

# Méthodes spectroscopiques, techniques d'analyse

Catherine BESSADA

[catherine.bessada@cnrs-orleans.fr](mailto:catherine.bessada@cnrs-orleans.fr)

Groupe « Structure et Dynamique de sels fondus »  
CNRS - **CEMHTI** (UPR 3079) Orléans

*Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation*

<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/>



# ***Approche structurale in situ de sels fondus à haute température***

---

- Résonance Magnétique Nucléaire en quelques mots
- Approche expérimentale *in situ* à haute température : difficultés techniques et solutions...le cas des fluorures fondus
- Exemples : Electrolyse de l'aluminium / fluorures d'intérêt nucléaire
- EXAFS

# Résonance Magnétique Nucléaire en quelques mots...

## Généralités

Absorption / émission d'une onde **RF** par les **noyaux** des atomes d'un échantillon placé dans un **champ magnétique intense**

**Moment nucléaire** : les noyaux sont caractérisés par un spin nucléaire  $I$ , et un moment magnétique nucléaire  $\mu$  tq:

$\gamma$  = rapport gyromagnétique

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I} \quad \uparrow$$


*I entier ou demi entier*

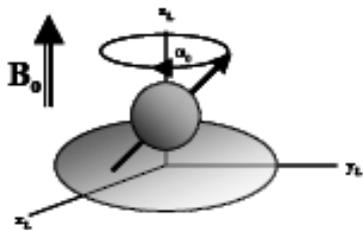
A impair *I 1/2 entier* :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , ( $I=1/2$ )  
 $^{23}\text{Na}$ ,  $^{11}\text{B}$  ( $I=3/2$ ),  
 $^{27}\text{Al}$ ,  $^{17}\text{O}$  ( $I=5/2$ )

A pair, Z pair *I=0* :  $^{12}\text{C}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{16}\text{O}$

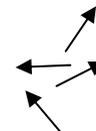
A pair, Z impair *I entier*,  $^2\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^{14}\text{N}$  ( $I=1$ )

# Résonance Magnétique Nucléaire

## Effet Zeeman



**spin 1/2** ~ aiguille aimantée microscopique dont l'orientation est quelconque en l'absence de champ magnétique



Dans le champ magnétique  $B_0 \uparrow$   
 $\neq$  orientations de m

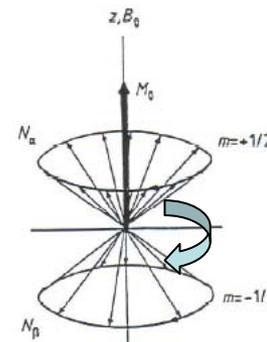
$\uparrow$  soit **parallèle** à  $B_0$  (position la plus stable)

$\downarrow$  soit **antiparallèle** à  $B_0$  (position la moins stable)



© Musée de la Chimie, 2002

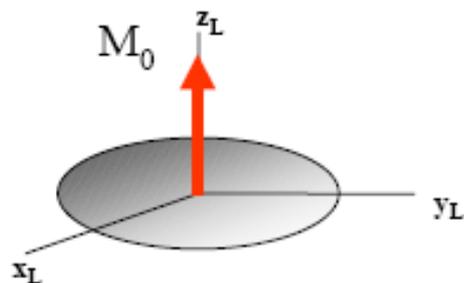
*Précession de Larmor*



$$\omega_0 = \gamma B_0$$

# Résonance Magnétique Nucléaire

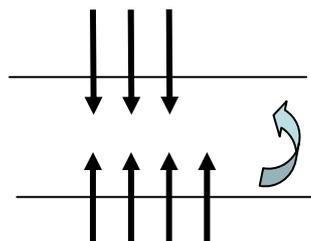
## Effet Zeeman



**Effet Zeeman** (couplage entre moments magnétiques et  $B_0$ )

$$H_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar B_0 \cdot I_z$$

**Aimantation macroscopique**  $M_0 = \frac{NB_0}{3K_B T} (\gamma \hbar)^2 I(I+1)$



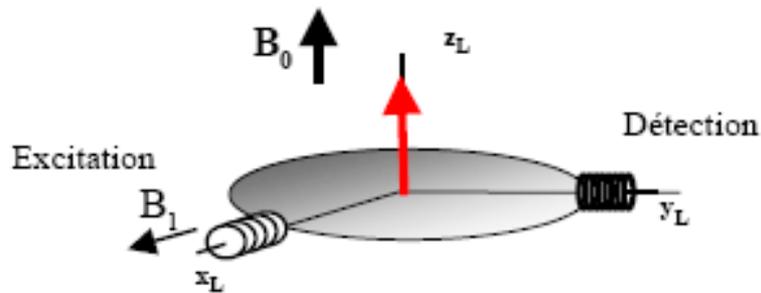
Approche quantique :  $2I+1$  niveaux d'énergie

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

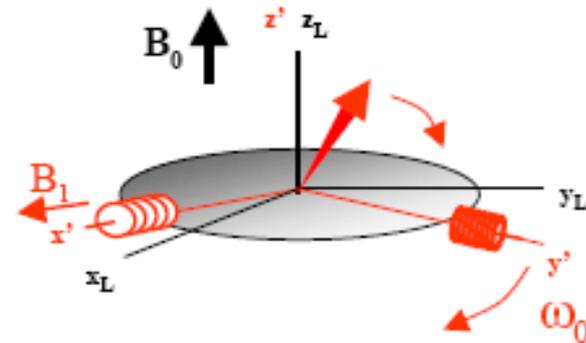
# Résonance Magnétique Nucléaire

## Expérience RMN

- 1-Préparation du système: échantillon dans un champ Magnétique constant  $\mathbf{B}_0$
- 2-Génération d'une **perturbation par une irradiation RF -pulsée-tq**  $\Delta E = h\nu$  (champ magnétique alternatif  $\mathbf{B}_1$ )
- 3-Détection de la réponse du système après la perturbation et enregistrement du spectre



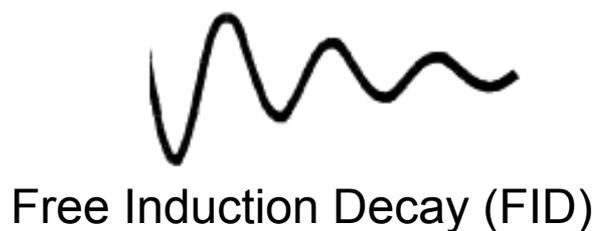
Champ radiofréquence  $B_1$  modulé à la fréquence de Larmor / détection dans le plan  $\perp \mathbf{B}_0$



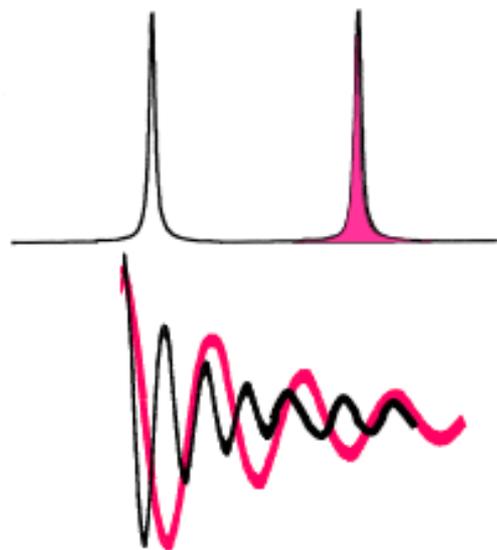
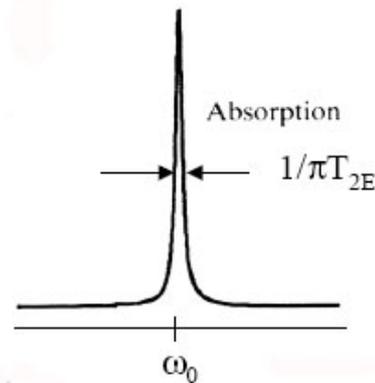
$B_1 = (2B_1 \cos \omega_0 t)$  champ tournant autour de  $B_0$  à la vitesse  $\omega_0$

# Résonance Magnétique Nucléaire

## Signal RMN



FT



FT

Somme des FID



Addition de  $n$  FID =  $S/B \nearrow$

# Résonance Magnétique Nucléaire

Elément	Isotope	Spin I	Abondance naturelle %	Fréquence de résonance (9,4Teslas )/ MHz	Sensibilité relative (% <sup>1</sup> H)
Proton	<sup>1</sup> H	1/2	100	400	1
Fluorine	<sup>19</sup> F	1/2	100	376.3 MHz	0.83
Oxygene	<sup>17</sup> O	5/2	<b>0.037</b>	54.22 MHz	4 10 <sup>-2</sup>
Chlorine	<sup>35/37</sup> Cl	3/2	75/ 25	39 / 32 MHz	4 10 <sup>-3</sup>
Lithium	<sup>7</sup> Li	3/2	92.6	155.45 MHz	0.3
Sodium	<sup>23</sup> Na	3/2	100	105.8 MHz	0.1
Cesium	<sup>133</sup> Cs	7/2	100	52.5 MHz	5 10 <sup>-2</sup>
Yttrium	<sup>89</sup> Y	1/2	100	<b>19.6 MHz</b>	<b>1 10<sup>-4</sup></b>
Lanthanum	<sup>139</sup> La	7/2	99.9	52.8 MHz	3 10 <sup>-2</sup>
Zirconium	<sup>91</sup> Zr	5/2	<b>11.2</b>	<b>37.2 MHz</b>	<b>1 10<sup>-3</sup></b>
Uranium	<sup>235</sup> U	7/2	<b>0.72</b>	<b>7.1 MHz</b>	<b>1 10<sup>-4</sup></b>

<sup>234</sup>U (0.005%) / <sup>238</sup>U (99.3%) / <sup>232</sup>Th : I=0  
 'Ln' paramagnétiques



non observable par RMN

**EXAFS**

# Résonance Magnétique Nucléaire

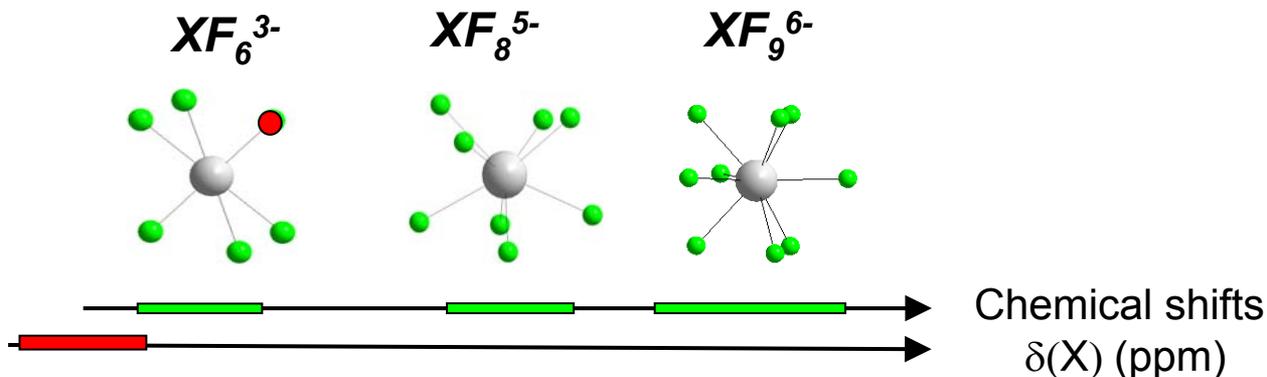
## Mesure

- Structure locale et liaison chimique autour d'un noyau donné
  - Quantitativité / selectivité
- solides *cristallin ou désordonné*  
 → liquides *solutions ou fondus*

Solides

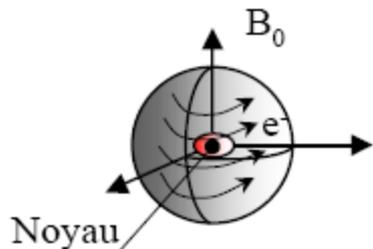
Interaction	Nature	Information
Dipolaire	Entre spins voisins	Distances / connectivité
Déplacement chimique	Écrantage par les $\bar{e}$	Premiers voisins
Quadrupolaire	Gradient de champ électrique	Géométrie

⇒ Différents environnements locaux (coordination, nature des premiers voisins, symétrie..) → **déplacements chimiques différents**



# Résonance Magnétique Nucléaire

## Déplacement Chimique



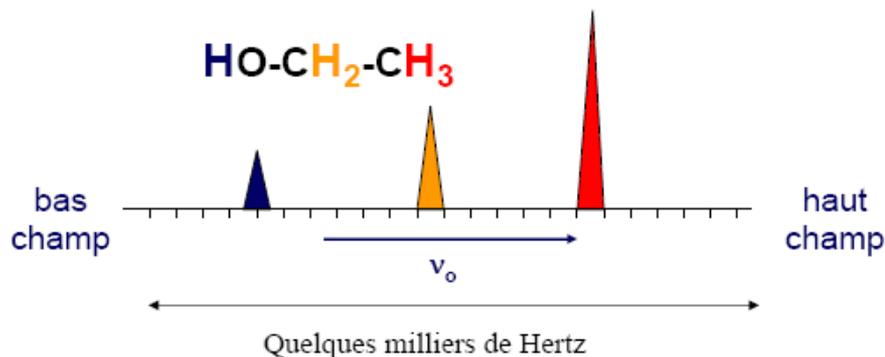
$$B_{\text{eff}} = B_0 - B_{\text{local}} = B_0(1 - \sigma)$$

$$\omega = \gamma B_{\text{eff}} = \gamma(B_0 - \sigma B_0) = \omega_0(1 - \sigma)$$

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad \sigma : \text{constante d'écran}$$

$\sigma$  dépend de l'environnement (atomes; liaisons chimiques....)

**Echelle des fréquences**  $\nu$ :  $B_{\text{loc}}$  (100 Hz)  $\ll$   $B_0$  (100 MHz) + échelle dépendante de  $B_0$



**Echelle des déplacement chimique**  $\delta$ : indépendant du champ, sans unité, défini par rapport au signal d'une substance de référence (en ppm pour parties par millions)

$$\delta = \frac{\nu - \nu^{\text{ref}}}{\nu^{\text{ref}}} \cdot 10^6$$

# Résonance Magnétique Nucléaire

## Déplacement Chimique

La constante d'écran  $\sigma$  dépend de la densité électronique autour du noyau

$$\sigma = \sigma^{\text{dia}} + \sigma^{\text{para}} + \sigma'$$

Charge du noyau

Symétrie des orbitales atomiques (p et d)

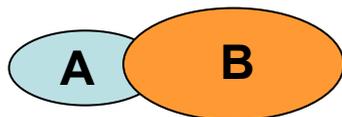
Anisotropie des liaisons

Electronégativité

Coordinance...



Atome A isolé  
symétrie sphérique  
 $^1\text{H}$  (1s)

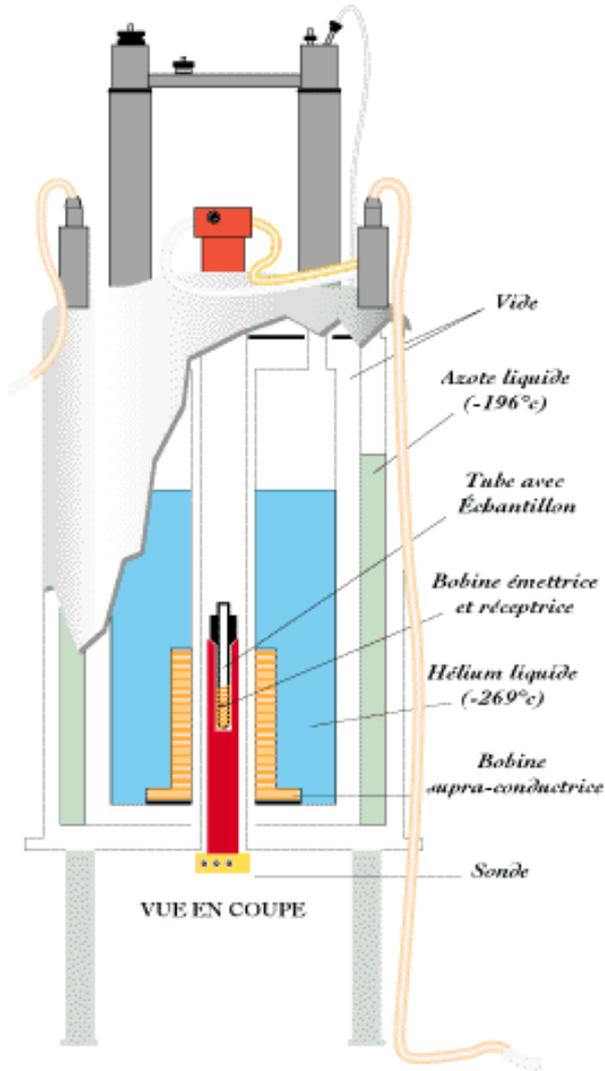


Liaison chimique avec B  
Nuage électronique déformé  
Electronégativité (EN) de B

Densité électronique autour de A  $\searrow$   
*déblindage*

$$\sigma \searrow B_{\text{loc}} \searrow \delta \nearrow$$

# RMN à haute température



## Chauffage?

**Aimant supra conducteur** (liquides cryogéniques)

**Géométrie :**

- espace « libre » à l'intérieur de la bobine très limité < 10mm
- protection de la bobine : ne résiste pas à des températures > 150°C

**Détection** : perturbation du signal

**Système de chauffage** adapté

**Echantillon** : container compatible avec mesure RMN (pas de métal)

# RMN *in situ* à haute température dans les fluorures fondus

## Problèmes et solutions ...

- Éviter toute évaporation ou réaction avec l'atmosphère : creusets étanches
- Compatibilité avec l'observation RMN : aimant, géométrie, radiofréquence..
- Système de chauffage adapté
- Manipulations en boîte à gants sous argon sec



1400°C

Creusets  
BN, MgO..



