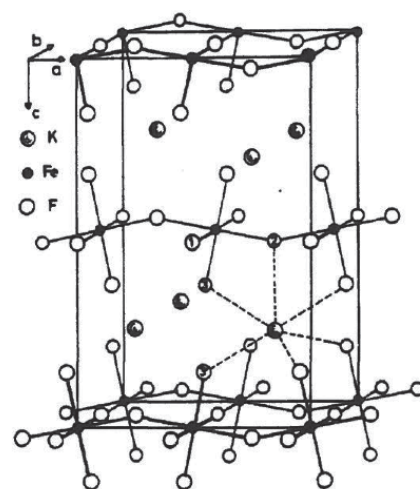


FIGURE 3.30: Inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi$ de KCoF_4 en fonction de la température de 5 à 300K.



G. Heger, R. Geller, *Solid State Commun.* (1971) (9) 335-340

(a) $\chi = f(T)$ de KFeF_4



(b) Structure de KFeF_4 d'après Heger et al.

FIGURE 3.31: Susceptibilité magnétique en fonction de la température de KFeF_4 et structure d'après la publication de Heger *et al.*

3.5 Conclusion

Ce chapitre a mis en avant la synthèse et la caractérisation de composés à base d'éléments oxydables comme le Cobalt ou le Manganèse ainsi que deux gammes de solutions solides. Comme au chapitre précédent, une synthèse par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes a permis d'obtenir des composés purs et divisés pour les composés à base de Cobalt. Le composé à base de Manganèse présente une bonne cristallinité comme en témoigne des pics plus fins sur les diffractogrammes de rayons X. Cependant des essais ultérieurs ont montré que l'augmentation de la quantité de précurseur à base de Potassium conduisait à des composés ayant de plus petits domaines de cohérence. Toutefois les phases à base de Co^{2+} substitué au Mn^{2+} ou au Mg^{2+} donnent lieu à un phénomène de démixtion après fluoration directe sous F_2 . Pour les composés KCoF_3 et CoF_2 , l'étape de fluoration conduit à l'obtention de composés à base de Co^{3+} . Le Fluor élémentaire a ici un effet oxydant et ne permet pas de contrôler la surface spécifique ou le taux de groupements hydroxyles tout en gardant les ions Co^{2+} sous leur forme réduite. Cependant grâce à ce phénomène d'oxydation, la phase KCoF_4 peu recensée dans la littérature a été revisitée. Une étude cristallographique complète a été entreprise. Des analyses de fluoration in situ nous ont permis de mieux appréhender le mécanisme de fluoration de KCoF_3 et CoF_2 . Les fluorations sont plus rapides pour KCoF_3 par rapport à CoF_2 et cette différence de cinétique peut s'expliquer par des considérations structurales. La défluoration de KCoF_4 est plus lente ce qui peut représenter un atout pour son utilisation comme agent fluorant.

Chapitre 4

Essais d'absorption des impuretés en milieu inactif et actif.

Après avoir vu dans les précédents chapitres les synthèses et caractérisations de différents fluorures divisés, nous allons nous concentrer dans ce dernier chapitre sur leurs propriétés d'absorption autour de l'impureté VOF_3 . Cette impureté a été choisie de par la quantité présente dans les minerais uranifères actuellement exploités mais également en raison des réactions redox susceptibles de se produire d'après le diagramme d'Ellingham (chapitre I) et donnant lieu à la formation de V^{4+} s'il y a phénomène de réduction.

Ce chapitre est divisé en deux parties, l'une correspondant aux essais faits à l'ICMCB en inactif (absence d'Uranium) et la seconde correspondant aux essais faits à la COMURHEX à Pierrelatte en actif en présence d' UF_6 gazeux.

4.1 Essais d'absorption en milieu inactif à l'ICMCB-Bordeaux.

Dans les conditions réelles d'exploitation de ces composés, l'idée est que les absorbants sous forme solide capturent les impuretés gazeuses dans l' UF_6 lui même gazeux. Afin de se rapprocher au mieux des futures conditions expérimentales, les essais dits en inactif à l'ICMCB ont été faits de façon à reproduire cette condition de contact « absorbant solide - impureté gazeuse ». Il convient de rappeler qu'en première approximation VOF_3 peut-être considéré comme un acide de Lewis susceptible de réagir avec les fluorures ternaires à base de Potassium et contenant des ions OH^- et qui possèdent des propriétés basiques au sens de Lewis.

4.1.1 VOF_3 et les composés à base de Magnésium et Zinc.

VOF_3 à température ambiante est une poudre de couleur orangée très hygroscopique. Toutes les manipulations concernant VOF_3 sont donc faites à l'intérieur d'une boîte à gants sous Argon. La température de sublimation de VOF_3 est d'environ 110°C . Afin de l'avoir sous sa forme gazeuse

nous nous devons d'être à une température supérieure. Nous avons donc utilisé pour les expériences d'absorption de VOF_3 un réacteur cylindrique que l'on peut fermer hermétiquement à l'aide de vis et dans lequel nous plaçons deux nacelles en forme de demi-cercles en nickel (préalablement passivées sous Fluor). Dans chacune de ces nacelles nous disposons d'un côté l'absorbant et de l'autre la poudre de VOF_3 sans que ces derniers ne se mélangent. Le réacteur est alors fermé et placé dans un four amovible (comme illustré sur la Figure 4.1). La température est fixée à 120°C et le temps de contact est de 5 heures. En fin de réaction, après retour à température ambiante, le réacteur est réintroduit en boîte à gants afin de pouvoir récupérer l'absorbant et l'analyser.

Une quantité d'environ 200 mg d'absorbant est introduite dans la première nacelle. La quantité de VOF_3 introduite est calculée de façon à avoir un rapport molaire $n_{\text{VOF}_3}/n_{\text{absorbant}}$ proche de 30%. Le Tableau 4.1 ci-dessous rassemble les différentes expériences et conditions expérimentales.

En fin de réaction, la nacelle contenant l'absorbant est pesée. Nous observons dans la plupart des cas une augmentation de la masse. Nous pouvons penser que l'oxyfluorure VOF_3 sous forme gazeuse est venu réagir avec l'absorbant. Enfin des analyses par diffraction des rayons X sont faites réalisées ainsi que des analyses par ICP pour doser la quantité de Vanadium présent dans l'absorbant.

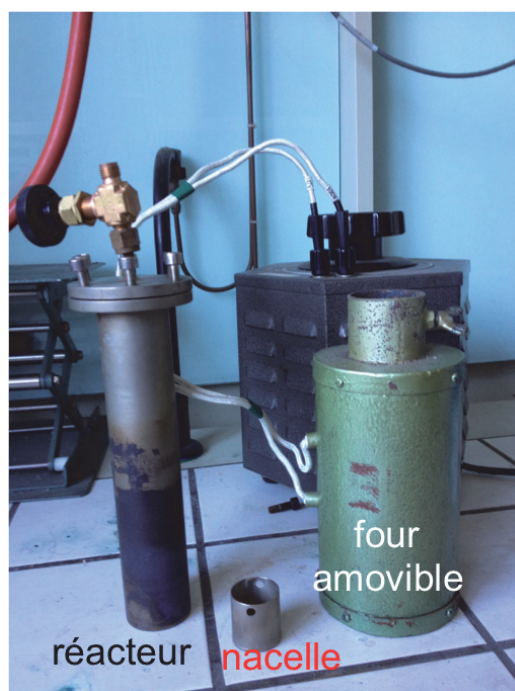


FIGURE 4.1: Photographie du réacteur utilisé pour les réactions d'absorption avec VOF_3 à l'ICMCB.

Composé	Traitement thermique	masse initiale composé (mg)	masse initiale VOF ₃ (mg)	% molaire de VOF ₃
KMgF ₃	Calciné 300°C Ar	202,6	67,5	32,36
	Fluoré 200°C 10% F ₂	200,9	62	29,98
	Fluoré 300°C 10% F ₂	208,1	61,8	28,85
	Fluoré 400°C 10% F ₂	201,4	61,9	29,86
	Fluoré 500°C 10% F ₂	208,2	69,9	32,61
KZnF ₃	Calciné 300°C Ar	154,2	42,4	35,83
	Fluoré 200°C 10% F ₂	201,1	50,2	32,53
	Fluoré 300°C 10% F ₂	197,1	60,7	40,13
	Fluoré 400°C 10% F ₂	200,9	52,7	33,86
KMg _{0,5} Zn _{0,5} F ₃	Calciné 300°C Ar	201,6	56,4	31,36
	Fluoré 200°C 10% F ₂	205,2	61,9	33,33
	Fluoré 400°C 10% F ₂	217,8	60,9	31,35
MgF ₂	Calciné 300°C Ar	200,7	118,9	29,78
	Fluoré 400°C 10% F ₂	197,2	116,9	29,8
ZnF ₂	Calciné 300°C Ar	202,3	77,2	31,84
	Fluoré 200°C 10% F ₂	210,6	75,3	29,83
	Fluoré 400°C 10% F ₂	201	71,5	29,68

TABLE 4.1: Tableau récapitulatif des conditions expérimentales pour les expériences d'absorption de VOF₃ pour les composés à base de Mg ou Zn.

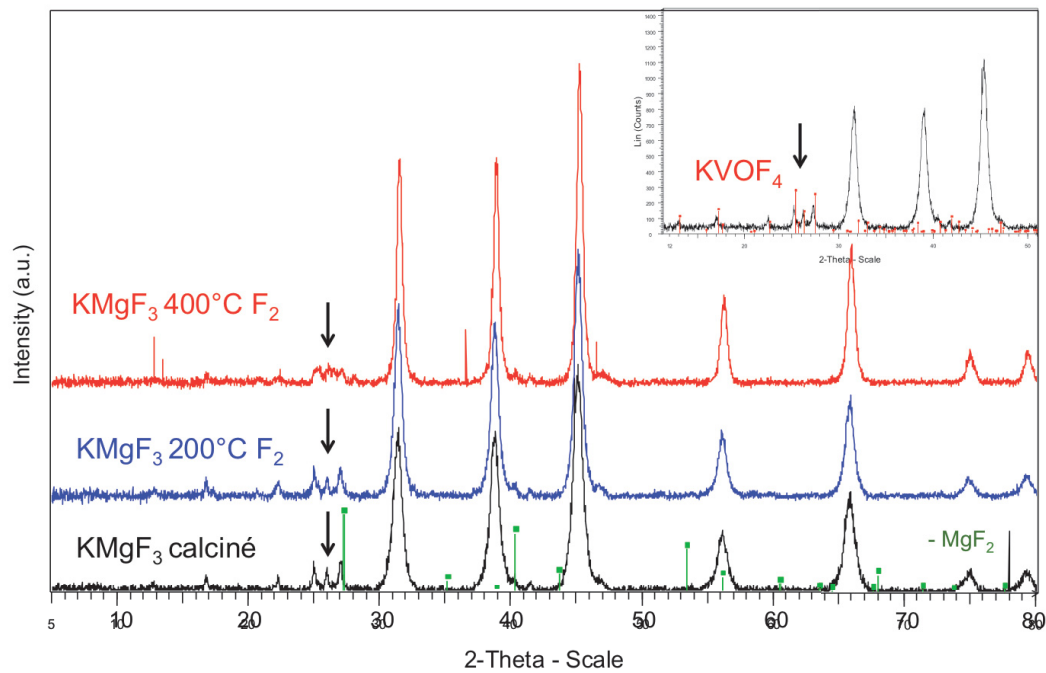
Les réactions avec les composés ternaires et solution solide. Ces expériences ont été faites avec les composés KMgF₃, KZnF₃, la solution solide KMg_{0,5}Zn_{0,5}F₃ calcinés à 300°C sous Argon ainsi que leurs analogues fluorés à différentes températures.

En fin de réaction, trois observations sont systématiquement faites : le changement de couleur de l'absorbant, l'état de la nacelle contenant VOF₃ et la prise de masse de la poudre d'absorbant. Pour les essais d'absorption sur les composés ternaires et la solution solide, nous ne récupérons dans la nacelle contenant VOF₃ que de très petites quantités de cendres très fines et légères. Il n'y a plus de traces de VOF₃ sous sa forme initiale de poudre orangée dans la nacelle.

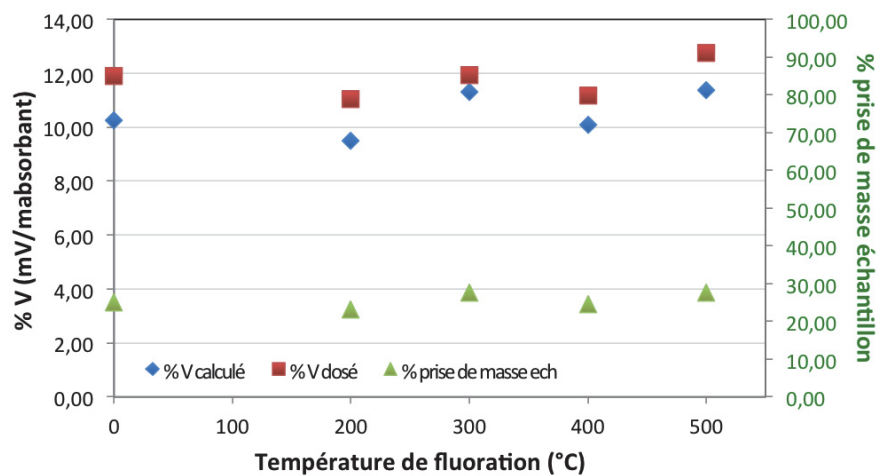
Au niveau du changement de couleur, nos poudres sont initialement toutes blanches donc il est facile de repérer un changement de couleur. Les changements de couleur vont du vert au jaune en fonction des cas. Plus de précisions seront données par la suite. Enfin, des prises de masse sont observées dans tous les cas, plus ou moins importantes, mais considérables au vu des quantités de VOF₃ introduites initialement.

Les Figures 4.2a, 4.3a et 4.4a représentent les diffractogrammes RX des composés KMgF_3 , KZnF_3 et $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ après réaction d'absorption avec VOF_3 et les Tableaux 4.2, 4.3 et 4.4 rassemblent les résultats des analyses par ICP. En ce qui concerne le dosage du Vanadium, comme nous pouvons le voir dans les tableaux, nous avons reporté dans un premier temps le « pourcentage de Vanadium calculé » et dosé par ICP « le pourcentage de Vanadium dosé ». Le premier est calculé à partir de la prise de masse de l'échantillon après réaction. La prise de masse est considérée comme étant du VOF_3 absorbé. Nous en déduisons ainsi la quantité de Vanadium et calculons un rapport massique $m_V/m_{\text{absorbant}}$. Ce calcul est ainsi fait pour chaque composé. Ce calcul nous permet aussi de pouvoir estimer une quantité de Vanadium lors des mesures ICP pour faire les gammes étalons. Enfin le « pourcentage de Vanadium dosé » est tout simplement la quantité de Vanadium dosée rapportée à un pourcentage massique par rapport à la masse d'absorbant. Pour plus de visibilité, des graphiques permettent de visualiser les quantités de Vanadium absorbées et la prise de masse des échantillons en fonction de la température de fluoration de chaque composé.

Dans le cas de KMgF_3 , les diffractogrammes RX font apparaître systématiquement une seconde phase : KVOF_4 . En effet de nouveaux pics de diffraction sont visibles à $2\theta=13^\circ$, 17° , 22° , ainsi qu'un amas de pics successifs à 25° , 26° et 27° et enfin dans les pieds de pics de KMgF_3 à $40-42^\circ$ et 47° . Ce composé cristallise dans une maille monoclinique de groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$ selon Rieskamp *et al* [39]. Nous retrouvons cette séquence de pics lors de chaque réaction avec KMgF_3 quelle que soit la température de fluoration de ce dernier. La présence de KVOF_4 implique la formation d'un fluorure de Magnésium lui même partiellement hydroxylé. Sur les diffractogrammes RX, les pics théoriques attribuables à MgF_2 semblent être présents mais avec de très faibles intensités. L'existence de MgF_2 amorphe tout comme soulignée dans les travaux précédents de R. Clarenc doit être considérée. En ce qui concerne la quantité de Vanadium dosée, nous pouvons voir que celle-ci ne varie pas beaucoup en fonction de la température de fluoration de KMgF_3 . Par ailleurs, nous pouvons voir que les estimations des quantités de Vanadium dosées et calculées correspondent assez bien et les courbes ont la même allure.



(a) Diffractogrammes RX des phases obtenues après réaction d'absorption de VOF_3 sur KMgF_3 calciné à 300°C , fluoré à 200°C et 400°C (5h à 120°C).



(b) Graphique des résultats des dosages ICP, du taux de Vanadium absorbé et prise de masse de l'échantillon pour KMgF_3

FIGURE 4.2: Diffractogrammes RX des phases obtenues après réaction d'absorption (5h à 120°C) de VOF_3 sur KMgF_3 calciné à 300°C , fluoré à 200°C et 400°C (a) et graphique des résultats ICP, du taux de Vanadium absorbé et prise de masse de l'échantillon (b).

Composé	Traitement thermique	% V calculé ($m_V / m_{\text{absorbant}}$)	% V dosé ICP ($m_V / m_{\text{absorbant}}$)	Phase supplémentaire présente
KMgF ₃	Calciné 300°C Ar	10,2	11,9	KVOF ₄
	Fluoré 200°C 10% F ₂	9,5	11,1	KVOF ₄
	Fluoré 300°C 10% F ₂	11,3	11,9	KVOF ₄
	Fluoré 400°C 10% F ₂	10,1	11,2	KVOF ₄
	Fluoré 500°C 10% F ₂	11,4	12,7	KVOF ₄

TABLE 4.2: Tableau de résultats des réactions d'absorption de VOF₃ sur KMgF₃ après différents traitements thermiques.

