



**HAL**  
open science

## Evaluation de la fluoroacidité en milieux de sels fondus

Mickaël Kergoat

► **To cite this version:**

Mickaël Kergoat. Evaluation de la fluoroacidité en milieux de sels fondus. Génie chimique. Université toulouse 3 Paul Sabatier, 2014. Français. NNT: . tel-01713177

**HAL Id: tel-01713177**

**<https://hal.science/tel-01713177>**

Submitted on 20 Feb 2018

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**  
**Mickaël KERGOAT**

Le vendredi 10 octobre 2014

**Titre :**

Evaluation de la fluoroacidité en milieux de sels fondus

---

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503

**Directeur(s) de Thèse :**

Pierre CHAMELOT, Professeur, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse  
Laurent MASSOT, Maître de conférences, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse

**Rapporteurs :**

Catherine BESSADA, Directrice de recherches, CEMHTI, Orléans  
Didier DEVILLIERS, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris

**Autre(s) membre(s) du jury :**

Sylvie BOUVET, Ingénieur RioTinto-Alcan, Centre de recherche de Voreppe, Voreppe  
Bernard GILBERT, Professeur Emérite, Université de Liège, Liège  
Théodore TZEDAKIS, Professeur, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse



« Je suis de ceux qui pensent que la Science a une grande beauté. Un savant dans son laboratoire n'est pas seulement un technicien, c'est aussi un enfant placé en face de phénomènes naturels qui l'impressionnent comme un conte de fées. »

**Marie Curie**



## *Remerciements*

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués au sein du Laboratoire de Génie Chimique de l'Université de Toulouse III - Paul Sabatier, dans l'équipe Sels Fondus du département Procédés Electrochimiques. Je remercie Béatrice BISCANS et Patrice BACCHIN, directrice et directeur-adjoint, pour leur accueil.

J'exprime ma vive reconnaissance à Catherine BESSADA et Didier DEVILLIERS d'avoir accepté d'évaluer et juger ce travail, ainsi qu'à Sylvie BOUVET et Bernard GILBERT pour leur participation au jury.

Je tiens à remercier Théo TZEDAKIS qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse, mais aussi pour l'enseignement qu'il m'a dispensé tout au long de mon parcours universitaire, et enfin pour les nombreuses discussions plus ou moins animées sur l'intérêt de faire une thèse.

Que dire ensuite à propos de Pierre CHAMELOT et Laurent MASSOT, directeur et co-directeur de cette thèse, sinon mille fois merci ! Merci de m'avoir fait comprendre et aimer l'électrochimie de la L3 au M2. Merci de m'avoir fait confiance pendant ces trois années qui sont passées bien trop vite. Merci de toute l'aide et de tout le soutien que vous m'avez apporté. Merci pour tous ces allers-retours au MHT que vous avez fait quand j'avais des soucis en manips. Merci pour toutes les discussions scientifiques ou non que nous avons pu avoir, pour votre extrême disponibilité et pour tout le temps que vous m'avez consacré.

J'associe Mathieu GIBILARO, qui a fait partie intégrante de l'encadrement de cette thèse, à tous les précédents remerciements. Merci pour toutes les discussions, conseils et le bon temps que nous avons passé au labo et en dehors, à Toulouse, Orléans, Bayonne, Tallinn...

Merci à vous trois pour la bonne humeur et l'ambiance générale qui ont fait que je suis venu tous les jours pendant trois ans au labo avec le sourire ! A la fin du M2, j'ai souhaité faire une thèse car j'avais le sentiment de ne pas en savoir assez. Grâce à vous je peux dire que j'en sais plus, non seulement scientifiquement, mais aussi humainement.

Je souhaite également remercier Pierre TAXIL, professeur à la retraite avec qui j'ai toujours eu des échanges constructifs ; ainsi que l'ensemble des membres de l'équipe Sels Fondus que j'ai pu côtoyer dans le bureau n°134 : Concha CARAVACA, Raluca CIUMAG, Magaly OUDOT et Pascaline SERARD.

Je remercie Pierre GROS, David EVRARD, William RICHARD, Guillaume GOTTI et Luca PUJOL de m'avoir intégré à l'équipe Capteurs Electrochimiques et Procédés. Merci pour les moments partagés qu'ils aient été réels ou virtuels, au labo, aux J.E à Paris, à ton mariage William, et tous les autres.

Ensuite, mes remerciements s'adressent à Laure LATAPIE pour la réalisation des analyses ICP, Maurice COMTAT et Fabien CHAUVET pour les échanges scientifiques ou non que nous avons pu avoir. Je n'oublie pas ceux qui furent mes enseignants lors de mon cursus

universitaire en procédés physico-chimiques à l'UPS, puis collègues au sein du LGC : Karine SERRANO, Sylvain GALLIER et Christelle CAUSSERAND.

Je tiens à saluer l'ensemble du personnel du laboratoire (professeurs, maîtres de conférences, ex-doctorants, doctorants, ingénieurs, techniciens, stagiaires...) que j'ai côtoyé pendant ces trois années : André SAVALL, Hélène ROUX-DE-BALMANN, Jean-Christophe ROUCH, Joseph, Alessio, Arthur, Ioannis, Bastien, Clélia, Mathilde, Charlotte...

Merci à Carole BARUS et Mathieu DESPEAUX, avec qui j'ai toujours partagé des bons moments et qui ont eu la gentillesse d'être à mes côtés le 10 octobre.

Je remercie mes amis qui m'ont toujours encouragé, à qui j'ai expliqué mon sujet de thèse en long en large et en travers, et qui m'ont fait l'honneur d'assister à ma soutenance : Jérémy, Roland & Aurélie, Bertrand. Je sais que vous serez toujours là pour moi comme je le serai toujours pour vous !

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Christine, Didier et Julie pour leur accueil chaleureux au 12 rue des abeilles, à Llança, au Cap Ferret, en Provence...

Je remercie celle que j'ai rencontrée dans la soirée du 9 au 10 octobre 2009 et qui est toujours à mes côtés le 10 octobre 2014. Merci à toi, Marie, de toujours être là pour moi et pour tout ce que tu m'apportes chaque jour. Merci pour tous les moments que nous avons partagés, que nous partageons, et que nous partagerons.

Enfin je tenais à remercier ma famille et plus particulièrement mes parents, qui m'ont donné le goût des sciences en répondant à toutes mes questions « pourquoi ? », « comment ça marche ? ». Merci de m'avoir toujours soutenu et d'avoir toujours cru en moi.

# **Sommaire**





---

<b>Liste des symboles et abréviations</b> .....	<b>4</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>6</b>
<b>Chapitre 1 : Contexte de l'étude</b> .....	<b>11</b>
<b>I. L'acidité dans les sels fondus</b> .....	<b>14</b>
I.1. Définition générale selon Brönsted-Lowry et Lewis .....	14
I.2. L'acidité selon Lux-Flood : oxoacidité .....	15
I.3. L'acidité selon Franklin-Gutmann : solvoacidité .....	16
<b>II. L'acidité dans les fluorures fondus</b> .....	<b>17</b>
II.1. Définition de la fluoroacidité .....	17
II.2. Estimation de la fluoroacidité .....	18
<b>III. Influence de la fluoroacidité sur les propriétés physico-chimiques du solvant</b> .....	<b>22</b>
III.1. Aspect structural des mélanges de fluorures fondus .....	22
III.2. Influence sur la viscosité .....	24
III.3. Influence sur la pression de vapeur saturante .....	26
III.4. Influence sur la solubilité .....	28
<b>IV. Influence de la fluoroacidité sur le potentiel d'un couple électrochimique</b> .....	<b>31</b>
IV.1. Définitions .....	31
IV.2. Détermination de données thermodynamiques .....	36
IV.2.1. Définition d'une électrode de référence .....	36
IV.2.2. Détermination d'un potentiel standard .....	37
IV.2.3. Détermination quantitative de la fluoroacidité .....	38
IV.2.4. Détermination des coefficients d'activité .....	39
<b>V. Conclusions et objectifs</b> .....	<b>40</b>
V.1. Etude de la fluoroacidité .....	40
V.2. Mise au point d'une électrode de référence en fluorures fondus .....	41
<b>Références</b> .....	<b>43</b>

---

<b>Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse</b> .....	<b>48</b>
<b>I. Dispositifs expérimentaux</b> .....	<b>50</b>
I.1. Montage expérimental.....	50
I.2. Les électrodes.....	52
<b>II. Traitement et caractéristiques des mélanges de sels</b> .....	<b>54</b>
II.1. Solvants.....	54
II.2. Solutés.....	55
<b>III. Techniques d'analyse des bains</b> .....	<b>55</b>
III.1. Techniques électrochimiques.....	55
III.1.1. Voltammétrie cyclique.....	55
III.1.1.a. Système réversible.....	57
III.1.1.b. Système irréversible.....	58
III.1.1.c. Système quasi-réversible.....	59
III.1.2. Voltammétrie à vague carrée.....	60
III.1.2.a. Système réversible.....	61
III.1.2.b. Système irréversible.....	61
III.1.2.c. Système quasi-réversible.....	62
III.1.3. Chronopotentiométrie.....	62
III.2. Technique d'analyse : spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES).....	63
<b>Références</b> .....	<b>65</b>
<b>Chapitre 3 : Comportement électrochimique des solutés étudiés</b> .....	<b>67</b>
<b>I. Revue bibliographique</b> .....	<b>69</b>
I.1. Comportement électrochimique des ions Ta(V) et Si(IV).....	69
I.2. Comportement électrochimique des ions B(III) et Hf(IV).....	71
I.2.1. Les ions B(III).....	71
I.2.2. Les ions Hf(IV).....	72
<b>II. Étude du comportement électrochimique des ions B(III) et Hf(IV)</b> .....	<b>73</b>
II.1. Voltammétrie cyclique.....	74
II.2. Voltammétrie à vague carrée.....	79
II.3. Chronopotentiométrie.....	82
II.4. Détermination des coefficients de diffusion.....	83
<b>III. Conclusions</b> .....	<b>85</b>
<b>Références</b> .....	<b>87</b>

<b>Chapitre 4 : Évaluation de la fluoroacidité</b> .....	<b>91</b>
<b>I. Evaluation de la fluoroacidité : approche cinétique</b> .....	<b>93</b>
I.1. Stratégie d'étude.....	93
I.2. Evaluation expérimentale des constantes cinétiques de dégagement gazeux de $\text{SiF}_{4(g)}$ et $\text{BF}_{3(g)}$ .....	94
I.2.1. Dosage in-situ des ions B(III) et Si(IV).....	94
I.2.2. Détermination des constantes cinétiques.....	96
I.3. Echelle de fluoroacidité.....	98
<b>II. Evaluation de la fluoroacidité : approche par le transport de matière en solution</b> .....	<b>104</b>
II.1. Méthodologie.....	104
II.2. Effet de la composition sur le transport de masse.....	104
II.3. Effet de la fluoroacidité sur le transport de masse.....	108
<b>III. Conclusions</b> .....	<b>113</b>
<b>Références</b> .....	<b>115</b>
<b>Chapitre 5 : Mise en place d'une électrode de référence en fluorures fondus</b> .....	<b>117</b>
<b>I. Etat de l'art sur les électrodes de référence en fluorures fondus</b> .....	<b>119</b>
I.1. Validation.....	120
I.2. Les électrodes de référence en milieux fluorures.....	121
I.2.1. <i>Électrode de référence Ni(II)/Ni à membrane poreuse en nitrure de bore (BN)</i> .....	121
I.2.2. <i>Électrode de référence Ni(II)/Ni à membrane ionique en <math>\text{LaF}_3</math></i> .....	123
I.2.3. <i>Autres modèles d'électrodes de référence</i> .....	124
<b>II. Electrode de référence à capillaire</b> .....	<b>126</b>
<b>III. Electrode de référence à membrane ionique</b> .....	<b>128</b>
III.1. Montage expérimental.....	128
III.2. Validation.....	129
III.2.1. <i>Stabilité et reproductibilité</i> .....	129
III.2.2. <i>Polarisation et réversibilité</i> .....	130
III.2.3. <i>Vérification de la loi de Nernst</i> .....	132
III.2.4. <i>Potentiel de l'électrode de référence</i> .....	135
III.3. Conclusions et limites.....	138
<b>IV. Electrode de référence à membrane poreuse</b> .....	<b>139</b>
IV.1. Montage expérimental.....	139
IV.2. Validation.....	140
IV.3. Qualification : vérification de la loi de Nernst.....	144
IV.3.1. <i>Potentiels de réduction de solvants</i> .....	144
IV.3.2. <i>Mesure du potentiel standard apparent du couple en solution <math>\text{HfF}_4/\text{Hf}</math></i> .....	148
IV.4. Conclusions.....	150
<b>V. Application de l'électrode de référence à l'évaluation de la fluoroacidité</b> .....	<b>151</b>
V.1. Détermination de potentiels standards apparents.....	151
V.2. Evaluation de la fluoroacidité.....	153
<b>VI. Conclusions</b> .....	<b>154</b>
<b>Références</b> .....	<b>156</b>
<b>Conclusions générales et perspectives</b> .....	<b>158</b>



## Liste des symboles et abréviations

$a_X$  : activité d'une espèce X

BN : nitrure de bore

C ou [X] : concentration de l'espèce X ( $\text{mol.m}^{-3}$ )

$\text{ddp}$  : différence de potentiel (V)

D : coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

$D_0$  : facteur pré-exponentiel ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

$E_A$  : énergie d'activation ( $\text{J.mol}^{-1}$ )

E : potentiel (V)

$E^0$  : potentiel standard (V)

$E^*$  : potentiel standard apparent (V)

$E_{\text{jonction}}$  : potentiel de jonction (V)

$E_p$  : potentiel de pic (V)

$E_{p/2}$  : potentiel de demi-vague

f : fréquence du signal (Hz)

F : constante de Faraday ( $96485 \text{ C.mol}^{-1}$ )

fem : force électromotrice (V)

I : potentiel ionique ( $\text{nm}^{-1}$ )

J : densité de courant ( $\text{A.cm}^{-2}$ )

$J_p$  : densité de courant de pic ( $\text{A.cm}^{-2}$ )

k : constante de vitesse ( $\text{s}^{-1}$ )

$I_{1/2}$  : demi-largeur à mi-hauteur du pic de densité de courant différentiel pour un système irréversible (V)

$m_X$  : molalité de l'espèce X ( $\text{mol.kg}^{-1}$ )

n : nombre d'électrons échangés

$n_i$  : valence de l'ion i

P : pouvoir polarisant ( $\text{nm}^{-2}$ )

pCl : valeur de chloroacidité

pF : valeur de fluoroacidité

R : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

$r_i$  : rayon ionique de l'ion i (m)

S : surface ( $\text{m}^2$ )

Sc : nombre adimensionnel de Schmidt ( $Sc = \nu/D$ )

T : température absolue (K)

$W_{1/2}$  : largeur à mi-hauteur du pic de densité de courant différentiel pour un système réversible (V)

x : coordinance d'une espèce

$\alpha$  : coefficient de transfert électronique hétérogène anodique

$\beta$  : coefficient de transfert électronique hétérogène cathodique

$\gamma$  : coefficient d'activité

$\delta i$  : courant différentiel (A)

$\Delta E$  : amplitude du signal carré (V)

$\eta$  : surtension de nucléation (V)

$\mu$  : viscosité dynamique (mPa.s)

$\nu$  : viscosité cinématique ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

v : vitesse de balayage des potentiels ( $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$\tau$  : temps de transition (s)

# **Introduction générale**





La mise au point et l'optimisation d'un procédé chimique sont corrélées aux propriétés physico-chimiques requises du solvant et des solutés. Pour les procédés électrochimiques, les caractéristiques principales du solvant sont sa stabilité dans les conditions de fonctionnement du procédé, son domaine d'électroactivité (ou fenêtre électrochimique), et son pouvoir de dissolution et de complexation.

En milieu aqueux, la stabilité de chacun des ions est présentée de manière synthétique au travers des diagrammes de Pourbaix (ou diagramme potentiel-pH) sur lesquels sont répertoriés la fenêtre électrochimique ainsi que le domaine de prédominance des différentes espèces en fonction du potentiel et du pH. Les données thermodynamiques requises pour la construction de ces diagrammes sont accessibles notamment grâce à la convention mise en place pour définir un potentiel de référence basé sur le couple  $H^+/H_{2(g)}$  (Electrode Standard à Hydrogène ou ESH). Cette électrode de référence n'est cependant pas aisée à mettre en œuvre expérimentalement mais l'utilisation d'électrodes de référence telle que l'Electrode au Calomel Saturée (ECS :  $Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat.}$ ) dont le potentiel est référencé au couple  $H^+/H_2$  permet de déterminer des potentiels standards en fonction de la température.

La fenêtre électrochimique accessible avec les milieux aqueux n'est pas suffisante pour la préparation de métaux dits réactifs comme les métaux réfractaires (Hf, Ta, Ti.), les lanthanides et actinides (Nd, Sm..., U, Th,...), les alcalins et alcalino-terreux (Na, K,..., Ca, Mg,...) ou bien encore l'aluminium ou le silicium.

Les milieux de sels fondus, notamment les chlorures et les fluorures fondus, présentent une fenêtre électrochimique bien plus grande que les milieux aqueux permettant la préparation de ces éléments sous forme métallique. Ils présentent également les caractéristiques recherchées pour la mise en œuvre de procédé électrochimique comme une grande stabilité chimique, un fort pouvoir de dissolution et de complexation ainsi qu'une conductivité électrique élevée.

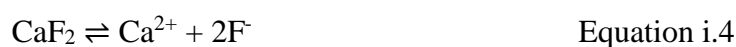
Par exemple, l'un des principaux procédés électrochimiques en sels fondus appliqué industriellement est le procédé Hall-Héroult de production d'aluminium à partir de l'électrolyse de l'alumine  $Al_2O_3$  dissoute dans un bain de cryolithe  $Na_3AlF_6$  à une température de l'ordre de  $960^\circ C$ .

En milieux de fluorures fondus, par analogie avec les milieux aqueux, la notion d'acidité en solution est définie par la fluoroacidité ( $pF$ ) et basée sur l'équilibre donné par l'Equation i.1 :



$$pF = -\log(a_{\text{F}^-}) \quad \text{Equation i.2}$$

Par exemple :



L'activité des fluorures libres ( $a_{\text{F}^-}$ ), qui permet de quantifier la fluoroacidité, dépend de la nature des cations constituant le solvant, de la composition et de la température. Les solvants classiquement utilisés en milieux de fluorures fondus sont des mélanges d'alcalins et d'alcalino-terreux (FLiNaK, FLiNa, FCaLi...). La valeur de la fluoroacidité de chacun de ces mélanges fondus n'est actuellement pas déterminée de par l'absence d'une électrode de référence stable dans ces milieux. De ce fait, la fluoroacidité de ces solvants ne peut être comparée directement afin de permettre le choix du mélange le plus adapté au procédé à développer.

Dans l'exemple de la réduction du fluorure de tantale (cf. Equation i.5), l'équation de Nernst correspondant au couple  $\text{TaF}_7^{2-}/\text{Ta}$  est donnée par l'Equation i.6 :



$$E = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{TaF}_7^{2-}}}{a_{\text{F}^-}^7} \quad \text{Equation i.6}$$

Il apparait ainsi que la fluoroacidité influence directement le potentiel de la réaction et ne permet la détermination que de données thermodynamiques apparentes du milieu étudié.

La fluoroacidité influence également la solvation, la stabilité des ions et les processus réactionnels. Elle nécessite donc d'être étudiée et quantifiée pour une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques des solvants et des solutés.

L'objet de ces travaux, réalisés en partie dans le cadre du programme ANR-09-BLAN-0188-01 MILIFOX (Milieux Fondus à haute température : nouvelle approche expérimentale et théorique des oxo et fluoroacidités), est de construire une échelle de fluoroacidité des différents solvants couramment utilisés dans les procédés pyrochimiques par une approche expérimentale originale visant à mettre en œuvre des indicateurs indirects de la fluoroacidité.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres dont le premier situe le contexte de l'étude et définit les notions d'acidité dans les différents types de sels fondus, et plus spécifiquement la fluoroacidité dans les milieux de fluorures fondus. Les impacts de la fluoroacidité sur le procédé, notamment sur les paramètres physico-chimiques du solvant et sur le potentiel d'une réaction électrochimique, sont présentés.

Une description du montage expérimental et des dispositifs spécifiques à l'expérimentation en milieux de fluorures fondus à haute température est proposée dans le chapitre 2. Les solvants et solutés utilisés dans ce travail sont présentés et les différentes techniques électrochimiques ainsi que la méthode de dosage par ICP-AES des différents éléments sont explicitées.

Dans le chapitre 3, les résultats obtenus sur le comportement électrochimique des différents solutés retenus dans le cadre de cette étude sont présentés :  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ ,  $\text{KBF}_4$  et  $\text{HfF}_4$ . Ces résultats sont exploités dans les chapitres 4 et 5.

L'objet du chapitre 4 est de construire une échelle de fluoroacidité par une approche expérimentale à l'aide d'indicateurs indirects :

- ❖ une première approche consiste à suivre l'évolution d'équilibres entre des espèces en solution et des composés gazeux ( $\text{BF}_{3+x}^{\text{x-}}(\text{sol})/\text{BF}_{3(\text{g})}$  et  $\text{SiF}_{4+x}^{\text{x-}}(\text{sol})/\text{SiF}_{4(\text{g})}$ ), dont la réaction de volatilisation est influencée par la fluoroacidité. Le dosage électrochimique in-situ de la concentration de ces éléments en fonction du temps permet de suivre la réaction de dégagement gazeux et de déterminer les constantes cinétiques de volatilisation  $k_B$  et  $k_{\text{Si}}$ . L'évaluation de ces constantes permet d'établir une échelle de fluoroacidité de différents mélanges de fluorures fondus.
- ❖ une seconde approche est basée sur l'influence de la fluoroacidité sur le transport de solutés en solution à partir de la détermination des coefficients de diffusion des ions

B(III), Si(IV) et Hf(IV) dans les différents solvants étudiés. Afin de corriger l'effet du paramètre viscosité de chaque solvant sur le coefficient de diffusion, le nombre adimensionnel de Schmidt ( $Sc=v/D$ ) a été calculé et comparé dans le but de confirmer et de compléter l'échelle de fluoroacidité précédemment obtenue.

Le dernier chapitre décrit le développement d'une électrode de référence d'utilisation universelle en milieux de fluorures fondus dont le potentiel est fixe et connu. L'objectif principal est de déterminer l'activité des  $F^-$  libres dans un solvant par la mesure du potentiel d'une électrode à partir de ce potentiel de référence.

Cette électrode de référence a été utilisée pour mesurer les potentiels standards apparents du couple Hf(IV)/Hf dans différents milieux, ainsi que la gamme de molalité où l'activité des ions Hf(IV) et Ta(V) peut être assimilée à la molalité (coefficient d'activité  $\gamma=1$ ). Les potentiels standards apparents mesurés ont été corrélés à la fluoroacidité et ses impacts sur la complexation des solutés : des rapports d'activités de  $F^-$  libres dans différents solvants permettent une semi-quantification de la fluoroacidité.

# **Chapitre 1 : Contexte de l'étude**

---

<b>I.</b>	<b>L'acidité dans les sels fondus.....</b>	<b>14</b>
I.1.	Définition générale selon Brönsted-Lowry et Lewis .....	14
I.2.	L'acidité selon Lux-Flood : oxoacidité .....	15
I.3.	L'acidité selon Franklin-Gutmann : solvoacidité.....	16
<b>II.</b>	<b>L'acidité dans les fluorures fondus.....</b>	<b>17</b>
II.1.	Définition de la fluoroacidité .....	17
II.2.	Estimation de la fluoroacidité .....	18
<b>III.</b>	<b>Influence de la fluoroacidité sur les propriétés physico-chimiques du solvant .....</b>	<b>22</b>
III.1.	Aspect structural des mélanges de fluorures fondus .....	22
III.2.	Influence sur la viscosité .....	24
III.3.	Influence sur la pression de vapeur saturante.....	26
III.4.	Influence sur la solubilité .....	28
<b>IV.</b>	<b>Influence de la fluoroacidité sur le potentiel d'un couple électrochimique .....</b>	<b>31</b>
IV.1.	Définitions .....	31
IV.2.	Détermination de données thermodynamiques .....	36
IV.2.1.	<i>Définition d'une électrode de référence.....</i>	<i>36</i>
IV.2.2.	<i>Détermination d'un potentiel standard.....</i>	<i>37</i>
IV.2.3.	<i>Détermination quantitative de la fluoroacidité.....</i>	<i>38</i>
IV.2.4.	<i>Détermination des coefficients d'activité.....</i>	<i>39</i>
<b>V.</b>	<b>Conclusions et objectifs.....</b>	<b>40</b>
V.1.	Etude de la fluoroacidité .....	40
V.2.	Mise au point d'une électrode de référence en fluorures fondus .....	41
	<b>Références .....</b>	<b>43</b>

L'utilisation de milieux de sels fondus présente certains avantages pour la mise en œuvre de procédés électrochimiques : ils sont notamment utilisés comme solvants pour la production de l'aluminium. Les principales caractéristiques physico-chimiques sont :

- une grande fenêtre électrochimique,
- une stabilité en composition,
- un pouvoir de dissolution et de complexation important afin de stabiliser l'élément susceptible de réagir aux électrodes.

Des exemples de l'importance de ces paramètres sont traités au cours de ce chapitre. Dans le cas de la réalisation de dépôts métalliques, la stabilité de l'espèce en solution conditionne la qualité du revêtement obtenu [1]. Mellors *et al.* et Senderoff *et al.* [2, 3] ont étudié l'influence de la nature du mélange de fluorures fondus sur le dépôt électrolytique de métaux réfractaires (Nb, Ta, Zr, Hf...) et ont montré que l'obtention de dépôts uniformes et adhérents était principalement liée à la stabilité du complexe métallique en solution. Si ce complexe n'est pas suffisamment stable, des dépôts dendritiques sont obtenus. A l'inverse, si ce complexe est trop stable, son potentiel de réduction diminue jusqu'à codéposer le métal avec l'alcalin du solvant. Ils ont notamment montré que les complexes fluorés de métaux réfractaires sont plus stables dans les mélanges de fluorures fondus selon l'ordre suivant : NaF-KF > LiF-NaF-KF > LiF-KF > LiF-NaF (aux compositions eutectiques), et que le mélange LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42%mol) donnait les meilleures performances en terme de qualité des dépôts obtenus. Le choix du solvant permet donc de stabiliser le complexe fluoro-métallique et d'obtenir un dépôt lisse et adhérent.

Un autre exemple où la stabilité du soluté est essentielle est l'utilisation du trifluorure de bore gazeux  $\text{BF}_{3(g)}$  comme source de bore pour la boruration thermochimique et électrochimique des aciers et des outils de coupe. En présence de fluorures alcalins,  $\text{BF}_{3(g)}$  se solubilise sous forme de tétrafluoroborate  $\text{BF}_4^-$ , dont la stabilité dépend du cation alcalin du solvant [4]. Mellors et Senderoff [5] ainsi que Kellner [6] ont étudié le dépôt par électrolyse du bore dans LiF-KF. Le bore a été introduit sous forme de  $\text{BF}_3$  gazeux dans le mélange, se solubilisant alors dans le bain sous forme de  $\text{BF}_4^-$  pour ensuite former par réduction électrochimique un dépôt homogène à la cathode. Ces auteurs ont conclu que les bains contenant KF stabilisaient l'espèce  $\text{BF}_4^-$  en solution. Ceci a été confirmé par Makyta *et al.* [7] dans la cryolithe  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , où la décomposition de  $\text{KBF}_4$  en  $\text{BF}_{3(g)}$  était trop importante en l'absence de KF pour réaliser des dépôts.



Le choix du milieu réactionnel est donc un paramètre important pour la mise en œuvre d'un procédé. En milieux aqueux, les propriétés acido-basiques sont essentielles et la stabilité des espèces oxydo-reductrices est représentée à l'aide de diagrammes thermodynamiques potentiel-pH (dits diagrammes de Pourbaix [8]). De même, en milieux de sels fondus, la compréhension du comportement d'une espèce électrochimique, ainsi que la modification des propriétés oxydo-réductrices sous l'influence des phénomènes d'acidité d'une solution, est aujourd'hui nécessaire pour la maîtrise et le contrôle des procédés.

De ce fait, les connaissances détaillées des propriétés acido-basiques des mélanges de fluorures fondus, combinées à la structure de l'électrolyte et de ses propriétés physico-chimiques, deviennent alors essentielles.

## I. L'acidité dans les sels fondus

### I.1. Définition générale selon Brönsted-Lowry et Lewis

Classiquement, les notions d'acidité et de basicité sont décrites selon les concepts de Brönsted-Lowry ou de Lewis.

L'acidité selon Brönsted-Lowry (pH) définit des couples acide/base comme des couples donneur/accepteur de proton  $H^+$ . Un acide est une espèce capable de céder un proton et une base d'en accepter un (cf. Equation I.1) :



La notion d'acidité selon Lewis repose sur le caractère donneur ou accepteur de doublets d'électrons par une espèce chimique lors d'une réaction. Un acide de Lewis est une espèce chimique dont un des atomes la constituant possède une lacune électronique, ainsi susceptible d'accepter un doublet d'électrons (noté  $A^+$ ). Au contraire, une base de Lewis est un composé capable de donner un doublet d'électrons (noté  $B^-$ ). La réaction d'un acide avec une base de Lewis produit un composé de coordination ( $A-B$ ) par création d'une liaison covalente (réaction d'addition I.2) :



Il existe également des réactions d'échange qui peuvent se produire par compétition entre des accepteurs ou des donneurs d'électrons (cf. Equation I.3) :



Dans cette réaction, les deux bases B et C sont en compétition pour l'accepteur d'électron  $\text{H}^+$ , qui dans ce cas est un acide de Lewis.

Par extension, la notion d'acidité appliquée aux sels fondus a été développée à partir de la définition de Brønsted-Lowry, reposant donc sur le principe couple donneur/accepteur d'éléments chimiques.

## I.2. L'acidité selon Lux-Flood : oxoacidité

L'acidité selon Lux-Flood (oxoacidité) est basée sur l'échange de l'ion oxyde  $\text{O}^{2-}$  [9, 10]. En effet, les composés oxygénés prennent une importance accrue à haute température du fait de leur solubilité et stabilité. Par définition, un oxoacide est alors une espèce capable d'accepter un ion oxyde, et une oxobase une espèce capable d'en céder (cf. Equation I.4) :



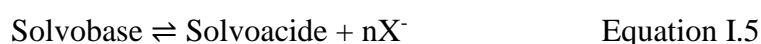
L'ion oxyde, étant un complexant fort, peut modifier la structure des solutés (e.g. formation d'oxyfluorures dans les fluorures fondus).

Des conditions drastiques sont alors nécessaires à l'utilisation des sels fondus. Un traitement des sels est effectué avant fusion pour éliminer les traces d'eau susceptibles de former par hydrolyse des oxydes ou oxyfluorures solubles. L'atmosphère au-dessus du mélange fondu est également contrôlée (argon) dans le but d'éviter la contamination du milieu par le dioxygène présent dans l'air.

### I.3. L'acidité selon Franklin-Gutmann : solvoacidité

Néanmoins, l'acidité selon Brönsted-Lowry, et par extension l'oxoacidité selon Lux-Flood, sont des notions générales et indépendantes du solvant.

La notion de solvoacidité selon Franklin-Gutmann a alors été introduite dans le but de relier la définition des acides et des bases au phénomène d'autodissociation du solvant [11]. Cet équilibre, appelé système du solvant, fait apparaître un cation et un anion caractéristique du solvant étudié ( $X^-$ ). Un solvoacide est alors une espèce capable d'accepter l'anion du solvant, et une solvobase est une espèce jouant le rôle de donneur de l'anion du solvant :



Les notions de base forte ou faible sont définies, suivant le taux de dissociation d'une solvobase, Il en est de même pour un solvoacide.

La notion de solvoacidité dans les mélanges à base chlorure est définie par la chloroacidité :

$$pCl = -\log(a_{Cl^-}) \quad \text{Equation I.6}$$

Son étude a démontré que les équilibres acido-basiques en sels fondus régissent de nombreuses propriétés physico-chimiques et influent sur des processus réactionnels [12-14].

Trémillon et Letisse ont étudié le système Al(III)/Al dans le mélange NaCl-AlCl<sub>3</sub> fondu et ont montré que la réduction des ions Al(III) est influencée par la chloroacidité du milieu [13]. Dans un milieu basique (à forte teneur en NaCl se dissociant en Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> libres), la réduction des ions Al(III) se fait selon l'équation I.7, alors que dans un milieu acide (à forte teneur en AlCl<sub>3</sub>, chloroaccepteur) la réduction s'effectue selon l'équation I.8 :



La réduction des ions Al(III) conduit, dans les deux cas, à la production d'aluminium métal. Cependant, la réduction des complexes chlorés d'aluminium est plus aisée en milieu acide qu'en milieu basique du fait d'une plus faible complexation des ions Al(III). Ainsi, l'énergie nécessaire à la réaction de réduction des ions Al(III) est différente selon la

chloroacidité. Par conséquent, le potentiel de réduction du couple Al(III)/Al est donc plus faible en milieu basique qu'en milieu acide.

Novoselova et Smolenskii ont étudié l'influence de la nature du solvant sur les propriétés électrochimiques et thermodynamiques de lanthanides dans différents mélanges de chlorures fondus [15, 16]. Ces auteurs ont notamment montré une variation des potentiels standards apparents et des coefficients de diffusion des complexes chlorés de lanthanides suivant la chloroacidité des solvants : une augmentation de la chloroacidité entraîne une augmentation des potentiels standards et une diminution des coefficients de diffusion. Ces résultats sont expliqués par une diminution de la coordinance des complexes de lanthanides  $\text{LnCl}_{3+x}^{x-}$  lorsque l'acidité augmente.

## II. L'acidité dans les fluorures fondus

### II.1. Définition de la fluoroacidité

Par analogie avec les chlorures fondus, la notion d'acidité selon Franklin-Gutmann est définie sous l'appellation de fluoroacidité (pF) et est basée sur la quantité de fluorures libres en milieu de fluorures fondus :

$$pF = -\log(a_{F^-}) \quad \text{Equation I.9}$$

Une fluorobase est alors définie comme un donneur d'ions  $F^-$  libres, tandis qu'un fluoroacide est un accepteur d'ions  $F^-$  libres, suivant l'équilibre :



La quantité d'ions  $F^-$  libres dans un sel dépend de sa composition et de sa nature. Les solvants classiquement utilisés sont des mélanges d'alcalins et d'alcalino-terreux (LiF, NaF, KF,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ...) et plus un mélange de sels fondus contient des fluorures libres (i.e. fluorodonneur), plus il est basique.

Remarque : contrairement aux solutions aqueuses où le pH diminue avec l'acidité, en milieux de fluorures fondus le pF augmente quand l'activité en  $F^-$  diminue.

En raison de l'impossibilité de déterminer expérimentalement l'activité des fluorures libres, aucune valeur de pF n'est disponible [17] : les études réalisées dans les différents milieux sont alors difficilement comparables. Néanmoins, la fluoroacidité joue un rôle essentiel sur la solvation des ions et les processus réactionnels, et elle doit être étudiée et quantifiée pour une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques des solutions et des solutés.

## II.2. Estimation de la fluoroacidité

Les premières études sur la fluoroacidité ont été réalisées dans des milieux cryolithiques pour la production d'aluminium [18].

Dans les années 1970, Homsy [19, 20] a déterminé, par potentiométrie à intensité nulle, le caractère donneur ou accepteur d'ion fluorure de divers éléments. Pour cela, le couple électrochimique Al(III)/Al, composé d'une électrode d'aluminium plongeant dans un bain cryolithique, s'est révélée indicateur de l'activité des ions fluorure selon l'équation de Nernst :



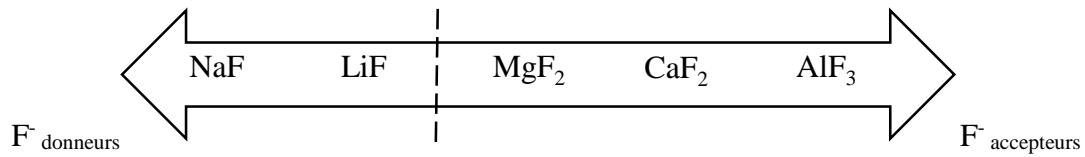
$$E_{i=0} = E_{(\text{AlF}_6^{3-}/\text{Al})}^0 + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{\text{AlF}_6^{3-}}}{a_{\text{Al}} \cdot (a_{\text{F}^-})^6} \quad \text{Equation I.12}$$

L'activité de l'aluminium métallique étant égale à l'unité, le potentiel de l'électrode d'aluminium prend alors une valeur fonction de l'activité du complexe fluoré d'aluminium et de l'activité des ions F<sup>-</sup> libres.

La mesure de la différence de potentiels à intensité nulle entre deux électrodes d'aluminium, l'une plongeant dans un bain NaF-AlF<sub>3</sub> de composition constante (potentiel fixe), et l'autre dans un bain de composition variable, est indicatrice de la teneur en ions fluorure. L'ajout d'un élément fluorobasique (fluorodonneur) dans le mélange NaF-AlF<sub>3</sub> augmente l'activité des F<sup>-</sup> libres en solution, et par conséquent diminue la différence de potentiels (ddp) entre les deux électrodes. A l'inverse, l'ajout d'un élément acide (fluoroaccepteur) diminue l'activité des F<sup>-</sup> libres et augmente la ddp.

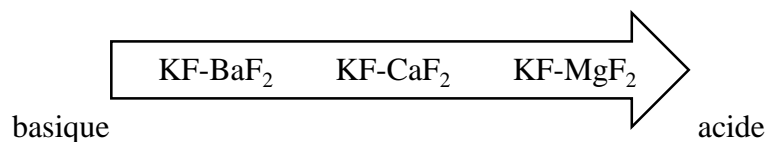
Une première échelle de fluoroacidité a été proposée en figure I.1. L'ajout de NaF ou de LiF augmente la concentration en fluorures libres dans le bain, tandis que MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> et

$\text{AlF}_3$  diminuent l'activité en  $\text{F}^-$  libres. Par ailleurs,  $\text{LiF}$  a été identifié comme donneur faible de l'ion fluorure.



**Figure I.1 : Echelle de fluoroacidité proposée par Homsni *et al.* [20]**

En 1981, Elwell [21] constate que la stabilité des ions  $\text{Si(IV)}$  dissous en équilibre avec  $\text{SiF}_{4(g)}$  est fortement affectée par la nature des mélanges de fluorures fondus. Les ions  $\text{Si(IV)}$  sont plus stables dans des solvants à base de  $\text{KF}$  que de  $\text{NaF}$ . Les mesures de la volatilité de  $\text{SiF}_{4(g)}$  à  $1000^\circ\text{C}$  permettent de classer les milieux étudiés du plus basique au plus acide selon la figure I.2 :

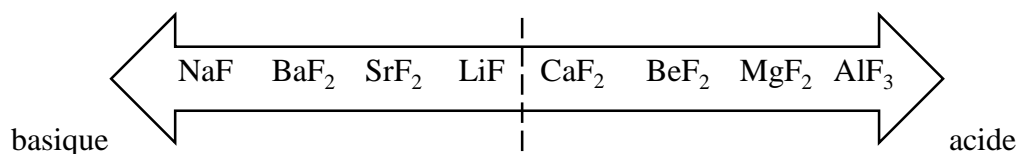


**Figure I.2 : Classement de mélanges eutectiques de fluorures fondus [21]**

Cependant, les compositions eutectiques étant similaires entre  $\text{KF-CaF}_2$  et  $\text{KF-MgF}_2$  (respectivement 85,2 et 83,3% mol en  $\text{KF}$ ), mais très différentes avec  $\text{KF-BaF}_2$  (44-56% mol), leur comparaison est difficile.

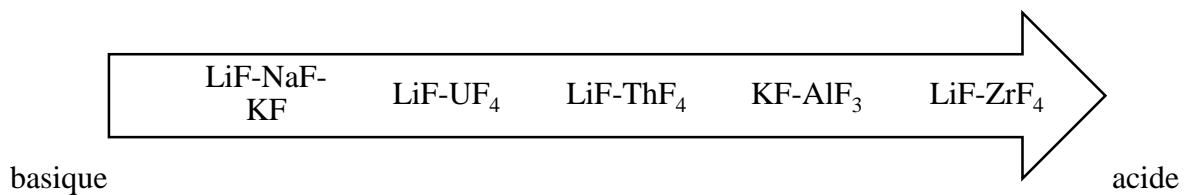
Dewing [22] a par la suite établi dans la cryolite  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , à l'aide de mesures expérimentales et de calculs thermodynamiques, une échelle de fluoroacidité basée sur le rapport entre le logarithme de l'activité de  $\text{AlF}_3$  et la fraction molaire des composés ajoutés. Comme présenté sur la figure I.3,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{BeF}_2$  et  $\text{MgF}_2$  peuvent être considérés comme des fluoroacides forts,  $\text{CaF}_2$  comme fluoroacide faible,  $\text{LiF}$ ,  $\text{SrF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  comme fluorobases faibles, et enfin  $\text{NaF}$  comme fluorobase forte.

En comparant le caractère acide de mélanges binaires, un classement de fluoroacidité a alors pu être établi [22-24] :



**Figure I.3 : Classement de fluoroacidité de composés fluorés**

Plus récemment, Jaskierowicz [25] a étudié la fluoroacidité de différents solvants pour les réacteurs nucléaires de 4<sup>ème</sup> génération. La mesure de la différence de potentiel a été réalisée entre une électrode indicatrice constituée d'une électrode de première espèce NiF<sub>2</sub>/Ni dans le sel à étudier, et une électrode de référence constituée de la même électrode dans le FLINAK (LiF-NaF-KF à la composition eutectique). Le couple Ni(II)/Ni est alors indicateur de la fluoroacidité : de façon analogue à Homsî une échelle de fluoroacidité a ainsi été formulée figure I.4 pour différents mélanges binaires :



**Figure I.4 : Echelle de fluoroacidité proposée par Jaskierowicz [26]**

Remarque : ces mesures sont à prendre avec précaution étant donné la nature du montage utilisé. En effet la cellule comprenait un creuset en quartz facilement dissout par les fluorures fondus : il est probable que le milieu ait été modifié par la formation d'oxyfluorures [27].

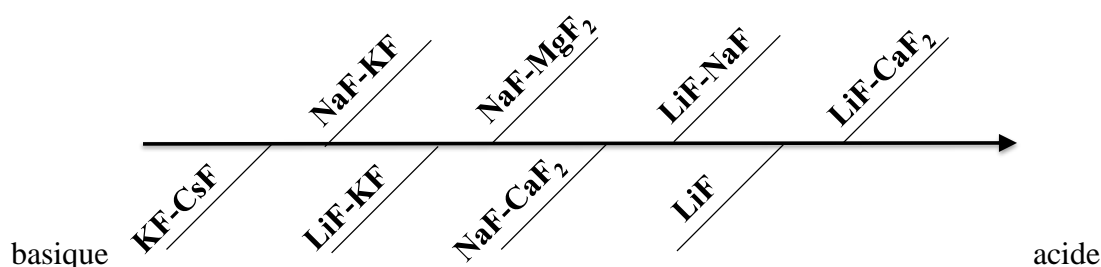
Enfin, des travaux au Laboratoire de Génie Chimique par Bieber *et al.*, ont permis de classer en fonction de leur fluoroacidité différents mélanges eutectiques [28, 29]. En effet, il a été montré que Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> en milieux de fluorures fondus est en équilibre avec l'espèce gazeuse SiF<sub>4</sub>(g) selon l'équilibre suivant [30, 31]:



Selon le principe de Le Chatelier, un bain fluorobasique ([F<sup>-</sup>]<sub>libre</sub> élevée) va stabiliser les espèces du silicium en solution, alors qu'un bain fluoroacide ([F<sup>-</sup>]<sub>libre</sub> faible) va déplacer l'équilibre vers la formation de SiF<sub>4</sub> gaz.

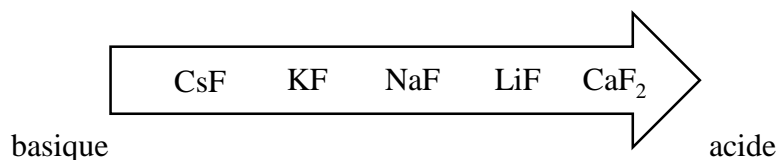
L'équilibre SiF<sub>4+x</sub><sup>x-</sup>/SiF<sub>4</sub>(g), influencé par la concentration en fluorures libres, est utilisé comme indicateur de la fluoroacidité par dosage électrochimique in-situ de la concentration en ions Si(IV) en fonction du temps. En effet, la volatilisation de SiF<sub>4</sub>(g) conduit à une diminution de la concentration des ions Si(IV) en solution diminuant la densité de courant du pic de réduction des ions Si(IV) en silicium métallique. En mesurant la constante cinétique de

volatilisation de  $\text{SiF}_4(\text{g})$ , le classement de fluoroacidité des mélanges eutectiques a pu être établi (Figure I.5) :



**Figure I.5 : Echelle qualitative de fluoroacidité de différents mélanges eutectiques de fluorures fondus [29]**

Par comparaison directe entre les mélanges binaires, les différents composés fluorés ont pu être classés en fonction de leur fluoroacidité selon l'échelle présentée à la figure I.6 :



**Figure I.6 : Echelle qualitative de fluoroacidité de différents composés fluorés [29]**

L'échelle de fluoroacidité des fluorures alcalins obtenue est en accord avec les calculs de dynamique moléculaire visant à déterminer la polarisabilité d'un élément, c'est à dire la tendance d'un nuage d'électrons à être déformé par un champ électrique [32, 33]. Plus l'alcalin est polarisable (dans l'ordre  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ ), plus l'ion fluor est disponible et plus cet élément est fluorodonneur, c'est-à-dire fluorobasique. Enfin, les composés divalents n'ont pu être discriminés du fait des différences de composition et de température de fusion entre les deux eutectiques  $\text{NaF-MgF}_2$  (78-22% mol,  $T_f=835^\circ\text{C}$ ) et  $\text{NaF-CaF}_2$  (69-31% mol,  $T_f=760^\circ\text{C}$ ).

Ces différentes études ont permis de classer une dizaine de composés fluorés en fonction de leur fluoroacidité. Le classement des composés  $\text{CaF}_2$  et  $\text{MgF}_2$  est encore sujet à discussion, mais une tendance générale montre que les éléments monovalents sont plus basiques et que la basicité augmente avec la taille ou la polarisabilité des cations alcalins.



### III. Influence de la fluoroacidité sur les propriétés physico-chimiques du solvant

#### III.1. Aspect structural des mélanges de fluorures fondus

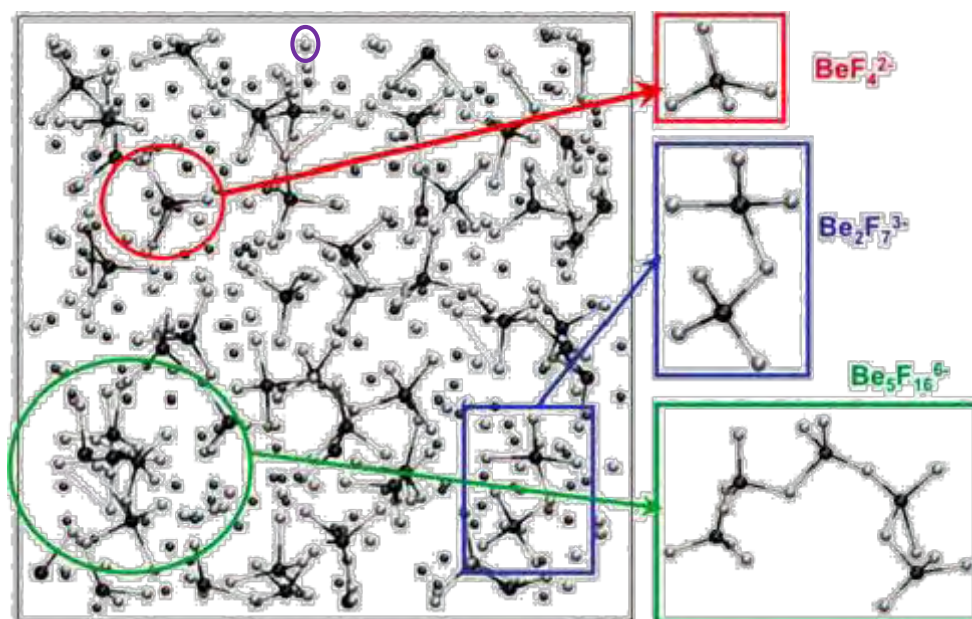
Afin d'étudier la fluoroacidité et son impact sur les procédés, il convient d'étudier et de comprendre les aspects structuraux des mélanges liquides de sels fondus à haute température. Depuis 40 ans, des recherches sur les relations entre la nature et la composition des mélanges de fluorures fondus ont été entreprises. Ces études, réalisées à partir de techniques comme la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie Raman, la spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et par dynamique moléculaire, rendent possible une description de la structure des mélanges de fluorures fondus.

Toth *et al.* [34-36] ont observé que le nombre de coordination et les équilibres entre les complexes fluorés des espèces U(IV), Th(IV) et Zr(IV) sont fortement influencés par la concentration des F<sup>-</sup> libres en solution, et ont envisagé la possibilité de pontage (mise en commun) entre différents complexes d'uranium, de thorium ou de zirconium.

Plus récemment, Bessada *et al.* [37, 38] et Rollet *et al.* [39] ont montré par RMN l'existence de trois types d'ions fluorure en fonction de la composition pour des mélanges d'alcalins et de lanthanides AF-LnF<sub>3</sub> (A = Li, Na, K, Rb et Ln = La, Ce, Sm, Th, Lu, Y) :

- les ions F<sup>-</sup> qui ne sont pas impliqués dans des coordinances, donc libres;
- les ions F<sup>-</sup> complexés par un seul cation;
- les fluorures impliqués dans des coordinances, et forment des ponts entre les différents complexes.

Ces différents types d'ions fluorure sont représentés sur la figure I.7, obtenue par dynamique moléculaire dans le mélange LiF-BeF<sub>2</sub> à 600°C [40].



**Figure I.7 : Instantané réalisé par dynamique moléculaire représentant les différentes espèces présentes dans le liquide LiF-BeF<sub>2</sub> (75-25%mol) à 600°C. En noir : les ions Be<sup>2+</sup>, en gris foncé : les ions Li<sup>+</sup>.**

Les fluorures libres sont des fluorures alcalins dissociés (en violet sur la Figure I.7). Avec un ajout de lanthanides LnF<sub>3</sub> (Ln = La, Ce, Sm, Th, Lu, Y), certains fluorures sont impliqués dans des complexes avec les lanthanides (non-pontants) (en rouge sur la Figure I.7). Au-delà de 25% mol de LnF<sub>3</sub>, les ions F<sup>-</sup> commencent à être pontants entre différents complexes de lanthanides par partage de coin et/ou de bord (en bleu et vert sur la Figure I.7).

Une forte influence de la nature de l'alcalin a été observée sur le nombre de fluorures pontants : plus l'alcalin est polarisable (plus son numéro atomique est grand), moins les fluorures sont pontants.

Au-delà des phénomènes de pontage, l'influence de la nature de l'alcalin dans des mélanges de fluorures fondus sur les nombres de coordination (CN) de différentes espèces fluorées (SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>, YF<sub>3</sub>, ZrF<sub>4</sub>...) a été étudiée [39, 41-45]. L'ensemble de ces études a montré que le nombre de coordination de ces éléments constitutifs du solvant diminuait lorsque la taille (ou la polarisabilité) de l'alcalin augmentait : CN<sub>KF</sub> < CN<sub>NaF</sub> < CN<sub>LiF</sub>. La valeur du nombre de coordination des cations du solvant dépend donc de la fluoroacidité et augmente selon l'alcalin dans l'ordre suivant Cs<sup>+</sup> → Li<sup>+</sup> [46].

Ce comportement chimique (coordination et de phénomène de pontage) affecte alors directement les paramètres physico-chimiques des mélanges de fluorures fondus tels que la viscosité, la pression de vapeur saturante et la solubilité de solutés.