2500°C

lévitateurs



Laser CO<sub>2</sub>

*Coherent*



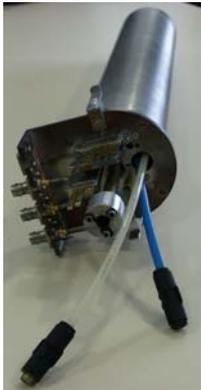
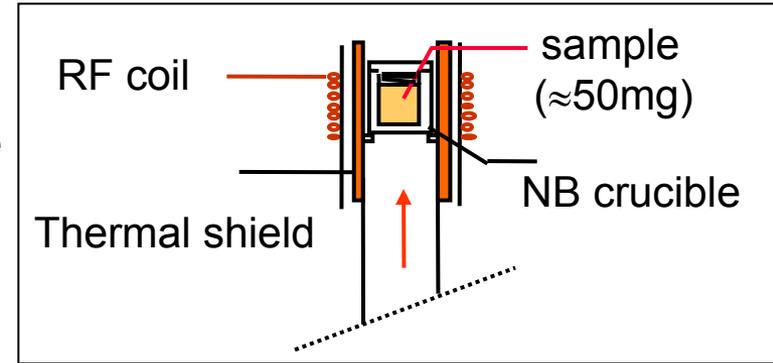
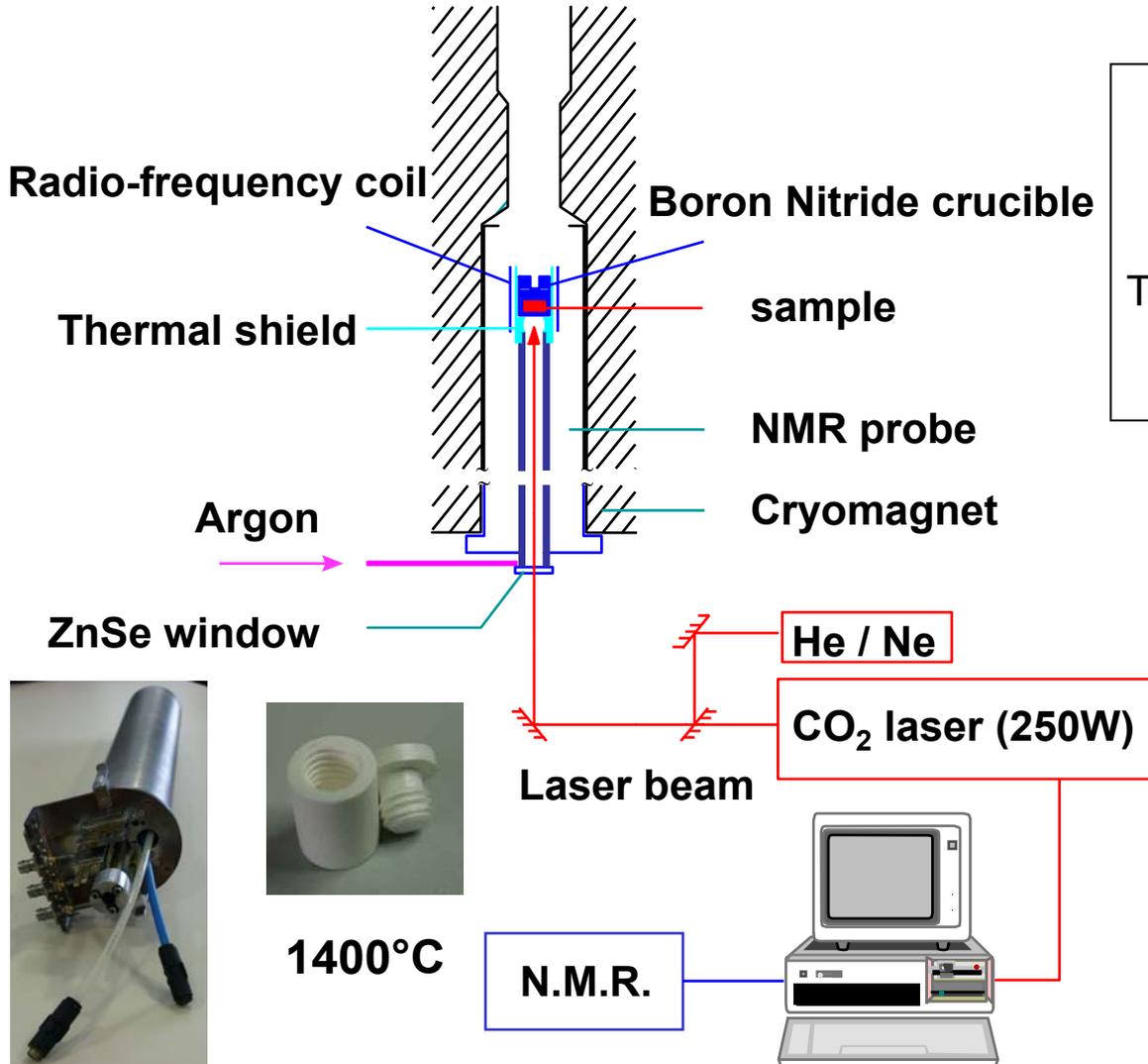
Sonde

X / <sup>19</sup>F

*Bruker*

# RMN *in situ* à haute température

## Haute température



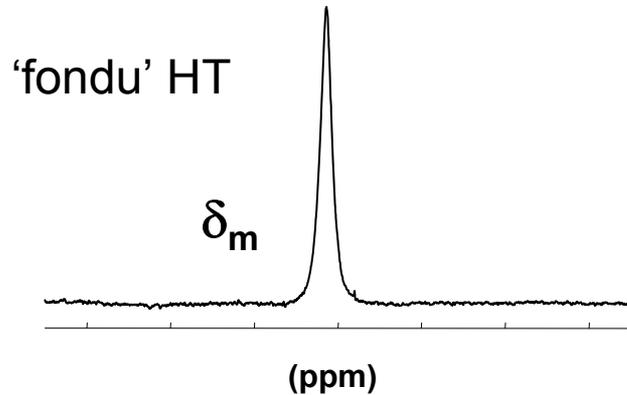
1400°C

N.M.R.



# RMN *in situ* à haute température

## Haute température



1 signal fin et unique  
système en échange rapide

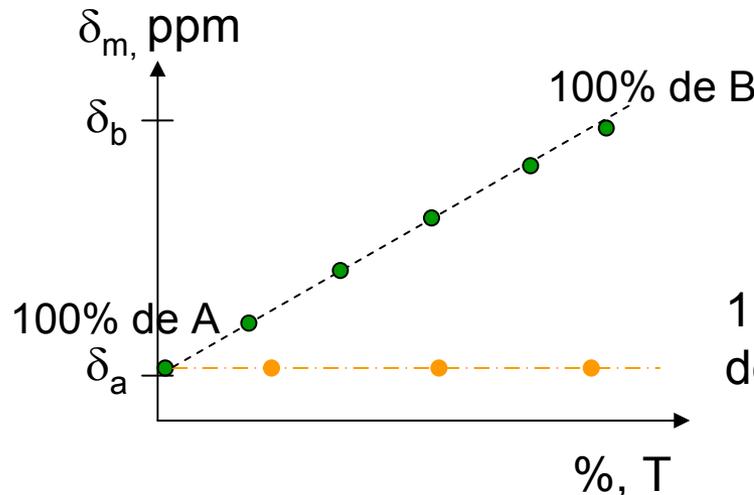
$$\delta_m(N) = \sum_i X_{A_i}^N \cdot \delta^N(A_i)$$

$$X_{A_i}^N = \frac{\text{Nombre de N contenus dans } A_i}{\text{Nombre total de N}}$$

Fractions  
atomiques



Fractions  
anioniques



2 espèces A et B  
de déplacement  
chimique  $\delta_a$  et  $\delta_b$

1 seule espèce A de  
déplacement chimique  $\delta_a$

# *Applications*

---

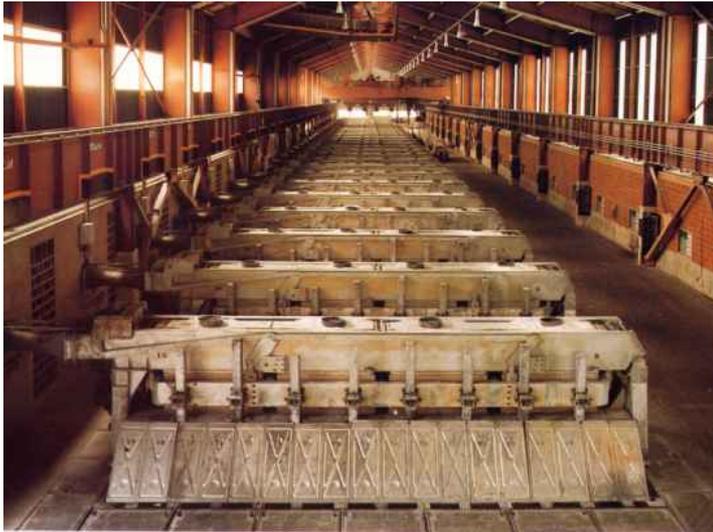
## **Métallurgie**

- ✦ Electrolyse de l'aluminium
- ✦ Dépôt métaux réfractaires (Niobium, Tantale..)

## **Nucléaire**

- ✦ Retraitement des déchets
- ✦ Nouveaux réacteurs (RSF)

# Bains cryolithiques



$T \sim 1000^{\circ}\text{C}$

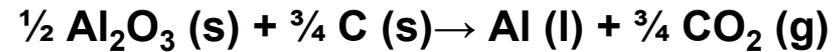
Cryolithe fondue ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )

$\text{Al}_2\text{O}_3$  dissoute

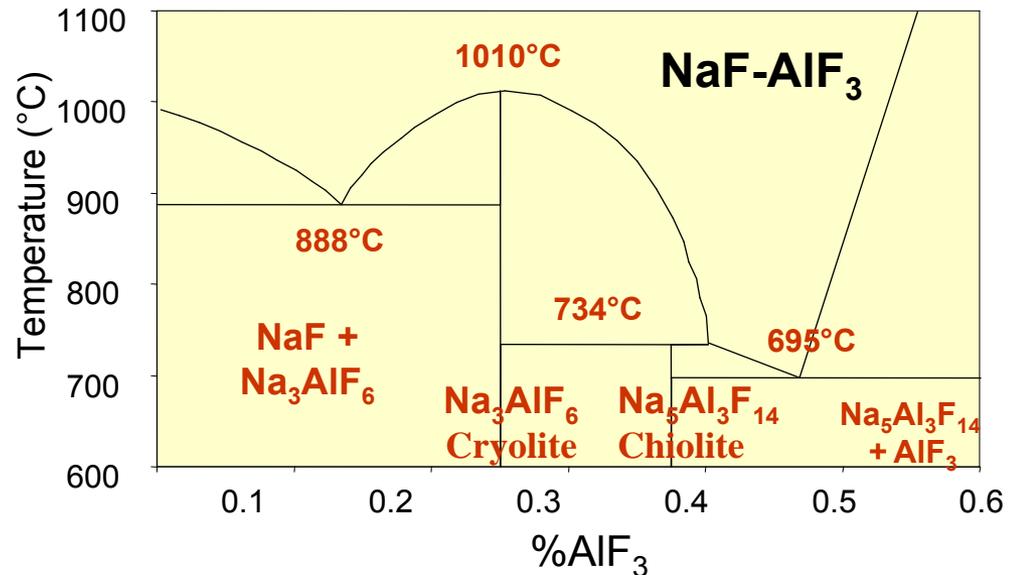
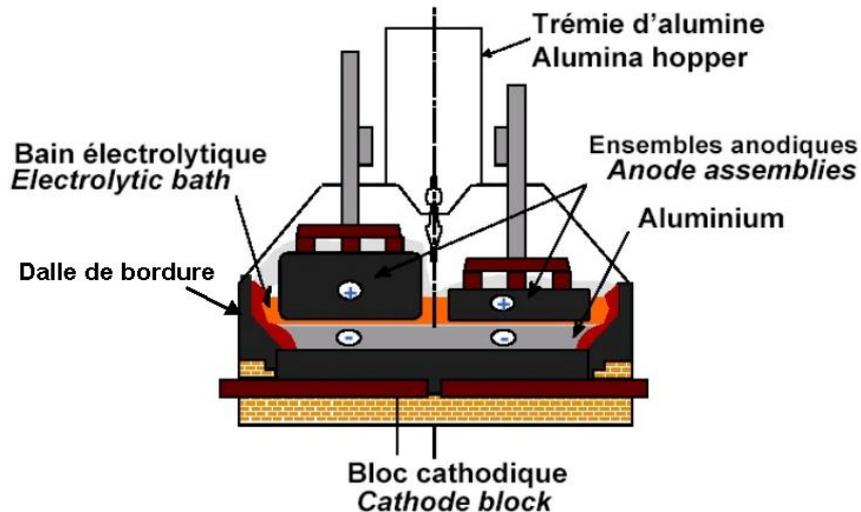
Additifs  $\text{LiF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$

Impuretés Fe, P, Si...

Aluminium



Structure et propriétés du bain ?



# ***RMN des bains cryolithiques***

---

Structure locale des bains fondus ?

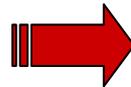
- espèces ioniques en présence, complexes,
- influence de la composition
- Influence de la température
- influence des additifs
- dissolution d'impuretés.....

NaF-AlF<sub>3</sub>

NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

NaF-AlF<sub>3</sub> + Fe, P, Si...