Il est intéressant de noter cependant dans le cas de KMgF₃ une évolution de la couleur lors des réactions en fonction de la température de fluoration. Pour KMgF₃ simplement calciné nous avons en fin de réaction une couleur verte assez foncée. Au fur et à mesure que KMgF₃ est fluoré à de plus hautes températures, on observe un éclaircissement de la couleur qui devient jaune-vert puis jaune pâle pour KMgF₃ fluoré à 500°C. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le degré d'oxydation du Vanadium et la présence des groupements hydroxyles de KMgF₃. Dans VOF₃, le Vanadium est au degré d'oxydation +5. Lorsque ce dernier passe au degré d'oxydation inférieur +4 il est de couleur bleue. Nous avons vu dans le chapitre 2 que nous avons une diminution du taux de groupements hydroxyles de KMgF₃ avec l'augmentation de la température de fluoration. Il se peut que nous ayons une réaction entre les groupements hydroxyles et l'oxyfluorure de Vanadium conduisant à la formation de HF qui contribuerait à la réduction du V⁵⁺ et donc à une coloration bleue. VOF₃ en quantité majoritaire dans le milieu étant orangé et tout comme KVOF₄ qui est jaune, cela nous donne visuellement une couleur plutôt verte. Au fur et à mesure que la température de fluoration de KMgF₃ croît, nous avons après réaction avec VOF₃, une couleur qui s'éclaircit et devient finalement jaune pâle (absence de Vanadium +4) due à la diminution de la quantité de groupements hydroxyles. Ainsi cette évolution de couleur pourrait traduire la réduction partielle des ions V⁵⁺ en présence de fluorures partiellement hydroxylés.

Dans le cas de KZnF₃, nous retrouvons la phase KVOF₄ pour chacun des composés KZnF₃ fluorés à différentes températures. En ce qui concerne les dosages de la quantité de Vanadium, il semble qu'il y ait également un maximum d'absorption pour le composé KZnF₃ fluoré à 300°C avec 11% massique de Vanadium dans l'échantillon contre 9% pour le composé fluoré à 400°C. Les courbes de la quantité de Vanadium estimée et dosée suivent là aussi le même profil. Dans le cas de KZnF₃, nous n'observons pas de changement de couleur, celle-ci restant jaune pâle pour chacun des essais. Ce dernier point est probablement dû à la plus faible quantité de groupements hydroxyles présents dans les fluorures KZnF₃ par rapport aux composés KMgF₃.

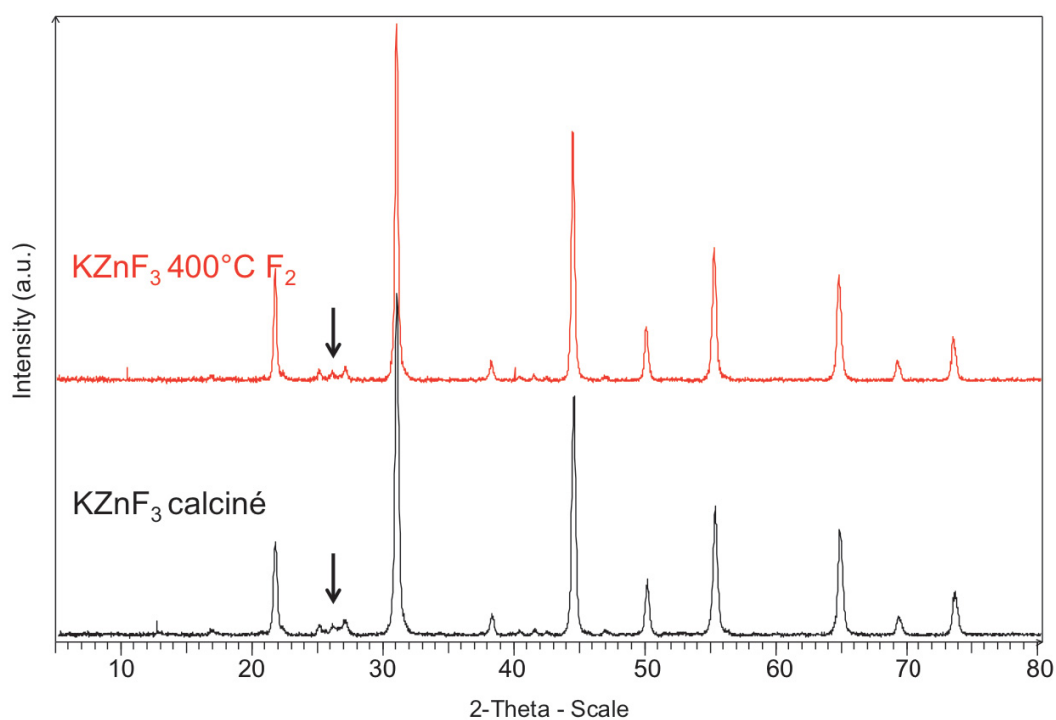
Composé	Traitement thermique	% V calculé ($m_V / m_{absorbant}$)	% V dosé ICP ($m_V / m_{absorbant}$)	Phase supplémentaire présente
KZnF ₃	Calciné 300°C Ar	7,52	8,9	KVOF ₄
	Fluoré 200°C 10% F ₂	8,58	8	KVOF ₄
	Fluoré 300°C 10% F ₂	10,7	11,1	KVOF ₄
	Fluoré 400°C 10% F ₂	7,8	9,1	KVOF ₄

TABLE 4.3: Tableau de résultats des réactions d'absorption de VOF₃ sur KZnF₃ après différents traitements thermiques.

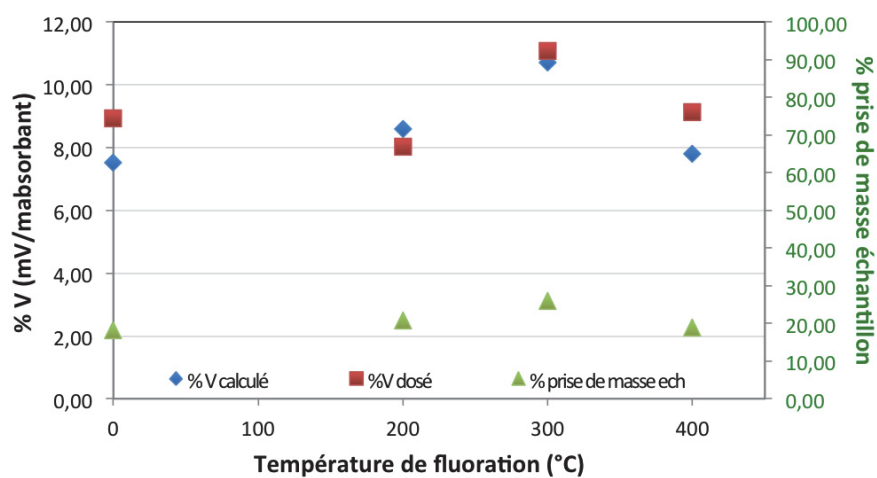
Dans le cas de la solution solide KMg_{0,5}Zn_{0,5}F₃, nous détectons également après absorption de VOF₃, la phase KVOF₄ avec des raies de faibles intensités et assez larges qui témoignent d'un manque de cristallinité. En ce qui concerne le dosage de la quantité de Vanadium absorbée nous avons ici aussi un maximum d'environ 10% en masse de Vanadium par masse d'absorbant pour la solution solide fluorée à 200°C qui diminue à 7% pour le composé fluoré à 400°C. Pour ce composé là par contre nous revenons à un cas similaire au KMgF₃ avec une évolution de la couleur de l'échantillon en fonction de la température de fluoration. De même nous passons d'un vert pour le composé calciné à jaune pour le composé fluoré à 200°C, et le composé fluoré à 400°C devient légèrement grisé.

Composé	Traitement thermique	% V calculé ($m_V / m_{absorbant}$)	% V dosé ICP ($m_V / m_{absorbant}$)	Phase supplémentaire présente
KMg _{0,5} Zn _{0,5} F ₃	Calciné 300°C Ar	9,1	10,5	KVOF ₄
	Fluoré 200°C 10% F ₂	9,6	10,4	KVOF ₄
	Fluoré 400°C 10% F ₂	7,4	7,6	KVOF ₄

TABLE 4.4: Tableau de résultats des réactions d'absorption de VOF₃ sur KMg_{0,5}Zn_{0,5}F₃ après différents traitements thermiques.

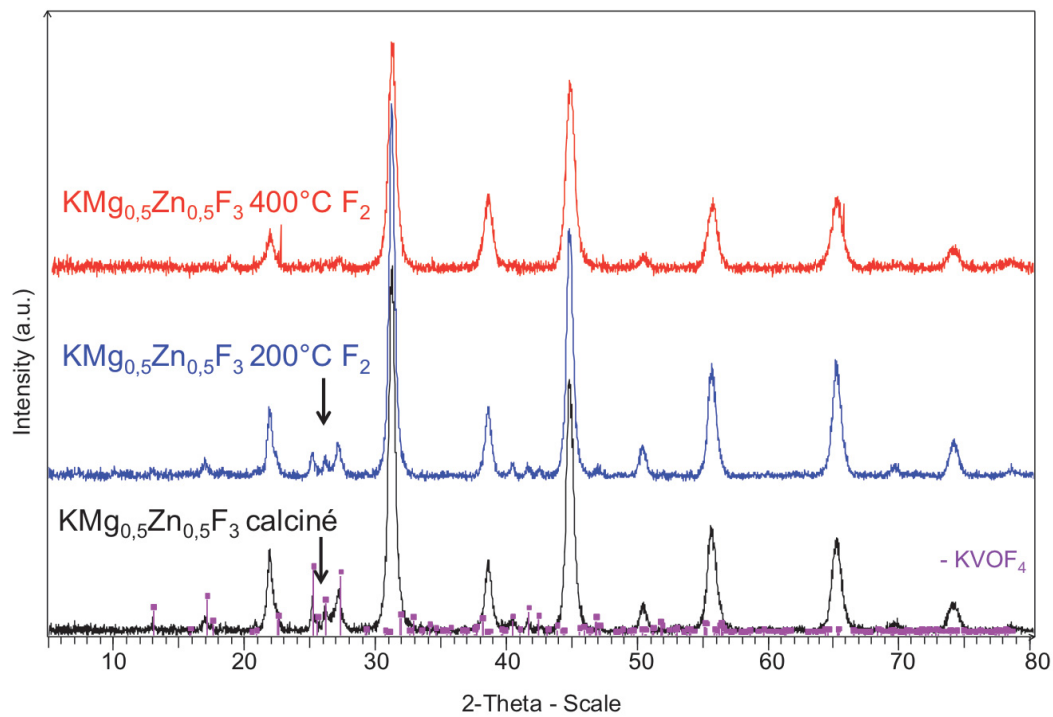


(a) Diffractogrammes RX des phases obtenues après réaction d'absorption de VOF₃ sur KZnF₃ calciné à 300°C et fluoré à 400°C (5h à 120°C).

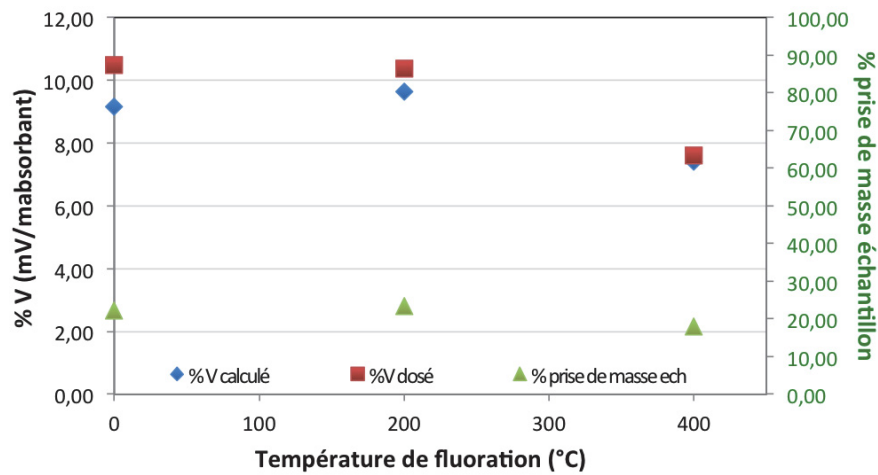


(b) Graphique des résultats des dosages ICP, du taux de Vanadium absorbé et prise de masse de l'échantillon pour KZnF₃

FIGURE 4.3: Diffractogrammes RX des phases obtenues après réaction d'absorption (5h à 120°C) de VOF₃ sur KZnF₃ calciné à 300°C et fluoré 400°C et graphique des résultats ICP, du taux de Vanadium absorbé et prise de masse de l'échantillon.



(a) Diffractogrammes RX des phases obtenues après réaction d'absorption de VOF_3 sur $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ calciné à 300°C , fluoré à 200°C et 400°C (5h à 120°C).



(b) Graphique des résultats ICP, du taux de Vanadium absorbé et prise de masse de l'échantillon pour la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$.

FIGURE 4.4: Diffractogrammes RX des phases obtenues après réaction d'absorption (5h à 120°C) de VOF_3 sur $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ calciné à 300°C , fluoré à 200°C et 400°C et graphique des résultats ICP, du taux de Vanadium absorbé et prise de masse de l'échantillon.

Nous avons vu que pour les deux composés KMgF_3 et KZnF_3 fluorés à 300°C , nous obtenons les maximums en taux de Vanadium dosé et en prise de masse. Il est intéressant de voir que ces mêmes composés, d'après les courbes ATG au chapitre 2 - page 56, ont la meilleure stabilité thermique pour des températures entre 150°C et 400°C , malgré un taux de groupements hydroxyles conséquents ($x=0,2$) et une surface spécifique élevée ($120\text{m}^2/\text{g}$) pour KMgF_3 (page 47). Cette influence de la température de fluoration pourrait être expliquée par la présence d'un maximum de sites basiques en surface après désorption de l'eau et avant la formation de lacunes anioniques, comme l'explique R. Clarenc dans une étude lors de ses travaux de thèse.

Les réactions avec les composés binaires. Les mêmes expériences ont été faites pour les composés binaires MgF_2 et ZnF_2 . Après réaction avec les composés calcinés nous observons une prise de masse assez importante de 53 mg et 35 mg pour MgF_2 et ZnF_2 calcinés à 300°C respectivement. Nous notons également un changement de couleur vert et jaune-vert dans le cas des essais avec MgF_2 et orangé pour les essais à base de ZnF_2 . Un important dépôt rouge-ocre s'est déposé sur la face interne du couvercle du réacteur (que nous n'avions pas observé avec les réactions des composés ternaires) et nous retrouvons un peu de poudre de VOF_3 dans la nacelle. L'analyse par diffraction des rayons X nous donne seulement les phases de départ comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.5.

D'après le Tableau 4.5, seul le composé MgF_2 calciné à 300°C semble absorber une certaine quantité de Vanadium. Le composé fluoré à 400°C ne présente que 0,96% en masse de Vanadium. En ce qui concerne les composés ZnF_2 , nous sommes également en dessous de tous les autres résultats avec un maximum de 2,37% en masse de Vanadium pour le composé fluoré à 200°C .

Composé	Traitement thermique	% V calculé ($m_V / m_{\text{absorbant}}$)	% V dosé ICP ($m_V / m_{\text{absorbant}}$)	Phases présentes aux DRX
MgF_2	Calciné 300°C Ar	11	11,84	MgF_2
	Fluoré 400°C 10% F_2	0,6	1	MgF_2
Composé	Traitement thermique	% V calculé ($m_V / m_{\text{absorbant}}$)	% V dosé ICP ($m_V / m_{\text{absorbant}}$)	Phases présentes aux DRX
ZnF_2	Calciné 300°C Ar	7,1	2	ZnF_2
	Fluoré 200°C 10% F_2	2	2,4	ZnF_2
	Fluoré 400°C 10% F_2	4,6	1,1	ZnF_2

TABLE 4.5: Tableau de résultats des réactions d'absorption de VOF_3 sur MgF_2 et ZnF_2 après différents traitements thermiques.

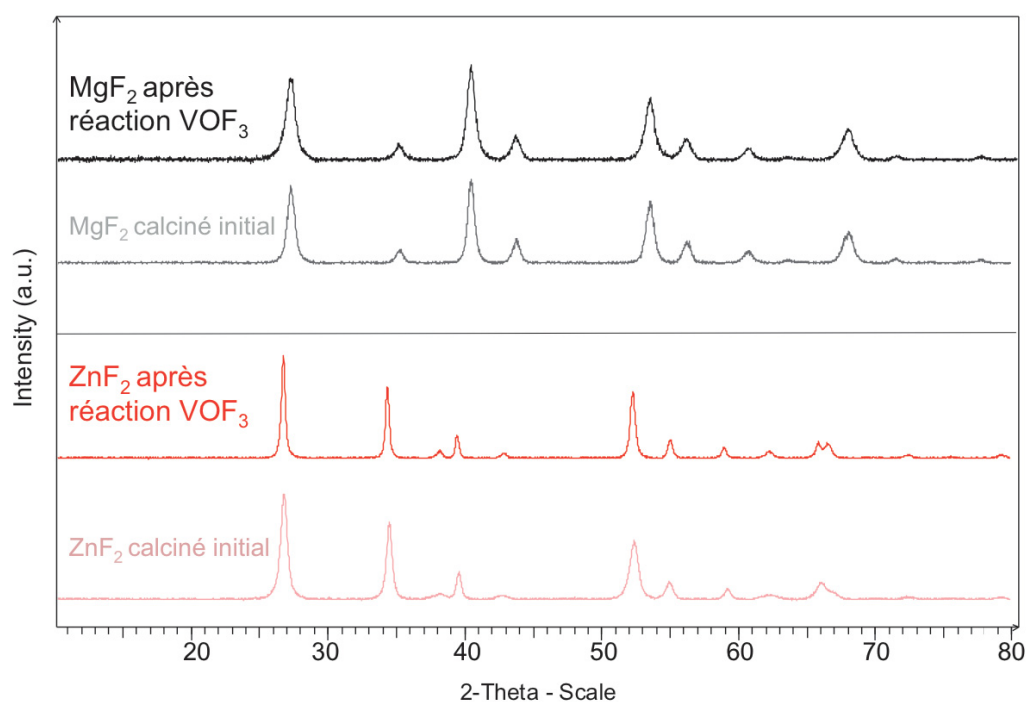


FIGURE 4.5: Diffractogrammes RX des phases obtenues après réaction d'absorption (5h à 120°C) de VOF_3 sur MgF_2 et ZnF_2 calcinés.

