

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

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation
CEMHTI UPR 3079 CNRS

THÈSE

présentée par :

Kelly MACHADO

soutenue le : **19 Octobre 2017**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Chimie des Bains pour l'Electrolyse de l'Aluminium :
Étude RMN Haute Température et Modélisation**

THÈSE dirigée par :

Catherine BESSADA
Didier ZANGHI

Directrice de Recherche, CEMHTI, CNRS, Orléans
Ingénieur de Recherche, CEMHTI, CNRS, Orléans

RAPPORTEURS :

Marc DUBOIS
Laurent LE POLLES

Professeur HDR, ICCF, CNRS, Clermont-Ferrand
Maître de Conférences HDR, SCR, Rennes

JURY:

Catherine BESSADA
Sylvie BOUVET
Pierre CHAMELOT
Marc DUBOIS
Simona ISPAS
Laurent LE POLLES
Eric ROBERT
Mathieu SALANNE

Directrice de Recherche, CEMHTI, CNRS, Orléans
Docteur Ingénieur EMRA/Aluval, Voreppe
Professeur, LGC, Toulouse - **Président du Jury**
Professeur, ICCF, CNRS, Clermont-Ferrand
Maître de Conférences HDR, L2C, Montpellier
Maître de Conférences HDR, SCR, Rennes
Docteur Ingénieur, Olen Belgique
Professeur, PHENIX, CNRS, Paris

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à **Mme Catherine Bessada** directrice du laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute température et Irradiation (CEMHTI-CNRS UPR 3079), ainsi qu'à **M. Patrick Echegut**, directeur adjoint du site Haute température, pour m'avoir si bien accueilli au sein du laboratoire au cours des trois dernières années.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse, **Mme Catherine Bessada**, pour m'avoir dirigé et guidé avec attention et gentillesse pendant ces années de thèse. Un grand merci pour votre bonne humeur, pour les discussions diverses et variées, pour votre écoute, et surtout pour votre encouragement et remarques qu'ont largement contribué à l'aboutissement de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mon co-encadrant **Didier Zanghi** pour ses qualités humaines, ses connaissances, son énorme patience et l'aide qu'il m'a toujours apportée. Je te remercie aussi de m'avoir fait découvrir l'univers passionnant de la dynamique moléculaire. Je ne le remercierais jamais assez pour les nombreuses discussions fructueuses et son soutien durant ces trois ans.

J'adresse un sincère remerciement à **M. Marc Dubois** et **M. Laurent Le Polles** pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de recherche et pour leurs rapports donnant assurément une valeur supplémentaire à ce manuscrit de thèse. Merci également à l'ensemble des membres du jury **Mme Sylvie Bouvet**, **M. Pierre Chamelot**, **Mme Simona Ispas**, **M. Eric Robert** et **M. Mathieu Salanne** d'avoir accepté de juger ce travail de recherche.

Je souhaite remercier tous les partenaires de l'ANR et Rio Tinto Aluminium (Voreppe, France) le porteur du projet, pour les discussions scientifiques enrichissantes et le partage de connaissances au cours de ces trois années de travail collaboratif. En particulier, **Vincent Stabrowski** pour toutes les discussions et le grand support technique concernant FactSage. Je remercie très sincèrement **Mathieu Salanne** et **Mario Burbano** de m'avoir aidé à faire mes premiers pas dans la dynamique moléculaire.

Cette étude a été soutenue financièrement par le projet ANR MIMINELA de l'Agence Nationale de Recherche. Tous les calculs présentés dans ce travail ont été réalisés sur l'installation du Centre de Calcul Scientifique en Région (CCRS - Orléans, France) dans le cadre du programme CASCIMODOT. Je suis reconnaissante pour le soutien technique apporté par **François Vivet** et **Florent Poupard** dans ce travail. Je remercie également tous les membres du laboratoire !

Je suis reconnaissante à **Roman Shakhovoy**, mon collègue de bureau, pour son accueil, sa disponibilité et son aide précieuse dans la partie expérimentale de ma thèse. En outre, j'aimerais remercier toute l'équipe RMN pour les discussions, leur disponibilité et conseils : **Aydar Rakhmatullin**, **Vincent Sarou-Kanian**, **Franck Fayon**, **Pierre Florian** ... **Sylvian Cadars** merci pour ton aide avec la DFT, pour les discussions et la patience que tu m'as consacré au début de ma thèse. Ma reconnaissance s'adresse aussi à **Malory Gobet** pour les données expérimentales effectuées pendant son postdoctorat au CEMHTI.

J'ai une pensée sincère pour tous les étudiants du laboratoire avec qui j'ai partagé des SUPER moments ! A ceux qui m'ont accueillie chaleureusement : la gentille espagnole **Ana Gil Martin**, le ch'ti **Mathieu Dombrowski**, le Caporal **Benjamin Bouvry**, le géologue **Nicolas Bost**, la coureuse **Marina Boyer**... Vous m'avez *presque* fait sentir comme chez moi, en fait il ne vous manquait que parler en portugais !

A ceux qui sont arrivés au cours des 3 ans : mon camarade astrologique **Martin Weissmann** toujours là pour me faire rire et surtout me conseiller ! La courageuse et souriante **Assia Mabrouk**, **Alexey Novikov** toujours de bonne humeur, l'expert RMN **Maxime Yon**, **Eric Fotso** la gentillesse en personne, la colombienne **Ana Ramirez**, **Ghenima Oukali**, **Pierre Alexandre**, **Charlotte Monteiro**, **Antoine Coulon** ... Un magnifique mélange de personnalités, de nationalités et de cultures qu'enrichissent le laboratoire et tous ceux qui passent !

Je tiens à remercier **M. Christian Cathelineau** et **Mme Anne Lavigne** pour leur disponibilité et leurs conseils lorsque je suis arrivé en France. Les discussions autour d'un café de mon parcours académique et professionnel ont encouragé la recherche d'une thèse en chimie.

Je souhaite remercier, bien évidemment, ma famille et plus particulièrement mes parents pour leur inconditionnel soutien tout au long de la thèse. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soulager les difficultés et partager les joies.

Enfin, je tiens à exprimer ma plus grande reconnaissance et surtout un grand merci à mon compagnon pour sa patience et son réconfort dans les moments de doute, pour m'avoir supporté et aidé durant les moments de découragement et de stress principalement dû à la rédaction. Merci Kéwin !

Merci à tous pour votre soutien et votre compréhension sans limite.

Obrigada !

Table des matières

Introduction.....	7
Chapitre 1 : Les Bains Cryolitiques.....	11
I-1. PROCEDE HALL HEROULT	13
I-2. CARACTERISTIQUES DU BAIN D'ELECTROLYSE.....	16
I-2.1. <i>Quelques définitions liées au bain cryolithique</i>	17
I-3. STRUCTURE DES BAINS CRYOLITHIQUES.....	18
I-3.1. <i>Phases solides</i>	18
I-3.2. <i>Liquides du système binaire NaF-AlF₃</i>	20
I-3.3. <i>Phase liquide du système ternaire NaF-AlF₃-Al₂O₃</i>	26
I-3.4. <i>Phase liquide des systèmes au potassium</i>	32
I-3.5. <i>Les additifs couramment utilisés</i>	37
I-4. APPROCHE STRUCTURALE DEVELOPPEE DANS CE TRAVAIL	39
Chapitre 2 : Techniques Expérimentales et Méthodes de Calcul	41
Techniques Expérimentales.....	43
II-1. PRINCIPE DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	43
II-2. PRINCIPALES INTERACTIONS EN RMN.....	45
II-3. RMN A HAUTE TEMPERATURE	46
II-3.1. <i>Protocole de mesures à haute température</i>	49
II-3.2. <i>Calibration Température - Puissance Laser</i>	49
II-3.3. <i>Préparation des échantillons</i>	50
II-4. ANALYSE THERMIQUE DES FLUORURES (DSC).....	51
Méthodes de Calculs	53
II-5. CALCULS AB INITIO : CONCEPTS.....	55
II-5.1. <i>Equation de Schrödinger</i>	55
II-5.2. <i>Principales approximations</i>	56
II-6. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE.....	57
II-6.1. <i>Utilisation de pseudopotentiels</i>	59
II-6.2. <i>Paramètres des calculs DFT et limitations</i>	61
II-7. CALCUL DES PARAMETRES RMN – CODE CASTEP	63
II-7.1. <i>Calcul du tenseur d'écrantage isotrope</i>	63
II-7.2. <i>Calcul du déplacement chimique</i>	63
II-7.3. <i>Paramètres du calcul CASTEP</i>	64
II-7.4. <i>Calculs des paramètres RMN pour un liquide à haute température</i>	65
II-8. APPROCHE « CLUSTER » - CODE GAUSSIAN	69
II-8.1. <i>Paramètres du calcul</i>	70
II-8.2. <i>Calcul des énergies de liaison</i>	70