NaF-AlF<sub>3</sub> + Al



Thèse V.Lacassagne (1998)

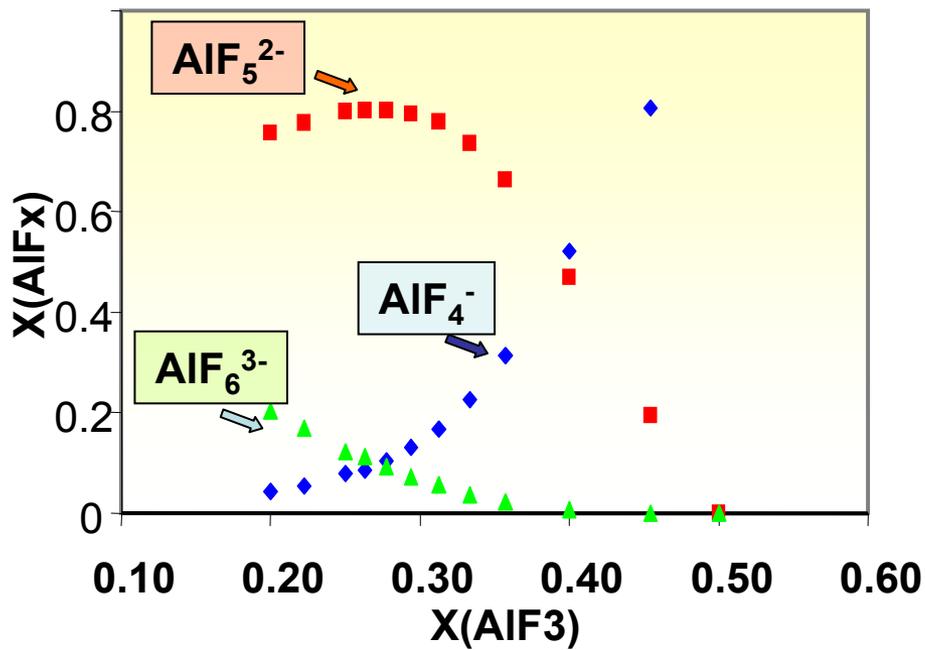
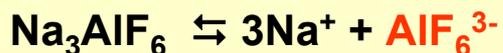
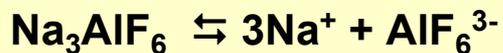
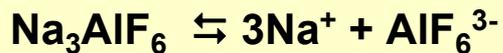
Thèse I.Nuta (2004)

Thèse A.Elbakkali (2009)

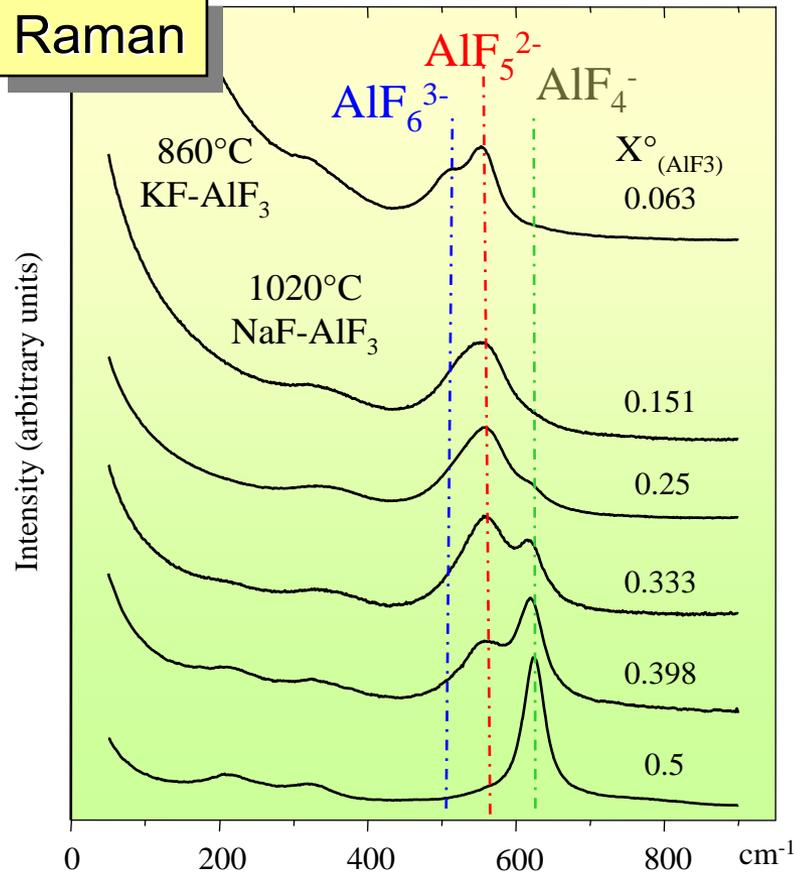
Collaborations Alcan-RioTinto  
+ coll. Internationales

# Raman Haute Température (B. Gilbert – Liège)

Raman HT



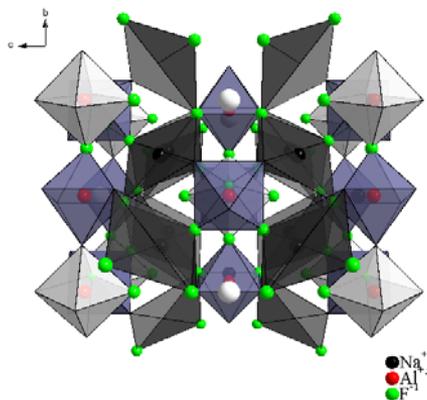
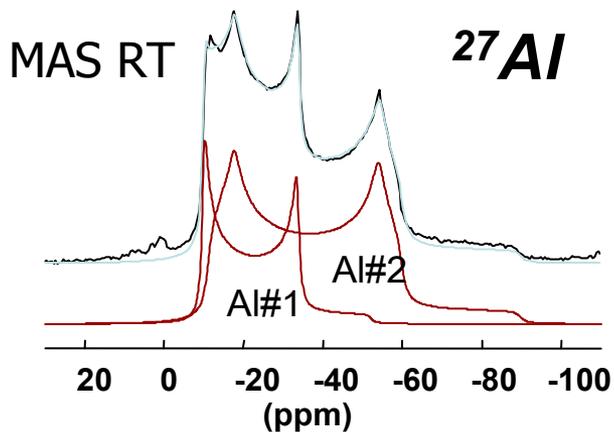
Raman



# Bains cryolithiques

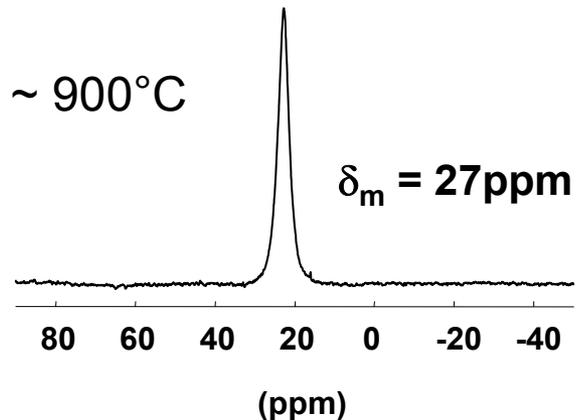
RMN  $^{27}\text{Al}$

Chiolite ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ )



2 sites  $\text{AlF}_6^{3-}$

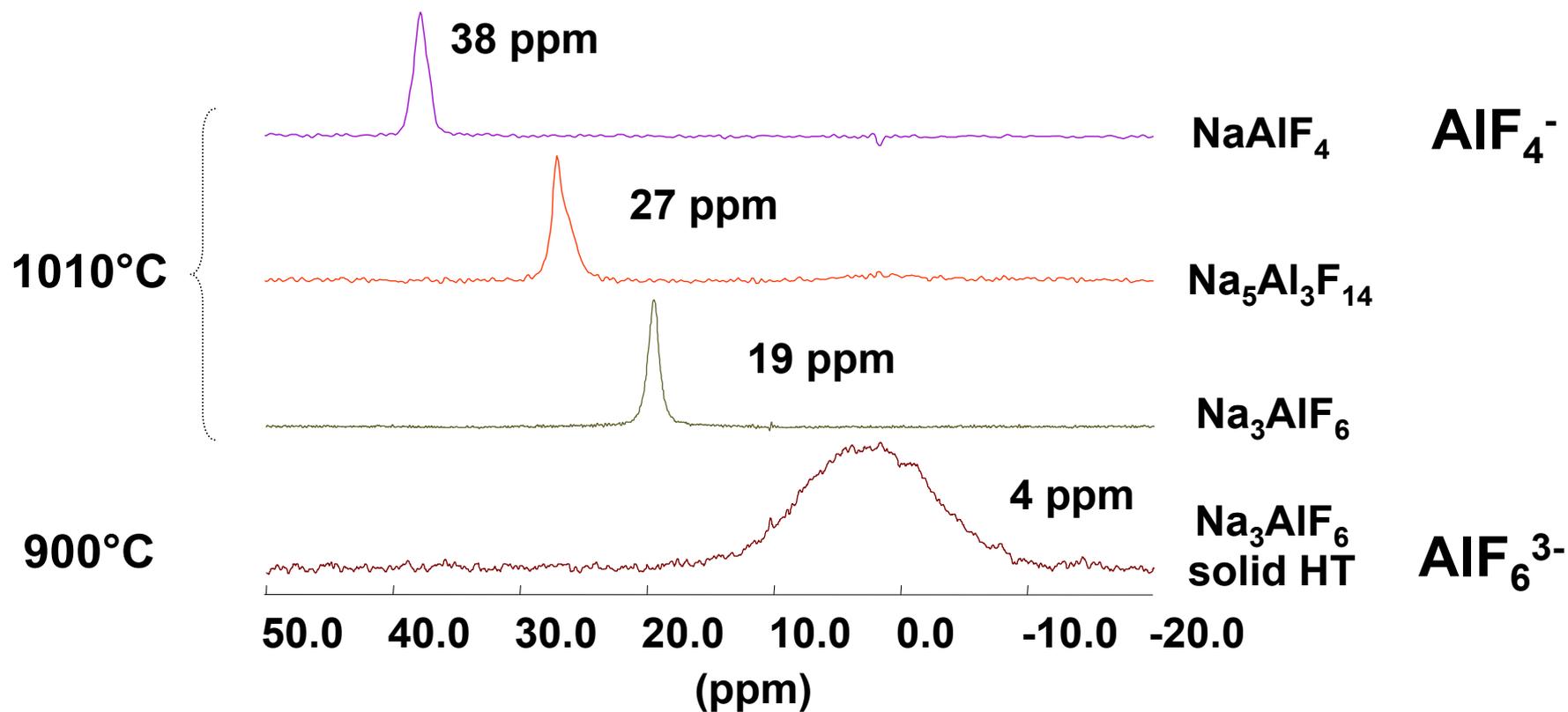
#1	#2
$\delta = -1.5 \text{ ppm}$	$\delta = -2.8 \text{ ppm}$
$C_Q = 6 \text{ MHz}$	$C_Q = 8 \text{ MHz}$
$\eta_Q = 0.04$	$\eta_Q = 0.13$



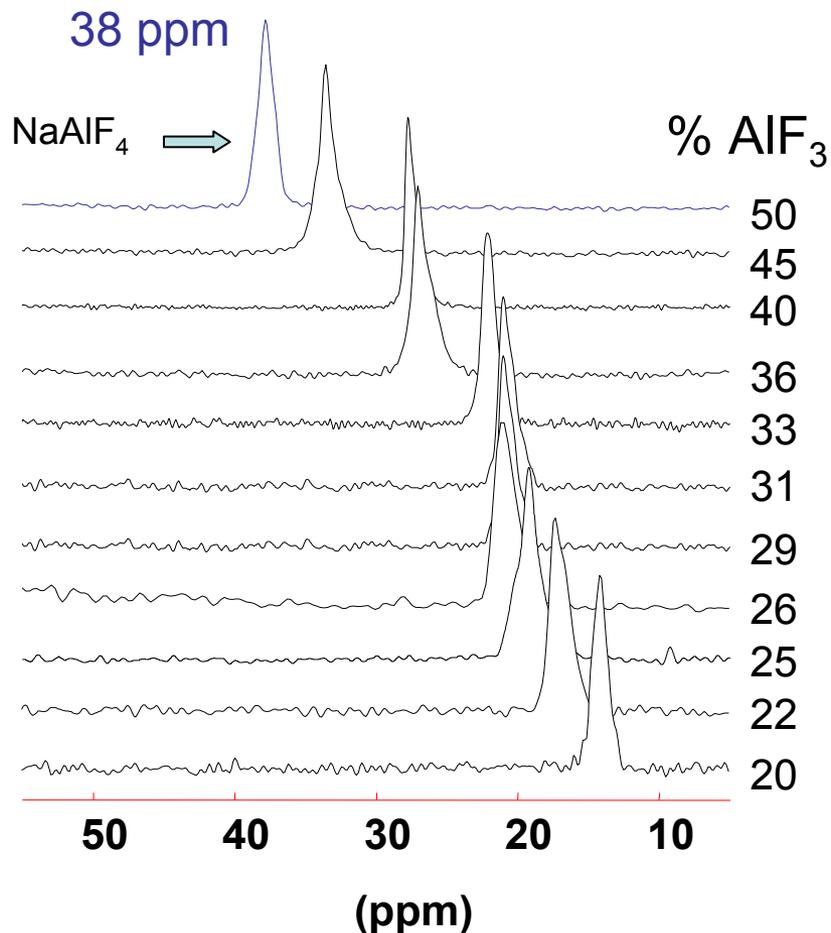
« saut » de déplacement chimique à la fusion : changement de structure locale autour de l'aluminium / changement de coordinence

# NaF-AIF<sub>3</sub>

RMN <sup>27</sup>Al HT



1010°C

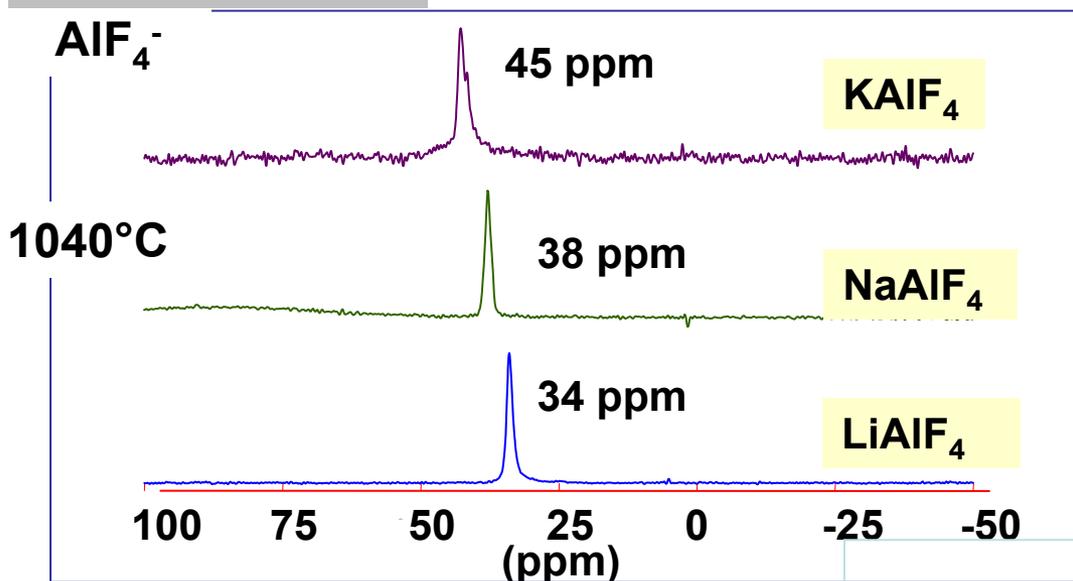


Tamb

composée	Structure	$\delta^{27\text{Al}}$ (ppm)	
		(a)	(b)
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\text{AlF}_6^{3-}$	-1	1.4
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$\text{AlF}_6^{3-}$	-1.5	-1
	$\text{AlF}_6^{3-}$	-2.8	-3
$\alpha\text{AlF}_3$	$\text{AlF}_6^{3-}$	-15	-13.2
$\beta\text{AlF}_3$	$\text{AlF}_6^{3-}$		-12.5
$\text{K}_2\text{NaAlF}_6$	$\text{AlF}_6^{3-}$		0.8
$\text{K}_3\text{AlF}_6$	$\text{AlF}_6^{3-}$	-1	-0.1
$\text{KAlF}_4$	$\text{AlF}_6^{3-}$	-9.3	
$\text{Li}_3\text{AlF}_6$	$\text{AlF}_6^{3-}$	-5	
$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	$\text{AlF}_6^{3-}$		-0.6
$\text{CaAlF}_5$	$\text{AlF}_6^{3-}$	-6	
	$\text{AlF}_6^{3-}$	-4	
$\text{Ca}_2\text{AlF}_7$	$\text{AlF}_6^{3-}$	-8	

# $\delta^{27}\text{Al} / [\text{AlF}_x^{3-x}]$

## RMN $^{27}\text{Al}$ HT

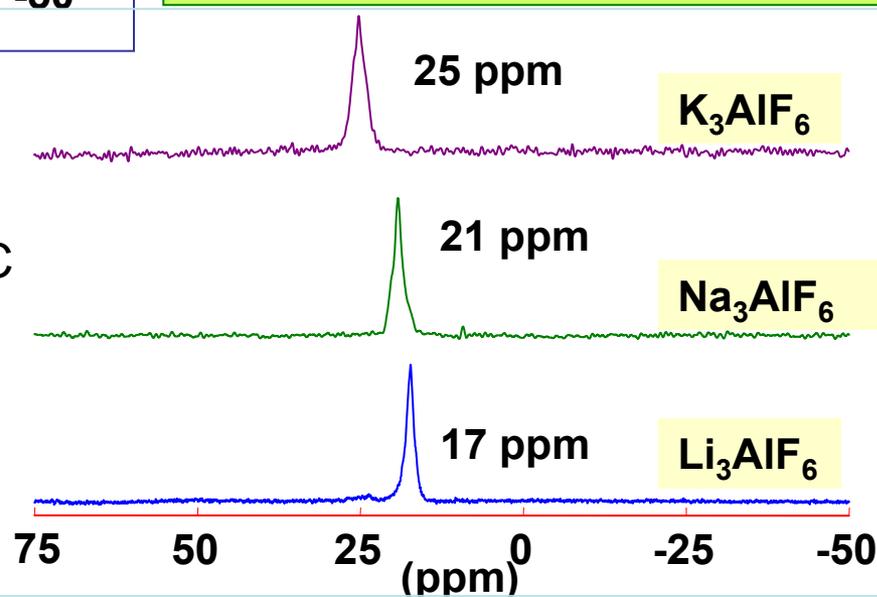


signature RMN  $^{27}\text{Al}$  de  $[\text{AlF}_4]^-$   
dans MAIF<sub>4</sub> (M = Li, Na, K) fondu