Effets du temps de contact Les résultats du dosage en Vanadium dans les composés ternaires KMgF_3 et KZnF_3 ne semblent pas montrer une très nette évolution en fonction des températures de fluoration des composés. Il semble que pour KMgF_3 nous avons en moyenne une absorption de 11,7 % en masse de Vanadium et pour KZnF_3 une moyenne de 9,3% avec quand même une meilleure absorption pour les composés fluorés à 300°C. Afin d'affiner les conditions d'expérimentations pour avoir les meilleurs résultats nous nous sommes intéressés au temps de contact des essais d'absorption. En effet si nous pensons transposer ces essais à l'échelle industrielle il faut que les temps de contact avec l'absorbant soient relativement courts. Nous avons donc essayé de reproduire les mêmes essais mais avec un temps de contact plus court, soit 5 minutes.

Nous avons fait ces essais pour KMgF_3 et KZnF_3 calcinés et fluorés à 400°C. Après réaction, nous observons que contrairement aux essais longs, nous avons pour les essais « flash » du VOF_3 qui reste dans la nacelle. Le VOF_3 n'a pas eu le temps de complètement se sublimer. Cependant nous notons également de bonnes prises de masse des échantillons pour chaque essai et en effet les dosages de Vanadium montrent bien que nous avons du Vanadium absorbé et les quantités sont très légèrement inférieures à celles obtenues lors des essais longs. Le Tableau 4.6 montre la comparaison entre les valeurs de dosage du Vanadium pour les temps longs (en noir) et courts (en rouge). Il semble donc que la réaction se fasse rapidement.

Sur les diffractogrammes RX de ces essais (Figure 4.6), nous pouvons voir que la phase KVOF_4 se devine dans le bruit de fond du signal mais n'est pas clairement définie comme pour les temps de contact plus longs. Le temps de réaction est trop court pour avoir une cristallisation suffisante de la phase KVOF_4 .

Composé	Traitement thermique	% V calculé ($m_V / m_{\text{absorbant}}$)	% V dosé ICP ($m_V / m_{\text{absorbant}}$)	Phases présentes supplémentaires
KMgF_3	Calciné 300°C Ar	10,2 / 10,1	11,9 / 11,4	KVOF_4
	Fluoré 400°C 10% F_2	10,1 / 10	11,2 / 10,4	KVOF_4
Composé	Traitement thermique	% V calculé ($m_V / m_{\text{absorbant}}$)	% V dosé ICP ($m_V / m_{\text{absorbant}}$)	Phases présentes supplémentaires
KZnF_3	Calciné 300°C Ar	7,5 / 7	8,9 / 7,5	KVOF_4
	Fluoré 400°C 10% F_2	7,8 / 6,2	9,1 / 6,2	KVOF_4

TABLE 4.6: Tableau comparatif des dosages en Vanadium après les essais de 5h (noir) et 5 minutes (rouge) d'absorption sur les composés KMgF_3 et KZnF_3 .

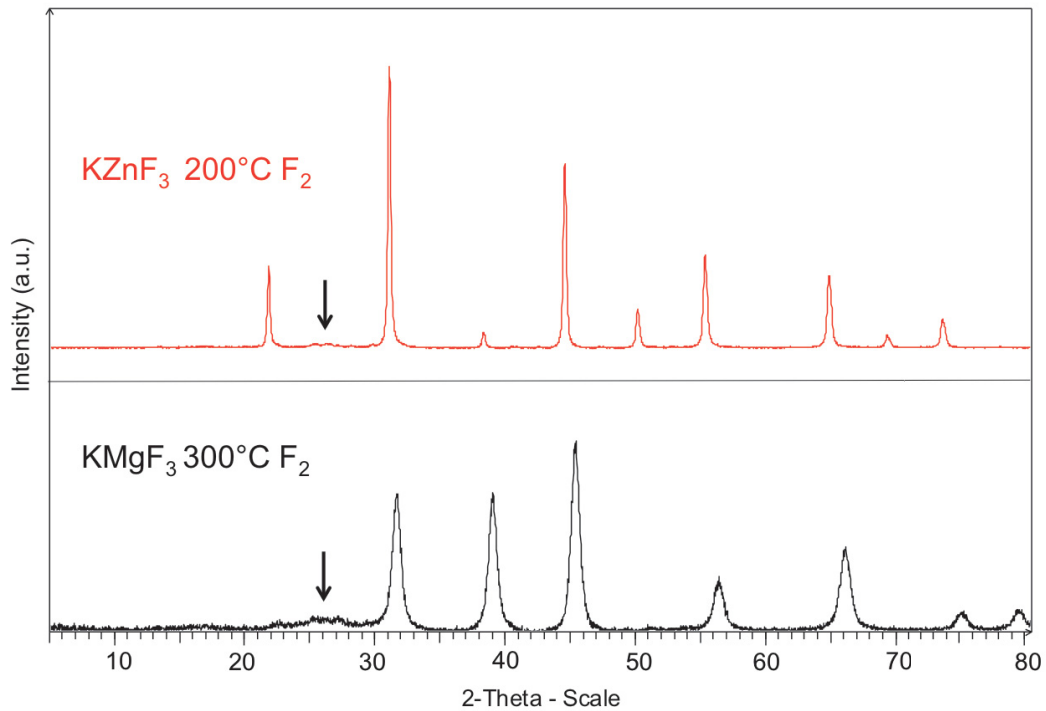
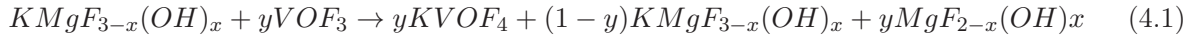


FIGURE 4.6: Diffractogrammes RX des phases obtenues après réaction d'absorption de VOF_3 sur KMgF_3 et KZnF_3 fluorés à 200°C avec un temps de contact de 5 minutes.

MET : mise en évidence de la phase $KVOF_4$ Nous avons vu lors des réactions avec $KMgF_3$ la formation d'une nouvelle phase $KVOF_4$. De manière générale, nous pouvons écrire l'équation bilan de la réaction de la façon suivante :



Or nous n'observons pas la phase MgF_2 lors des analyses par diffraction des rayons X qui devrait être un produit de la réaction. Afin de comprendre où et sous quelle forme peut être MgF_2 , nous avons fait des expériences en Microscopie Electronique en Transmission (MET) dans ses modes conventionnels : haute résolution (MEHR) et analyse chimique (STEM-EDX) sur un échantillon de $KMgF_3$ fluoré à 500°C ayant réagit avec VOF_3 .

Nous avons pu observer dans un premier temps des particules agglomérées que nous avons identifiées par analyse STEM-EDX comme étant du $KMgF_3$. Nous pouvons voir sur le cliché STEM-EDX en Figure 4.7, l'homogénéité des couleurs artificielles représentant les éléments chimiques présents (K, Mg et F). Le cliché MET haute résolution ainsi que sa transformée de Fourier montrent que ces particules sont bien cristallisées (Figure 4.8).

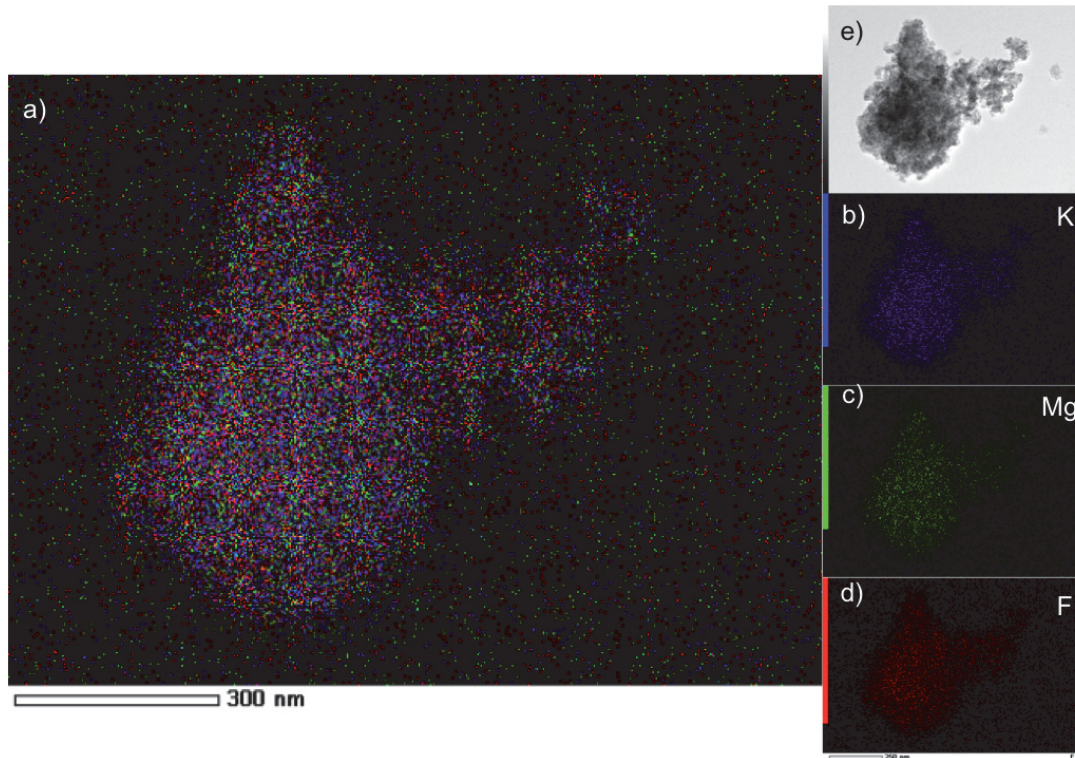


FIGURE 4.7: Analyses STEM/EDX du composé $KMgF_3$, cartographies : 3 couleurs (3 éléments) (a), Potassium (b), Magnésium (c), Fluor (d) et image STEM de la zone (e).

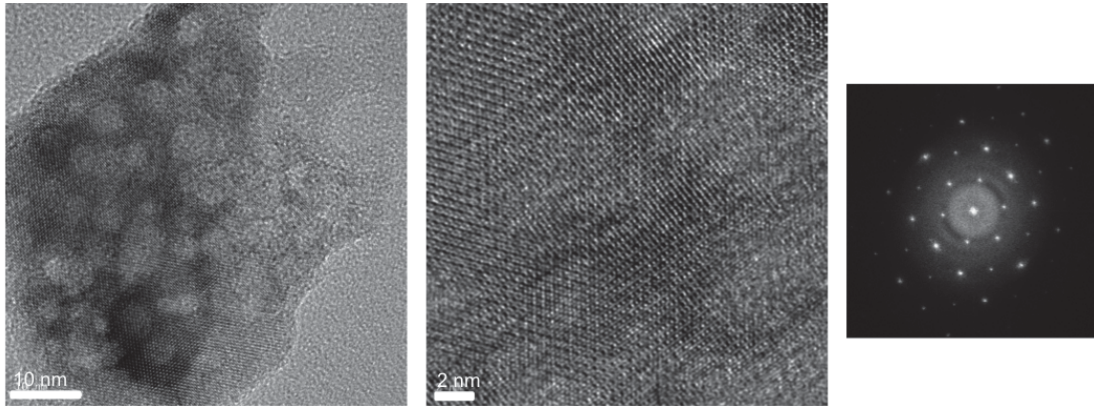


FIGURE 4.8: Cliché MET haute résolution de particules de KMgF_3 et transformée de Fourier du cliché.

Nous avons également observé sur la grille de microscopie des particules sphériques isolées. L'analyse en STEM-EDX illustrée en Figure 4.9 montre la présence de Vanadium, Potassium et Fluor. Nous pouvons supposer qu'il s'agit de la phase KVOF_4 qui s'est formée (Figure 4.9). Nous avons également retrouvé ces particules aux cotés de particules agglomérées de KMgF_3 (encerclé en rouge sur le cliché STEM sur la Figure 4.10). L'analyse EDX de ce cliché montre bien d'un côté la présence des éléments K, F et Mg et de l'autre la concentration en Vanadium au niveau des particules sphériques.

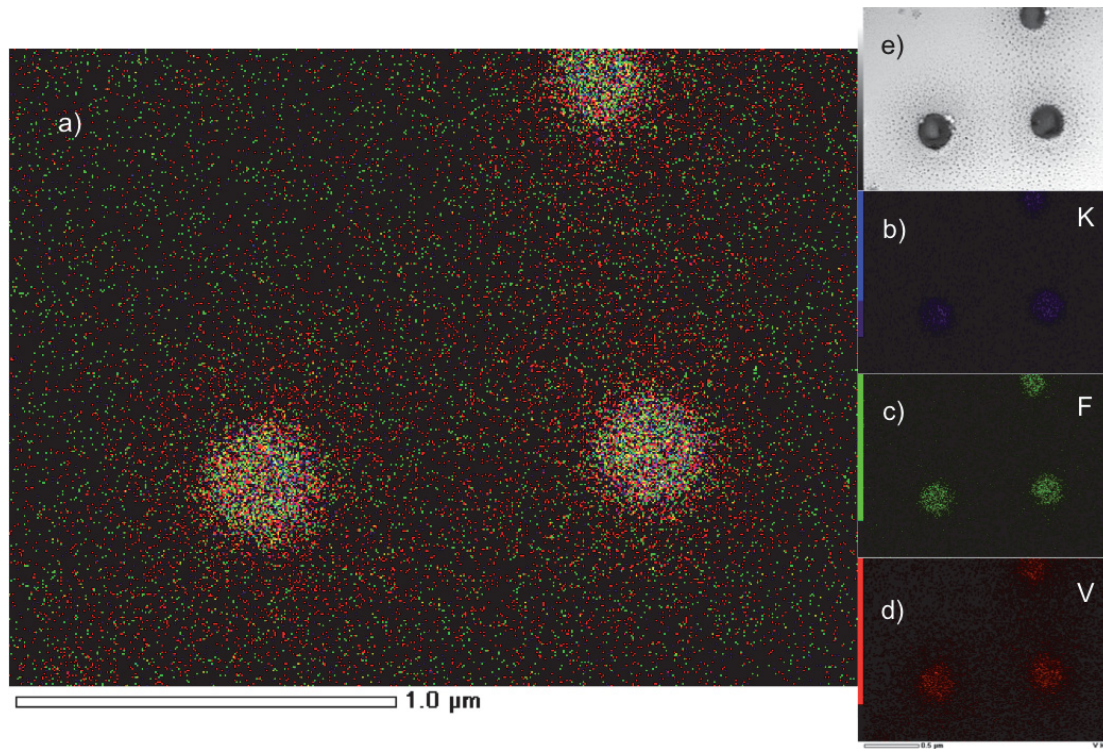


FIGURE 4.9: Analyses STEM/EDX de particules de KVOF_4 , cartographies : 3 couleurs (3 éléments) (a), Potassium (b), Fluor (c), Vanadium (d) et image STEM de la zone (e).

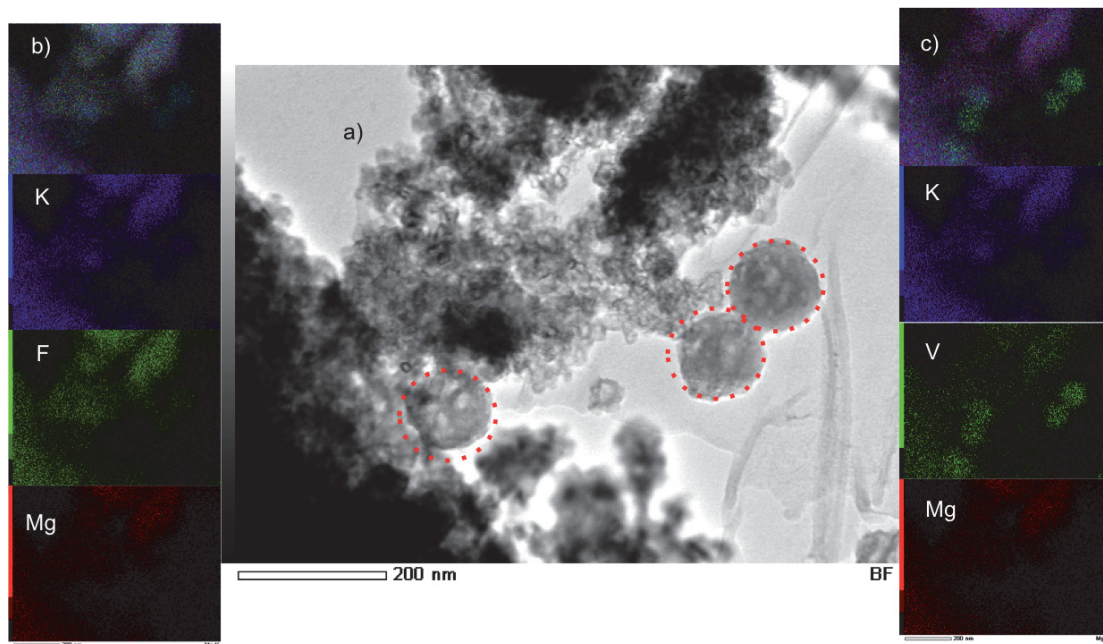


FIGURE 4.10: Analyses STEM/EDX des phases KMgF_3 et KVOF_4 : image STEM de la zone (a), cartographies 3 couleurs (K, F et Mg) (b) et cartographies 3 couleurs (K, V et Mg) (c).

Nous avons également observé une zone qui semble plus riche en Magnésium et Fluor. En effet la cartographie trois couleurs (Figure 4.11) n'est pas uniforme et nous pouvons voir une zone plus orangée (rectangle rouge). Cette zone pourrait s'apparenter à la phase de MgF_2 que nous ne voyons pas sur les diffractogrammes RX. En effet, comme le montre le cliché MET haute résolution et la transformée de Fourier de ce dernier (Figure 4.12), le domaine de cohérence ne semble pas dépasser les 2 nm et serait donc indétectable aux RX.

Il faut prendre cependant ces premiers résultats avec précautions. En effet ces analyses en microscopie MET couplées au STEM-EDX n'ont été faites pour l'instant qu'une seule fois sur un seul échantillon. Néanmoins les résultats semblent assez intéressants pour continuer sur cette voie et renouveler les expériences.