II-9.	SIMULATIONS DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE	72
II-9.1.	Principe de la dynamique moléculaire	72
II-9.2.	Modèle d'ion polarisable (PIM)	73
II-9.3.	Calculs de dynamique moléculaire <i>ab initio</i> avec le code VASP.....	74
II-9.4.	Procédure d'ajustement des paramètres du potentiel.....	76
II-9.5.	Construction des boîtes de simulation	78
II-9.6.	Calculs de dynamique moléculaire classique avec le code PIM.....	81
II-10.	CONCLUSIONS	82
Chapitre 3 : Etude des systèmes binaires fondus [MF-AlF₃, M=Na, K].....		83
III-1.	ANALYSE THERMIQUE.....	86
III-1.1.	Système binaire NaF-AlF ₃	86
III-1.2.	Système binaire KF-AlF ₃	87
III-1.3.	Conclusions.....	87
III-2.	MESURES RMN A HAUTE TEMPERATURE	88
III-2.1.	Fractions Anioniques issues des mesures par RMN	91
III-3.	SIMULATIONS PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE : DEVELOPPEMENT DES POTENTIELS D'INTERACTION ATOMIQUE.....	94
III-4.	SPECIATION A HAUTE TEMPERATURE ISSUES DES SIMULATIONS	105
III-4.1.	Analyse qualitative des fonctions de distribution radiale :.....	105
III-4.2.	Potentiel de force moyen pour les paires Na-F et K-F	107
III-4.3.	Calculs des coordinences : fractions atomiques et fractions anioniques.....	109
III-4.4.	Calculs des constantes d'équilibres	113
III-4.5.	Durée vie des complexes anioniques dans le liquide	120
III-5.	CALCULS DES PROPRIETES DE TRANSPORT	123
III-5.1.	Conductivité Electrique	123
III-5.2.	Viscosité.....	125
III-5.3.	Coefficients d'auto diffusion	127
III-6.	CONCLUSIONS	130
Chapitre 4 : Ajout d'Alumine [NaF-AlF₃-Al₂O₃ / KF-AlF₃-Al₂O₃].....		133
IV-1.	DONNEES THERMODYNAMIQUES.....	135
IV-1.1.	Diagrammes de phase.....	135
IV-1.2.	Analyse thermique par DSC.....	138
IV-2.	MESURES RMN A HAUTE TEMPERATURE.....	138
IV-2.1.	Evolution des déplacements chimiques dans NaF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ et KF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ (CR 2,2).....	139
IV-2.2.	Détermination des fractions Anioniques à partir des déplacements chimiques RMN	141
IV-3.	POTENTIEL D'INTERACTION DES SYSTEMES TERNAIRES MF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ (M=Na, K)	143
IV-3.1.	Paramètres du potentiel d'interaction	143
IV-3.2.	Calcul des densités pour le système NaF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ (CR=2,2 et 3).....	145
IV-3.3.	Calcul des déplacements chimiques pour les système MF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ (M=Na,K).....	147

IV-4.	SPECIATION A HAUTE TEMPERATURE	150
IV-4.1.	Analyse des fonctions de distribution radiale	150
IV-4.2.	Détermination des fractions atomiques	153
IV-4.3.	Détermination des dimères oxyfluoroaluminates.....	156
IV-4.4.	Calculs des fractions anioniques	158
IV-4.5.	Calcul des paramètres RMN des complexes anioniques.....	166
IV-5.	MECANISMES DES REACTIONS DE DISSOCIATION ET DE DISSOLUTION	170
IV-6.	CALCULS DES PROPRIETES DE TRANSPORT	173
IV-6.1.	Calculs de la conductivité électrique	173
IV-6.2.	Calculs de la viscosité.....	175
IV-6.3.	Calculs des coefficients d'auto-diffusion	175
IV-7.	CONCLUSIONS	176
Chapitre 5 :	Vers les Bains Industriels [NaF-AlF₃-Al₂O₃-CaF₂]	179
V-1.	DIAGRAMME DE PHASE.....	182
V-2.	MESURES RMN A HT.....	182
V-3.	SIMULATIONS PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE : DEVELOPPEMENT DES POTENTIELS D'INTERACTION ATOMIQUE.....	185
V-4.	SPECIATION A HAUTE TEMPERATURE ISSUES DES SIMULATIONS	188
V-4.1.	Analyse des fonctions de distribution radiale	188
V-4.2.	Calcul des fractions anioniques à partir des simulations de dynamique moléculaire	191
V-5.	CALCUL DE LA VISCOSITE.....	193
V-6.	CONCLUSION	195
Conclusion et Perspectives	197	
Références.....	203	
Annexes	213	
Publication	225	

Introduction

Les travaux de ce mémoire de thèse s'inscrivent dans le cadre d'un projet ANR intitulé *MIMINELA* « Mécanismes Interfaciaux et Matériaux d'anodes INertes pour l'Electrolyse de l'Aluminium » regroupant un partenaire industriel Rio Tinto Aluminium et quatre laboratoires: le CEMHTI à Orléans, le LGPM à Paris, le LGC et le CIRIMAT à Toulouse. Le projet proposé s'inscrit dans le développement d'un procédé pour la production d'aluminium par électrolyse de sels fondus ne générant pas de gaz à effet de serre, grâce au remplacement des anodes actuelles en carbone par des anodes stables (« inertes ») dans ce milieu.

Actuellement, les anodes utilisées en carbone participent de manière quantitative à la réaction anodique au cours du procédé et depuis la fin du 20^{ème} siècle, l'industrie de l'aluminium s'intéresse sérieusement au développement d'anodes dites inertes qui doivent nécessairement résister aux conditions extrêmement sévères (température, bains corrosifs, ...). Il existe deux chemins prometteurs pour les anodes inertes : les anodes conductrices de cermet, une combinaison de céramique et de métaux, et les anodes métalliques composées par des alliages de métaux en nickel, fer et cuivre.

La réduction électrolytique de l'alumine est le procédé qui permet de fabriquer le métal aluminium à partir de l'alumine extraite de la bauxite. En effet, le procédé industriel Hall-Héroult découvert en 1886 est le seul procédé utilisé à ce jour et mis en œuvre par la totalité des sociétés productrices d'aluminium depuis ALCOA (Aluminum Company of America) aux États-Unis d'Amérique, RUSAL en Russie, CHINALCO en Chine et RIO TINTO ALUMINIUM (RTA, maison mère d'ALUMINIUM PECHINEY). Ce projet ANR a pour objectif principal la compréhension des phénomènes de corrosion de l'anode inerte sous courant lors du procédé d'électrolyse pour la production d'aluminium. En pratique, cette compréhension permettrait d'augmenter la durée de vie des anodes, d'éliminer l'émission de gaz CO₂ et d'abaisser la température des bains pour limiter les coûts de fonctionnement. Le développement des nouvelles anodes nécessite des études focalisées sur la caractérisation en température des phénomènes de transport dans l'anode et à l'interface anode / bain cryolitique, ainsi que des études sur la spéciation du bain (structure anioniques) afin de développer une stratégie d'optimisation des matériaux d'anodes dans les bains cryolitiques. Le bain usuel est un mélange de fluorures fondus composé principalement de cryolithe, de fluorure d'aluminium et d'alumine dissoute.