1040°C

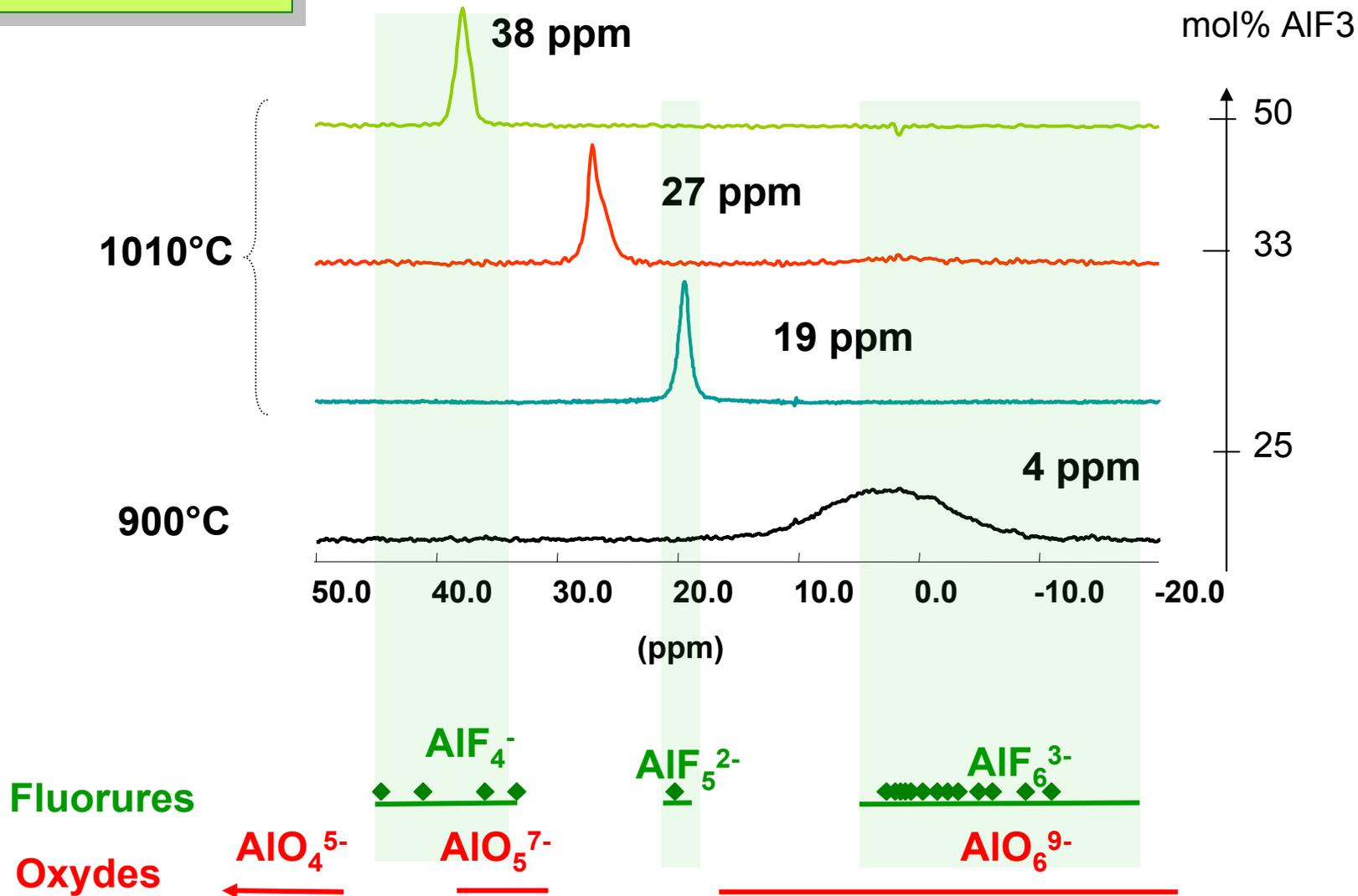
$\Sigma\text{AlF}_x$

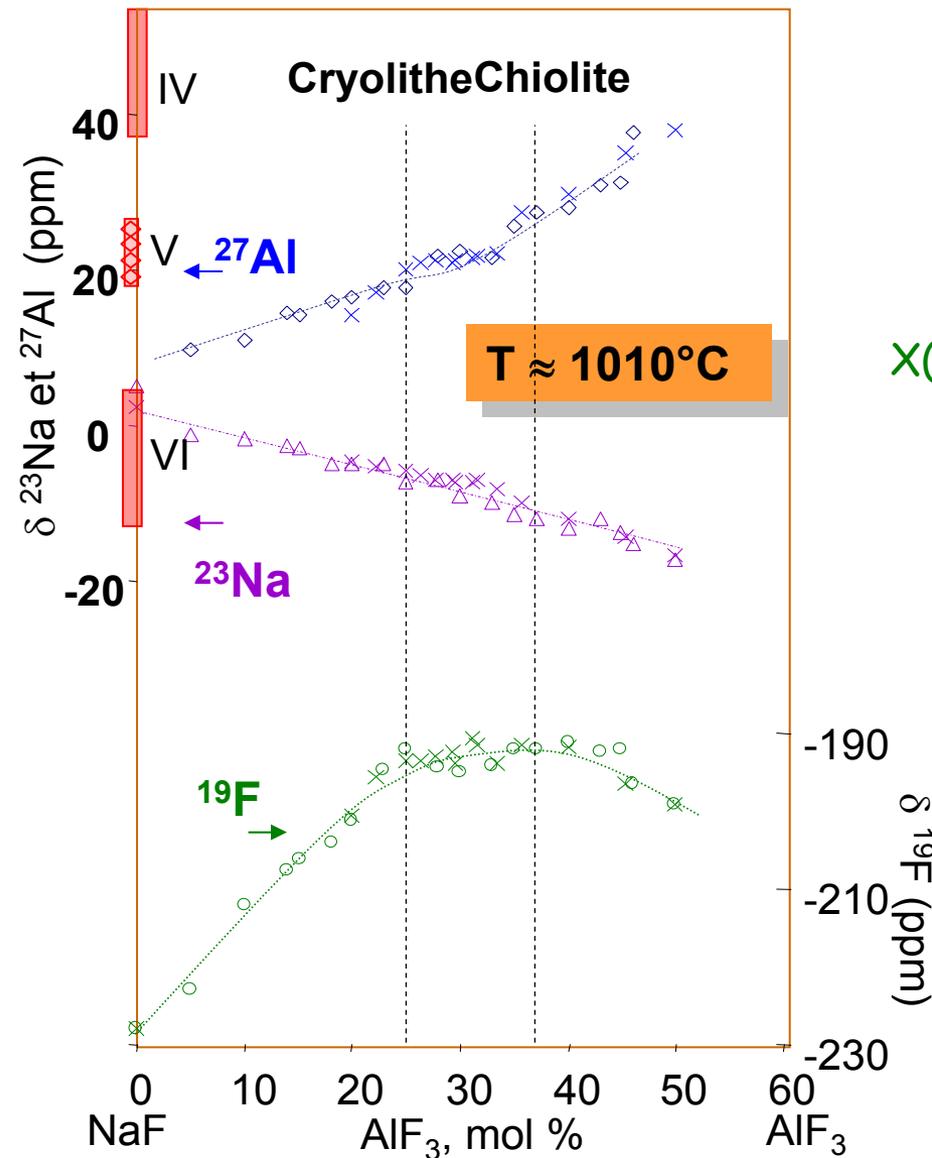
M<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (M = Li, Na, K) fondu



# NaF-AIF<sub>3</sub>

RMN <sup>27</sup>Al HT



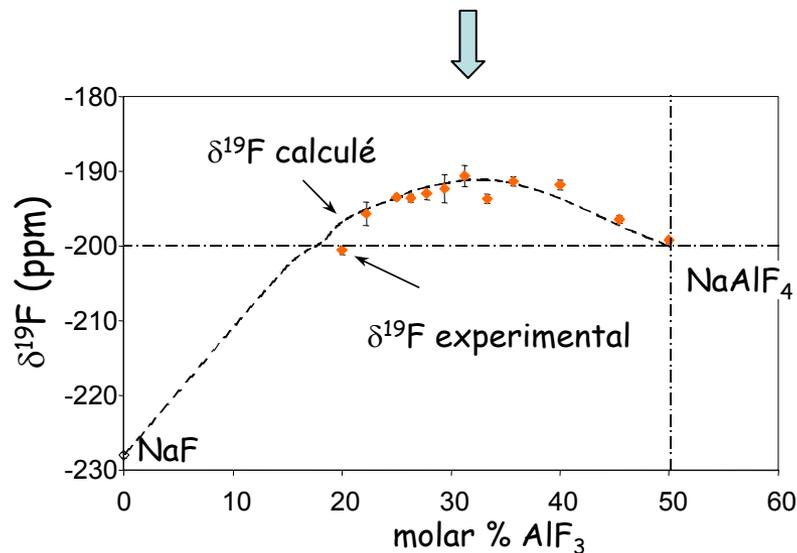


$$\delta_{\text{F}} = X(\text{F}^-) \delta_{\text{F}}^{\text{F}^-} + X(\text{AIF}_6^{3-}) \delta_{\text{F}}^{\text{VI}} + X(\text{AIF}_5^{2-}) \delta_{\text{F}}^{\text{V}} + X(\text{AIF}_4^-) \delta_{\text{F}}^{\text{IV}}$$

$X(\text{AIF}_x^{3-x})$  : *B.Gilbert et al. Inorg. Chem. (1996)*

$\delta^{19}\text{F}$  (NaF fondu) = -228 ppm

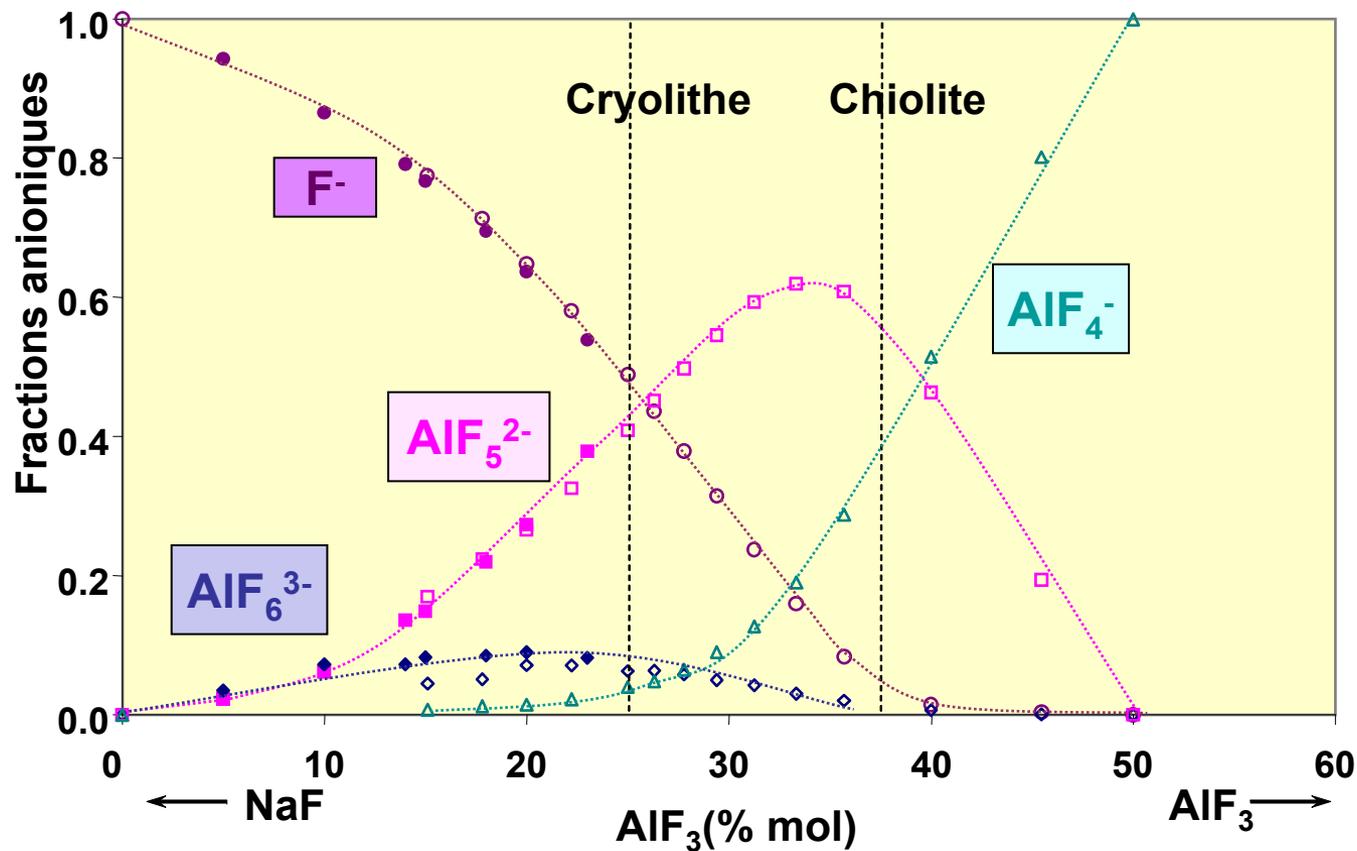
$\delta^{19}\text{F}$  (NaAIF<sub>4</sub> fondu) = -200 ppm