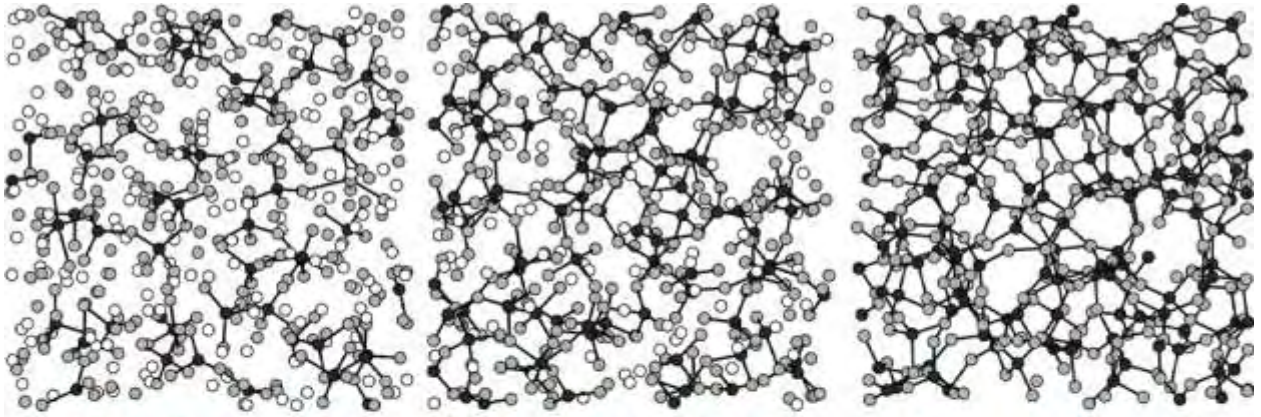
### III.2. Influence sur la viscosité

L'augmentation de la viscosité des bains à base de fluorure de baryum et de zirconium avec le nombre d'oxydation du cation a été montrée par Grande *et al.* [47, 48], pour un rapport atomes de zirconium/fluor constant ( $n_{Zr}/n_F = 0,2$ ) :  $NaF-ZrF_4 < NaF-BaF_2-3ZrF_4 < BaF_2-2ZrF_4 < LaF_3-2BaF_2-7ZrF_4$ . Il a été démontré que la viscosité des mélanges est liée à la formation de complexes de zirconium.

Une modification de la composition affecte donc de manière significative la viscosité des mélanges pour un même système binaire ou ternaire.

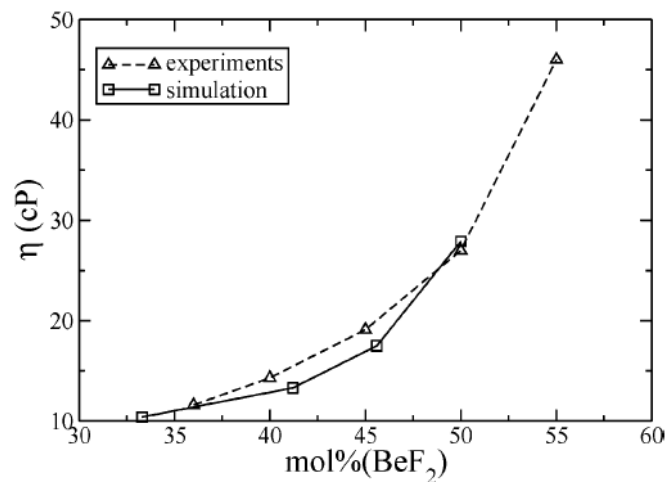
Dracopoulos *et al.* [49] ont étudié des mélanges de  $KF-ZrF_4$  par spectroscopie Raman, et ont suggéré qu'une augmentation de la composition en  $ZrF_4$  conduit à la formation d'espèces octaédriques reliées par les coins et/ou les bords. Par ailleurs, la longueur des chaînes des complexes de zirconium augmente avec la quantité de  $ZrF_4$  en solution ( $ZrF_6^{2-}$ ,  $Zr_2F_{10}^{2-}$ ,  $Zr_3F_{14}^{2-}$ ,  $Zr_4F_{18}^{2-}$ ,  $Zr_5F_{22}^{2-}$ , etc.).

La relation entre viscosité et fluoroacidité a été étudiée par Baes [50] dans des sels fondus à base de fluorure de béryllium  $BeF_2$ . Une diminution de la viscosité par addition d'un élément basique (fluorodonneur) a été observée, provenant de la rupture des liaisons pontantes à base de fluor et donc de la diminution du degré de polymérisation des complexes de béryllium. Ces résultats ont été confirmés à l'aide de méthodes spectroscopiques et par dynamique moléculaire [40, 51-53], où à des concentrations supérieures à 33% mol en  $BeF_2$ , des espèces comme  $Be_2F_7^{3-}$ ,  $Be_3F_{10}^{4-}$ ,  $Be_4F_{13}^{5-}$ , etc. sont formées par des fluors pontés. Comme présenté à la figure I.8, une augmentation du degré de polymérisation des fluorobéryllates ( $Be_nF_{3n+1}^{(n+1)-}$ ) avec la teneur en  $BeF_2$  du mélange  $LiF-BeF_2$  conduit à décrire le mélange fondu comme un liquide semi-cristallin.



**Figure I.8 : Instantanés obtenus par dynamique moléculaire représentant la formation progressive d'un réseau dans les mélanges LiF-BeF<sub>2</sub> fondus à 800°C. A gauche : LiF-BeF<sub>2</sub> (75-25%mol), au centre LiF-BeF<sub>2</sub> (50-50%mol), à droite BeF<sub>2</sub> [54]**

Ces phénomènes associatifs ont alors pour effet d'augmenter de façon significative la viscosité du milieu tel que présenté à la figure I.9.



**Figure I.9 : Variation de la viscosité du mélange liquide LiF-BeF<sub>2</sub> à 600°C en fonction de la teneur en BeF<sub>2</sub> [52]**

Une relation entre fluors pontés, viscosité et fluoroacidité a déjà été envisagée par Williams *et al.* [55]. L'influence du cation alcalin a révélé que les alcalins légers augmentent la viscosité, tandis que les alcalins plus lourds la diminuent. Ainsi la viscosité d'un milieu augmente lorsque l'on change l'alcalin dans l'ordre suivant : Cs → Li.

En synthèse la fluoroacidité des fluorures alcalins augmente dans l'ordre CsF → LiF, entraînant une augmentation du nombre de fluors pontés et par conséquent de la viscosité.

### III.3. Influence sur la pression de vapeur saturante

De par les phénomènes associatifs qu'elle engendre, la fluoroacidité influence également les pressions de vapeur saturante (tensions de vapeur) des mélanges de fluorures fondus. Comme présenté en introduction de ce chapitre, la nature du mélange de sels fondus déplace l'équilibre entre le tétrafluoroborate de potassium  $\text{BF}_4^-$  en solution et le trifluorure de bore gazeux ( $\text{BF}_4^-_{(\text{sol})}/\text{BF}_3(\text{g})$ ). La stabilité en solution est alors directement reliée à la pression de vapeur saturante : plus l'élément est stable en solution, plus sa pression de vapeur saturante est faible.

Des études de mélanges à base de  $\text{BeF}_2$  et  $\text{ZrF}_4$  avec des fluorures alcalins ( $\text{RbF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NaF}$  et  $\text{LiF}$ ) [56-59], ainsi que des mélanges chlorures à base de gallium [60], ont démontré que les composés  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  et  $\text{Ga}^{3+}$  sont des acides de Lewis susceptibles d'accepter des électrons d'une base de Lewis ( $\text{F}^-$  et  $\text{Cl}^-$ ). Tel que représenté sur la figure I.10, le béryllium est hybridé  $sp$  avec deux orbitales  $p$  vacantes susceptibles d'accepter deux doublets électrons de la part de deux bases  $\text{F}^-$ , formant ainsi l'espèce  $\text{BeF}_4^{2-}$  stable en solution pour satisfaire l'hybridation  $sp^3$ .

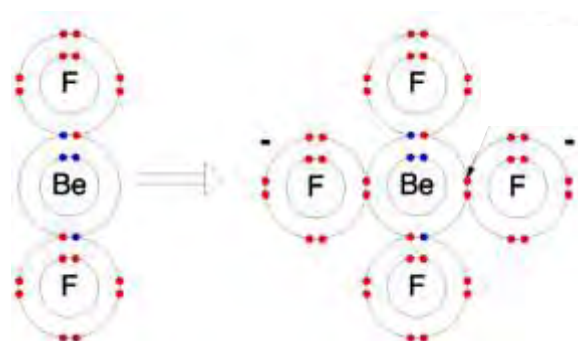


Figure I.10 : Complexation du fluorure de béryllium

La complexation de ces espèces par les fluorures libres accroît leur stabilité en solution (solvatation) et diminue par conséquent leur pression de vapeur saturante.

L'étude de l'influence de la nature du fluorure d'alcalin sur les pressions de vapeur saturante a montré que plus le numéro atomique de l'alcalin est élevé ( $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ ), plus cet élément est fluorodonneur (fluorobasique) et stabilise les espèces en solution.

L'effet de la composition du mélange de fluorures alcalins- $\text{BeF}_2$  ou alcalins- $\text{ZrF}_4$  sur la pression de vapeur saturante est présenté en Figure I.11.

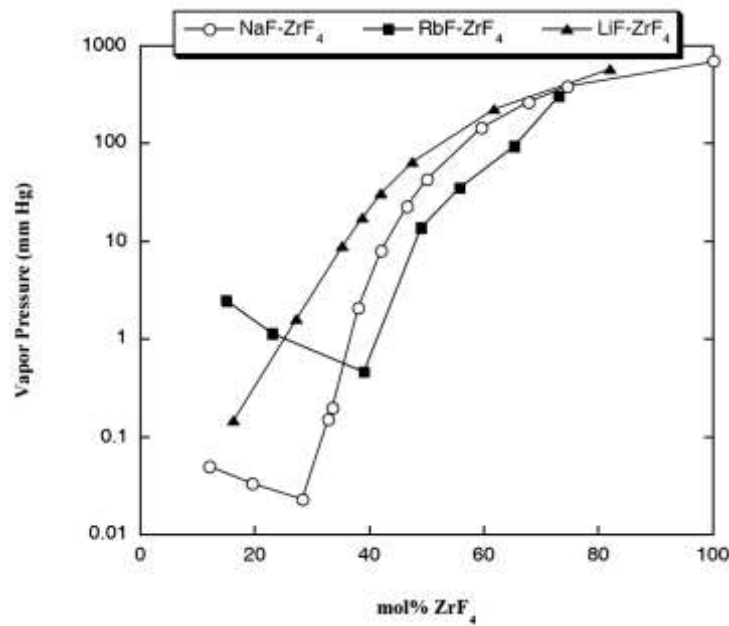


Figure I.11 : Variation des pressions de vapeurs saturantes de mélanges fluorures alcalins-ZrF<sub>4</sub> à 900°C [55]

La diminution de la pression de vapeur saturante quand la teneur en fluorures d'alcalins augmente est attribuée à la complexation des ions béryllium ou zirconium par les fluorures libres. Cette diminution de la tension de vapeur s'accompagne également d'un changement de composition de la vapeur tel que présenté à la figure I.12.

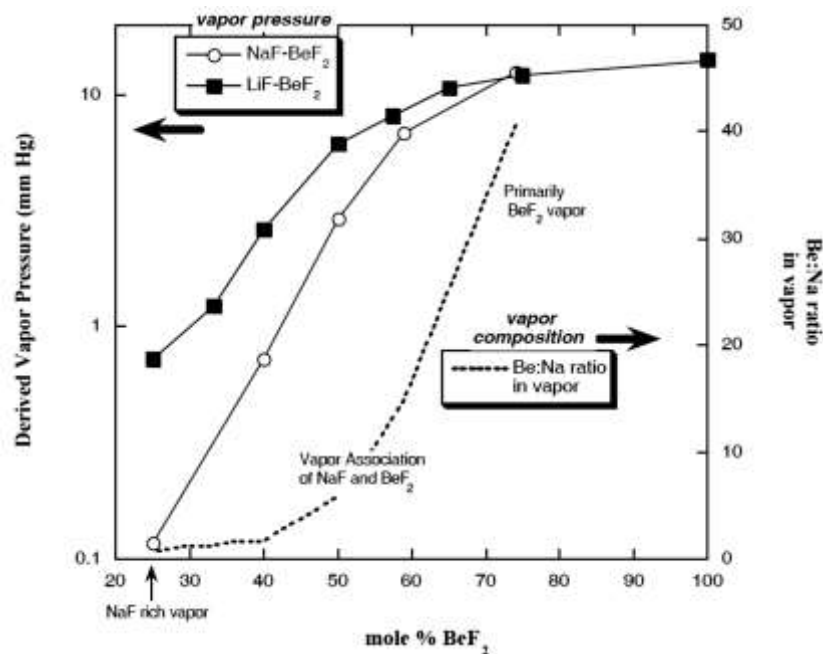


Figure I.12 : Variation de la composition et des pressions de vapeurs saturantes de mélanges fluorures alcalins-BeF<sub>2</sub> à 900°C [55]

La figure I.12 montre que lorsque la teneur du mélange de sels est riche en fluorure alcalin, la vapeur est principalement composée du fluorure alcalin. Pour des compositions intermédiaires, la vapeur est composée d'un complexe entre le fluorure alcalin et le cation en présence. Enfin, pour les systèmes à faibles teneurs en fluorure alcalin, la vapeur est composée majoritairement du fluorure du cation du mélange.

Gilbert *et al.* se sont intéressés au comportement des bains cryolithiques avec ajouts de  $MgF_2$  ou de  $CaF_2$  (deux additifs du procédé Hall-Héroult) [24]. Ils ont observé que l'ajout de  $MgF_2$  entraîne une légère augmentation de la pression de vapeur saturante du mélange, alors que  $CaF_2$  la diminue. Ces auteurs ont montré par spectroscopie Raman que  $CaF_2$  adopte un comportement basique, en entraînant l'augmentation de la teneur en fluorures libres dans le milieu et stabilisant ainsi les espèces  $AlF_4^-$  en  $AlF_5^{2-}$  en solution ; alors que  $MgF_2$  adopte un comportement acide fort en se complexant sous la forme tétraédrique  $MgF_4^{2-}$ , défavorisant la stabilité des complexes fluorés d'aluminium en solution.

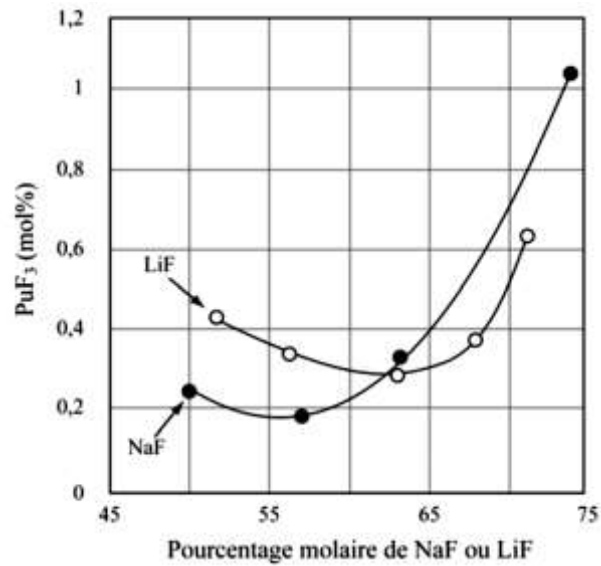
### III.4. Influence sur la solubilité

La fluoroacidité affecte la capacité du sel à solubiliser d'autres espèces, la solubilisation pouvant se faire suivant les deux processus que sont la dissociation (équation I.14) et la complexation (équation I.15):



Dans la majorité des cas, la dissolution d'espèces conduit à la formation de complexes anioniques (équation I.15). La solubilité dépend alors de la formation de ces complexes et varie avec la fluoroacidité du milieu. Dans les années 1950, le Laboratoire National d'Oak Ridge (ORNL) a étudié l'influence de la nature et de la composition de sels à base de  $BeF_2$ -LiF et/ou NaF, et l'effet d'ajouts de  $CeF_3$ ,  $BaF_2$  ou  $ThF_4$  sur la solubilité du trifluorure de plutonium  $PuF_3$  [61].

La figure I.13 présente la solubilité de  $PuF_3$  dans les mélanges LiF- $BeF_2$  et NaF- $BeF_2$  en fonction de leur composition.



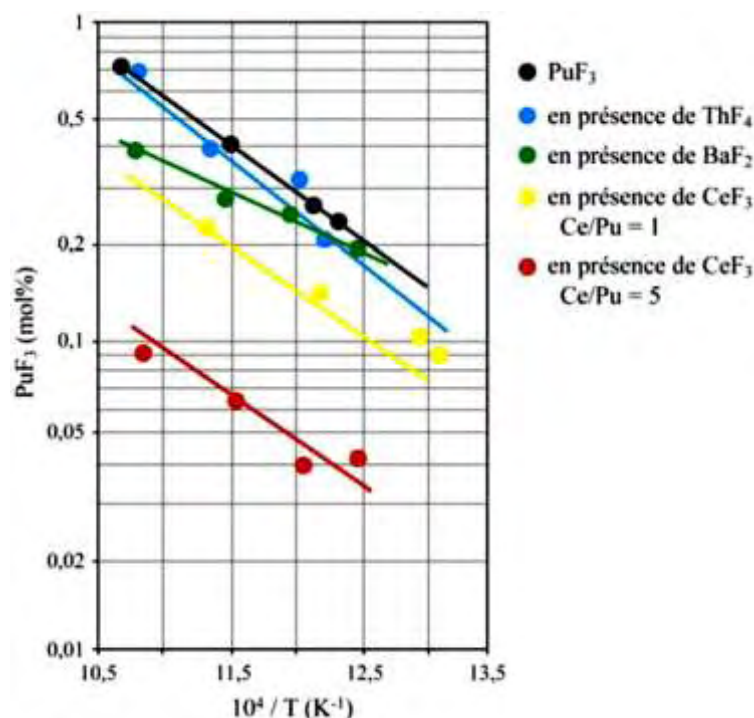
**Figure I.13 : Solubilité de PuF<sub>3</sub> dans des mélanges LiF-BeF<sub>2</sub> et NaF-BeF<sub>2</sub> à 565°C [62]**

Il apparaît que plus le mélange à base de BeF<sub>2</sub> est riche en fluorures alcalins (LiF ou NaF), plus PuF<sub>3</sub> est soluble. En effet, les fluorures alcalins sont reconnus pour être des composés fluorobasiques pouvant libérer des ions F<sup>-</sup>, solubilisant et stabilisant le trifluorure de plutonium sous la forme d'un complexe PuF<sub>3+x</sub><sup>x-</sup>.

La solubilité minimale est obtenue aux compositions eutectiques LiF-BeF<sub>2</sub> 63-37% mol. et NaF-BeF<sub>2</sub> 57-43% mol. De plus, les courbes montrent une augmentation de la solubilité de PuF<sub>3</sub> quand la teneur en BeF<sub>2</sub> augmente : le plutonium doit alors se solubiliser sous une autre forme dans ce milieu moins riche en fluorures libres [63].

L'influence de la présence de composés susceptibles d'accepter des F<sup>-</sup> libres sur la solubilité de PuF<sub>3</sub> dans LiF-BeF<sub>2</sub> est montrée à la figure I.14.





**Figure I.14 : Influence de la présence de composés fluoroacides sur la solubilité de  $\text{PuF}_3$  dans  $\text{LiF-BeF}_2$  (63-37% mol.) [62]**

On remarque que l'ajout d'autres solutés fluorés semble entraîner une compétition avec  $\text{PuF}_3$  afin d'accepter les F libres disponibles, diminuant la solubilité de ce dernier. En effet, plus le rapport  $\text{CeF}_3/\text{PuF}_3$  augmente, plus la solubilité du  $\text{PuF}_3$  diminue. L'ajout de  $\text{BaF}_2$  (fluorobase faible selon Dewing [22]) diminue également la solubilité du trifluorure de plutonium : il se peut alors que cet élément ne soit pas une fluorobase faible mais plutôt, par extension de la notion d'acidité en solution aqueuse, une espèce amphotère. Enfin, l'ajout de  $\text{ThF}_4$  semble avoir une faible influence sur la solubilité.

L'ORNL a également étudié la solubilisation du trifluorure de cérium dans des mélanges à base de fluorures alcalins et de fluorure de béryllium. La solubilité de  $\text{CeF}_3$  augmente dans les mélanges selon l'ordre suivant pour une température donnée :  $\text{LiF-BeF}_2 < \text{LiF-NaF-BeF}_2 < \text{NaF-BeF}_2$  [61]. Cette étude démontre que la quantité de fluorures libres dans ces solvants augmente dans le même ordre.

L'ensemble de ces recherches permet de conclure que plus le mélange de fluorures fondus est fluorodonneur (fluorobasique), plus l'élément est complexé (i.e. stabilisé) et donc plus facilement solubilisé, et enfin que  $\text{NaF}$  est plus fluorodonneur (fluorobasique) que  $\text{LiF}$ .

Remarque : il convient de noter la différence de comportement vis-à-vis de la complexation (ou coordination) des éléments constitutifs du solvant et des solutés. Une diminution de l'acidité entraîne une diminution du nombre de coordination des cations du solvant, alors que cette même diminution d'acidité facilite la mise en solution par complexation des solutés, signifiant ainsi une augmentation de la coordination des solutés.

## IV. Influence de la fluoroacidité sur le potentiel d'un couple électrochimique

L'influence de l'acidité sur les propriétés physico-chimiques des fluorures fondus a été démontrée précédemment.

Dans le cadre du développement de procédés électrochimiques, la fluoroacidité engendre également des modifications du système électrochimique (e.g. potentiels de couples redox) qui sont à l'heure actuelle ni mesurables, ni quantifiables, de par l'absence d'électrode de référence de potentiel fixe en fluorures fondus.

En effet, la multiplicité des solvants et la gamme de température très étendue de ces sels, n'ont pas permis la mise en place d'une électrode de référence universelle. Les mesures électrochimiques sont alors relatives à un solvant.

### IV.1. Définitions

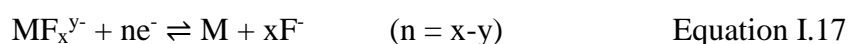
Dans le cas d'une réaction électrochimique, l'équation de Nernst décrit le potentiel d'équilibre ( $E_{i=0}$ ) du couple redox mis en jeu :

$$E_{i=0} = E_{(ox/red)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta} \quad \text{Equation I.16}$$

où  $E_{i=0}$  est le potentiel d'équilibre de l'électrode indicatrice à courant nul (en Volt par rapport à l'électrode de référence : V/ref),  $E^0$  est le potentiel standard caractéristique du couple redox (V/ref),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  est la température (K),  $F$  est

la constante de Faraday ( $96\,485\text{ C mol}^{-1}$ ),  $n$  le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction,  $a$  est l'activité de l'oxydant et/ou du réducteur, et  $\alpha$  et  $\beta$  sont les coefficients stœchiométriques relatifs à l'oxydant et au réducteur.

Cependant, la plupart des systèmes redox mettent également en jeu des espèces ioniques telles que  $F^-$ . Dans le cas d'un couple redox, la réduction d'un complexe fluoré libre des  $F^-$  libres :



Selon l'équation I.16, dans le cas d'une réaction de dépôt d'un métal à partir d'un complexe métallique fluoré en solution, le potentiel d'équilibre est donné par la relation de Nernst :

$$E_{i=0} = E_{(MF_x^{y-}/M)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{MF_x^{y-}}}{a_M \cdot (a_{F^-})^x} \quad \text{Equation I.18}$$

L'activité d'un corps pur, ici le métal  $M$  déposé, étant égale à l'unité, le potentiel d'équilibre prend alors une valeur fonction de l'activité du complexe métallique et de l'activité des ions  $F^-$  libres.

Comme dans le cas des solutions aqueuses, il existe une analogie entre une échelle de potentiel (mesures des phénomènes oxydo-réducteurs) et une échelle d'acidité (mesure des phénomènes d'acido-basicité dans un solvant donné) :  $E=f(pF)$ , comme le montrent les équations suivantes :

$$E_{i=0} = E_{(MF_x^{y-}/M)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{MF_x^{y-}} - x \frac{RT}{nF} \ln a_{F^-} \quad \text{Equation I.19}$$

$$\Leftrightarrow E_{i=0} = E_{(MF_x^{y-}/M)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{MF_x^{y-}} + 2.3x \frac{RT}{nF} pF \quad \text{Equation I.20}$$

Pour des bains ayant des valeurs de fluoroacidité proches, l'hypothèse que le complexe métallique ait une coordinance moyenne identique dans ces solvants peut être envisagée. Le potentiel standard  $E^0$  du couple  $MF_x^{y-}/M$  (valeur thermodynamique), étant influencé par la complexation du soluté, peut alors être supposé constant.

La mesure du potentiel à courant nul d'une électrode indicatrice est de ce fait fonction de l'activité du complexe métallique en solution, et du potentiel standard apparent  $E^*$  du couple redox  $MF_x^{y-}/M$  prenant en compte le potentiel standard  $E^0$  et l'activité des fluorures libres.

$$E_{i=0} = E_{(MF_x^{y-}/M)}^* + \frac{RT}{nF} \ln a_{MF_x^{y-}} \quad \text{Equation I.21.a}$$

$$E_{(MF_x^{y-}/M)}^* = E_{(MF_x^{y-}/M)}^0 - x \frac{RT}{nF} \ln a_{F^-} \quad \text{Equation I.21.b}$$

La fluoroacidité influence alors les valeurs des potentiels des couples redox qui caractérisent ces systèmes.

Comme présenté précédemment (§I.3), des études réalisées en milieux de chlorures fondus ont montré l'influence de la nature du solvant sur les propriétés électrochimiques et thermodynamiques des lanthanides. Ainsi Novoselova et Smolenskii ont étudié l'influence de la nature du milieu, et par conséquent de la chloroacidité, sur les potentiels standards apparents des lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm et Yb) et sur leurs coefficients de diffusion dans différents solvants (3LiCl-2KCl, NaCl-KCl, NaCl-KCl-CsCl, NaCl-2CsCl) et un domaine de températures compris entre 300 et 900°C [15, 16].

La détermination de potentiels standards apparents a été réalisée à l'aide d'une électrode de référence en chlorures fondus, permettant la comparaison directe des valeurs de potentiels obtenues dans les différents milieux étudiés.

Ces résultats montrent des variations significatives des potentiels standards apparents et des coefficients de diffusion des espèces dans différents milieux, et ces valeurs ont ensuite été reliées au potentiel ionique I (nm<sup>-1</sup>) du mélange de chlorures fondus :

$$I = \sum_{i=1}^N n_i z_i / r_i \quad \text{Equation 1.22}$$

$n_i$  étant la fraction molaire d'un des N différents cations du solvant,  $z_i$  sa charge, et  $r_i$  le rayon de l'alcalin déterminé à partir des travaux de Shannon [64]. Dans le cas de mélange de chlorures fondus, le rayon de l'alcalin considéré est donné par la relation suivante :

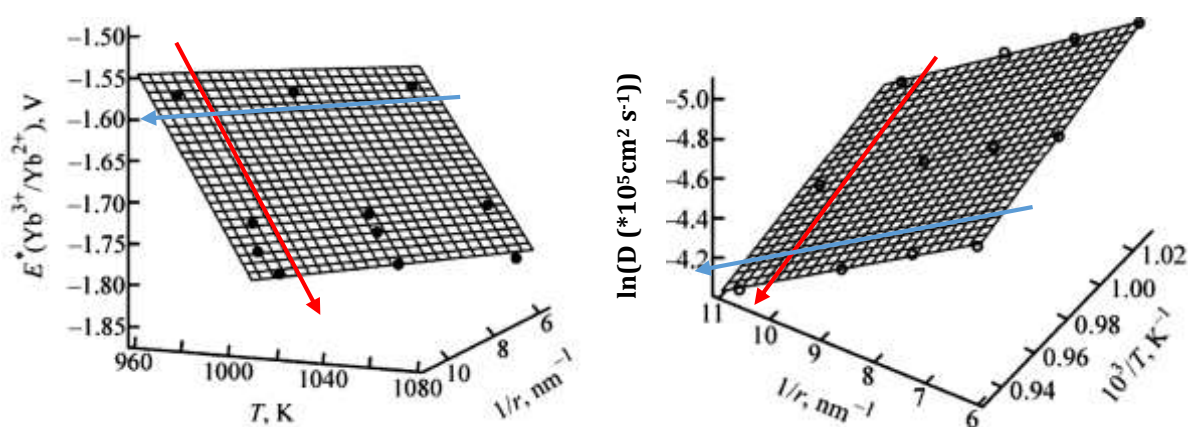
$$r(M^+) = \sum_{i=1}^N n_i r_i \quad \text{Equation 1.23}$$

Les valeurs des rayons cationiques moyens et des potentiels ioniques sont regroupées dans le tableau I.1.

Cations	3Li <sup>+</sup> -2K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> -K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> -K <sup>+</sup> -Cs <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> -2Cs <sup>+</sup>
r(M <sup>+</sup> ) (nm)	0,101	0,120	0,139	0,145
I (nm <sup>-1</sup> )	9,9	8,3	7,2	6,9

**Tableau I.1 : valeurs des potentiels ioniques I des mélanges étudiés**

La nature du mélange, et par conséquent son potentiel ionique, impacte directement les potentiels standards apparents et les coefficients de diffusion des espèces étudiées tel que présenté sur la figure I.15.



**Figure I.15 : Variations des potentiels standards apparents et des coefficients de diffusion de Yb(III) en fonction du potentiel ionique des mélanges étudiés et de la température [15]**

Une diminution des potentiels standards apparents et une augmentation des coefficients de diffusion sont observées lorsque la température augmente à potentiel ionique constant (flèche rouge). A l'inverse une augmentation des  $E^*$  et une diminution des coefficients de diffusion sont observées lorsque le potentiel ionique augmente à température constante (flèche bleue).

Ces phénomènes sont dus à une augmentation de la stabilité des complexes de lanthanides  $\text{LnCl}_{3+x}^{x-}$  lorsque la force ionique diminue.

Des résultats similaires ont également été observés en milieux de fluorures fondus. Mellors ainsi que Senderoff et leurs co-auteurs ont étudié l'influence de la nature du mélange de fluorures fondus sur la préparation de dépôts de métaux réfractaires [2, 3]. Ils ont montré que la stabilité des complexes fluorés de ces métaux augmente quand la fluorobasicité du milieu augmente (dans l'ordre suivant :  $\text{LiF-NaF} < \text{LiF-KF} < \text{LiF-NaF-KF} < \text{NaF-KF}$ ).

Remarque : ces résultats sont à mettre en relation avec les potentiels de réduction des différents alcalins des solvants étudiés : le potassium se réduit en premier ( $-4,806 \text{ V}/\text{F}_{2(\text{g})}/\text{F}^-$  à  $750^\circ\text{C}$ ), suivi du sodium ( $-4,840 \text{ V}/\text{F}_{2(\text{g})}/\text{F}^-$  à  $750^\circ\text{C}$ ), puis du lithium ( $-5,328 \text{ V}/\text{F}_{2(\text{g})}/\text{F}^-$  à  $750^\circ\text{C}$ ). Ainsi dans NaF-KF, LiF-NaF-KF et LiF-KF, la réduction du potassium détermine la limite cathodique de la fenêtre électrochimique, alors que c'est le sodium dans LiF-NaF. Un effet combiné de la complexation du soluté et du potentiel de réduction du solvant peut expliquer la codéposition des métaux réfractaires et de l'alcalin du solvant dans les solvants étudiés les plus basiques.

Dans les sels fondus, la complexation d'un élément abaisse son potentiel standard et l'augmentation de la taille du complexe entraîne une diminution du coefficient de diffusion de ce dernier, de façon analogue aux solutions aqueuses.

La mesure expérimentale d'un potentiel permettant de quantifier l'influence de la fluoroacidité sur les réactions électrochimiques nécessite l'emploi d'une électrode de référence pouvant être mise en œuvre quel que soit le milieu de fluorures fondus étudié.

Néanmoins, l'absence d'électrode de référence fiable et stable en fluorures fondus ne permet pas une étude qualitative précise de ces phénomènes.

De nombreuses études ont été réalisées depuis les années 1970 sur le développement d'électrodes de référence. Ces électrodes sont principalement de type première espèce, ayant pour couple redox Ni(II)/Ni. Cependant, de nombreuses limitations ont été rencontrées (propriétés chimiques et mécaniques) : aucun modèle n'est utilisable dans une grande gamme de température ou de mélanges de fluorures fondus, et la fragilité ainsi que les faibles durées de vie de ces électrodes ont également été soulignées.

Remarque : une synthèse sur les modèles d'électrodes de référence proposés dans la bibliographie est présentée dans le chapitre 5.

## IV.2. Détermination de données thermodynamiques

### IV.2.1. Définition d'une électrode de référence

Une électrode de référence est constituée d'un couple oxydant-réducteur unique, de composition connue et dont la réaction mise en jeu soit rapide et réversible. L'interface électrochimique doit également atteindre rapidement l'équilibre thermodynamique, par rapport à l'échelle de temps de la mesure.

Pour être considérée comme référence, une électrode doit donc posséder certaines propriétés électrochimiques et technologiques [65, 66]:

➤ Critères électrochimiques :

- le potentiel de l'électrode à courant nul est un potentiel d'équilibre qui répond à la loi de Nernst,
- le potentiel d'électrode est stable dans le temps et reproductible,
- l'électrode est non-polarisable et réversible,
- l'électrode est compatible avec le domaine d'étude.

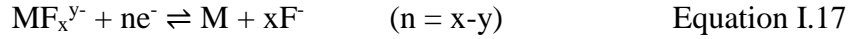
➤ Critères technologiques :

- construction et manipulation faciles,
- risque de contamination par le bain extérieur réduit au minimum,
- potentiel de jonction stable, défini et faible.

Il convient donc de vérifier expérimentalement que l'électrode est stable, réversible et reproductible quel que soit le milieu. Dans ce but, Barbier et Rameau ont mis au point une série d'essais applicables à n'importe quel milieu, permettant de qualifier le comportement d'une électrode de référence [66].

### IV.2.2. Détermination d'un potentiel standard

Dans le cas d'un dépôt métallique en fluorures fondus, l'équation générale de la réaction électrochimique est donnée par l'équation I.17. La mesure du potentiel à courant nul du couple redox par rapport à une électrode de référence, fournit la variation du potentiel en fonction de l'activité de l'élément à déposer (Equation I.19).



$$E_{i=0} = E_{(\text{MF}_x^{y-}/\text{M})}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{MF}_x^{y-}} - x \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{F}^-} \quad \text{Equation I.19}$$

L'activité  $a$  d'une espèce  $i$ , correspond au produit du coefficient d'activité  $\gamma$  par la concentration  $C$  de l'espèce considérée :  $a_i = \gamma_i C_i$ .

$$E_{i=0} = E_{(\text{MF}_x^{y-}/\text{M})}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{MF}_x^{y-}} + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\text{MF}_x^{y-}} - x \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{F}^-} \quad \text{Equation I.24}$$

$$\Leftrightarrow E_{i=0} - \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{MF}_x^{y-}} = E_{(\text{MF}_x^{y-}/\text{M})}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\text{MF}_x^{y-}} - x \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{F}^-} \quad \text{Equation I.25}$$

L'extrapolation de  $E_{i=0} - \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{MF}_x^{y-}}$  à dilution infinie ( $\gamma \xrightarrow{C \rightarrow 0} 1$ ) en fonction de la concentration fournit alors la valeur du potentiel standard  $E^0$  du couple  $\text{MF}_x^{y-}/\text{M}$  pondérée par un terme fonction de l'activité des fluorures libres.

$$\lim_{C \rightarrow 0} (E_{i=0} - \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{MF}_x^{y-}}) = E_{(\text{MF}_x^{y-}/\text{M})}^0 - x \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{F}^-} \quad \text{Equation I.26}$$

Si la mesure est réalisée dans un milieu totalement basique, c'est-à-dire où tous les fluors dissociés sont des fluorures libres, l'activité des  $\text{F}^-$  libres étant alors supposée égale à l'unité, le potentiel standard  $E^0$  (valeur thermodynamique) par rapport à l'électrode de référence d'un couple redox peut-être déterminé.

Néanmoins, dans le cadre de cette étude, l'application recherchée est la mesure directe de l'activité des fluorures libres en solution. Dans cet objectif, la détermination et la comparaison de potentiels standards apparents d'un même couple redox fournissent des informations quantitatives sur la fluoroacidité des solvants.



### IV.2.3. Détermination quantitative de la fluoroacidité

La détermination du potentiel standard selon l'équation I.26 étant fonction de l'activité des fluors libres et de la complexation  $x$ , il s'agit donc d'un potentiel standard apparent  $E^*$ .

$$E_{(MF_x^{y-}/M)}^* = E_{(MF_x^{y-}/M)}^0 - x \frac{RT}{nF} \ln a_{F^-} \quad \text{Equation I.21.b}$$

L'établissement d'une électrode de référence, de potentiel fixe et connu, doit permettre la mesure et la comparaison directe des potentiels standards apparents mesurés pour un même couple redox dans différents milieux.

Pour deux solvants ayant des valeurs de fluoroacidité proches, le potentiel standard  $E^0$  d'un même couple redox peut être considéré comme identique. Ainsi, le potentiel standard apparent  $E^*$  d'un couple électrochimique est propre à chaque solvant étudié, et sa détermination par extrapolation à dilution infinie selon l'équation I.26 dans différents milieux à température donnée fournit alors une évaluation de la fluoroacidité.

$$\left(E_{(MF_x^{y-}/M)}^*\right)_2 - \left(E_{(MF_x^{y-}/M)}^*\right)_1 = x_1 \frac{RT}{nF} \ln(a_{F^-})_1 - x_2 \frac{RT}{nF} \ln(a_{F^-})_2 \quad \text{Equation I.27}$$

$$\Delta E_{(MF_x^{y-}/M)}^* = 2,3 \frac{RT}{nF} (x_2 pF_2 - x_1 pF_1) \quad \text{Equation I.28}$$

Il est cependant nécessaire de connaître la coordinance moyenne  $x_i$  d'un soluté dans un solvant  $i$  pour conclure sur la fluoroacidité des milieux vis-à-vis de la différence de potentiels standards apparents.

La synthèse des recherches sur l'évolution des coordinances par RMN dans les fluorures fondus et par mesures électrochimiques dans les chlorures fondus, aboutit aux conclusions suivantes :

- la coordinance moyenne des cations du solvant augmente avec la solvoacidité,
- la coordinance moyenne d'un soluté diminue avec la solvoacidité.

L'évolution des coordinances des solutés et des solvants semble cohérente. Plus le solvant va être acide, plus il aura tendance à attirer les fluorures libres à lui, diminuant ainsi la complexation du soluté.

Ainsi, si le solvant 2 est plus fluoroacide que le solvant 1, cela signifie que le soluté est moins complexé dans le bain 2 :  $x_2 < x_1$ . De par la définition de la fluoroacidité :  $0 \leq (a_{F^-})_2 < (a_{F^-})_1 \leq 1$ , soit  $\ln(a_{F^-})_2 < \ln(a_{F^-})_1 \leq 0$ . Par conséquent  $x_2 \ln(a_{F^-})_2 < x_1 \ln(a_{F^-})_1$ , soit  $x_1 \ln(a_{F^-})_1 - x_2 \ln(a_{F^-})_2 > 0$ .

D'après ces observations, si la différence  $\left(E_{(MF_x^{y-}/M)}^*\right)_2 - \left(E_{(MF_x^{y-}/M)}^*\right)_1$  est positive à une température donnée, le solvant 2 est plus acide que le solvant 1.

La mesure de potentiels standards apparents d'un même couple redox dans différents milieux de fluorures fondus par rapport à une électrode de référence stable de potentiel fixe, doit permettre de discriminer les solvants vis-à-vis de leur fluoroacidité, et ainsi de jouer le rôle d'indicateur afin d'établir une échelle quantitative relative de fluoroacidité.

#### IV.2.4. Détermination des coefficients d'activité

Une fois le potentiel standard apparent d'un couple redox déterminé, la mesure du potentiel de Nernst d'une électrode indicatrice par rapport à l'électrode de référence fournit, pour chaque concentration, la valeur du coefficient d'activité  $\gamma$  traduisant l'écart à l'idéalité.

$$\gamma = \exp \left[ \frac{nF}{RT} \left( E_{i=0} - E_{MF_x^{y-}/M}^0 - \frac{RT}{nF} \ln C + x \frac{RT}{nF} \ln a_{F^-} \right) \right] \quad \text{Equation I.29}$$

$$\Leftrightarrow \gamma = \exp \left[ \frac{nF}{RT} \left( E_{i=0} - E_{MF_x^{y-}/M}^* - \frac{RT}{nF} \ln C \right) \right] \quad \text{Equation I.30}$$

Cette électrode est donc essentielle pour une connaissance approfondie des milieux de fluorures fondus, ainsi que pour la détermination de grandeurs thermodynamiques.

## V. Conclusions et objectifs

### V.1. Etude de la fluoroacidité

L'étude bibliographique a révélé l'importance de la fluoroacidité dans la mise place d'un procédé en milieu de fluorures fondus. Elle influence ainsi de nombreuses propriétés physico-chimiques et électrochimiques dont les principaux effets sont rassemblés dans le tableau I.2.

Solvant	Fluorobasique	Fluoroacide
[F <sup>-</sup> ] libres	+	-
Nombre de coordination des cations du solvant	-	+
Nombre de coordination des solutés	+	-
Pontage entre différents complexes	-	+
Viscosité	-	+
Pression de vapeur saturante	-	+
Solubilité des solutés	+	-
Potentiel standard apparent E* d'un même couple redox	-	+

**Tableau I.2 : Influence de la fluoroacidité sur des paramètres physico-chimiques et électrochimiques**

Cependant, la complexation d'un soluté dans un milieu fluorobasique, ayant pour effet de diminuer son potentiel standard apparent, peut perturber le dépôt électrolytique de certains métaux (co-dépôt de solvant).

Les propriétés électrochimiques (fenêtre de potentiels accessible) et physico-chimiques (viscosité, solubilité...), combinées à la connaissance de la fluoroacidité, sont alors déterminantes dans le choix d'un solvant pour la réalisation d'un procédé électrochimique.

Il n'existe actuellement aucune échelle quantitative de fluoroacidité de mélanges de fluorures fondus, seuls les éléments fluorés alcalins et alcalino-terreux ont pu être discriminés. L'objectif de cette étude est donc de proposer une échelle de fluoroacidité relative de mélanges de fluorures fondus et d'étudier l'influence de la fluoroacidité sur des paramètres physico-chimiques.

## V.2. Mise au point d'une électrode de référence en fluorures fondus

De nombreuses études ont été réalisées afin de mettre en place une électrode de référence stable et fiable, particulièrement en milieux de fluorures fondus. Cependant, les modèles d'électrodes proposés ne possèdent pas les caractéristiques requises inhérentes à l'établissement d'une véritable référence : aucun modèle n'est utilisable dans une grande gamme de températures ou de solvants, et la fragilité et la faible durée de vie ont également été soulignées.

Actuellement la mesure des potentiels se fait à l'aide d'électrodes dites de comparaison, constituées d'un fil de métal plongeant dans le bain (ex : fil de platine). L'oxygène dissous adsorbé à la surface du platine constitue une électrode de seconde espèce  $\text{Pt/PtO}_x/\text{O}^{2-}$ , dont le potentiel dépend de la concentration résiduelle en ions oxyde dans le bain [67]. Ce type d'électrode se révèle stable en conditions de microélectrolyses, mais en macroélectrolyses la dérive du potentiel de cette électrode peut atteindre 0,6 V.

Un des objectifs de cette étude est donc la mise au point d'une électrode de référence de potentiel fixe et connu, et d'utilisation universelle pour tout solvant et toute température.

Cette électrode de référence permettrait la détermination de potentiels standards apparents d'un même couple redox dans différents milieux, afin d'évaluer de façon quantitative la fluoroacidité des fluorures fondus.

La voie de recherche privilégiée est l'utilisation d'une électrode de première espèce à base de tantale, système électrochimique rapide, réversible et déjà étudié au sein du Laboratoire de Génie Chimique [68-70]. Un fil de tantale au contact d'un mélange de fluorures fondus et d'ions  $\text{Ta(V)}$  est contenu dans une nacelle en nitrure de bore (BN), matériau isolant et résistant à haute température. L'électrode indicatrice formée par le fil de tantale prend alors un potentiel

fixe, fonction de l'activité en ions  $Ta(V)$  et en ions  $F^-$  libres du mélange de sel dans le compartiment en BN.

Le contact ionique entre la référence et le solvant à étudier peut être assuré soit par un capillaire, soit par une membrane ionique (de type trifluorure de lanthane  $LaF_3$ ), soit par une membrane poreuse. Dans tous les cas, les risques de contamination doivent être limités.

## Références

- [1] D. Inman and S. H. White, "The production of refractory metals by the electrolysis of molten salts; design factors and limitations," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 8, pp. 375-390, 1978.
- [2] G. W. Mellors and S. Senderoff, "Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals: I. Niobium," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 112, pp. 266-272, 1965.
- [3] S. Senderoff, G. W. Mellors, and W. J. Reinhart, "The Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals: II. The Electrode Reactions in the Deposition of Tantalum," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 112, pp. 840-845, 1965.
- [4] V. Daněk, *Physico-Chemical Analysis of Molten Electrolytes*. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.
- [5] G. W. Mellors and S. Senderoff, "Electrodeposition of Coherent Coatings of Refractory Metals: VII. Zirconium Diboride," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 118, pp. 220-225, 1971.
- [6] J. D. Kellner, "Electrodeposition of coherent boron," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 120, pp. 713-716, 1973.
- [7] M. Makyta, V. Daněk, G. M. Haarberg, and J. Thonstad, "Electrodeposition of Titanium Diboride from fused salts," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 26, pp. 319-324, 1996.
- [8] M. Pourbaix, N. De Zoubov, J. Van Muyllder, and Cebelcor, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25° C*: Gauthier-Villars et Cie, 1963.
- [9] H. Lux, "'Säuren' und 'Basen' im Schmelzfluss: Die Bestimmung der Sauerstoffionen-Konzentration," *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, vol. 45, pp. 303-309, 1939.
- [10] H. Flood and T. Förland, "The acidic and basic properties of oxides," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 1, pp. 592-604, 1947.
- [11] B. Trémillon, "Diagrammes d'équilibre potentiel-acidité (E-pO<sup>2-</sup>) dans les sels et hydroxydes alcalins fondus," *Pure Applied Chemistry*, vol. 25, pp. 395-428, 1971.
- [12] B. Trémillon, *La chimie en solvants non-aqueux*. Paris: Presses Universitaires de France, 1971.
- [13] B. Trémillon and G. Letisse, "Propriétés en solution dans le tetrachloroaluminate de sodium fondu I. systèmes "acide-base"," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 17, pp. 371-386, 1968.
- [14] B. Trémillon, "Acid-Base Effects in Molten Electrolytes," in *Molten Salt Chemistry*. vol. 202, G. Mamantov and R. Marassi, Eds., ed: Springer Netherlands, 1987, pp. 279-303.
- [15] A. Novoselova and V. Smolenski, "The influence of solvent nature on thermodynamic properties of the Tm(III) + e<sup>-</sup> ⇌ Tm(II) reaction in molten chlorides," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 48, pp. 140-144, 2012.
- [16] A. V. Novoselova and V. V. Smolenskii, "Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in Alkali metal chloride melts," *Radiochemistry*, vol. 55, pp. 243-256, 2013.

- [17] P. Chamelot and J. C. Poignet, "Expérimentation et électrochimie dans les sels fondus," in *Sels fondus à haute température*, ed Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009.
- [18] J. Badoz-Lambling and J. P. Saget, "Electrochimie dans les mélanges NaF+AlF<sub>3</sub> fondus," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, vol. 271, pp. 250-253, 1970.
- [19] P. Homsy, "Propriétés chimiques et électrochimiques des mélanges NaF-AlF<sub>3</sub> fondus," Ph. D, Sciences Physiques, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, 1975.
- [20] P. Homsy, V. Plichon, and J. Badoz-Lambling, "Réactions d'échange de l'ion fluorure dans la cryolithe et dans le tétrafluoroaluminate de sodium fondus," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 81, pp. 141-150, 1977.
- [21] D. Elwell, "Electrowinning of silicon from solutions of silica in alkali metal fluoride/alkaline earth fluoride eutectics," *Solar Energy Materials*, vol. 5, pp. 205-210, 1981.
- [22] E. W. Dewing, "The effects of additives on activities in cryolite melts," *Metallurgical Transactions B*, vol. 20B, pp. 657-677, 1989.
- [23] E. W. Dewing, "The Chemistry of the Alumina Reduction Cell," *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 30, pp. 153-161, 1991.
- [24] B. Gilbert, E. Robert, E. Tixhon, J. E. Olsen, and T. Østvold, "Structure and Thermodynamics of NaF-AlF<sub>3</sub> Melts with Addition of CaF<sub>2</sub> and MgF<sub>2</sub>," *Inorganic Chemistry*, vol. 35, pp. 4198-4210, 1996.
- [25] S. Jaskierowicz, "Extraction des actinides et des lanthanides du combustible du réacteur rapide à sels fondus," Ph. D., Institut de Physique Nucléaire, Université Paris Sud, Paris, 2012.
- [26] S. Jaskierowicz, S. Delpech, C. Slim, and G. Picard, "Attempt to classify various molten fluoride mixtures," in *Proceedings of the First ACSEPT International Workshop* Lisbon, Portugal, 2010.
- [27] V. Ghetta, J. Fouletier, and P. Taxil, *Sels fondus à haute température*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009.
- [28] A. L. Bieber, "Dépôt électrolytique et électroraffinage du silicium en milieux de fluorures fondus," Ph. D, Génie des Procédés et de l'Environnement, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2011.
- [29] A. L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Chamelot, and P. Taxil, "Fluoroacidity evaluation in molten salts," *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 5022-5027, 2011.
- [30] R. Boen and J. Bouteillon, "The electrodeposition of silicon in fluoride melts," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 13, pp. 277-288, 1983.
- [31] Y. Kashiwaya and A. Cramb, "Kinetics of formation and dissociation of Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 33, pp. 129-136, 2002.
- [32] M. Salanne, R. Vuilleumier, P. A. Madden, C. Simon, P. Turq, and B. Guillot, "Polarizabilities of individual molecules and ions in liquids from first principles," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 494207, 2008.

- [33] M. Salanne, B. Rotenberg, S. Jahn, R. Vuilleumier, C. Simon, and P. Madden, "Including many-body effects in models for ionic liquids," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 131, pp. 1-16, 2012.
- [34] L. M. Toth, "Coordination effects on the spectrum of uranium(IV) in molten fluorides," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 75, pp. 631-636, 1971.
- [35] L. M. Toth and G. E. Boyd, "Raman spectra of thorium(IV) fluoride complex ions in fluoride melts," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 77, pp. 2654-2657, 1973.
- [36] L. M. Toth, A. S. Quist, and G. E. Boyd, "Raman Spectra of Zirconium(IV) Fluoride Complex Ions in Fluoride Melts and Polycrystalline solids," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 77, pp. 1384-1388, 1973.
- [37] C. Bessada, A.-L. Rollet, A. Rakhmatullin, I. Nuta, P. Florian, and D. Massiot, "In situ NMR approach of the local structure of molten materials at high temperature," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, pp. 374-380, 2006.
- [38] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.-L. Rollet, and D. Zanghi, "High temperature NMR approach of mixtures of rare earth and alkali fluorides: An insight into the local structure," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 130, pp. 45-52, 2009.
- [39] A.-L. Rollet, S. Godier, and C. Bessada, "High temperature NMR study of the local structure of molten  $\text{LaF}_3$ -AF (A = Li, Na, K and Rb) mixtures," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, pp. 3222-3228, 2008.
- [40] A.-L. Rollet and M. Salanne, "Studies of the local structures of molten metal halides," *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)*, vol. 107, pp. 88-123, 2011.
- [41] E. Tixhon, E. Robert, and B. Gilbert, "Molten  $\text{KF-AlF}_3$  system: A study by Raman spectroscopy," *Applied Spectroscopy*, vol. 48, pp. 1477-1482, 1994.
- [42] H. Matsuura, S. Watanabe, H. Akatsuka, Y. Okamoto, and A. K. Adya, "XAFS analyses of molten metal fluorides," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 130, pp. 53-60, 2009.
- [43] O. Pauvert, M. Salanne, D. Zanghi, C. Simon, S. Reguer, D. Thiaudière, Y. Okamoto, H. Matsuura, and C. Bessada, "Ion Specific Effects on the Structure of Molten AF- $\text{ZrF}_4$  Systems ( $\text{A}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{and K}^+$ )," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, pp. 9160-9167, 2011.
- [44] O. Pauvert, "Etude structurale de sels fondus d'intérêts nucléaires par RMN et EXAFS haute température," Ph. D, Chimie des matériaux, Université d'Orleans, Orleans, 2009.
- [45] M. Levesque, V. Sarou-Kanian, M. Salanne, M. Gobet, H. Groult, C. Bessada, P. A. Madden, and A.-L. Rollet, "Structure and dynamics in yttrium-based molten rare earth alkali fluorides," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, pp. -, 2013.
- [46] F. Lantelme and H. Groult, *Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications*: Elsevier Science, 2013.
- [47] T. Grande, H. A. Øye, and S. Julsrud, "Viscosity and density of molten barium zirconate and related melts," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 161, pp. 152-156, 1993.