Dans ce cadre, mes travaux de thèse portent essentiellement sur la détermination de la structure des bains d'électrolyse lorsque la composition du bain est modifiée, par une substitution ou un ajout d'additif afin de diminuer la température de fusion du bain. En général, les industriels utilisent des ajouts de fluorures pour diminuer la température (AlF₃, CaF₂, LiF ...). La spéciation du bain, doit fournir à terme des données d'entrée pour des modélisations électrocinétiques de phénomènes de

transport qui ont lieu au cours du procédé industriel. Pour ces modèles il faut connaître notamment les espèces électro-actives présentes à la surface des anodes et dans le bain, responsables des problèmes de corrosion en température de l'anode.

L'étude des sels fondus cryolitiques utilisés dans le procédé d'aluminium est un défi expérimental, tout d'abord du fait de leur température élevée (autour 1000 °C), de leur caractère extrêmement agressif vis-à-vis de beaucoup de matériaux, et de leur sensibilité à l'oxygène. Depuis quelques années, des développements expérimentaux ont permis l'étude structurale des sels fondus fluorés avec succès, comme la spectroscopie par Raman à haute température, à l'Université de Liège, et la RMN à haute température, au laboratoire CEMHTI. Ces techniques ont permis de démontrer la présence d'espèces fluoroaluminates et oxyfluoroaluminates dans les bains cryolitiques. Il reste encore des questions notamment sur la durée de vie de telles espèces dans le liquide en température ou encore sur l'influence de la structure dans les propriétés de transport. Pour aller plus loin et compléter les informations obtenues par les expériences, nous proposons une approche combinant l'approche expérimentale avec une approche théorique.

Dans ce travail, nous avons couplé la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à haute température et une partie simulation du liquide à haute température via la dynamique moléculaire qu'elle soit classique ou de « premier principe ». Cette démarche a été appliquée à cinq systèmes différents. Nous nous sommes intéressés tout d'abord à l'influence du cation sur le bain binaire de base MF-AlF₃ (M= Na ou K), puis, à l'ajout de l'alumine dans les bains MF-AlF₃-Al₂O₃ (M= Na ou K) et finalement, au système « réel » industriel NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI) à Orléans sous la direction de Catherine Bessada et de Didier Zanghi.

Ce mémoire débute par une introduction sur le procédé Hall-Héroult et les caractéristiques du bain industriel, suivi de l'état de l'art reprenant les différentes études réalisées jusqu'à présent sur la détermination structurale des bains cryolithiques. Cette partie se termine par une brève description de la démarche utilisée lors cette étude ainsi qu'une présentation des différents systèmes étudiés dans ce manuscrit.

Dans le deuxième chapitre de la thèse, nous avons choisi de décrire d'abord les aspects expérimentaux concernant les mesures par résonance magnétique nucléaire (RMN) à haute température et les analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) réalisées sur ces composés fluorés. Nous présenterons ensuite une description des calculs de dynamique moléculaire classique et des calculs de premiers principes des paramètres RMN basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) mis en œuvre au cours de ce travail. Nous finirons enfin cette partie en présentant les calculs menés

avec le logiciel Gaussian pour déterminer les écrantages de différents noyaux dans le cas de petits complexes anioniques chargés.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des systèmes binaires **NaF-AlF₃** et **KF-AlF₃** sur une large gamme de composition à température constante et à température de surchauffe constante. Le chapitre 4, porte sur les systèmes ternaires **NaF-AlF₃-Al₂O₃** et **KF-AlF₃-Al₂O₃**. Finalement dans le chapitre 5 nous présentons les résultats obtenus pour le système **NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃**. Nous avons déterminé la structure de ces mélanges à haute température, les durées de vie des fluoroaluminates pour remonter aux constantes d'équilibre. La conductivité électrique, la viscosité et les coefficients d'auto diffusion ont été calculés avec succès.

Chapitre 1

Les Bains Cryolitiques

I-1. Procédé Hall Hérault

Actuellement, l'aluminium est le deuxième métal le plus utilisé dans le monde après le fer, ses propriétés physico-chimiques permettent son utilisation dans diverses applications, notamment dans les industries du transport et de la construction (Figure I-1).

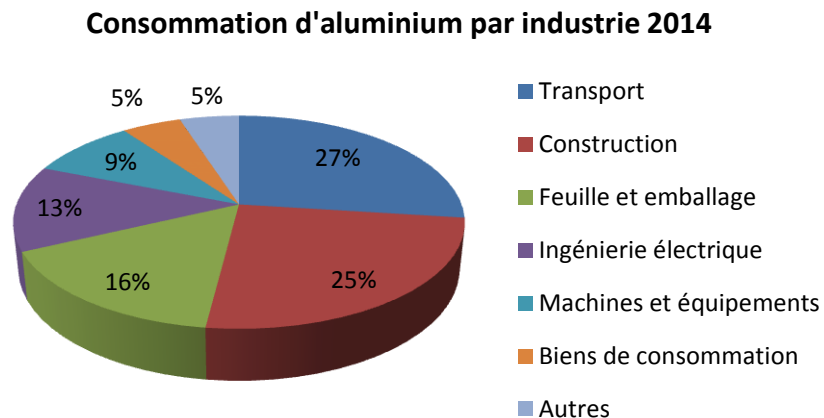


Figure I-1 : Consommation d'aluminium mondiale par type d'industrie en 2014 [1].

C'est l'un des métaux les plus abondants de l'écorce terrestre, pourtant il ne se trouve pas dans la nature à l'état pur. A cause de sa réactivité on le trouve combiné avec d'autres éléments tels que l'oxygène pour former l'alumine (Al_2O_3).

Le premier procédé industriel mis au point en 1854 permettait d'obtenir de l'aluminium par action du potassium sur le chlorure d'aluminium. Ce procédé très coûteux fut néanmoins limité dans un premier temps à la production d'objets de luxe. C'est seulement en 1886 que Charles Hall aux Etats-Unis et Paul Hérault en France découvrent indépendamment l'un de l'autre, un nouveau mode de production plus économique par électrolyse de l'alumine. Ce procédé « **Hall-Hérault** » reste encore le seul utilisé à ce jour par l'industrie malgré les nombreuses tentatives depuis 50 ans pour tenter d'améliorer ou de remplacer ce procédé pour la production d'aluminium [2], [3].

Dans ce procédé, l'alumine est dissoute dans un bain d'électrolyse fluoré constitué principalement de cryolithe et maintenu dans une cuve entre 950 °C - 1000 °C (Figure I-2).

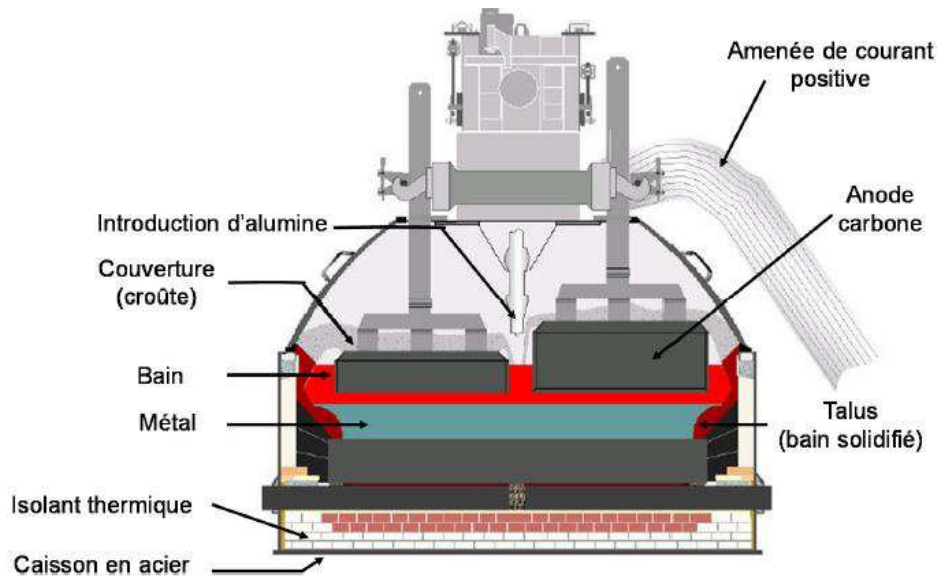
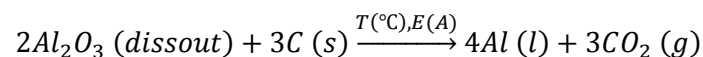


Figure I-2 : Schéma d'une cuve d'électrolyse dans le procédé Hall-Héroult [4].