*I.Nuta (2004)/ V.Lacassagne (1998)*

# Fractions anioniques

RMN  $^{27}\text{Al}$  HT

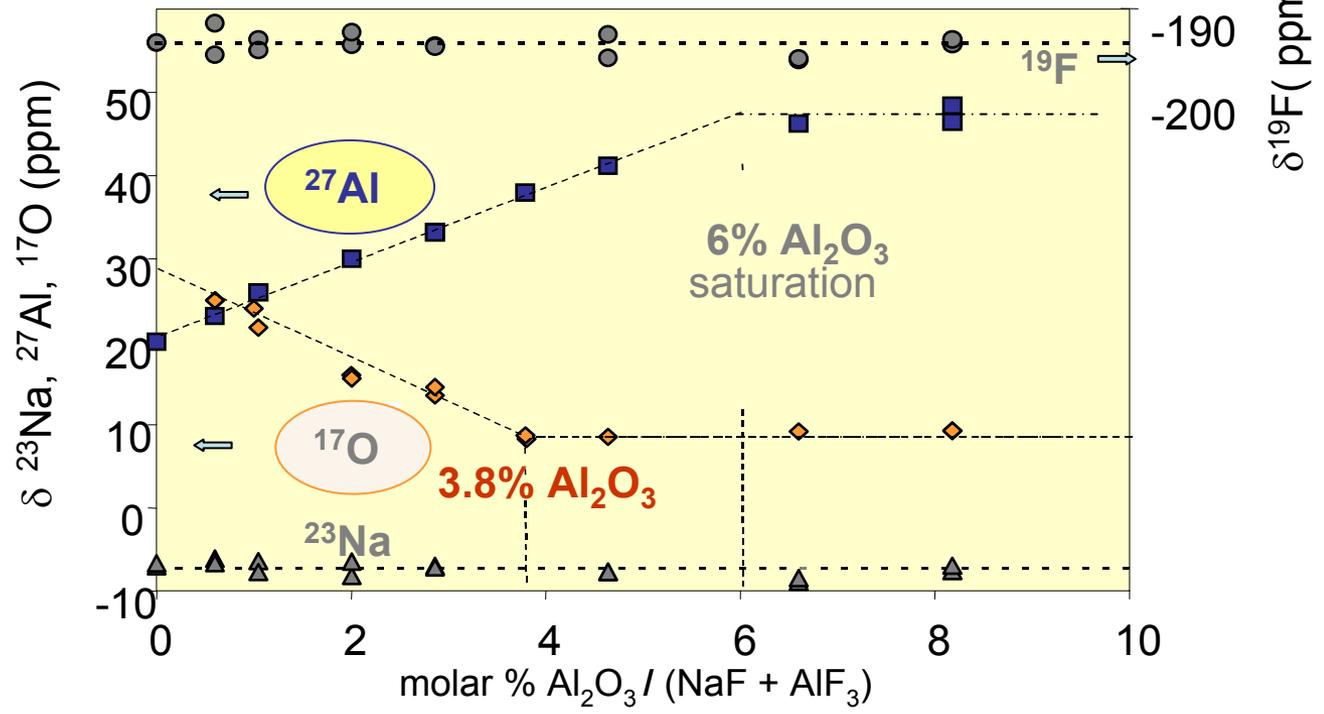
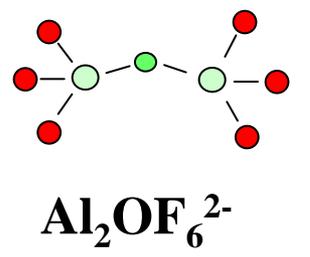
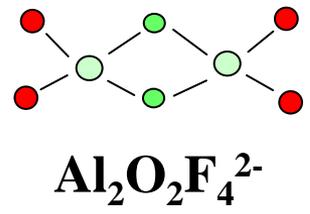
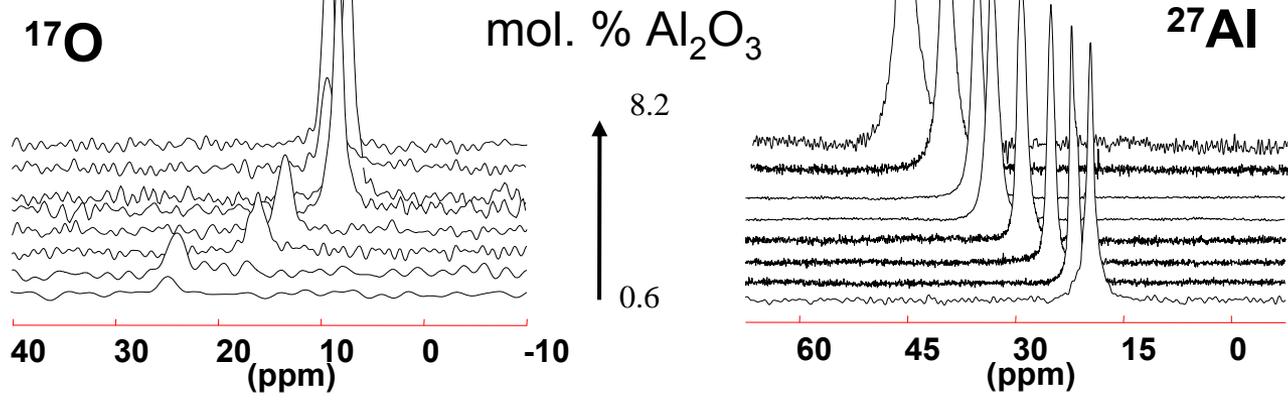


B.Gilbert 1997  
V.Lacassagne 1998,  
I.Nuta 2004

# $NaF-AlF_3-Al_2O_3$

Cryolite +  
 $Al_2O_3$  enrichie  $^{17}O$

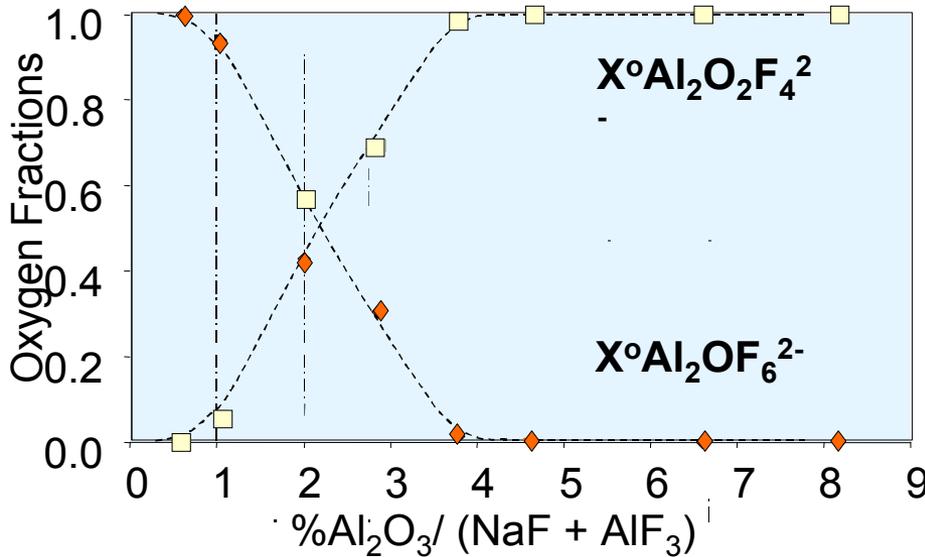
RMN  $^{17}O$  HT



# Quantification des espèces oxyfluorées

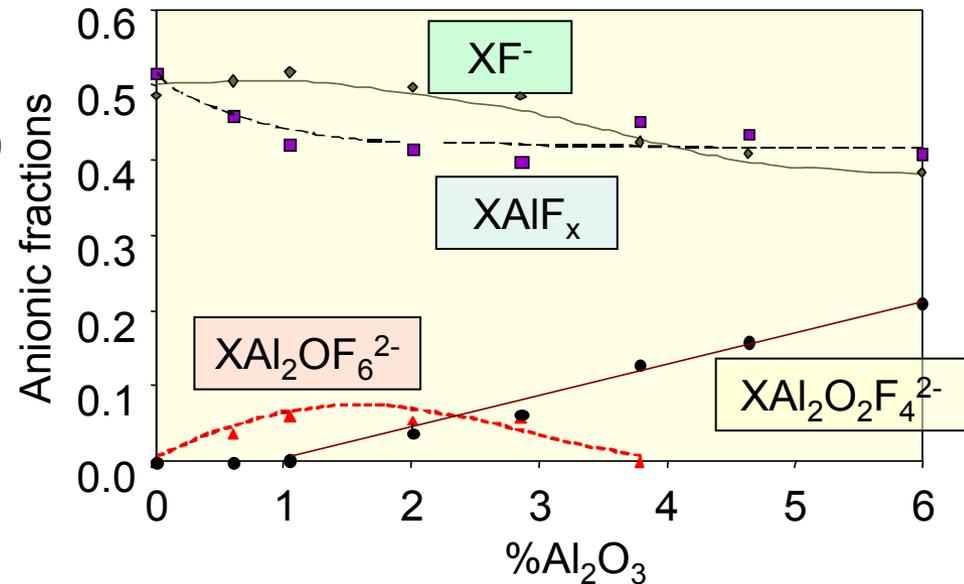
## RMN $^{17}\text{O}$ HT

$$\delta(^{17}\text{O}) = X^{\circ}(\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}) \cdot \delta^{17\text{O}}(\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}) + X^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}) \cdot \delta^{17\text{O}}(\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-})$$



$$\delta^{17\text{O}}(\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}) = 25 \text{ ppm} \Rightarrow (0.6 \text{ mol.\% Al}_2\text{O}_3)$$

$$\delta^{17\text{O}}(\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}) = 8.5 \text{ ppm} \Rightarrow (8.2 \text{ mol.\% Al}_2\text{O}_3)$$



# RMN dans les bains cryolitiques

---

- ✦ Etude des différents noyaux observables  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{17}\text{O}$
- ✦ Approche in situ à Haute température
- ✦ Espèces en présence et leur distribution
- ✦ Besoin de coupler ces résultats à des données de simulation (DM) afin de recalculer les déplacements chimiques dans le liquide à partir des espèces calculées.
- ✦ Ajout d'additifs, d'oxydes...

# Réacteurs à sels fondus

## Gestion des déchets

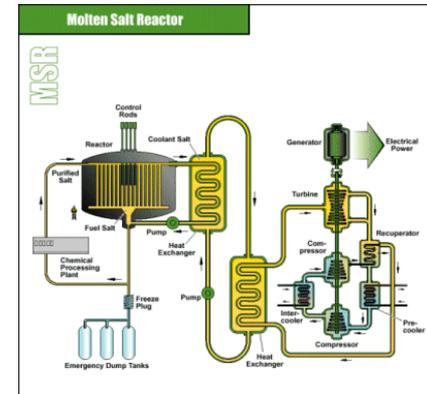
Incinération des actinides mineurs

## Production d'énergie durable

Cycle thorium en spectre thermique

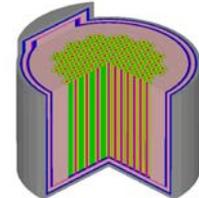
## Réacteurs à sels fondus

Combustible liquide / Retraitement en ligne



## Choix du sel / propriétés physico-chimiques

- viscosité
- diagramme de phase
- potentiel redox
- espèces en présence...



$LiF$ ,  $NaF$ ,  $(BeF_2)$ ,  
 $ZrF_4$ ,  $UF_4$ ,  $ThF_4$



**Approche expérimentale *in situ*** dans le sel fondu à haute température

***Spectroscopies RMN et EXAFS***

# Résonance Magnétique Nucléaire

Elément	Isotope	Spin I	Abondance naturelle %	Fréquence de résonance (9,4Teslas )/ MHz	Sensibilité relative (% <sup>1</sup> H)
Proton	<sup>1</sup> H	1/2	100	400	99.98
Fluorine	<sup>19</sup> F	1/2	100	376.3 MHz	0.83
Oxygene	<sup>17</sup> O	5/2	<b>0.037</b>	54.22 MHz	4 10 <sup>-2</sup>
Chlorine	<sup>35/37</sup> Cl	3/2	75/ 25	39 / 32 MHz	4 10 <sup>-3</sup>
Lithium	<sup>7</sup> Li	3/2	92.6	155.45 MHz	0.3
Sodium	<sup>23</sup> Na	3/2	100	105.8 MHz	0.1
Cesium	<sup>133</sup> Cs	7/2	100	52.5 MHz	5 10 <sup>-2</sup>
Yttrium	<sup>89</sup> Y	1/2	100	<b>19.6 MHz</b>	<b>1 10<sup>-4</sup></b>
Lanthanum	<sup>139</sup> La	7/2	99.9	52.8 MHz	3 10 <sup>-2</sup>
Zirconium	<sup>91</sup> Zr	5/2	<b>11.2</b>	<b>37.2 MHz</b>	<b>1 10<sup>-3</sup></b>
Uranium	<sup>235</sup> U	7/2	<b>0.72</b>	<b>7.1 MHz</b>	<b>1 10<sup>-4</sup></b>

<sup>234</sup>U (0.005%) / <sup>238</sup>U (99.3%) / <sup>232</sup>Th : I=0  
 'Ln' paramagnétiques



non observable par RMN

**EXAFS**

# RMN dans les fluorures de Lanthanide solides (RT)

---

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu - Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu + Y

■ Propriétés paramagnétiques des cations lanthanides trivalents Ln(III)

⇒ configuration électronique  $4f^n$   
( $n = 0 - 14$ )

✦  $\text{La}_{\text{III}}$ ,  $\text{Y}_{\text{III}}$ ,  $\text{Lu}_{\text{III}}$  : pas d' $\bar{e}$  non apparié  
**diamagnétiques**

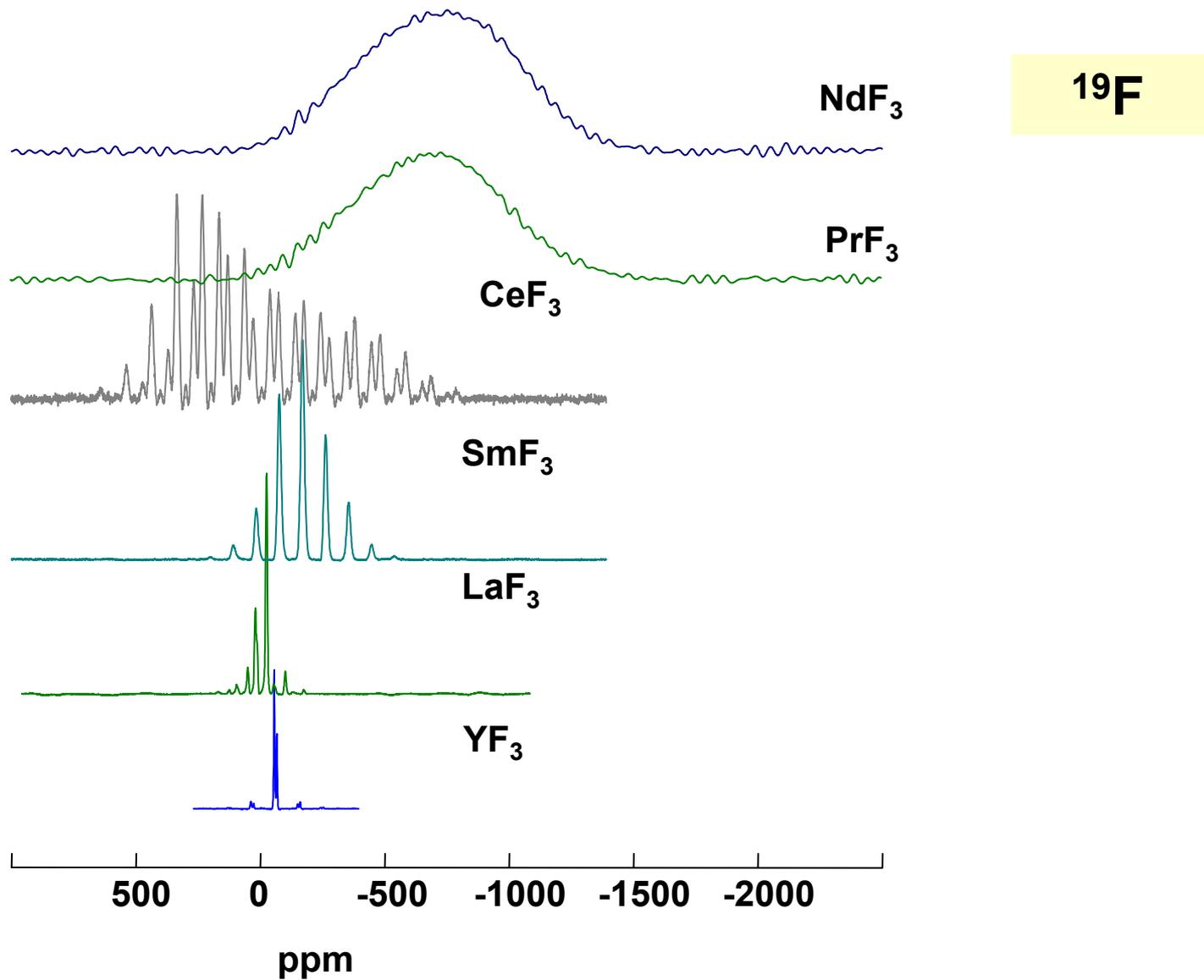
✦ les autres Ln ont 1-7  $\bar{e}$  non appariés  
**paramagnétiques**



Effets importants sur le spectre RMN du noyau observé

Déplacement et élargissement importants

# RMN dans les fluorures de Lanthanide solides (RT)

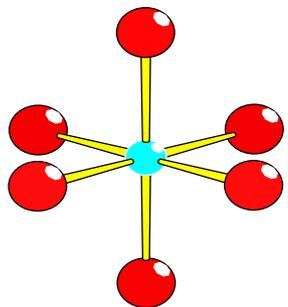


# Fluorures de lanthanides fondus (HT)

- Espèces en présence  
(Chlorures, Bromures, Iodures)

XRD, Neutrons, Raman, MD...

- $\text{LnX}_3$  : coordination Octaédrique  $(\text{LnX}_6)^{3-}$
- $\text{LnX}_3 - \text{MX}$  (M= Li, Na, K..) : fluors pontants les octaèdres pour les compositions riches en  $\text{LnX}_3$



Ordre à moyenne distance

G.Papatheodorou & al.