- [48] T. Grande, S. Aasland, and S. Julsrud, "Physical Thermodynamic Model of Alkali and Alkaline-Earth Fluorozirconate Glass-Forming Melts," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, pp. 1405-1415, 1997.
- [49] V. Dracopoulos, J. Vagelatos, and G. N. Papatheodorou, "Raman spectroscopic studies of molten  $ZrF_4$ -KF mixtures and of  $A_2ZrF_6$ ,  $A_3ZrF_7$  ( $A = Li, K$  or  $Cs$ ) compounds," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, pp. 1117-1122, 2001.
- [50] C. F. Baes Jr, "A polymer model for  $BeF_2$  and  $SiO_2$  melts," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 1, pp. 159-169, 1970.
- [51] M. Salanne, "Modélisation atomique de sels fondus fluorés à haute température," Ph. D, Matière Condensée : Chimie et Organisation, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, 2006.
- [52] M. Salanne, C. Simon, P. Turq, R. J. Heaton, and P. A. Madden, "A First-Principles Description of Liquid  $BeF_2$  and Its Mixtures with  $LiF$ : 2. Network Formation in  $LiF$ - $BeF_2$ ," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 11461-11467, 2006/06/01 2006.
- [53] M. Salanne, C. Simon, P. Turq, and P. A. Madden, "Conductivity-Viscosity-Structure: Unpicking the Relationship in an Ionic Liquid†," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, pp. 4678-4684, 2007.
- [54] M. Salanne, C. Simon, P. Turq, N. Ohtori, and P. A. Madden, "Modeling of Molten Salts," in *Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications*, ed: Elsevier Science, 2013.
- [55] D. Williams, L. Toth, and K. Clarno, *Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the Advanced High-Temperature Reactor (AHTR)*, 2006.
- [56] K. A. Sense, C. A. Alexander, R. E. Bowman, and R. B. Filbert, "Vapor Pressure and Derived Information of the Sodium Fluoride-Zirconium Fluoride System: Description of a Method for the Determination of Molecular Complexes Present in the Vapor Phase," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 61, pp. 337-344, 1957.
- [57] S. Cantor, R. F. Newton, W. R. Grimes, and F. F. Blankenship, "Vapor Pressures and Derived Thermodynamic Information for the System  $RbF$ - $ZrF_4$ ," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 62, pp. 96-99, 1958.
- [58] K. A. Sense and R. W. Stone, "Vapor Pressures and Molecular Composition of Vapors of the Sodium Fluoride-Beryllium Fluoride System," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 62, pp. 453-457, 1958.
- [59] K. A. Sense and R. W. Stone, "Vapor Pressure and Molecular Composition of Vapors of the  $RbF$ - $ZrF_4$  and  $LiF$ - $ZrF_4$  Systems," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 62, pp. 1411-1418, 1958.
- [60] D. Williams, G. Del Cul, L. M. Toth, and E. M. Collins, "The influence of Lewis acid/base chemistry on the removal of gallium by volatility from weapons-grade plutonium dissolved in molten chlorides," *Nuclear Technology*, vol. 136, pp. 367-370, 2001.
- [61] W.D. Manly, D.A. Douglas, A. Taboada, and W.R. Grimes, *Molten-Salt Reactor program - Part 2. Materials studies*, 1958.
- [62] C. J. Barton, "Solubility of Plutonium Trifluoride in Fused-Alkali Fluoride-Beryllium Fluoride Mixtures," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 64, pp. 306-309, 1960.

- [63] R. E. Thoma, *Chemical Feasibility of Fueling Molten Salt Reactors with PuF<sub>3</sub>*, 1968.
- [64] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Cryst.*, vol. A 32, pp. 761-767, 1976.
- [65] G. Morand and J. Hladik, *Électrochimie des sels fondus : Thermodynamique et cinétique aux électrodes*: Masson, 1969.
- [66] M. J. Barbier and J. J. Rameau, "Répertoire des électrodes de référence utilisables dans les solutions aqueuses, les solvants organiques et minéraux et les sels fondus," *Bulletin de la société chimique de France*, vol. 4, pp. 1268-1275, 1973.
- [67] A. D. Graves and D. Inman, "Adsorption and the differential capacitance of the electrical double-layer at platinum/halide metal interface," *Nature*, vol. 208, pp. 481-482, 1965.
- [68] P. Taxil and J. Mahenc, "Formation of corrosion-resistant layers by electrodeposition of refractory metals or by alloy electrowinning in molten fluorides," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 17, pp. 261-269, 1987.
- [69] P. Chamelot, P. Taxil, and B. Lafage, "Voltammetric studies of tantalum electrodeposition baths," *Electrochimica Acta*, vol. 39, pp. 2571-2575, 1994.
- [70] L. Massot, P. Chamelot, P. Palau, and P. Taxil, "Electrocrystallisation of tantalum in molten fluoride media," *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 5408-5413, 2005.



# **Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyse**

<b>I. Dispositifs expérimentaux.....</b>	<b>50</b>
I.1. Montage expérimental .....	50
I.2. Les électrodes.....	52
<b>II. Traitement et caractéristiques des mélanges de sels .....</b>	<b>54</b>
II.1. Solvants .....	54
II.2. Solutés .....	55
<b>III. Techniques d'analyse des bains.....</b>	<b>55</b>
III.1. Techniques électrochimiques .....	55
III.1.1. Voltammétrie cyclique .....	55
III.1.1.a. Système réversible.....	57
III.1.1.b. Système irréversible .....	58
III.1.1.c. Système quasi-réversible .....	59
III.1.2. Voltammétrie à vague carrée.....	60
III.1.2.a. Système réversible.....	61
III.1.2.b. Système irréversible .....	61
III.1.2.c. Système quasi-réversible .....	62
III.1.3. Chronopotentiométrie.....	62
III.2. Technique d'analyse : spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) .....	63
<b>Références .....</b>	<b>65</b>

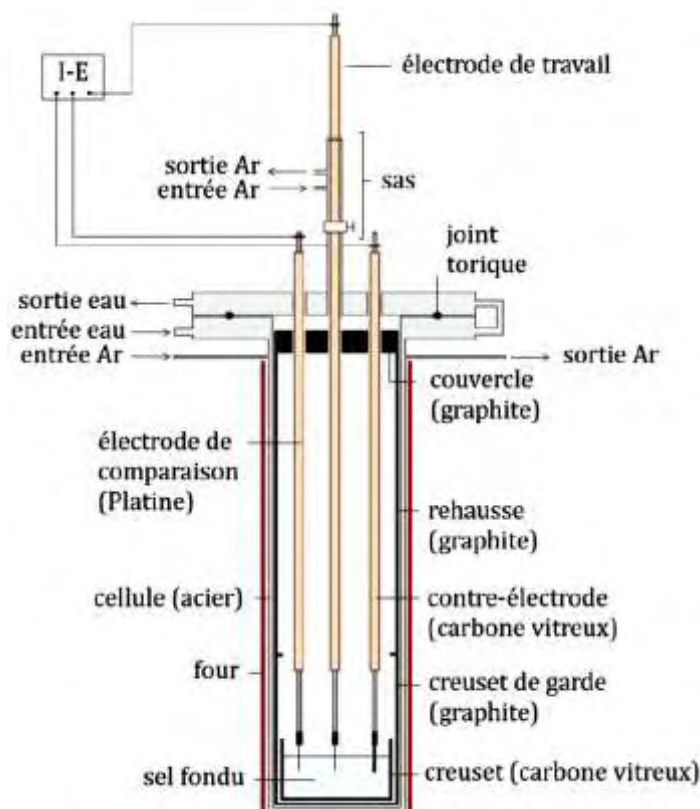
## **I. Dispositifs expérimentaux**

Les montages et études doivent tenir compte des contraintes technologiques liées aux hautes températures et à l'utilisation des fluorures fondus très agressifs. Les matériaux utilisés lors des différentes expérimentations doivent être stables thermiquement et inertes vis-à-vis des sels fluorés et des solutés. De plus, la chimie de ces milieux étant très sensible à la présence d'ions oxyde  $O^{2-}$ , le contrôle de l'atmosphère est indispensable.

### **I.1. Montage expérimental**

Un four puits (AET Technologies) constitué d'un cylindre tubulaire à résistance de Kanthal, de diamètre intérieur 16 cm et de hauteur 50 cm, entouré d'un matériau isolant (Kerlane), permet d'atteindre des températures de travail jusqu'à 1000°C. La température est contrôlée par un régulateur Eurotherm associé à deux thermocouples platine/platine rhodié gainés dans un tube d'alumine. Ces thermocouples sont placés dans la zone de chauffe contre la paroi externe de la cellule.

La cellule étanche permet de contrôler l'atmosphère de travail. Un schéma de la cellule de travail est présenté Figure II.1.



**Figure II.1 : Schéma de la cellule**

Le corps de la cellule (en acier réfractaire NS30, de diamètre intérieur 8,2 cm et de hauteur 40 cm), fermé aux extrémités inférieure et supérieure, est placé dans le four. Une bride en acier inoxydable ASI-316, soudée au cylindre en acier réfractaire, permet de refroidir la partie haute de la cellule par une circulation d'eau. Deux orifices équipent la cellule d'une entrée et d'une sortie d'argon. Enfin, une vanne de vide est raccordée au réacteur par une troisième ouverture.

La tête de cellule, en acier inoxydable ASI-316, est également refroidie par une circulation d'eau. Elle est percée de passages périphériques, pour l'introduction des électrodes, répartis autour d'un tube central permettant l'introduction de l'électrode de travail ou de soluté. Afin d'assurer l'étanchéité du système, un joint torique est placé entre le corps et la tête de cellule.

A l'intérieur de la cellule, un creuset de garde, sa rehausse et son couvercle, en graphite, assurent le confinement des vapeurs fluorées. Le couvercle est percé de manière identique à la tête de cellule afin de permettre le passage des électrodes et l'introduction de soluté.

Un creuset en carbone vitreux (Mersen, nuance V25), inerte vis-à-vis des fluorures fondus, d'un diamètre et d'une hauteur de 7 cm contient le mélange de sels. Pour les différents

mélanges de sels employés lors des différentes études, environ 200g peuvent être introduits dans le creuset, correspondant à une hauteur de bain d'environ 3 cm une fois le mélange fondu.

## I.2. Les électrodes

Le montage expérimental permet l'utilisation de techniques électrochimiques. Un système classique à trois électrodes a été utilisé (électrode de travail, électrode auxiliaire et électrode de référence). Les électrodes sont connectées à des amenées de courant, constituées d'une tige d'inconel, de diamètre 4 mm, filetée à une extrémité et insérée dans un tube en alumine de diamètre externe 8 mm, assurant l'isolation électrique de l'ensemble. L'étanchéité et le maintien entre la tige d'inconel et le tube d'alumine sont assurés par un collage à l'aide d'une colle époxy.

Afin d'effectuer les mesures électrochimiques, le système à trois électrodes est relié à un potentiostat Autolab PGSTAT 30. Le potentiostat est contrôlé par le logiciel GPES (General Purpose Electrochemical System v.4.9). Les trois électrodes du montage sont décrites ci-dessous.

### Electrodes de travail :

- les études sur les solvants purs ont été réalisées à l'aide d'un fil d'argent (diamètre 1 mm, Goodfellow 99,9%).
- la détermination de la teneur en ions  $O^{2-}$ , pour s'assurer de la pureté des solvants, a été entreprise par voltammétrie à vague carrée sur électrode d'or, selon une méthodologie mise en place au sein du Laboratoire de Génie Chimique (LGC) [1].
- enfin, les études analytiques du comportement électrochimique des ions B(III), Si(IV), Ta(V) et Hf(IV) ont été réalisées sur électrode d'argent, matériau inerte vis-à-vis des solutés [2-5].



Electrode auxiliaire :

L'électrode auxiliaire est une tige de carbone vitreux (Mersen V25) de 3 mm de diamètre insérée dans un embout en graphite lui-même vissé à l'amenée de courant. Sa surface est très grande devant celle de l'électrode de travail ( $S \approx 3\text{cm}^2$ ).

Electrode de pseudo-référence :

L'électrode de référence spécifique des milieux fluorures fondus est l'électrode au fluor (couple  $\text{F}_2/\text{F}^-$ ), cependant la mise en œuvre de cette électrode est impossible [6].

Les études électrochimiques menées dans les sels fondus à base de fluor ont mis en évidence la difficulté à mettre en œuvre une électrode de référence électrochimique universelle dans ces milieux. Or, l'électrode de référence apparaît comme indispensable, aussi bien pour les études analytiques que pour le pilotage d'un procédé électrolytique.

De ce fait, une partie des études ont été réalisées à l'aide d'une électrode de pseudo-référence constituée d'un fil de platine de diamètre 0,5 mm (Goodfellow, pureté 99,99%), immergée dans le milieu fondu. Elle se comporte alors comme une électrode de 2<sup>ème</sup> espèce ( $\text{Pt}/\text{PtO}_x/\text{O}^{2-}$ ) en raison de l'adsorption d'une quantité résiduelle d'ions oxyde à la surface de l'électrode sous forme  $\text{PtO}_x$  [7]. Son potentiel dépend de la quantité d'oxydes présents dans le milieu.

Ce type d'électrode se révèle stable pour toute étude qui implique les techniques de microélectrolyse. Néanmoins dans le cas de macroélectrolyses, ou de modification de la chimie du bain, l'équilibre du milieu peut être fortement perturbé et la dérive rapide du potentiel de cette électrode peut atteindre 0,6 V [6].

Remarque : l'électrode de référence développée au cours de cette étude sera présentée dans le chapitre 5.

## II. Traitement et caractéristiques des mélanges de sels

### II.1. Solvants

Les sels (Carlo Erba Reagents 99,995%) sont préalablement mélangés puis placés dans le creuset, afin d'assurer une bonne homogénéité du mélange.

Un traitement sous vide à chaud des sels est effectué par paliers de 100°C, jusqu'à une température légèrement inférieure à la température de fusion du solvant. La durée moyenne de traitement est d'environ 4 à 5 jours, et a pour but d'éliminer toute trace d'eau au sein de la cellule afin de limiter la présence d'ions oxyde dans le milieu réactionnel.

La fusion du mélange et les expériences sont réalisées sous atmosphère inerte d'argon. Les différentes caractéristiques physico-chimiques des solvants étudiés sont présentées dans le tableau II.1.

Solvant	Composition eutectique (mol%)	T° de fusion (°C)	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Viscosité dynamique $\mu$ (mPa.s)
LiF		848	$2,358 - 4,902 \cdot 10^{-4} T(K)$	$0,1836 \cdot \exp(21832/RT)$
NaF-KF	39,7-60,3	718	$2,568 - 6,000 \cdot 10^{-4} T(K)$	$0,0887 \cdot \exp(27303/RT)$
LiF-NaF-KF	46,5-11,5-42	452	$2,579 - 6,237 \cdot 10^{-4} T(K)$	$0,0249 \cdot \exp(37213/RT)$
LiF-KF	51-49	492	$2,407 - 5,362 \cdot 10^{-4} T(K)$	$0,0682 \cdot \exp(28537/RT)$
LiF-NaF	61-39	652	$2,532 - 5,552 \cdot 10^{-4} T(K)$	$0,1164 \cdot \exp(26811/RT)$
LiF-BaF <sub>2</sub>	80,5-19,5	771	$3,024 - 5,894 \cdot 10^{-4} T(K)$	
LiF-SrF <sub>2</sub>	81,5-18,5	771	$2,807 - 5,384 \cdot 10^{-4} T(K)$	
LiF-MgF <sub>2</sub>	80,5-19,5*	771	$2,529 - 4,968 \cdot 10^{-4} T(K)$	
LiF-CaF <sub>2</sub>	79,2-20,8	767	$2,453 - 3,704 \cdot 10^{-4} T(K)$	
(LiF-AlF <sub>3</sub> ) <sub>e1</sub>	85-15	710	$2,793 - 6,698 \cdot 10^{-4} T(K)$	$0,1019 \exp(30373/RT)$
(LiF-AlF <sub>3</sub> ) <sub>e2</sub>	64,5-35,5	709	$3,205 - 1,030 \cdot 10^{-3} T(K)$	$0,0295 \exp(43138/RT)$

**Tableau II.1 : Caractéristiques des solvants étudiés [8]**

Remarque : le solvant LiF-MgF<sub>2</sub> n'est pas à sa composition eutectique. Sa composition a été choisie pour faciliter les comparaisons et analyses de résultats ultérieures.

## II.2. Solutés

Les solutés étudiés ont été ajoutés dans le bain sous les formes suivantes :

- le bore B(III) a été introduit sous forme de tétrafluoroborate de potassium  $\text{KBF}_4$  (Sigma Aldrich 99,99%),
- le silicium Si(IV) a été étudié dans le milieu réactionnel sous forme d'hexafluorosilicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (Alfa Aesar 99,99%),
- le tantale Ta(V) a quant à lui été introduit sous forme d'heptafluorotantalate de potassium  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  (Alfa Aesar 99,99%),
- enfin, le hafnium Hf(IV) a été introduit sous forme de tétrafluorure de hafnium  $\text{HfF}_4$  (Sigma Aldrich 99,9%).

Les mesures électrochimiques ont été réalisées quelques heures après chaque ajout, pour laisser le temps aux solutés de se dissoudre.

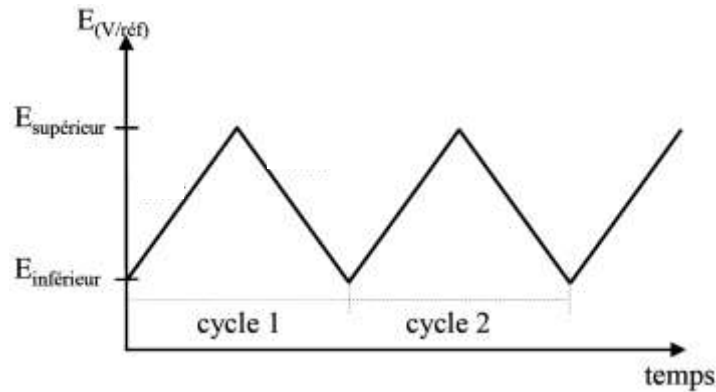
## III. Techniques d'analyse des bains

### III.1. Techniques électrochimiques

#### III.1.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique couramment utilisée pour acquérir des informations sur les réactions électrochimiques. Son intérêt est sa capacité à fournir rapidement des informations sur les processus redox, la cinétique des réactions de transfert électronique hétérogène, des réactions chimiques couplées, ou encore des processus d'adsorption. De plus, elle est très employée pour la caractérisation de nouveaux systèmes et l'étude de réactions complexes.

Cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement avec le temps pour suivre l'évolution de la densité de courant (cf. Figure II.2).



**Figure II.2 : Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique**

L'analyse des courbes intensité-potential résultantes rend compte des caractéristiques du système étudié.

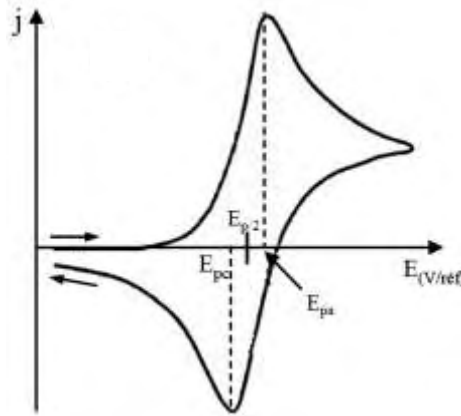
Sur un voltammogramme, chaque pic est caractéristique d'une réaction à l'électrode. L'analyse de ces voltammogrammes permet l'évaluation des caractéristiques réactionnelles telles le phénomène de transport contrôlant la réaction, le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive, le nombre d'électrons échangés, ou encore le coefficient de transfert électronique hétérogène.

Trois cas sont à considérer : les systèmes et réactions électrochimiques peuvent être réversibles, quasi-réversibles, ou irréversibles.

## III.1.1.a. Système réversible

Un système est dit réversible, ou Nernstien, si le transfert de charge est rapide. Les potentiels de pics sont alors indépendants de la vitesse de balayage des potentiels.

L'allure d'un voltammogramme cyclique pour un système réversible est présentée à la Figure II.3.



**Figure II.3 : Allure d'un voltammogramme cyclique pour un système électrochimique réversible**

Il est possible de déterminer le nombre d'électrons échangés ( $n$ ) en mesurant l'écart entre le potentiel de pic et le potentiel de demi-pic ( $E_{p/2}$ , correspondant au potentiel à  $J_p/2$ ). Dans le cas d'un système soluble/insoluble, la relation II.1 permet de déterminer  $n$  [9] :

$$E_p - E_{p/2} = -0,77 \frac{RT}{nF} \quad \text{Equation II.1}$$

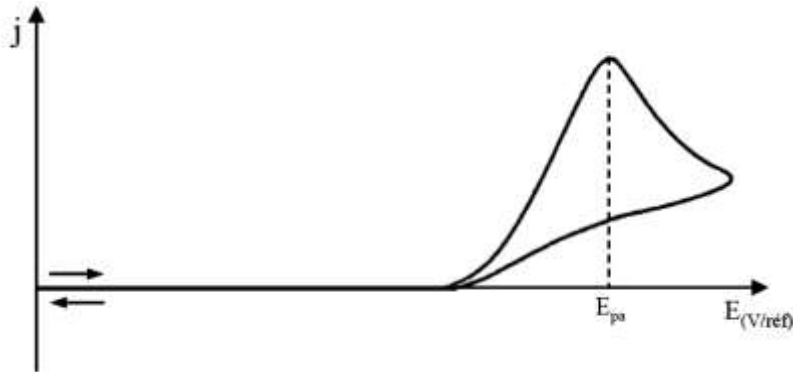
De plus, dans le cas d'un transfert électronique réversible ou quasi-réversible et d'une limitation de la réaction par la diffusion des ions en solution, la densité de courant du pic  $J_p$  ( $A\ m^{-2}$ ) suit la relation de Berzins-Delahay, applicable lorsque le produit de la réaction électrochimique est insoluble [10] :

$$|J_p| = 0,61nFC \left( Dv \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{Equation II.2}$$

dans laquelle  $n$  représente le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday ( $96485\ C\ mol^{-1}$ ),  $C$  la concentration de l'espèce électroactive ( $mol\ m^{-3}$ ),  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ ),  $D$  le coefficient de diffusion ( $m^2\ s^{-1}$ ),  $T$  la température absolue (K) et  $v$  la vitesse de balayage des potentiels ( $V\ s^{-1}$ ).

## III.1.1.b. Système irréversible

A l'inverse, dans le cas d'un système totalement irréversible, le transfert électronique hétérogène est lent. Expérimentalement, les voltammogrammes cycliques sont caractérisés soit par un seul pic (pas de pic retour), soit par un pic d'oxydation et un pic de réduction mais dont les potentiels de pics sont très éloignés l'un de l'autre (cf. Figure II.4).



**Figure II.4 : Allure d'un voltammogramme cyclique pour un système électrochimique irréversible**

Il apparaît alors dans l'expression de la densité de courant un coefficient de transfert électronique hétérogène anodique ou cathodique (respectivement  $\alpha$  ou  $\beta$ ).

Dans le cas d'une réaction de réduction, le potentiel de pic ( $E_p$ ) se décale vers des potentiels plus faibles avec l'augmentation de la vitesse de balayage des potentiels selon l'équation II.3 [9] :

$$\frac{d E_p}{d \ln v} = - \frac{RT}{\beta nF} \quad \text{Equation II.3}$$

Il est possible de déterminer le coefficient de transfert électronique hétérogène  $\beta$  couplé au nombre d'électrons en mesurant l'écart entre le potentiel de pic et le potentiel de demi vague à l'aide de la relation II.4 [9] :

$$E_p - E_{p/2} = - 1,857 \frac{RT}{\beta nF} \quad \text{Equation II.4}$$

Dans le cas d'un transfert électronique totalement irréversible, et si la limitation de la réaction se fait par la diffusion des ions en solution, la densité de courant de pic  $J_p$  est alors proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage selon l'expression II.5 [9] :

$$J_p = -0,496nFC \left( Dv \frac{\beta nF}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{Equation II.5}$$

Dans le cas des trois systèmes électrochimiques, une réaction d'adsorption est caractérisée par une intensité de pic proportionnelle à la vitesse de balayage des potentiels, et une réaction contrôlée par la diffusion des ions est caractérisée par une intensité de pic proportionnelle à la racine carrée de la vitesse des balayages des potentiels. Suivant la nature de la réversibilité de la réaction, le coefficient de diffusion  $D$  de l'espèce considérée peut être déterminé, et celui-ci varie avec la température selon une loi de type Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Equation II.6}$$

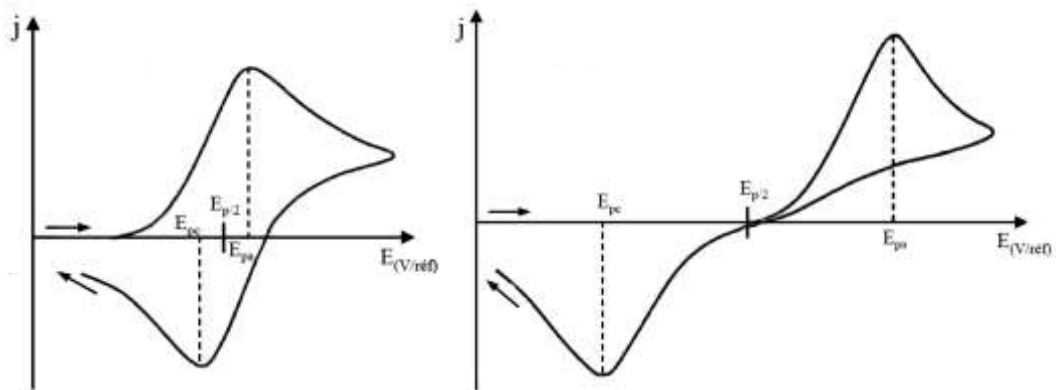
où  $E_A$  représente l'énergie d'activation ( $\text{J mol}^{-1}$ ) et  $D_0$  le facteur pré exponentiel ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ).

A partir de cette loi, les coefficients de diffusion sont déterminés pour une gamme de température donnée.

### III.1.1.c. Système quasi-réversible

Il existe un cas intermédiaire où la vitesse de la réaction d'électrode est contrôlée à la fois par le transfert de charge et par la diffusion.

Expérimentalement ces systèmes sont caractérisés par un potentiel de pic constant en dessous d'une vitesse limite de balayage des potentiels, puis par un décalage du potentiel de pic vers des potentiels plus faibles (dans le cas d'une réduction) au-dessus de cette vitesse limite de balayage (voir Figure II.5).



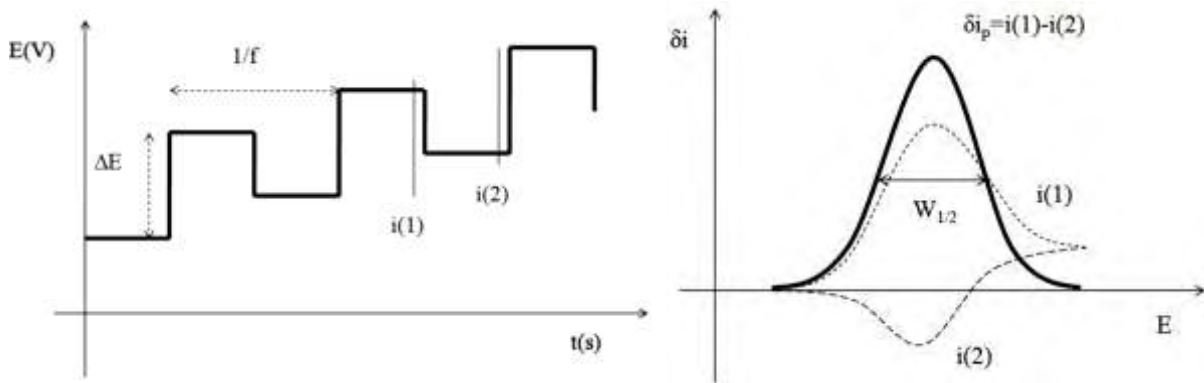
**Figure II.5 : Allures des voltammogrammes cycliques pour un système électrochimique quasi-réversible**

Dans le domaine de vitesse de balayage des potentiels où le potentiel de pic reste constant, les équations caractéristiques de la voltammétrie cyclique d'un système réversible sont applicables.

### III.1.2. Voltammétrie à vague carrée

Dans le cas d'un mélange comportant de nombreuses espèces électroactives sur un intervalle de potentiel restreint, l'exploitation d'un voltammogramme cyclique devient vite délicate. Avec la voltammétrie à vague carrée, il est possible, après une déconvolution du signal résultant, de décomposer le signal en pics dont la somme est égale au signal expérimental. Ainsi la voltammétrie à vague carrée permet de représenter des pics isolés correspondant à chaque étape du processus, et de séparer les réactions dont les potentiels sont proches.

Son principe est le suivant : la variation de potentiel imposé en fonction du temps progresse par paliers de potentiels synchronisés avec deux impulsions carrées de même amplitude et durée mais de signes opposés. Le courant différentiel  $\delta I_p$  est calculé en retranchant les deux courants mesurés en fin de chaque impulsion (Figure II.6).



**Figure II.6 : Variation du potentiel en fonction du temps, et allure caractéristique des voltampérogrammes obtenus**

Des études ont montré que cette technique est une méthode d'analyse de milieu à haute température performante à la fois du point de vue qualitatif et quantitatif. Elle est d'autant plus sensible et plus précise que le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique est élevé, comme c'est le cas pour le dépôt électrolytique de métaux réfractaires tels que Ta, Nb et Zr, dans un milieu de fluorures alcalins fondus [11].



A partir des mesures réalisées sur un pic isolé, il est possible de déterminer le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique d'une manière plus précise qu'en voltammétrie cyclique.

Enfin, les vitesses de balayage des potentiels admissibles sont beaucoup plus grandes qu'en voltammétrie cyclique : l'échantillonnage du courant permet de négliger le courant capacitif, alors qu'en voltammétrie cyclique à forte vitesse de balayage, la composante capacitive du courant total entraîne une importante distorsion du signal.

Par analogie avec la voltammétrie cyclique, la réponse  $\delta I_p$  est proportionnelle à la racine carrée de la fréquence ( $f$ ) si la réaction est limitée par un phénomène de diffusion, et directement linéaire avec la fréquence dans le cas d'un phénomène d'adsorption.

Plusieurs cas sont à envisager suivant la réversibilité du système.

### III.1.2.a. Système réversible

Dans le cas d'un système réversible, la courbe obtenue a une forme gaussienne dont la largeur à mi-hauteur,  $W_{1/2}$  (V), peut être mesurée pour déterminer le nombre d'électrons échangés lors de la réaction [12]:

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad \text{Equation II.7}$$

Cependant, cette mesure ne peut se faire que dans le domaine de fréquences où le système peut être considéré comme réversible ( $\delta I_p$  proportionnel à la racine de la fréquence) et pour de faibles amplitudes de potentiel.

### III.1.2.b. Système irréversible

Dans le cas d'une réaction totalement irréversible, le potentiel de pic varie linéairement avec le logarithme de la fréquence suivant l'équation II.8 [13]:

$$\frac{d E_p}{d \log(f)} = -2,3 \frac{RT}{\beta nF} \quad \text{Equation II.8}$$

Il est alors possible de déterminer le coefficient de transfert de charge couplé au nombre d'électrons échangés [14, 15]. La demi largeur du pic à mi-hauteur,  $l_{1/2}$  (V), prise du premier coté du voltampérogramme dans la direction du balayage des potentiels est égale à :

$$l_{1/2} = -1,66 \frac{RT}{\beta nF} \quad \text{Equation II.9}$$

Néanmoins contrairement aux systèmes réversibles, l'utilisation de la mesure de la demi-largeur à mi-hauteur du pic ne nécessite pas de condition de linéarité entre la densité de courant différentiel de pic et la racine carrée de la fréquence [13, 16].

### III.1.2.c. Système quasi-réversible

Les systèmes quasi-réversibles peuvent être identifiés par voltammétrie à vague carrée de façon similaire à la voltammétrie cyclique.

En dessous d'une fréquence limite le potentiel de pic reste constant. Dans le cas d'une réduction, au-dessus de cette fréquence limite le potentiel de pic se décale vers des potentiels plus faibles.

Comme dans le cas de la voltammétrie cyclique, les équations caractéristiques d'un système réversible en voltammétrie à vague carrée sont applicables à un système quasi-réversible dans le domaine de fréquence où le potentiel de pic reste constant.

### III.1.3. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une technique électrochimique consistant à imposer un courant constant à l'électrode de travail dans le but d'observer la variation de son potentiel au cours du temps. Cette variation de potentiel est directement reliée à la variation de concentration de l'espèce étudiée au niveau de l'électrode.

Si la diffusion des ions est linéaire, et si le temps pendant lequel l'intensité est imposée est suffisamment court pour négliger la diffusion des ions du sein de la solution vers la couche de diffusion, la loi de Sand permet de relier le temps de transition  $\tau$  (s) à l'intensité (I) imposée [9] :

$$\frac{I\tau^{1/2}}{C} = \frac{nFSD^{1/2}\pi^{1/2}}{2} = \textit{constante} \quad \text{Equation II.10}$$

Le temps de transition  $\tau$  correspond au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode. Ce temps de transition est

représenté par un palier de potentiel sur le chronopotentiogramme obtenu. Lorsque la loi de Sand est vérifiée, la limitation de la réaction par le phénomène de diffusion des ions en solution est démontrée.

De plus, le nombre de paliers observés correspond au nombre de réactions électrochimiques ayant lieu à la surface de l'électrode.

Une technique dérivée de cette méthode, la chronopotentiométrie inverse (avec inversion du courant), permet de déterminer la nature soluble ou insoluble du produit obtenu à l'électrode. En effet, Berzins et Delahay ont démontré que si l'on impose un courant de même intensité mais de signe opposé au bout d'un temps  $t$  compris entre  $\tau < t < 1,2\tau$  alors :

- si le temps de transition en retour est égal à  $\tau_r = 0,33\tau$  le produit de réaction est de nature soluble,
- en revanche, si le temps de transition en retour est égal à  $\tau_r = \tau$  alors le produit de réaction est insoluble [17].

## **III.2. Technique d'analyse : spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES)**

Cette technique permet une analyse élémentaire et quantitative des éléments présents dans le mélange. Elle est appliquée pour connaître la concentration d'éléments dans le bain.

Après prélèvement à chaud d'une petite quantité de sel fondu, les échantillons à analyser (environ 80 mg de sel) sont préalablement dissous dans 10 mL de solution aqueuse de trichlorure de fer ( $\text{FeCl}_3$ ) à 40% massique chauffée à  $60^\circ\text{C}$ , dans laquelle quelques gouttes d'acide fluorhydrique (HF) sont ajoutées pour stabiliser les complexes fluorés. Cette solution est ensuite diluée 10 fois avant analyse.

Les ions excités sous l'effet de la température ( $T > 7000\text{K}$ ) émettent alors un rayonnement caractéristique de l'élément dosé, analysé par un photodétecteur. A chaque élément, sont associées une ou plusieurs longueurs d'onde. Par comparaison à des échantillons témoins de concentration connue, il est possible de déterminer la nature des éléments présents dans la solution initiale (spectre de longueur d'onde) ainsi que leurs concentrations (intensité du signal à la longueur d'onde associée à l'espèce étudiée).

La limite de détection de l'appareil Ultima 2 (Horiba) varie en fonction de l'élément considéré et est de l'ordre de quelques ppb ( $\mu\text{g/L}$ ). Il s'agit donc d'une technique précise et fiable d'analyse d'une solution, néanmoins, elle ne permet pas de doser le carbone ni les anions.

## Références

- [1] L. Massot, L. Cassayre, P. Chamelot, and P. Taxil, "On the use of electrochemical techniques to monitor free oxide content in molten fluoride media," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 606, pp. 17-23, 2007.
- [2] H. Okamoto, "Phase diagram Updates Ag-B (Silver-Boron)," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 13, pp. 211-212, 1992.
- [3] R. Olesinski, A. Gokhale, and G. Abbaschian, "The Ag-Si (Silver-Silicon) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 10, pp. 635-640, 1989.
- [4] M. R. Baren, "The Ag-Ta (Silver-Tantalum) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 9, pp. 244-245, 1988.
- [5] H. Okamoto, "Ag-Hf (silver-hafnium)," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 17, pp. 547-547, 1996/12/01 1996.
- [6] V. Ghetta, J. Fouletier, and P. Taxil, *Sels fondus à haute température*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009.
- [7] A. D. Graves and D. Inman, "Adsorption and the differential capacitance of the electrical double-layer at platinum/halide metal interface," *Nature*, vol. 208, pp. 481-482, 1965.
- [8] G. J. Janz, *Molten salts handbook*. New York: Academic Press, 1967.
- [9] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [10] T. Berzins and P. Delahay, "Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 75, pp. 555-559, 1953.
- [11] P. Chamelot, B. Lafage, and P. Taxil, "Using square-wave voltammetry to monitor molten alkaline fluoride baths for electrodeposition of niobium," *Electrochimica Acta*, vol. 43, pp. 607-616, 1997.
- [12] L. Ramaley and M. S. Krause, "Theory of square wave voltammetry," *Analytical Chemistry*, vol. 41, pp. 1362-1365, 1969.
- [13] M. Lovric, S. Komorsky-Lovric, and R. W. Murray, "Adsorption Effects in Square-Wave Voltammetry of Totally Irreversible Redox Reactions " *Electrochimica Acta*, vol. 33, pp. 739-744, 1988.
- [14] N. Fatouros and D. Krulic, "Contribution to the study of square wave voltammetry in the case of simple irreversible reactions," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 443, pp. 262-265, 1998.

- [15] D. Krulic and N. Fatouros, "Peak heights and peak widths at half-height in square wave voltammetry without and with ohmic potential drop for reversible and irreversible systems " *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 652, pp. 26-31, 2011.
- [16] P. Chamelot, "Le dépôt électrolytique de niobium dans les sels fondus : électrocristallisation; contrôle et conduite du procédé par les techniques électrochimiques impulsionnelles," Ph. D., Génie des Procédés, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1994.
- [17] T. Berzins and P. Delahay, "Theory of Electrolysis at Constant Current in Unstirred Solution. II. Consecutive Electrochemical Reactions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 75, pp. 4205-4213, 1953/09/01 1953.



# **Chapitre 3 : Comportement électrochimique des solutés étudiés**



<b>I. Revue bibliographique</b> .....	<b>69</b>
I.1. Comportement électrochimique des ions Ta(V) et Si(IV).....	69
I.2. Comportement électrochimique des ions B(III) et Hf(IV).....	71
I.2.1. <i>Les ions B(III)</i> .....	71
I.2.2. <i>Les ions Hf(IV)</i> .....	72
<b>II. Étude du comportement électrochimique des ions B(III) et Hf(IV)</b> .....	<b>73</b>
II.1. Voltammétrie cyclique.....	74
II.2. Voltammétrie à vague carrée.....	79
II.3. Chronopotentiométrie.....	82
II.4. Détermination des coefficients de diffusion.....	83
<b>III. Conclusions</b> .....	<b>85</b>
<b>Références</b> .....	<b>87</b>

Ce chapitre présente le comportement électrochimique des ions B(III), Hf(IV), Si(IV) et Ta(V) utilisés dans la suite de ce travail.

Chaque système électrochimique a été étudié afin d'évaluer la fluoroacidité et ses impacts physico-chimiques sur les procédés :

- l'étude électrochimique des ions Si(IV) et B(III) doit permettre, dans le chapitre 4, de réaliser un dosage in-situ de la concentration de ces éléments en fonction du temps afin d'établir une échelle de fluoroacidité et de déterminer leur coefficient de diffusion ;
- l'étude des ions Ta(V) doit permettre, au chapitre 5, de mettre en place une électrode de référence répondant aux propriétés électrochimiques inhérentes de ce type d'électrode (couple oxydant-réducteur unique, de composition connue et dont la réaction est rapide et réversible) ;
- enfin, l'étude du comportement des ions Hf(IV) doit permettre, dans les chapitres 4 et 5, de déterminer son coefficient de diffusion en fonction de la fluoroacidité de différents milieux et de qualifier l'électrode de référence.

## I. Revue bibliographique

### I.1. Comportement électrochimique des ions Ta(V) et Si(IV)

Le comportement des ions Ta(V) a été étudié au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) [1-7].

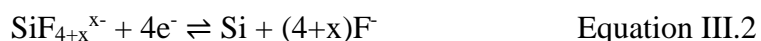
A partir de différentes techniques électrochimiques (voltammétrie cyclique et à vague carrée, chronopotentiométrie), il a été montré que la réduction des ions Ta(V) en tantale métallique s'effectue en une étape réversible échangeant 5 électrons contrôlée par la diffusion des ions en solution. Les études antérieures ont été réalisées pour un domaine de température compris entre 500 et 800°C dans différents milieux de fluorures fondus sur électrode de molybdène et d'argent (matériaux inertes vis-à-vis du tantale [8, 9]).



Le système Ta(V)/Ta présente donc toutes les caractéristiques nécessaires pour la réalisation d'une électrode de référence : c'est un système rapide et réversible, dont la réaction électrochimique est connue et maîtrisée.

Plus récemment au LGC, Bieber *et al.* ont étudié la réduction des ions Si(IV) introduits sous forme de  $K_2SiF_6$  ou  $Na_2SiF_6$  dans plusieurs mélanges eutectiques à différentes températures avec différentes techniques électrochimiques (voltammétrie cyclique, voltammétrie à vague carrée et chronopotentiométrie). Les études ont été réalisées sur électrode d'argent avec laquelle le silicium ne forme pas d'alliage aux températures étudiées [10-13].

L'ensemble des résultats a montré que, quel que soit le solvant, les ions Si(IV) se réduisent en une étape réversible échangeant 4 électrons, et que cette réaction est limitée par la diffusion des ions Si(IV) en solution.



Ce mécanisme proposé par Bieber est en accord avec celui proposé par G.M. Rao et D. Elwell [14] ainsi que Cai *et al.* [15], pour la réduction de  $K_2SiF_6$  dans LiF-NaF-KF.

Cette étude a également permis de déterminer les coefficients de diffusion en fonction de la température (loi de type Arrhenius). Un exemple de ces relations est donné dans LiF-KF entre 700 et 900°C :

$$D_{K_2SiF_6} (m^2 \cdot s^{-1}) = 2,78 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{6705}{T(K)}\right) \quad \text{Equation III.3}$$

De plus, tout comme Elwell [16], Boen *et al.* [17] ainsi que Kashiwaya *et al.* [18], Bieber a montré que le soluté  $SiF_6^{2-}$  n'est pas stable à haute température, et se décompose selon l'équation suivante :



Cette réaction de décomposition est influencée par la teneur en ions  $F^-$  libres du solvant. Un bain basique va stabiliser les espèces du silicium en solution, alors qu'un bain acide va déplacer l'équilibre vers la formation de  $SiF_{4(g)}$ .

Ainsi le dosage in-situ de la concentration en ions Si(IV) par voltammétrie cyclique permet, par la mesure de la densité de courant de pic de réduction, de suivre la cinétique de la

réaction de volatilisation de  $\text{SiF}_4(\text{g})$ . Une comparaison directe de l'acidité des mélanges de fluorures fondus est possible par la détermination des constantes de vitesses de décomposition.

## I.2. Comportement électrochimique des ions B(III) et Hf(IV)

### I.2.1. Les ions B(III)

Le comportement électrochimique du bore a été étudié dans des mélanges de chlorures, de fluorures et de chloro-fluorures fondus majoritairement pour la production de borures de métaux, tel que  $\text{TiB}_2$ , pour les propriétés de dureté apportées par le bore [19, 20]. Dans la suite de ce paragraphe, seules les études concernant exclusivement les milieux fluorures sont présentées.

Polyakova *et al.* [21-23] ont étudié le comportement électrochimique du bore, ajouté sous forme de  $\text{KBF}_4$ , dans  $\text{LiF-NaF-KF}$  à la composition eutectique à  $700^\circ\text{C}$ . Les études électrochimiques, réalisées par voltammétrie cyclique et chronopotentiométrie sur électrode d'argent, de carbone vitreux, et de platine, montrent que la réduction de B(III) s'effectue en une étape irréversible échangeant 3 électrons, limitée par la diffusion des ions en solution :



Les coefficients de diffusion et de transfert électronique hétérogène du bore ont également été estimés à  $700^\circ\text{C}$  :

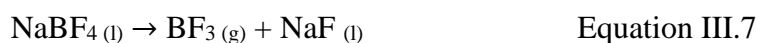
$$D = 2,06 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } \beta = 0,54 \text{ dans LiF-NaF-KF à } 700^\circ\text{C}$$

Le comportement électrochimique de  $\text{KBF}_4$  proposé par Polyakova est confirmé par des études dans différents milieux de fluorures fondus tels que  $\text{LiF-NaF-KF}$  à  $700^\circ\text{C}$ ,  $\text{LiF-NaF}$  à  $750^\circ\text{C}$ ,  $\text{LiF-KF}$  à  $700^\circ\text{C}$  sur électrode de platine [24-27] ; et dans  $\text{KF}$  entre  $680$  et  $880^\circ\text{C}$  sur électrode de tungstène et nickel [28, 29].

Comme le silicium, les composés fluorés à base de bore se décomposent à haute température pour former du trifluorure de bore ( $\text{BF}_3(\text{g})$ ), gaz incolore et hautement toxique selon les équations III.6 et III.7 [30-32] :

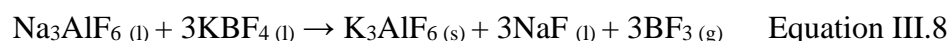


$$\Delta_r G^\circ = -7,2 \text{ kJ.mol}^{-1} ; T = 1233\text{K}$$



$$\Delta_r G^\circ = -15,0 \text{ kJ.mol}^{-1} ; T = 1233\text{K}$$

Un milieu suffisamment basique, permettant de stabiliser l'espèce en solution, pourrait limiter l'impact cette décomposition. En effet, Kellner [33] a étudié le dépôt électrolytique de bore dans LiF-KF entre 550 et 750°C sur électrode de cuivre, graphite, acier, tungstène et molybdène. Le bore a été introduit sous forme  $\text{BF}_3\text{(g)}$  dans le mélange. Le trifluorure de bore se solubilise alors dans le bain sous forme de  $\text{BF}_4^-$ , pour ensuite réagir à la cathode en échangeant 3 électrons. Ce mécanisme a été confirmé par Makyta *et al.* [32] dans la cryolithe  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , où l'absence de KF montrait que la décomposition de  $\text{KBF}_4$  en  $\text{BF}_3\text{(g)}$  était trop importante pour réaliser des dépôts.



$$\Delta_r G^\circ = -43,8 \text{ kJ.mol}^{-1} ; T = 1233\text{K [32]}$$

Les différentes études ont donc montré, que les ions B(III) se réduisent en fluorures fondus en une seule étape échangeant 3 électrons et que la réaction est contrôlée par la diffusion des ions en solution.

L'étude électrochimique du comportement des ions B(III) a été réalisée afin de confirmer ces résultats et déterminer les coefficients de diffusion et de transfert électronique hétérogène dans d'autres milieux et ainsi de permettre le dosage in-situ des ions B(III) en solution.

### I.2.2. Les ions Hf(IV)

Dans le cas du hafnium, aucune étude du comportement électrochimique des ions Hf(IV) en milieux de fluorures fondus n'est présentée dans la bibliographie. Les résultats

disponibles ont été principalement obtenus en milieux de chlorures ou de chloro-fluorures fondus.

En chlorures fondus, l'étude bibliographique sur le mécanisme de réduction des ions Hf(IV) montre un désaccord entre les différents auteurs. Poinso *et al.* [34, 35] ont montré que le mécanisme de formation de hafnium métallique à partir d'ions Hf(IV) s'effectue en une seule étape de réduction échangeant 4 électrons dans le mélange équimolaire NaCl-KCl. En revanche, Guang-Sen *et al.* [36] ainsi que Serrano [37] ont montré dans ce même mélange, que la réduction des ions Hf(IV) s'effectue en deux étapes échangeant chacune 2 électrons.

Cependant, l'ensemble de ces auteurs s'accorde sur le fait que l'ajout d'ions fluorure dans les chlorures fondus stabilise les ions Hf(IV) sous la forme d'un complexe fluoré  $\text{HfF}_6^{2-}$ , dont la réduction en milieu chloro-fluorés s'effectue alors en une seule étape réversible échangeant 4 électrons, et limitée par la diffusion des ions Hf(IV) en solution :



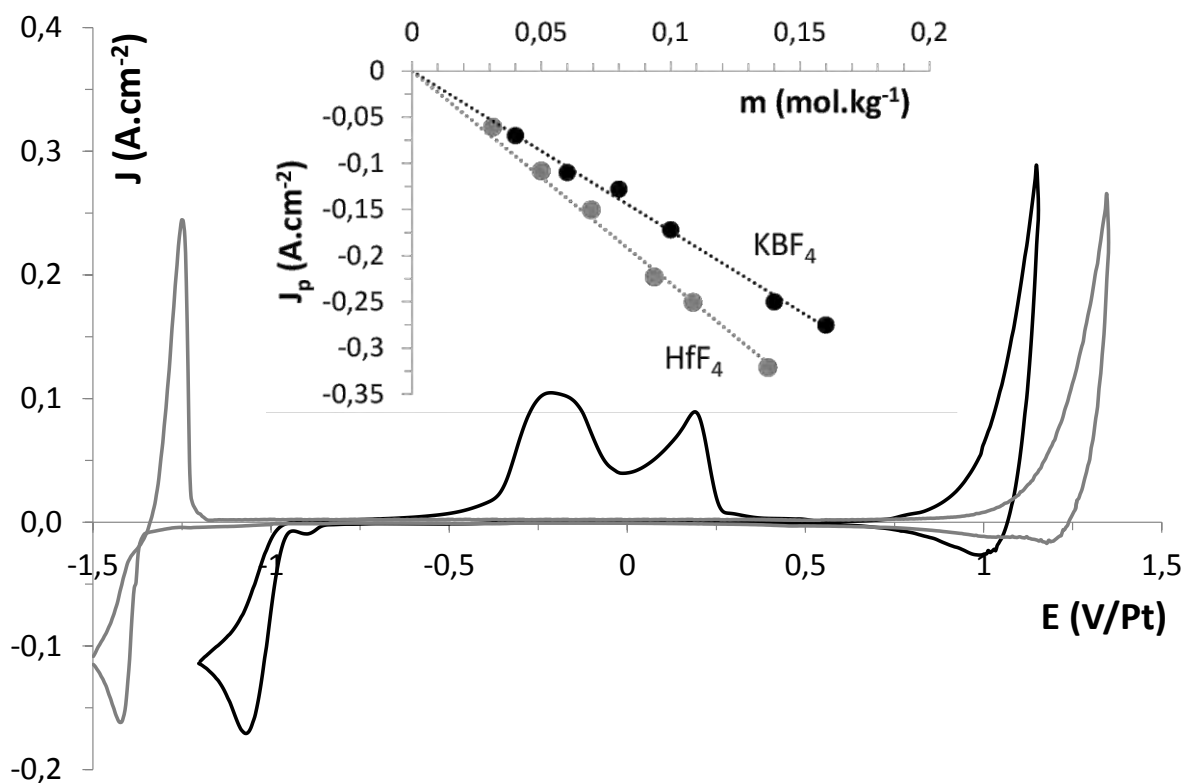
Le comportement électrochimique des ions Hf(IV) en milieu de fluorures fondus a été étudié dans différents milieux et les coefficients de diffusion déterminés. Ces résultats ont été ensuite utilisés afin de qualifier l'électrode de référence développée dans la suite de ce travail.