Les ions aluminium sont réduits à la cathode et à l'anode le carbone est oxydé en CO_2 gazeux ($1,5 \text{ t CO}_2/\text{t Al}$) [2] selon l'équation:



La cuve est constituée d'anodes en carbone, souvent composées de coke de pétrole précuit. Le carbone est un matériau conducteur électronique, mais les anodes sont consommées au cours du procédé par oxydation. Sa consommation nécessite un remplacement de l'électrode tous les 25 à 30 jours, avec ouverture de cuve entraînant l'émission de gaz fluorés. De plus, le carbone anodique doit avoir une pureté élevée et est de moins en moins disponible (importations, dérivés de bruts pétroliers).

La cathode est la nappe d'aluminium liquide, elle repose sur un bloc de graphite servant d'amenée de courant cathodique. La cuve possède une durée de vie d'environ 5 ans. Le passage d'un courant électrique entre la cathode et les anodes permet la réaction d'électrolyse.

Plus dense que le bain, l'aluminium liquide se dépose au fond de la cuve et est prélevé par siphonnage. Il est ensuite conduit en fonderie pour être traité et mis en forme, c'est l'aluminium primaire ou de première fusion. La pureté de cet aluminium de première fusion est comprise entre 99,5 et 99,9 %.

Dans une usine moderne, typiquement 300 cuves sont reliées en série. La performance de chaque cellule de production est décrite par son efficacité de courant et sa consommation d'énergie. L'efficacité du courant s'exprime par le rapport entre la quantité de métal produit et la quantité théorique (première loi de Faraday). Il est de l'ordre de 95 %.

La réduction de l'alumine par voie électrochimique est l'un des procédés industriels à grande échelle les plus énergivores. Ce procédé, utilisant une anode carbone et un bain de cryolithe, est une technologie mature, toutefois, des améliorations progressives de la productivité et de la performance environnementale sont encore possibles. Il y a une lente amélioration de l'efficacité globale dans le processus de Hall-Héroult en raison de l'adoption continue de nouveaux modèles de cuves d'électrolyse, de systèmes d'alimentation plus efficaces, d'une composition mieux contrôlée du bain, de systèmes de contrôle améliorés et d'autres progrès techniques. Cette tendance a entraîné une baisse progressive de la consommation d'énergie de l'ordre de 0,2 % à 0,5 % par an. Les économies d'énergie sont activement poursuivies par les producteurs d'aluminium, puisque les coûts de l'électricité constituent un pourcentage élevé des coûts de production totaux. Pourtant, une partie de l'énergie est principalement perdue sous forme de chaleur, ce qui explique le faible rendement électrique d'environ 50 %. Les dissipations d'énergie sur les côtés de la cuve représentent 25 à 35 % de l'énergie totale dissipée par la cuve. Cette perte permet la formation du « talus » c'est-à-dire du bain gelé qui sert de creuset et protège le bloc cathodique.

Coté environnemental, les émissions de gaz à effet de serre dans le procédé Hall-Héroult peuvent être divisées en trois groupes: les oxydes de carbone (CO_2 et CO) ; les émissions des hydrocarbures perfluorés; et le fluorure d'hydrogène (HF) formé à partir de l'humidité (H_2O) contenue dans les matières premières. Dans les installations modernes, le fluorure d'hydrogène gazeux est presque complètement capturé et recyclé sous forme de fluorure avec l'alumine, pour qu'il soit ensuite utilisé dans le procédé.

Du fait des contraintes environnementales et énergétiques actuelles, les différents groupes industriels tentent aujourd'hui d'améliorer le procédé, notamment avec la conception de nouvelles anodes non-polluantes et non-consommables. Les recherches se concentrent également sur la diminution de la température des bains pour permettre une économie d'énergie. Dans cet objectif, le fluorure de potassium est devenu un additif très attractif pour une production moins énergivore. En conséquence, tout changement de condition opérationnelle, telles que la température de fonctionnement ou la modification de la composition du bain, produit un effet sur la production industrielle par électrolyse qui doit être étudié.

Tout l'aluminium primaire commercial est fabriqué à partir d'une matière première (Bauxite) et par le procédé de réduction électrolytique. Pour des raisons économiques et stratégiques, l'industrie de l'aluminium continue d'effectuer des recherches et du développement sur des matières premières « alternatives » (Par exemple, l'argile de kaolin) et sur des procédés (réduction chimique). Bien que ces alternatives soient prometteuses, elles sont encore loin de la commercialisation. Pourtant la consommation d'aluminium augmente. Son poids léger, ses résistances à la corrosion et ses possibilités de traitement couplées à sa facilité de recyclage renforcent sa position de matériau de

choix dans de nombreuses applications. Mesurée en masse ou en valeur économique, l'utilisation de l'aluminium dépasse celle de toute autre métal sauf le fer.

I-2. Caractéristiques du bain d'électrolyse

Le grand mérite de Charles Hall et Paul Héroult est d'avoir découvert en 1886 que la cryolithe (Na_3AlF_6) était un très bon solvant de l'alumine. La cryolithe, ou selon la nomenclature de l'UICPA (Union internationale de chimie pure et appliquée), l'hexafluoroaluminate de trisodium, est un composé solide du système binaire NaF-AlF_3 (25 % mol d' AlF_3 et 75 % mol de NaF) possédant une température de fusion de 1009 °C, Figure I-3. D'après le diagramme de phase, ce système binaire possède quatre phases solides stables : le fluorure de sodium (NaF), le fluorure d'aluminium (AlF_3), la cryolithe (Na_3AlF_6) et la chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) [5]–[10].

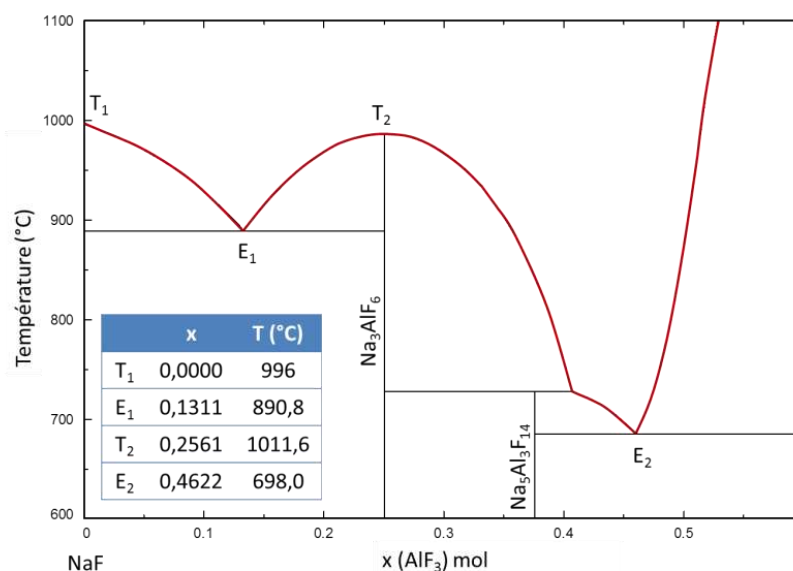


Figure I-3 : Diagramme de phase du système NaF-AlF_3 (calculs FactSage d'après [5]–[10]).