Raman HT

- $X(\text{LnF}_3) \leq 0.25$  octaèdres  $\text{LnF}_6^{3-}$
- $X(\text{LnF}_3) > 0.25$  octaèdres  $\text{LnF}_6^{3-}$  distordus et connectés (edges sharing)

# RMN dans les fluorures de Lanthanide fondus

Démarche :

Description la plus complète possible des systèmes « modèles »  $\text{LaF}_3$  et  $\text{YF}_3$ -  $\text{AlkF}$

✦  $^{19}\text{F}$

Point de vue de l'anion

F libre , connectivité

✦  $^{139}\text{La}$ ,  $^{89}\text{Y}$

Point de vue du cation  $\text{Ln}^{3+}$

Coordinance, complexes

✦  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{39}\text{K}$

Point de vue de l'alcalin

Complexes, conductivité

Mesures *in situ* dans le fondu : interprétation d'après résultats dans le solide

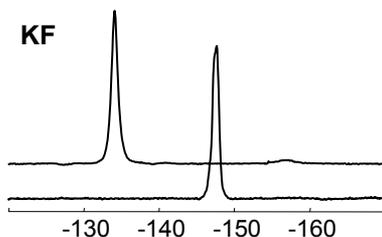
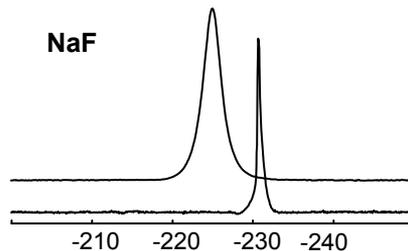
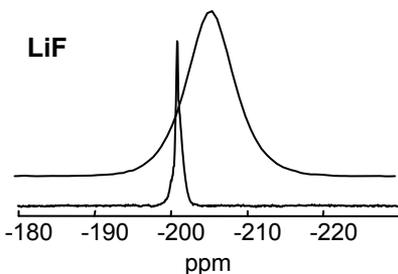
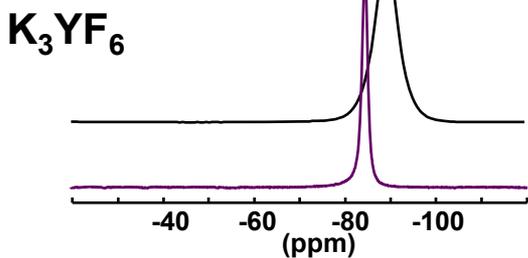
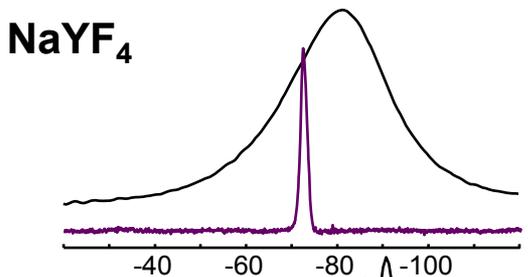
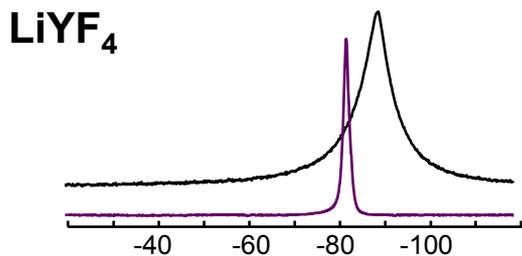
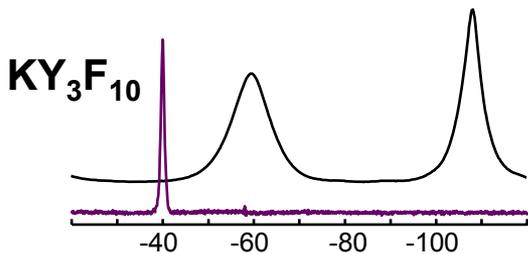
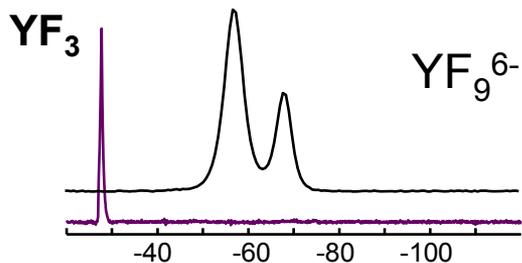
Connaissance des structures cristallographiques, corrélation déplacement chimique mesuré structure (coordinance, pontants ou non pontants, symétrie...



Echelle des déplacements chimiques

# RMN $^{19}\text{F}$ AikF-YF<sub>3</sub>

**Solides** = structures cristallographiques connues:  $[\text{YF}_x]^{3-x}$  plus ou moins connectés par des fluors « pontants ».



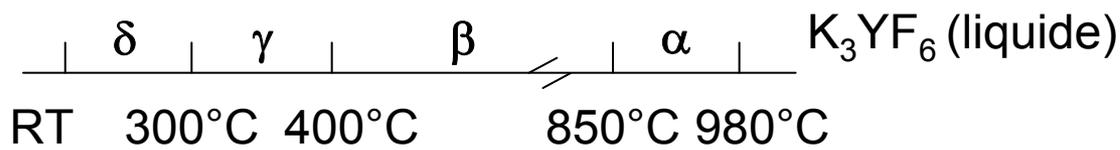
Composé	site	F	$\delta^{19}\text{F}$ ppm
YF <sub>3</sub>	YF <sub>9</sub> <sup>6-</sup>	F(3Y)	-56, -63
KY <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	YF <sub>8</sub> <sup>5-</sup>	F(3Y) F(2Y)	-59 -108
LiYF <sub>4</sub> NaYF <sub>4</sub>	YF <sub>8</sub> <sup>5-</sup>	F(2Y)	-82 -89
K <sub>3</sub> YF <sub>6</sub>	YF <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	F(1Y, 2K)	-89

F(3Y) -60 ppm

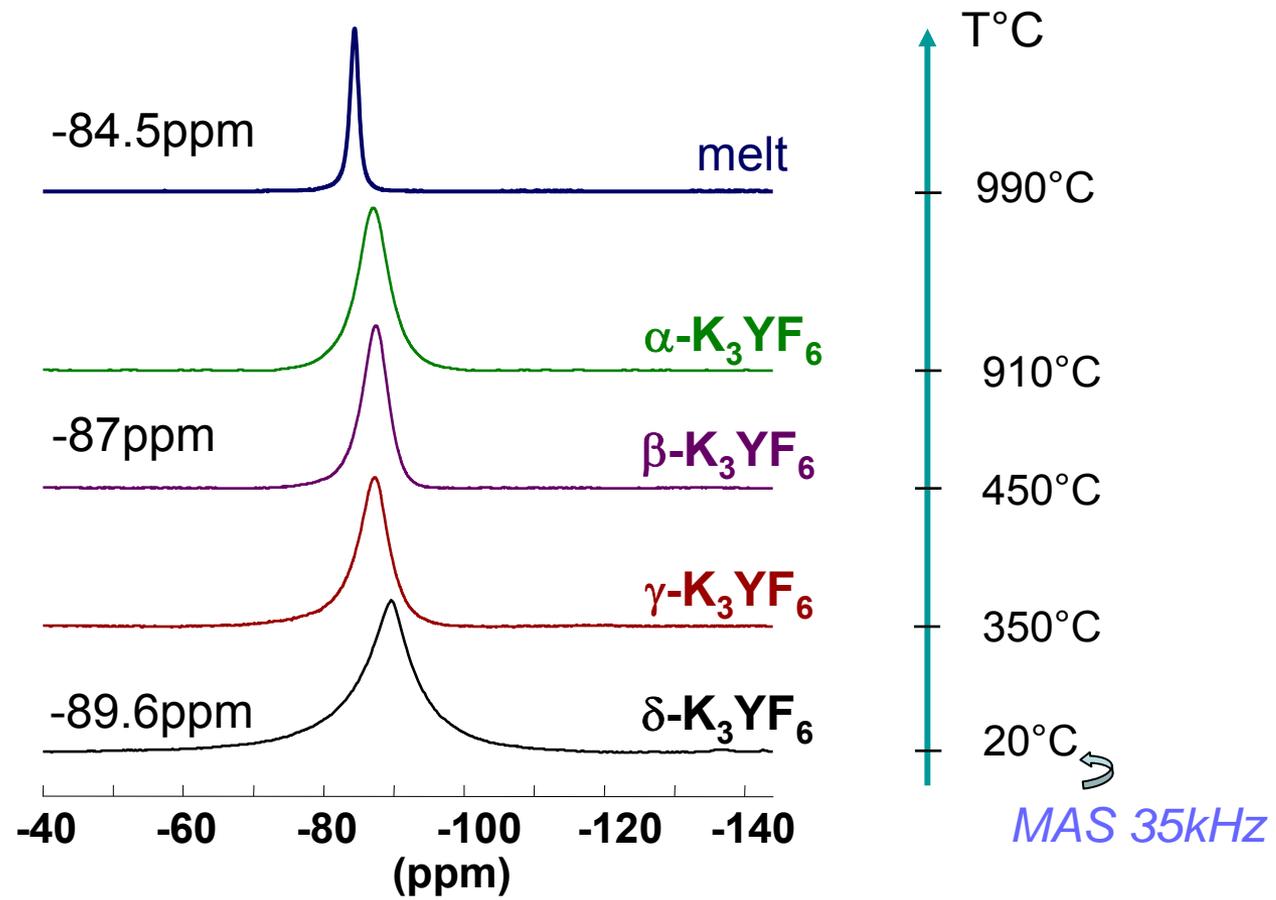
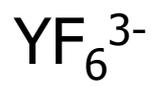
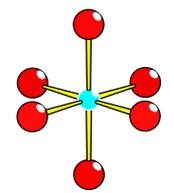
F(2Y) -90 ppm

# $^{19}\text{F}$ dans $\text{KF-YF}_3$

$\text{K}_3\text{YF}_6$   
(25%  $\text{YF}_3$ )

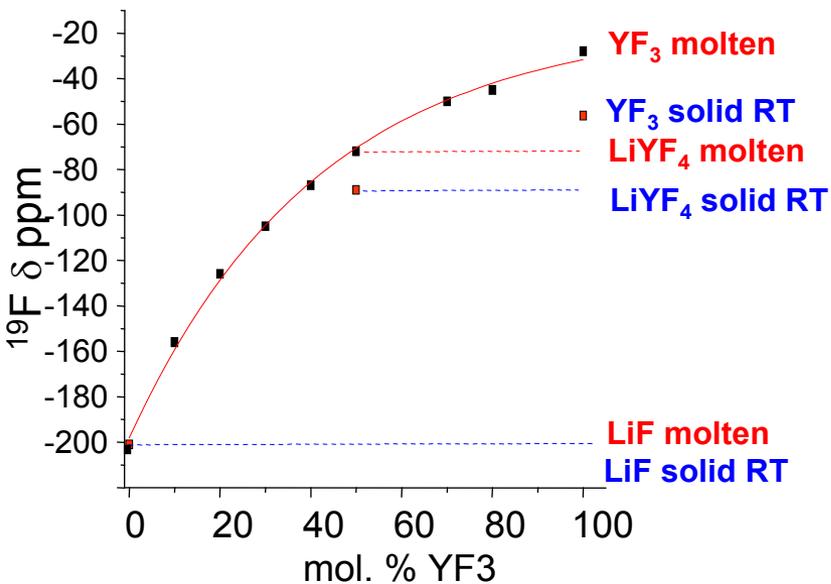
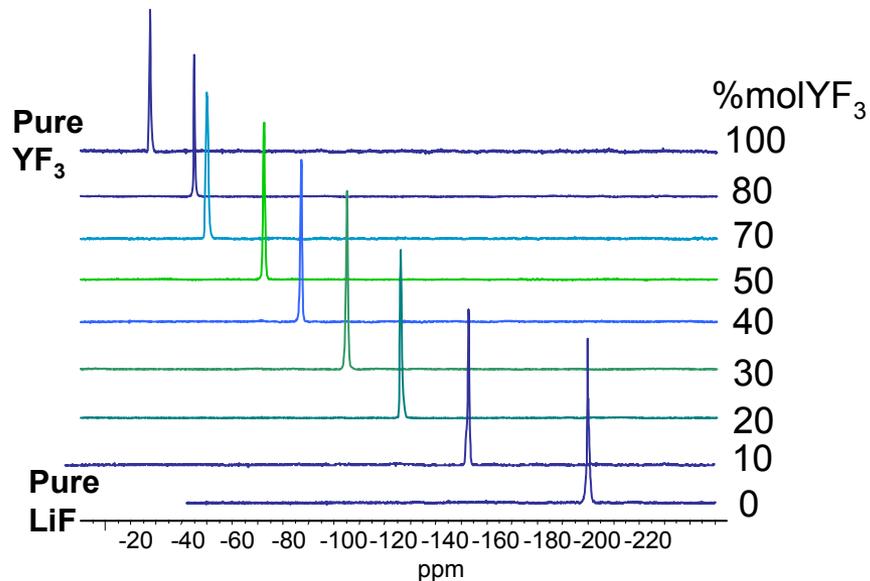
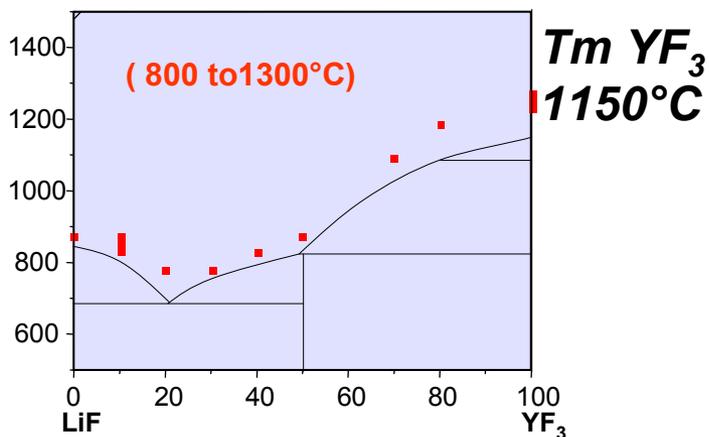