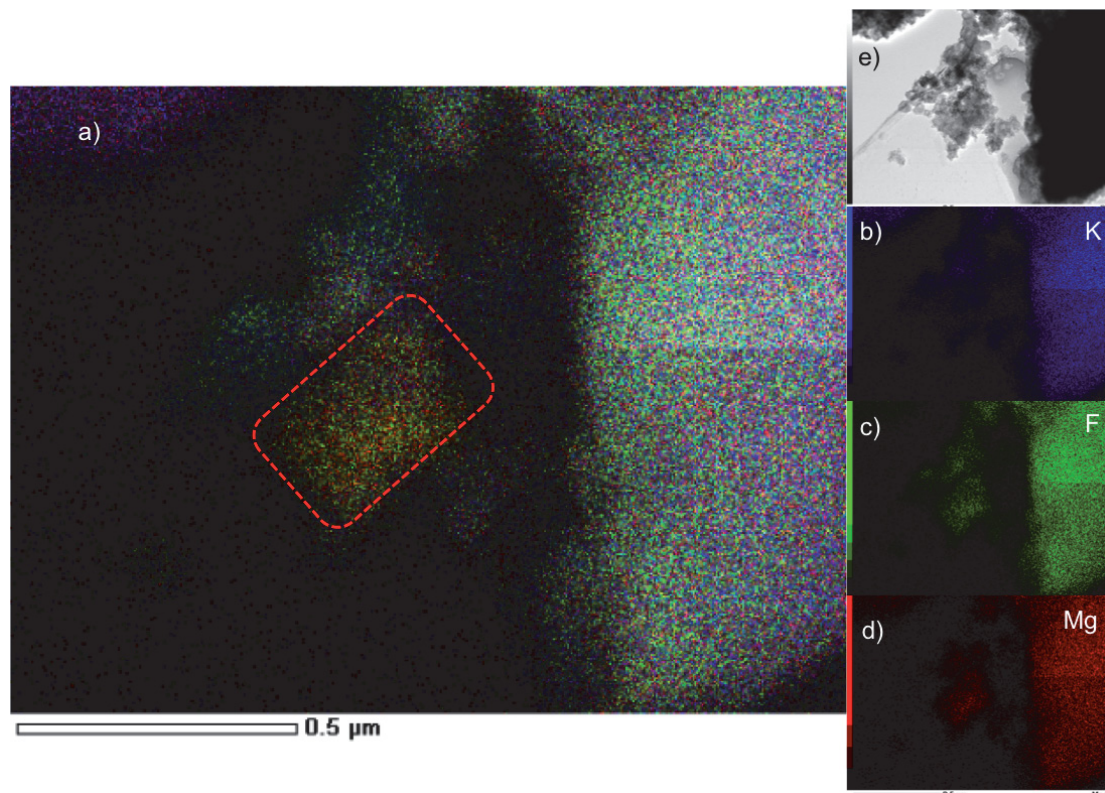


FIGURE 4.11: Analyses STEM/EDX d'une zone riche en MgF_2 : cartographies : 3 couleurs (3 éléments) (a), Potassium (b), Fluor (c), Magnésium (d) et image STEM de la zone (e).

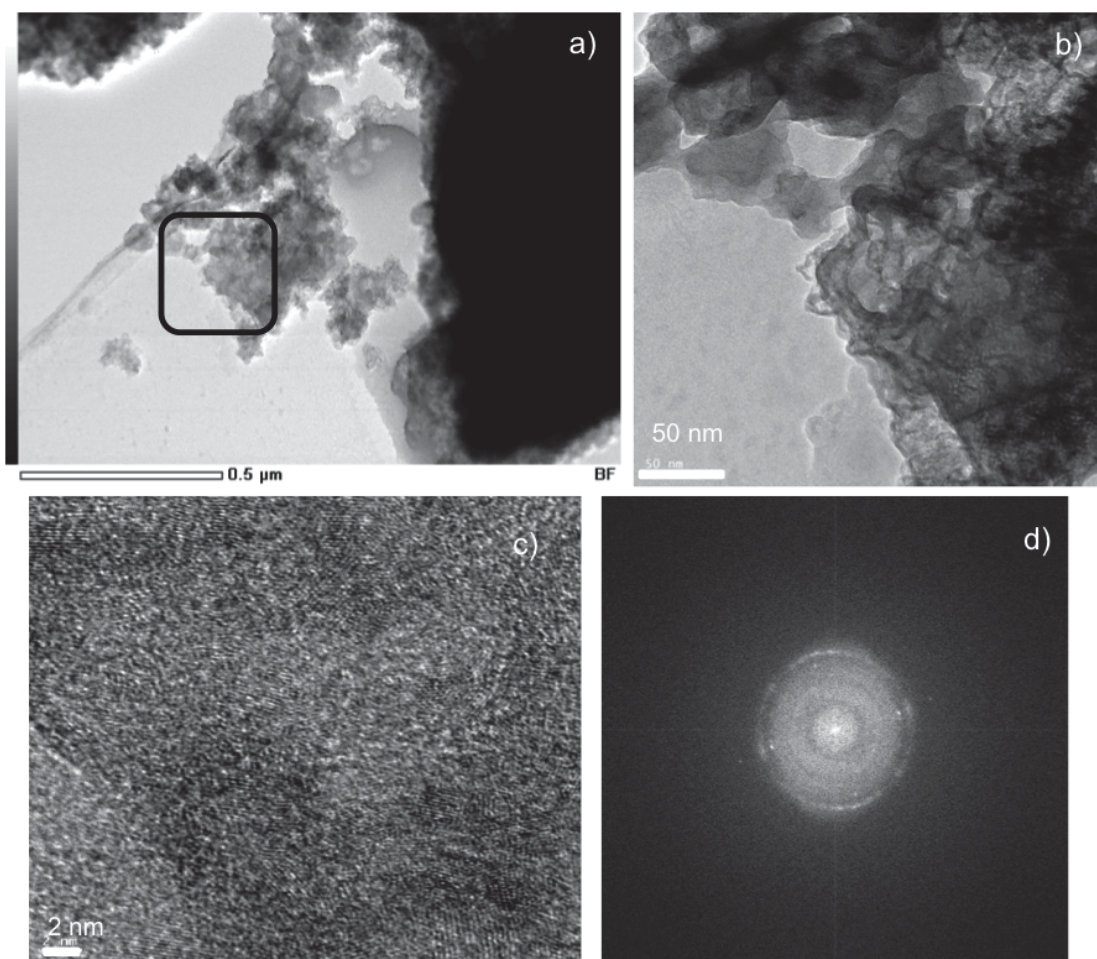


FIGURE 4.12: Clichés MET et haute résolution d'une zone riche en MgF_2 et transformée de Fourier du cliché.

4.1.2 VOF_3 et les composés à base de Cobalt.

Les résultats obtenus pour les composés à base de Cobalt sont rassemblés dans cette partie. Les essais réalisés sont les mêmes que ceux pour les composés à base de Magnésium et Zinc sauf que seuls les composés calcinés sous Argon à 300°C ont été réalisés. En effet, nous avons choisi l'élément Cobalt pour ses propriétés d'oxydo-réduction. En réagissant avec VOF_3 nous émettions l'hypothèse de pouvoir observer la réduction du Vanadium et l'oxydation du Cobalt d'après le diagramme d'Ellingham représenté au chapitre 1. C'est pour cela que nous n'avons pas fait d'essais avec KCoF_3 ou CoF_2 fluoré car nous aurions obtenu du KCoF_4 ou du CoF_3 très réactifs et hygroscopiques et de plus du Cobalt sous sa forme oxydée. Le Tableau 4.7 ci-dessous présente les conditions expérimentales initiales pour les temps longs (5h en noir) et courts (5 minutes en rouge).

Composé	Traitement thermique	masse initiale composé (mg)	masse initiale VOF ₃ (g)	% molaire de VOF ₃
KCoF ₃	Calciné 300°C Ar	202,8	49,3	30,41
	Calciné 300°C Ar	198,4	49,5	31,20
CoF ₂	Calciné 300°C Ar	210,4	83,2	30,94
	Calciné 300°C Ar	198	76,6	30,26

TABLE 4.7: Tableau récapitulatif des conditions expérimentales pour les expériences d'absorption de VOF₃ en 5h (noir) et 5 minutes (rouge) sur KCoF₃ et CoF₂.

En fin de réaction pour les temps longs nous avons une prise de masse d'environ 30 mg pour les échantillons KCoF₃ et CoF₂. Les poudres obtenues sont rouges ocres mais comme initialement les poudres à base de Cobalt sont roses il est difficile de tirer des conclusions sur ces changements de couleur. Les quantités de Vanadium absorbées sont relativement importantes avec 7,73% et 7,78% en masse de Vanadium dans KCoF₃ et CoF₂ respectivement. Il semble cependant que selon les analyses par diffraction des rayons X nous n'ayons pas la phase KVOF₄ lors de la réaction avec KCoF₃ (Figure 4.13). L'absence de formation de la phase KVOF₄ pourrait signifier qu'avec les ions Co²⁺, une réduction a lieu conduisant à la stabilisation d'une autre phase amorphe à base de V⁴⁺ sans toutefois observer la phase oxydée KCoF₄. Les résultats obtenus pour les essais « flash » se rapprochent beaucoup de ceux des essais plus longs. En effet, nous retrouvons un pourcentage massique de Vanadium dans KCoF₃ similaire à celui lors de l'essai de 5 heures de 7,7%. Pour l'essai « flash » de CoF₂ il semble que nous ayons un peu plus de Vanadium absorbé. Comme dans le cas des essais « flash » vu précédemment, nous avons également la présence de poudre de VOF₃ dans la nacelle qui n'a pas eu le temps de se sublimer complètement.

Composé	Traitement thermique	Temps de réaction	% V calculé (m _V / m _{absorbant})	% V dosé ICP (m _V / m _{absorbant})
KCoF ₃	Calciné 300°C Ar	5h	6,9	7,7
	Calciné 300°C Ar	5 min	6,5	7,7
Composé	Traitement thermique	Temps de réaction	% V calculé (m _V / m _{absorbant})	% V dosé ICP (m _V / m _{absorbant})
CoF ₂	Calciné 300°C Ar	5h	5,9	7,8
	Calciné 300°C Ar	5min	8,9	9,1

TABLE 4.8: Tableau comparatif des dosages de Vanadium après les essais de 5h (noir) et 5 minutes (rouge) d'absorption pour les composés KCoF₃ et CoF₂.

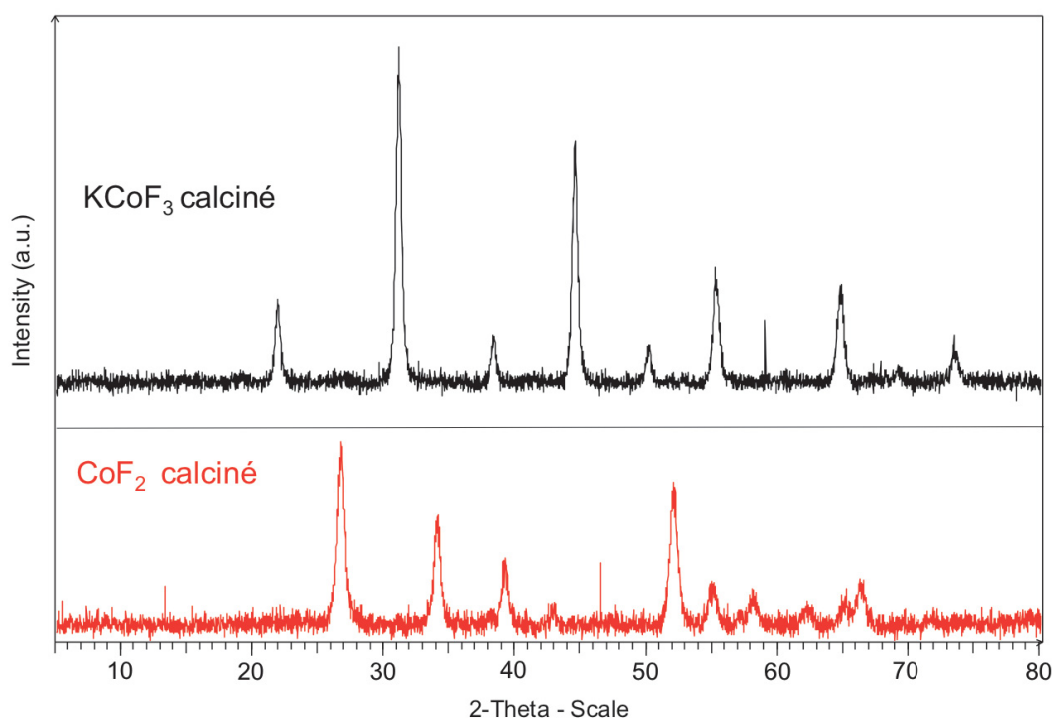


FIGURE 4.13: Diffractogrammes RX des phases KCoF_3 et CoF_2 après réaction avec VOF_3 (5h à 120°C).

RPE : résonance paramagnétique électronique et analyse des états de valence du Vanadium et du Cobalt Une des raisons pour laquelle nous avons choisi le Cobalt dans les composés binaires et ternaires est que les ions Co^{2+} sont susceptibles de s'oxyder en Co^{3+} lors de réaction avec VOF_3 comme en témoigne le diagramme d'Ellingham. Lors des réactions avec KCoF_3 et CoF_2 aucune nouvelle phase visible en diffraction des rayons X ne nous laisse présager de l'oxydation d'une certaine quantité de Cobalt. Une des techniques qui nous permet de vérifier le degré d'oxydation de cet élément est la RPE. Le Cobalt (II) ayant un spin $S=3/2$ et $I=7/2$ est visible en RPE. Cette technique va nous permettre dans un premier temps d'observer le signal du Cobalt (II) dans nos composés et enfin après réaction avec VOF_3 de voir si ce signal est toujours présent ou a été modifié.

La RPE est une technique de caractérisation très sensible à une faible proportion de centres paramagnétiques et une quantité très faible de l'ion à observer permet d'avoir un signal fin et précis. Afin de pouvoir améliorer la résolution des spectres il faut donc une quantité très faible de Cobalt (II) dilué dans l'échantillon. C'est pour cela que les expériences ont été faites sur une solution solide $\text{KMg}_{0,995}\text{Co}_{0,005}\text{F}_3$. Les résultats que nous obtenons sont présentés ci-dessous.

La Figure 4.14 montre l'évolution du signal obtenu en RPE pour l'échantillon de $\text{KMg}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{F}_3$ en fonction de la température. On peut observer l'apparition d'un signal à partir de 50K.

Théoriquement le signal RPE du Cobalt (II) présente un ensemble de $2I+1=8$ raies. Or ce n'est pas ce que nous observons sur le signal de la solution solide. Il y a bien l'apparition du signal pour des valeurs de g correspondant à celle du Cobalt (II) à partir de 50K mais nous avons trois ensembles de raies correspondant à trois valeurs de g différentes (Figure 4.15). Ce phénomène peut être expliqué par un site orthorhombique distordu correspondant à des ligands de natures différentes et/ou des ligands à différentes distances du Cobalt. De plus l'allure générale du signal semble être composé de plusieurs autres petites raies. Après une étude plus approfondie et des essais de simulation de signal nous pouvons préciser que le Cobalt est entouré d'un élément de spin nucléaire $\frac{1}{2}$, soit un atome de Fluor ou d'Hydrogène d'un groupement hydroxyle. Afin de s'affranchir des éventuelles interactions avec les protons provenant des groupements OH, l'échantillon est soumis à une fluoration sous HF à 700°C pendant une heure. Le signal obtenu après fluoration s'est aplani et confirme bien la présence d'un proton en interaction avec le Cobalt (Figure 4.16).