Certains additifs tels que l' AlF_3 , le CaF_2 , le LiF ou encore le MgF_2 sont ajoutés dans l'électrolyte afin d'abaisser la température de fusion et donc la température d'opération de la cuve ou de contrôler les propriétés du bain d'électrolyse. Certains de ces 'additifs' peuvent aussi provenir des impuretés présentes dans l'alumine, comme le fluorure de calcium qui diminue la température du bain, qui se forme généralement dans le bain à partir du CaO , impureté dans l'alumine. Le fluorure d'aluminium est intentionnellement ajouté pour augmenter l'efficacité du courant, diminuer la température de fusion et limiter la dissolution d'aluminium métal dans le bain.

Idéalement, le bain doit dissoudre l'alumine mais pas l'aluminium métal et posséder une faible émission de vapeurs fluorées. De plus ce bain, doit conduire le courant électrique et sa masse

volumique doit obligatoirement être plus faible que celle de l'aluminium. Actuellement, un bain industriel est généralement constitué par 80 % de Na_3AlF_6 , 12 % d' AlF_3 , 5 % de CaF_2 et 3 % d' Al_2O_3 (% massiques). Sa température de fonctionnement varie entre 950-980 °C.

Le bain d'électrolyse qui provient d'un mélange de sels fondus est un milieu ionique constitué d'anions et de cations inorganiques avec des interactions électrostatiques fortes. Ces sels fondus présentent des atouts intéressants : une grande stabilité, une forte capacité calorifique, une forte conductivité électrique, une large gamme de température.... Cependant, les sels fondus fluorés sont des milieux très corrosifs, hygroscopiques avec une gamme de température élevée, rendant l'approche expérimentale très délicate.

I-2.1. Quelques définitions liées au bain cryolithique

Dans cette partie, nous présentons quelques notions qui seront abordées tout au long du manuscrit.

Rapport cryolithique

Dans le milieu industriel le rapport cryolithique (CR) est utilisé pour définir le rapport des fractions molaires entre MF (M = Na, K, Li) et AlF_3 :

$$CR = \frac{X_{MF}}{X_{\text{AlF}_3}} (\%_{mol}/\%_{mol})$$

La cryolithe correspond à un CR = 3 et la chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) à un CR = 1,7.

Acidité – basicité

En milieu aqueux, selon Lewis, toute substance pouvant accepter un doublet électronique est considérée comme un acide, tandis que toute substance pouvant en donner est considérée comme une base. Par analogie dans les sels fondus fluorés, la fluoroacidité est définie en fonction du caractère de donneur ou d'accepteur d'ions fluorures dans le mélange considéré. Pour un système MF- AlF_3 (M = Na, K), il a été montré que les espèces F^- sont dominantes dans les compositions riches en MF. Ce qui signifie que MF est un donneur de F^- et est donc une fluorobase. Par contre, AlF_3 est un fluoroacide parce qu'il a une tendance à accepter les ions F^- et à donner des espèces AlF_4^- . Dans les mélanges cryolitiques, la cryolithe (25 % mol AlF_3) est considéré comme neutre. Ainsi, un bain basique a donc des compositions $X_{\text{AlF}_3} < 25$, et pour des compositions $X_{\text{AlF}_3} > 25$ le bain est dit acide.

Surchauffe

Dans l'industrie cette notion est couramment utilisée pour définir la température de travail par rapport à la température de fusion du mélange. Une surchauffe de X °C pour l'électrolyte correspond à une température: $T_{travail} = T_{liquidus} + X$ °C.

I-3. Structure des bains cryolithiques

L'efficacité du procédé industriel d'électrolyse est fortement liée à la structure de l'électrolyte à l'état fondu et aux complexes formés lors de la dissolution d'alumine. Plusieurs travaux de recherches ont porté sur la détermination de cette structure en fonction de la composition, des additifs et de la température. La structure ionique du bain électrolytique est complexe et l'étude expérimentale de ces milieux est difficile en raison du caractère très corrosif de ces liquides vis-à-vis de nombreux matériaux et de leur sensibilité à l'air à haute température. De plus, les sels fondus fluorés possèdent une température de fusion très élevée, proche généralement de 1000 °C.

I-3.1. Phases solides

Le **fluorure de sodium (NaF)** possède une structure cristalline cubique de symétrie élevée (groupe spatial: $Fm-3m$) avec des sites octaédriques, chaque cation Na^+ est entouré de six ions F^- et vice versa, Figure I-4.

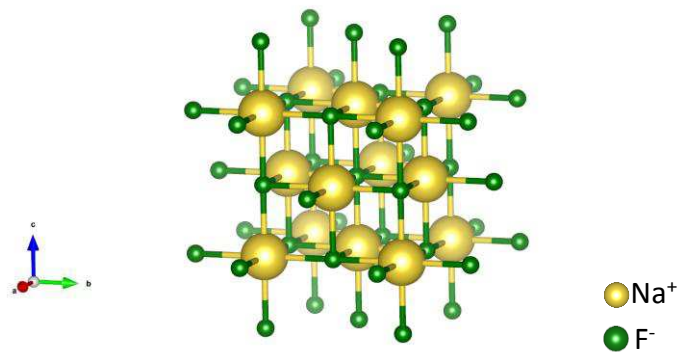


Figure I-4 : Structure de NaF [11].

Le **fluorure d'aluminium (AlF_3)** a deux phases stables (α et β). A la température ambiante, la phase $\alpha\text{-AlF}_3$ présente une structure rhomboédrique ($R3c$) où les octaèdres AlF_6 sont liés par un atome de fluor avec un angle Al-F-Al égal à $157,9^\circ$. Cette phase se transforme en $\beta\text{-AlF}_3$ avec une structure cubique à 460°C , Figure I-5, où les octaèdres sont connectés par des atomes de fluor avec un angle Al-F-Al de 180° . [12], [13]

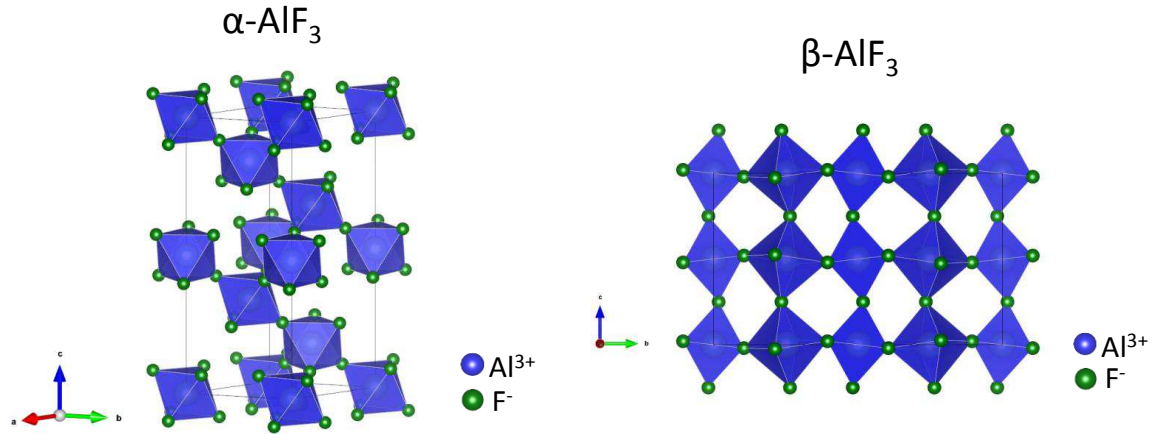


Figure I-5 : Structure de $\alpha\text{-AlF}_3$ [14] et $\beta\text{-AlF}_3$ [15].