F non pontants

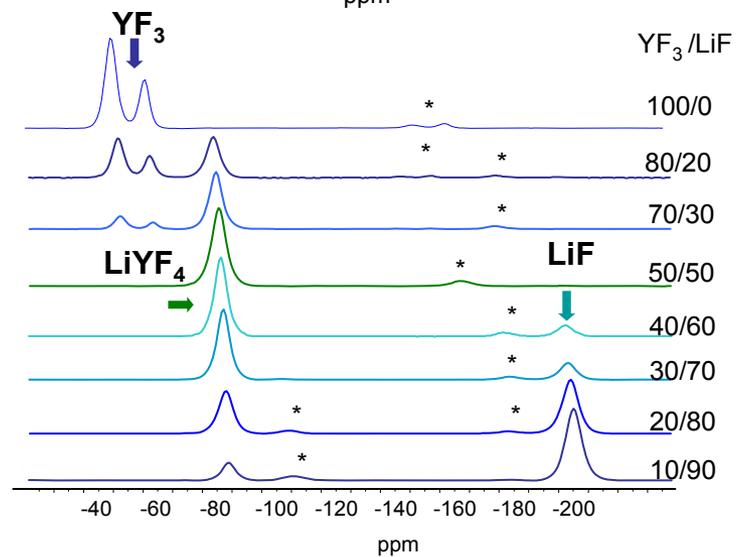


# RMN $^{19}\text{F}$ LiF-YF $_3$

## LiF-YF $_3$

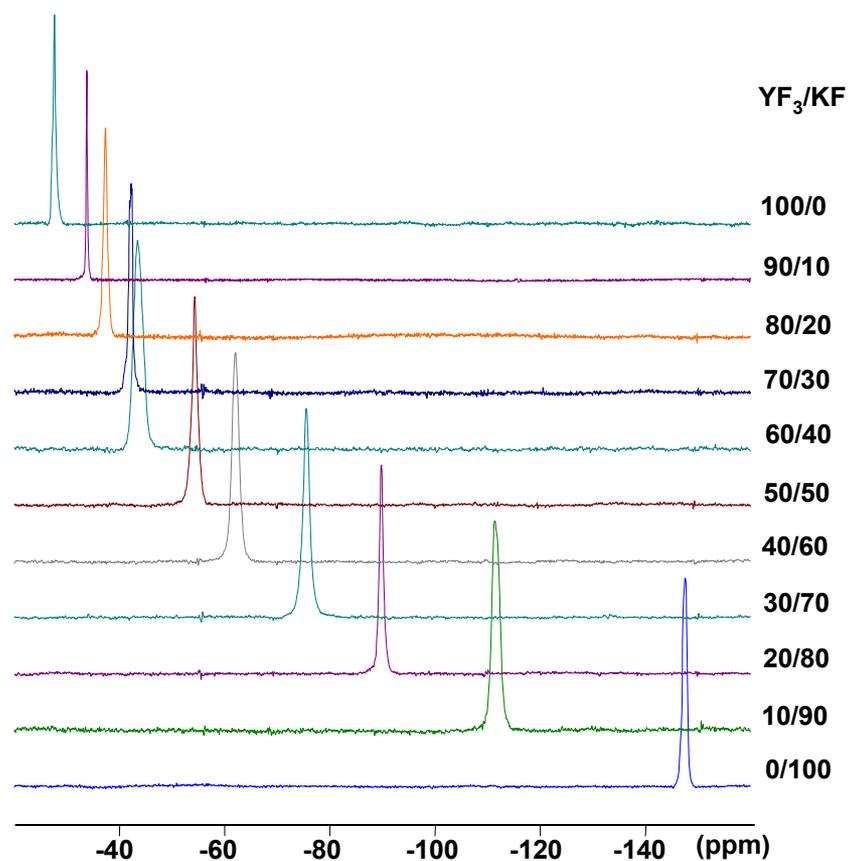
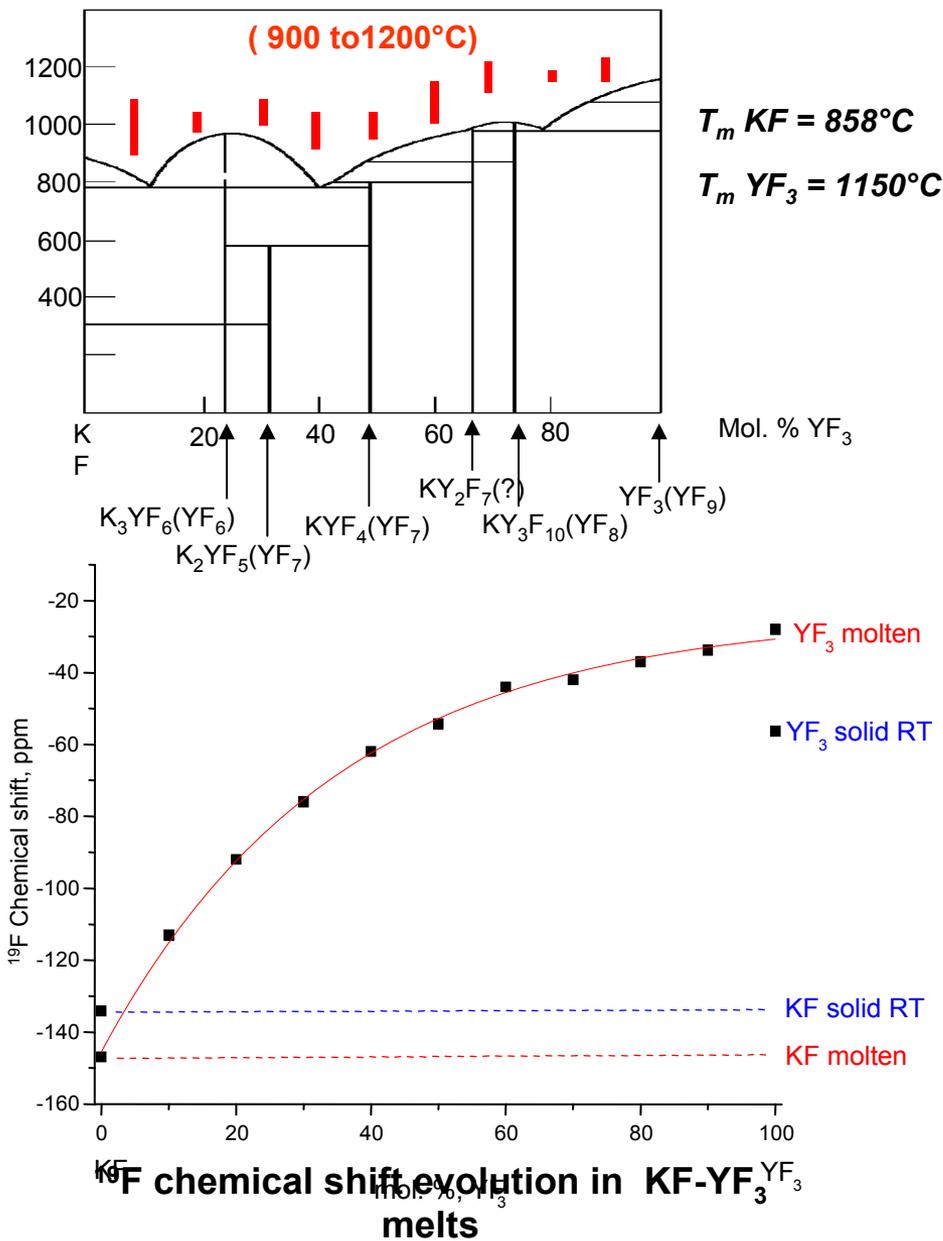


Evolution du déplacement chimique de  $^{19}\text{F}$  dans les mélanges LiF-YF $_3$  fondus

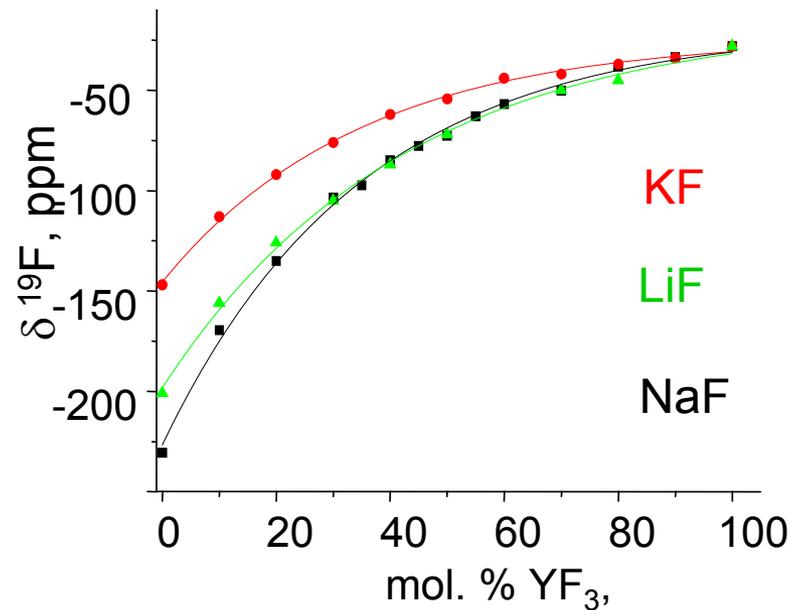
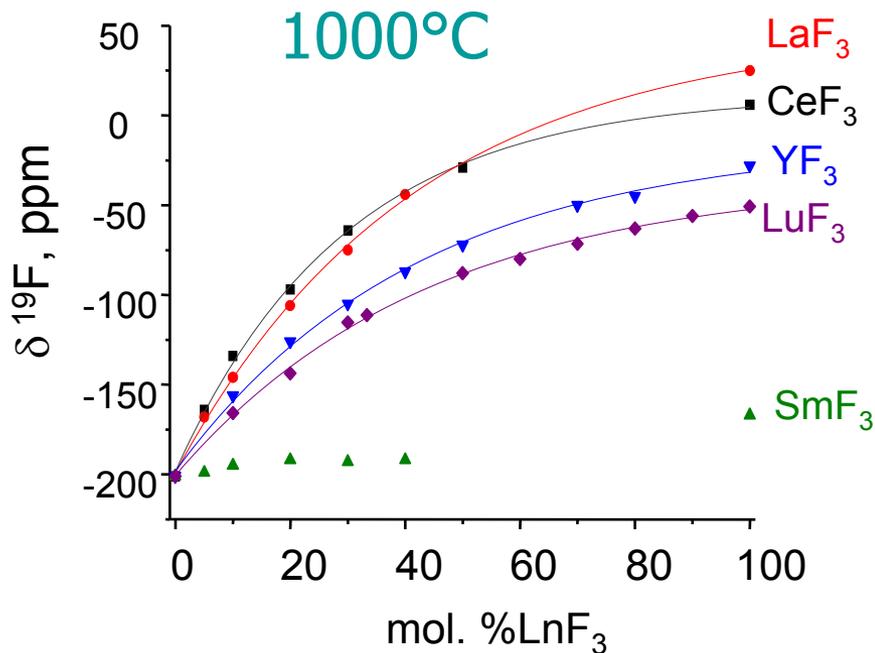


mélanges LiF-YF $_3$  solidifiés

# RMN $^{19}\text{F}$ KF-YF<sub>3</sub>



# Evolution de $\delta^{19}\text{F}$ : MF-LnF<sub>3</sub>



⇒ Evolution structurale autour des anions F dans les liquides LnF<sub>3</sub>-MF

F libres  $\longrightarrow$  non pontants  $\longrightarrow$  pontants

**<sup>89</sup>Y & <sup>139</sup>La**

# RMN $^{23}\text{Na}$ NaF-YF<sub>3</sub>

Et les alcalins?

$^7\text{Li}$  : gamme de déplacements chimiques : quelques ppm

$^{39}\text{K}$  : fréquence de résonance très basse – pas accessible avec notre sonde HT

$^{23}\text{Na}$

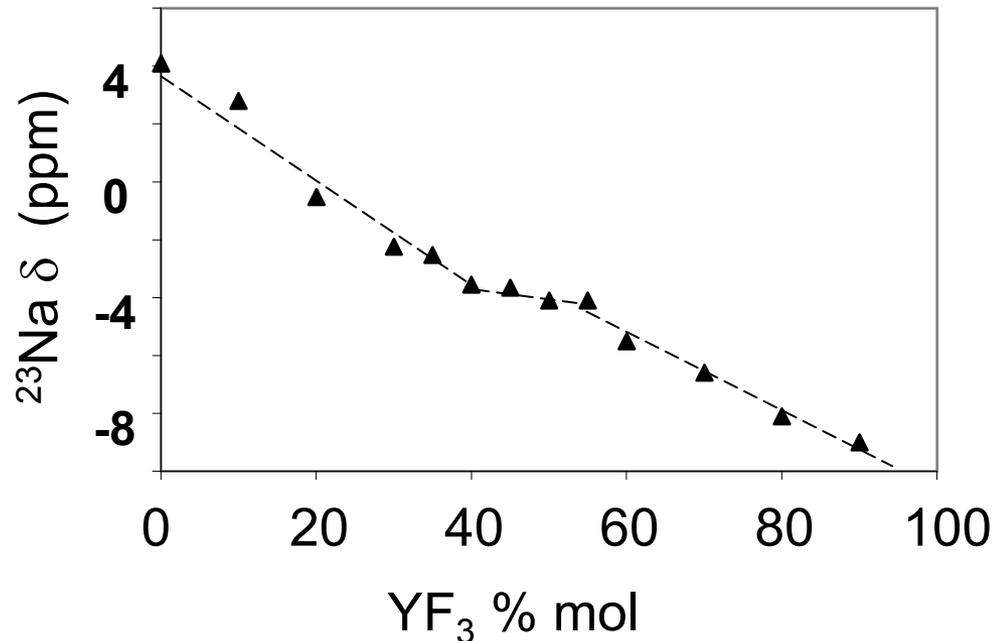
Diminution du  $\delta^{23}\text{Na}$  sur tout le domaine de composition :

⇒ augmentation de « l'écrantage » autour du Na

⇒ le nuage électronique autour du Na devient plus symétrique

⇒ Interactions Na-F  $\searrow$  : Na<sup>+</sup> plus « libres »

*Conductivité*



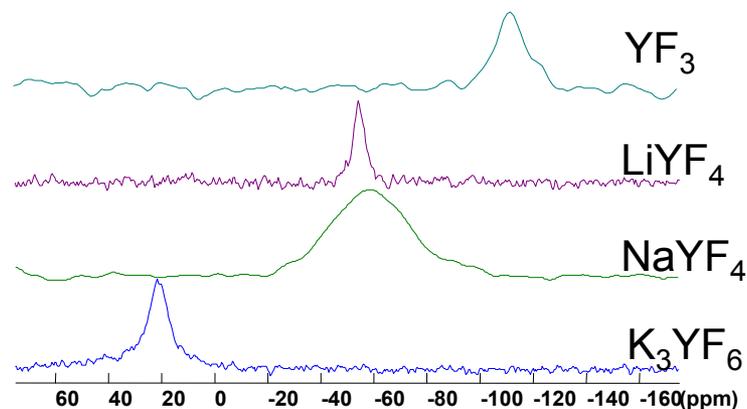
Même type d'évolution pour NaF-LaF<sub>3</sub> et NaF-ThF<sub>4</sub>

$\nu(^{89}\text{Y})$  à 9.4 Teslas (19.6 MHz)  
Spin  $\frac{1}{2}$ ; abond. nat. 100%

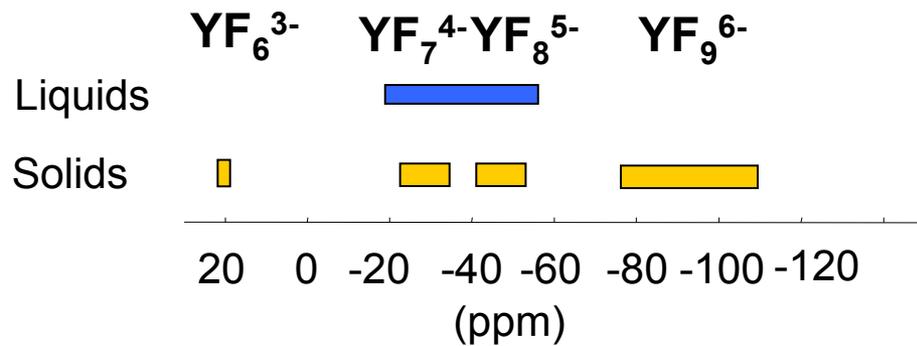
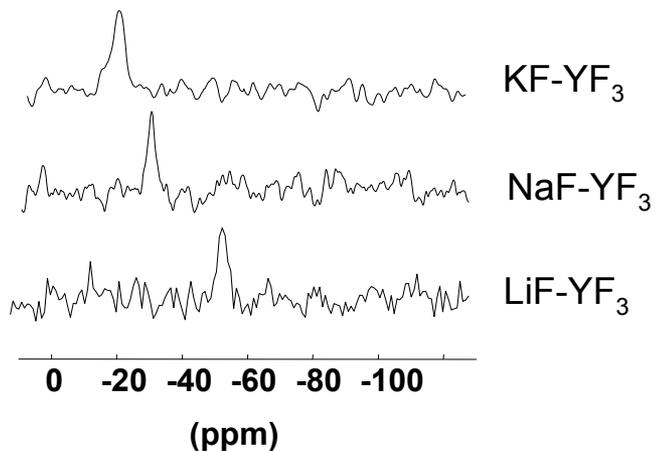
Déplacements chimiques de  $^{89}\text{Y}$  pour les différentes coordinances YF

Species	$\delta^{\text{Y}}, \text{ppm}$
$\text{YF}_9^{6-}$	-112
$\text{YF}_8^{5-}$	-54/-44
$\text{YF}_6^{3-}$	20.9

NMR  $^{89}\text{Y}$  dans les solides



Liquides 850°C



# RMN $^{19}\text{F}$ dans $\text{LiF-ThF}_4$

T= 650-1200°C

% $\text{ThF}_4$

100  
90  
80  
70  
66.7  
50  
40  
30  
20  
12  
5  
0

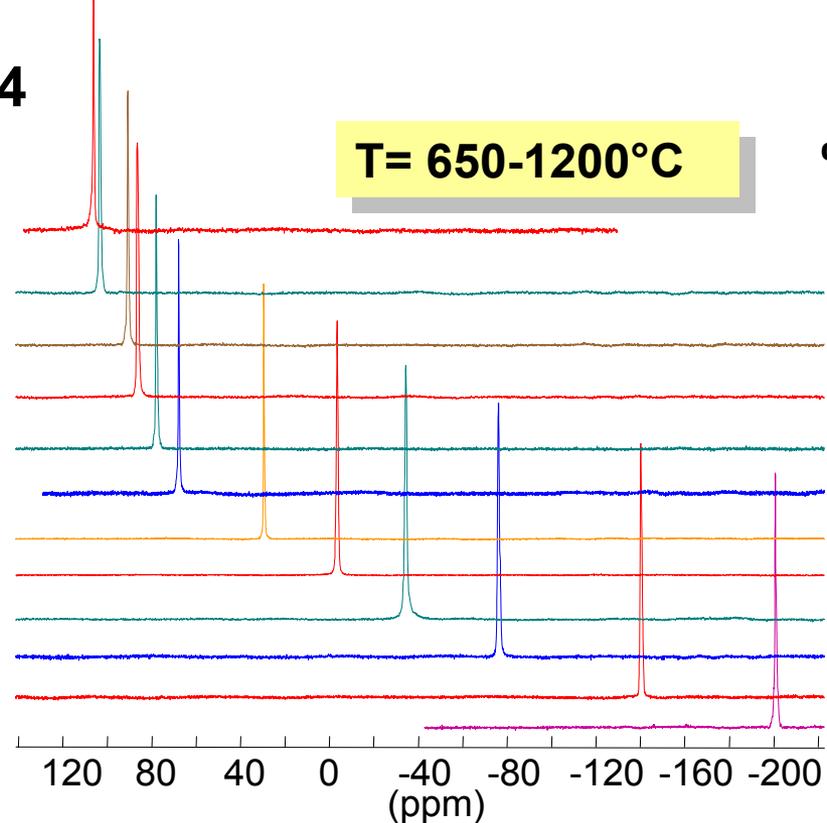
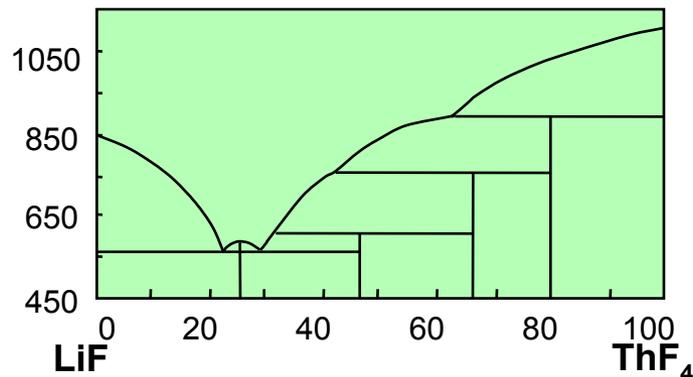