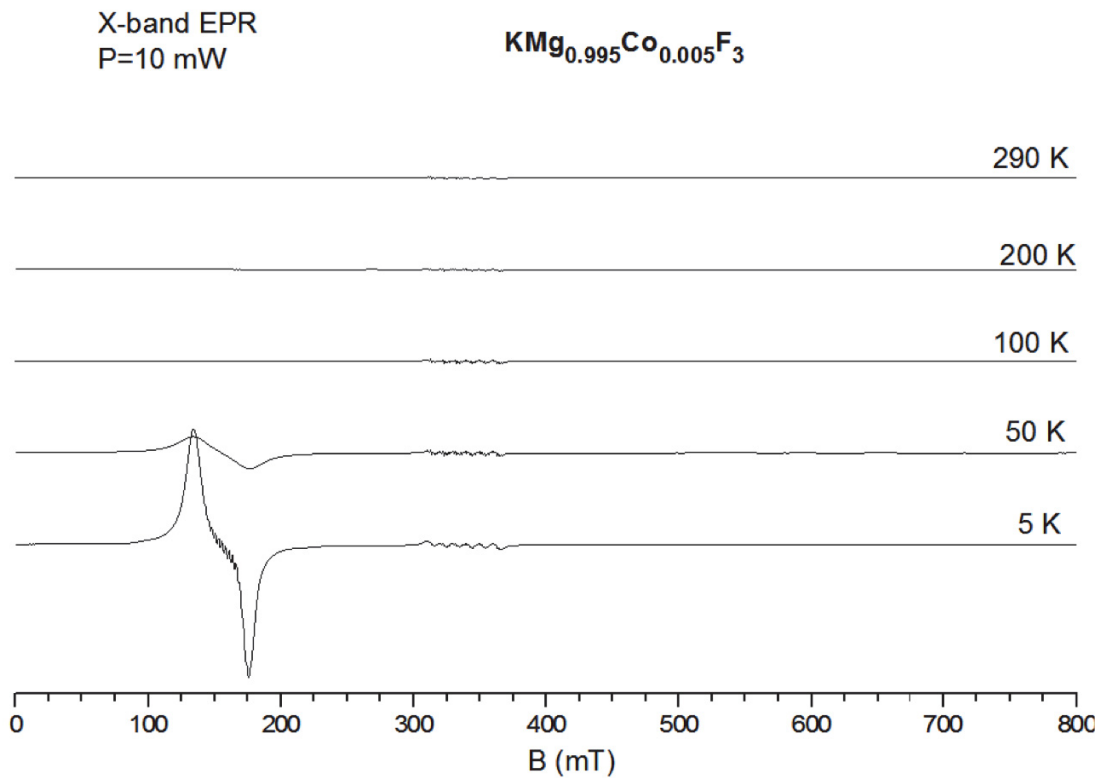
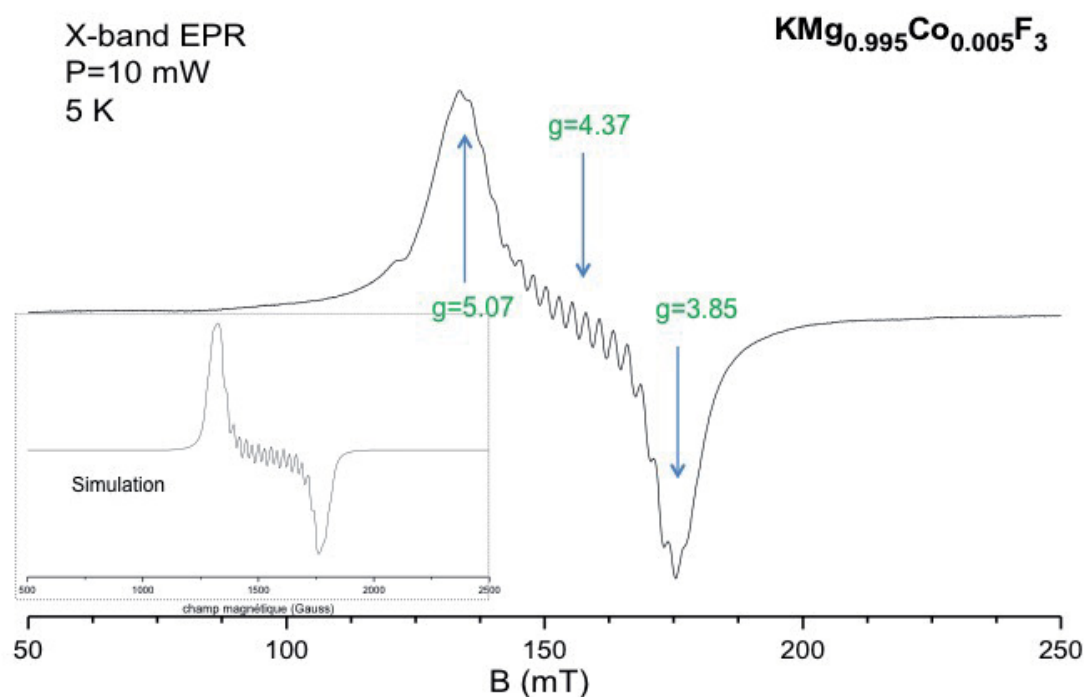
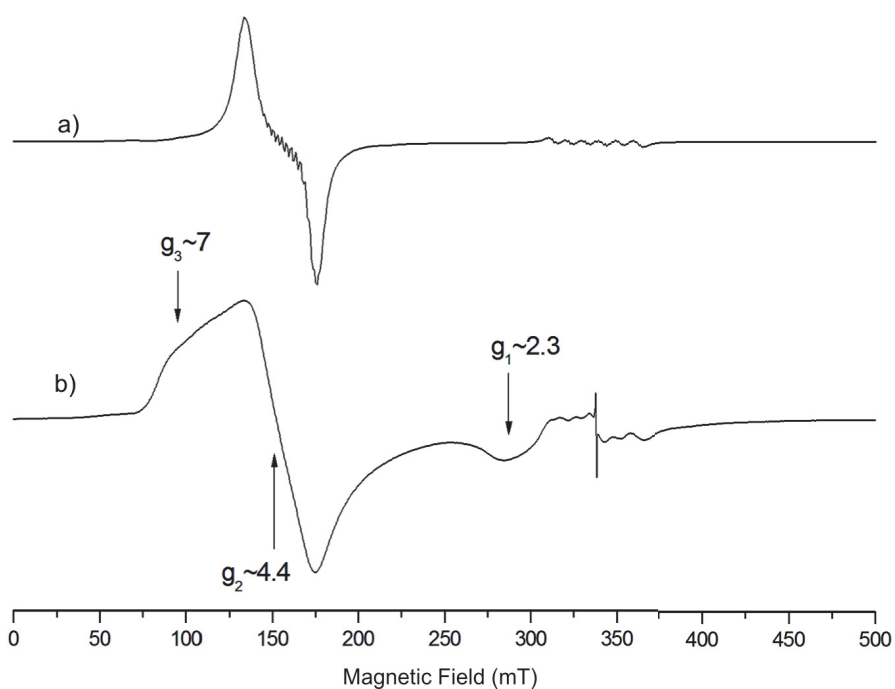


FIGURE 4.14: Evolution du signal du Co^{2+} en RPE en fonction de la température dans la solution solide $\text{KMg}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{F}_3$.

FIGURE 4.15: Signal RPE du Co^{2+} dans la solution solide $\text{KMg}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{F}_3$ FIGURE 4.16: Signal RPE à 5K du Co^{2+} dans la solution solide $\text{KMg}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{F}_3$ avant (a) et après une étape de fluoration sous HF à 700°C pendant 1 heure (b).

Par la suite nous avons fait réagir la solution solide précédemment étudiée avec une faible quantité de VOF_3 (1% molaire) à 120°C pendant 5 heures. Lors de l'analyse en RPE, le même signal est obtenu mais en normalisant l'intensité du signal avec la quantité de poudre analysée nous pouvons voir que le signal correspondant au Co^{2+} est moins fort comme illustré en Figure 4.17. Nous pouvons en déduire que la quantité de Cobalt (II) est donc plus faible. Nous pouvons donc supposer que du Cobalt (II) s'est oxydé sous la forme de KCoF_4 (Co^{3+} , Haut Spin) qui compte tenu des interactions magnétiques ne donne aucun signal en RPE.

En conclusion, les ions Co^{2+} au sein de la matrice perovskite $\text{KMg}_{0,995}\text{Co}_{0,005}\text{F}_3$ ont été partiellement oxydés par les ions $\text{V}^{5+}(\text{VOF}_3)$ pour former KCoF_4 en accord avec le diagramme d'Ellingham.

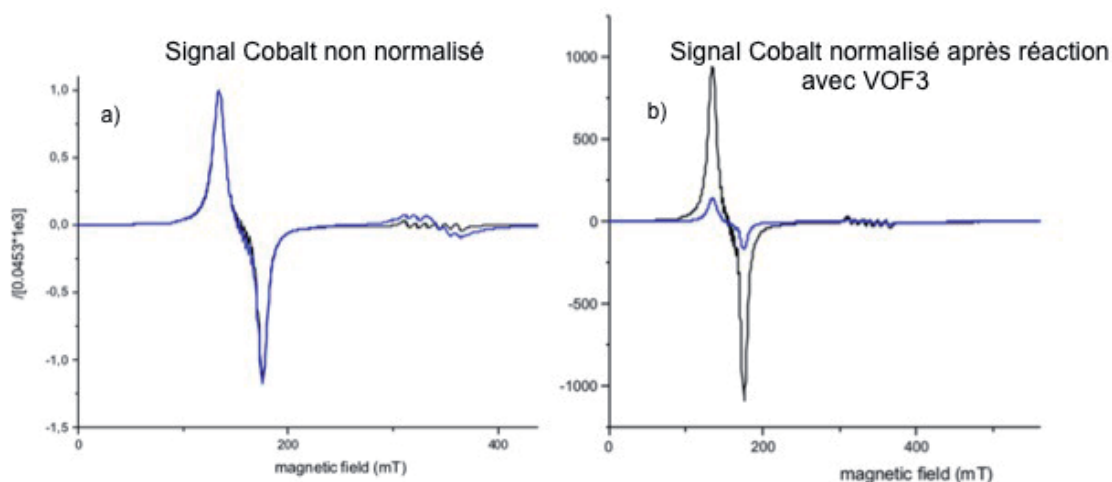


FIGURE 4.17: Signaux RPE du Cobalt avant réaction avec VOF_3 (noir) et après réaction avec VOF_3 (bleu) (a) et les mêmes signaux après normalisation (b).

4.1.3 Bilan

D'après ces premiers essais d'absorption de VOF_3 , nous pouvons faire un premier état des lieux de la réactivité des composés fluorés. Dans un premier temps les composés contenant du Potassium permettent de piéger VOF_3 en formant une nouvelle phase KVOF_4 . Ce résultat confirme le caractère prépondérant du Potassium comme nous le soulignons dans les chapitres précédents. Il semble que la quantité de groupements hydroxyles dans les composés puisse avoir une certaine influence sur l'absorption ou le mécanisme d'absorption du VOF_3 au vu des changements de couleur que nous pouvons observer. En comparant les résultats pour un même composé à différentes températures de fluoration, il ne semble pas que les quantités de Vanadium absorbées soient très différentes même si on note un maximum d'absorption pour les composés fluorés à 300°C . Les travaux antérieurs réalisés par R. Clarenc durant sa thèse ont montré que dans la gamme de température de fluoration de 200°C

- 300°C, la basicité du fluorure KMgF_3 liée à la présence de groupements hydroxyles passait par un maximum. On peut donc supposer que l'absorption de VOF_3 (acide de Lewis) sur ces fluorures soit optimale dans cette gamme de température. Les essais sur les composés binaires à base de Magnésium et Zinc montrent bien que les quantités absorbées sont nettement moins importantes sauf pour les composés simplement calcinés. Cela amène à penser que ces derniers possèdent plus de groupements hydroxyles (basicité des sites) et que dans ce cas là, ces groupements jouent un rôle majeur dans l'absorption du Vanadium.

Les composés à base de Cobalt présentent également de bons résultats. Dans ce dernier cas, il semblerait compte tenu de l'analyse RPE qu'une diminution du taux de Co^{2+} au profit de la formation de Co^{3+} aurait entraîné la réduction de V^{5+} en V^{4+} non détectée en RPE.

Les essais dit « flash » nous montrent que nous atteignons presque les mêmes quantités d'absorption en 5 minutes qu'en 5 heures même si nous avons vu que le VOF_3 contenu dans la nacelle ne s'est pas complètement sublimé. Ceci est un résultat encourageant car il faut imaginer que dans des conditions réelles, les impuretés seront déjà sous forme gazeuse diluée dans de l' UF_6 gazeux ou liquide. Les quantités seront moins importantes et cela permettrait des réactions assez rapides et donc des temps de séjour assez courts.

4.2 Essais d'absorption en milieu actif à COMURHEX-Pierrelatte

Les expériences d'absorption de VOF_3 en présence d' UF_6 ont été faites au HRP (Hall de Recherche de Pierrelatte) du Tricastin à Pierrelatte avec l'aide de Jérôme Descleves. Ces essais ont été faits sur les composés KMgF_3 et KZnF_3 fluorés à différentes températures.

Les échantillons des différentes compositions amenés au HRP ont été seulement calcinés sous Argon à 300°C. Les différentes fluorations ont été faites sur place directement avant les essais d'absorption car en l'absence de boîte à gants nous ne pouvions pas stocker les échantillons à l'abri de l'air. Les fluorations ont été faites dans un four sous atmosphère fluorée composée de 20% de F_2 et 80% d'Argon en mode statique pendant 6 heures. Après l'étape de fluoration, la poudre est placée dans une colonne calorifugée à 100°C (colonne 1) et fixée sur le montage d'absorption (illustré en Figure 4.18). Le montage d'absorption est maintenu à une température de 90°C - 100°C grâce à des cordons chauffants. VOF_3 est placé dans une seconde colonne (colonne 2) également maintenue à une température de 100°C.

Dans un premier temps, nous mettons en contact UF_6 et l'échantillon pendant une heure. UF_6 est alors évacué du montage par tirage sous vide au sein d'un piège froid et c'est ensuite que nous mettons en contact VOF_3 et l'échantillon. En fin d'expérience l'échantillon est récupéré, pesé et des analyses par ICP sont alors faites pour évaluer les quantités de Vanadium et d'Uranium absorbées.

Pour KMgF_3 , nous avons fait deux types d'expériences. Tout d'abord, nous avons fait évoluer la température de fluoration de 100 à 500°C et les essais ont tous été réalisés avec un temps de contact de 6 heures avec VOF_3 . Par la suite nous avons fixé la température de fluoration à 300°C et avons

fait varier le temps de contact de 5 minutes à 65 heures. Pour KZnF_3 , nous n'avons réalisé qu'un seul type d'expérience en faisant varier le temps de contact.

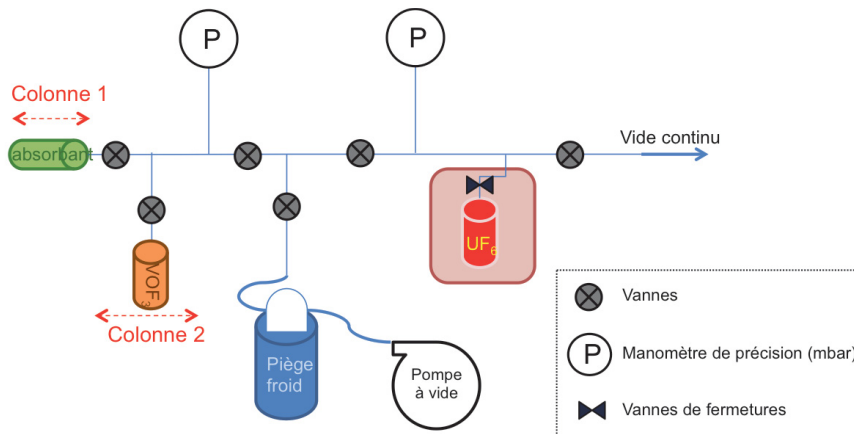


FIGURE 4.18: Schéma du montage pour les expériences d'absorption à la Comurhex.

4.2.1 Essais d'absorption sur KMgF_3

Essais en fonction de la température de fluoration. Les premiers essais sur KMgF_3 ont été effectués en modifiant la température de pré-traitement de fluoration de 100°C à 500°C . La quantité de VOF_3 introduite dans le colonne 2 est en large excès lors de ces essais avec environ 300 mg à chaque expérience. Le Tableau 4.9 ci-dessous ainsi que le graphique présenté en Figure 4.19 rassemblent les conditions initiales ainsi que les résultats de prises de masse de l'échantillon et les dosages de Vanadium et Uranium. Nous pouvons voir dans un premier temps que les quantités de Vanadium dosées sont nettement inférieures à celles obtenues lors des réactions d'absorption avec VOF_3 seul. Il semble par contre que nous ayons un effet de la température de fluoration sur la quantité de Vanadium absorbée. En effet, c'est pour le composé fluoré à 300°C que nous avons dosé le maximum de Vanadium avec 3,9% massique (Figure 4.19). Les quantités d'Uranium dosées sont quand à elles beaucoup plus importantes avec un maximum pour le composé fluoré à 240°C . Ceci est intéressant car ces résultats semblent montrer une sélectivité différente entre le Vanadium et l'Uranium en fonction de la température. Le composé fluoré à 300°C absorbe plus de Vanadium et moins d'Uranium que celui fluoré à 240°C . Comme nous l'avons vu précédemment en page 120, nous pouvons donner une explication à ce phénomène par la force et le nombre de sites basiques. Il semble que le traitement de fluoration à 300°C soit la température optimum pour la force et le nombre de sites basiques optimum. En début d'expérience, une large quantité d'Uranium est absorbée sur les sites basiques de surface laissant moins de sites disponibles pour le Vanadium. Mais à la température de 300°C , les sites étant plus basiques et le Vanadium étant considéré au sens de Lewis comme plus acide que l'Uranium, les sites basiques vont préférentiellement réagir avec le Vanadium qui prend alors la place de l'Uranium.

Composé	Température fluoration (°C)	Masse initiale (g)	% V dosé ($m_V/m_{absorbant}$)	% U dosé ($m_U/m_{absorbant}$)
KMgF ₃	100	1,0078	2,9	6,4
	200	1,2548	1,3	3,9
	240	0,4752	1,6	9,5
	300	1,1591	3,9	5,2
	400	1,0176	0,9	2
	500	0,951	0,8	2,1

TABLE 4.9: Tableau récapitulatif des dosages de Vanadium et d'Uranium après réaction d'absorption à 100 °C pendant 6h de VOF₃ sur KMgF₃ fluoré à différentes températures.

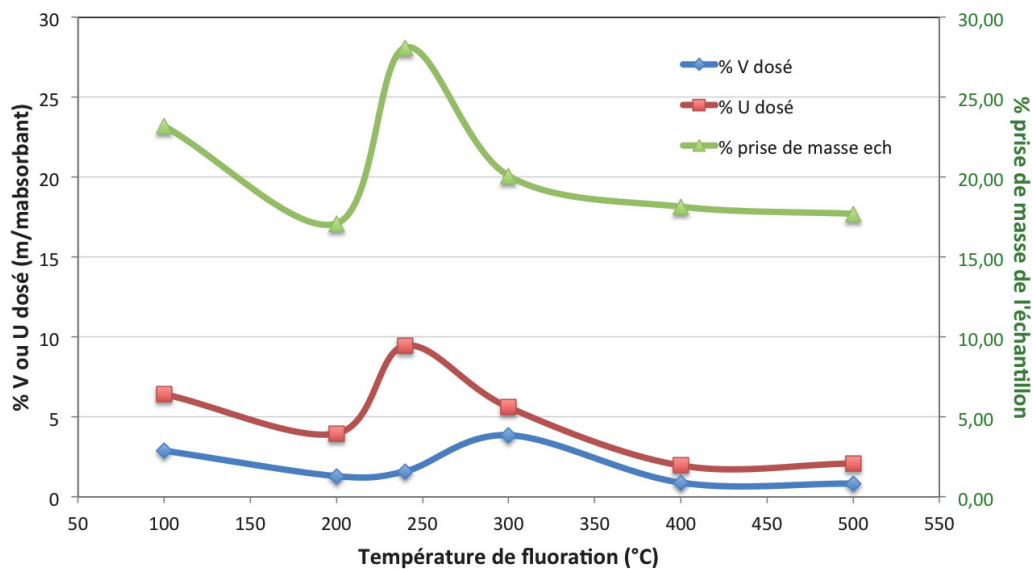


FIGURE 4.19: Evolution de la teneur en Vanadium et Uranium dans KMgF₃ fluoré à différentes températures après absorption de VOF₃ et évolution de la prise de masse de l'échantillon à 100°C pendant 6h.