## II. Étude du comportement électrochimique des ions B(III) et Hf(IV)

L'étude électrochimique des ions B(III) et Hf(IV) a été réalisée dans LiF-NaF à la composition eutectique (61-39 %mol) pour un domaine de températures compris entre 750 et 900°C. Les études ont été réalisées sur électrode d'argent car il a été démontré que ces deux éléments ne forment pas d'alliage avec ce matériau d'électrode aux températures étudiées [38, 39].

## II.1. Voltammétrie cyclique

A la figure III.3 est présentée la superposition des voltammogrammes cycliques des systèmes LiF-NaF-KBF<sub>4</sub> (0,100 mol.kg<sup>-1</sup>) en noir, et LiF-NaF-HfF<sub>4</sub> (0,069 mol.kg<sup>-1</sup>) en gris, à 750°C sur électrode d'argent.



**Figure III.3 : Voltammogrammes cycliques des systèmes LiF-NaF-KBF<sub>4</sub> (0,100 mol.kg<sup>-1</sup>) et LiF-NaF-HfF<sub>4</sub> (0,069 mol.kg<sup>-1</sup>) à 750°C,  $v=100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; El. de travail : Ag ; auxiliaire : carbone vitreux ; quasi-référence : Pt.**

**Insert : droites d'étalonnage des densités de courants de réduction des ions B(III) et Hf(IV) en fonction de la molalité dans LiF-NaF à 750°C sur électrode d'argent et à  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$**

Pour le bore, deux pics cathodiques aux alentours de -0,95 V/Pt et -1,10 V/Pt sont observés, associés à 3 pics de réoxydation à -0,25 V/Pt, -0,15 V/Pt et 0,2 V/Pt. La différence importante de potentiels entre les pics de réduction et d'oxydation dénote une forte irréversibilité des processus réactionnels à l'électrode.

La réduction de l'ion Hf(IV) se situe vers -1,43 V/ Pt et est associée à un pic de réoxydation aux alentours de -1,25 V/Pt. Le croisement du signal observé (« crossover ») entre les balayages aller et retour est typique de la formation d'une phase solide à l'électrode. De plus

le pic de réoxydation présente une forme dite de stripping, caractéristique de la redissolution d'un métal déposé [40].

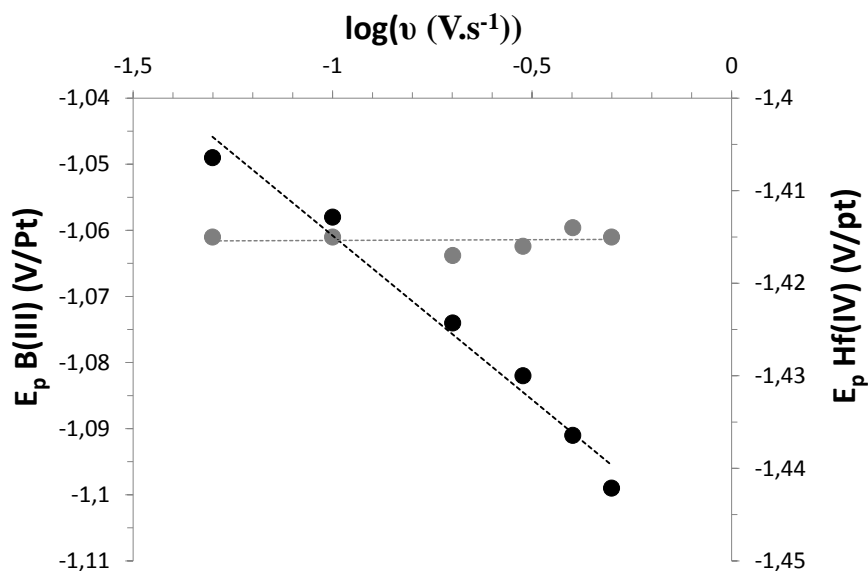
Pour les deux systèmes, l'insert de la figure III.3 montre une augmentation linéaire des intensités des pics cathodiques vers  $-1,10$  V/Pt et  $-1,43$  V/Pt en fonction de la concentration respective en ions B(III) et Hf(IV) dans le bain et permet de conclure que ces deux pics de réduction sont attribués respectivement à la réduction du bore et du hafnium. Les pentes de ces droites d'étalonnage obtenues à  $750^{\circ}\text{C}$  sont les suivantes :

$$\left(\frac{J_p}{m}\right)_{KBF_4} = -1,734 \pm 0,010 \text{ A. cm}^{-2}. \text{mol}^{-1}. \text{kg} \quad \text{Equation III.11}$$

$$\left(\frac{J_p}{m}\right)_{HfF_4} = -2,301 \pm 0,016 \text{ A. cm}^{-2}. \text{mol}^{-1}. \text{kg} \quad \text{Equation III.12}$$

La relation III.11 a été utilisée dans le chapitre 4 pour suivre l'évolution de la concentration des ions B(III) au cours du temps.

A la figure III.4 sont présentées les variations des potentiels de pics de réductions respectivement des ions Hf(IV) et B(III) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage des potentiels.

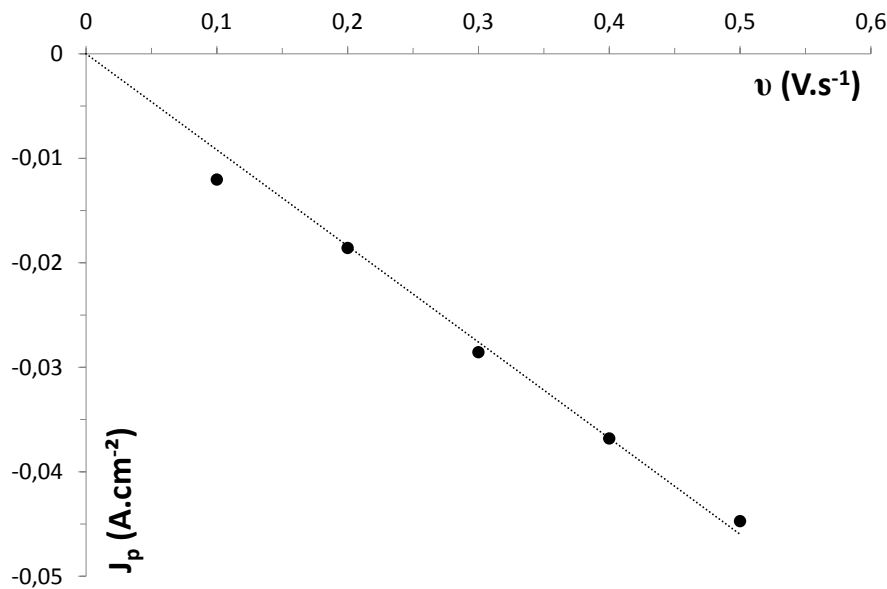


**Figure III.4 : Variations des potentiels de pics de réduction en fonction du logarithme de la vitesse de balayage des potentiels des systèmes LiF-NaF-KBF<sub>4</sub> (0,100 mol.kg<sup>-1</sup>) et LiF-NaF-HfF<sub>4</sub> (0,069 mol.kg<sup>-1</sup>) à 750°C ; El. de travail : Ag ; auxiliaire : carbone vitreux ; quasi-référence : Pt.**



Il est observé que le potentiel de pic de réduction du hafnium reste constant quelle que soit la vitesse de balayage des potentiels, tandis que le potentiel du pic de réduction des ions B(III) varie linéairement selon le logarithme de la vitesse de balayage des potentiels, confirmant respectivement le caractère réversible du système Hf(IV)/Hf et irréversible du système B(III)/B.

Concernant le bore, un pré-pic de réduction à -0,95 V/Pt est observé sur la figure III.3. Il est attribué à un phénomène d'adsorption des ions B(III) sur l'électrode comme proposé par Quingrong *et al.* [25, 41]. Cette hypothèse est vérifiée à la figure III.5, par l'observation d'une relation linéaire entre la densité de courant de pic et la vitesse de balayage des potentiels [42].



**Figure III.5 : Variation de la densité du courant de pic à -0,95V/Pt en fonction de la vitesse de balayage du système LiF-NaF-KBF<sub>4</sub> (0,100 mol.kg<sup>-1</sup>) à 750°C ; El. de travail : Ag ; auxiliaire : carbone vitreux ; quasi-référence : Pt.**

Dans le cas où l'espèce réduite est insoluble et la réaction contrôlée par la diffusion des ions en solution, la densité de courant est reliée à la vitesse de balayage de potentiel selon les équations III.13 ou III.14 [42] :

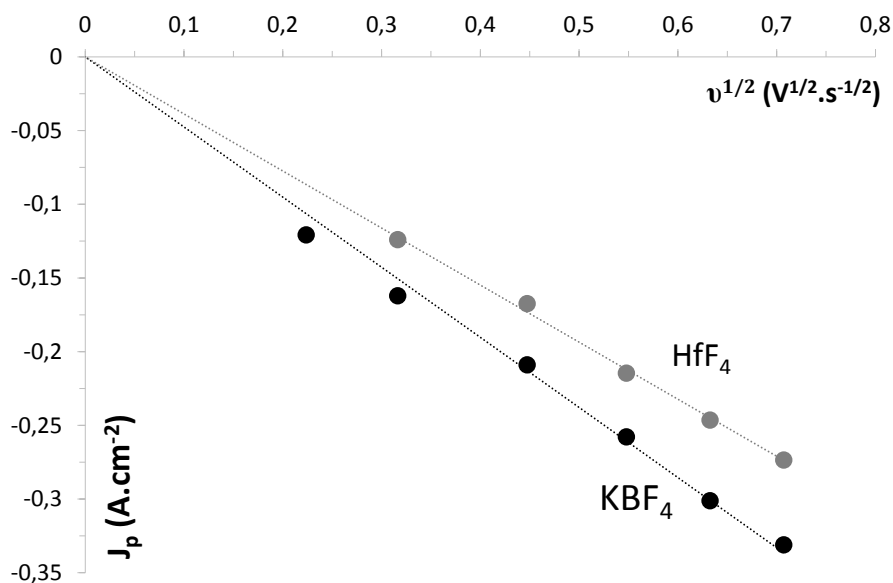
- pour un transfert électronique réversible,

$$J_p = -0,61nFC \left( \frac{nFDv}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{Equation III.13}$$

- pour un transfert électronique irréversible,

$$J_p = -0,496nFC \left( \frac{\beta nFDv}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{Equation III.14}$$

A la figure III.6 est présentée la variation des densités de courant de pics de réduction de B(III) et Hf(IV) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels.



**Figure III.6 : Variation de la densité de courant de pic à -1,10V/Pt et -1,43V/Pt en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels dans LiF-NaF-KBF<sub>4</sub> (0,100 mol.kg<sup>-1</sup>) et LiF-NaF-HfF<sub>4</sub> (0,059 mol.kg<sup>-1</sup>) à 750°C ; El. de travail : Ag ; auxiliaire : carbone vitreux ; quasi-référence : Pt.**

Pour les deux systèmes, une relation linéaire est observée et les pentes des droites obtenues à la figure III.6 sont les suivantes :

$$\left(\frac{J_p}{v^{1/2}}\right)_{KBF_4} = -0,476 \pm 0,006 A.cm^{-2}.V^{-1/2}.s^{1/2} \quad \text{Equation III.15}$$

$$\left(\frac{J_p}{v^{1/2}}\right)_{HfF_4} = -0,387 \pm 0,001 A.cm^{-2}.V^{-1/2}.s^{1/2} \quad \text{Equation III.16}$$

Ces résultats permettent de conclure que la réaction de réduction électrochimique de B(III) et de Hf(IV) est contrôlée par la diffusion des ions B(III) et Hf(IV) en solution [42].

Ces droites ont été utilisées dans la suite de cette étude afin de déterminer les coefficients de diffusion des ions B(III) et Hf(IV) dans chaque milieu de fluorures fondus étudié pour différentes températures.

A partir de la voltammétrie cyclique, pour un système soluble/insoluble, la mesure de la différence de potentiel entre le potentiel de pic et le potentiel de demi vague permet de déterminer [42] :

- le nombre d'électrons échangés à l'aide de l'équation III.17, si la réaction est réversible,

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = 0,77 \frac{RT}{nF} \quad \text{Equation III.17}$$

- le coefficient de transfert électronique hétérogène cathodique  $\beta$  couplé au nombre d'électrons à l'aide de l'équation III.18, si la réaction est totalement irréversible.

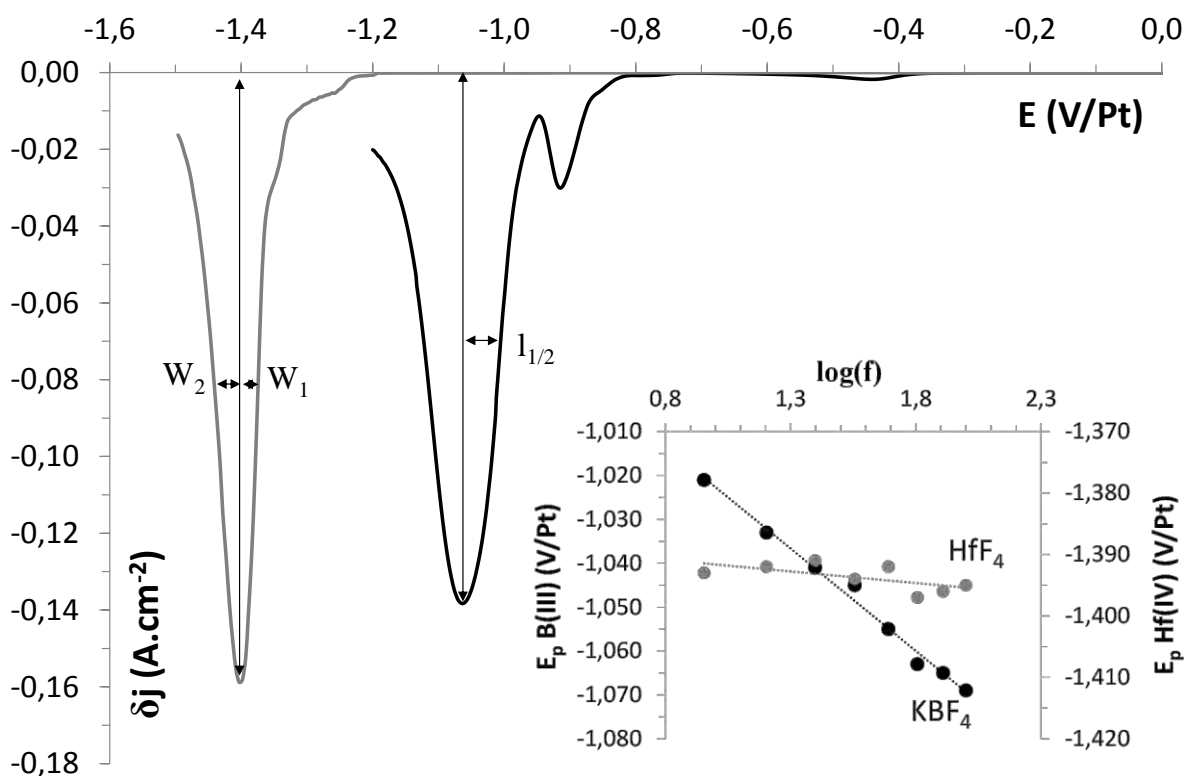
$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = 1,857 \frac{RT}{\beta nF} \quad \text{Equation III.18}$$

Dans le domaine de températures compris entre 750 et 900°C, l'ensemble des résultats obtenus dans LiF-NaF conduit dans le cas du hafnium (système réversible) à une valeur de  $18 \pm 2$  mV, correspondant à une valeur de  $3,8 \pm 0,3$  électrons échangés. Pour le bore (système irréversible), l'écart entre le potentiel de pic et le potentiel de demi vague est de  $75 \pm 5$  mV, correspondant à une valeur de  $\beta n = 2,2 \pm 0,2$ . Les études antérieures ayant montré que la réduction des ions B(III) s'effectue en une seule étape échangeant 3 électrons, le coefficient de transfert électronique hétérogène cathodique des ions B(III) dans LiF-NaF est donc de  $\beta = 0,73 \pm 0,05$ . Cette valeur semble cohérente avec celle déterminée par Polyakova *et al.* dans LiF-NaF-KF à 700°C ( $\beta = 0,54$ ), l'écart pouvant être justifié par la différence de milieu réactionnel et de température.

## II.2. Voltammétrie à vague carrée

Une étude du mécanisme de réduction de B(III) et Hf(IV) par voltammétrie à vague carrée a été réalisée afin de confirmer les résultats obtenus par voltammétrie cyclique.

Deux voltammogrammes à vague carrée typiques de la réduction de  $\text{KBF}_4$  en noir (0,106 mol.kg<sup>-1</sup>) et de  $\text{HfF}_4$  en gris (0,069 mol.kg<sup>-1</sup>), dans LiF-NaF à 750°C sur électrode d'argent sont présentés à la figure III.7.



**Figure III.7 : Voltammogrammes à vague carrée des systèmes LiF-NaF-KBF<sub>4</sub> (0,106 mol.kg<sup>-1</sup>) à 9Hz en noir, et LiF-NaF-HfF<sub>4</sub> (0,069 mol.kg<sup>-1</sup>) à 9Hz en gris, à 750°C ; El. de travail : Ag ; auxiliaire : carbone vitreux ; quasi-référence : Pt.**

**Insert : variations des potentiels de pics de réductions en fonction du logarithme de la fréquence du système**

Il peut être observé sur le voltammogramme que la réduction des ions B(III) présente également deux pics à -0,90 V/Pt et -1,10 V/Pt, comme observés par voltammétrie cyclique, et traduisant respectivement l'adsorption des ions B(III) sur électrode d'argent et la réduction en bore.

Afin de déterminer si le système est réversible ou non, est tracée dans l'insert de la figure III.9 la variation du potentiel de pic en fonction du logarithme de la fréquence pour B(III) et Hf(IV) [43].

Pour le bore, une relation linéaire est observée montrant le caractère irréversible de la réduction des ions B(III).

Pour un processus réactionnel totalement irréversible, l'utilisation de la mesure de la demi-largeur à mi-hauteur du pic ( $l_{1/2}$ ) ne nécessite pas de condition de linéarité entre la densité de courant différentiel de pic et la racine carrée de la fréquence [43, 44]. Le coefficient de transfert électronique hétérogène cathodique  $\beta$  peut alors être déterminé à partir de l'équation III.19 [45, 46] :

$$l_{1/2} = -1,66 \frac{RT}{\beta nF} \quad \text{Equation III.19}$$

L'ensemble des résultats obtenus conduit à une valeur de  $l_{1/2}$  de  $60 \pm 4$  mV, et correspond à  $\beta n = 2,45 \pm 0,15$  ; soit pour 3 électrons échangés :

$$\beta = 0,81 \pm 0,05$$

Cette valeur est en accord avec celle obtenue précédemment par la voltammétrie cyclique ( $\beta = 0,73 \pm 0,05$ ).

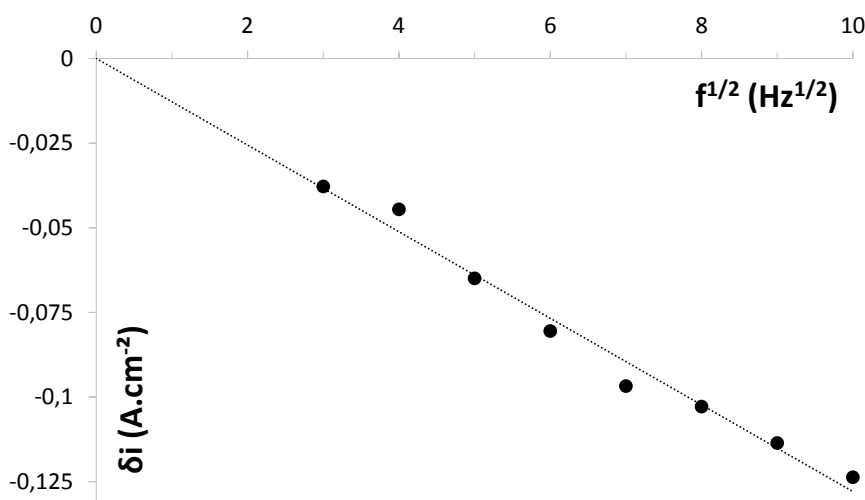
Dans le cas de la réduction des ions Hf(IV), un pic vers -1,40 V/Pt, d'allure gaussienne asymétrique caractéristique d'un système soluble/insoluble, est observé sur le voltammogramme présenté à la figure III.7 [10, 47]. La dissymétrie du pic est attribuée à la surtension de nucléation nécessaire à la formation des premiers cristaux de hafnium à la surface de l'électrode. Ce phénomène retarde alors l'apparition du courant faradique, déformant ainsi le signal.

La surtension de nucléation peut être déterminée en mesurant la largeur des deux demi pics obtenus en projetant le potentiel de pic sur l'axe des potentiels :

$$\eta = 2(W_2 - W_1) \quad \text{Equation III.20}$$

La valeur obtenue,  $\eta = 32 \pm 2$  mV, est en accord avec les valeurs de surtensions de nucléation mesurées pour différents métaux et disponibles dans la bibliographie [44, 48, 49].

Après avoir vérifié que dans le domaine de fréquence appliqué, la réaction de réduction des ions Hf(IV) a bien un comportement réversible impliquant une variation linéaire de la densité de courant différentiel de pic en fonction de la racine carrée de la fréquence (cf. Figure III.8), le nombre d'électrons échangés est déterminé à partir de la largeur à mi-hauteur du pic [42].



**Figure III.8 : Variation de la densité de courant de pic différentiel en fonction de la racine carrée de la fréquence dans le système LiF-NaF-HfF<sub>4</sub> (0,031 mol.kg<sup>-1</sup>) à 750°C ; El. de travail : Ag ; auxiliaire : carbone vitreux ; quasi-référence : Pt.**

Pour déterminer le nombre d'électrons échangés lors de la réaction de réduction des ions Hf(IV), afin de s'affranchir du phénomène de nucléation retardant l'apparition du signal la mesure de  $W$  a donc été réalisée en multipliant par deux la demi-largeur à mi-hauteur de la partie gaussienne de la courbe ( $W_2$ ). Cette méthodologie a déjà été validée en fluorures fondus pour l'étude de différents métaux [49, 50].

$$W = 2W_2 = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad \text{Equation III.21}$$

La valeur obtenue est de  $82 \pm 4$  mV, correspondant à un nombre d'électrons échangés de  $3,8 \pm 0,2$ .

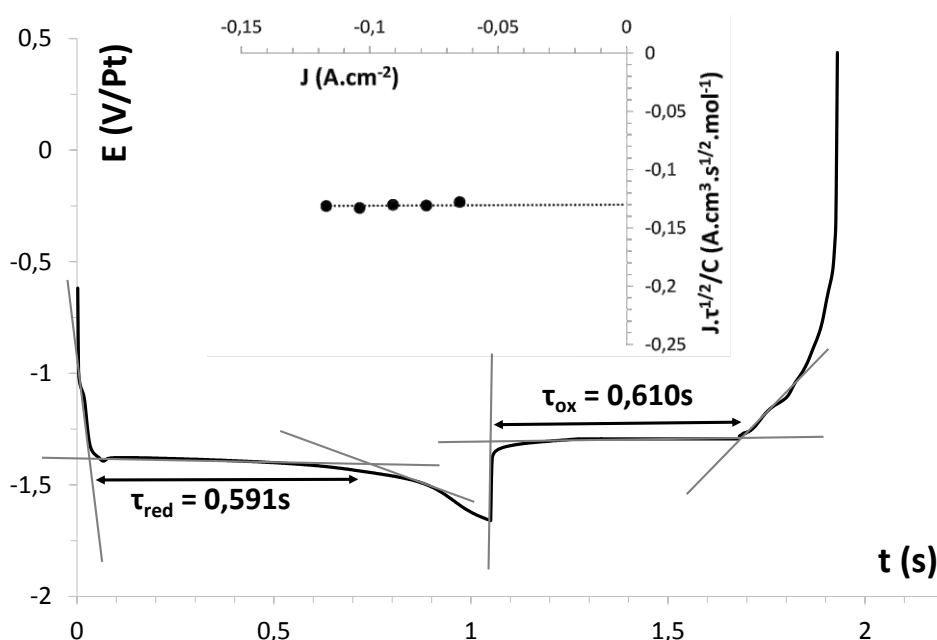
## II.3. Chronopotentiométrie

La technique de chronopotentiométrie utilisée dans la suite de ce chapitre est uniquement appliquée à la réduction des ions Hf(IV), afin de vérifier la nature du phénomène limitant la réaction de réduction des ions Hf(IV) ainsi que la nature du produit formé.

Une série de chronopotentiogrammes a été tracée à différentes intensités imposées. Un seul palier aux alentours de -1,40 V/Pt est observé pour chaque intensité, correspondant au potentiel de réduction de Hf(IV) observé en voltammétrie cyclique et à vague carrée.

Le temps de transition a été mesuré pour chaque intensité permettant ainsi de vérifier la loi de Sand valable pour les limitations de réaction de type diffusionnel, qui relie le temps de transition ( $\tau$ ), la densité de courant ( $J$ ) et la concentration des espèces ( $C$ ).

A la figure III.9, est présenté un chronopotentiogramme inverse typique du système LiF-NaF-HfF<sub>4</sub> (0,083 mol.kg<sup>-1</sup>) à 750°C sur électrode d'argent. Un courant de même intensité mais de signe opposé est imposé au bout d'un temps  $t$  compris entre  $\tau < t < 1,2\tau$  afin de déterminer la nature soluble ou insoluble du produit de réaction.



**Figure III.9 :** Chronopotentiogramme inverse du système LiF-NaF-HfF<sub>4</sub> (0,083 mol.kg<sup>-1</sup>) tracé -207mA.cm<sup>-2</sup> à 750°C ; El. de travail : Ag ; auxiliaire : carbone vitreux ; quasi-référence : Pt.

**Insert :** vérification de la loi de Sand

Le chronopotentiogramme présenté à la figure III.9 confirme, de par l'égalité des temps de transition en oxydation et en réduction, la formation d'une phase insoluble déposée sur l'électrode pendant le cycle cathodique. De plus l'insert de la figure III.9 a permis de confirmer la limitation de la réaction par la diffusion des ions Hf(IV) en solution.

Ainsi la réduction des ions Hf(IV) est contrôlée par la diffusion des ions en solution et conduit à un dépôt métallique de hafnium à la surface de l'électrode.

## II.4. Détermination des coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion  $D$  des ions Hf(IV) et B(III) ont été calculés à partir des pentes des droites  $J_p$  en fonction de  $v^{1/2}$  obtenus par voltammétrie cyclique à différentes températures respectivement selon les équations III.13 et III.14. Une synthèse des résultats est présentée dans le tableau III.1.

T (°C)	750	800	850	900
$10^9 D_{B(III)} (m^2.s^{-1})$	1,16	1,86	2,16	2,67
$10^9 D_{Hf(IV)} (m^2.s^{-1})$	3,53	4,96	6,8	9,46

**Tableau III.1 : Valeurs des coefficients de diffusion des systèmes LiF-NaF-KBF<sub>4</sub> (0,100mol.kg<sup>-1</sup>) et LiF-NaF-HfF<sub>4</sub> (0,059mol.kg<sup>-1</sup>) à différentes températures**

A partir des résultats du tableau III.1, deux relations de type Arrhenius (équation III.22) entre le coefficient de diffusion et l'inverse de la température sont obtenues comme l'atteste la figure III.10.

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{E_A}{RT} \quad \text{Equation III.22}$$



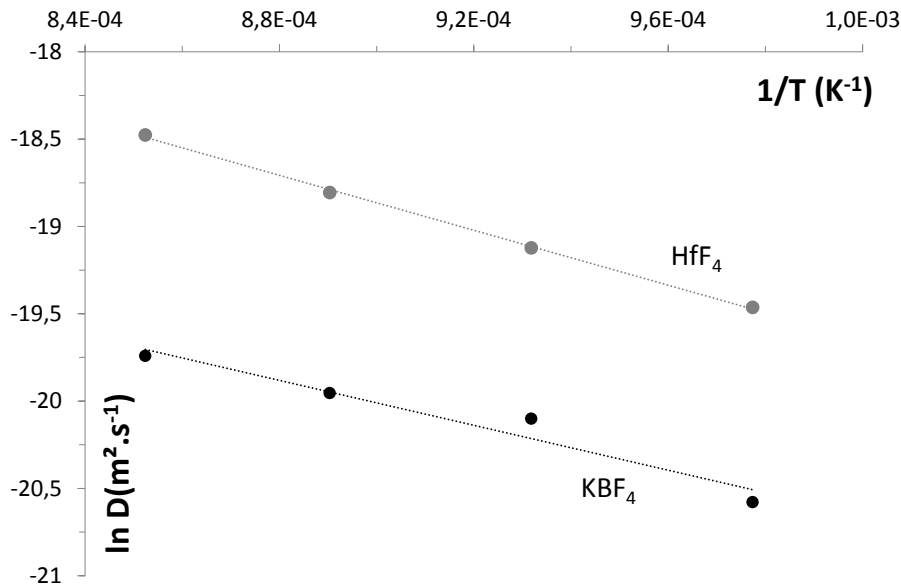


Figure III.10 : Corrélation de type Arrhenius entre la température et le coefficient de diffusion pour les ions B(III) et Hf(IV)

Les corrélations déterminées pour les deux systèmes sont :

$$\ln D_{B(III)} = -\frac{6434,0}{T} - 14,2 \quad \text{Equation III.23}$$

$$\ln D_{Hf(IV)} = -\frac{7863,4}{T} - 11,8 \quad \text{Equation III.24}$$

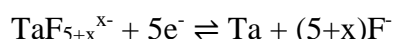
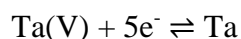
avec D en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et T en K.

Dans le cas de la réduction du bore, l'énergie d'activation est de  $54,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La valeur du coefficient de diffusion des ions B(III) dans LiF-NaF à  $750^\circ\text{C}$  ( $1,16 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est cohérente avec celle obtenue par Polyakova *et al.* ( $2,06 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans LiF-NaF-KF à  $700^\circ\text{C}$  [21]) et Makyta *et al.* ( $4,4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans LiF-KF à  $700^\circ\text{C}$  [26]).

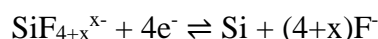
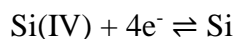
Pour le hafnium, l'énergie d'activation est de  $65,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Il n'existe pas dans la bibliographie de valeur de coefficient de diffusion du hafnium en fluorures fondus permettant une comparaison. Cependant Serrano avait obtenu une valeur de  $2,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans NaCl-KCl-NaF à  $750^\circ\text{C}$  [37]. L'écart avec la valeur obtenue à  $750^\circ\text{C}$  ( $3,53 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) peut être attribué à une complexation différente du soluté entre les milieux chloro-fluorés et les fluorures purs.

### III. Conclusions

L'étude bibliographique a montré que la réduction des ions Ta(V) en tantale métallique s'effectue en une seule étape réversible échangeant 5 électrons contrôlée par la diffusion des ions en solution :

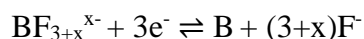
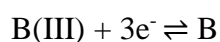


Concernant le silicium, les études antérieures ont montré que la réduction des ions Si(IV) en milieux de fluorures fondus s'effectue en une seule étape réversible échangeant 4 électrons et contrôlée par la diffusion :



A partir des techniques de voltammétrie cyclique et à vague carrée, il a été montré que le mécanisme de réduction du bore ajouté sous forme de  $\text{KBF}_4$  s'effectue en une seule étape totalement irréversible, limitée par diffusion et précédée par un phénomène d'adsorption sur électrode d'argent. Le coefficient de transfert électronique hétérogène cathodique  $\beta$  mesuré dans LiF-NaF est de 0,8 à 750°C.

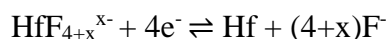
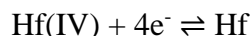
En accord avec la bibliographie, le mécanisme de réduction des ions B(III) déterminé est le suivant :



Remarque : le domaine de températures pour lesquelles les études ont été réalisées n'ont pas permis de mettre en évidence des variations du coefficient de transfert électronique hétérogène avec la température.

Pour le hafnium, il a été montré que les ions Hf(IV) ajoutés sous forme de HfF<sub>4</sub> se réduisent en une seule étape réversible échangeant 4 électrons limitée par diffusion, et conduit à la formation de hafnium métallique en milieu de fluorures fondus.

La réaction de réduction de HfF<sub>4</sub> en hafnium métallique est donc la suivante :



Les systèmes électrochimiques Ta(V)/Ta, Si(IV)/Si, B(III)/B et Hf(IV)/Hf ont donc été caractérisés et ont permis :

- dans le cas du silicium et du bore, d'évaluer la fluoroacidité par dosage in-situ de la concentration en ions Si(IV) et B(III) en équilibre avec l'espèce gazeuse SiF<sub>4(g)</sub> et BF<sub>3(g)</sub> au cours du temps (chapitre 4),
- dans le cas du silicium, du bore et du hafnium d'étudier l'influence de la fluoroacidité sur le transport de matière en solution par la détermination de leurs coefficients de diffusion (chapitre 4),
- dans le cas du tantale de mettre en place une électrode de référence de type première espèce constituée du système Ta(V)/Ta (chapitre 5),
- et enfin, dans le cas du hafnium, d'améliorer et de qualifier l'électrode de référence développée (chapitre 5).

## Références

- [1] P. Taxil, "Formation d'alliages tantale-nickel par voie électrochimique," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 113, pp. 89-101, 1985.
- [2] P. Taxil, "Dépôts électrolytiques de tantale et de niobium en milieu de sels fondus - Obtention d'alliages de surface : analyse des procédés et des possibilités d'applications en électrochimie," Ph. D, Physico-Chimie des Procédés, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 1986.
- [3] P. Taxil and J. Mahenc, "Formation of corrosion-resistant layers by electrodeposition of refractory metals or by alloy electrowinning in molten fluorides," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 17, pp. 261-269, 1987.
- [4] P. Chamelot, "Le dépôt électrolytique de niobium dans les sels fondus : électrocristallisation; contrôle et conduite du procédé par les techniques électrochimiques impulsives," Ph. D., Génie des Procédés, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1994.
- [5] P. Chamelot, P. Taxil, and B. Lafage, "Voltammetric studies of tantalum electrodeposition baths," *Electrochimica Acta*, vol. 39, pp. 2571-2575, 1994.
- [6] P. Chamelot, P. Palau, L. Massot, A. Savall, and P. Taxil, "Electrodeposition processes of tantalum(V) species in molten fluorides containing oxide ions," *Electrochimica Acta*, vol. 47, pp. 3423-3429, 2002.
- [7] L. Massot, P. Chamelot, P. Palau, and P. Taxil, "Electrocrystallisation of tantalum in molten fluoride media," *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 5408-5413, 2005.
- [8] M. R. Baren, "The Ag-Ta (Silver-Tantalum) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 9, pp. 244-245, 1988.
- [9] P. Franke and D. Neuschütz, "Mo-Ta," in *Binary Systems. Part 4: Binary Systems from Mn-Mo to Y-Zr*. vol. 19B4, P. Franke and D. Neuschütz, Eds., ed: Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 1-4.
- [10] A. L. Bieber, "Dépôt électrolytique et électroraffinage du silicium en milieux de fluorures fondus," Ph. D, Génie des Procédés et de l'Environnement, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2011.
- [11] A. L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Chamelot, and P. Taxil, "Fluoroacidity evaluation in molten salts," *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 5022-5027, 2011.
- [12] A. L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Taxil, and P. Chamelot, "Silicon electrodeposition in molten fluorides," *Electrochimica Acta*, vol. 62, pp. 282-289, 2012.
- [13] R. Olesinski, A. Gokhale, and G. Abbaschian, "The Ag-Si (Silver-Silicon) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 10, pp. 635-640, 1989.
- [14] D. Elwell and G. M. Rao, "Mechanism of electrodeposition of silicon from  $K_2SiF_6$ -flinak," *Electrochimica Acta*, vol. 27, pp. 673-676, 1982.
- [15] Z. Cai, Y. Li, and W. Tian, "Electrochemical behavior of silicon compound in  $LiF-NaF-KF-Na_2SiF_6$  molten salt," *Ionics*, vol. 17, pp. 821-826, 2011.

- [16] D. Elwell, "Electrowinning of silicon from solutions of silica in alkali metal fluoride/alkaline earth fluoride eutectics," *Solar Energy Materials*, vol. 5, pp. 205-210, 1981.
- [17] R. Boen and J. Bouteillon, "The electrodeposition of silicon in fluoride melts," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 13, pp. 277-288, 1983.
- [18] Y. Kashiwaya and A. Cramb, "Kinetics of formation and dissociation of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 33, pp. 129-136, 2002.
- [19] H. Wendt, K. Reuhl, and V. Schwarz, "Cathodic Deposition of Refractory Intermetallic Compounds from Flinak-Melts \_ I. Voltammetric Investigation of Ti, Zr, B,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ," *Electrochimica Acta*, vol. 37, pp. 237-244, 1992.
- [20] V. I. Taranenko, I. V. Zarutskii, V. I. Shapoval, M. Makyta, and K. Matiašovský, "Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of  $\text{TiB}_2$  in molten salts—II. Chloride-Fluoride electrolytes," *Electrochimica Acta*, vol. 37, pp. 263-268, 1992.
- [21] L. P. Polyakova, G. A. Bukatova, E. G. Polyakov, E. Christensen, J. H. v. Barner, and N. J. Bjerrum, "Electrochemical Behavior of Boron in  $\text{LiF-NaF-KF}$  Melts," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 3178-3186, 1996.
- [22] L. P. Polyakova, G. A. Bukatova, E. G. Polyakov, E. Kristensen, I. Barner, and N. J. Bjerrum, "Cathodic Processes during Boron Reduction in Fluoride Melts," *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 31, pp. 1245-1251, 1995.
- [23] L. P. Polyakova, E. G. Polyakov, and N. J. Bjerrum, "The study of electrode processes in  $\text{FLINAK-K}_2\text{TaF}_7\text{-KBF}_4$  melt," *Plasmas & Ions*, vol. 2, pp. 117-125, 1999.
- [24] L. I. Jun and L. I. Bing, "Electrochemical reduction and electrocrystallization process of B(III) in the  $\text{LiF-NaF-KF-KBF}_4$  molten salt," *Rare Metals*, vol. 26, pp. 74-96, 2007.
- [25] S. Qingrong, D. Shuzhen, and W. Shimin, "Electrochemical Reduction of B(III) in molten fluorides," *Journal of University of Science and Technology Beijing*, vol. 16, pp. 599-603, 1994.
- [26] M. Makyta, K. Matiasovsky, and P. Fellner, "Mechanism of the Cathode Process in the Electrolytic Boriding in Molten Salts," *Electrochimica Acta*, vol. 29, pp. 1653-1657, 1984.
- [27] M. Makyta, K. Matiašovský, and V. I. Taranenko, "Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of  $\text{TiB}_2$  in molten salts—I. The synthesis in an all-fluoride electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 34, pp. 861-866, 1989.
- [28] Z.-N. Shi, M. Li, L.-L. Li, B.-L. Gao, X.-W. Hu, and Z.-W. Wang, "Electrochemical behaviors of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{B}^{3+}$  deposition in fluoride molten salts," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 21, pp. 1655-1659, 2011.
- [29] Y. Kumashiro, S. Ozaki, K. Sato, Y. Kataoka, K. Hirata, T. Yokoyama, S. Nagatani, and K. Kajiyama, "The preparation and thermoelectric properties of molten salt electrodeposited boron wafers," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, pp. 537-541, 2004.
- [30] G. ETT, "Electrochemical investigation of the co-reduction of  $\text{KBF}_4$  and  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  in  $\text{FLINAK}$  to obtaining Titanium diboride ( $\text{TiB}_2$ )," Ph. D, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia, Universidade de São Paulo, 1999.

- [31] R. Pankajavalli, K. Ananthasivan, S. Anthonysamy, and P. R. Vasudeva Rao, "Vapour pressure and standard enthalpy of sublimation of  $\text{KBF}_4$  by a TG based transpiration technique," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 345, pp. 96-100, 2005.
- [32] M. Makyta, V. Danèk, G. M. Haarberg, and J. Thonstad, "Electrodeposition of Titanium Diboride from fused salts," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 26, pp. 319-324, 1996.
- [33] J. D. Kellner, "Electrodeposition of coherent boron," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 120, pp. 713-716, 1973.
- [34] J. Y. Poinso, "Elaboration électrolytique du Hafnium : étude de la réduction électrochimique et du diaphragme métallique," Ph. D, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1993.
- [35] J. Y. Poinso, S. Bouvet, P. Ozil, J. C. Poignet, and J. Bouteillon, "Electrochemical Reduction of Hafnium Tetrachloride in Molten  $\text{NaCl-KCl}$ ," *journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, pp. 1315-1321, 1993.
- [36] C. Guang-Sen, M. Okido, and T. Oki, "Electrochemical studies of zirconium and hafnium in alkali chloride and alkali fluoride-chloride molten salts," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 20, pp. 77-84, 1990.
- [37] K. Serrano, "Elaboration, par électrolyse dans les sels fondus, de métaux de l'industrie nucléaire : le hafnium et l'uranium," Ph. D, Génie des Procédés, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 1998.
- [38] H. Okamoto, "Phase diagram Updates Ag-B (Silver-Boron)," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 13, pp. 211-212, 1992.
- [39] H. Okamoto, "Ag-Hf (silver-hafnium)," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 17, pp. 547-547, 1996.
- [40] L. Massot, "Intérêt des milieux sels fondus pour le dépôt électrolytique de métaux et d'alliages de surface," Habilitation à Diriger des Recherches, Laboratoire de Génie Chimique, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Toulouse, 2013.
- [41] S. Qingrong, W. Xindong, Y. Lianyu, and D. Shuzhen, "Mechanism of Cathode Process of B(III) in  $\text{LiF-NaF-KBF}_4$  Melt by Electrochemical Titration Technique," *Journal of University of Science and Technology Beijing*, vol. 5, pp. 203-207, 1998.
- [42] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [43] M. Lovric, S. Komorsky-Lovric, and R. W. Murray, "Adsorption Effects in Square-Wave Voltammetry of Totally Irreversible Redox Reactions " *Electrochimica Acta*, vol. 33, pp. 739-744, 1988.
- [44] P. Chamelot, "Le dépôt électrolytique de niobium dans les sels fondus : électrocristallisation; contrôle et conduite du procédé par les techniques électrochimiques impulsives," Ph. D., Génie des Procédés, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1994.
- [45] N. Fatouros and D. Krulic, "Contribution to the study of square wave voltammetry in the case of simple irreversible reactions," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 443, pp. 262-265, 1998.

- [46] D. Krulic and N. Fatouros, "Peak heights and peak widths at half-height in square wave voltammetry without and with ohmic potential drop for reversible and irreversible systems " *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 652, pp. 26-31, 2011.
- [47] M. Gibilaro, "Co-réduction électrochimique de l'aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus ; application au traitement pyrochimique des effluents nucléaires," Ph. D, Génie des Procédés et de l'Environnement, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2008.
- [48] L. Massot, "Elaboration de carbure de tantale par voie électrolytique en milieu fluorures alcalins fondus," Ph. D, Génie des Procédés et de l'Environnement, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2002.
- [49] C. Nourry, "Extraction électrochimique des lanthanides des milieux fluorures fondus par formation d'alliages," Ph. D, Génie des Procédés et de l'Environnement, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2007.
- [50] C. Hamel, P. Chamelot, and P. Taxil, "Neodymium(III) cathodic processes in molten fluorides," *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 4467-4476, 2004.

# **Chapitre 4 : Évaluation de la fluoroacidité**



<b>I. Evaluation de la fluoroacidité : approche cinétique .....</b>	<b>93</b>
I.1. Stratégie d'étude .....	93
I.2. Evaluation expérimentale des constantes cinétiques de dégagement gazeux de $\text{SiF}_{4(g)}$ et $\text{BF}_{3(g)}$ .....	94
I.2.1. Dosage in-situ des ions $\text{B(III)}$ et $\text{Si(IV)}$ .....	94
I.2.2. Détermination des constantes cinétiques.....	96
I.3. Echelle de fluoroacidité .....	98
<b>II. Evaluation de la fluoroacidité : approche par le transport de matière en solution</b>	<b>104</b>
II.1. Méthodologie.....	104
II.2. Effet de la composition sur le transport de masse .....	104
II.3. Effet de la fluoroacidité sur le transport de masse.....	108
<b>III. Conclusions .....</b>	<b>113</b>
<b>Références .....</b>	<b>115</b>

# I. Evaluation de la fluoroacidité : approche cinétique

## I.1. Stratégie d'étude

Comme présenté dans le chapitre bibliographique, le caractère fluoroacide des milieux de sels fondus a pu être discriminé en analysant la stabilité d'une espèce en solution en équilibre avec son espèce gazeuse [1-3].

Des précédents travaux ont montré que l'ajout de fluorure de silicium en solution de fluorures fondus conduisait à la formation de  $\text{SiF}_4$  gazeux [4, 5] :



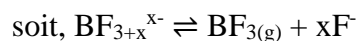
Cette cinétique de volatilisation des ions  $\text{Si(IV)}$  dissous est fortement affectée par la nature du mélange de fluorures fondus, et notamment par la quantité d'ions  $\text{F}^-$  libres disponibles en solution (i.e. la fluoroacidité).

Selon la loi d'action de masse, un bain à forte teneur en fluorures libres (fluorobasique) stabilise l'ion  $\text{SiF}_{4+x}^{x-}$  en solution, tandis qu'un bain à faible teneur en ions  $\text{F}^-$  libres (fluoroacide) favorise la réaction de dégagement de  $\text{SiF}_4$ . Bieber *et al.* ont ainsi classé 8 mélanges eutectiques de fluorures fondus vis-à-vis de la fluoroacidité en analysant la cinétique du régime transitoire dans le sens direct par dosage électrochimique in-situ des ions  $\text{Si(IV)}$  (cf. Equation IV.1) [2, 3]. Cependant pour les bains les plus acides, les cinétiques de dégagement de  $\text{SiF}_{4(\text{g})}$  sont trop rapides et n'ont pas permis leur classement.

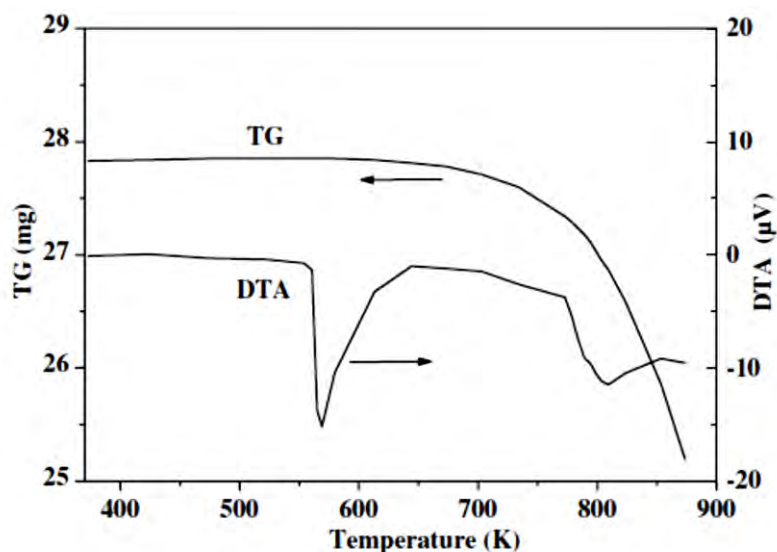
Afin de valider, compléter et élargir l'échelle précédemment obtenue, l'étude du comportement de l'ion  $\text{SiF}_{4+x}^{x-}$  a été poursuivie et étendue au système  $\text{BF}_{3+x}^{x-}/\text{BF}_{3(\text{g})}$ .

Il a été démontré que le tétrafluoroborate de potassium  $\text{KBF}_4$  se décompose à des températures élevées pour former  $\text{BF}_{3(\text{g})}$ . Des analyses thermogravimétriques (ATG) et analyses thermiques différentielles (ATD) sur  $\text{KBF}_4$  ont montré deux événements endothermiques présentés sur la figure IV.1 : le premier à  $298,2^\circ\text{C}$  correspondant à la fusion de  $\text{KBF}_4$ , et le deuxième à  $563,7^\circ\text{C}$  correspondant à sa décomposition selon l'équation IV.2 [6, 7] :





Equation IV.3

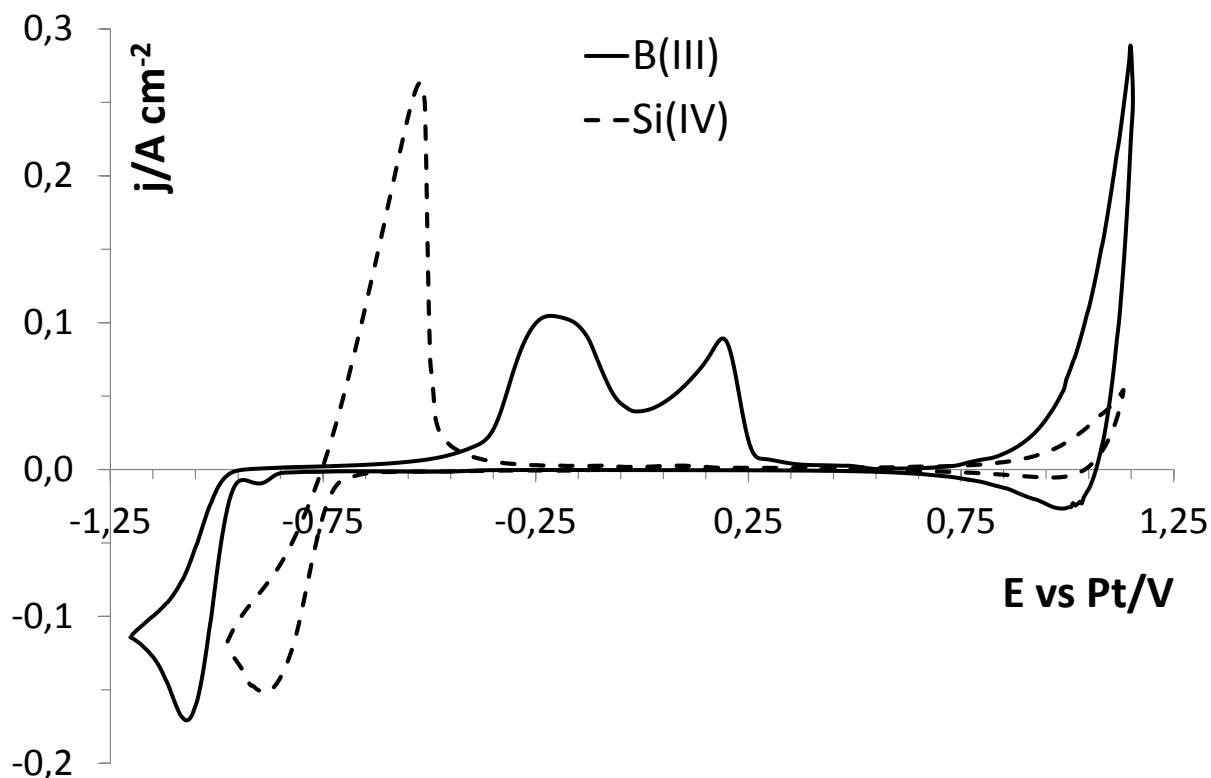
Figure IV.1 : Courbes ATG et ATD de  $\text{KBF}_4$  [7]

De façon analogue à celui du silicium, l'étude de l'équilibre  $\text{BF}_{3+x}^{x-}/\text{BF}_{3(g)}$  suivi par dosage in-situ des ions B(III) par voie électrochimique en fonction du temps sert d'indicateur de la fluoroacidité du milieu.