La **cryolithe** (Na_3AlF_6) à température ambiante, possède une structure de type monoclinique ($P2_1/n$). Sa structure adopte deux types de sites cristallographiques : des octaèdres inclinés AlF_6^{3-} et NaF_6^{5-} liés par leurs sommets. Les cavités sont occupées par des ions Na^+ avec une coordinence de 8 voisins fluor, (Figure I-6). Avec la température les octaèdres adoptent une structure plus régulière. A 553°C , la structure monoclinique ($\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$) se transforme en une phase cubique $Fm\text{-}3m$ ($\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$) où le sodium présente une coordinence de 12.[16]–[18]

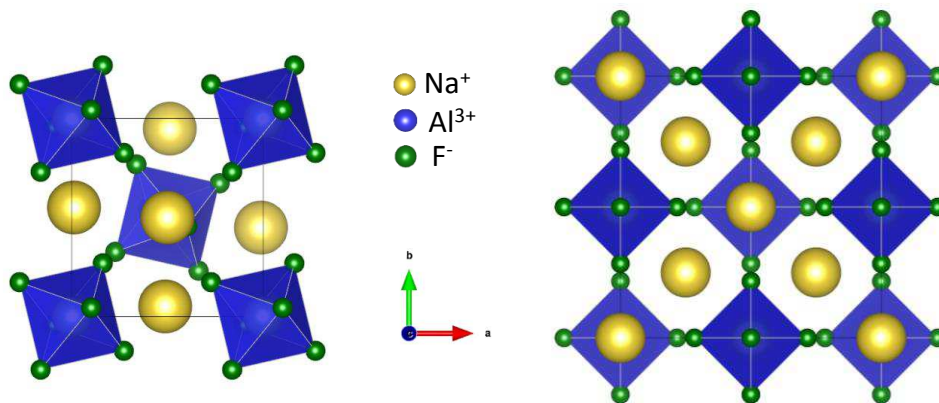


Figure I-6 : Structure de $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ [16] et $\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ [18].

La **chiolite**, $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, présente une structure tétragonale du groupe spatial $P4/mnc$ formée de couches d'octaèdres AlF_6^{3-} connectés par leurs sommets, alternant avec des couches d'octaèdres NaF_6^{5-} liés par leurs arêtes. Il y a deux types d'octaèdres AlF_6^{3-} avec un rapport 1:2, ceux qui partagent quatre atomes de fluor avec d'autres octaèdres AlF_6^{3-} et ceux qui pontent seulement deux atomes de fluor. Les

cations Na^+ occupent deux sites, liés à quatre octaèdres AlF_6^{3-} à l'intérieur des couches (coordination 8) et le site octaédrique où les NaF_6^{5-} sont liés par les arêtes [19], [20], Figure I-7.

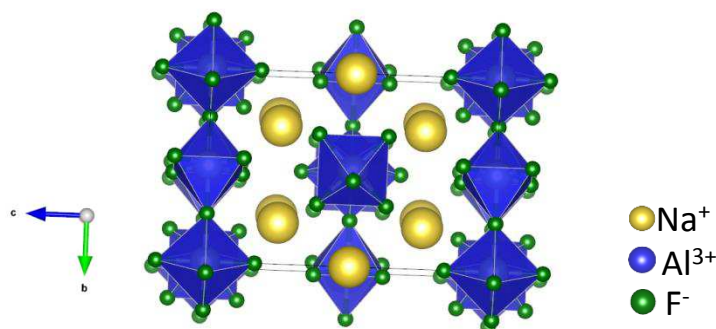


Figure I-7 : Structure de la chiolite [20].

I-3.2. Liquides du système binaire NaF-AlF_3

En 1924, Arndt et Kalass [21] proposent le premier modèle de dissociation de la cryolithe lors de sa fusion, avec une dissociation totale de la cryolithe en ions Na^+ et AlF_6^{3-} . Plus tard, différents auteurs [2], [22] ont proposé la dissociation en Na^+ , F^- et AlF_3 . Aujourd'hui la dissociation totale de la cryolithe en AlF_6^{3-} fait l'unanimité [3] mais a toutefois été longtemps un sujet controversé. D'après des expériences sur la chiolite, l'existence du complexe AlF_4^- a été suggérée pour la première fois par Piontelli à partir de la réaction d'équilibre suivante [23] :



La présence de complexes anioniques AlF_4^- a été confirmée *a posteriori* par des mesures cryoscopiques [24], [25], de densité [26], de calorimétrie [27] et de spectroscopie [28]–[32]. En 1999, Solheim et Sterten [33] réalisent un modèle thermodynamique du système binaire NaF-AlF_3 à 1000 °C en se basant sur des mesures de coefficient d'activité en fonction de la composition, Figure I-8a. Ce schéma de dissociation a ensuite été remis en cause par plusieurs auteurs, notamment par Dewing [34] qui a proposé, à partir des résultats de modélisation thermodynamique, un nouveau schéma à 1020°C, Figure I-8b, basé sur l'existence de l'espèce AlF_5^{2-} :



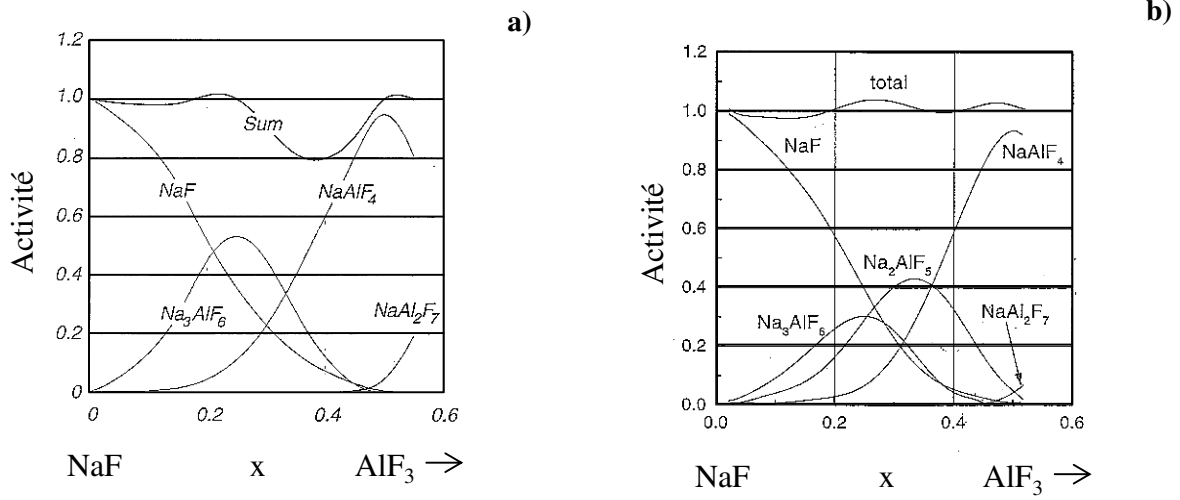


Figure I-8 : Modèle thermodynamique du système NaF-AlF₃ issu des travaux de a) Solheim et Sterten [33] et de b) Dewing [34].

Dans les deux modèles, le dimère Al₂F₇⁻¹ est introduit pour des teneurs élevées en AlF₃. Notons que cette entité n'a jamais été vérifiée par des données spectroscopiques et que son existence repose principalement sur des données issues de la modélisation thermodynamique [34], [35].

Bien que Feng et Kvande [36] confirment la présence d'ions AlF₅²⁻ en faible concentration dans la phase liquide, l'existence de ces complexes anioniques fait l'objet de nombreux débats dans la communauté des sels fondus [3]. Ces controverses reposent sur le fait que les composés solides du diagramme de phase NaF-AlF₃ (cryolithe, AlF₃ et chiolite) sont formés principalement d'octaèdres AlF₆³⁻. Pour tenter de lever cette incertitude, des simulations par dynamique moléculaire sur la cryolithe ont cherché à déterminer la structure de ces milieux fondus. Les résultats obtenus ont indiqué des coordinences supérieures ou égales à six des ions aluminium [37], [38]. Cependant des mesures par spectroscopie Raman à haute température réalisées par Gilbert *et al.* [39]–[41] sur une large gamme de composition en AlF₃ (0 – 50 % mol.), en utilisant une cellule en graphite sans fenêtre, « *windowless cell* », spécialement fabriquée pour l'étude des fluorures fondus, ont finalement confirmé la présence des espèces AlF₅²⁻. Grâce à une procédure de déconvolution classique des spectres RAMAN, les auteurs vont même plus loin puisqu'ils ont réussi à quantifier les fractions anioniques des espèces présentes en fonction de la composition ce qui leur a permis de calculer les constantes d'équilibre K_1 et K_2 des réactions de dissociation des espèces AlF₅²⁻ et AlF₄⁻ (équations 1.2 et 1.3).