Essais en fonction du temps de contact. Pour le deuxième type d'expérience où nous faisons évoluer le temps de contact à température de fluoration fixe, nous avons choisi la température de fluoration optimale de 300° C comme vu précédemment. Les temps de contact varient de 5 minutes à 65 heures. Sur le Tableau 4.10 et le graphique présenté en Figure 4.20, nous pouvons voir que si nous faisons abstraction de l'expérience de 2 heures, nous avons une augmentation du taux de Vanadium dosé accompagnée d'une diminution du taux d'Uranium avec l'augmentation du temps de contact. En effet le résultat obtenu au bout de 2 heures est assez surprenant et l'expérience devrait être

renouvelée afin de s'assurer de ces résultats. Ainsi en début d'expérience, l'Uranium est absorbée sur KMgF_3 du fait de la présence des sites basiques et peu à peu, VOF_3 plus acide au sens de Lewis que UF_6 va avoir tendance à déplacer l'équilibre acido-basique et réagir avec KMgF_3 et prendre la place de l'Uranium.

Composé	Temps de contact	Masse initiale (g)	% V dosé ($m_V/m_{\text{absorbant}}$)	% U dosé ($m_U/m_{\text{absorbant}}$)
KMgF_3 300°C F_2	5 min	0,9826	1,5	6,5
	15min	0,8043	2	6,7
	30 min	0,811	2	5,9
	2 h	0,7261	7,2	0,7
	6 h	1,1591	3,9	5,5
	65 h	0,9076	7,2	2,5

TABLE 4.10: Tableau récapitulatif des dosages de Vanadium et d'Uranium après réaction d'absorption à 100°C de VOF_3 à différents temps de contact sur KMgF_3 fluoré à 300°C.

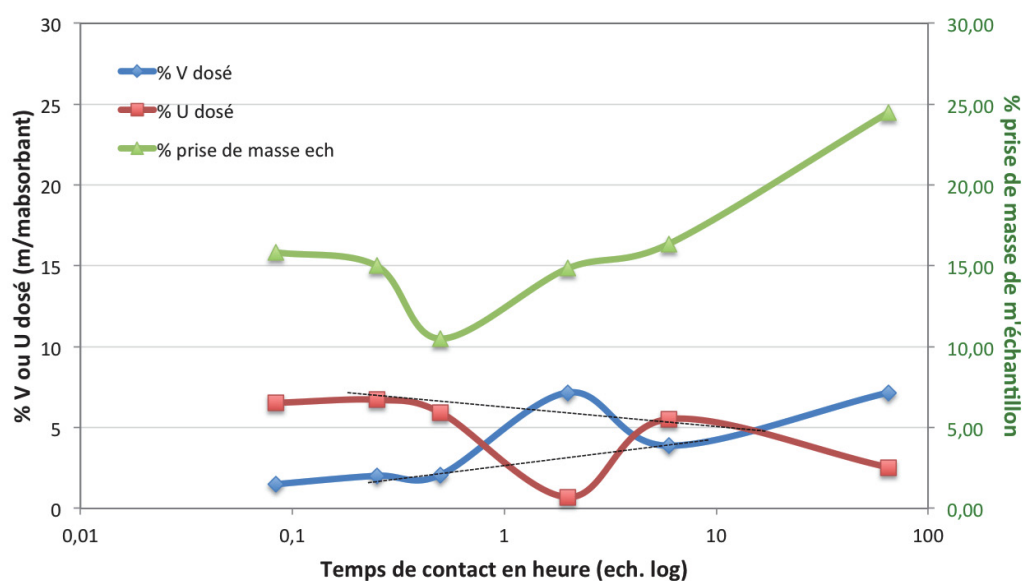


FIGURE 4.20: Evolution de la teneur en Vanadium et Uranium dans KMgF_3 fluoré à 300°C après absorption à 100°C de VOF_3 en fonction du temps de contact et évolution de la prise de masse de l'échantillon.

4.2.2 Essais d'absorption sur KZnF_3

Essais en fonction du temps de contact. Pour le composé KZnF_3 , les essais d'absorption en fonction du temps de contact nous montrent dans un premier temps que les taux de Vanadium et Uranium absorbés sont très faibles. Ces faibles quantités peuvent s'expliquer par le fait que le composé KZnF_3 possède une très faible surface spécifique (de $14\text{m}^2/\text{g}$ environ), un taux de groupements hydroxyles diminué de moitié comparé à KMgF_3 ($x=0,09$ pour KZnF_3 fluoré à 200°C) et peu de sites basiques. Cependant nous pouvons voir une légère augmentation du taux de Vanadium et une diminution du taux d'Uranium dosés en augmentant le temps de contact jusqu'à 2 heures. Ce phénomène rappelle les courbes obtenues pour KMgF_3 . Pour des temps de contact plus long nous avons un effet contraire avec une diminution du taux de Vanadium et une augmentation du taux d'Uranium. Dans ce cas là il est possible que la force des sites basiques ne soit finalement pas assez conséquente pour avoir une sélectivité préférentielle pour le Vanadium sur du long terme.

Composé	Temps de contact	Masse initiale (g)	% V dosé ($m_V/m_{\text{absorbant}}$)	% U dosé ($m_U/m_{\text{absorbant}}$)
KZnF_3 300°C F_2	5 min	0,7946	0,2	0,2
	15min	0,601	0,6	0,3
	30 min	0,5194	0,7	0,3
	2 h	0,4235	1,1	0,2
	6 h	0,4498	1,1	0,4
	88 h	0,5881	0,8	0,7

TABLE 4.11: Tableau récapitulatif des dosages de Vanadium et d'Uranium après réaction d'absorption de VOF_3 à différents temps de contact sur KZnF_3 fluoré à 300°C .

Les essais en inactif à l'ICMCB nous ont montré que la présence de Potassium dans les composés permettait la formation de la phase KVOF_4 . Du fait de la présence d'Uranium lors des essais nous n'avons pas pu analyser nos échantillons par diffraction des rayons X. Cependant nous pouvons penser que lors de l'absorption du Vanadium il se forme également la phase KVOF_4 mais il se peut également que lors de l'absorption de l'Uranium nous ayons la formation d'une phase à base de Potassium et d'Uranium. Les composés susceptibles de se former à base de Potassium et d'Uranium sont KU_2F_9 , K_2UF_6 ou encore K_3UF_7 , à base d' U^{4+} . Nous avons également la possibilité de former des fluoro-oxydes d'Uranium et de Potassium du fait de la présence des groupements hydroxyles dans nos composés. Dans ce cas là nous pouvons citer les composés $\text{K}_3(\text{UO}_2)\text{F}_5$ ou $\text{K}_5(\text{UO}_2)\text{F}_9$, à base d' U^{6+} . Ces composés semblent avoir plus de chance de se former car l'Uranium reste dans son degré d'oxydation $+6$ alors qu'il est de $+4$ dans les composés précédents.

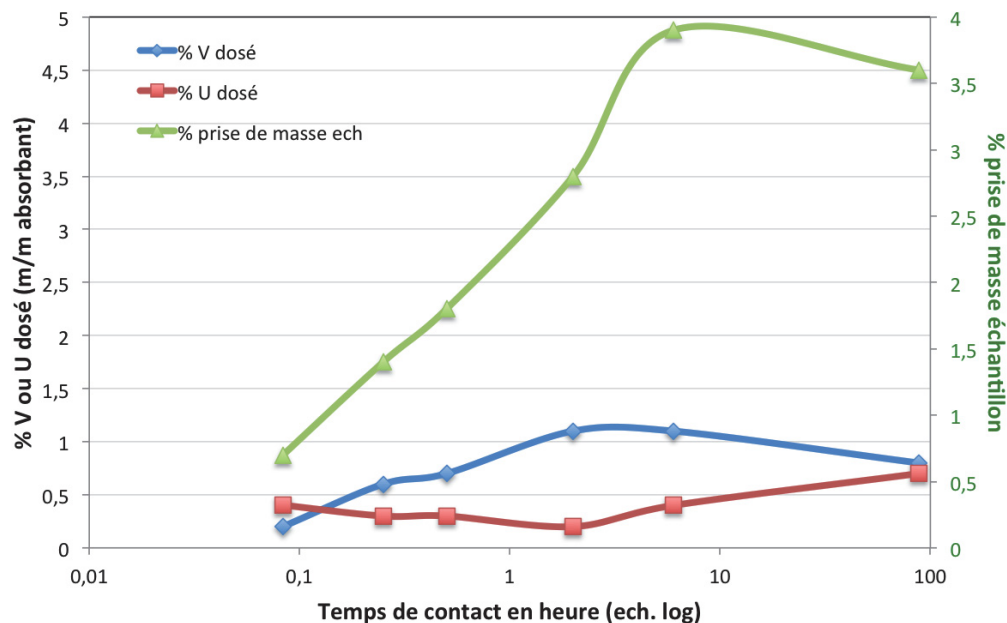


FIGURE 4.21: Evolution de la teneur en Vanadium et Uranium dans KZnF_3 fluoré à 300°C après absorption de VOF_3 en fonction du temps de contact et évolution de la prise de masse de l'échantillon.

4.3 Conclusion

Lors de ces essais d'absorption, nous avons vu que la présence de Potassium dans les fluorures ternaires divisés nous conduit à de meilleurs résultats en terme de quantité de Vanadium piégée et nous avons également la formation d'une nouvelle phase KVOF_4 . Des expériences en microscopie électronique en transmission nous ont permis de visualiser les phases en présence lors de ces réactions et dans le cas des composés à base de Cobalt nous avons pu déterminer un changement du degré d'oxydation du Cobalt grâce à des expériences en RPE qui pourrait traduire une réduction partielle du V^{5+} .

Les expériences en inactif à l'ICMCB montrent des taux d'absorption très intéressants et nous avons vu qu'un traitement thermique à 300°C sous F_2 des composés ternaires favorise l'absorption du Vanadium. Il est d'autant plus intéressant de voir que lors des essais en présence d' UF_6 nous retrouvons les meilleurs taux d'absorption de Vanadium mais également la meilleure sélectivité vis à vis de l'Uranium à cette température de 300°C . En effet à cette température il semble que nous ayons le meilleur compromis entre la force et le nombre de sites basiques qui dans le cas de KMgF_3 va permettre d'une part d'accroître sa réactivité envers VOF_3 et d'autre part de modifier la sélectivité de VOF_3 vis à vis de l' UF_6 .

Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont été menés afin d'élaborer des composés fluorés divisés permettant d'absorber des impuretés fluorées gazeuses dans l' UF_6 . Pour cela, nous avons comme base de travail les travaux de recherche de Romain Clarenc qui nous ont permis de nous focaliser sur un certain type de composé ainsi que sur des caractéristiques qui semblent les plus appropriées pour une meilleure absorption des impuretés.

KMgF_3 est le composé phare de la thèse précédente et est le composé qui présentait les meilleurs résultats d'absorption envers ReF_6 . Dans cette thèse, nous avons donc repris les compositions et nous avons élargi leur spectre en remplaçant le Magnésium par du Zinc pour ses propriétés chimiques voisines et le Cobalt pour ses propriétés d'oxydo-réduction. Nous avons donc mis en place une synthèse par voie solvothermale pour ces composés ternaires à base de Potassium, KMgF_3 , KZnF_3 et KCoF_3 et également pour les composés binaires MgF_2 , ZnF_2 et CoF_2 .

Il nous a également semblé intéressant de pouvoir combiner les propriétés de chacun de ces éléments en optimisant la synthèse de différentes solutions solides comme $\text{KMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_3$, $\text{KMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$ et $\text{KMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$.

Ces composés ont été caractérisés par diffraction des rayons X, BET puis dosés en évaluant les taux d'oxygène liés aux groupements hydroxyles. Ces caractéristiques sont importantes pour connaître leurs propriétés de surface et nous avons pu, pour les composés ne contenant pas de Cobalt, moduler ces propriétés par une étape de fluoration directe sous F_2 .

Dans le cas de KMgF_3 , nous arrivons à obtenir des composés hautement divisés, de l'ordre de la centaine de m^2/g et grâce à l'étape de fluoration le taux de groupements hydroxyles peut être réduit sans pour autant trop diminuer la surface spécifique. Nous avons vu que cela était complètement différent pour KZnF_3 qui présente de très faibles surfaces spécifiques quelle que soit la température de fluoration mais possède moins de groupements hydroxyles. C'est la solution solide $\text{KMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{F}_3$ qui va alors concilier une surface spécifique élevée et un faible taux d'oxygène.

En RMN du ^{19}F et ^1H , nous avons démontré l'influence des surfaces spécifiques et des taux de groupements hydroxyles sur les déplacements chimiques. Ces derniers nous renseignent également sur la force et la nature de la liaison M-F. En effet, pour le composé KMgF_3 , à plus haute température de fluoration, la diminution de la surface spécifique et du taux de groupements hydroxyles entraînent un renforcement des liaisons hydrogènes et donc par effet antagoniste les liaisons Mg-F deviennent

moins fortes soit plus ioniques. Ces effets ne sont pas aussi prononcés dans le cas du composé KZnF_3 où le Fluor semble moins influencé par son environnement. Les liaisons Zn-F sont moins modulables ce qui peut expliquer les faibles surfaces spécifiques dans ces composés contrairement à KMgF_3 . Il est intéressant de noter cependant que selon l'électronégativité de Mg et de Zn , la liaison Mg-F est plus ionique que la liaison Zn-F et donc c'est cette dernière qui devrait être plus modulable. Dans notre cas il semble que les liaisons Mg-F soient plus facilement modulables en surface en présence de groupements hydroxyles et permettent d'accéder à des surfaces spécifiques plus importantes même après les étapes de fluoration.

De plus, la forte diminution des surfaces spécifiques de MgF_2 lors des étapes de fluoration montre bien que c'est la présence simultanée des ions K^+ et Mg^{2+} et la modulation de la liaison Mg-F en surface en présence des groupements hydroxyles qui permettent d'obtenir et de conserver des surfaces spécifiques importantes.

Des analyses thermogravimétriques nous ont permis d'évaluer la stabilité thermique des composés ternaires KMgF_3 et KZnF_3 . Ces expériences nous ont montré différents comportements avec des départs d'eau liés à la présence d'eau adsorbée et des groupements hydroxyles. Nous avons constaté que le composé KMgF_3 fluoré à 300°C se démarque par une meilleure stabilité thermique pour des températures entre 150°C et 400°C .

En ce qui concerne les composés à base de Cobalt, nous avons vu que l'étape de fluoration menait directement à l'oxydation du Cobalt et donc à l'obtention des composés KCoF_4 et CoF_3 dont les surfaces spécifiques demeurent plus faibles et surtout qui possèdent une faible stabilité chimique et thermique. Néanmoins en l'absence d'étapes de fluoration, les solutions solides $\text{KM}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_3$ ou $\text{M} = \text{Mg}$ et Mn peuvent être synthétisées et leurs surfaces spécifiques peuvent être modulées en faisant varier x . La présence d'ions Co^{2+} permettrait de moduler les liaisons K-F et M-F en favorisant l'absorption d'impuretés. Nous nous sommes alors intéressés aux procédés de fluoration et défluoration de ces composés grâce à des expériences en ATG permettant des fluorations in situ. La fluoration de KCoF_3 est alors plus rapide que celle de CoF_2 . La phase KCoF_4 , obtenue après fluoration de KCoF_3 , a fait l'objet d'une étude structurale approfondie. Nous avons pu déterminer, grâce à un affinement sur poudre de type Rietveld, que ce composé cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Pbcm et adopte une structure à couches de type perovskite proche de celle des composés de la famille KMF_4 . La défluoration de KCoF_4 suivi par ATG montre un processus très lent. Les changements de phase $\text{KCoF}_3 \leftrightarrow \text{KCoF}_4$ font intervenir les fluors apicaux qui vont constituer des octaèdres aplatis stabilisant les ions Co^{3+} HS au sein de KCoF_4 .

Enfin dans une dernière partie nous avons mis en avant la réactivité de ces composés envers VOF_3 à l'ICMCB en inactif et à la Comurhex en présence d' UF_6 . Les premiers résultats obtenus à l'ICMCB pour les composés ternaires sont prometteurs. En effet nous avons obtenus des pourcentages massiques de Vanadium absorbés assez importants. Les composés ternaires à base de Magnésium et

de Zinc sont ceux dont la réactivité est la meilleure avec en plus la formation de la phase KVOF₄. Cette dernière a été mise en évidence par diffraction des rayons X mais également par Microscopie Electronique en Transmission. Ces premiers essais ont également montré que les meilleurs taux d'absorption ont été obtenus pour les composés fluorés à 300°C. Il semble qu'à cette température nous ayons une force et un nombre de sites basiques en surface optimal pour l'absorption de VOF₃.

En ce qui concerne les composés à base de Cobalt, nous avons grâce à la RPE, montré l'oxydation des ions Co²⁺ lors de la réaction avec VOF₃ dans la solution solide KMg_{0,995}Co_{0,005}F₃ qui devrait s'accompagner de la réduction des ions V⁵⁺ d'après le diagramme d'Ellingham. Toutefois cette étape d'oxydo-réduction n'apporte aucun gain notable dans le phénomène d'absorption avec VOF₃. Les ions K⁺ sont bien les éléments essentiels contribuant à cette absorption.

Pour les essais en présence d'UF₆, nous pouvons voir que les taux de Vanadium absorbés sont plus faibles et qu'un certain taux d'Uranium est également absorbé. Cependant nous avons vu que la température de prétraitement de fluoration va jouer sur la réactivité de VOF₃ et sur la sélectivité vis à vis d'UF₆. En effet, à une température de fluoration de 300°C, le composé KMgF₃ possède toutes les caractéristiques idéales pour l'absorption de VOF₃. Une grande surface spécifique et un taux de groupements hydroxyles adaptés vont permettre d'optimiser le nombre et la force des sites basiques en surface. Ainsi VOF₃ étant en acide plus fort qu'UF₆ au sens de Lewis, il va préférentiellement réagir avec KMgF₃.

La présence de Potassium semble vraiment être un atout majeur dans ces composés.