## I.2. Evaluation expérimentale des constantes cinétiques de dégagement gazeux de $\text{SiF}_{4(g)}$ et $\text{BF}_{3(g)}$

### I.2.1. Dosage in-situ des ions B(III) et Si(IV)

Le suivi in-situ des concentrations en ions B(III) et Si(IV) a été réalisé séparément par voltammétrie cyclique. Les voltammogrammes cycliques de  $\text{KBF}_4$  et  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  dans  $\text{LiF-NaF}$  à  $750^\circ\text{C}$  sur électrode d'argent sont présentés à la figure IV.2.



**Figure IV.2 : Voltampérométries cycliques des systèmes LiF-NaF-KBF<sub>4</sub> (0,100 mol.kg<sup>-1</sup>) et LiF-NaF-Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (0,097 mol.kg<sup>-1</sup>) à 100mV.s<sup>-1</sup> à 750°C ; El. de travail : Ag ; auxiliaire : carbone vitreux ; quasi-référence : Pt.**

Les études bibliographiques et expérimentales du comportement électrochimique de ces deux éléments ont montré que les deux réactions de réduction se déroulent en une seule étape et sont limitées par la diffusion de l'élément dans la solution [3, 8].

Une relation entre la densité de courant de pic de réduction et la concentration en ions B(III) ou Si(IV) a été déterminée dans chaque milieu étudié et pour chaque température. A titre d'exemple les résultats obtenus dans LiF-NaF à 750°C sont :

$$J_p = -(1,734 \pm 0,010)m_{B(III)} \quad \text{Equation IV.4}$$

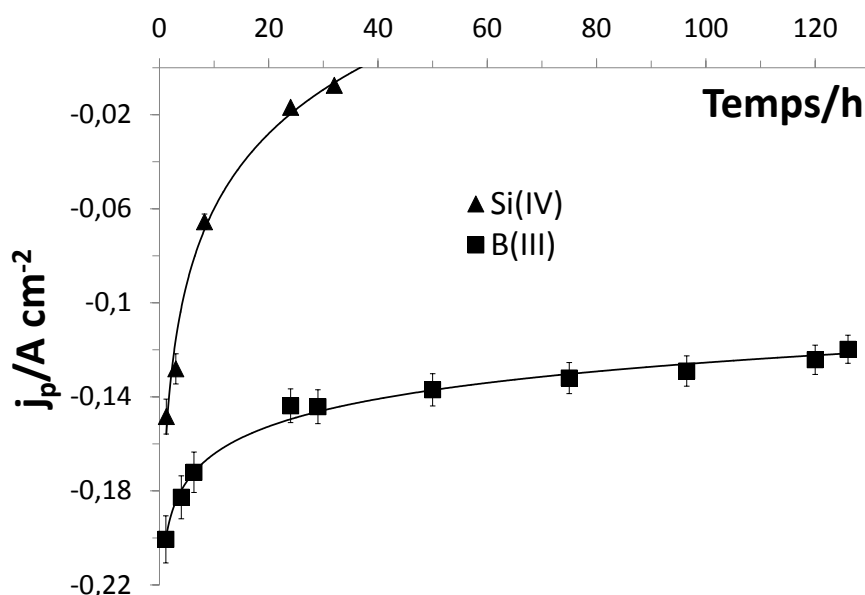
$$J_p = -(1,557 \pm 0,013)m_{Si(IV)} \quad \text{Equation IV.5}$$

Avec  $J_p$  en A.cm<sup>-2</sup> et  $m_i$  la molalité de l'élément  $i$  en mol.kg<sup>-1</sup>.

Ainsi, la mesure de la densité de courant du pic de réduction, directement proportionnelle à la concentration en espèces, permet un dosage in-situ en solution.

### I.2.2. Détermination des constantes cinétiques

Afin d'étudier la cinétique de dégagement gazeux des ions B(III) et Si(IV), la variation de la densité de courant de pic de réduction a été mesurée en fonction du temps après un ajout de  $\text{KBF}_4$  ( $0,120 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) ou  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $0,097 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) dans LiF-NaF à  $750^\circ\text{C}$ . Les résultats sont présentés à la figure IV.3.



**Figure IV.3 : Variation de la densité de courant de pic de réduction des ions B(III) et Si(IV) en fonction du temps après ajout de  $\text{KBF}_4$  ( $0,120 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) et  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $0,097 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à  $t=0$  dans LiF-NaF à  $750^\circ\text{C}$ .**

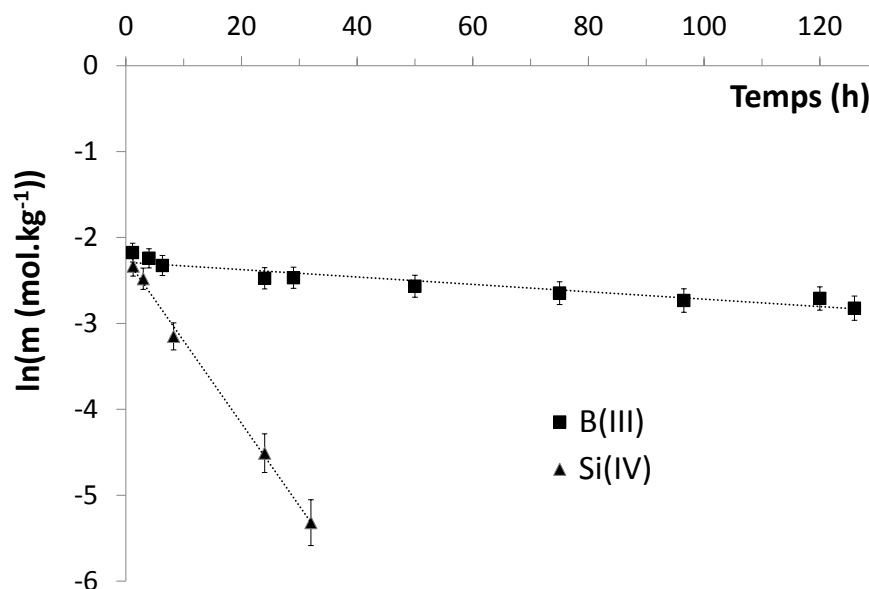
Comme le montre l'évolution des concentrations sur le graphe IV.3, il est à noter que la vitesse de dégagement gazeux de  $\text{SiF}_4(\text{g})$  est rapide et la réaction est quasi-totale, contrairement au bore dont la concentration tend vers un équilibre  $\text{BF}_{3+x}^{\text{x-}}(\text{sol})/\text{BF}_3(\text{g})$ . Les deux courbes ont une forme logarithmique typique d'une cinétique réactionnelle d'ordre  $\alpha = 1$  :

$$r = -\frac{dm}{dt} = k(m^\alpha) \quad \text{Equation IV.6}$$

$$\text{si } \alpha = 1, \text{ alors : } \ln(m) = -kt + \text{constante} \quad \text{Equation IV.7}$$

où  $r$  représente la vitesse de la réaction ( $\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),  $k$  la constante cinétique ( $\text{s}^{-1}$ ),  $m$  la molalité de l'espèce considérée ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ) et  $\alpha$  l'ordre réactionnel par rapport à l'élément.

Afin de vérifier cette hypothèse, la variation du logarithme népérien de la molalité en ions B(III) et Si(IV) dissous a été tracée en fonction du temps. Les résultats sont présentés à la figure IV.4.



**Figure IV.4 : Relation linéaire entre le logarithme de la molalité de B(III) et Si(IV) dans LiF-NaF en fonction du temps à 750°C.**

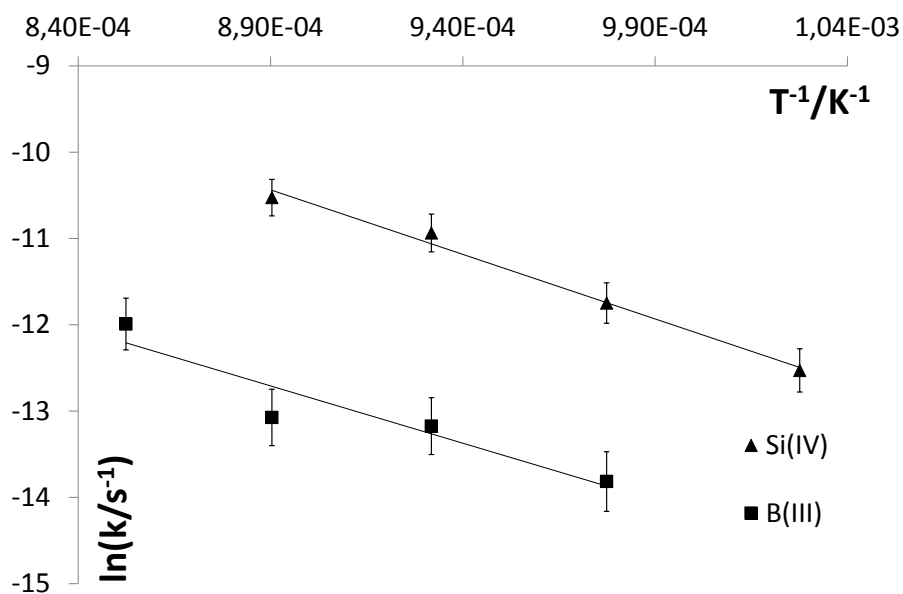
Les relations linéaires observées confirment que les cinétiques de dégagement de  $\text{BF}_{3(g)}$  et  $\text{SiF}_{4(g)}$  sont du premier ordre. Les constantes cinétiques de dégagement gazeux ont été déterminées dans LiF-NaF à 750°C :

$$k_B = (1,00 \pm 0,05) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{Si}} = (7,9 \pm 0,4) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

La constante de vitesse  $k_B$  étant plus faible que  $k_{\text{Si}}$ , les ions B(III) sont plus stables en solution que les ions Si(IV), le choix du système du bore est donc plus judicieux pour l'étude des bains les plus acides.

La détermination des constantes cinétiques a été effectuée à différentes températures, prouvant que celles-ci obéissent à la loi d'Arrhenius, représentée à la figure IV.5.



**Figure IV.5 : Relation d'Arrhenius entre les constantes de vitesse de dégagements gazeux et l'inverse de la température**

Ces constantes cinétiques peuvent donc être reliées à la fluoroacidité du milieu. Une faible valeur de la constante signifie que les espèces B(III) et Si(IV) sont stabilisées dans le milieu, et que celui-ci a une tendance fluorobasique, à l'inverse une constante élevée favorise le dégagement d'espèces gazeuses et le bain peut alors être considéré comme fluoroacide.

Cette même méthodologie a été appliquée à différents mélanges de fluorures fondus.

### I.3. Echelle de fluoroacidité

Les tableaux IV.1 et IV.2 compilent les constantes de vitesse de dégagement de  $BF_{3(g)}$  et  $SiF_{4(g)}$  déterminées dans les différents milieux étudiés à différentes températures en vue de compléter l'échelle de fluoroacidité précédemment établie par Bieber *et al.* [3].

	<b>LiF-NaF-KF</b>	<b>LiF-NaF</b>	<b>(LiF-AlF<sub>3</sub>)e<sub>1</sub></b>	<b>(LiF-AlF<sub>3</sub>)e<sub>2</sub></b>
% molaire	46,5-11,5-42	61-39	85-15	64,5-35,5
T <sub>fusion</sub> (°C)	452	650	710	709
T (°C)	<b>10<sup>7</sup> k<sub>B</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>			
700	5,1			
750	8,3	10		
800	14	19	29	115
850	22	21	74	155
900	31	62	173	203

**Tableau IV.1 : Constantes de vitesse du dégagement de BF<sub>3(g)</sub> dans différents mélanges eutectiques de fluorures fondus à différentes températures**

	<b>LiF-NaF-KF</b>	<b>LiF-BaF<sub>2</sub></b>	<b>LiF-SrF<sub>2</sub></b>	<b>LiF-MgF<sub>2</sub></b>	<b>LiF-AlF<sub>3</sub></b>
% molaire	46,5-11,5-42	80,5-19,5	81,5-18,5	80,5-19,5	85-15
T <sub>fusion</sub> (°C)	452	771	771	771	710
T (°C)	<b>10<sup>7</sup> k<sub>Si</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>				
700	7,4				
750	10,3				
800	13				2020
850	17,8	641		917	
900	22,2	769	1156	3570	
950		1342			

**Tableau IV.2 : Constantes de vitesse du dégagement de SiF<sub>4(g)</sub> dans différents mélanges de fluorures fondus à différentes températures**



Pour rappel, et à titre de comparaison, les valeurs de constantes de vitesse de dégagement de  $\text{SiF}_{4(g)}$  obtenues par Bieber sont rassemblées dans le tableau IV.3.

	<b>KF-CsF</b>	<b>NaF-KF</b>	<b>LiF-KF</b>	<b>NaF-MgF<sub>2</sub></b>	<b>NaF-CaF<sub>2</sub></b>	<b>LiF-NaF</b>	<b>LiF</b>	<b>LiF-CaF<sub>2</sub></b>
% mol.	43-57	39,7-60,3	51-49	77,6-22,4	68,8-31,2	61-39		79,2-20,8
T <sub>fus</sub> (°C)	625	718	492	835	814	652	848	760
T (°C)	<b>10<sup>7</sup> k (s<sup>-1</sup>)</b>							
660	0,7							
700			1,2			36,2		
750		2,8	12,3			79		
800		3,3	19,1			178		
820		5,5	24,5			201		540
850		8,0	57,6			268		2080
900		12,2	65,3	92,1	243	523	846	4880
950		15,6	252	299	437	984		18100

**Tableau IV.3 : Valeurs des constantes de vitesse de dégagement de  $\text{SiF}_{4(g)}$  obtenues par Bieber dans différents mélanges eutectiques de fluorures fondus à différentes températures [2]**

A partir des données des tableaux IV.1, IV.2 et IV.3, les constantes de vitesse de volatilisation de  $\text{BF}_{3(g)}$  et  $\text{SiF}_{4(g)}$  dans les différents milieux fluorures en fonction de la température sont respectivement présentées aux figures IV.6 et IV.7. Sur le graphe IV.7, les résultats obtenus par Bieber sont notés en gris.

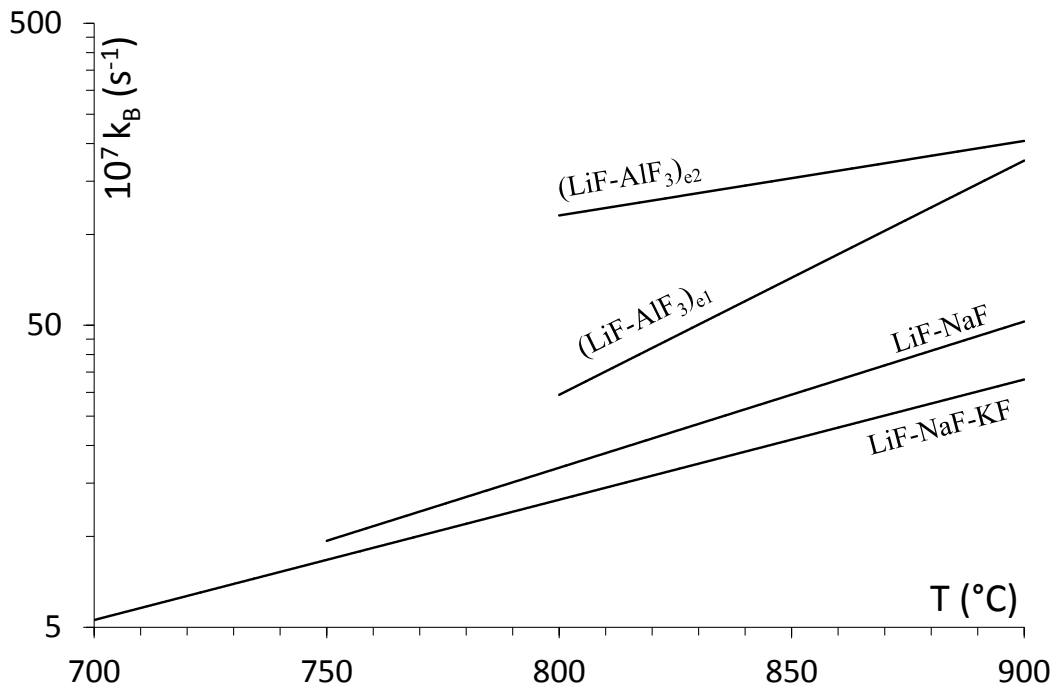


Figure IV.6 : Représentation graphique des constantes de vitesse de dégagement de  $\text{BF}_3(\text{g})$  en fonction de la température

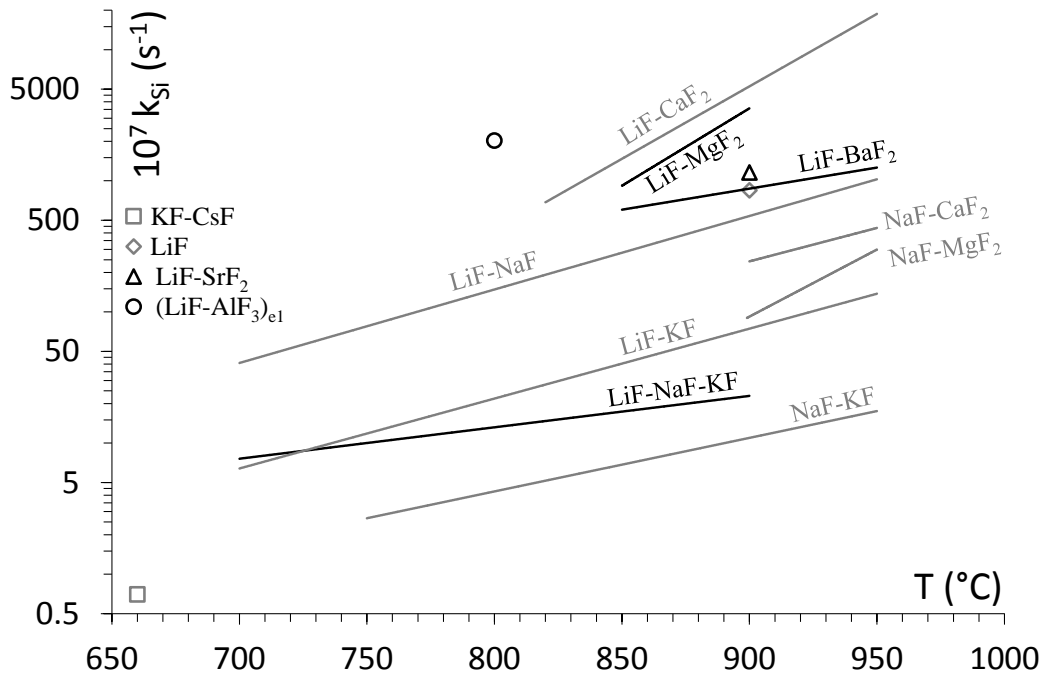
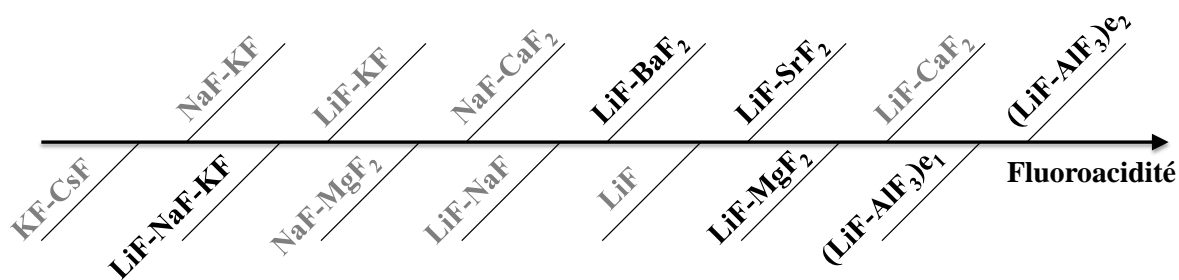


Figure IV.7 : Représentation graphique des constantes de vitesse de dégagement de  $\text{SiF}_4(\text{g})$  en fonction de la température

L'ensemble de ces résultats a permis de tirer les conclusions suivantes sur la fluoroacidité des milieux étudiés :

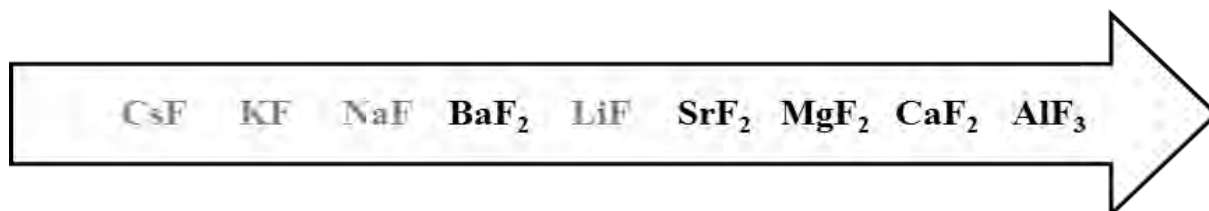
- pour le système du bore (cf. figure IV.6), pour les deux compositions eutectiques du mélange LiF-AlF<sub>3</sub> (15 et 35,5% mol en AlF<sub>3</sub>) dont la température de fusion est identique, les pentes des droites représentant la variation des constantes de vitesse de volatilisation de BF<sub>3(g)</sub> en fonction de la température sont significativement différentes. Ces résultats montrent qu'en dehors du paramètre T, la composition du mélange influence la quantité et l'activité des fluorures libres en solution.
- Pour le silicium (cf. figure IV.7), une inversion de la fluoroacidité est observée pour les mélanges LiF-NaF-KF et LiF-KF en fonction de la température. Pour les températures les plus basses LiF-KF devient plus basique que LiF-NaF-KF. De même le mélange NaF-MgF<sub>2</sub> apparaît plus fluorobasique que LiF-KF pour les températures inférieures à 850°C.

L'estimation et la comparaison de la fluoroacidité des différents milieux doivent donc être déterminées pour chaque température. En couplant les résultats obtenus pour le bore et le silicium dans le cadre de cette étude associés à ceux de Bieber, une échelle de fluoroacidité est proposée à la température de 900°C (cf figure IV.8).



**Figure IV.8 : Echelle de fluoroacidité à 900°C de différents mélanges de fluorures fondus**

D'autre part, en comparant directement les mélanges binaires, une échelle de fluoroacidité des composés à base de fluor a pu être établie à la température de 900°C (figure IV.9).



**Figure IV.9 : Echelle de fluoroacidité à 900°C des différents composés à base de fluor**

Ce classement de composés en fonction de la fluoroacidité présente quelques différences avec les échelles présentées dans le chapitre 1 (§II.2) [1, 9-11]. L'ordre de fluoroacidité des composés fluorés est quasiment identique, excepté pour LiF/SrF<sub>2</sub> et MgF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>.

Contrairement aux observations de Elwell et Dewing, les résultats obtenus dans cette étude et par celle de Homs *et al.* [9, 10], montrent que MgF<sub>2</sub> est plus basique que CaF<sub>2</sub>, pour les solvants à base de NaF ou de LiF. Cependant du fait de l'immiscibilité entre KBF<sub>4</sub> et CaF<sub>2</sub>, les précédents composés ont été discriminés uniquement avec le système du silicium [12, 13]. Par ailleurs, Dewing a déterminé SrF<sub>2</sub> comme étant plus basique que LiF, contrairement à cette étude.

Les composés monovalents suivent l'ordre de la polarisabilité selon les observations de Bieber *et al.*, et le nombre d'oxydation du cation semble jouer un rôle important : la fluoroacidité augmente quand le nombre d'oxydation augmente, à l'exception de BaF<sub>2</sub>.

Cette méthode d'évaluation de la fluoroacidité présente certaines limites dues au soluté :

- il doit présenter un caractère plus acide que le solvant pour pouvoir capturer des fluorures libres,
- il doit être en équilibre avec une espèce gazeuse,
- il ne doit pas réagir avec le solvant.

Pour les bains les plus acides les cinétiques de volatilisation deviennent trop rapides pour permettre un suivi par dosage in-situ par voie électrochimique.

Pour s'affranchir de ces limitations, une approche basée sur le transport de matière en solution est proposée.

## **II. Evaluation de la fluoroacidité : approche par le transport de matière en solution**

### **II.1. Méthodologie**

Une corrélation entre les phénomènes associatifs (coordination et pontage entre fluors) et la fluoroacidité a été présentée dans le chapitre 1 (§III.1). Il a été montré qu'une augmentation de la fluoroacidité entraîne une augmentation des phénomènes de pontage entre les différents complexes fluorés, influençant directement les paramètres physico-chimiques de ces milieux. Ainsi, la viscosité est fortement impactée par ces phénomènes associatifs et affecte le transport d'un élément en solution. Ce dernier peut être évalué par la mesure du coefficient de diffusion, grandeur facilement mesurable à l'aide de techniques électrochimiques.

Afin de vérifier ces hypothèses, les coefficients de diffusion des éléments B(III), Si(IV) et Hf(IV) ont été déterminés dans les différents milieux d'étude.

Remarque : il convient de dissocier les coefficients de diffusion et les coefficients d'auto-diffusion en solution. Le coefficient d'auto-diffusion, déterminé par exemple à l'aide de la RMN à gradients de champ pulsé, représente la capacité de l'atome ou du complexe à se déplacer dans son environnement (mouvement Brownien). En revanche les coefficients de diffusion proviennent d'un gradient de potentiel chimique.

### **II.2. Effet de la composition sur le transport de masse**

Pour comparer l'effet de la fluoroacidité sur le transport de matière en solution, les deux eutectiques du mélange LiF-AlF<sub>3</sub> correspondant à 15 et 35,5 % mol. en AlF<sub>3</sub> ont été retenus. La fluoroacidité est donc seulement influencée par la composition du solvant.

Le coefficient de transfert électronique hétérogène  $\beta$  de réduction des ions B(III) a été calculé dans chaque milieu, permettant l'évaluation du coefficient de diffusion. Ces valeurs ont été déterminées par voltammétrie cyclique comme décrit dans le chapitre 2 § III.1.1. La viscosité cinématique  $\nu$  (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ), définie comme le rapport entre la viscosité dynamique  $\mu$  (en  $\text{kg}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) et la masse volumique du fluide  $\rho$  (en  $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ ), a été calculée à partir des données extraites du Molten Salt Handbook [14].

La viscosité est une propriété intrinsèque du solvant et le coefficient de diffusion dépend de l'interaction solvant-soluté : le nombre adimensionnel de Schmidt combine ces deux propriétés ( $Sc = \nu/D$ ) et a été utilisé pour caractériser le mélange de fluorures fondus. Il permet de comparer le transport d'une espèce en solution en prenant en compte l'effet de la viscosité des différentes solutions de fluorures fondus.

Les résultats obtenus pour le système B(III)/B dans  $\text{LiF-AlF}_3$  pour les deux compositions eutectiques sont présentés dans le tableau IV.4, où le milieu le plus fluoroacide est celui qui présente la teneur en  $\text{AlF}_3$  la plus élevée.

	$(\text{LiF-AlF}_3)_{e1}$			$(\text{LiF-AlF}_3)_{e2}$		
% molaire	85-15			64,5-35,5		
$T_{\text{fusion}} (\text{°C})$	710			709		
$\beta$	0,4			0,6		
$T (\text{°C})$	$10^9 D_{\text{B(III)}} (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$	$10^7 \nu (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$	$Sc_{\text{B(III)}} = \nu/D_{\text{B(III)}}$	$10^9 D_{\text{B(III)}} (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$	$10^7 \nu (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$	$Sc_{\text{B(III)}} = \nu/D_{\text{B(III)}}$
800	1,58	14,8	936	0,34	17,7	5122
850	1,75	12,9	738	0,74	14,6	1964
900	1,93	11,4	592	1,08	12,3	1139

**Tableau IV.4 : Valeurs des coefficients de diffusion (D), des viscosités cinématiques ( $\nu$ ) et des nombres de Schmidt (Sc) des ions B(III) dans les deux eutectiques  $\text{LiF-AlF}_3$  à différentes températures**

Pour chaque composition eutectique, une augmentation du coefficient de diffusion et une diminution de la viscosité sont observées lorsque la température augmente. En revanche, pour une température fixée, une augmentation de la fluoroacidité entraîne une diminution du coefficient de diffusion des ions B(III) et une augmentation de la viscosité.

Akdeniz et *al.* ont montré par l'étude des mélanges NaF-AlF<sub>3</sub> par spectroscopie Raman, que le nombre de fluors pontants augmente avec la teneur en AlF<sub>3</sub> et conduit à une augmentation de la viscosité, telle qu'observée dans le tableau IV.4 [15] : cette augmentation de la viscosité freine le transport en solution. Il a été observé que l'influence de la fluoroacidité se traduit par des variations significativement plus importantes sur le coefficient de diffusion (soluté) que sur la viscosité (solvant).

Toutes ces observations sont bien retranscrites par le nombre de Schmidt, qui diminue avec la température et augmente avec la fluoroacidité.

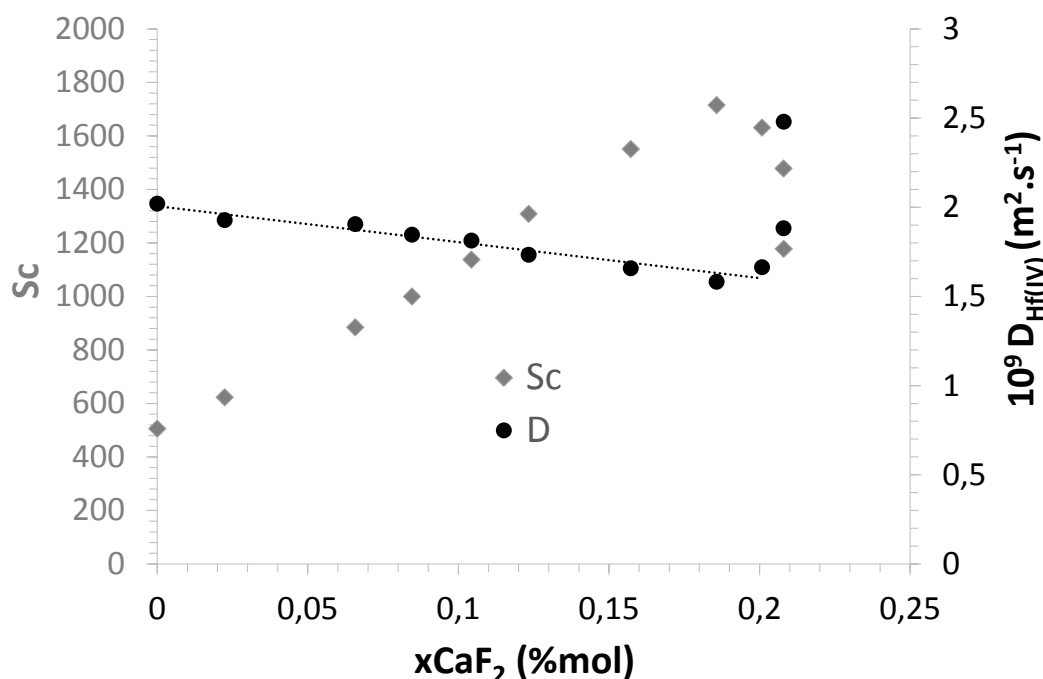
Dans le but de confirmer ces résultats et afin de valider l'approche méthodologique, le transport d'une espèce stable en solution, l'ion hafnium Hf(IV), a été étudié dans différents mélanges de fluorures fondus.

La mesure du coefficient de diffusion de l'ion Hf(IV) a été réalisée dans le mélange LiF-CaF<sub>2</sub> à 900°C pour plusieurs compositions : de LiF pur à LiF-CaF<sub>2</sub> à la composition eutectique. Le tableau IV.5 et la figure IV.10 montrent la variation de ces paramètres en fonction de la teneur en CaF<sub>2</sub>.

xCaF <sub>2</sub> (%mol.)	10 <sup>9</sup> D <sub>Hf(IV)</sub> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	10 <sup>7</sup> ν (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Sc <sub>Hf(IV)</sub> = ν/D <sub>Hf(IV)</sub>
0	2,02	10,2	506
2,2	1,93	12,0	623
6,6	1,90	16,9	885
8,5	1,85	18,5	1000
10,4	1,81	20,6	1138
12,3	1,72	22,7	1308
15,7	1,66	25,7	1551
18,6	1,58	26,5	1677
20,1	1,66	27,1	1631
20,7	1,88	27,8	1479
20,8 (eutectique)	2,48	29,2	1178

**Tableau IV.5 : Valeurs des coefficients de diffusion (D), des viscosités cinématiques (ν) et des nombres de Schmidt (Sc) de l'ion Hf(IV) dans LiF-CaF<sub>2</sub> à différentes compositions et 900°C**

Remarque : les données concernant la viscosité de LiF-CaF<sub>2</sub> aux températures étudiées ne sont pas disponibles. Aussi, les viscosités en fonction de la composition ont été extrapolées à partir des travaux de Robelin *et al.* [16] en faisant la somme des valeurs des viscosités des éléments purs pondérées par leurs fractions molaires dans le mélange.



**Figure IV.10 : Variation du coefficient de diffusion et du nombre de Schmidt de l'ion Hf(IV) dans LiF-CaF<sub>2</sub> à plusieurs compositions à 900°C**

Une diminution linéaire du coefficient de diffusion des ions Hf(IV) et une augmentation de la viscosité sont observées en fonction de la teneur en CaF<sub>2</sub>. Au voisinage de la composition eutectique (à partir de 20,1% mol. en CaF<sub>2</sub>), le transport en solution devient cependant plus rapide malgré l'augmentation continue de la viscosité. Une augmentation du nombre de Schmidt est également observée jusqu'à des teneurs à 20% mol. en CaF<sub>2</sub>, suivie d'une diminution au voisinage de l'eutectique.

Bieber *et al.* [2, 3] ainsi que Pauvert *et al.* [17, 18] ont déjà observé ce type de comportement singulier au voisinage de l'eutectique, en particulier sur l'évolution des constantes de vitesse de dégagement de SiF<sub>4(g)</sub> dans LiF-KF à différentes teneurs en KF et sur l'évolution des nombres de coordination du zirconium dans différents mélanges à base de fluorures d'alcalins à plusieurs compositions en fluorure de zirconium.



L'ensemble des résultats obtenus à partir de l'étude des ions B(III) et Hf(IV) pour différentes compositions de fluorures montre qu'à température donnée, le nombre de Schmidt augmente avec la fluoroacidité des mélanges fondus. De plus les variations de Sc avec la température et/ou la composition sont plus importantes que celles de D et  $\nu$ . Ces deux propriétés varient en effet dans le sens inverse avec la fluoroacidité.

### II.3. Effet de la fluoroacidité sur le transport de masse

Pour étudier l'influence du solvant, et par conséquent sa fluoroacidité, la mesure des coefficients de diffusion des ions B(III), Hf(IV), Si(IV) ainsi que la détermination des nombres de Schmidt ont été réalisées pour différentes compositions eutectiques.

Les tableaux IV.6, IV.7, et IV.8 présentent respectivement les valeurs des coefficients de diffusion et des nombres de Schmidt pour les ions B(III), Si(IV) et Hf(IV), dans différents mélanges de fluorures à différentes températures. Dans ces tableaux, les milieux sont classés par ordre de fluoroacidité croissante selon l'échelle précédemment établie.

	LiF-NaF-KF			LiF-NaF		
% molaire	46,5-11,5-42			61-39		
T <sub>fusion</sub> (°C)	452			652		
$\beta$	0,6 (0,54 [8])			0,8		
T (°C)	$10^9 D_{B(III)}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$10^7 \nu$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Sc <sub>B(III)</sub> = $\nu/D_{B(III)}$	$10^9 D_{B(III)}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$10^7 \nu$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Sc <sub>B(III)</sub> = $\nu/D_{B(III)}$
700	2,18 (2,06 [8])	12,5	575			
750	2,72	10,2	374	1,16	13,9	1220
800	2,88	8,4	293	1,86	12,1	651
850	3,13	7,1	228	2,16	10,8	499
900	3,52	6,1	174	2,67	9,7	362

**Tableau IV.6 : Valeurs des coefficients de diffusion (D), des viscosités cinématiques ( $\nu$ ) et des nombres de Schmidt (Sc) des ions B(III) dans différents milieux à différentes températures**

	NaF-KF			LiF-NaF-KF			LiF-KF		
% molaire	39,7-60,3			46,5-11,5-42			51-49		
T <sub>fusion</sub> (°C)	718			452			492		
T (°C)	10 <sup>9</sup> D <sub>Si(IV)</sub>	10 <sup>7</sup> v	Sc <sub>Si(IV)</sub> = v/D	10 <sup>9</sup> D <sub>Si(IV)</sub>	10 <sup>7</sup> v	Sc <sub>Si(IV)</sub> = v/D	10 <sup>9</sup> D <sub>Si(IV)</sub>	10 <sup>7</sup> v	Sc <sub>Si(IV)</sub> = v/D
700				0,45	12,5	2786	0,28	12,3	4395
750	1,29	11,3	873	0,93	10,2	1094	0,39	10,5	2691
800	1,97	9,8	499	1,34	8,4	629	0,53	9,1	1720
850	2,90	8,7	300	1,82	7,1	391	0,71	8,0	1132
900	4,10	7,8	191	2,85	6,1	214	0,91	7,1	785

**Tableau IV.7 : Valeurs des coefficients de diffusion (D en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), des viscosités cinématiques (v en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) et des nombres de Schmidt (Sc) des ions Si(IV) dans différents milieux à différentes températures**

	LiF-NaF-KF			LiF-NaF			LiF-CaF <sub>2</sub>		
% molaire	46,5-11,5-42			61-39			79,2-20,8		
T <sub>fusion</sub> (°C)	452			650			760		
T (°C)	10 <sup>9</sup> D	10 <sup>7</sup> v	Sc	10 <sup>9</sup> D	10 <sup>7</sup> v	Sc	10 <sup>9</sup> D	10 <sup>7</sup> v	Sc
750	2,75	9,4	341	3,53	13,9	393			
800	5,34	7,8	145	4,96	12,1	245	1,49	30,2	2028
850	9,25	6,5	71	6,80	10,8	158	1,94	29,6	1528
900	16,66	5,6	34	9,46	9,7	102	2,48	29,2	1178

**Tableau IV.8 : Valeurs des coefficients de diffusion (D en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), des viscosités cinématiques (v en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) et des nombres de Schmidt (Sc) des ions Hf(IV) dans différents milieux à différentes températures**

Remarque : d'après les résultats des tableaux IV.4 et IV.6, l'influence de la composition du milieu et par conséquent de la fluoroacidité sur le coefficient de transfert électronique hétérogène  $\beta$  des ions B(III) n'ont pu être corrélées.

Comme montré précédemment, à température constante, une augmentation de la viscosité avec la fluoroacidité est observée (sauf NaF-KF où la viscosité est plus grande que celle du Flinak et LiF-NaF, pourtant évalués comme des mélanges plus fluoroacides).

Une relation entre polarisabilité et fluoroacidité a été présentée dans le chapitre 1 § II.2 : plus l'élément est polarisable, plus l'ion fluor est disponible et plus cet élément est fluorobasique. Les valeurs de polarisabilité n'étant pas disponibles dans la bibliographie, le « pouvoir polarisant P (en nm<sup>-2</sup>) » de chacun des mélanges de fluorures étudié a été calculé à partir de l'équation IV.8 [19] et les valeurs sont indiquées dans le tableau IV.9.

$$P = \sum_{i=1}^N n_i z_i / r_i^2 \quad \text{Equation IV. 8}$$

$n_i$  étant la fraction molaire d'un des N différents cations du solvant,  $z_i$  sa charge, et  $r_i$  le rayon ionique du cation déterminé à partir des travaux de Shannon [20]. Pour les mélanges de fluorures fondus, le rayon utilisé est la somme des rayons de chaque élément pondérés par leurs fractions molaires respectives dans le mélange.

	<b>NaF-KF</b>	<b>LiF-NaF-KF</b>	<b>LiF-KF</b>	<b>LiF-NaF</b>	<b>LiF-CaF<sub>2</sub></b>	<b>(LiF-AlF<sub>3</sub>)e<sub>1</sub></b>	<b>(LiF-AlF<sub>3</sub>)e<sub>2</sub></b>
% mol.	39,7-60,3	46,5-11,5-42	51-49	61-39	79,2-20,8	85-15	64,5-35,5
r(M <sup>+</sup> ) (nm)	0,124	0,105	0,106	0,086	0,081	0,073	0,068
P (nm <sup>-2</sup> )	69,8	113,6	114,0	143,1	178,7	304,4	483,8

**Tableau IV.9 : Rayons ioniques moyens et pouvoirs polarisants des mélanges de fluorures fondus étudiés**

Dans le but de clarifier la représentation des résultats des coefficients de diffusion des ions B(III), Si(IV) et Hf(IV), des graphiques à 3 axes ont été utilisés aux figures IV.11, IV.12 et IV.13, où le coefficient de diffusion de chaque espèce est tracé en fonction de la température et du pouvoir polarisant P.

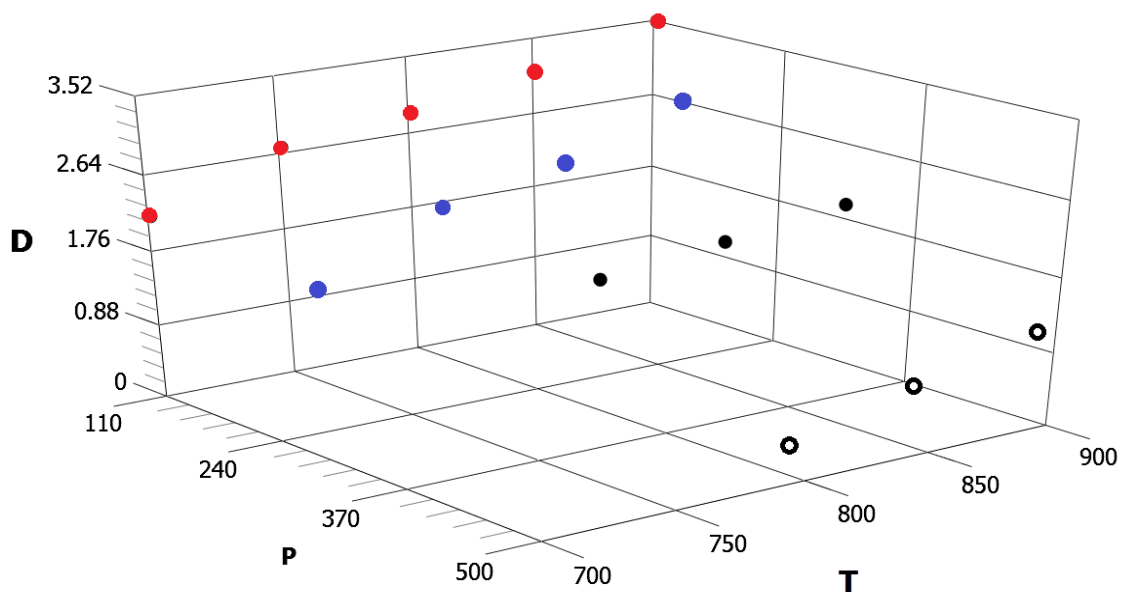


Figure IV.11 : Représentation graphique du coefficient de diffusion des ions B(III)  $D$  ( $\times 10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) en fonction du pouvoir polarisant  $P$  (en  $\text{nm}^{-2}$ ) et de la température  $T$  (en  $^\circ\text{C}$ ) dans LiF-NaF-KF (en rouge), LiF-NaF (en bleu) et  $(\text{LiF-AlF}_3)\text{e}_1$  (en noir plein) et  $(\text{LiF-AlF}_3)\text{e}_2$  (en noir vide)

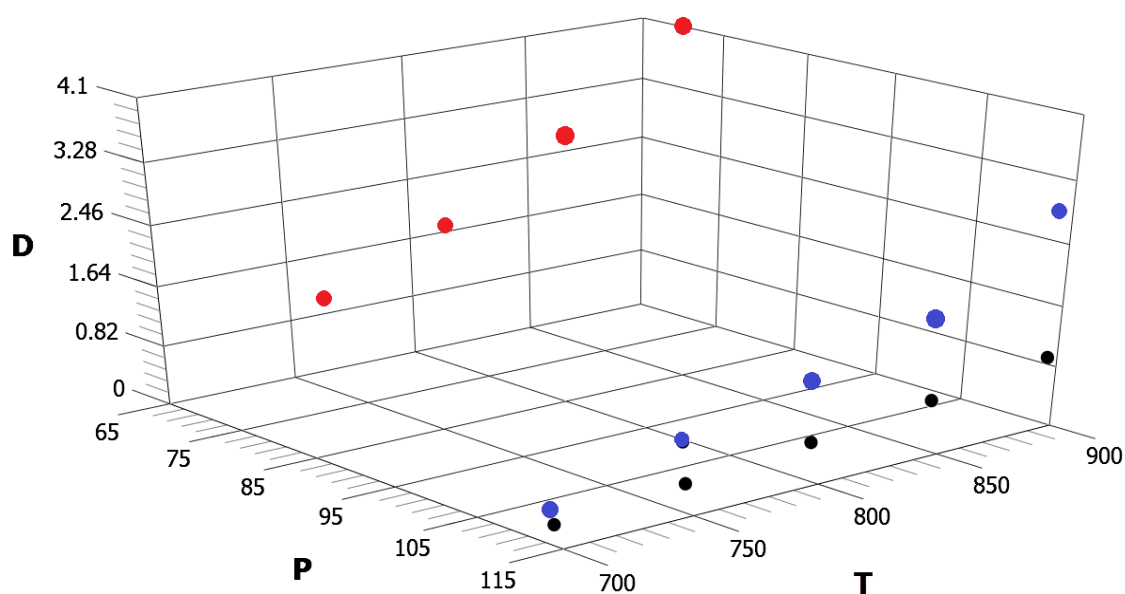
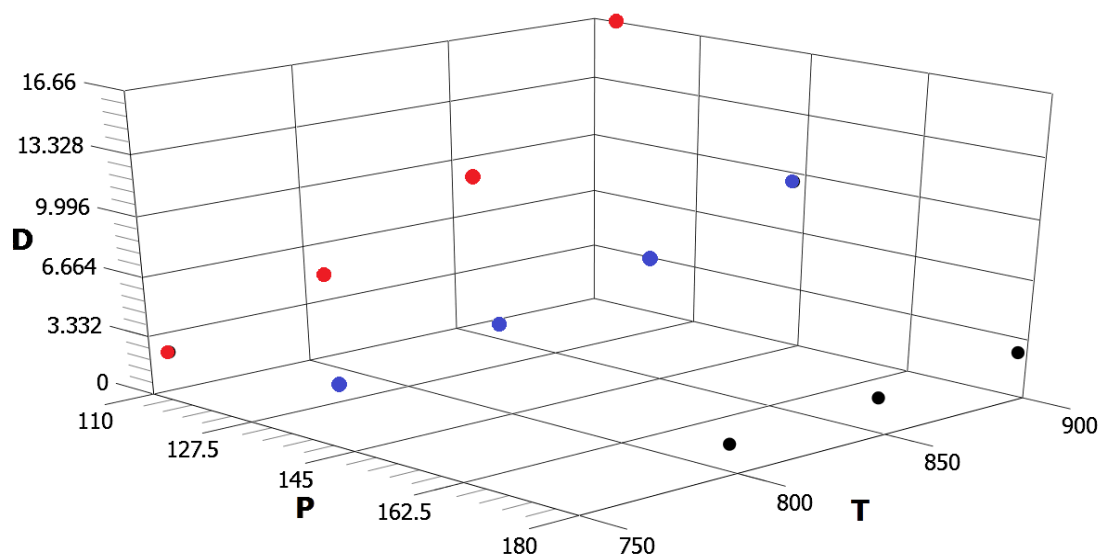


Figure IV.12 : Représentation graphique du coefficient de diffusion des ions Si(IV)  $D$  ( $\times 10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) en fonction du pouvoir polarisant  $P$  (en  $\text{nm}^{-2}$ ) et de la température  $T$  (en  $^\circ\text{C}$ ) dans NaF-KF (en rouge), LiF-NaF-KF (en bleu) et LiF-KF (en noir)



**Figure IV.13 : Représentation graphique du coefficient de diffusion des ions Hf(IV)  $D$  ( $\times 10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) en fonction du pouvoir polarisant  $P$  (en  $\text{nm}^{-2}$ ) et de la température  $T$  (en  $^{\circ}\text{C}$ ) dans LiF-NaF-KF (en rouge), LiF-NaF (en bleu), et LiF-CaF<sub>2</sub> (en noir)**

Pour les trois espèces étudiées, le coefficient de diffusion augmente avec la température, et diminue avec le pouvoir polarisant qui suit l'ordre de fluoroacidité.

Dans le cadre de sa thèse, Maksoud a mesuré les coefficients d'auto-diffusion du lithium et du fluor dans des mélanges à base de LiF, de ZrF<sub>4</sub> et de LaF<sub>3</sub> par RMN à gradients de champs pulsés [21]. Des similitudes entre l'évolution des coefficients de diffusion et d'auto-diffusion avec la fluoroacidité ont été relevées. Une élévation de la viscosité est mesurée lorsque la teneur en ZrF<sub>4</sub> ou LaF<sub>3</sub> des mélanges augmente qui peut être corrélée au pontage des espèces en lien avec la fluoroacidité, entraînant une diminution des coefficients d'auto-diffusion de <sup>7</sup>Li et <sup>19</sup>F.

Le rayon ionique de l'élément en solution ( $\text{BF}_{3+x}^{x-}$ ,  $\text{SiF}_{4+x}^{x-}$  et  $\text{HfF}_{4+x}^{x-}$ ) et sa coordinance affectent également la faculté de l'espèce à se déplacer, représentée par le coefficient de diffusion. Il est envisageable que dans les bains acides, la teneur en F<sup>-</sup> libres étant faible, les complexes de bore, de silicium ou de hafnium se partagent un ou plusieurs fluorures par pontage, formant ainsi par polymérisation des espèces de tailles plus importantes telles que  $\text{B}_2\text{F}_7^-$  par exemple.

Cependant, la valeur du coefficient de diffusion est dépendante de la viscosité du milieu. Au travers du calcul du nombre de Schmidt permettant de tenir compte de la viscosité, le classement de fluoroacidité obtenu est identique à celui déterminé grâce aux constantes

cinétiques de dégagement gazeux : Sc augmente avec la fluoroacidité et permet de discriminer les différents mélanges de fluorures fondus vis-à-vis de leur acidité.

Le coefficient de diffusion est donc directement affecté par un effet cumulatif entre viscosité et rayon ionique du soluté, ce dernier pouvant être modifié par la structure et la propriété du solvant à être plus ou moins fluorodonneur ou accepteur.

### III. Conclusions

Deux approches ont été mises en place pour l'étude et l'évaluation de la fluoroacidité de milieux de fluorures fondus.

La première approche consiste à analyser la stabilité d'espèces dissoutes en solution en équilibre avec des espèces gazeuses au-dessus du bain. Elle permet une évaluation de la fluoroacidité des solvants grâce à la détermination des constantes cinétiques de dégagement gazeux. Un bain fluorobasique stabilise les espèces en solution, ralentissant ainsi la réaction de décomposition via une constante de vitesse de dégagement gazeux faible, tandis qu'un bain fluoroacide favorise le dégagement gazeux. L'échelle de fluoroacidité présentée par Bieber a été complétée par des solvants contenant des éléments di et trivalents ( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ).

Les différences de cinétique observées entre les systèmes du bore et du silicium peuvent s'expliquer par la différence d'acidité relative de ces deux éléments ainsi que par le nombre de fluorures échangés lors de la réaction de décomposition. En effet le pouvoir polarisant du silicium a été estimé selon les travaux de Shannon à  $2500 \text{ nm}^{-2}$  ( $r = 0,040 \text{ nm}$ ) et celui du bore à  $4115 \text{ nm}^{-2}$  ( $r = 0,027 \text{ nm}$ ) [20]. Ainsi le bore crée un champ électrique bien plus élevé et polarise plus fortement les ions environnants. Les ions B(III) sont donc plus fluoroaccepteurs (fluoroacides) que les ions Si(IV), et par conséquent le composé  $\text{BF}_{3+x}^{x-}$  est plus stabilisé en solution.

Cette méthode d'évaluation de la fluoroacidité présente cependant quelques limitations quant au choix du soluté. En effet celui-ci doit être choisi plus acide que le solvant

afin de pouvoir capturer des fluorures libres, être en équilibre avec une espèce gazeuse, et enfin ne doit pas réagir avec le solvant.