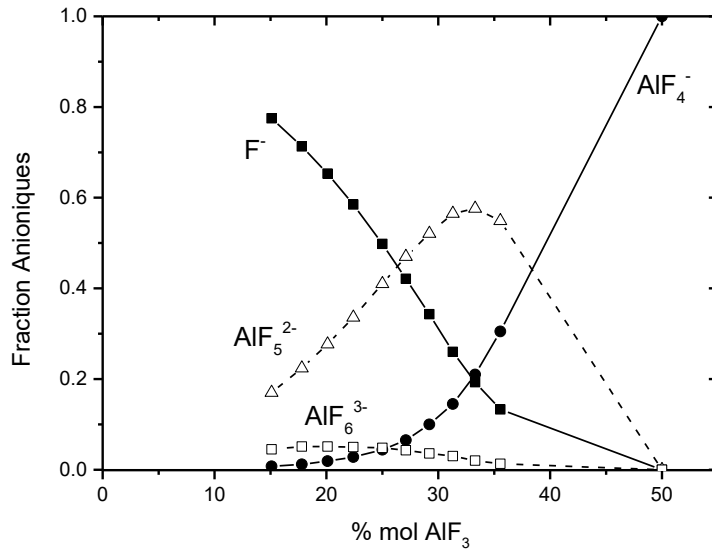


Figure I-9 : Fractions anioniques des différentes espèces dans le système NaF- AlF_3 à 1020°C d'après Gilbert *et al.* [41], [42]

La Figure I-9 montre que l'espèce AlF_6^{3-} apparaît comme minoritaire sur l'ensemble du domaine de composition étudié, tandis que l'espèce AlF_5^{2-} apparaît comme majoritaire dans la gamme cryolith-chiolite. Au fur et à mesure de l'ajout de fluorure d'aluminium, le fluor libre décroît et l'espèce AlF_4^- augmente jusqu'à 100% pour un CR de 1 en accord avec les données thermodynamiques. Les constantes d'équilibre varient en fonction de la composition, ce qui démontre que le mélange n'est pas thermodynamiquement idéal. Les constantes ont été déterminées à 1025 °C [41], [42]:

$$K_1 = 0,17 \cdot X_{\text{AlF}_3} + 0,006 \quad 1.4$$

$$K_2 = 11,2 \cdot X_{\text{AlF}_3} + 0,4 \quad 1.5$$

Stebbins *et al.* ont publié en 1992, des premières mesures réalisées par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à haute température du noyau ^{27}Al sur quatre compositions du système NaF- AlF_3 à différentes températures [43]. Grâce à une sonde RMN couplée à un four à effet Joule, ils ont observé que les déplacements chimiques des noyaux ^{27}Al dans les bains fondus sont systématiquement supérieurs à ceux obtenus dans le solide et proposent la présence simultanée d' AlF_6^{3-} et d' AlF_4^- . Notons ici que ces premières expériences ont été réalisées avec des creusets qui n'étaient pas étanches et qu'aucune précaution particulière n'a été prise pour éviter la contamination par l'atmosphère des échantillons lors de la montée en température. Mais ces premières expériences ont permis de montrer par RMN, que la fusion était accompagnée d'un changement de coordinence autour de l'aluminium.

Au laboratoire CEMHTI-CNRS d'Orléans, a été développé un système de chauffage par laser, associant des creusets en nitrure de bore inertes vis-à-vis des fluorures et fermés par un bouchon à vis afin de les rendre étanches à l'air [30], [44], [45]. Les premières mesures RMN réalisées avec ce dispositif ont été effectuées durant la thèse de Vincent Lacassagne [31], [46], [47] puis dans les travaux de thèse de Ioana Nuta [48]. Des mesures par RMN à haute température sur les systèmes NaF-AlF₃, Na₃AlF₆-Al₂O₃ et Na₃AlF₆-Al ont ainsi été réalisées. La Figure I-10 présente les déplacements chimiques des trois noyaux (²⁷Al, ²³Na, ¹⁹F) en fonction de la composition en AlF₃ à une température constante de 1025 °C dans le système binaire NaF-AlF₃.

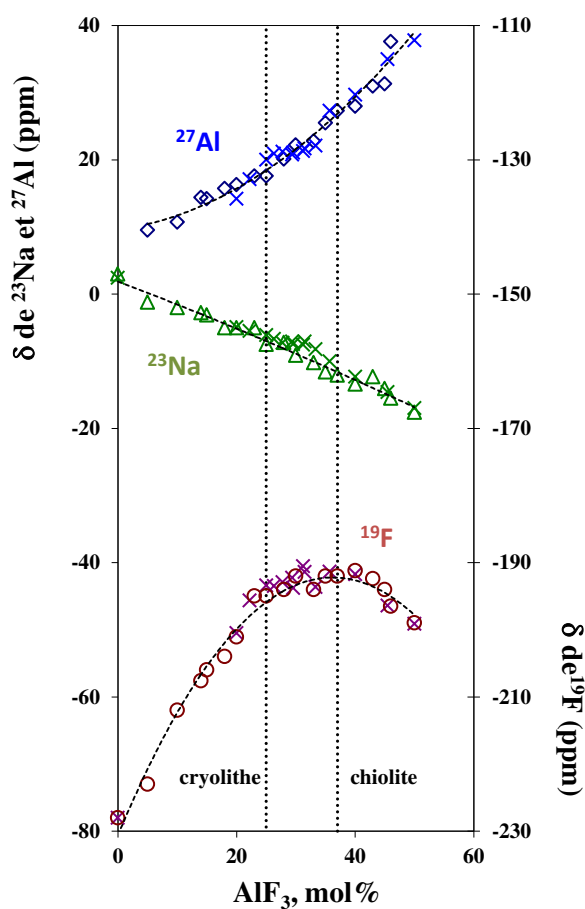


Figure I-10 : Déplacements chimiques de ¹⁹F, ²³Na et ²⁷Al dans les bains cryolitiques fondus (NaF-AlF₃) [31], [32], [47].

Le déplacement chimique du ¹⁹F pour le NaF fondu est de -228 ppm. Avec l'ajout d'AlF₃ le déplacement chimique du fluor augmente jusqu'à la composition de la cryolithe et puis décroît après la composition de la chiolite. L'environnement du fluor est modifié, le déplacement chimique augmente vers des gammes attribuées aux atomes de fluor liés au moins à un atome d'aluminium. Pour le sodium, le déplacement chimique diminue de façon quasi linéaire. Grâce à la mesure de composés de références solides, cette diminution a pu être interprétée comme une augmentation de la coordinence

moyenne autour du sodium [31]. Enfin, l'augmentation du déplacement chimique de l'aluminium avec l'ajout d' AlF_3 de 9,5 à 38 ppm entre 5 et 50 % mol AlF_3 s'associe à une diminution de la coordinence moyenne autour de l'aluminium, Figure I-11.

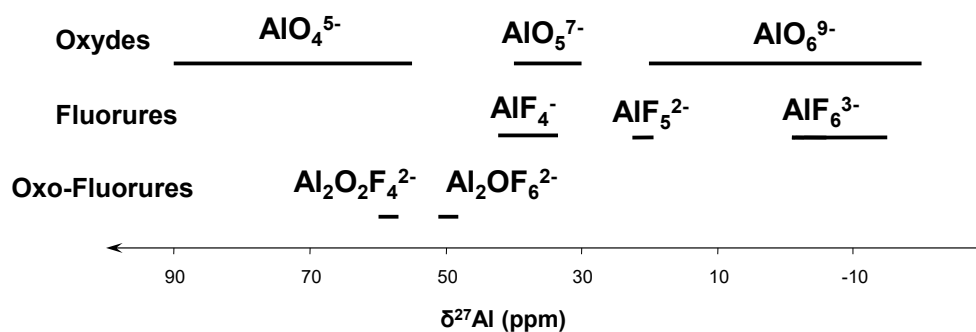


Figure I-11 : Gamme de déplacement chimique pour ^{27}Al [31].