Les résultats que nous avons obtenus au cours de cette thèse montrent bien que KMgF₃ est un composé qui présente de multiples qualités et nous pouvons aussi élargir cette composition aux solutions solides KMg_{1-x}M_xF₃ avec M=Zn, Co ou Mn. Par ailleurs, comme nous l'avons abordé à la fin du chapitre 1, nous avons mis en place une synthèse solvothermale en autoclave (bombe Parr) afin de produire des quantités plus importantes. Nos essais nous ont permis de faire 4 grammes en une seule synthèse. Une étude a donc été entreprise pour réaliser des synthèses à l'échelle de la centaine de grammes. En concevant un réacteur de 5 litres il serait alors possible de synthétiser 250 grammes de poudres en une synthèse. Ainsi nous aurions facilement accès à des quantités de poudres de l'ordre du kilogramme voir d'une dizaine de kilogrammes pour pouvoir effectuer des essais d'absorption directement sur de l'UF₆ liquide pollué.

Les solutions solides constituent également une source importante de produits où l'on peut faire varier la composition afin de moduler le taux de groupements hydroxyles et la surface spécifique pour des tests d'absorption vis à vis de VOF₃ mais aussi de MoF₆ et WF₆.

Des premiers essais d'absorption ont été faits avec MoF₆ et WF₆ sur KMgF₃. Les premiers résultats ci-dessous montrent que ces gaz fluorés réagissent clairement avec KMgF₃ en formant une phase cubique que nous n'avons pas encore identifiée. Nous observons également une coloration bleue lors des réactions avec MoF₆. Ces résultats prometteurs doivent être confirmés.

Il serait également intéressant de se pencher sur la question de la régénération des absorbants en

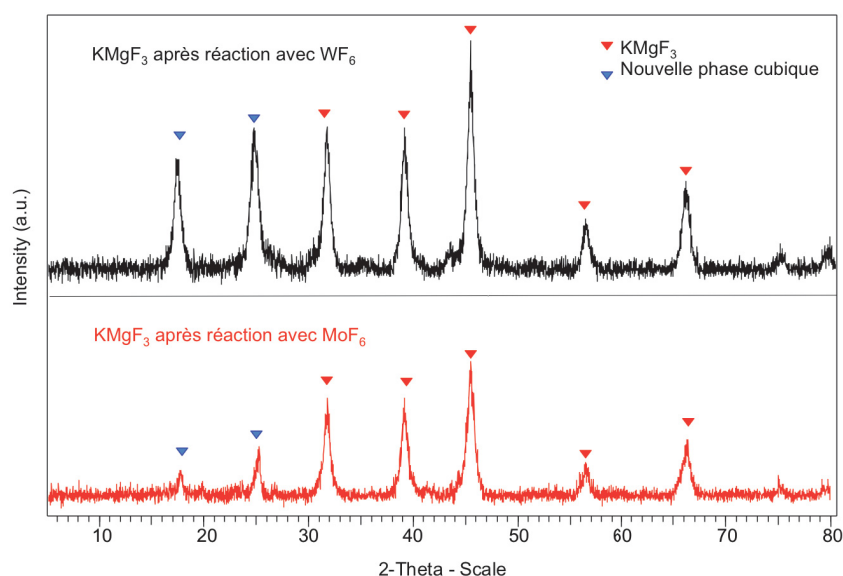


FIGURE 4.22: Diffractogrammes RX de la phase KMgF_3 ayant réagit avec WF_6 et MoF_6 .

étudiant la stabilité thermique de KVOF_4 pour extraire VOF_3 des composés KMgF_3 ou de manière générale extraire toutes les impuretés des absorbants en fin de cycle.

Enfin les étapes de fluoration et défluoration des fluorures à base de Cobalt caractérisées par ATG illustrent bien les phénomènes que peuvent subir les systèmes similaires à base d'éléments tels que le Ce, Pr, Ni ou Ag lors des réactions d'oxydo-réduction au sein des fluorures. Ainsi le stockage et destockage chimique du Fluor au sein de ces composés inorganiques pourraient être largement valorisés grâce à des analyses thermiques sous Fluor élémentaire.

Bibliographie

- [1] R. Clarenc. *Synthese et caracterisation de composes fluores pour le piegeage de fluorures gazeux*. PhD thesis, Ecole doctorale des sciences chimiques - Universite de Bordeaux 1, 2010.
- [2] A. Glassner. Anl 5750, 1957.
- [3] D. Babel and A. Tressaud. *Inorganic solid fluorides. Chemistry and physics*, chapter 3. Crystal chemistry of fluorides, pages 78–203. Academic press, 1985.
- [4] J. Grannec and L. Lozano. *Inorganic solid fluorides. Chemistry and Physics*, chapter 2. Preparative methods, pages 18–76. Academic press, 1985.
- [5] G. Pari, S. Mathi Jaya, and R. Asokamani. Electronic structure and magnetism of kmf3 (m=mn,fe,co,ni). *Physical Review B*, 50(12) :8166–8169, 1994.
- [6] R. Dovesi, F.F. Fava, C. Roetti, and V.R. Saunders. Structural, electronic and magnetic properties of kmf3 (m = mn, fe, co, ni). *Faraday Discussions*, 106 :173–187, 1997.
- [7] J. Lee, H. Shin, J. Lee, H. Chung, Q. Zhang, and F. Saito. Mechanochemical syntheses of perovskite kmf3 with cubic structure (m = mg, ca, mn, fe, co, ni, and zn). *Materials Transactions*, 44(7) :1457–1460, 2003.
- [8] V. Manivannan, P. Parhi, and J.W. Kramer. Metathesis synthesis and characterization of complex metal fluoride, kmf3 (m = mg, zn, mn, ni, cu and co) using mechanochemical activation. *Bulletin of Materials Science*, 31(7) :987–993, 2008.
- [9] H. Li, Z. Jia, and C. Shi. The mild hydrothermal synthesis of complex fluorides of aznf3 (a = na, k). *Chemistry Letters*, 29(9) :1106–1107, 2000.
- [10] B. Huang, J.-M. Hong, X.-T. Chen, Z. Yu, and X.-Z. You. Mild solvothermal synthesis of kznf3 and kcdf3 nanocrystals. *Materials Letters*, 59(4) :430–433, 2005.
- [11] R. Hua, Z. Jia, D. Xie, and C. Shi. Solvothermal synthesis of the complex fluorides kmgf3 and kznf3 with the perovskite structures. *Materials Research Bulletin*, 37(6) :1189–1195, 2002.
- [12] R. Hua, Z. Jia, D. Xie, and C. Shi. Solvothermal synthesis of complex fluorides kcof3 and knif3. *Chemistry Letters*, 31(5) :538–539, 2002.

- [13] P. Parhi, J. Kramer, and V. Manivannan. Microwave initiated hydrothermal synthesis of nano-sized complex fluorides, kmf3 (k = zn, mn, co, and fe). *Journal of Materials Science*, 43(16) :5540–5545, 2008.
- [14] P. Parhi and V. Manivannan. Novel microwave initiated solid-state metathesis synthesis and characterization of lanthanide phosphates and vanadates, lmo4 (l = y, la and m = v, p). *Solid State Sciences*, 10(8) :1012–1019, 2008.
- [15] M.C. Moron, F. Palacio, and J. Rodriguez-Carvajal. Crystal and magnetic structures of rbmnf4 and kmnf4 investigated by neutron powder diffraction : the relationship between structure and magnetic properties in the mn3+ layered perovskites amnf4 (a=na, k, rb, cs). *Journal of Physics : Condensed Matter*, 5(28) :4909–4928, 1993.
- [16] D.W. Aldous and P. Lightfoot. Crystallisation of some mixed na/v and k/v fluorides by solvo-thermal methods. *Solid State Sciences*, 11(2) :315–319, 2009.
- [17] Y-P. Du, Y-W. Zhang, L-D. Sun, and C-H. Yan. Optically active uniform potassium and lithium rare earth fluoride nanocrystals derived from metal trifluoroacetate precursors. *Dalton transactions*, 40 :8574–8581, 2009.
- [18] C. Zhao, S. Feng, R. Xu, C. Shi, and J. Ni. Hydrothermal synthesis and lanthanide doping of complex fluorides, liy4, kyf4 and babef4 under mild conditions. *Chemical Communications*, 10(10) :945–946, 1997.
- [19] E. Babel, D. Herdtweck. Relations of distances and coordination in the layer structures of the ternary fluorides k2mf4 and k3m2f7 (m= mg, mn, co-zn). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 487 :75–84, 1982.
- [20] M.-L. Duan, X.-Y. Kuang, J.-H. Li, and Z.-Y. Jiao. Theoretical study of local lattice structure of mn2+ in perovskite fluorides a2mf4 (a=k, rb ; m=mg, zn, cd) series. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(2) :299–304, 2007.
- [21] D. Mao-Lu and Z. Min-Guang. The local structure of cr3+ center in a2mf4 (a = k, rb, cs ; m = zn, cd, mg) crystals. *Solid State Communications*, 76(4) :565–569, 1990.
- [22] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, and M. Couzi. Phase transitions in elpasolites (ordered perovskites). *Materials Science and Engineering R : Reports*, 24(3) :81–151, 1998.
- [23] I.N. Flerov, M.V. Gorev, J. Grannec, and A. Tressaud. Role of metal fluoride octahedra in the mechanism of phase transitions in a2bmf6 elpasolites. *Journal of Fluorine Chemistry*, 116(1) :9–14, 2002.

- [24] I.N. Flerov, M.V. Gorev, V.D. Fokina, and M.S. Molokeev. Phase transitions in oxides, fluorides and oxyfluorides with the ordered perovskite structure. In *Ferroelectrics*, volume 346, pages 77–83, L. V. Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch, RAS, Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation, 2007.
- [25] I.N. Flerov, M.V. Gorev, A. Tressaud, and N.M. Laptash. Perovskite-like fluorides and oxyfluorides : Phase transitions and caloric effects. *Crystallography Reports*, 56(1) :9–17, 2011.
- [26] L.-J. He, D. Zhang, S.-H. Feng, G. Chen, and B. Zou. Hydrothermal synthesis, structure characterization and magnetic studies of perovskite-type fluorides K_2NaVf_6 and $(\text{NH}_4)_3\text{Vf}_6$. *Chemical Research in Chinese Universities*, 28(3) :371–374, 2012.
- [27] J.-X. Mi, S.-M. Luo, H.-Y. Sun, X.-X. Liu, and Z.-b. Wei. Syntheses and characterization of elpasolite-type ammonium alkali metal hexafluorometallates. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(8) :1723–1730, 2008.
- [28] A.M. Abakumov, M.D. Rossell, A.M. Alekseeva, S.Y. Vassiliev, S.N. Mudrezova, G. Van Tendeloo, and E.V. Antipov. Phase transitions in K_3AlF_6 . *Journal of Solid State Chemistry*, 179(2) :421–428, 2006.
- [29] G. Scholz and O. Korup. High-energy ball milling : a possible synthesis route for cryolite and chiolite. *Solid State Sciences*, 8(6) :678–684, 2006.
- [30] A.C.A. Jayasundera, R.J. Goff, Y. Li, A.A. Finch, and P. Lightfoot. Solvothermal indium fluoride chemistry : Syntheses and crystal structures of $\text{K}_5\text{In}_3\text{F}_{14}$, $\text{b}-(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ and $(\text{NH}_4)_3(\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_4)_2(\text{In}_4\text{F}_{21})$. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(2) :356–360, 2010.
- [31] V. Guiot, I. Suarez-Martinez, P. Wagner, J. Goss, P. Briddon, A.W. Allaf, and C.P. Ewels. Structure and vibrational properties of oxohalides of vanadium. *Inorganic Chemistry*, 48(8) :3660–3666, 2009.
- [32] T.A. O'Donnell and D.F. Stewart. Reactivity of transition metal fluorides. i. higher fluorides of chromium, molybdenum, and tungsten. *Inorganic Chemistry*, 5(8) :1434–1437, 1966.
- [33] T.A. O'Donnell, D.F. Stewart, and P. Wilson. Reactivity of transition metal fluorides. ii. uranium hexafluoride. *Inorganic Chemistry*, 5(8) :1438–1441, 1966.
- [34] J.H. Canterford and T.A. O'Donnell. Reactivity of transition metal fluorides. iii. higher fluorides of vanadium, niobium, and tantalum. *Inorganic Chemistry*, 5(8) :1442–1446, 1966.
- [35] J.H. Canterford and T.A. O'Donnell. Reactivity of transition metal fluorides. iv. oxidation-reduction reactions of vanadium pentafluoride. *Inorganic Chemistry*, 6(3) :541–544, 1967.

- [36] H. C. Clark and H. J. Emeleus. Some physical and chemical properties of vanadium pentafluoride. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (406) :2119–2122, 1957.
- [37] M.K. Chaudhuri, S.K. Ghosh, and J. Subramanian. Hydrazinium, alkali-metal, and ammonium trifluorooxovanadates(iv). synthesis and spectroscopic studies of a new oxofluorovanadate(iv) complex, vof3. *Inorganic Chemistry*, 23(26) :4439–4442, 1984.
- [38] R. Nagarajan, N. Tyagi, S. Lofland, and K.V. Ramanujachary. Spectroscopic, thermal, magnetic and structural characterization of k3vf6 prepared at room temperature. *Polyhedron*, 30(8) :1425–1429, 2011.
- [39] H. Rieskamp and R. Mattes. Preparation, vibrational spectra, and structure of oxotetrafluorovanadates mvof4 ($m = \text{na, k, rb, cs, tl, (ch}_3)_4\text{n}$). *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, 401 :158–164, 1973.
- [40] R. Stomberg. Crystal structure of sodium pentafluorooxovanadate (v), $\text{na}_2(\text{vf}_5\text{o})$ and potassium catena-mue-fluorodifluorodioxovanadate (v) $\text{k}_2\text{n}(\text{vf}_3\text{o}_2)_\text{n}$. *Acta Chemica Scandinavica Series A*, 40 :325–330, 1986.
- [41] M.J. Molski and K. Seppelt. The transition metal hexafluorides. *Dalton Transactions*, 18(18) :3379–3383, 2009.
- [42] S. El-Kurdi, A.-A. Al-Terkawi, B.M. Schmidt, A. Dimitrov, and K. Seppelt. Tungsten(vi) and tungsten(v) fluoride complexes. *Chemistry - A European Journal*, 16(2) :595–599, 2010.
- [43] R. Craciun, D. Picone, R.T. Long, S. Li, D.A. Dixon, K.A. Peterson, and K.O. Christe. Third row transition metal hexafluorides, extraordinary oxidizers, and lewis acids : Electron affinities, fluoride affinities, and heats of formation of wf_6 , ref_6 , osf_6 , irf_6 , ptf_6 , and auf_6 . *Inorganic Chemistry*, 49(3) :1056–1070, 2010.
- [44] R. Craciun, R.T. Long, D.A. Dixon, and K.O. Christe. Electron affinities, fluoride affinities, and heats of formation of the second row transition metal hexafluorides : mf_6 ($m = \text{mo, tc, ru, rh, pd, ag}$). *Journal of Physical Chemistry A*, 114(28) :7571–7582, 2010.
- [45] T.A. O'Donnell and D.F. Stewart. Chemical reactions of molybdenum hexafluoride. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 24(3) :309–314, 1962.
- [46] G.B. Hargreaves and R.D. Peacock. Higher complex fluorides of tungsten. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (442) :2170–2175, 1958.
- [47] G.B. Hargreaves and R.D. Peacock. Higher complex fluorides of molybdenum. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (890) :4390–4393, 1958.

- [48] Z.G. Ye, R. Von Der Mahll, and J. Ravez. Synthesis and physical study of litao3 - type flux - grown crystals. *Materials Science and Engineering B*, 5 :47–50, 1989.
- [49] M. Fouad, J.P. Chaminade, J. Ravez, and A. Sadel. Etude des transitions de phases dans les systemes $k_3mo_3f_3$ - $a_3mo_3f_3$ ($a=na, rb$; $m=mo, w$). *Journal of Solid State Chemistry*, 124 :123–131, 1996.
- [50] F.J. Brink, R.L. Withers, K. Friese, G. Madariaga, and L. Noren. An electron diffraction and xrpD study of superlattice ordering in the elpasolite-related oxyfluoride $k_3moo_3f_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 163 :267–274, 2002.
- [51] F.J. Brink, L. Noren, D.J. Goossens, R.L. Withers, Y. Liu, and C.-N. Xu. A combined diffraction (xrd, electron and neutron) and electrical study of $na_3moo_3f_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 174(2) :450–458, 2003.
- [52] R.L. Withers, T.R. Welberry, F.J. Brink, and L. Norén. Oxygen/fluorine ordering, structured diffuse scattering and the local crystal chemistry of $k_3moo_3f_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 170(2) :211–220, 2003.
- [53] R. Bougon, T. Bui Huy, and P. Charpin. Acid properties of the oxytetrafluorides of molybdenum, tungsten, and uranium toward some inorganic fluoride ion donors. *Inorganic Chemistry*, 14(8) :1822–1830, 1975.
- [54] S.I. Ajiboye, J. Iqbal, R.D. Peacock, N. Prouff, G.J. Taylor, J.M. Winfield, and X. Liu. Redox reactions between molybdenum or tungsten hexafluorides and p, f or d block elements in acetonitrile : comparisons with reactions involving nitrosonium fluorometallates, the effect of fluoride ligand transfer and redox inhibition due to surface oxide. *Journal of Fluorine Chemistry*, 91(2) :213–218, 1998.
- [55] G.M. Anderson, J. Iqbal, D.W.A. Sharp, J.M. Winfield, J.H. Cameron, and A.G. McLeod. Redox reactions involving molybdenum, tungsten and uranium hexafluorides in acetonitrile. *Journal of Fluorine Chemistry*, 24(3) :303–317, 1984.
- [56] J.R. Geichman, E.A. Smith, and P.R. Ogle. Hexafluorides of molybdenum, tungsten, and uranium. ii. reactions with nitryl fluoride, nitrosyl fluoride, and nitrosyl chloride. *Inorganic Chemistry*, 2(5) :1012–1015, 1963.
- [57] J.R. Geichman, E.A. Smith, and P.R. Ogle. Hexafluorides of molybdenum, tungsten, and uranium. i. reactions with nitrous and nitric oxides. *Inorganic Chemistry*, 1(5) :661–665, 1962.
- [58] W. R. Golliher. Process for separation and recovery of volatile fluoride impurities from uranium hexafluoride containing the same, 1965.