De plus, pour les solvants les plus acides, les cinétiques de volatilisation sont trop rapides pour réaliser le dosage in-situ par voie électrochimique.

Pour s'affranchir de ses limitations, une approche basée sur le transport de matière en solution a été étudiée. Les relations entre les phénomènes de pontage, la viscosité et par conséquent le transport de matière en solution, permettent d'estimer la fluoroacidité d'un milieu. L'étude du transport de matière d'une espèce en solution en fonction de la fluoroacidité, via le coefficient de diffusion s'est révélée pertinente. Néanmoins pour tenir compte des effets structurels des fluorures fondus, ce coefficient doit être corrigé de la viscosité par le calcul du nombre de Schmidt. Il apparaît alors que  $Sc$  est plus sensible que  $D$  et augmente avec la fluoroacidité, traduisant une résistance au transport en solution plus élevée.

Un classement identique de fluoroacidité a été obtenu par les deux voies d'étude. Cependant la méthode d'analyse du transport en solution apparaît plus simple à mettre en œuvre que la mesure des constantes cinétiques de dégagement gazeux. Elle peut être étendue à l'ensemble des solutés électroactifs et pourrait permettre d'étendre l'échelle de fluoroacidité à des bains plus acides tels que des solvants contenant des fluorures tétravalents.

Cette évaluation de la fluoroacidité des milieux de fluorures fondus est essentielle pour la mise en place d'un procédé électrochimique et le choix du solvant n'est plus seulement imposé par des contraintes de viscosité ou de pression de vapeur saturante. La stabilité d'un élément, sa complexation, et son transport en solution influencés par la fluoroacidité sont autant de paramètres à prendre en compte.

## Références

- [1] D. Elwell, "Electrowinning of silicon from solutions of silica in alkali metal fluoride/alkaline earth fluoride eutectics," *Solar Energy Materials*, vol. 5, pp. 205-210, 1981.
- [2] A. L. Bieber, "Dépôt électrolytique et électroraffinage du silicium en milieux de fluorures fondus," Ph. D, Génie des Procédés et de l'Environnement, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2011.
- [3] A. L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Chamelot, and P. Taxil, "Fluoroacidity evaluation in molten salts," *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 5022-5027, 2011.
- [4] T. Nohira, D. Miura, and Y. Ito, "Novel Electrochemical Method of SiH<sub>4</sub> Synthesis in Molten LiCl-KCl Systems, Part I: Reaction Mechanism and an Approach to a Continuous SiH<sub>4</sub> Evolution," *Electrochemistry*, vol. 73, pp. 692-699, 2005.
- [5] Y. Kashiwaya and A. Cramb, "Kinetics of formation and dissociation of Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 33, pp. 129-136, 2002.
- [6] G. ETT, "Electrochemical investigation of the co-reduction of KBF<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> in FLINAK to obtaining Titanium diboride (TiB<sub>2</sub>)," Ph. D, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia, Universidade de São Paulo, 1999.
- [7] R. Pankajavalli, K. Ananthasivan, S. Anthonysamy, and P. R. Vasudeva Rao, "Vapour pressure and standard enthalpy of sublimation of KBF<sub>4</sub> by a TG based transpiration technique," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 345, pp. 96-100, 2005.
- [8] L. P. Polyakova, G. A. Bukatova, E. G. Polyakov, E. Christensen, J. H. v. Barner, and N. J. Bjerrum, "Electrochemical Behavior of Boron in LiF-NaF-KF Melts," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 3178-3186, 1996.
- [9] P. Homsy, "Propriétés chimiques et électrochimiques des mélanges NaF-AlF<sub>3</sub> fondus," Ph. D, Sciences Physiques, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, 1975.
- [10] P. Homsy, V. Plichon, and J. Badoz-Lambling, "Réactions d'échange de l'ion fluorure dans la cryolithe et dans le tétrafluoroaluminate de sodium fondus," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 81, pp. 141-150, 1977.
- [11] E. W. Dewing, "The effects of additives on activities in cryolite melts," *Metallurgical Transactions B*, vol. 20B, pp. 657-677, 1989.
- [12] D. J. Loder, "Preparation of boron fluoride," US Patent 2.135.460, 1938.
- [13] R. E. Zedler, R. I. Luman, L. Oak Ridge National, and U. S. A. E. Commission, *Laboratory production of enriched BF<sub>3</sub> from CaF<sub>2</sub> . BF<sub>3</sub>*. Oak Ridge, Tenn.: Atomic Energy Commission, 1947.
- [14] G. J. Janz, *Molten salts handbook*. New York: Academic Press, 1967.
- [15] Z. Akdeniz and P. A. Madden, "Raman Spectra of Ionic Liquids: A Simulation Study of AlF<sub>3</sub> and Its Mixtures with NaF," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 6683-6691, 2006.
- [16] C. Robelin and P. Chartrand, "A viscosity model for the (NaF+AlF<sub>3</sub>+CaF<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) electrolyte," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 43, pp. 764-774, 2011.



- [17] O. Pauvert, "Etude structurale de sels fondus d'intérêts nucléaires par RMN et EXAFS haute température," Ph. D, Chimie des matériaux, Université d'Orléans, Orléans, 2009.
- [18] O. Pauvert, D. Zanghi, M. Salanne, C. Simon, A. Rakhmatullin, H. Matsuura, Y. Okamoto, F. Vivet, and C. Bessada, "In Situ Experimental Evidence for a Nonmonotonous Structural Evolution with Composition in the Molten LiF-ZrF<sub>4</sub> System," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, pp. 6472-6479, 2010.
- [19] K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, and H. Yamana, "Electrochemical and spectrophotometric study on neodymium ions in molten alkali chloride mixtures," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 5112-5118, 2011.
- [20] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Cryst.*, vol. A 32, pp. 761-767, 1976.
- [21] L. Maksoud, "Couplage RMN et rayonnement Synchrotron à haute température pour l'étude de fluorures fondus : application aux fluorures de zirconium," Ph. D., Chimie, Université d'Orléans, Orléans, 2013.

# **Chapitre 5 : Mise en place d'une électrode de référence en fluorures fondus**

<b>I.</b>	<b>Etat de l'art sur les électrodes de référence en fluorures fondus.....</b>	<b>119</b>
I.1.	Validation .....	120
I.2.	Les électrodes de référence en milieux fluorures .....	121
I.2.1.	<i>Electrode de référence Ni(II)/Ni à membrane poreuse en nitrure de bore (BN)</i> .....	121
I.2.2.	<i>Electrode de référence Ni(II)/Ni à membrane ionique en LaF<sub>3</sub></i> .....	123
I.2.3.	<i>Autres modèles d'électrodes de référence</i> .....	124
<b>II.</b>	<b>Electrode de référence à capillaire .....</b>	<b>126</b>
<b>III.</b>	<b>Electrode de référence à membrane ionique .....</b>	<b>128</b>
III.1.	Montage expérimental.....	128
III.2.	Validation .....	129
III.2.1.	<i>Stabilité et reproductibilité</i> .....	129
III.2.2.	<i>Polarisation et réversibilité</i> .....	130
III.2.3.	<i>Vérification de la loi de Nernst</i> .....	132
III.2.4.	<i>Potentiel de l'électrode de référence</i> .....	135
III.3.	Conclusions et limites .....	138
<b>IV.</b>	<b>Electrode de référence à membrane poreuse.....</b>	<b>139</b>
IV.1.	Montage expérimental.....	139
IV.2.	Validation .....	140
IV.3.	Qualification : vérification de la loi de Nernst .....	144
IV.3.1.	<i>Potentiels de réduction de solvants</i> .....	144
IV.3.2.	<i>Mesure du potentiel standard apparent du couple en solution HfF<sub>4</sub>/Hf</i> .....	148
IV.4.	Conclusions .....	150
<b>V.</b>	<b>Application de l'électrode de référence à l'évaluation de la fluoroacidité.....</b>	<b>151</b>
V.1.	Détermination de potentiels standards apparents .....	151
V.2.	Evaluation de la fluoroacidité .....	153
<b>VI.</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>154</b>
	<b>Références .....</b>	<b>156</b>

Les différentes études électrochimiques menées dans les fluorures fondus ont mis en évidence la difficulté à mettre en œuvre une électrode de référence universelle dans ces milieux de par la multiplicité des solvants et la gamme de température très étendue des sels fondus. La mise au point de cette électrode au cours d'électrolyses préparatrices fait l'objet de travaux depuis plus de 50 ans. Or, une électrode de référence stable, de potentiel fixe et connu, apparaît comme indispensable aussi bien pour une relation entre thermodynamique et études analytiques, que pour le pilotage d'un procédé électrolytique.

Généralement, le référencement des potentiels se fait à l'aide d'électrodes dites de quasi-référence ou de comparaison, constituées d'un fil de métal plongeant dans le bain. Dans le cas d'un fil de platine, le potentiel de l'électrode dépend de la quantité d'ions oxyde présents dans le milieu et se révèle stable pour toute étude qui implique des techniques de microélectrolyse. Dans le cas de macroélectrolyses, où la composition chimique du bain est modifiée, l'équilibre du milieu peut être fortement perturbé et la dérive rapide du potentiel de cette électrode peut atteindre 0,6V [1, 2].

L'objectif de ce travail est de développer une électrode de référence de potentiel stable et connu, et d'utilisation universelle pour tous solvants et toutes températures.

La mise au point d'une telle électrode permettrait également d'évaluer de façon quantitative la fluoroacidité des fluorures fondus. En effet comme présenté dans le chapitre 1, la détermination et la comparaison des potentiels standards apparents d'un couple redox dans différents milieux par rapport à une électrode de référence stable peuvent permettre une corrélation directe à la fluoroacidité du solvant.

## **I. Etat de l'art sur les électrodes de référence en fluorures fondus**

Différentes études ont été réalisées visant à mettre en place des électrodes de références en sels fondus et particulièrement en milieux fluorures. Cependant, sur l'ensemble des modèles d'électrodes développés, aucun ne possède l'ensemble des propriétés chimiques et mécaniques attendues.

Comme présenté dans le chapitre 1 (§IV.2.1), une électrode de référence doit posséder un certain nombre de propriétés électrochimiques et technologiques pour être qualifiée d'électrode de référence [3, 4]. Le potentiel d'électrode doit être stable, réversible et reproductible quel que soit le milieu. Dans ce but, Barbier et Rameau ont proposé une série d'essais permettant de déterminer si le comportement d'une électrode correspond à celui d'une référence [4].

## I.1. Validation

Une première série d'essais consiste à associer l'électrode de référence avec une électrode dont le comportement en tant que référence a déjà été confirmé. Dans le cas où il n'existe aucune électrode de référence, une alternative consiste à utiliser comme référence le potentiel d'équilibre d'un couple redox qui peut être mesuré par voltammétrie cyclique avec comme paramètres [5] :

- la mesure de la force électromotrice (fem) de la chaîne électrochimique permet de vérifier que l'électrode est bien caractéristique d'un seul équilibre.
- La variation d'activité des espèces permet de vérifier que l'électrode répond bien au critère de la loi de Nernst.
- Le contrôle du potentiel permet de s'assurer que l'électrode est stable pour des durées au moins égales à celle envisagée pour la mesure.

Une seconde série de mesures consiste à associer deux électrodes de référence identiques.

- Si la différence de potentiel (ddp) entre les deux électrodes est négligeable, elle peut être considérée comme reproductible. Néanmoins l'évaluation de la ddp entre deux électrodes ne peut s'affranchir de la valeur du potentiel de jonction propre à l'électrode. En effet, à l'interface entre deux solutions électrolytiques différentes, séparées par une membrane ionique ou poreuse, un transfert de masse a tendance à se produire jusqu'à ce que la composition des deux électrolytes soit la même. Ce potentiel de jonction résulte alors de la distribution inégale des cations et des anions

dans la jonction, en raison de la différence de vitesse de transport des espèces dans les deux solutions.

- Enfin chacune des électrodes est polarisée anodiquement puis cathodiquement. La courbe représentant les variations du potentiel en fonction de l'intensité doit passer par l'origine et être assimilable à une droite, l'électrode est alors considérée comme non polarisable : la réaction d'électrode est réversible.

Suivant ce protocole, de nombreux modèles d'électrodes de référence, dont les résultats diffèrent selon les milieux et les températures d'études, ont été testés dans les fluorures fondus.

A la différence des milieux de fluorures, les matériaux utilisés en milieux chlorures pour réaliser le corps de l'électrode ainsi que la séparation du milieu d'étude sont nombreux et faciles à mettre en œuvre (borosilicate, pyrex, quartz) et le couple redox le plus couramment utilisé est AgCl/Ag [5-9]. Ces électrodes sont stables, reproductibles, réversibles et présentent une durée de vie importante.

En milieux de fluorures, peu de matériaux sont disponibles pour réaliser le corps de l'électrode et la séparation du milieu d'étude en raison d'une grande agressivité de ces milieux, en particulier vis-à-vis des matériaux oxydes. Le matériau (isolant électrique) le plus couramment utilisé en milieu de fluorures est le nitrure de bore (BN).

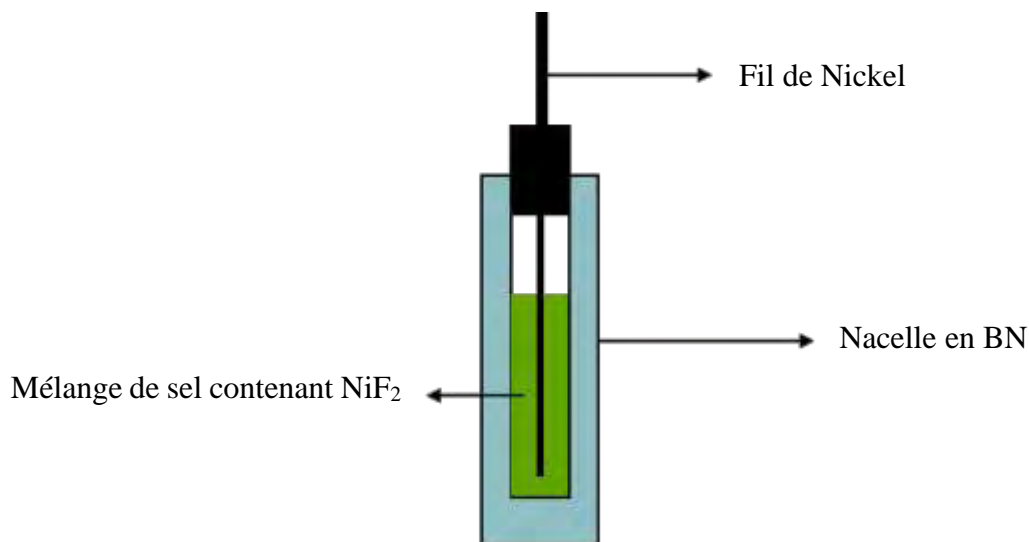
## **I.2. Les électrodes de référence en milieux fluorures**

### **I.2.1. Electrode de référence Ni(II)/Ni à membrane poreuse en nitrure de bore (BN)**

De façon analogue aux milieux de chlorures fondus, il est nécessaire, dans les fluorures fondus, de trouver un matériau de séparation capable d'assurer un contact ionique tout en limitant la diffusion entre le compartiment interne de la référence et le bain. Ce matériau doit être inerte aux températures d'étude et avoir une résistance inférieure à  $10^6 \Omega$  [10].

Dans les années 1970, le modèle le plus conventionnel d'électrode de référence en fluorures fondus consiste à utiliser une enveloppe en nitrure de bore (BN) poreuse. Des études ont montré que le nitrure de bore fabriqué à l'époque était suffisamment pénétré par les

fluorures fondus pour établir le contact ionique entre l'électrode et le bain [11]. L'électrode de première espèce est alors constituée d'un système réversible constituée du couple Ni(II)/Ni (point de fusion du nickel : 1455°C). Le fil de métal est plongé dans un bain contenant son ion, lui-même contenu dans l'enveloppe en BN de 0,8mm d'épaisseur. Le schéma de cette électrode est présenté à la figure V.1.



**Figure V.1 : Electrode de référence de première espèce Ni(II)/Ni à membrane en BN [12]**

Après avoir montré que le nitrure de bore pouvait faire office de pont conducteur, le comportement du couple Ni(II)/Ni dans une nacelle en BN a été étudié dans LiF-NaF-KF aux alentours de 500°C [12, 13]. La conductivité électrique de la nacelle augmente avec l'imprégnation par le sel tout en limitant la diffusion du soluté nickel vers l'extérieur (la résistance de l'électrode a été estimée à environ 200Ω à 500°C).

La mise en place de piles de concentration avec des électrodes constituées du couple Ni(II)/Ni contenu dans une nacelle en nitrure de bore en a démontré le comportement Nernstien avec des valeurs de tensions stables et reproductibles, et a permis d'estimer des potentiels de jonction de l'ordre de 25mV.

Néanmoins, la résistance mécanique insuffisante du matériau a été montrée [14, 15]. En effet, son utilisation est limitée à 800°C : l'électrode se dégrade rapidement avec une durée de vie estimée à 30 heures à 750°C. Cette durée de vie peut être allongée en utilisant un bouchon en nitrure de bore dopé avec du borate de sodium ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), mais la durée de fonctionnement reste limitée par la dégradation progressive du bouchon dans l'électrolyte et la pollution du bain par les ions oxyde [14].

Ce type d'électrode a permis de comparer l'acidité de deux milieux (LiF-NaF-KF et LiF-BeF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub>) en mesurant le potentiel standard apparent d'un couple redox en solution par rapport à l'électrode de référence Ni(II)/Ni [13]. Jenkins *et al.* ont observé que le potentiel standard apparent  $E^*$  du couple Fe(III)/Fe(II) était plus faible dans le cas du Flinak que dans LiF-BeF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub>. LiF-NaF-KF étant plus basique, l'effet de la complexation par les fluorures libres sur le potentiel standard apparent d'un couple a pu être démontré.

A l'heure actuelle, l'évolution des techniques de préparation du nitrure de bore donne accès à des matériaux non poreux et très résistants en milieu fluorures à haute température.

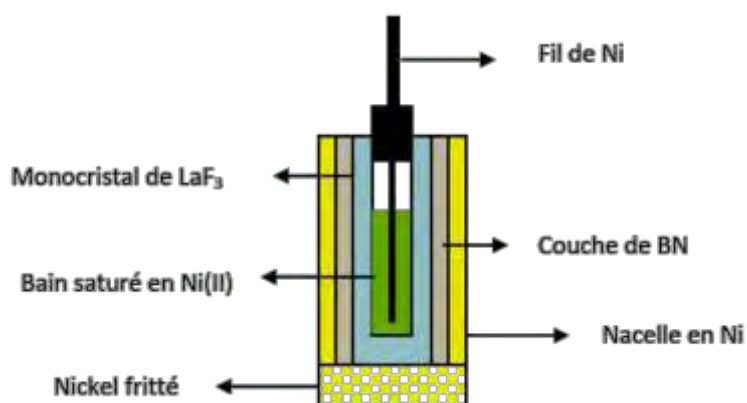
Le nitrure de bore ne contenant que peu ou pas de borate apparaît comme stable (pas de pollution chimique) pour la construction du corps de l'électrode de référence, mais il est nécessaire de trouver un matériau capable d'assurer le contact ionique entre le compartiment interne de la référence et le milieu d'étude.

### I.2.2. Electrode de référence Ni(II)/Ni à membrane ionique en LaF<sub>3</sub>

L'utilisation d'un monocristal de trifluorure de lanthane (LaF<sub>3</sub>) en tant que membrane ionique permet d'améliorer les performances de l'électrode de référence précédemment décrite. En effet, en supprimant le temps d'imprégnation du sel dans la nacelle en BN, la membrane de LaF<sub>3</sub> établit un contact ionique rapide entre le bain et la référence et la bonne conduction ionique des F<sup>-</sup> dans le cristal de LaF<sub>3</sub> permet de négliger le potentiel de jonction [16]. Enfin, le cristal de trifluorure de lanthane est très peu soluble dans les sels fondus à hautes températures et reste stable pour des temps d'expositions de une à deux semaines [10].

D'un point de vue mécanique, cette électrode est assez complexe à mettre en place. Le cristal de LaF<sub>3</sub> sous forme cylindrique doit être inséré dans un compartiment permettant de contenir la solution d'électrolyte saturée en Ni(II) et assurer l'étanchéité. Ce cylindre est lui-même protégé du bain à l'aide d'une nacelle en BN et en nickel fritté. Le schéma de cette électrode est fourni à la figure V.2.



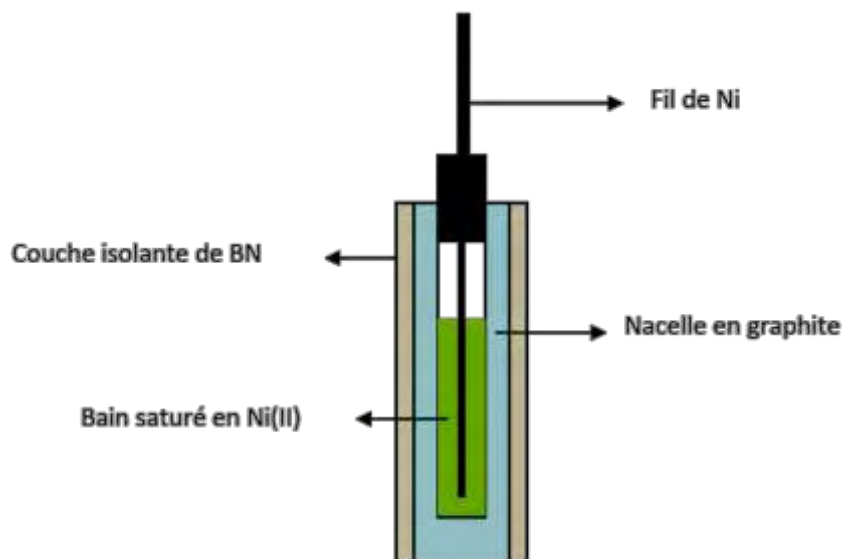


**Figure V.2 : Electrode de référence de première espèce Ni(II)/Ni à monocristal de fluorure de lanthane  $\text{LaF}_3$  [16]**

Les résultats obtenus avec cette électrode confirment que le contact ionique se fait plus rapidement : 5 à 10 minutes [10, 17] contre 6 heures avec l'électrode de référence constituée d'une nacelle en BN poreux [15]. Le comportement Nernstien de cette électrode a également été démontré dans  $\text{LiF-NaF-KF}$  et  $\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4$  à  $500^\circ\text{C}$  [10, 16, 17]. Des données thermodynamiques (potentiels standards apparents des couples  $\text{U(IV)/U(III)}$  et  $\text{Fe(II)/Fe}$ ) ont également pu être mesurées. Cependant, la reproductibilité des mesures réalisées avec ces électrodes reste aléatoire et le monocristal de  $\text{LaF}_3$  est susceptible de se détériorer sous l'effet des variations de température.

### I.2.3. Autres modèles d'électrodes de référence

Un modèle d'électrode de référence en sels fondus à la fois stable, facile à mettre en œuvre et durable a été proposé au milieu des années 1990 [18]. Il est constitué d'un fil de nickel ou d'argent plongeant dans une solution saturée respectivement en ions  $\text{Ni(II)}$  ou  $\text{Ag(I)}$ . L'électrolyte est contenu dans un cylindre creux en graphite poreux, entouré d'une couche de BN totalement isolante hormis en son extrémité afin d'assurer le contact ionique. Ce modèle est présenté à la figure V.3.



**Figure V.3 : Modèle d'électrode de référence à nacelle de graphite [18]**

Ces électrodes ont été testées avec les deux couples redox dans LiF-NaF-KF pour des températures allant de 650°C à 800°C. Après une période de stabilisation de 3 heures, des mesures de forces électromotrices (fem) stables pendant plus de 50 heures ont été obtenues pour les deux couples redox. Par la mise en place de piles de concentration, il a été montré que ces électrodes ont un comportement Nernstien et que les potentiels de jonction peuvent être négligés. Après polarisation, il apparaît que ces électrodes sont parfaitement réversibles, faciles à mettre en œuvre et peu coûteuses. Elles semblent présenter toutes les caractéristiques nécessaires (stabilité, comportement Nernstien, et réversibilité) pour constituer des électrodes de références en fluorures fondus. Cependant, l'emploi de graphite peut dans le cas d'études avec des métaux réfractaires ou de terres rares conduire à la formation de carbures de ces métaux. Ce matériau n'est donc pas totalement inerte.

Plus récemment, le comportement d'une électrode d'or en milieu LiF-NaF-KF à 500°C a été étudié [19, 20]. Les résultats obtenus par voltammétrie cyclique montrent la formation d'un alliage  $\text{Au}_2\text{Na}$  en réduction. Le potentiel, très stable, de cette nouvelle électrode  $\text{Na}^+/\text{Au}_2\text{Na}$  suggère d'utiliser celle-ci en tant que référence dans LiF-NaF-KF. En effet, deux électrodes  $\text{Na}^+/\text{Au}_2\text{Na}$  présentent, pendant plus de 25 heures, un potentiel stable à  $\pm 1$  mV. Après une courte période de polarisation (2 s à  $\pm 0,03$  A/cm<sup>2</sup>), l'électrode retrouve son potentiel initial en 60 secondes. Cette électrode est facile à mettre en œuvre et possède l'ensemble des caractéristiques souhaitées pour faire office de référence dans LiF-NaF-KF. Cependant, l'utilisation de cette électrode de référence formée par la réduction du solvant sur l'électrode

d'or est limitée à l'étude des solvants purs. En effet, l'ajout d'un soluté capable de se réduire sur l'or dans le mélange empêche la formation du composé Au<sub>2</sub>Na. Par ailleurs, cette électrode n'est utilisable que dans les solvants où la réduction du sodium détermine la limite cathodique.

Tous les modèles d'électrodes de référence présentés montrent leurs limites : aucun d'entre eux n'est utilisable dans une grande gamme de température ou de mélanges de fluorures fondus. De plus, la fragilité et les faibles temps d'utilisation de ces références sont très souvent soulignés.

La suite de ce chapitre va porter sur la mise au point d'une électrode de référence pouvant être utilisée dans différents solvants sur une gamme de température étendue, présentant une résistance mécanique et chimique suffisante pour des temps d'utilisation suffisamment longs.

## II. Electrode de référence à capillaire

Le système électrochimique envisagé est une électrode de première espèce reposant sur le couple Ta(V)/Ta, système électrochimique connu et maîtrisé au sein du Laboratoire de Génie Chimique. Il présente les conditions nécessaires à l'établissement d'une électrode de référence : c'est un couple oxydant-réducteur unique dont la réaction électrochimique présentée à l'équation V.1 est rapide et réversible.



Le potentiel de cette électrode est donné par la loi de Nernst à l'équation V.2 :

$$E_{i=0} = E_{(\text{Ta(V)}/\text{Ta})}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{TaF}_{5+x}^{x-}}}{a_{\text{Ta}} \cdot (a_{\text{F}^-})^{5+x}} \quad \text{Equation V.2}$$

$$E_{i=0} = E_{(\text{Ta(V)}/\text{Ta})}^0 + \frac{RT}{5F} \ln a_{\text{TaF}_{5+x}^{x-}} - \frac{(5+x)RT}{5F} \ln a_{\text{F}^-} \quad \text{Equation V.3}$$

Le choix du solvant est également un paramètre essentiel dans la mise au point de cette électrode. Il doit être stable pour des températures pouvant aller jusqu'à 1000°C mais posséder

un point de fusion suffisamment faible pour permettre des études sur une large gamme de température. Le solvant privilégié est l'eutectique LiF-NaF (61-39% mol.) présentant un point de fusion de 652°C et une faible pression de vapeur saturante, dont la plage de température de travail est comprise entre 700 et 1000°C.

L'électrode est constituée d'un compartiment en nitrure de bore dans lequel un fil de tantale plonge dans une solution de LiF-NaF contenant des ions Ta(V). Le contact électrique entre la référence et le milieu d'étude est assuré par un capillaire limitant la diffusion des ions Ta(V) du compartiment de la référence vers le bain fondu.

Le potentiel de cette électrode est fixe pour une activité des ions Ta(V) donnée et pour une composition du bain donnée (activité des F<sup>-</sup> libres constante dans le compartiment en BN) (cf. Equation V.3).

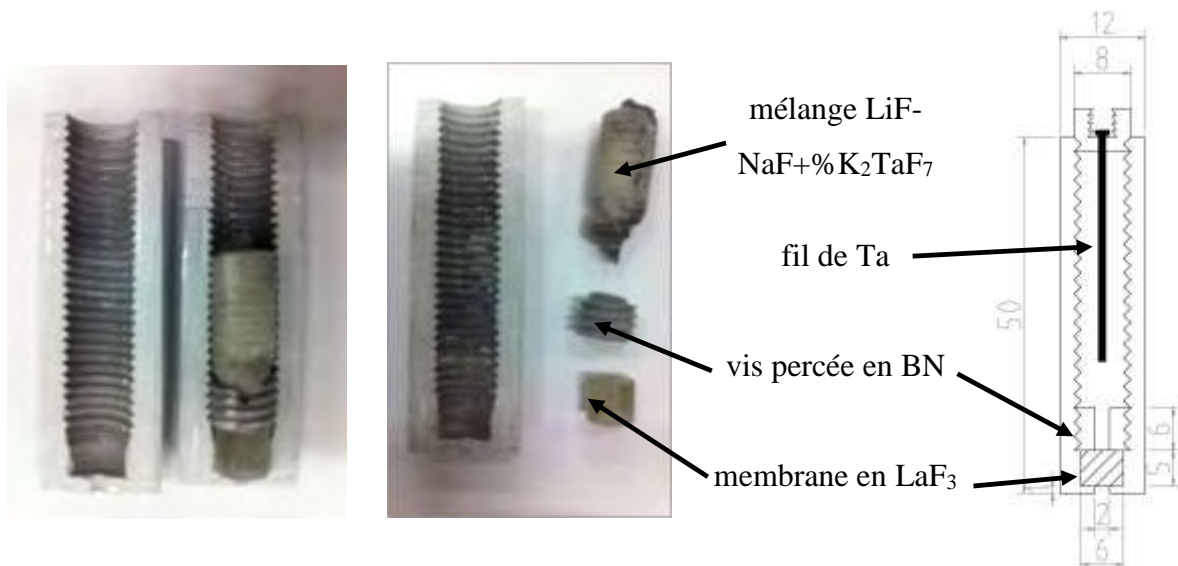
Les premiers essais ont été réalisés avec une électrode constituée d'un compartiment en BN de type HATEMIT P percé d'un capillaire de 0,3mm de diamètre et de 4mm de longueur. L'intérieur du compartiment contient un mélange LiF-NaF- K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> (1% massique) dans lequel plonge un fil de tantale (diamètre 1mm). Ce modèle d'électrode montre rapidement ses limites. La difficulté technique pour la réalisation d'un capillaire est soulignée, il est nécessaire que le trou soit suffisamment grand pour permettre la mouillabilité du sel et assurer le contact électrique d'une part, et suffisamment petit pour limiter la diffusion des ions Ta(V) d'un compartiment vers l'autre d'autre part.

Pour s'affranchir de ses limitations, un modèle d'électrode à membrane ionique a été envisagé.

### III. Electrode de référence à membrane ionique

#### III.1. Montage expérimental

Le corps de l'électrode est composé d'un cylindre en BN de type HATEMIT P de 12mm de diamètre. La membrane ionique en trifluorure de lanthane  $\text{LaF}_3$  dopé à l'euporium de 0,86g (diamètre 6mm, hauteur 5mm) assurant le contact ionique est tenue contre le fond par une vis en BN percée en son centre. Enfin au-dessus de la vis le compartiment est rempli d'un mélange eutectique LiF-NaF contenant 2% massique de  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  dans lequel plonge un fil de tantale. La photo et le schéma de cette électrode sont présentés sur la figure V.4.



**Figure V.4 : Electrode Ta(V)/Ta à membrane ionique  $\text{LaF}_3$ , en vue de coupe, éclatée et son schéma technique**

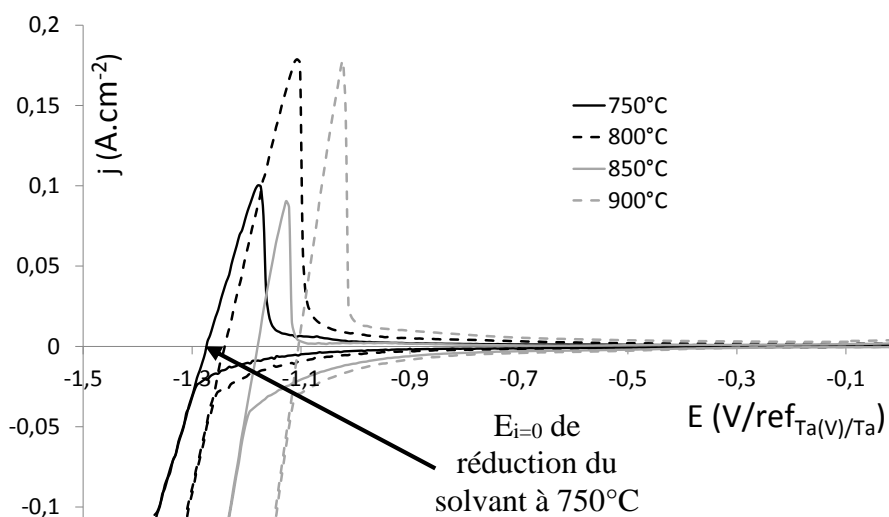
Le comportement de cette électrode a été testé dans LiF-NaF à la composition eutectique pour différentes températures. Pour caractériser l'électrode, celle-ci est maintenue au-dessus du bain et descendue progressivement, afin de limiter les brusques variations de température et préserver le cristal de trifluorure de lanthane.

## III.2. Validation

### III.2.1. Stabilité et reproductibilité

Le contact électrique n'est effectif qu'après une heure d'immersion dans le bain, mais la stabilité du potentiel de l'électrode est obtenue après une période d'immersion d'environ 10 heures.

La stabilité de l'électrode est évaluée à partir de la mesure du potentiel de réduction du solvant LiF-NaF sur électrode d'argent. Ce potentiel est mesuré expérimentalement en relevant la valeur du potentiel à courant nul lors de la réoxydation du solvant. Les voltammogrammes cycliques obtenus sur électrode d'argent par rapport à l'électrode de référence Ta(V)/Ta pour des températures allant de 750 à 900°C sont présentés à la figure V.5.



**Figure V.5 : Voltammogrammes cycliques du système LiF-NaF à 100mV/s et différentes températures ; El. de travail : Ag ; auxiliaire : carbone vitreux ; référence : Ta(V)/Ta à membrane LaF<sub>3</sub>.**

Une diminution de la fenêtre cathodique est observée avec la montée en température. Ceci est en accord avec les données thermodynamiques prévoyant une diminution de l'enthalpie de formation des composés avec la température. Les valeurs des potentiels de réduction du solvant sur électrode d'argent par rapport à l'électrode de référence Ta(V)/Ta sont relevées à chaque température.

Le potentiel de cette électrode de référence est resté stable à quelques mV ( $\pm 5$ mV) pour une durée d'immersion d'un mois à 750°C.

La reproductibilité de l'électrode a été étudiée, en mesurant les potentiels de réduction du solvant par rapport à 5 électrodes de référence Ta(V)/Ta de composition identiques, pour des températures allant de 750 à 900°C. Les valeurs de potentiels obtenues, lues sur les voltammogrammes cycliques (cf. Figure V.5), sont regroupées dans le tableau V.1.

	750°C	800°C	850°C	900°C
<b>1</b>	-1,279V	-1,250V	-1,184V	-1,110V
<b>2</b>	-1,313V	-1,291V	-1,211V	-1,145V
<b>3</b>	-1,216V	-1,184V	-1,125V	-1,039V
<b>4</b>	-1,334V			
<b>5</b>	-1,320V			
<b>Moyenne</b>	-1,311V	-1,270V	-1,197V	-1,127V
<b>Ecart type</b>	0,023V	0,029V	0,019V	0,025V

**Tableau V.1 : Valeur moyenne du potentiel de réduction du solvant par rapport à différentes électrodes de référence de composition identiques dans LiF-NaF**

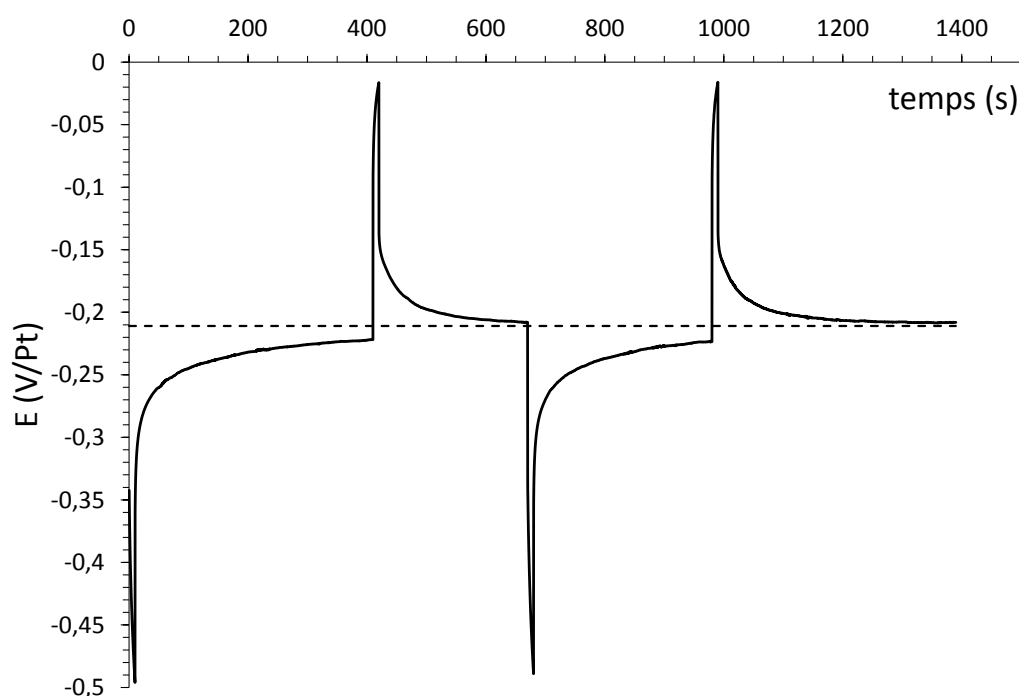
A l'exception de l'électrode n°3 pour laquelle le potentiel de réduction du solvant présente un décalage de 100mV avec les autres mesures, l'ensemble des valeurs est homogène (environ  $\pm 30$ mV). Ce décalage est à mettre en relation avec les difficultés mécaniques et chimiques de mise en œuvre d'une telle électrode, ainsi que l'ensemble des difficultés rencontrées pour obtenir un modèle reproductible. En effet, il peut être envisagé qu'une pollution du bain en ions oxyde ait modifié l'activité en ions Ta(V) dans le compartiment en BN par la formation d'oxyfluorures de tantale.

Un léger écart de potentiel est également observé entre l'électrode n°1 et 2 qui est constant lors de la montée en température.

### III.2.2. Polarisation et réversibilité

La réversibilité a été démontrée en polarisant l'électrode de référence de façon cathodique et anodique, tout en relevant la réponse en potentiel par rapport à une électrode de quasi-référence en platine. La figure V.6 présente un cycle de polarisation ( $\pm 0,015$ A pendant

10s puis 0A pendant des temps de durées variables) ainsi que la réponse en potentiel correspondante.



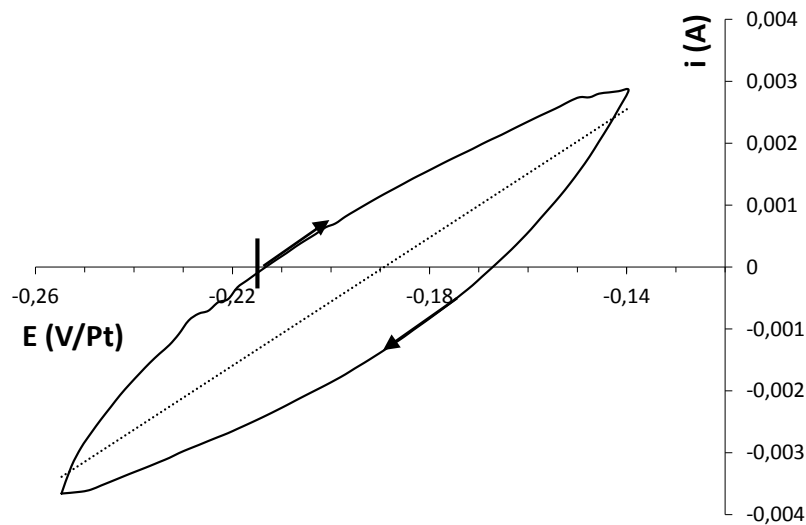
**Figure V.6 : Réponse en potentiel de l'électrode de référence par rapport au platine en fonction du temps après une polarisation anodique ou cathodique ;  $T = 750^{\circ}\text{C}$**

Le potentiel d'équilibre de la référence avant polarisation ( $-0,211\text{V/Pt}$ ) est indiqué par la droite en pointillé. L'électrode retrouve systématiquement à son potentiel d'équilibre après polarisation, plus rapidement après un cycle anodique que cathodique.

La conduction ionique est assurée par le cristal en  $\text{LaF}_3$  et l'électrode présente un comportement réversible.

La courbe intensité potentiel réalisée avec une électrode de travail constituée d'un fil de tantale immergé dans le compartiment en BN par rapport au platine en partant du potentiel à courant nul est présentée à la figure V.7.





**Figure V.7 : Voltammogramme cyclique de l'électrode de référence tracé à  $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $750^\circ\text{C}$  par rapport au platine**

Un léger phénomène d'hystérésis est observé lors du retour au potentiel initial. Des résultats analogues ont déjà été obtenus en fluorures fondus [15]. Néanmoins l'électrode revient à son potentiel à courant nul et d'après la pente du cycle d'hystérésis, la résistance de la membrane en  $\text{LaF}_3$  peut être estimée à  $16\Omega$  à  $750^\circ\text{C}$  (la relation est de la forme  $i=E/R$  avec une pente correspondant à  $1/R$ ).

Ce modèle d'électrode est donc considéré comme non polarisable et réversible.

La dernière condition restant à vérifier pour qualifier l'électrode  $\text{Ta(V)}/\text{Ta}$  à membrane  $\text{LaF}_3$  est la vérification de la loi de Nernst.

### III.2.3. Vérification de la loi de Nernst

Afin de vérifier que l'électrode suit la loi de Nernst, une pile de concentration comportant deux électrodes  $\text{Ta(V)}/\text{Ta}$  de concentrations différentes dans  $\text{LiF-NaF}$  est réalisée.



La mesure de la ddp est réalisée à température constante. La force électromotrice ( $fem$ ) théorique de cette pile de concentration est la suivante :

$$fem_{théorique} = \frac{RT}{5F} \ln \left( \frac{a_1(\text{Ta}^V)}{a_2(\text{Ta}^V)} \right) \quad \text{Equation V.4}$$

L'activité des ions Ta(V) dans le compartiment d'électrode n°2 est considérée comme fixe tout au long de l'expérience et assimilée à la molalité car celle-ci est relativement faible ( $0,1\text{mol.kg}^{-1}$ ). La valeur  $a_1$ , de l'activité des ions Ta(V) dans le compartiment 1 varie tout au long de l'expérience de  $0,1\text{mol.kg}^{-1}$  à  $0,8\text{mol.kg}^{-1}$ . L'activité pour les compositions en Ta(V) les plus grandes ne peut pas dans ce cas être assimilée à sa molalité.

Remarque : les concentrations réelles en ions Ta(V) ont été déterminées par dosage ICP-AES selon le protocole décrit dans le chapitre 2 § III.2.

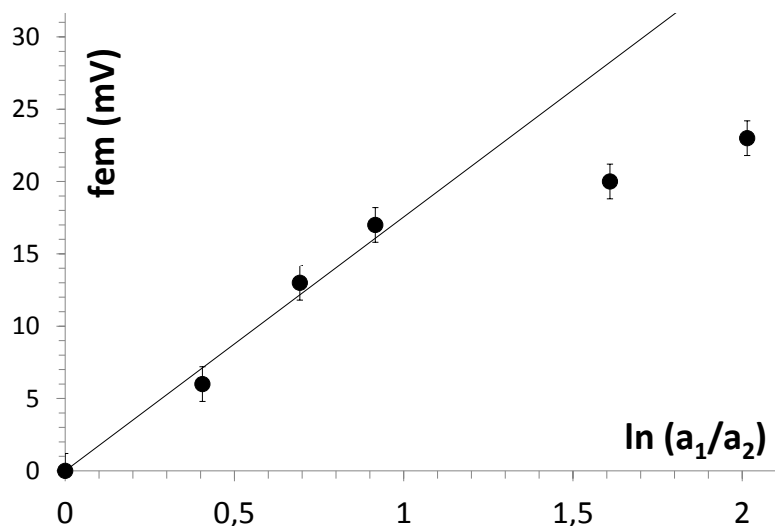
Le potentiel de jonction de chacune des 2 électrodes est contenu dans la mesure. Ce potentiel de jonction peut être évalué par la mesure de la fem entre deux électrodes de composition identique ( $a_1=a_2=0,1\text{mol.kg}^{-1}$ ).

$$fem_{\text{expérimentale}} = 2E_{\text{jonction}} + \frac{RT}{5F} \ln \left( \frac{a_1(\text{Ta}^V)}{a_2(\text{Ta}^V)} \right) \quad \text{Equation V.5}$$

La valeur du potentiel de jonction a ainsi été évaluée à  $750^\circ\text{C}$  :  $E_{\text{jonction}}=15\pm 5\text{mV}$  (pour rappel le potentiel de jonction de l'électrode à membrane poreuse en BN présentée §I.2.1 est de  $25\text{mV}$  à  $500^\circ\text{C}$ ).

Par la suite, les valeurs de fem mesurées expérimentalement ont systématiquement été corrigées de la valeur du potentiel de jonction, supposée inchangée, pendant toute la durée de l'expérience.

Afin de déterminer le domaine de concentration en Ta(V) pour lequel l'activité peut être assimilée à la concentration, des mesures de piles de concentration ont été réalisées. La figure V.8 présente la valeur de la fem mesurée en fonction du logarithme du rapport des activités  $a_2/a_1$ , ainsi que la pente théorique  $RT/5F$  de la loi de Nernst dans l'évaluation de la fem ( $17,6\text{mV}$  à  $750^\circ\text{C}$ ).



**Figure V.8 : Variation de la fem de la pile de concentration entre deux électrodes de référence corrigée du potentiel de jonction en fonction du logarithme des rapports des activités à 750°C (la droite représente la pente théorique de Nernst)**

Les données expérimentales peuvent être décomposées en deux parties. Pour les rapports  $\ln(a_1/a_2)$  allant jusqu'à 1, la loi de Nernst est vérifiée. L'hypothèse suivant laquelle l'activité est égale à la concentration est donc vérifiée dans le domaine de concentration où  $a_1=2,72a_2$ , soit pour une molalité en ions Ta(V) allant jusqu'à  $0,27\text{mol.kg}^{-1}$ . Dans une seconde partie, à partir de  $\ln(a_1/a_2) > 1$  (pour des molalités en ions Ta(V) supérieures à  $0,27\text{mol.kg}^{-1}$ ), une déviation par rapport à l'idéalité est observée. Il y a donc une variation du coefficient d'activité  $\gamma$  du tantale en fonction de la concentration ( $a=\gamma.m$ ) : l'hypothèse précédente n'est plus valable et la mesure du potentiel doit tenir compte des coefficients d'activité des ions Ta(V).

L'électrode Ta(V)/Ta à membrane ionique de  $\text{LaF}_3$  présente donc toutes les caractéristiques d'une électrode de référence (stabilité, réversibilité, suivi de la loi de Nernst). La précision d'environ 30mV entre deux modèles apparaît comme adaptée aux mesures effectuées dans les fluorures fondus (LiF-NaF) pour des températures comprises entre 750 et 900°C et pour une durée maximale d'utilisation d'un mois.

### III.2.4. Potentiel de l'électrode de référence

Afin de valider et relier les résultats précédents avec les données thermodynamiques, les potentiels de réduction du solvant LiF-NaF mesurés dans le tableau V.1 sont transposés par rapport à la référence du couple  $F_{2(g)}/F^-$  (par analogie avec le couple  $H^+/H_{2(g)}$  en milieu aqueux).

L'approche consiste à calculer le potentiel standard d'oxydo-réduction à partir des données thermochimiques de corps purs issues de la base de données du logiciel FactSage.

Pour une réaction chimique du type de l'équation V.6, la relation entre l'enthalpie libre standard de réaction et le potentiel standard de la réaction d'oxydo-réduction du couple  $ox_1/red_1$  (le couple  $ox_2/red_2$  étant la référence de calcul) est donnée par l'équation III.7 :



$$\Delta_r G^0(T) = -nFE^0(T) \quad \text{Equation V.7}$$

avec  $\Delta_r G^0(T)$ , l'enthalpie libre standard de réaction ( $J.mol^{-1}$ ), et  $E^0(T)$  le potentiel standard d'oxydo-réduction (V) à la température T (K).

Les mesures étant effectuées en fluorures fondus, les calculs thermochimiques sont réalisés par rapport au couple  $F_{2(g)}/F^-$  pris comme couple de référence à la température de travail (soit  $\Delta G^0(T)(F_{2(g)}/F^-)=0$ ), et dont la réaction d'équilibre redox s'écrit selon l'équation V.8 :



Dans le cas des mélanges de fluorures fondus le métal alcalin ou alcalino-terreux se réduit suivant l'équation V.9 :



Ainsi en couplant les équations V.8 et V.9 la réaction globale peut s'écrire :



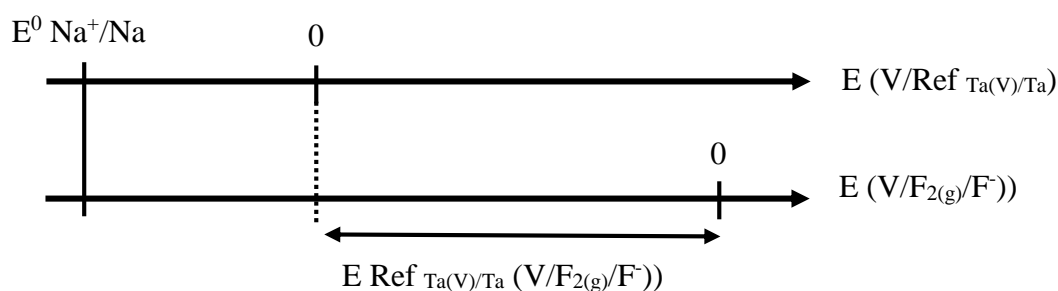
Le logiciel de données thermodynamiques FactSage fournit les valeurs des enthalpies libres standards permettant le calcul du potentiel de réduction du sodium et du lithium à différentes températures. Les valeurs sont regroupées dans le tableau V.2.

Métal	Enthalpie libre standard de formation des fluorures métalliques (kJ.mol <sup>-1</sup> )				Potentiel standard par rapport à F <sub>2(g)</sub> /F <sup>-</sup> (V)			
	750°C	800°C	850°C	900°C	750°C	800°C	850°C	900°C
Li	-514,1	-509,4	-504,7	-500,0	-5,33	-5,28	-5,23	-5,18
Na	-467,1	-461,9	-456,8	-451,6	-4,84	-4,79	-4,73	-4,68

**Tableau V.2 : Enthalpies libres standards et potentiels standards par rapport à F<sub>2(g)</sub>/F<sup>-</sup> des couples Li(I)/Li et Na(I)/Na**

Les résultats du tableau V.2 montrent que le sodium est l'élément qui se réduit le plus facilement et fixe la limite cathodique dans LiF-NaF.

En regroupant les valeurs expérimentales des potentiels de réduction du sodium par rapport à l'électrode de référence du tableau V.1, et celles théoriques par rapport au couple F<sub>2(g)</sub>/F<sup>-</sup> du tableau V.2, le potentiel de l'électrode de référence peut être converti dans l'échelle de potentiels référencée au couple F<sub>2(g)</sub>/F<sup>-</sup>. Le changement d'échelle s'effectue tel que présenté à la figure V.9 :



**Figure V.9 : Méthode de conversion des potentiels expérimentaux suivant la Ref<sub>Ta(V)/Ta</sub> et la référence F<sub>2(g)</sub>/F<sup>-</sup>**

Ces résultats peuvent alors être comparés aux valeurs théoriques des potentiels obtenus pour le couple Ta(V)/Ta à partir du logiciel FactSage. L'ensemble des résultats sont présentés dans le tableau V.3 et sont corrigés du potentiel de jonction de l'électrode.