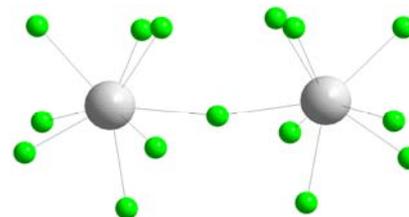
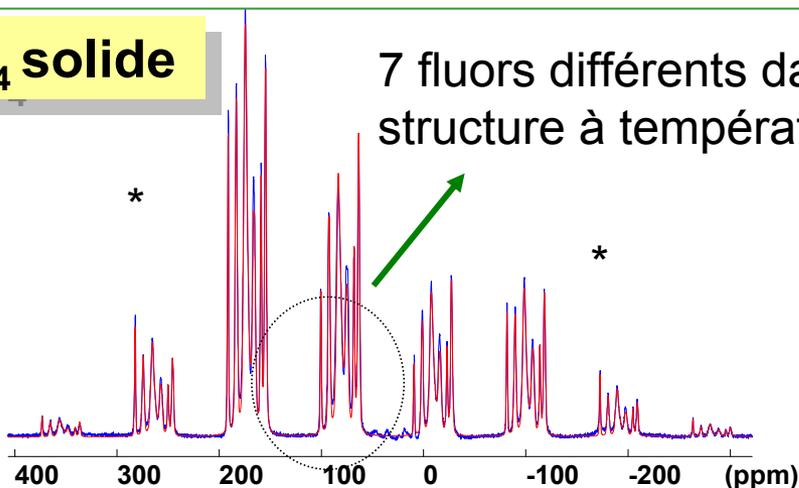
Diagramme de phase LiF-ThF4



**ThF<sub>4</sub> solide**

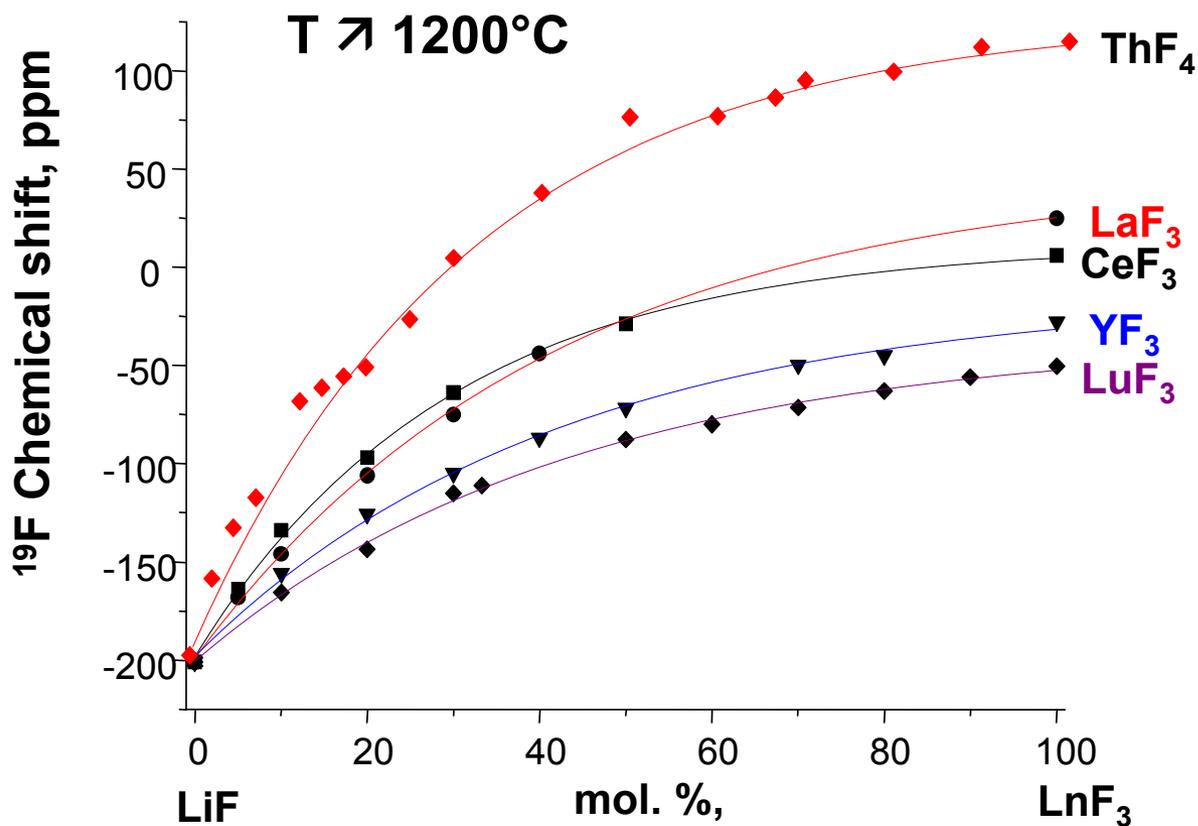
7 fluors différents dans la structure à température ambiante

→  $\delta^{19}\text{F}$  : 53 to 101 ppm



# Comparaison des évolutions de déplacements chimiques du $^{19}\text{F}$ dans $\text{LiF-ThF}_4$ et $\text{LiF-LnF}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Sm, Lu, Y}$ )

## RMN $^{19}\text{F}$



Évolution similaire pour tous les lanthanides étudiés

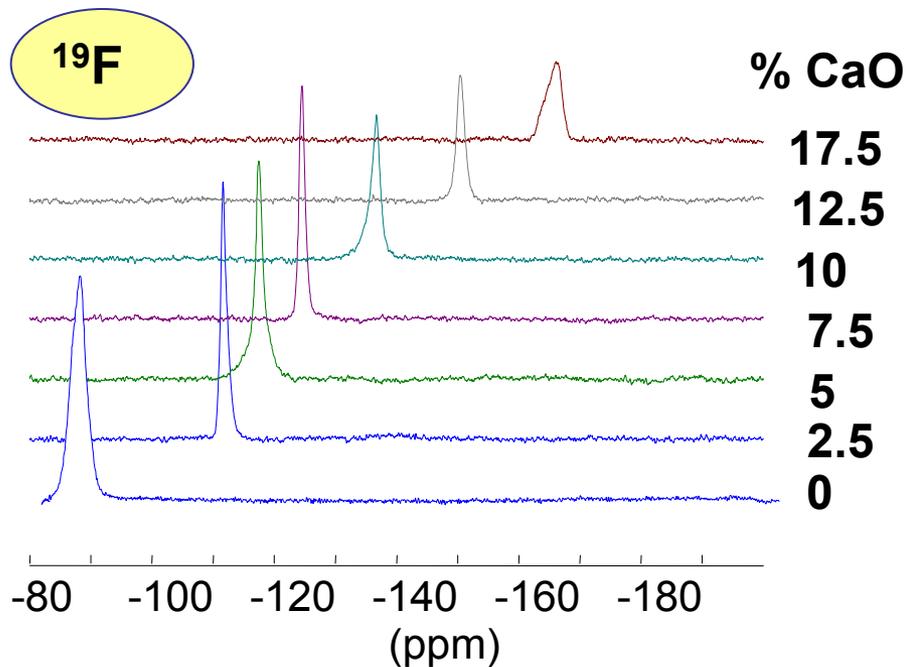
3 Types de fluors en fonction de la composition



- (1) F libres
  - (2) F impliqués dans les complexes  $[\text{ThFx}]$  ou  $[\text{LnFx}]$  dans le liquide
  - (3) F 'pontants' les polyèdres  $[\text{ThFx}]$  (ou  $[\text{LnFx}]$ ).
- $\% \text{ThF}_4$
-

# Evolution du signal RMN du $^{19}\text{F}$ dans $\text{LiF-ThF}_4\text{-CaO}$

En fonction de la teneur en  $\text{CaO}$

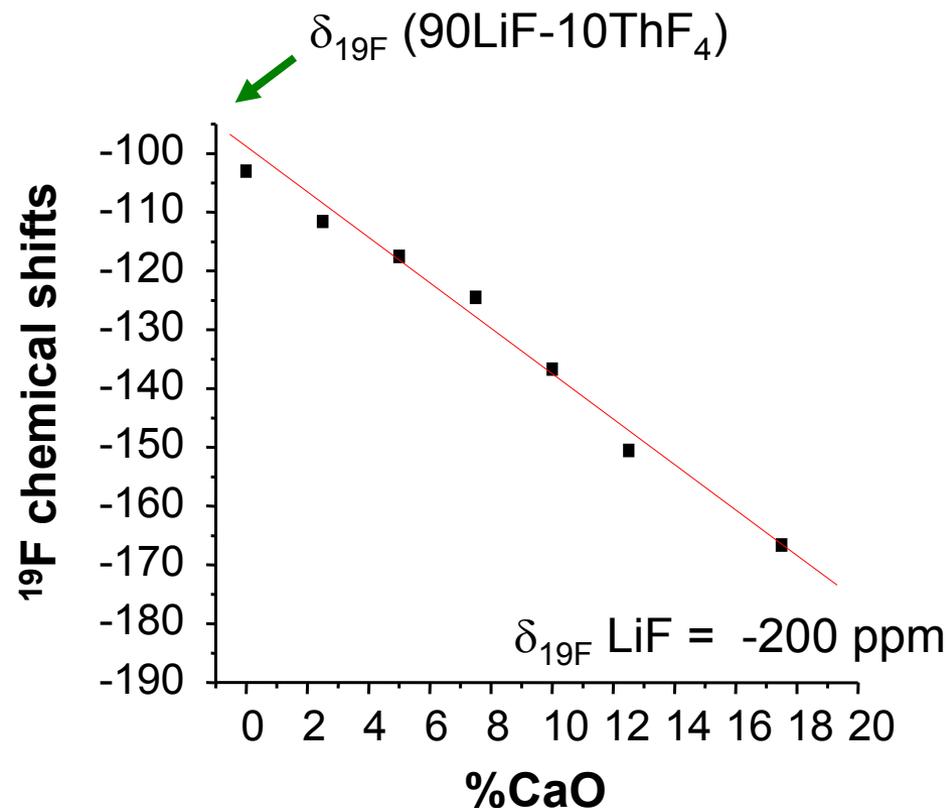


$^{19}\text{F}$  : le fluor « quitte » le thorium  
 $^{17}\text{O}$  : pas de signal avant 12 mol%  $\text{CaO}$   
 **$\text{ThO}_2$  solide**

⇒ petit signal à  $\sim 20$  ppm : présence d'oxygène dans la phase liquide  
**'re-dissolution'**

**$(90\text{LiF}-10\text{ThF}_4)\text{-CaO}$**

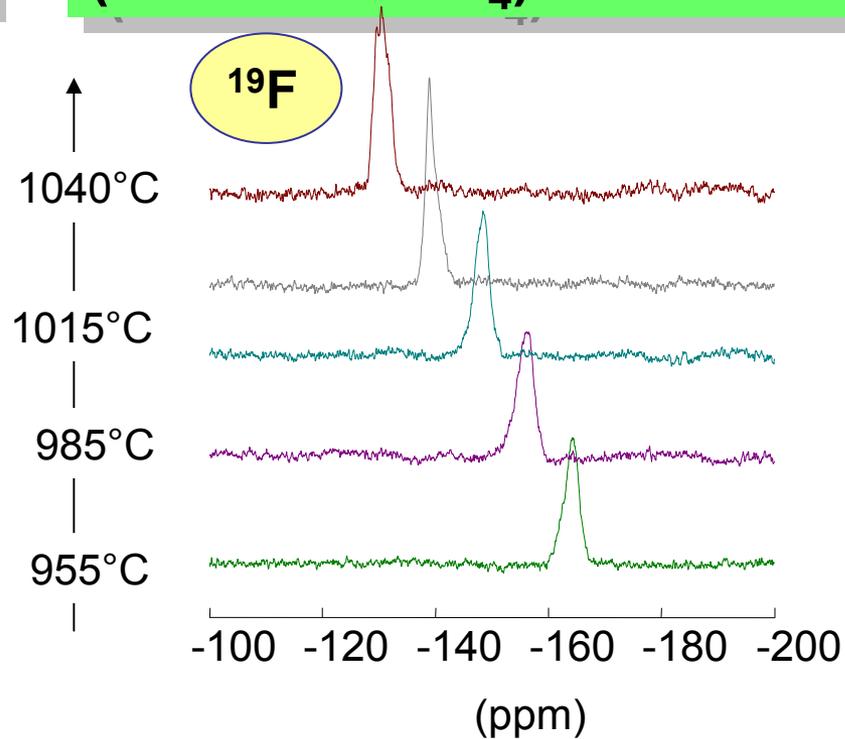
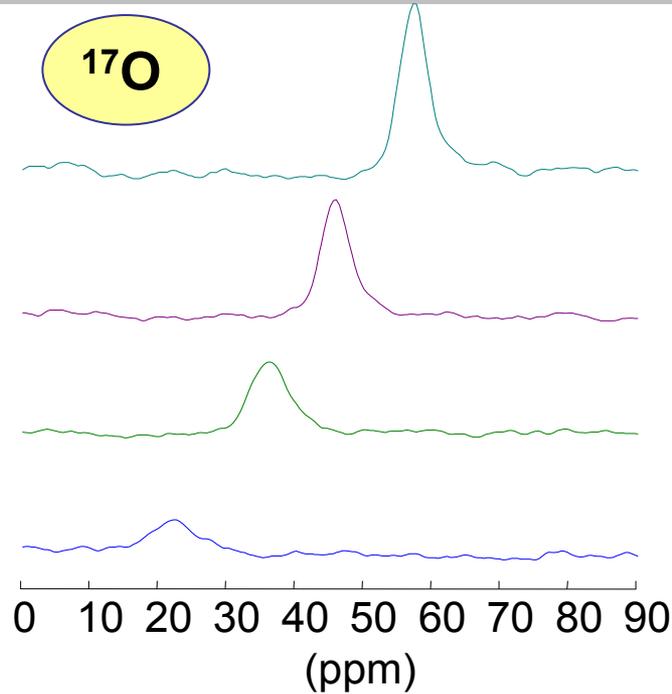
800 - 920°C



# Evolution du signal RMN de $^{19}\text{F}$ et $^{17}\text{O}$ dans $\text{LiF-ThF}_4\text{-CaO}$

*En fonction de la température*

**(90LiF-10ThF<sub>4</sub>) 87.5%-CaO 17.5%**



$^{17}\text{O}$  : le signal se déplace, devient plus intense  
⇒ existence d'au moins deux espèces oxydées dans le liquide.

$^{19}\text{F}$  : le signal évolue à nouveau vers les déplacements chimiques plus élevés  
⇒ influence du thorium.

**espèces oxyfluorées 'Th-O-F'**

# Conclusion

---

- ✦ RMN *in situ* à haute température dans les fluorures fondus :
  - espèces complexes en présence et leur distribution
  - espèces oxyfluorées /dissolution/précipitation
  - modèles théoriques/ thermodynamiques/ électrochimiques
  
- ✦ point de vue de l'anion  $^{19}\text{F}$  ,  $^{17}\text{O}$
- ✦ point de vue du cation  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ... $^{91}\text{Zr}$
- ✦ Point de vue de l'alcalin  $^{23}\text{Na}$
- ✦ Ln, Th, Zr : EXAFS HT
- ✦ Très haut champ (750MHz) + Haute température « du solide au liquide »