- [59] A. J. Saraceno and K. D. Banks. Removal of technetium impurities from uranium hexafluoride, 1998.
- [60] I. Bilecka and M. Niederberger. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, 2(8) :1358–1374, 2010.
- [61] M. Nuchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, and A. Gum. Microwave assisted synthesis - a critical technology overview. *Green Chemistry*, 6(3) :128–141, 2004.
- [62] P. Lidstrom, J. Tierney, B. Wathey, and J. Westman. Microwave assisted organic synthesis - a review. *Tetrahedron*, 57(45) :9225–9283, 2001.
- [63] D. Dambournet. *Sur de nouveaux composés hydroxyfluorures nanostructurés à base d'aluminium : synthèses, structures et propriétés acides (Lewis /Bronsted)*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2008.
- [64] C. O. Kappe. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 1 :6250–6284, 2004.
- [65] C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B.S.J. Halstead, and D.M.P. Mingos. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chemical Society Reviews*, 27(3) :213–223, 1998.
- [66] P. Parhi and V. Manivannan. Novel microwave assisted solid state metathesis synthesis of kmf₃ (m=zn, mn, mg, and co). *Materials Letters*, 62(19) :3468–3470, 2008.
- [67] Z. Quan, P. Yang, C. Li, J. Yang, D. Yang, Y. Jin, H. Lian, H. Li, and J. Lin. Shape and phase-controlled synthesis of kmgf₃ colloidal nanocrystals via microwave irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(10) :4018–4025, 2009.
- [68] M. Pietrowski and M. Wojciechowska. Microwave-assisted synthesis of spherical monodispersed magnesium fluoride. *Journal of Fluorine Chemistry*, 128(3) :219–223, 2007.
- [69] S. Wuttke, G. Scholz, S. Rudiger, and E. Kemnitz. Variation of sol-gel synthesis parameters and their consequence for the surface area and structure of magnesium fluoride. *Journal of Materials Chemistry*, 17(47) :4980–4988, 2007.
- [70] B. Bureau, G. Silly, J.Y. Buzare, and J. Emery. Superposition model for 19f isotropic chemical shift in ionic fluorides : From basic metal fluorides to transition metal fluoride glasses. *Chemical Physics*, 249(1) :89–104, 1999.
- [71] H.A. Prescott, Z.-J. Li, E. Kemnitz, J. Deutsch, and H. Lieske. New magnesium oxide fluorides with hydroxy groups as catalysts for michael additions. *Journal of Materials Chemistry*, 15(43) :4616–4628, 2005.

- [72] Y. Guo, S. Wuttke, A. Vimont, M. Daturi, J.-C. Lavalley, K. Teinz, and E. Kemnitz. Novel sol-gel prepared zinc fluoride : synthesis, characterisation and acid-base sites analysis. *Journal of Materials Chemistry*, 22(29) :14587–14593, 2012.
- [73] R. Hua, J. Yu, H. Jiang, and C. Shi. Mild solvothermal synthesis and luminescent properties of the complex fluorides $\text{Kmgf}_3 \cdot \text{eu}$ and $\text{Kznf}_3 \cdot \text{re}$ ($\text{re} = \text{eu}, \text{ce}$). *Journal of Alloys and Compounds*, 432(1-2) :253–257, 2007.
- [74] T. Fleischer and R. Hoppe. News on fluorides $\text{a}(\text{cof}_4)$ with $\text{a} = \text{Li-Cs}$ and on CsFeF_4 . *Z. Naturforsch*, 37b :1121–1136, 1982.
- [75] A. Tressaud, J. Galy, and J. Portier. Structure cristalline des variétés basse et haute température du fluoerrite de rubidium RbFeF_4 . *Bulletin de la Société Française de la Mineralogie et de la Crystallographie.*, 92 :335–341, 1969.
- [76] M.C. Morón, A. Bulou, and J.L. J. Phys. : Condens. Matter (1990) (2) 8269-8275 Pique, C. and Fourquet. Structural phase transitions in RbFeF_4 . i. powder and single crystal x-ray diffraction study of the room temperature phase. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2 :8269–8275, 1990.
- [77] G. Heger, R. Geller, and D. Babel. Crystal structure and magnetic properties of the two-dimensional antiferromagnet KFeF_4 . *Solid State Communications*, 9(5) :335–340, 1971.

Annexes

Annexe A - Diffraction des rayons X

Principe

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation permettant l'étude structurale complète de phases cristallisées. Le principe réside en l'adsorption de rayons X par la matière. Lors des interactions des ondes électromagnétiques avec les électrons de la matière, deux phénomènes se produisent : l'absorption du rayonnement (changement de niveaux électroniques des électrons) et la diffusion du rayonnement. Dans ce dernier phénomène, nous pouvons distinguer 2 types de diffusion : la diffusion incohérente dite de Compton et la diffusion cohérente de Thomson. Dans le cadre de la diffraction des rayons X, ce sont ces phénomènes de diffusion cohérente qui nous intéressent. L'électron libre accéléré par le champ électrique sinusoïdal du rayonnement primaire, émet un rayonnement secondaire similaire à celui d'une antenne. Ce sont les interférences de ce rayonnement cohérent qui sont à l'origine du phénomène de diffraction.

Le phénomène de diffraction

Dans un solide cristallisé, la matière s'organise sous la forme de plans atomiques régulièrement disposés dans l'espace. Il y aura interférence si chaque famille de plans du cristal diffuse un rayonnement en phase et répond donc à la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

avec d : distance inter-réticulaire

θ : angle d'incidence des rayons X

λ : longueur d'onde du faisceau

Il en résulte des pics de diffraction sur un diffractogramme dont la position en degré 2θ dépend de la distance inter-réticulaire. Ces raies de diffraction sont caractérisées par trois paramètres :

- la position des raies : grâce à la relation de Bragg, cette information permet de déterminer le paramètre de maille de la structure étudiée.

- l'intensité des raies : est liée au facteur de structure de l'échantillon et dépend également du type de géométrie de diffraction utilisée. Au laboratoire, les diffractomètres sont équipés d'un montage en réflexion appelé Bragg-Brentano. Le facteur de structure nous renseigne sur l'arrangement des atomes dans la maille élémentaire. L'évaluation de ces intensités est donc indispensable à l'affinement des structures cristallines.

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$$

$$F_{hkl} = \sum_j N_j F_j e^{i2\pi(h'x_j + k'y_j + l'z_j)}$$

avec N_j = nombre d'atomes de type j

f_j = facteur de diffusion atomique de type j

x_j, y_j, z_j = coordonnées réduites des atomes de type j.

- la forme des raies : est généralement caractérisée par la largeur à mi-hauteur du pic et apporte plusieurs informations sur la microstructure de l'échantillon.

Affinement des diffractogrammes de rayons X

L'analyse des diffractogrammes consiste à comparer le diagramme expérimental et le diagramme calculé (soit par affinement de type Le Bail, soit par affinement de type Rietveld) en utilisant la minimisation par la méthode des moindres carrés avec l'utilisation du logiciel Fullprof.

Affinement de type Le Bail

L'affinement dit de « Le Bail » est un affinement sans contrainte structurale. Les analyses réalisées sur les diffractogrammes RX concernent principalement la détermination des paramètres de maille et des modules des facteurs de structure à partir de l'estimation des intensités diffractées. Il faut pour réaliser cet affinement connaître au préalable le groupe d'espace du composé et la valeur approximative des paramètres de maille. Le fond continu est modélisé par un polynôme d'ordre 5 et la forme des pics par une fonction dite Pseudo-Voigt (PV) qui consiste en une combinaison linéaire d'une fonction gaussienne (G) et d'une fonction lorentzienne (L)

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (0 \leq \eta \leq 1)$$

Utilisation de la fonction 5 de Fullprof Dans ce modèle mathématique, l'évolution de la largeur à mi-hauteur provient principalement de trois contributions : la fonction instrumentale de l'appareillage concerné, la taille moyenne des domaines cohérents et les micro-contraintes. La largeur à mi-hauteur (H) s'exprime selon l'expression mathématique :

$$H^2 = (U + DST)^2 \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{IG}{\cos^2 \theta} = H_{ins}^2 + H_L^2 + H_d^2$$

La loi de Cagliotti permet d'évaluer la contribution expérimentale grâce à la relation :

$$H_{ins}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

dans lesquels U, V et W sont des valeurs issues de l'affinement d'un composé référence. H_L^2 et H_d^2 représentent respectivement la contribution due à la taille des cristallites et celle due aux micro-contraintes.

Dans la pratique, la fonction 5 a été utilisée principalement pour l'affinement du paramètre de maille des différents composés. Les contributions dues à la taille des cristallites et aux micro-contraintes sont en effet généralement déterminées grâce à une fonction de type « Thompson-Cox-Hasting » qui est détaillée dans la partie suivante.

Utilisation de la fonction 7 de Fullprof La fonction 7 de Fullprof est donc plus appropriée à l'étude de la taille des cristallites et des micro-contraintes. En effet, dans cet affinement mathématique, les contributions gaussiennes et lorentziennes associées sont prises en compte. La largeur à mi-hauteur (H) va être exprimée à l'aide des deux relations :

$$H_g^2 = (U + DST)^2 \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{IG}{\cos^2 \theta}$$

$$H_l = \frac{Y}{\cos \theta} + X \tan \theta$$

Affinement de type Rietveld

L'affinement du profil par la méthode de type Rietveld réalisé sur certains de nos échantillons est une technique qui tient compte des contraintes structurales. Plusieurs paramètres structuraux peuvent ainsi être déterminés comme la position des atomes dans la structure, les taux d'occupation des atomes pour chaque site et les coefficients d'agitation thermiques B_{iso} des atomes. Cet affinement nécessite une connaissance approchée de la structure cristalline du composé mais également la nature des atomes qui constituent la maille, les électrons étant impliqués dans la diffraction et intervenant dans l'expression des facteurs de structure. La qualité de l'affinement, c'est à dire le bon accord entre les diffractogrammes calculé et expérimental, est estimé à l'aide des facteurs de désaccord R_p , R_{wp} , et R_{Bragg} :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs}}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{S}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{1/2}$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcalc}|}{\sum_k I_{kobs}}$$

avec $S = \sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2$ et $w_i = 1/\sigma_i^2$

i = nombre du pas de mesure

y_{iobs} = nombre de coups observés au pas i

y_{icalc} = nombre de coups calculés au pas i

k = numéro de la réflexion considérée

σ_i = écart type sur y_i

I_{kobs} = intensité observée estimée de la raie de diffraction k

I_{kcalc} = intensité calculée de la raie k (surface théorique de la raie de diffraction k)

Le facteur R_{Bragg} est le paramètre le plus significatif pour rendre compte de l'affinement des paramètres structuraux. cR_P et cR_{wp} sont des facteurs de reliabilité plus significatifs que R_P et R_{wp} pour juger de la validité de l'affinement du profil, y_{iobs} n'incluant pas le fond continu.

$$cR_P = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i |y_{iobs} - y_{ib}|}$$

$$cR_{wp} = \left[\frac{S}{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{ib})^2} \right]^{1/2}$$

y_{ib} = nombre de coups observés au pas i attribués au fond continu.

Annexe B - Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

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 :

$$H_z = -\gamma B_0 I_z = w_0 I_z = 2\pi\nu_0 I_z$$

où ν_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 γ 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 ci-dessous :

Noyau	Spin nucléaire	Abondance naturelle (%)	Fréquence de Larmor (Mhz) à 2,3488T
^1H	1/2	99,98	100
^{19}F	1/2	100	46,09

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.

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 σ_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 σ_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 :

$$\vec{B} = B_0(1 - \tilde{\sigma})$$

avec σ 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 :

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

En général, c'est l'échelle de déplacement chimique, δ , qui est utilisée. La relation entre σ et δ est la suivante :

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

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

Trois paramètres décrivant le tenseur de déplacement chimiques δ peuvent être définis :

- le déplacement chimique isotrope : $\delta_{iso}(ppm) = \left(\frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \right) \cdot 10^6 = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})$
- l'anisotropie de déplacement chimique : $\delta_{aniso}(ppm) = \sigma_{zz} - \sigma_{iso}$
- le paramètre d'asymétrie : $\eta = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\delta_{aniso}}$.

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.

Acquisition des spectres RMN

Dans les liquides, le mouvement brownien des molécules permet de moyenner la partie anisotrope du tenseur de déplacement chimique et du couplage J, ainsi que les interactions dipolaires et quadripolaires. 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).

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 θ 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 ω des noyaux dans un échantillon en rotation et soumis à ces interactions, s'écrit sous la forme :

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

où ω_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) 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.

Pour un noyau de spin $I = 1/2$ (absence d'interaction quadripolaire), seule la contribution isotrope δ_{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.

Annexe C - Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique est basée sur l'interaction entre les moments magnétiques des électrons de la matière et un champ magnétique externe. Elle permet l'étude d'éléments présentant un état paramagnétique, et donc des électrons célibataires. En chimie inorganique, ses applications sont multiples : sonder la présence de défauts, les degrés d'oxydation des espèces rencontrées ainsi que la symétrie de leur environnement.

Principe

La méthode repose sur ce que l'on appelle l'effet Zeeman : sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les états d'énergie de spin des électrons vont subir une levée de dégénérescence donnant naissance à $2S+1$ niveaux distincts. Dans le cas d'une espèce possédant un seul électron célibataire, nous avons donc la formation de deux nouveaux états d'énergie ($m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$). L'énergie associée à chaque état est notée $m_s g \beta H$ où g , facteur de Landé est égale à 2,00232 pour un électron libre, β est le magnéton de Bohr et H le champ magnétique extérieur. Il est possible de provoquer une transition entre les deux états par absorption d'une onde électromagnétique dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux, soit $E = h\nu = g\beta H$, c'est la condition de résonance.

La valeur du champ de résonance est dépendante de l'orientation du champ par rapport aux axes x , y et z d'un cristal. De ce fait, dans un système isotrope, g est identique dans les trois directions. Dans le cas d'un système anisotrope, deux situations sont envisageables : une symétrie axiale pour laquelle il existe deux valeurs de g ($g_{//}$ et $g_{\perp}$) et une symétrie orthorhombique pour laquelle il existe trois valeurs de g ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$). Ainsi, une modification des valeurs de g mesurées va permettre une caractérisation de l'environnement de l'électron.

L'effet Zeeman et le facteur g sont les paramètres principaux du signal obtenu en RPE et plusieurs autres paramètres sont associés au phénomène et vont nous renseigner sur l'état de la matière :

Le couplage spin-orbite rend compte du mouvement électronique autour du noyau. Ce paramètre, en modifiant la valeur du facteur g , va donc renseigner principalement sur la nature des ions présents, le degré d'oxydation et la symétrie de l'environnement.

Les interactions hyperfines concernent les interactions entre le spin électronique et le spin du noyau. Elles sont de faible importance par rapport à l'effet Zeeman. L'échelle de temps est proche de la ns.

Les interactions fines sont les interactions entre spins électroniques, de type dipôle-dipôle. Ces interactions vont résulter en un éclatement des niveaux à champ nul. Cette interaction a pour conséquence majeure un élargissement des raies du signal.

Appareillage

La préparation des échantillons consiste en l'introduction d'une dizaine de milligrammes de poudre dans un tube RPE. Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre Bruker EMX opérant en bande X ($\nu = 9,45GHz$) et équipé d'un cryostat-Hélium liquide Oxford ESR-900 permettant de réaliser des expériences à très basses températures (jusqu'à 4K).

Annexe D - Analyses ThermoGravimétriques (ATG)

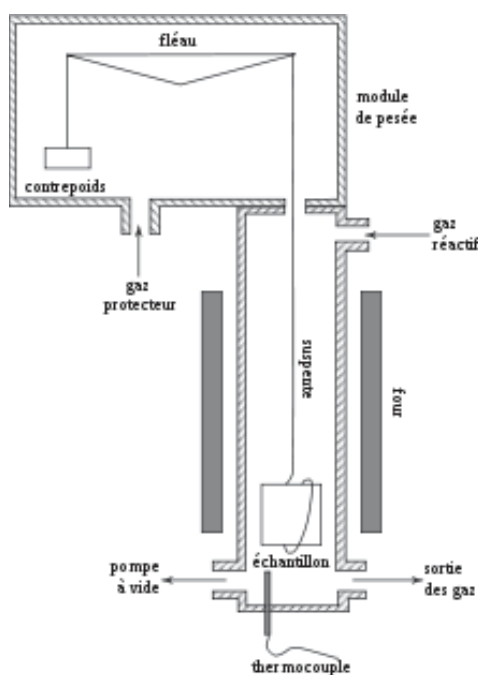
Principe

Les analyses thermogravimétriques permettent d'évaluer les pertes de masses d'un matériau lorsqu'il est soumis à un gradient de température, sous atmosphère contrôlée ou non. Ces variations de masse rendent compte de réactions chimiques telles que la décomposition, la désorption ou encore l'oxydation des matériaux. L'appareil utilisé à l'ICMCB provient de la compagnie SETARAM, modèle SetSys Evolution (ATG/ATD) pouvant monter jusqu'à 1600°C. Son système est basé sur un mécanisme à fléau qui consiste à mesurer la force nécessaire pour maintenir le fléau horizontal lors de la variation de masse de l'échantillon. Cette force est estimée par le courant électrique circulant dans la bobine d'un moteur électromagnétique.

Lors des analyses ATG, la poudre est placée dans une nacelle inerte (le plus couramment en platine ou alumine) suspendue. Elle va ensuite être soumise à une élévation de température dans l'enceinte, sous atmosphère contrôlée. Le programme en température est fixé par l'utilisateur.

Dans notre cas, afin de permettre l'introduction d'une atmosphère fluorée à 10% en F_2 , des modifications de l'enceinte interne de l'appareil ont été faites pour protéger l'appareil.

La figure ci dessous présente le schéma de fonctionnement d'une machine ATG.



Résumé :

Ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation de fluorures divisés obtenus par voie solvothermale assistée par chauffage micro-ondes pour la réduction des impuretés dans le cycle du combustible nucléaire.

Mots clés :

- Synthèse micro-ondes
 - RMN ^{19}F
 - Fluoration F_2
 - ATG
-

Title : Nanofluorides for the decrease of impurities in the nuclear fuel cycle

Abstract :

This work deals with the synthesis and characterization of divided fluorides obtained by solvothermal process assisted by microwave heating to reduce impurities in the nuclear fuel cycle.

Keywords :

- Microwave synthesis
- ^{19}F NMR
- Fluorination F_2
- TGA