E (V/F <sub>2(g)</sub> /F <sup>-</sup> )	T (°C)	750	800	850	900
Potentiel expérimental	E Ref Ta(V)/Ta	-3,529	-3,520	-3,533	-3,553
Potentiel standard théorique	E <sup>0</sup> Ta(V)/Ta	-3,371	-3,352	-3,333	-3,314
Potentiel théorique	E Ta(V)/Ta	-3,423	-3,407	-3,391	-3,374
Ecart ΔE (V)	$ E_{ref} - E_{Ta(V)/Ta} - E_{jonction} $	0,121	0,128	0,157	0,194

**Tableau V.3 : Valeurs du potentiel de l'électrode de référence par rapport au couple F<sub>2(g)</sub>/F<sup>-</sup>, et des potentiels standards du couple redox Ta(V)/Ta**

Le potentiel de l'électrode de référence Ta(V)/Ta à membrane ionique est proche du potentiel théorique du couple redox Ta(V)/Ta.

Cet écart de potentiel, corrigé du potentiel de jonction, peut être justifié par la non prise en compte de l'énergie de mise en solution par dissolution ou solvation du soluté K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> lors du calcul théorique (car non disponible) et pouvant être déterminée par l'équation V.12 :

$$\Delta G_{\text{mise en solution}} = -nF\Delta E \quad \text{Equation V.12}$$

L'énergie de mise en solution  $\Delta G_{\text{mise en solution}}$  correspond alors à la différence des enthalpies libres de la forme dissoute de K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> et de sa forme cristalline. Les résultats des enthalpies de mise en solution en fonction de la température sont présentés dans le tableau V.4.

T (°C)	750	800	850	900
$\Delta G_{\text{mise en solution}} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-58,1	-61,7	-75,9	-93,5

**Tableau V.4 : Valeurs des enthalpies de mise en solution du soluté K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> dans LiF-NaF**

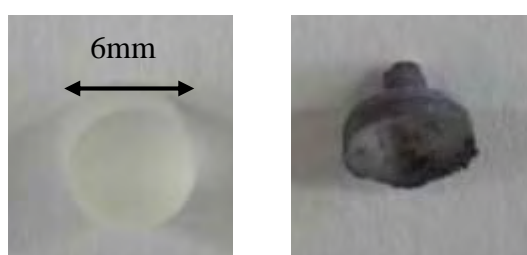
A titre de comparaison, Nourry a déterminé des valeurs d'énergie de mise en solution de -29,0kJ.mol<sup>-1</sup> pour NdF<sub>3</sub> et -13,9kJ.mol<sup>-1</sup> pour GdF<sub>3</sub> à 750°C [21]. Enfin les valeurs très négatives obtenues montrent également que le soluté K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> est facilement mis en solution dans LiF-NaF et ce d'autant plus facilement avec la température.

### III.3. Conclusions et limites

L'électrode de première espèce Ta(V)/Ta à membrane en  $\text{LaF}_3$  répond aux exigences électrochimiques et peut être considérée comme une électrode de référence :

- elle est constituée d'un couple de première espèce de composition connue dont la réaction est rapide et réversible,
- le potentiel d'électrode est stable et reproductible sur une durée d'un mois (écart type pour 5 électrodes identiques d'environ 20mV à 750°C),
- l'électrode est non polarisable, réversible (résistance  $16\Omega$  à 750°C) et compatible avec le domaine d'étude (températures d'études supérieures au point de fusion de l'eutectique LiF-NaF, 652°C),
- son potentiel à courant nul en fonction de la teneur en Ta(V) obéit à la loi de Nernst pour des molalités allant jusqu'à  $0,27\text{mol.kg}^{-1}$  (potentiel de jonction de l'ordre de 15mV à 750°C).

Cependant la membrane en cristal de  $\text{LaF}_3$  est un point limitant dans l'utilisation de cette électrode. Après un mois de fonctionnement pour des températures comprises entre 750 et 950°C, il apparaît que le cristal de  $\text{LaF}_3$  s'est partiellement dissout comme observé à la figure V.10.



**Figure V.10 : Aspect du cristal en  $\text{LaF}_3$  avant et après un mois d'immersion dans LiF-NaF à plusieurs températures**

La présence d'ions oxyde a également permis de montrer que le cristal de  $\text{LaF}_3$  n'était pas stable et se dégrade très rapidement.

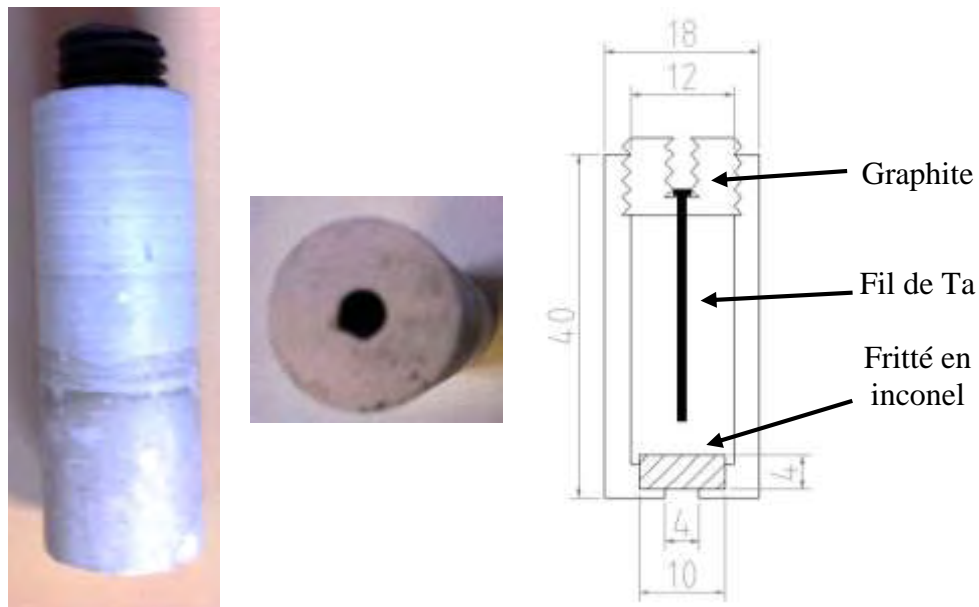
Enfin pour ce modèle d'électrode de référence à membrane ionique, le temps de mise en régime de l'électrode (conductivité électrique, résistance et stabilité) avoisine la dizaine d'heures.

## IV. Electrode de référence à membrane poreuse

### IV.1. Montage expérimental

Afin de s'affranchir des limitations dues au cristal de trifluorure de lanthane, un modèle d'électrode de référence constitué d'une membrane poreuse (fritté en inconel de diamètre 10mm et 4mm d'épaisseur) a également été développé.

Ce fritté permet d'assurer le contact électrique tout en limitant les échanges entre le bain et la référence. Celui-ci est inséré en force dans le compartiment en BN, qui sera rempli d'une solution LiF-NaF contenant 0,6% massique de  $K_2TaF_7$  (environ  $0,02\text{mol.kg}^{-1}$ ). Cette électrode est présentée sur la figure V.11.



**Figure V.11 : Electrode de référence Ta(V)/Ta à membrane poreuse, vue de face, de dessous et schéma technique**

Trois classes de porosité du fritté en inconel, dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau V.5, ont été testées.



Classe	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>10</b>
98% d'arrêt de particules ( $\mu\text{m}$ )	3,2	12	16
99,9% d'arrêt de particules ( $\mu\text{m}$ )	4,5	16	24

**Tableau V.5 : Efficacité à la filtration des frittés inconel testés**

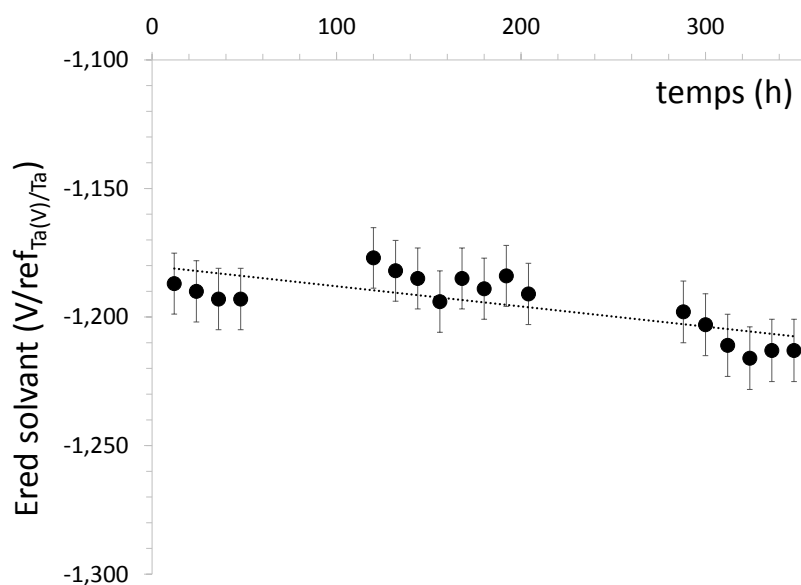
Remarque : plus le numéro de classe du fritté est grand, plus la perméabilité du matériau est élevée.

## **IV.2. Validation**

La même méthodologie a été appliquée à ce type d'électrode afin de qualifier ce modèle en tant qu'électrode de référence (stabilité, non polarisabilité et réversibilité).

Lors de l'immersion de l'électrode le contact électrique et la mise en régime de l'électrode sont quasi-instantanés et il n'est pas nécessaire, comme pour le cristal de  $\text{LaF}_3$ , de préchauffer le montage avant immersion.

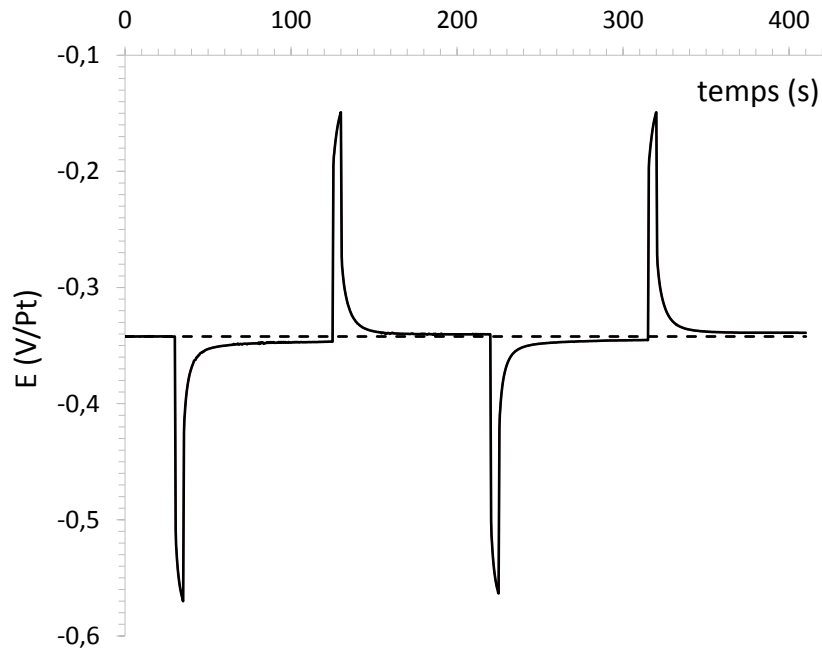
La stabilité de l'électrode a été vérifiée en suivant le potentiel de réduction du solvant  $\text{LiF-NaF}$  à  $850^\circ\text{C}$  sur électrode d'argent au cours du temps. Les valeurs de potentiels de réduction du sodium dans  $\text{LiF-NaF}$  par rapport à l'électrode de référence en fonction du temps sont présentées à la figure V.12.



**Figure V.12 : Potentiel de réduction du sodium dans LiF-NaF sur électrode d'argent à 850°C par rapport à l'électrode de référence Ta(V)/Ta à fritté (classe 7) en fonction du temps**

Une dérive lente du potentiel de 26mV, après deux semaines d'immersion, est observée ( $\approx 1,9\text{mV/jour}$ ).

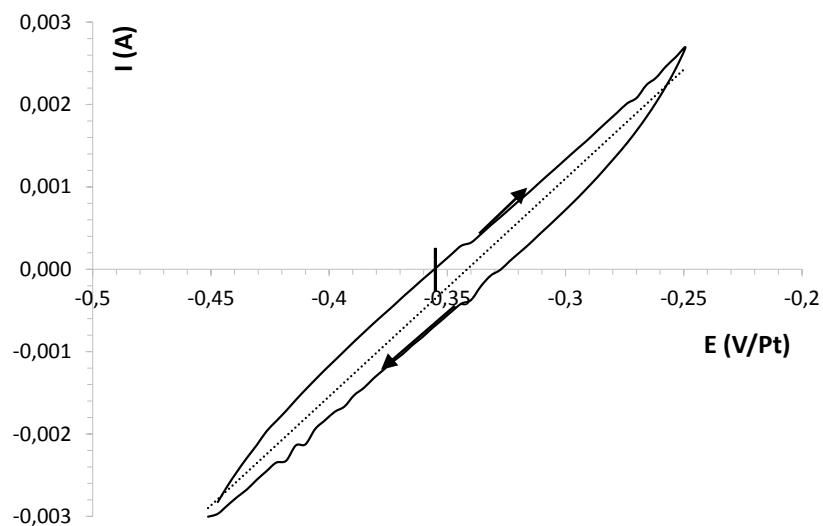
Afin de vérifier la non polarisabilité de l'électrode de référence, celle-ci a été polarisée cathodiquement ou anodiquement ( $\pm 0,015\text{A}$  pendant 10s) puis laissée retourner à son potentiel d'équilibre (pendant 90s). La réponse en potentiel est présentée figure V.13. Le potentiel d'équilibre avant polarisation est indiqué par la droite en pointillés.



**Figure V.13 : Réponse en potentiel de l'électrode de référence à fritté (classe 7) par rapport au platine en fonction du temps après une polarisation anodique ou cathodique de  $\pm 0,015\text{A}$  pendant 10s, puis repos pendant 90s;  $T = 850^\circ\text{C}$**

Après polarisation, l'électrode de référence Ta(V)/Ta revient systématiquement à son potentiel initial (beaucoup plus rapidement que l'électrode à membrane  $\text{LaF}_3$ ), démontrant le caractère non polarisable de l'électrode.

Le caractère réversible de l'électrode a été démontré dans  $\text{LiF-NaF}$  à  $850^\circ\text{C}$  comme le montre le voltammogramme cyclique de la figure V.14.



**Figure V.14 : Voltammogramme cyclique de l'électrode de référence à fritté (classe 7) tracé à  $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $850^\circ\text{C}$  par rapport au platine**

Un phénomène d'hystérésis est observé lors du balayage retour. L'électrode revient bien à son potentiel initial et peut être considérée comme réversible.

Les résistances électriques des différentes classes de frittés ont été déterminées à partir des pentes de ces cycles d'hystérésis. Le tableau V.6 montre une augmentation de la résistance de l'électrode quand la perméabilité du fritté diminue (pour rappel la résistance de la membrane ionique est également indiquée).

Classe fritté	3	7	10	LaF <sub>3</sub>
T (°C)	900	850	850	750
R <sub>fritté</sub> (Ω)	444	40	15	16

**Tableau V.6 : Résistance des frittés en fonction de leur classe et de la température**

La résistance électrique du fritté dépend aussi de la température de travail et il est envisageable qu'une élévation de la température diminue la valeur de la résistance d'un même fritté.

Enfin, le tableau V.7 donne les valeurs des potentiels de jonction du fritté de classe 7, déterminées à plusieurs températures par la mesure de la fem entre deux électrodes identiques.

Potentiel de jonction (mV)		
T (°C)	Fritté inconel	LaF <sub>3</sub>
750	47,5	15
800	45	
850	32,5	
900	26,5	

**Tableau V.7 : Valeurs des potentiels de jonction du fritté classe 7 à plusieurs températures**

Une diminution du potentiel de jonction est observée en fonction de la température, et semble tout à fait cohérente avec une diminution de la viscosité et une augmentation de la conductivité lorsque la température augmente.

### IV.3. Qualification : vérification de la loi de Nernst

#### IV.3.1. Potentiels de réduction de solvants

Afin de vérifier le comportement nernstien de l'électrode Ta(V)/Ta constituée par un fritté, le potentiel de réduction de différents solvants a été mesuré. La stratégie expérimentale a consisté à relever le potentiel de réduction du solvant en fonction de sa composition, et plus précisément de l'activité de l'élément du solvant se réduisant le plus facilement. Il a alors été nécessaire de déterminer le cation se réduisant préférentiellement dans chaque solvant étudié.

Dans un premier temps, à partir des données thermodynamiques disponibles pour chaque système binaire étudié, le potentiel de réduction de chaque cation est calculé de manière analogue au paragraphe III.2.4. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.8.

Métal	Enthalpie libre standard (kJ.mol <sup>-1</sup> )		Potentiel standard par rapport à F <sub>2(g)</sub> /F <sup>-</sup> (V)	
	850°C	900°C	850°C	900°C
<b>Li</b>	-508,0	-504,5	-5,26	-5,23
<b>Na</b>	-459,3	-454,3	-4,76	-4,71
<b>K</b>	-454,2	-450,4	-4,71	-4,67
<b>Ca</b>	-1037,5	-1029,2	-5,38	-5,33

**Tableau V.8 : Enthalpies libres standards et potentiels standards par rapport au couple F<sub>2(g)</sub>/F<sup>-</sup> des éléments constitutifs des solvants étudiés**

Le cation se réduisant préférentiellement est donc Na dans LiF-NaF, K dans LiF-KF et Li dans LiF-CaF<sub>2</sub>.

Par la suite, l'activité du cation dont la réduction correspond à la limite cathodique a été déterminée en fonction de la composition du mélange à l'aide du logiciel FactSage.

La prise en compte de l'activité du cation se réduisant préférentiellement permet de calculer son potentiel de réduction théorique (cf. Equation V.13) et de le comparer à la mesure expérimentale :

$$E_{i=0} = E_{(MF/M)}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{MF}}{a_{F^-}} \quad (M = \text{Li, Na, K}) \quad \text{Equation V.13}$$

Dans l'hypothèse où l'activité en fluorures libres et le potentiel standard du cation ( $E^0$ ) sont supposés constants lors de la variation de la composition du solvant, le potentiel de réduction du cation du solvant est uniquement fonction de son activité dans le mélange comme le montre l'équation V.14 :

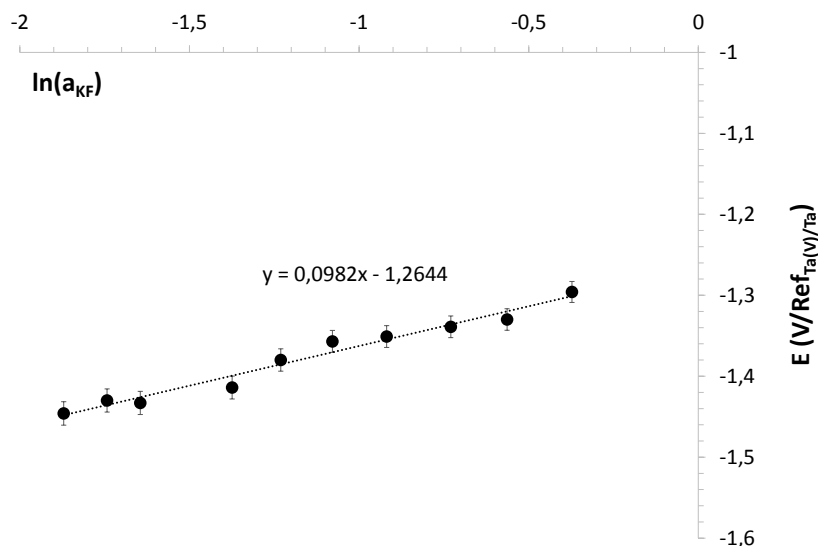
$$E_{i=0} = \left( E_{(MF/M)}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{F^-} \right) + \frac{RT}{F} \ln a_{MF} = cste + \frac{RT}{F} \ln a_{MF} \quad \text{Equation V.14}$$

Le potentiel de réduction du cation du solvant ( $E_{i=0}$ ) est mesuré de manière analogue à la figure V.5 (i.e. en relevant la valeur du potentiel à courant nul lors de la réoxydation du solvant). Aux températures de 850 et 900°C, la pente  $RT/F$  théorique de l'équation V.13 est respectivement égale à 96,7mV et 101,1mV.

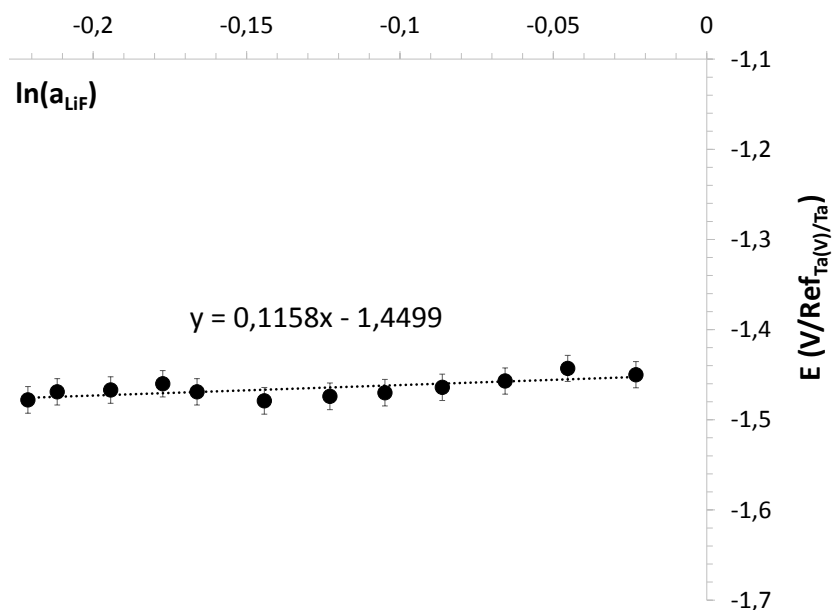
Trois mélanges ont été étudiés :

- LiF-KF (mélange fluorobasique),
- LiF-CaF<sub>2</sub> (mélange fluoroacide),
- et LiF-NaF (mélange de fluoroacidité intermédiaire).

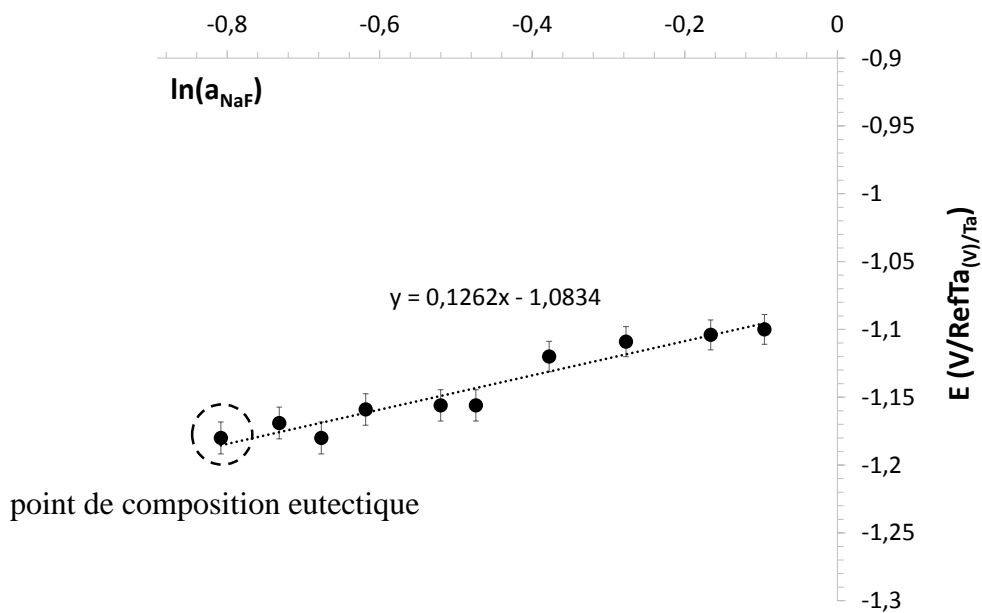
L'évolution du potentiel de réduction du solvant en fonction de l'activité de l'alcalin correspondant est respectivement présentée aux figures V.15, V.16 et V.17.



**Figure V.15 : Potentiel de réduction du solvant en fonction de l'activité en KF dans LiF-KF (de 33 à 75%mol. en KF) à 850°C par rapport à l'électrode de référence Ta(V)/Ta à fritté inconel classe 7**



**Figure V.16 : Potentiel de réduction du solvant en fonction de l'activité en LiF dans LiF-CaF<sub>2</sub> (de 100 à 79%mol. en LiF) à 900°C par rapport à l'électrode de référence Ta(V)/Ta à fritté inconel classe 3**



**Figure V.17 : Potentiel de réduction du solvant en fonction de l'activité en NaF dans LiF-NaF (de 39 à 70%mol. en NaF) à 900°C par rapport à l'électrode de référence Ta(V)/Ta à fritté inconel classe 10**

Une bonne adéquation entre les pentes de Nernst théoriques et expérimentales est obtenue pour LiF-KF à 850°C avec un fritté de classe 7 (98,2mV au lieu de 96,7) et LiF-CaF<sub>2</sub> à 900°C avec un fritté de classe 3 (115,8mV au lieu de 101,1). En revanche la pente de Nernst de la réduction du solvant LiF-NaF à 900°C avec un fritté de classe 10 est un peu plus élevée (126,2mV au lieu de 101,1).

Néanmoins les faibles différences observées entre pentes théoriques et expérimentales pour les trois expériences valident l'utilisation de l'électrode de référence à membrane poreuse.

Enfin il faut noter que la réduction du solvant LiF-NaF à la composition eutectique et 900°C avec l'électrode à membrane poreuse ne donne pas le même potentiel qu'avec l'électrode à membrane ionique :

- pour l'électrode constituée d'un fritté (classe 7), la réduction du sodium se situe à -1,180V/Ref sur la figure V.17,
- tandis que pour l'électrode à membrane de LaF<sub>3</sub>, la réduction du solvant est située à -1,127V/Ref sur la figure V.5.

La différence entre les deux valeurs de potentiels de réduction du sodium (53mV) par rapport aux deux types de séparateurs est tout d'abord attribuée à la différence de concentration en ions Ta(V) dans le compartiment en BN (2%massique pour l'électrode à membrane ionique contre 0,6%massique pour l'électrode à membrane poreuse). La différence de potentiel entre les deux concentrations en ions Ta(V) dans les deux compartiments en BN est de 24mV, estimée par :  $RT/5F \ln \left( \frac{a_{Ta(V) membrane ionique}}{a_{Ta(V) membrane poreuse}} \right)$ .

Ainsi l'écart entre les deux valeurs de potentiels de réduction du sodium n'est plus que de 29mV, et peut être corrigé des valeurs des potentiels de jonction (26,5mV à 900°C dans le cas du fritté classe 7, et 15mV à 750°C dans le cas de la membrane en LaF<sub>3</sub>).

Cette valeur correspond alors à l'incertitude de mesure estimée à environ 25mV à 900°C (cf §III.2.1).



De manière analogue au chapitre III.2.4, le potentiel de la référence à membrane poreuse est converti dans l'échelle de potentiel référencée au couple  $F_{2(g)}/F^-$  à 900°C avec correction du potentiel de jonction du fritté classe 7 à 900°C (26,5mV):

$$E_{\text{RefTa(V)/Ta}} = -3,473\text{V}/(F_{2(g)}/F^-).$$

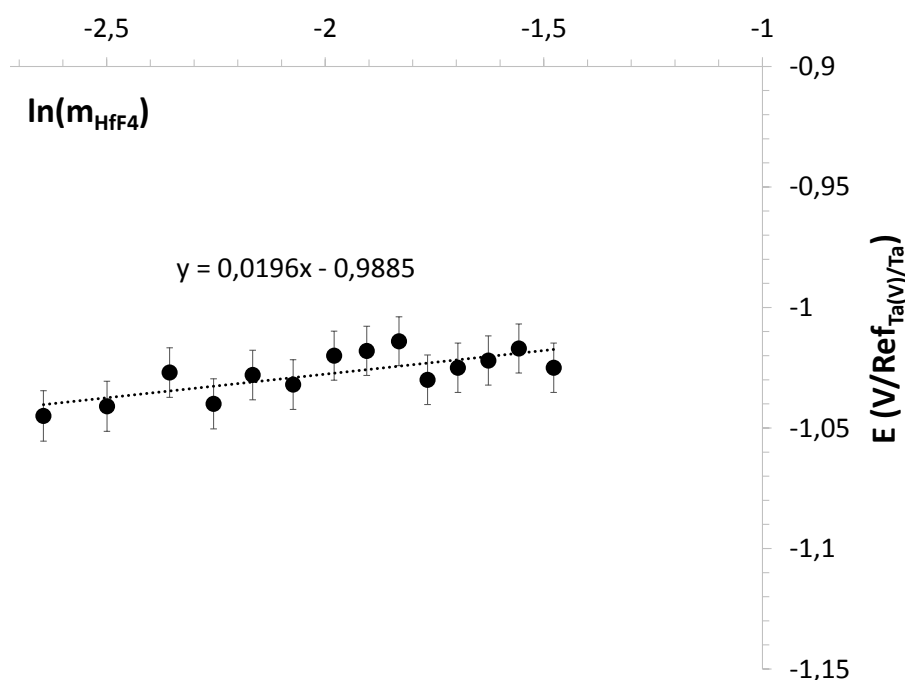
L'écart à 900°C entre la valeur expérimentale ( $-3,473\text{V}/(F_{2(g)}/F^-)$ ) et la valeur théorique déterminée à partir du logiciel FactSage ( $E^0 = -3,314\text{V}/(F_{2(g)}/F^-)$  soit  $E = -3,398\text{V}/(F_{2(g)}/F^-)$  pour  $m \approx 0,02\text{mol.kg}^{-1}$ ) est alors de 75,5mV.

Comme dans le cas de la membrane ionique, le potentiel de l'électrode de référence Ta(V)/Ta à membrane poreuse est proche du potentiel standard théorique du couple redox Ta(V)/Ta, et ne prend pas en compte l'énergie de mise en solution du soluté  $K_2\text{TaF}_7$ .

#### **IV.3.2. Mesure du potentiel standard apparent du couple en solution HfF<sub>4</sub>/Hf**

La même méthodologie a été appliquée à l'étude de la réduction d'un soluté : le tétrafluorure de hafnium dans LiF-NaF à 750°C. L'objectif est de vérifier la réponse de l'électrode de référence lors de l'ajout d'un soluté.

Le potentiel à courant nul du couple Hf(IV)/Hf a été mesuré en fonction de la molalité en ions Hf(IV). La gamme de molalité étudiée s'étend de  $0,07\text{mol.kg}^{-1}$  à  $0,25\text{mol.kg}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont présentés à la figure V.18 où le potentiel à courant nul est tracé en fonction du logarithme de la molalité, assimilée dans ce cas à l'activité. La réduction du hafnium s'effectuant en une seule étape échangeant 4 électrons, la valeur théorique de la pente  $RT/4F$  à 750°C est de 22mV.



**Figure V.18 : Potentiel à courant nul du couple Hf(IV)/Hf en fonction du logarithme de la molalité de  $\text{HfF}_{4+x}^{x-}$  à 750°C par rapport à l'électrode de référence Ta(V)/Ta à fritté inconel classe 7**

Sur le graphe V.18 une relation linéaire est observée entre  $E_{\text{Hf(IV)/Hf}}$  et  $\ln(m_{\text{HfF}_4})$ , et la valeur expérimentale de la pente est de 19,6mV, très proche de la pente théorique de Nernst (22mV).

L'obtention d'une droite signifie également que dans la gamme de molalité étudiée, il n'y a pas ou peu de variation du coefficient d'activité ( $\gamma=1$ ) et donc que l'activité des ions Hf(IV) peut être assimilée à la molalité.

Comme pour les ions Ta(V) (§ III.2.3) le domaine de concentration où l'activité de Hf(IV) peut être assimilée à la molalité est compris entre 0 et  $0,27 \text{ mol.kg}^{-1}$ .

La valeur du potentiel standard apparent  $E^*$  du couple Hf(IV)/Hf a également été déterminée :

$$E^*_{\text{Hf(IV)/Hf}} = -0,988 \pm 0,025 \text{ V/Ref}_{\text{Ta(V)/Ta}} \text{ dans LiF-NaF à } 750^\circ\text{C}$$

## IV.4. Conclusions

Le modèle d'électrode de première espèce Ta(V)/Ta à membrane poreuse constituée par un fritté a répondu aux exigences électrochimiques pour la réalisation d'une électrode de référence adaptée aux fluorures fondus. Ce modèle présente des caractéristiques analogues à l'électrode à membrane ionique, mais permet de s'affranchir du caractère fragile du cristal de trifluorure de lanthane susceptible d'être détérioré sous l'effet des variations de températures ou de se dissoudre rapidement en présence d'ions oxyde.

Les différences observées entre ces deux types d'électrodes sont les valeurs de la résistance de la membrane assurant la conduction ionique et du potentiel de jonction, valeur plus élevée dans le cas du fritté en inconel que dans le cas du cristal en LaF<sub>3</sub>. La membrane ionique en cristal de trifluorure de lanthane présente un potentiel de jonction et une résistivité plus faibles que pour le fritté en inconel [16] : les valeurs obtenues sont de 15mV et 16Ω pour le cristal en LaF<sub>3</sub> à 750°C, et 32,5mV et 40Ω pour le fritté en inconel classe 7 à 850°C. Les valeurs des résistances et des potentiels de jonction obtenues sont du même ordre de grandeur que les précédentes études visant au développement d'une électrode de référence : 125Ω dans LiF-NaF à 750°C [15], ou 200Ω et 25mV dans LiF-BeF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub> à 550°C [12].

L'électrode de référence à membrane poreuse apparaît plus simple à mettre en œuvre, et sa durée d'utilisation pour un fritté de classe 7 est supérieure à 3 semaines pour des températures allant jusqu'à 900°C.

La synthèse des résultats concernant les potentiels de réduction des différents solvants et du soluté HfF<sub>4</sub>/Hf permet de conclure que le potentiel de l'électrode de première espèce Ta(V)/Ta à membrane poreuse est bien caractéristique d'un seul équilibre. La variation d'activité des différentes espèces permet également de vérifier que l'électrode répond bien à la loi de Nernst.

Cette électrode présente donc toutes les caractéristiques d'une électrode de référence adaptée aux fluorures fondus.

## V. Application de l'électrode de référence à l'évaluation de la fluoroacidité

Une des applications recherchée de l'électrode de référence est la détermination de potentiels standards apparents d'un même couple redox dans différents milieux.

Comme présenté au chapitre 1 § IV.2.2 et § IV.2.3, la détermination du potentiel standard apparent  $E^*$  est réalisée en extrapolant  $E_{i=0} - \frac{RT}{nF} \ln C_{MF_x^{y-}}$  à dilution infinie ( $\gamma \xrightarrow{C \rightarrow 0} 1$ ) :

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left( E_{i=0} - \frac{RT}{nF} \ln C_{MF_x^{y-}} \right) = E_{(MF_x^{y-}/M)}^0 - x \frac{RT}{nF} \ln a_{F^-} = E_{(MF_x^{y-}/M)}^* \quad \text{Equation V.15}$$

Le potentiel standard apparent d'un couple redox est propre à chaque solvant étudié, et sa détermination par extrapolation à dilution infinie selon l'équation V.15 dans différents milieux à température donnée fournit alors une évaluation de la fluoroacidité.

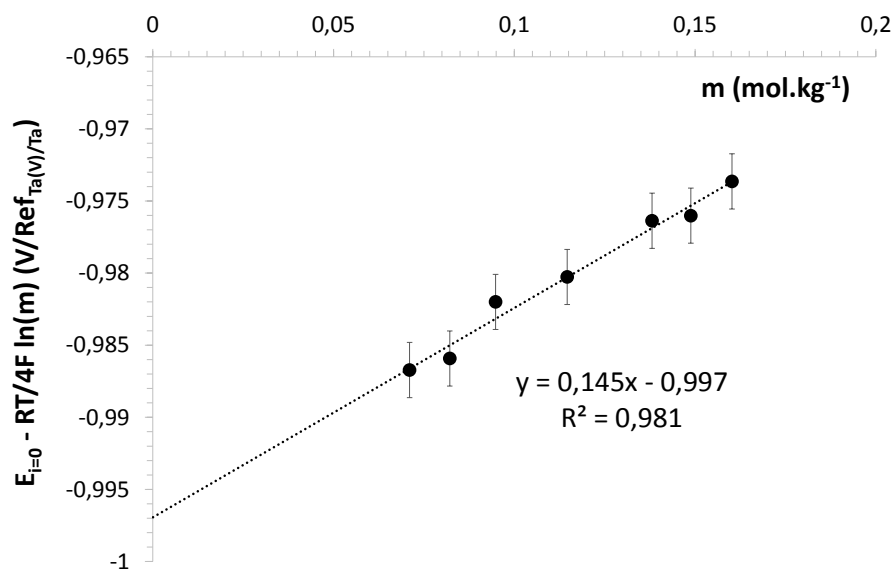
$$\left( E_{(MF_x^{y-}/M)}^* \right)_2 - \left( E_{(MF_x^{y-}/M)}^* \right)_1 = x_1 \frac{RT}{nF} \ln(a_{F^-})_1 - x_2 \frac{RT}{nF} \ln(a_{F^-})_2 \quad \text{Equation V.16}$$

Ainsi si la différence  $\left( E_{(MF_x^{y-}/M)}^* \right)_2 - \left( E_{(MF_x^{y-}/M)}^* \right)_1$  est positive à une température donnée, le solvant 2 est plus acide que le solvant 1.

### V.1. Détermination de potentiels standards apparents

Le couple redox Hf(IV)/Hf a été sélectionné pour étudier l'influence de la fluoroacidité sur l'évolution des potentiels standards apparents dans deux bains LiF et LiF-CaF<sub>2</sub>. Ces deux solvants ont été choisis car la limite cathodique est fixée par la réduction du lithium

La figure V.19 présente l'extrapolation à dilution infinie dans LiF en mesurant le potentiel à courant nul du couple Hf(IV)/Hf en fonction de la molalité en ions Hf(IV) par rapport à l'électrode de référence à membrane poreuse développée précédemment.



**Figure V.19 : Extrapolation à dilution infinie de la réduction des ions Hf(IV) dans LiF pur à 900°C**

Le potentiel standard apparent du couple Hf(IV)/Hf dans LiF à 900°C obtenu est  $E^* = -0,997 \text{ V/Ref}_{\text{Ta(V)/Ta}}$ .

Ce potentiel standard apparent a ensuite été converti dans l'échelle des potentiels par rapport au couple  $\text{F}_{2(\text{g})}/\text{F}^-$ . Le potentiel de l'électrode de référence obtenu précédemment (§ IV.3.1) à 900°C est  $-3,489 \text{ V}/(\text{F}_{2(\text{g})}/\text{F}^-)$ . La valeur expérimentale du potentiel standard apparent du couple Hf(IV)/Hf obtenu est alors :

$$E^*_{\text{Hf(IV)/Hf}} = -4,439 \text{ V}/(\text{F}_{2(\text{g})}/\text{F}^-) \text{ dans LiF } 900^\circ\text{C}$$

Le potentiel standard théorique du couple  $\text{HfF}_4/\text{Hf}$  a été calculé à l'aide du logiciel FactSage dans l'état de référence liquide :  $E^0 = -4,138 \text{ V}/(\text{F}_{2(\text{g})}/\text{F}^-)$ .

Un écart de 301mV est donc observé entre la mesure expérimentale du potentiel standard apparent et le potentiel standard théorique. Cette différence peut être attribuée à l'enthalpie de mise en solution du soluté  $\text{HfF}_4$  sous la forme  $\text{HfF}_{4+x}^{x-}$ . La complexation abaisse le potentiel standard  $E^0$  et par conséquent le potentiel standard apparent  $E^*$  mesuré.

De manière analogue le potentiel standard apparent du hafnium a également été déterminé dans LiF-CaF<sub>2</sub> à la composition eutectique à 900°C. Les résultats sont présentés dans le tableau V.9.

	LiF	LiF-CaF <sub>2</sub>
$E^*$ (V/Ref <sub>Ta(V)/Ta</sub> )	-0,997±0,025	-0,919±0,025

**Tableau V.9 : Potentiels standards apparents du couple HfF<sub>4</sub>/Hf par rapport à l'électrode de référence Ta(V)/Ta à fritté inconel classe 7 dans différents milieux de fluorures fondus**

A partir des résultats compilés dans le tableau V.9, la différence  $\left(E_{(HfF_{4+x}^{x-}/Hf)}^*\right)_{LiF} - \left(E_{(HfF_{4+x}^{x-}/Hf)}^*\right)_{LiF-CaF_2}$  étant positive, le solvant LiF-CaF<sub>2</sub> est déterminé comme étant plus fluoroacide que le solvant LiF.

Ce résultat confirme le classement de fluoroacidité obtenu avec la méthode d'évaluation des constantes cinétiques de dégagements gazeux ( $(k_{Si})_{LiF-CaF_2}=4880 \times 10^{-7} s^{-1} > (k_{Si})_{LiF}=846 \times 10^{-7} s^{-1}$  à 900°C) ainsi qu'avec l'approche réalisée au travers du calcul du nombre de Schmidt ( $(Sc_{Hf})_{LiF-CaF_2}=1178 > (Sc_{Hf})_{LiF}=506$  à 900°C).

## V.2. Evaluation de la fluoroacidité

En faisant l'hypothèse que la complexation du soluté HfF<sub>4+x</sub><sup>x-</sup> est identique dans LiF et LiF-CaF<sub>2</sub>, le potentiel standard E<sup>0</sup> du couple Hf(IV)/Hf dans ces deux milieux peut être considéré comme identique. La comparaison des potentiels standards apparents selon l'équation V.17, fournit alors directement un rapport d'activité des fluorures libres dans ces deux milieux :

$$\left(E_{Hf(IV)/Hf}^*\right)_{LiF-CaF_2} - \left(E_{Hf(IV)/Hf}^*\right)_{LiF} = (4+x) \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{F^- LiF}}{a_{F^- LiF-CaF_2}} \right) \quad \text{Equation V.17}$$

Suivant la complexation du soluté HfF<sub>4+x</sub><sup>x-</sup> le rapport d'activité des fluors libres entre LiF et LiF-CaF<sub>2</sub> à 900°C est donné dans le tableau V.10.

4 + x	4 + 0	4 + 1	4 + 2	4 + 3	4 + 4
$a_{F^- LiF} / a_{F^- LiF-CaF_2}$	2,1	1,8	1,7	1,5	1,4

**Tableau V.10 : Rapport d'activités des fluors libres entre LiF et LiF-CaF<sub>2</sub> à 900°C en fonction de la coordinance de HfF<sub>4+x</sub><sup>x-</sup>**

D'après le tableau V.10, LiF pur contient entre 1,4 et 2,1 fois plus de  $F^-$  libres que LiF-CaF<sub>2</sub> à 900°C.

La mesure du potentiel standard apparent par rapport à l'électrode de référence semble donc suffisamment sensible pour discriminer les différents solvants vis-à-vis de leur fluoroacidité.

Cependant, il reste nécessaire de connaître la coordinance exacte d'un soluté dans chacun des milieux à étudier pour pouvoir tirer des conclusions pertinentes sur les rapports d'activités des  $F^-$  libres entre deux solvants.

## VI. Conclusions

Au cours de cette étude, plusieurs électrodes de référence basées sur un couple redox de première espèce ont été développées.

Les premiers essais ont montré des limitations quant à l'utilisation d'un capillaire. Il est en effet nécessaire que le capillaire soit suffisamment large pour permettre au sel fondu de mouiller le BN et ainsi assurer le contact électrique entre le compartiment de l'électrode de référence et le milieu d'étude, et suffisamment fin pour confiner et limiter la diffusion du soluté K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> à travers le capillaire.

Afin de résoudre ce problème, deux prototypes dans lesquels une séparation du compartiment constituant la référence et le milieu d'étude ont été développés :

- une électrode à membrane ionique constituée d'un cristal de trifluorure de lanthane conducteur ionique d'ions  $F^-$ ,
- une électrode à membrane poreuse constituée d'un fritté en inconel.

Les essais ont montré que l'électrode à membrane ionique présentait toutes les caractéristiques d'une électrode de référence, mais que l'utilisation d'un cristal en LaF<sub>3</sub> peut limiter son utilisation du fait de sa fragilité mécanique aux variations de températures et à sa dissolution dans les fluorures fondus, notamment en présence d'ions oxyde.

Enfin une électrode présentant toutes les caractéristiques chimiques et mécaniques nécessaires pour être qualifiée d'électrode de référence a été mise en place. Ce modèle est constitué d'un compartiment en nitrure de bore dans lequel un fil de tantale est au contact d'une solution de LiF-NaF contenant 0,6% massique de  $K_2TaF_7$  ( $\approx 0,02 \text{ mol.kg}^{-1}$ ). Le contact électrique entre la référence et le mélange de fluorures fondus est assuré par un fritté poreux en inconel permettant de limiter la diffusion du soluté tantale du compartiment en BN de la référence vers le bain.

La non polarisabilité, la réversibilité ainsi que la reproductibilité de cette électrode ont été démontrées. Par ailleurs, le potentiel d'électrode est stable pour des durées comprises entre 2 et 3 semaines pour une gamme de températures allant de 750 à 900°C, et répond bien à la loi de Nernst. Les valeurs des potentiels de jonction ainsi que les résistances pour chacune des classes de fritté ont été évaluées pour différentes températures.

Le potentiel de cette électrode a été évalué dans l'échelle de potentiel par rapport au couple  $F_{2(g)}/F^-$  à différentes températures et sa validation thermodynamique a été confirmée grâce à la mesure et à la comparaison du potentiel standard du couple  $HfF_4/Hf$  :

$$E_{\text{RefTa(V)/Ta}} = -3,473 \text{ V}/(F_{2(g)}/F^-)$$

Enfin l'application de cette électrode de référence a permis la détermination de potentiels standards apparents du même couple redox dans différents milieux ainsi que la gamme de molalité où l'activité peut être assimilée à sa molalité. Dans le cas des ions Hf(IV) et Ta(V) cette hypothèse est valable jusqu'à une molalité de l'ordre de  $0,25 \text{ mol.kg}^{-1}$  dans LiF-NaF.

Les potentiels standards apparents mesurés pour un même couple redox dans deux bains de fluorures fondus de compositions différentes ont été corrélés à la fluoroacidité et à ses impacts sur la complexation des solutés. Une première mesure quantitative de fluoroacidité a ainsi été proposée et permet de fournir des rapports d'activités des  $F^-$  libres dans deux solvants différents selon la coordinance des ions Hf(IV) à 900°C :

$$1,4 \leq \frac{a_{F^- \text{ LiF}}}{a_{F^- \text{ LiF-CaF}_2}} \leq 2,1$$



## Références

- [1] A. D. Graves and D. Inman, "Adsorption and the differential capacitance of the electrical double-layer at platinum/halide metal interface," *Nature*, vol. 208, pp. 481-482, 1965.
- [2] V. Ghetta, J. Fouletier, and P. Taxil, *Sels fondus à haute température*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009.
- [3] G. Morand and J. Hladik, *Électrochimie des sels fondus : Thermodynamique et cinétique aux électrodes*: Masson, 1969.
- [4] M. J. Barbier and J. J. Rameau, "Répertoire des électrodes de référence utilisables dans les solutions aqueuses, les solvants organiques et minéraux et les sels fondus," *Bulletin de la société chimique de France*, vol. 4, pp. 1268-1275, 1973.
- [5] P. Gao, X. Jin, D. Wang, X. Hu, and G. Z. Chen, "A quartz sealed Ag/AgCl reference electrode for CaCl<sub>2</sub> based molten salts," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 579, pp. 321-328, 2005.
- [6] K. Yasuda, T. Nohira, Y. H. Ogata, and Y. Ito, "Electrochemical window of molten LiCl-KCl-CaCl<sub>2</sub> and the Ag<sup>+</sup>/Ag reference electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 561-565, 2005.
- [7] Y. J. Park, Y. J. Jung, S. K. Min, Y. H. Cho, H.-J. Im, J.-W. Yeon, and K. Song, "A quartz tube based Ag<sup>+</sup>/Ag reference electrode with a tungsten tip junction for an electrochemical study in molten salts," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 30, pp. 133-136, 2009.
- [8] R. Littlewood, "A reference electrode for electrochemical studies in fused alkali chlorides at high temperatures," *Electrochimica Acta*, vol. 3, pp. 270-278, 1961.
- [9] S. Senderoff and A. Brenner, "The Electrolytic Preparation of Molybdenum from Fused Salts III. Studies of Electrode Potentials," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 101, pp. 31-38, 1954.
- [10] F. R. Clayton and G. Mamantov, "Use of a lanthanum trifluoride membrane reference electrode in molten fluoride and fluoroborates," *High Temperature Science*, vol. 5, pp. 358-364, 1973.
- [11] D. L. Manning and G. Mamantov, "Rapid scan voltammetry and chronopotentiometric studies of iron in molten fluorides: Fabrication and use of a pyrolytic graphite indicator electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 7, pp. 102-108, 1964.
- [12] H. W. Jenkins and G. Mamantov, "E.M.F measurements on the nickel-nickel(II) couple in molten fluorides," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 19, pp. 385-389, 1968.
- [13] H. W. Jenkins, G. Mamantov, and D. L. Manning, "Electrode potentials of several redox couples in molten fluorides," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 117, pp. 183-185, 1970.
- [14] R. Winand, "Etat actuel des recherches visant à la mise au point d'une électrode utilisable dans les fluorures fondus," *Electrochimica Acta*, vol. 17, pp. 251-264, 1972.
- [15] P. Taxil and Z. Qiao, "Utilisation d'une électrode de référence dans les fluorures fondus entre 700 et 800°C," *Journal de Chimie Physique*, vol. 82, pp. 83-86, 1985.

- [16] H. R. Bronstein and D. L. Manning, "Lanthanum Trifluoride as a Membrane in a Reference Electrode for Use in Certain Molten Fluorides " *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 119, pp. 125-128, 1972.
- [17] J. F. Clayton, "Electrochemical studies in molten fluorides and fluoroborates," Ph. D, University of Tennessee, 1972.
- [18] C. G. Kontoyannis, "Pyrolytic Boron Nitride Coated as a container of reference electrodes for molten fluorides," *Electrochimica Acta*, vol. 40, pp. 2547-2551, 1995.
- [19] H. Qiao, T. Nohira, and Y. Ito, "Electrochemical formation of Au<sub>2</sub>Na alloy and the characteristics of Au<sub>2</sub>Na+Au reference electrode in FLINAK eutectic melt," *Electrochimica Acta*, vol. 47, pp. 4543-4549, 2002.
- [20] T. Goto, T. Nohira, R. Hagiwara, and Y. Ito, "Selected topics of molten fluorides in the field of nuclear engineering," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 130, pp. 102-107, 2009.
- [21] C. Nourry, "Extraction électrochimique des lanthanides des milieux fluorures fondus par formation d'alliages," Ph. D, Génie des Procédés et de l'Environnement, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2007.



# **Conclusions générales et perspectives**



L'objectif de ces travaux de thèse sur l'étude de la fluoroacidité en milieux de sels fondus est de construire une échelle de fluoroacidité des différents solvants couramment utilisés par deux méthodologies complémentaires :

- une approche expérimentale originale visant à mettre en œuvre deux indicateurs indirects de la fluoroacidité,
- le développement d'une électrode de référence permettant de déterminer des rapports d'activités de  $F^-$  libres dans différents solvants.

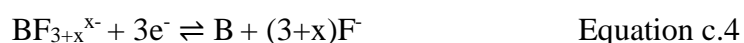
### *(I) Evaluation de la fluoroacidité*

❖ La première approche étudiée repose sur l'étude de la stabilité d'espèces dissoutes en solution en équilibre avec des espèces gazeuses au-dessus du bain (cf. Equations c.1 et c.2):



Ces deux réactions d'équilibre sont influencées par la teneur en fluorures libres du bain de sels fondus : un bain basique stabilise les espèces en solution, tandis qu'un bain acide favorise leur volatilisation. La méthodologie consiste à suivre la cinétique réactionnelle dans le sens direct par la détermination des constantes de vitesse de volatilisation  $k_{Si}$  ou  $k_B$  : un bain fluorobasique ralentit la réaction de volatilisation via une constante de vitesse faible, tandis qu'un bain fluoroacide la favorise et conduit donc à une constante de vitesse de volatilisation élevée.

La détermination des constantes de vitesse  $k_{Si}$  ou  $k_B$  a été réalisée par le suivi de la concentration en ions B(III) et Si(IV) en solution au cours du temps : les espèces  $SiF_{4+x}^{x-}{}_{(sol)}$  et  $BF_{3+x}^{x-}{}_{(sol)}$  étant électroactives, la voie électrochimique a été privilégiée. Par voltammétries cyclique et à vague carrée, il a été montré au chapitre 3 que la réduction des ions Si(IV) et B(III) s'effectue en une seule étape limitée par la diffusion des ions en solution (cf. Equations c.3 et c.4) :



Il a par conséquent été possible de réaliser un dosage électrochimique in situ des éléments B(III) et Si(IV). Ceci a permis de montrer que les cinétiques de volatilisation de  $\text{SiF}_4(\text{g})$  ou  $\text{BF}_3(\text{g})$  sont de premier ordre et les valeurs des constantes de vitesse  $k_{\text{Si}}$  et  $k_{\text{B}}$  ont pu être déterminées. Leur comparaison a permis d'établir une échelle relative de fluoroacidité de 14 mélanges de fluorures fondus présentée à la Figure c.1. Par comparaison directe entre des solvants ayant des cations fluorés communs, une échelle de 9 composés fluorés a pu être proposée (cf. Figure c.2) :

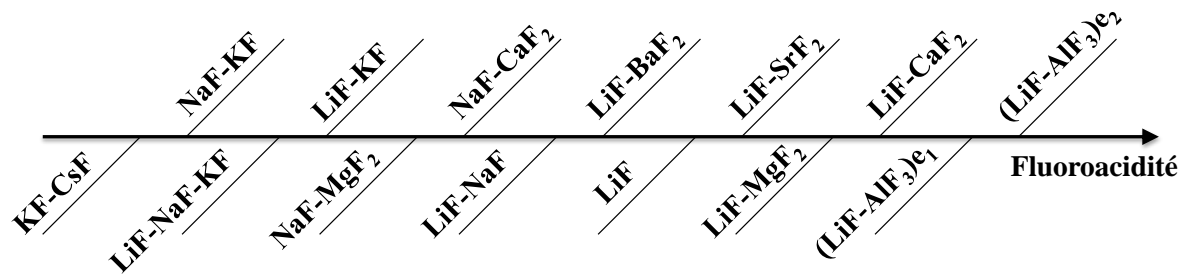


Figure c.1 : Echelle de fluoroacidité à 900°C de différents mélanges de fluorures fondus

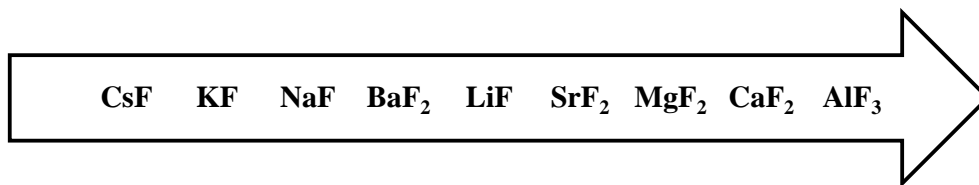


Figure c.2 : Echelle de fluoroacidité à 900°C des différents composés à base de fluor

L'ensemble des résultats montre que la fluoroacidité augmente avec le nombre d'oxydation du cation et que l'acidité des éléments alcalins est en corrélation avec leur polarisabilité. Cependant des limitations quant à l'utilisation de cette méthode ont été mises en évidence :

- le soluté choisi doit être plus acide que le solvant pour pouvoir capturer des fluorures libres,
- le soluté doit se décomposer en espèce gazeuse,
- et enfin le soluté ne doit pas être réactif vis-à-vis du solvant.

De plus, pour les bains les plus acides, les cinétiques de dégagement gazeux deviennent trop rapides pour réaliser un dosage in-situ fiable par voie électrochimique.

Enfin l'estimation et la comparaison de la fluoroacidité des différents milieux doivent être réalisées à une même température, ce paramètre influençant la fluoroacidité : deux

inversions dans l'échelle présentée Figure c.1 ont été observées entre LiF-KF et LiF-NaF-KF pour  $T < 750^\circ\text{C}$ , ainsi que NaF-MgF<sub>2</sub> et LiF-KF pour  $T < 850^\circ\text{C}$ .

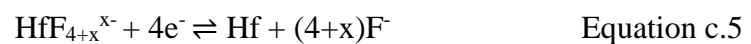
Il est à noter que contrairement à la décomposition du soluté Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> qui est totale, la décomposition du soluté KBF<sub>4</sub> conduit à un équilibre  $\text{BF}_{3+x}^{x-}(\text{sol})/\text{BF}_{3(\text{g})}$ . En appliquant au-dessus du mélange de sels une pression partielle de  $\text{BF}_{3(\text{g})}$  se solubilisant sous forme  $\text{BF}_{3+x}^{x-}(\text{sol})$  en solution, une étude de l'influence de la fluoroacidité et des paramètres expérimentaux (par exemple la pression appliquée) sur l'équilibre  $\text{BF}_{3+x}^{x-}(\text{sol})/\text{BF}_{3(\text{g})}$  peut être envisagée.

❖ Pour s'affranchir des limitations présentées ci-dessus, une seconde approche de l'influence de la fluoroacidité sur le transport de matière en solution a été étudiée.

Il a été montré dans la bibliographie qu'une augmentation de la fluoroacidité provoque des phénomènes de partage de fluor entre les différents cations constituant le solvant par pontage qui se traduit par une augmentation de la viscosité du mélange de sel. L'effet principal de cette augmentation de viscosité est de freiner le transport en solution.

La stratégie expérimentale (cf. chapitre 4) a consisté à étudier le transport des solutés en solution en fonction de la fluoroacidité via la mesure par électrochimie de leur coefficient de diffusion. Les systèmes du bore et du silicium ont été retenus pour cette étude, et étendus à une troisième espèce stable en solution, les ions hafnium Hf(IV).

En préliminaire, le comportement électrochimique des ions Hf(IV) en milieux de fluorures fondus a été étudié par voltammétries cyclique et à vague carrée, ainsi que par chronopotentiométrie. Il a été montré que la réduction des ions Hf(IV) s'effectue en une seule étape rapide, réversible et contrôlée par la diffusion en solution suivant l'équation c.5 :



Les résultats de l'étude électrochimique avec B(III), Si(IV) et Hf(IV) ont montré une variation du coefficient de diffusion des trois ions en fonction de la fluoroacidité. Néanmoins, pour tenir compte des effets structuraux des fluorures fondus, les valeurs des coefficients de diffusion ont été corrigés de la viscosité du solvant par la détermination du nombre adimensionnel de Schmidt ( $Sc = v/D$ ).

L'ensemble des résultats a montré que le nombre de Schmidt  $Sc$  augmente avec la fluoroacidité, traduisant un transport en solution plus difficile.

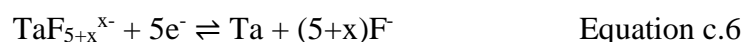


Cette approche, plus simple à mettre en œuvre, a permis de confirmer et de compléter l'échelle de fluoroacidité précédemment obtenue. Elle présente également l'avantage d'être applicable à l'ensemble des solutés électroactifs. Enfin, les variations du  $Sc$  avec la température et/ou la composition sont plus importantes en comparaison des constantes de vitesses de volatilisation  $k_{Si}$  ou  $k_B$  : cette méthode d'évaluation de la fluoroacidité apparaît donc comme plus sensible.

## ***(II) Mise en place d'une électrode de référence et mesure de la fluoroacidité***

Le développement d'une électrode de référence de potentiel fixe et d'utilisation universelle pour tout solvant et toute température a été entrepris, l'objectif étant de déterminer l'activité de  $F^-$  libres par la mesure du potentiel d'une électrode à partir de ce potentiel de référence.

L'électrode de référence, développée au chapitre 5, est de type première espèce. Elle est basée sur le couple redox  $Ta(V)/Ta$ , dont le système électrochimique est rapide et réversible :



L'électrode est constituée d'un compartiment en nitrure de bore dans lequel un fil de tantale est immergé dans une solution de  $LiF-NaF$  contenant  $K_2TaF_7$  en faible concentration ( $m < 0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$ ). Trois prototypes dans lesquels une séparation du compartiment constituant la référence et le milieu d'étude ont été développés :

- une électrode à capillaire (diamètre 0,3mm et longueur 4mm),
- une électrode à membrane ionique constituée d'un cristal de trifluorure de lanthane  $LaF_3$ ,
- une électrode à membrane poreuse constituée d'un fritté en inconel.

Le premier prototype a montré la difficulté technique quant à la réalisation d'un capillaire : il est nécessaire que le diamètre du capillaire soit suffisamment grand pour permettre la mouillabilité du sel et assurer le contact électrique d'une part, et suffisamment petit pour limiter la diffusion des ions  $Ta(V)$  d'un compartiment vers l'autre d'autre part. Ce modèle d'électrode n'a pas été retenu en raison d'une stabilité et d'une durée de vie insuffisantes.

Le second prototype, utilisant une membrane ionique en  $\text{LaF}_3$ , présente toutes les caractéristiques d'une électrode de référence et sa durée de vie moyenne est de 15 jours. Cependant l'utilisation d'un cristal en  $\text{LaF}_3$  limite son utilisation par sa fragilité mécanique due aux variations de température et à sa dissolution dans les fluorures fondus, notamment en présence d'ions oxyde.

Le dernier prototype mis au point, à membrane poreuse, est bien plus robuste et présente toutes les caractéristiques nécessaires pour être qualifié de référence. Cette électrode de référence présente un potentiel stable pour une durée d'utilisation du bain supérieure à 3 semaines et des températures comprises entre 750 et 900°C.

Le développement de cette électrode de référence a permis de mesurer les potentiels standards apparents du couple  $\text{Hf(IV)/Hf}$  dans différents milieux et de déterminer la gamme de molalité où l'activité peut être assimilée à la molalité : dans le cas des ions  $\text{Hf(IV)}$  et  $\text{Ta(V)}$  cette hypothèse est valable jusqu'à  $0,25\text{mol.kg}^{-1}$  dans  $\text{LiF-NaF}$  à  $T=750^\circ\text{C}$ . De plus, la mesure et la comparaison du potentiel standard du couple  $\text{HfF}_4/\text{Hf}$  a permis de démontrer la validité thermodynamique de cette électrode et d'évaluer son potentiel dans l'échelle de potentiel par rapport au couple  $\text{F}_{2(\text{g})}/\text{F}^-$  à  $900^\circ\text{C}$  :

$$E_{\text{RefTa(V)/Ta}} = -3,473\text{V}/(\text{F}_{2(\text{g})}/\text{F}^-)$$

Enfin les potentiels standards apparents mesurés ont été corrélés à la fluoroacidité et l'impact de cette dernière sur la complexation des solutés : une semi-quantification de la fluoroacidité a été proposée dans deux solvants à  $900^\circ\text{C}$  en déterminant des rapports d'activités de  $\text{F}^-$  libres en fonction de la coordinance de  $\text{HfF}_{4+x}^{x-}$  :

pour  $0 \leq x \leq 4$

$$1,4 \leq \frac{a_{\text{F}^- \text{LiF}}}{a_{\text{F}^- \text{LiF-CaF}_2}} \leq 2,1$$

Le couplage des techniques électrochimiques et des méthodes spectroscopiques (RMN, EXAFS) visant à déterminer le déplacement chimique du fluor et le nombre de premiers voisins, permettrait, dans le cas des mesures de potentiels standards apparents par rapport à l'électrode de référence, de déterminer la coordinance moyenne du soluté électroactif et ainsi de calculer précisément les rapports d'activités de fluorures libres dans différents solvants.

Cette électrode de référence à membrane poreuse nécessite encore d'être caractérisée notamment pour déterminer les valeurs des potentiels de jonction et des résistances des différentes classes de frittés en inconel ainsi que son potentiel par rapport au couple  $F_{2(g)}/F^-$  sur tout le domaine de température.

Enfin, le savoir-faire obtenu lors du développement de l'électrode de référence de première espèce sur les membranes ioniques pourrait être appliqué à la mise en place d'une électrode de type seconde espèce  $La/LaF_3/F^-$ , dont le potentiel de Nernst est directement fonction de l'activité en  $F^-$  libres (cf. Equation c.7) :

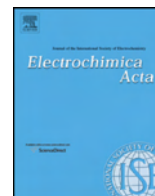
$$E_{i=0} = E_{La/LaF_3/F^-}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{LaF_3}}{a_{La} \cdot a_{F^-}} = E_{La/LaF_3/F^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{F^-} \quad \text{Equation c.7}$$

La mesure du potentiel d'équilibre de cette électrode de référence donnerait alors directement accès au pF et l'électrode de référence Ta(V)/Ta développée au cours de ce travail permettrait de qualifier l'électrode de référence  $La/LaF_3/F^-$ .

Cette électrode de référence pourrait être constituée d'une membrane ionique en  $LaF_3$  et d'une membrane poreuse afin de limiter la dissolution du cristal de trifluorure de lanthane par le mélange de sels et les ions oxyde.







# Investigation on fluoroacidity of molten fluorides solutions in relation with mass transport



M. Kergoat, L. Massot, M. Gibilaro\*, P. Chamelot

Université de Toulouse, UPS, CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, 118 Route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 11 October 2013

Received in revised form 3 December 2013

Accepted 5 December 2013

Available online 19 December 2013

### Keywords:

Fluoroacidity

Boron and silicon fluorides

Diffusion coefficient

## ABSTRACT

Equilibria between species in solution and its corresponding gaseous species were investigated in various molten fluorides mixtures. From the measurements of boron and silicon kinetic constant of gas release, a relative fluoroacidity scale of solvents was proposed. Due to very high kinetic rates of  $\text{SiF}_4(\text{g})$  and  $\text{BF}_3(\text{g})$  release for the most acidic melts, another approach to evaluate fluoroacidity based on mass transport was considered. Relationships between bridging fluorine atoms, viscosity and fluoroacidity was demonstrated. Diffusion coefficients of Si(IV) and B(III) ions were measured and correlated to the viscosity through the Schmidt number ( $Sc$ ) defined as the ratio between solvent viscosity and solute diffusivity. These results confirmed the fluoroacidity scale previously obtained, validating the original approach developed on mass transport.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Conditions for an effective control of any electrochemical process are the knowledge of the electrolyte structure and its physico-chemical properties (acidity, viscosity, . . .), combined with the understanding of the electrochemical species behaviour in the electrolyte. The chemical equilibrium of a solute in a melt both depends on the salt composition and temperature. By analogy with aqueous media, in which the acid-base properties of the electrolyte are critical for the solute stability, fluoroacidity ( $pF$ ) is based on free fluorides content in molten mixtures:

$$pF = -\log(a_{F^-}) \quad (1)$$

The basic form,  $F^-$  donors, and the acidic form,  $F^-$  acceptors, are in equilibrium as described in Eq.2:



The more a molten salt contains free fluorides (i.e. fluorodonor), the higher its basicity is.

In this paper, fluoride stands for  $F^-$  ion, and fluorine for F element.

Fluoroacidity needs to be studied for a better knowledge of the melt and species physico-chemical properties, as it plays an important role on the ions solvation and reaction processes. Since 40 years, authors worked on relationships between the nature and the composition of molten mixtures, as Toth *et al.* [1–3] who observed

by spectrometric methods that coordination numbers and dynamic equilibria of U(IV), Th(IV) and Zr(IV) are highly affected by the fluoride ion concentrations. More recently by nuclear magnetic resonance (NMR), Bessada *et al.* [4,5] and Rollet *et al.* [6] proposed the existence of three kinds of fluorides depending on the composition in  $\text{AlkF-LnF}_3$  mixtures (Alk = Li, Na, K, Rb and Ln = La, Ce, Sm, Th, Lu, Y):

- fluorides not involved in coordination, called free  $F^-$ ;
- fluorides involved in coordination of one complex;
- fluorides involved in coordination, forming bridges between complexes.

In pure  $\text{AlkF}$  media, free fluorines are stated to be the dissociated fluorines. With  $\text{LnF}_3$  addition, some fluorides participate to  $\text{LnF}_3$  complexes formation (non-bridging), and up to 25 mol%, fluoride ions start to be bridging by corner and/or edge sharing. A strong influence of the nature of the alkali was also observed: the more polarisable (i.e. the higher atomic number of the alkali), the less bridging fluorines and the less coordination number.

The chemical behaviour (coordination and bridging) influences the physico-chemical properties of the bath. Grande *et al.* [7] showed that the melt viscosity increases with the valency of the counter-cation with a constant ratio  $\text{Zr:F} = 1:5$  (i.e.:  $\text{NaF-ZrF}_4 < \text{BaF}_2\text{-2ZrF}_4$ ), and is linked to zirconium complexes formation. Moreover, change of composition significantly changes the fluid viscosity within a binary or ternary system. Dracopoulos *et al.* [8] studied molten  $\text{KF-ZrF}_4$  mixtures and suggested that an increase of the  $\text{ZrF}_4$  amount leads to the formation of octahedral species, and to an increase of the zirconium chain length ( $\text{ZrF}_6^{2-}$ ,  $\text{Zr}_2\text{F}_{10}^{2-}$ ,

\* Corresponding author. Tel.: +33 5 61 55 72 19; fax: +33 5 61 55 61 39.

E-mail address: [gibilaro@chimie.ups-tlse.fr](mailto:gibilaro@chimie.ups-tlse.fr) (M. Gibilaro).

Zr<sub>3</sub>F<sub>14</sub><sup>2-</sup> . . .). C.F. Baes [9] worked on the relationship between viscosity and fluoroacidity in BeF<sub>2</sub> based molten salts, and observed that the viscosity decreases with the addition of basic fluoride due to the break of bridging fluorine bonds, leading to a decrease of the polymerization degree. Thus molten mixture was described as a network-like structure (Be<sub>2</sub>F<sub>7</sub><sup>3-</sup>, Be<sub>3</sub>F<sub>10</sub><sup>4-</sup>) [10,11].

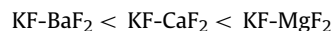
As a consequence, viscosity is strongly influenced by several parameters in molten fluorides, and a relationship between bridging fluorines, viscosity and fluoroacidity was envisaged [12].

To summarize, an increase of the fluoroacidity can be correlated with:

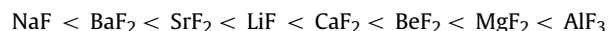
- a decrease of the free F<sup>-</sup>,
- an increase of the bridging fluorines,
- an increase of the viscosity.

Thus the fluoroacidity should impact the physico-chemistry of a medium and consequently, the transport of a species in the solution.

However, pF values are not available since the F<sup>-</sup> activity can't be measured, as no reference electrode is now valid in molten fluorides salts. Only relative fluoroacidity scales were established as proposed by Elwell [13]. He observed that the stability of dissolved Si(IV) ions and the release of silicon gaseous species was highly affected by the nature of molten mixtures, Si(IV) ions being more stabilised in the case of KF-based solvents than NaF-based solvents. Three media were thus sorted using their acidic character:



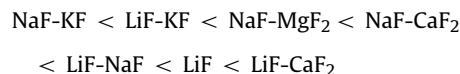
By comparing the acidic character of binary mixtures, the authors proposed the following ranking of fluoride salts from the lower to the higher acidity [14,15]:



In earlier works, Bieber *et al.* proposed an extended fluoroacidity scale based on Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> solute in equilibrium with SiF<sub>4(g)</sub> gaseous species [16–18]:



By definition, a fluorobasic bath (high [F<sup>-</sup>]<sub>free</sub>) stabilizes species in solution, while a fluoroacid bath (low [F<sup>-</sup>]<sub>free</sub>) promotes the reaction of gaseous species release. The study of the equilibrium SiF<sub>4+x</sub><sup>x-</sup>(bulk)/SiF<sub>4(g)</sub> moved by the free fluorides concentration, is an indicator of fluoroacidity. The release of SiF<sub>4(g)</sub> leads to a decrease of Si(IV) ions concentrations, controlled by in-situ electrochemical titrations. By calculating the kinetic constant of SiF<sub>4(g)</sub> release, the following ranking was established [16]:



Due to a too high rate constant and experimental difficulties for the most acidic media, comparison between divalent fluorides was difficult to perform. To complete this fluoroacidity scale two approaches were studied.

In a first part, the methodology developed by Bieber was reused, and two systems were studied in new solvent mixtures: SiF<sub>4</sub> and BF<sub>3</sub>. It is known that KBF<sub>4</sub> is decomposed at high temperatures to form BF<sub>3(g)</sub> [19,20] as:



As for silicon, the study of the equilibrium BF<sub>3+x</sub><sup>x-</sup>(bulk)/BF<sub>3(g)</sub> was performed by doing electrochemical titrations of B(III) ions versus time. Kinetics of SiF<sub>4(g)</sub> and BF<sub>3(g)</sub> releases were used to obtain an extended relative fluoroacidity scale.

In a second part, a new approach to evaluate the fluoroacidity based on mass transport was developed. Measurement of diffusion coefficients of Si(IV) and B(III) ions was performed by electrochemical methods. Results obtained were correlated with viscosity by the Schmidt number Sc, defined as the ratio of viscosity and solute diffusivity (Sc =  $\nu/D$ ). A relationship between Sc number and fluoroacidity was found.

## 2. Experimental

The cell consisted in a vitreous carbon crucible placed in a cylindrical vessel made of refractory steel and closed by a stainless steel lid cooled down by circulating water. The inner part of the walls was protected against fluoride vapours by a graphite liner. This cell has been described in previous work [21]. The experiments were performed under an inert argon atmosphere. The cell was heated using a programmable furnace and the temperatures were measured using a chromel-alumel thermocouple.

Several molten salts (Carlo Erba Reagents 99.99%) were used as electrolyte solvents (see Table 1).

All the solvent were initially dehydrated by heating under vacuum from ambient temperature up to their melting point during 4 days. Boron and silicon ions were introduced into the bath in the form of potassium tetrafluoroborate KBF<sub>4</sub> (Sigma Aldrich 99.99%) and sodium hexafluorosilicate Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (Alfa Aesar 99.99%) powders.

Silver wires (1 mm diameter) were used as working electrode. The surface area of the working electrode was determined after each experiment by measuring the immersion depth in the bath. The auxiliary electrode was a vitreous carbon (V25) rod (3 mm diameter) with a large surface area (2.5 cm<sup>2</sup>). The potentials were referred to a platinum wire (0.5 mm diameter) acting as a quasi-reference electrode Pt/PtO<sub>x</sub>/O<sup>2-</sup> [22].

All the electrochemical studies were performed with an Autolab PGSTAT30 potentiostat/galvanostat controlled by a computer using the research software GPES 4.9.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Determination of Si(IV) and B(III) diffusion coefficients and in-situ titration

Silicon reduction (added as Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) was investigated by Bieber *et al.* in various molten fluorides mixtures on silver electrode [16]. The results showed that Si(IV) reduction occurred in a one step process exchanging 4 electrons under diffusion control in all molten fluorides mixtures. Diffusion coefficients were determined using Berzins-Delahay equation for a reversible soluble/insoluble system electrochemical response [23]:

$$j_p = -0.61nFC \left( \frac{nFD\nu}{RT} \right)^{1/2} \quad (5)$$

where  $j_p$  is the peak current density (A m<sup>-2</sup>),  $n$  the number of exchanged electrons,  $F$  the Faraday constant (C mol<sup>-1</sup>),  $C$  the solute concentration (mol m<sup>-3</sup>),  $D$  the diffusion coefficient (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $\nu$  the potential scan rate (V s<sup>-1</sup>),  $R$  the ideal gas constant (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), and  $T$  as the solute temperature (K).

The reduction behaviour of B(III) ions was investigated in molten LiF-NaF (61-39 mol.%) in the 750-900 °C temperature range. As boron and silver are not miscible at operating temperature, silver wire was selected as working electrode [24]. Fig. 1 shows typical

**Table 1**  
Investigated molten fluorides mixtures.

KF-CsF	NaF-KF	LiF-NaF-KF	LiF-KF	LiF-NaF	LiF-BaF <sub>2</sub>	LiF-SrF <sub>2</sub>	LiF-MgF <sub>2</sub>	LiF-AlF <sub>3</sub>	LiF-AlF <sub>3</sub>
625	718	452	492	652	771	771	771	710	709
43-57	39.7-60.3	46.5-11.5-42	51-49	61-39	80.5-19.5	81.5-18.5	80.5-19.5	85-15	64.5-35.5

1<sup>st</sup> line: molten fluorides mixtures; 2<sup>nd</sup> line: melting point (°C); 3<sup>rd</sup> line: molar composition (all compositions are eutectics compositions, except for LiF-MgF<sub>2</sub> which has been selected in order to more easily compare divalent fluorides)

cyclic voltammograms of LiF-NaF-KBF<sub>4</sub> (0.1 mol kg<sup>-1</sup>) on silver at 750 °C and 100 mV s<sup>-1</sup>. Two reduction peaks at -0.9 V vs. Pt and -1.1 V vs. Pt, and their corresponding reoxidation peaks at -0.2 V vs. Pt and +0.2 V vs. Pt are observed. The first one is characteristic of an adsorption of the B(III) ions on the electrode as previously mentioned in references [25,26]. The second one is a 3 electron reduction of the B(III) ions to B(0) under diffusion control [27–29]. According to the voltammogram, it is clear that the electrochemical reduction process of B(III) is irreversible, the potential difference between reduction and reoxidation being greater than 1 V. The complex reoxidation process is currently under investigation.

According to characteristic equations of cyclic voltammetry for an irreversible soluble/insoluble system, the cathodic charge transfer coefficient  $\beta$  can be determined using the difference between the potential peak and the half peak potential [23]:

$$|E_p - E_{p/2}| = 1.857 \frac{RT}{\beta n F} \quad (6)$$

where  $E_p$  is the peak potential (V),  $E_{p/2}$  is the half peak potential (V), and  $\beta$  the cathodic charge transfer coefficient.

In the present work, this difference was found to be  $71 \pm 5$  mV, corresponding to a value of  $\beta n = 2.4 \pm 0.2$ . Therefore the boron cathodic charge transfer coefficient in LiF-NaF on silver is  $\beta = 0.80 \pm 0.07$  ( $n = 3$ ).

Additions of KBF<sub>4</sub> were performed and a linear relationship between reduction peak current density at -1.1 V vs. Pt and B(III) concentration was obtained:

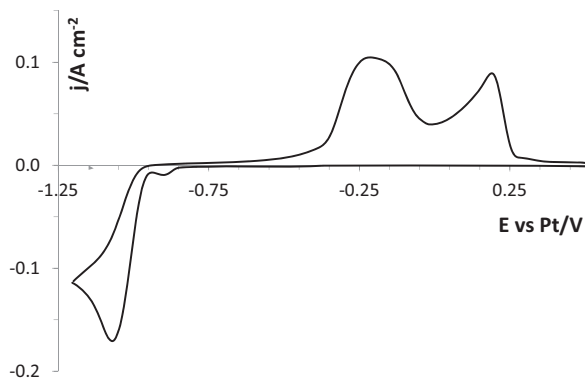
$$j_p / A \text{ cm}^{-2} = -(1.72 \pm 0.09) [B(\text{III})] / \text{mol kg}^{-1} \quad (7)$$

Diffusion coefficients were determined using the equation for an irreversible electrochemical response [23]:

$$j_p = -0.4958 n F C \left( \frac{\beta n F D \nu}{RT} \right)^{1/2} \quad (8)$$

At 750 °C, a value of  $(1.16 \pm 0.08) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for  $D$  was found.

The same methodology was applied to all other molten media to determine the diffusion coefficient and to correlate the peak current density with the concentration.



**Fig. 1.** Cyclic voltammogram of LiF-NaF-KBF<sub>4</sub> (0.1 mol kg<sup>-1</sup>) at 100 mV s<sup>-1</sup> and T = 750 °C.

Working El.: Ag; Auxiliary El.: vitreous carbon; Reference El.: Pt

### 3.2. Fluoroacidity evaluation by kinetics of gaseous compounds release

#### 3.2.1. Methodology overview

Relationships between reduction peaks current densities and concentrations of solutes in the bath allow the kinetic rates of gaseous species release to be calculated for a first order kinetics:

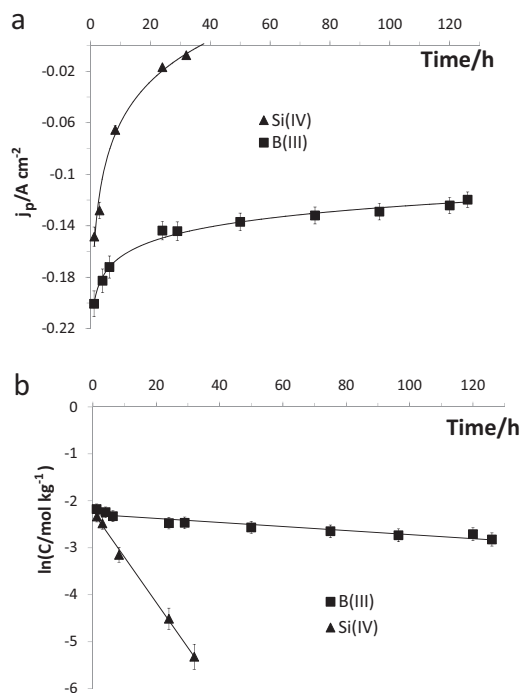
$$r = -dC/dt = kC \quad (10)$$

$$\ln C = -kt + \text{constant} \quad (11)$$

where  $r$  is the reaction rate (mol kg<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>),  $k$  is the kinetic constant (s<sup>-1</sup>),  $C$  is the dissolved concentration (mol kg<sup>-1</sup>) of boron (or silicon).

Variations of Si(IV) or B(III) reduction peaks current densities and logarithm of the concentrations were plotted versus time on Fig. 2a and Fig. 2b respectively, after an addition of 0.097 mol kg<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and 0.12 mol kg<sup>-1</sup> KBF<sub>4</sub> in LiF-NaF at 750 °C.

The values of kinetic constant for gas release were  $k_B = (1.00 \pm 0.05) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  for BF<sub>3(g)</sub> and  $k_{Si} = (7.9 \pm 0.4) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  for SiF<sub>4(g)</sub>. B(III) ions are more stable in solution than Si(IV) ions, and thus due to the very high kinetic rates of SiF<sub>4(g)</sub> release for the most acidic melts, boron system was preferred.



**Fig. 2.** (a) Variation of silicon and boron reduction peak current density vs. time after an addition of Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and KBF<sub>4</sub> in LiF-NaF at  $t = 0$ , T = 750 °C.

Working El.: Ag; Auxiliary El.: vitreous carbon; Reference El.: Pt.

(b) Linear relationship of the logarithm of Si(IV) and B(III) concentration in LiF-NaF vs. time at T = 750 °C



**Table 2**  
Rate constant of SiF<sub>4(g)</sub> release (k<sub>Si</sub>) for different fluoride media at various temperature.

10 <sup>7</sup> k <sub>Si</sub> (s <sup>-1</sup> ) T (°C)	KF-CsF	LiF-NaF-KF	LiF-BaF <sub>2</sub>	LiF-SrF <sub>2</sub>	LiF-MgF <sub>2</sub>	LiF-AlF <sub>3</sub>
Molar comp.	43-57	46.5-11.5-42	80.5-19.5	81.5-18.5	80.5-19.5	85-15
660	0.7	7.4				
700		10.3				
750		13				
800		15				2020
820		17.8				
850		22.2	641		917	
900			769	1156	3570	
950			1342			

### 3.2.2. Fluoroacidity scale

Tables 2 and 3 show kinetic constants of SiF<sub>4(g)</sub> and BF<sub>3(g)</sub> release in different media, where no change in their electrochemical behaviour was observed.

Selected molten mixtures to extend the fluoroacidity scale previously established by Bieber *et al.* [16] are sorted from the more fluorobasic to the left, to the more acid to the right, according to the kinetic constants.

The relative fluoroacidity scale of molten fluorides was completed by coupling our own results with those published by Bieber *et al.* (Figs. 3a and 3b), and are in agreement with the literature [14,15].

The fluoroacidity scale of single alkali fluoride compounds is in good accordance with molecular dynamics calculations aiming to determine the polarizability of a species (i.e. the tendency of an electron cloud to be distorted from its normal shape by an electric field) [30,31]. More polarizable is the alkali (i.e. in the order Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Rb<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup>), more the fluorine is available and more fluorodonor is this element (i.e. fluorobasic). The valency of the counter ion seems also to play an important role as fluoroacidity increases with it, except for BaF<sub>2</sub>. Compared to previous observations, MgF<sub>2</sub> was found to be more basic than CaF<sub>2</sub> [13–15]. Unfortunately, to confront this result obtained with silicon, no experiments could be performed with the boron system, due to its immiscibility in CaF<sub>2</sub>-based solvents [32,33].

This method for evaluating fluoroacidity has nevertheless some limitations:

- the solute has to be chosen more acidic than the solvent to capture fluorides (i.e. fluoroacceptor),
- the solute must be in equilibrium with a gaseous species,
- the solute should not react with the solvent.

### 3.3. Fluoroacidity: mass transport approach

#### 3.3.1. Effect of composition on mass transport

To avoid the limitations previously cited, another approach based on the influence of fluoroacidity on mass transport was studied.

To compare the effect of fluoroacidity on mass transport, two LiF-AlF<sub>3</sub> eutectic mixtures have been chosen (15mol% and 35.5mol%

**Table 3**  
Rate constant of BF<sub>3(g)</sub> release (k<sub>B</sub>) for different fluoride media at different temperature.

10 <sup>7</sup> k <sub>B</sub> (s <sup>-1</sup> ) T (°C)	LiF-NaF-KF	LiF-NaF	LiF-AlF <sub>3</sub>	LiF-AlF <sub>3</sub>
Molar comp.	46.5-11.5-42	61-39	85-15	64.5-35.5
700	5.1			
750	8.3	10		
800	14	19	29	115
850	22	26	74	155
900	31	62	173	203

AlF<sub>3</sub>). Having a similar melting point, the fluoroacidity should only be influenced by the solvent composition.

Diffusion coefficients of B(III) ions were determined using equation 8. Kinematic viscosity  $\nu$  (in m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), which is defined as the ratio of the dynamic viscosity  $\mu$  (in kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) and the density of the fluid  $\rho$  (in kg m<sup>-3</sup>), was calculated from tabulated values in the Molten Salts Handbook [34].

Results are presented in Table 4, where LiF-AlF<sub>3</sub> eutectics are sorted from the more basic to the left. Whatever the temperature, the diffusion coefficients decrease with acidity.

Akdeniz *et al.* [35] showed, by Raman spectroscopy in NaF-AlF<sub>3</sub> mixtures, that bridging fluorines increase with the AlF<sub>3</sub> content, and leads to a viscosity increase, as observed in Table 4. It is known that the viscosity increase implies a more difficult (i.e. slower) mass transport.

It was also observed that variations of diffusion coefficient are more sensitive than variations of kinematic viscosity: at a given temperature, viscosity increases slightly with the acidity, while diffusion coefficient decreases more rapidly.

As the viscosity is an intrinsic property of the solvent and the diffusion coefficient depends on the solute, the adimensional Schmidt number combining these two properties ( $Sc = \nu/D$ ) was used to characterize the molten solutions. Thus, it allows to compare the mass transport of species in molten systems, taking into account the effect of the viscosity of these systems.

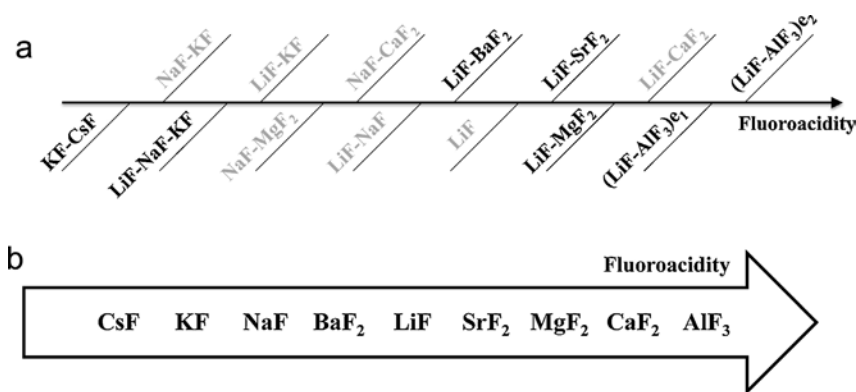
At a given temperature, the results showed that  $Sc$  increases with the fluoroacidity of the molten mixtures. Table 4 shows that  $Sc$  variations with both temperature and composition are greater compared to  $D$  and  $\nu$ ; that is due to the opposite direction of change of these two properties.

#### 3.3.2. Effect of fluoroacidity on mass transport

Table 5 presents results of Si(IV) and B(III) diffusion coefficients, determined with equations 5 and 8 respectively, in various molten fluorides at different temperatures (sorting from the more basic to the left, to the more acid to the right).

**Table 4**  
Diffusion coefficient ( $D$ ), kinematic viscosity ( $\nu$ ) and Schmidt number ( $Sc$ ) of B(III) ions for two LiF-AlF<sub>3</sub> eutectic mixtures at different temperature.

T (°C)	LiF-AlF <sub>3</sub>	LiF-AlF <sub>3</sub>
Molar comp.	85-15	64.5-35.5
10 <sup>9</sup> D (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )		
800	1.58	0.34
850	1.75	0.74
900	1.93	1.08
10 <sup>7</sup> $\nu$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )		
800	14.8	17.7
850	12.9	14.6
900	11.4	12.3
Sc = $\nu/D$		
800	936	5122
850	738	1964
900	592	1139



**Fig. 3.** (a) Qualitative fluoroacidity scale of various eutectic mixtures (in light grey results published by Bieber *et al.* [16]) (b) Qualitative fluoroacidity scale of different fluoride compounds

**Table 5**

Diffusion coefficient (D), kinematic viscosity ( $\nu$ ) and Schmidt number (Sc) of Si(IV) and B(III) ions for different fluoride media at different temperature.

T (°C)	Si(IV)			B(III)	
	NaF-KF	LiF-NaF-KF	LiF-KF	LiF-NaF-KF	LiF-NaF
Molar comp.	39.7-60.3	46.5-11.5-42	51-49	46.5-11.5-42	61-39
$10^9 D$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )					
700		0.45	0.28	2.18 (2.06 [29])	
750	1.29	0.93	0.39	2.72	1.16
800	1.97	1.34	0.53	2.88	1.86
850	2.9	1.82	0.71	3.13	2.16
900	4.1	2.85	0.91	3.52	2.67
$10^7 \nu$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )					
700		12.5	12.3	12.5	
750	11.3	10.2	10.5	10.2	13.9
800	9.8	8.4	9.1	8.4	12.1
850	8.7	7.1	8.0	7.1	10.8
900	7.8	6.1	7.1	6.1	9.7
Sc = $\nu/D$					
700		2786	4395	575	
750	873	1094	2691	374	1220
800	499	629	1720	293	651
850	300	391	1132	228	499
900	191	214	785	174	362

As previously demonstrated for each temperature and for both species (silicon in Table 5, and boron in Tables 4 and 5), the diffusion coefficients decrease with the fluoroacidity. It was also noticed that the kinematic viscosity increases with fluoroacidity at a given temperature, except for NaF-KF. Its viscosity is higher than LiF-NaF-KF and LiF-KF, which are more fluoroacid.

Diffusion coefficients may also be affected by the solute ionic radius of  $\text{SiF}_{4+x}^{x-}$  and  $\text{BF}_{3+x}^{x-}$ . Indeed, Pauvert *et al.* [36] demonstrated that the coordination number increases with fluoroacidity. An increase of the solute complex radius slows down the mass transport.

The Schmidt number was calculated for silicon and boron, and the fluoroacidity ranking was the same as the one obtained with kinetic rates of gas release: Sc increases with fluoroacidity and allows sorting melts.

The diffusion coefficient is thus directly affected by a cumulative effect of the viscosity and the solute complex radius, the latter can be modified by the environmental structure and the property of the solvent to be more or less fluoroacceptor or fluorodonor.

Due to relationships between bridging fluorines, viscosity, and consequently mass transport in solution, new ways to evaluate fluoroacidity are either to measure diffusion coefficient in the molten mixtures, or for more sensitivity to calculate the Schmidt number.

#### 4. Conclusion

Dissolved species in equilibrium with gaseous compounds allow an evaluation of the melt fluoroacidity, thanks to kinetic rates of gas release. A significantly extended fluoroacidity scale was proposed, for more fluorobasic and fluoroacid compounds (divalent and trivalent species).

It was observed for alkalis that fluoroacidity decreases with polarizability. The valence of the cation is important as fluoroacidity increases with it, except for  $\text{BaF}_2$  which was found more fluorobasic than LiF. However this method has limitations as the solute:

- has to form a gaseous species and to be in equilibrium with the gas phase,
- must not react with the solvent,
- and has to be more acid (i.e. fluoroacceptor) than the solvent.

Moreover, rankings of very acid melts are difficult to perform due to the very high kinetic rates of  $\text{SiF}_{4(g)}$  and  $\text{BF}_{3(g)}$  release.

Another method to evaluate fluoroacidity was proposed in this work and was extended to systems that do not form gaseous species. This approach was found to be more suitable than the evaluation by kinetics of gas release.

It consists in measuring a mass transport property of a solute, the diffusion coefficient, which decreases with acidity. Indeed an increase of the fluoroacidity promotes bridging between units and a viscosity increase: diffusion coefficient decreases as the viscosity or the complex ionic radius increase.

As viscosity is an intrinsic property of the solvent and diffusion coefficient concerns the solute, the Schmidt number ( $Sc$ ) was proposed to compare the mass transport by taking into account the effect of the viscosity in various molten systems. Results showed that  $Sc$  increases with acidity and is a very sensitive indicator of fluoroacidity. This new approach could be envisaged to extend the fluoroacidity scale to more fluoroacid melts, as tetravalent fluorides.

## References

- [1] L.M. Toth, Coordination effects on the spectrum of uranium(IV) in molten fluorides, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 631.
- [2] L.M. Toth, G.E. Boyd, Raman spectra of thorium(IV) fluoride complex ions in fluoride melts, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 2654.
- [3] L.M. Toth, A.S. Quist, G.E. Boyd, Raman Spectra of Zirconium(IV) Fluoride Complex Ions in Fluoride Melts and Polycrystalline Solids, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1384.
- [4] C. Bessada, A.-L. Rollet, A. Rakhmatullin, I. Nuta, P. Florian, D. Massiot, In situ NMR approach of the local structure of molten materials at high temperature, *C. R. Chim.* 9 (2006) 374.
- [5] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.-L. Rollet, D. Zanghi, High temperature NMR approach of mixtures of rare earth and alkali fluorides: An insight into the local structure, *J. Fluorine Chem.* 130 (2009) 45.
- [6] A.-L. Rollet, S. Godier, C. Bessada, High temperature NMR study of the local structure of molten  $LaF_3-AF$  ( $A=Li, Na, K$  and  $Rb$ ) mixtures, *PCCP* 10 (2008) 3222.
- [7] T. Grande, H.A. Øye, S. Julsrud, Viscosity and density of molten barium zirconate and related melts, *J. Non-Cryst. Solids* 161 (1993) 152.
- [8] V. Dracopoulos, J. Vagelatos, G.N. Papatheodorou, Raman spectroscopic studies of molten  $ZrF_4-KF$  mixtures and of  $A_2ZrF_6$ ,  $A_3ZrF_7$  ( $A=Li, K$  or  $Cs$ ) compounds, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 1117.
- [9] C.F. Baes Jr., A polymer model for  $BeF_2$  and  $SiO_2$  melts, *J. Solid State Chem.* 1 (1970) 159.
- [10] M. Salanne, C. Simon, P. Turq, P.A. Madden, Conductivity-Viscosity-Structure: Unpicking the Relationship in an Ionic Liquid†, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 4678.
- [11] A.-L. Rollet, M. Salanne, Studies of the local structures of molten metal halides, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* 107 (2011) 88.
- [12] D. Williams, L. Toth, K. Clarno, Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the Advanced High-Temperature Reactor (AHTTR), ORNL/TM-2006/12, 2006.
- [13] D. Elwell, Electrowinning of silicon from solutions of silica in alkali metal fluoride/alkaline earth fluoride eutectics, *Sol. Energ. Mater.* 5 (1981) 205.
- [14] E. Dewing, The effects of additives on activities in cryolite melts, *Metall. Trans. B* 20B (1989) 657.
- [15] B. Gilbert, E. Robert, E. Tixhon, J.E. Olsen, T. Østvold, Structure and Thermodynamics of NaF- $AlF_3$  Melts with Addition of  $CaF_2$  and  $MgF_2$ , *Inorg. Chem.* 35 (1996) 4198.
- [16] A.L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Chamelot, P. Taxil, Fluoroacidity evaluation in molten salts, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 5022.
- [17] R. Boen, J. Bouteillon, The electrodeposition of silicon in fluoride melts, *J. Appl. Electrochem.* 13 (1983) 277.
- [18] Y. Kashiwaya, A. Cramb, Kinetics of formation and dissociation of  $Na_2SiF_6$ , *Metall. Mater. Trans. B.* 33 (2002) 129.
- [19] J.D. Kellner, Electrodeposition of coherent boron, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 713.
- [20] M. Makyta, V. Danèk, G.M. Haarberg, J. Thonstad, Electrodeposition of Titanium Diboride from fused salts, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 319.
- [21] L. Massot, P. Chamelot, F. Bouyer, P. Taxil, Electrodeposition of carbon films from molten alkaline fluoride media, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1949.
- [22] A.D. Graves, D. Inman, Adsorption and the differential capacitance of the electrical double-layer at platinum/halide metal interface, *Nature* 208 (1965) 481.
- [23] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2 ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [24] H. Okamoto, Phase diagram Updates Ag-B (Silver-Boron), *J. Phase Equilib.* 13 (1992) 211.
- [25] S. Qingrong, W. Xindong, Y. Liyanu, D. Shuzhen, Mechanism of Cathode Process of B(III) in  $LiF-NaF-KBF_4$  Melt by Electrochemical Titration Technique, *J. Univ. Sci. Technol. B.* 5 (1998) 203.
- [26] S. Qingrong, D. Shuzhen, W. Shimin, Electrochemical Reduction of B(III) in molten fluorides, *J. Univ. Sci. Technol. B.* 16 (1994) 599.
- [27] M. Makyta, K. Matiasovsky, P. Fellner, Mechanism of the Cathode Process in the Electrolytic Boriding in Molten Salts, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1653.
- [28] L.P. Polyakova, G.A. Bukatova, E.G. Polyakov, E. Kristensen, I. Barner, N.J. Bjerrum, Cathodic Processes during Boron Reduction in Fluoride Melts, *Russ. J. Electrochem.* 31 (1995) 1245.
- [29] L.P. Polyakova, G.A. Bukatova, E.G. Polyakov, E. Christensen, J.H.v. Barner, N.J. Bjerrum, Electrochemical Behavior of Boron in  $LiF-NaF-KF$  Melts, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3178.
- [30] M. Salanne, R. Vuilleumier, P.A. Madden, C. Simon, P. Turq, B. Guillot, Polarizabilities of individual molecules and ions in liquids from first principles, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 494207.
- [31] M. Salanne, B. Rotenberg, S. Jahn, R. Vuilleumier, C. Simon, P. Madden, Including many-body effects in models for ionic liquids, *Theor. Chem. Acc.* 131 (2012) 1143.
- [32] D.J. Loder, Preparation of boron fluoride, US Patent, 2,135,460, (1938).
- [33] R.E. Zedler, R.I. Luman, L. Oak Ridge National, U.S.A.E., Commission, Laboratory production of enriched  $BF_3$  from  $CaF_2$ .  $BF_3$ , Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tenn., 1947.
- [34] G.J. Janz, *Molten salts handbook*, Academic Press, New York, 1967.
- [35] Z. Akdeniz, P.A. Madden, Raman Spectra of Ionic Liquids: A Simulation Study of  $AlF_3$  and Its Mixtures with NaF, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 6683.
- [36] O. Pauvert, D. Zanghi, M. Salanne, C. Simon, A. Rakhmatullin, H. Matsuura, Y. Okamoto, F. Vivet, C. Bessada, In Situ Experimental Evidence for a Non-monotonous Structural Evolution with Composition in the Molten  $LiF-ZrF_4$  System, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 6472.

# Investigation of fluoroacidity in molten salts

## Summary :

---

This thesis deals with the study of one physico-chemical property of molten fluorides media, fluoroacidity ( $pF$  which is equivalent to the pH for aprotic solvent), and its impact on the process.

The fluoroacidity ( $pF = -\log(a_{F^-})$ ) of molten fluorides is presently unknown and the purpose of this work is to build a relative scale of fluoroacidity.

This study was conducted in the first part using two approaches:

- a kinetic study of stability of B(III) and Si(IV) ions, where the reaction leading to gaseous species ( $BF_{3(g)}$  and  $SiF_{4(g)}$ ) is affected by the fluoroacidity. By comparing the rate constants of gas release, the different media were sorted and a relative scale of fluoroacidity was proposed.
- the influence of fluoroacidity on the transport in solution, determined by measuring the diffusion coefficient and by calculating the adimensional Schmidt number ( $Sc=v/D$ ) was investigated. Relationships between bridged fluorines, viscosity and fluoroacidity was evidenced, and the proposed fluoroacidity scale validated.

Then, a stable reference electrode in molten fluorides was developed. Electromotive forces measurements of concentration cells were performed and the fluoroacidity impact on the potential of a redox couple was demonstrated. Thanks to this reference electrode, free  $F^-$  activities ratios in different solvents were determined.

## Keywords :

---

Electrochemistry - Molten fluorides - Fluoroacidity - Reference electrode - Thermodynamic - Mass transport - Rate constants

# Evaluation de la fluoroacidité en milieux de sels fondus

Auteur : **Mickaël KERGOAT**

Directeurs de thèse : Pierre CHAMELOT & Laurent MASSOT

Thèse soutenue le 10 octobre 2014 à l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

## Résumé :

---

Cette thèse concerne l'étude d'une des principales propriétés physico-chimiques des milieux de fluorures fondus, la fluoroacidité (notée  $pF$  et équivalente au  $pH$  en solvant aprotique), et son impact sur le procédé.

La valeur de la fluoroacidité ( $pF = -\log(a_{F^-})$ ) de chacun des mélanges de fluorures fondus n'est actuellement pas connue. L'objet de ces travaux est de construire une échelle relative de fluoroacidité.

Cette étude a été menée dans une première partie au travers de deux approches :

- une étude cinétique de la stabilité des ions B(III) et Si(IV) dont la réaction conduisant aux espèces gazeuses  $BF_{3(g)}$  et  $SiF_{4(g)}$  est influencée par la fluoroacidité. La comparaison des constantes de vitesse de dégagement gazeux a permis de classer les différents milieux et d'établir une échelle de fluoroacidité relative.
- l'influence de la fluoroacidité sur le transport en solution a été déterminée par la mesure du coefficient de diffusion et du nombre adimensionnel de Schmidt ( $Sc=v/D$ ). La dépendance entre fluors pontants, viscosité et fluoroacidité a été montrée, et le classement précédent a été validé.

Dans une seconde partie, une électrode de référence stable en fluorures fondus a été mise au point. Elle a permis de réaliser des mesures de forces électromotrices de piles de concentration et d'étudier l'impact de la fluoroacidité sur le potentiel d'un couple électrochimique. Cette électrode a notamment permis de déterminer des rapports d'activités de  $F^-$  libres dans différents solvants.

## Mots-Clés :

---

Electrochimie - Fluorures fondus - Fluoroacidité - Electrode de référence - Thermodynamique  
- Transport de matière - Constantes de vitesse

## Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

---

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503  
Université Toulouse III - Paul Sabatier  
31062 TOULOUSE Cedex 9