L'évolution du déplacement chimique à haute température de l'aluminium a été comparée à des déplacements calculés en considérant deux (AlF_6^{3-} et AlF_4^-) ou trois espèces (AlF_6^{3-} , AlF_5^{2-} , AlF_4^-) [49]. L'hypothèse de la présence de trois espèces proposée par Gilbert *et al.* [49] est finalement celle qui permet de reproduire au mieux les résultats obtenus par RMN à haute température sur toute la gamme de composition étudiée. En se basant sur les déplacements chimiques ainsi calculés, les fractions anioniques des espèces dans le système binaire ont alors été déduites des données RMN à haute température [48], Figure I-12. Cette figure confirme non seulement l'existence d'espèces AlF_5^{2-} et AlF_4^- en plus des espèces AlF_6^{3-} mais aussi que les espèces AlF_5^{2-} et les ions fluor libres F^- (non connectés avec un aluminium) sont majoritaires dans le système fondu NaF-AlF_3 entre 15-30 % molaire d' AlF_3 .

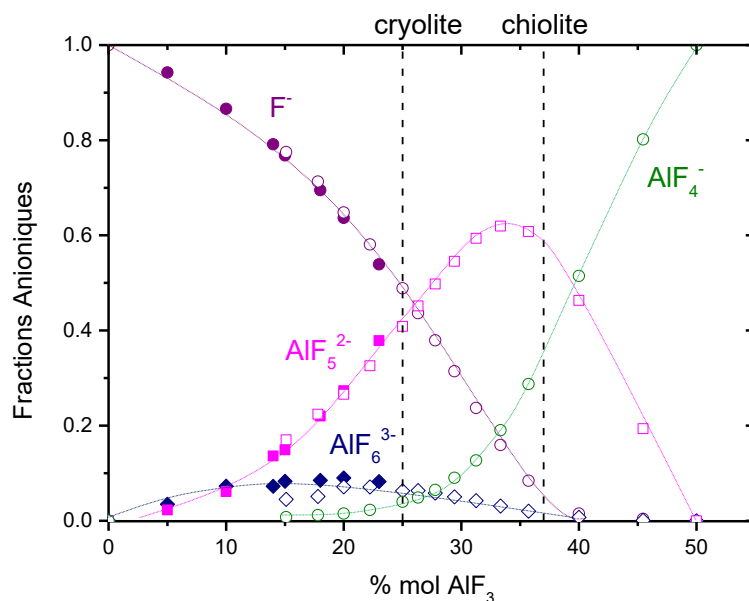


Figure I-12 : Fractions anioniques dans le système NaF-AlF₃ 10 °C au-dessus la température de fusion. Les valeurs déduites des mesures par RMN [32], [47] sont marquées par des symboles pleins et celles du RAMAN (1050°C) sont représentées par des symboles vides [28], [39], [49].

Madden *et al.* [50]–[52] ont réalisé des simulations par dynamique moléculaire classique en utilisant un potentiel d'interaction ionique polarisable sur la cryolithe (Na₃AlF₆), la chiolite (Na₅Al₃F₁₄) et le composé NaAlF₄. Ces calculs confirment également la présence majoritaire de complexes fluoroaluminates de type AlF₅²⁻ dans l'état fondu. Plus récemment, des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* sur la cryolithe effectués par Bučko *et al.* [53] ont signalé dans la phase liquide la présence d'espèces AlF_x^{3-x} (en coordination 4, 5 et 6) et de dimères de type (Al₂F_m^{6-m}) (m=2, 3, 4, 5) évalués à 10% du total des espèces anioniques. La proportion des dimères ainsi déterminés, serait alors la suivante : Al₂F₈²⁻ (6%), Al₂F₉³⁻ (50%), Al₂F₁₀⁴⁻ (37%) et Al₂F₁₁⁵⁻ (7%). Cependant, de nombreuses informations sur ce type d'espèces (Al₂F_m^{6-m}) ont été publiées dans la littérature [34], [35], [54] mais leur existence reste encore très controversée [3].

Quoi qu'il en soit, il ressort de toutes ces études sur ces milieux fluorés à haute température que seules les mesures par spectroscopies Raman et RMN ont réussi à identifier et à quantifier les espèces anioniques présentes dans le système binaire NaF-AlF₃. Néanmoins malgré toutes les preuves expérimentales accumulées jusqu'à présent sur l'existence d'espèces AlF₅²⁻ majoritaires dans la phase liquide certaines questions se posent encore à propos de la nature des complexes formés, de leur durée de vie et de leur évolution avec la température. Le débat se cristallise principalement sur l'existence réelle d'espèces anioniques 5 et 4 au lieu d'ions aluminium hexacoordonnés avec différents degrés de distorsion et sur le fait que ces complexes puissent se connecter entre eux via un fluor pour former des

dimères. Enfin plus récemment, l'existence même d'ions fluor libres dans les mélanges cryolithiques a aussi été contestée par Khramov et Shurov [55]. D'après leur analyse stœchiométrique en s'appuyant sur des résultats de nombres de transport dans ces systèmes l'existence de fluor libre serait impossible !

I-3.3. Phase liquide du système ternaire NaF-AlF₃-Al₂O₃

Dans le cas d'ajout d'oxyde dans le bain cryolithique (NaF-AlF₃), la situation est nettement moins claire que dans le système binaire. Aussi paradoxal que cela puisse paraître, le mécanisme de dissolution de l'alumine (Al₂O₃) sur lequel repose toute l'efficacité du procédé Hall-Héroult est encore très mal connu. Il est aujourd'hui admis que la dissolution de l'alumine dans NaF-AlF₃ aboutit à la formation d'espèces anioniques supplémentaires [2], [3]. Les ions oxydes n'étant pas stables au voisinage d'ions trivalents, la seule possibilité est donc d'envisager la formation d'anions oxyfluoroaluminates. Grjotheim *et al.* [2] ont ainsi répertorié 22 complexes susceptibles d'exister d'après leur étude bibliographique.

Pour de faibles concentrations en alumine, les mesures cryoscopiques réalisées par Holm *et al.* [56] suggèrent que les oxyfluoroaluminates sont composés exclusivement d'un seul atome d'oxygène. Forland et Ratkje (1973) [56] supposent quant à eux la présence de dimères **Al-O-Al** pour de faibles teneurs en alumine, et des dimères de type $Al \langle \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} \rangle Al$ coexistant avec une petite quantité de monomères $AlOF_x^{1-x}$ pour de fortes concentrations en alumine. Toutefois, suite à l'analyse de leurs données Raman, Gilbert *et al.* en 1976 [57] ont conclu que les monomères du type $AlOF_x^{1-x}$ n'existaient pas dans le cas de mélanges dont la concentration est supérieure à 2 % mol en alumine. Un modèle thermodynamique pour les mélanges cryolithiques saturés en alumine a même été proposé en s'appuyant sur des mesures cryoscopiques et calorimétriques. Ce modèle fait état de cinq complexes anioniques oxyfluorés: $Al_2OF_6^{2-}$, $Al_2OF_8^{4-}$, $Al_2OF_{10}^{6-}$, $Al_2O_2F_4^{2-}$ et $Al_2O_2F_6^{4-}$ [3]. D'après un autre modèle basé sur l'hypothèse d'un mélange ionique idéal et de données d'activité en alumine saturée à 1012°C, Sterten *et al.* [35] considèrent seulement quatre entités oxyfluoroaluminatées (Figure I-13). Il est important de noter que ce modèle ne prend pas en compte les complexes AlF_5^{2-} , alors que plusieurs études prouvent la présence de AlF_5^{2-} en grande quantité dans les systèmes cryolithiques [39], [41], [47], [50]–[52], [57].

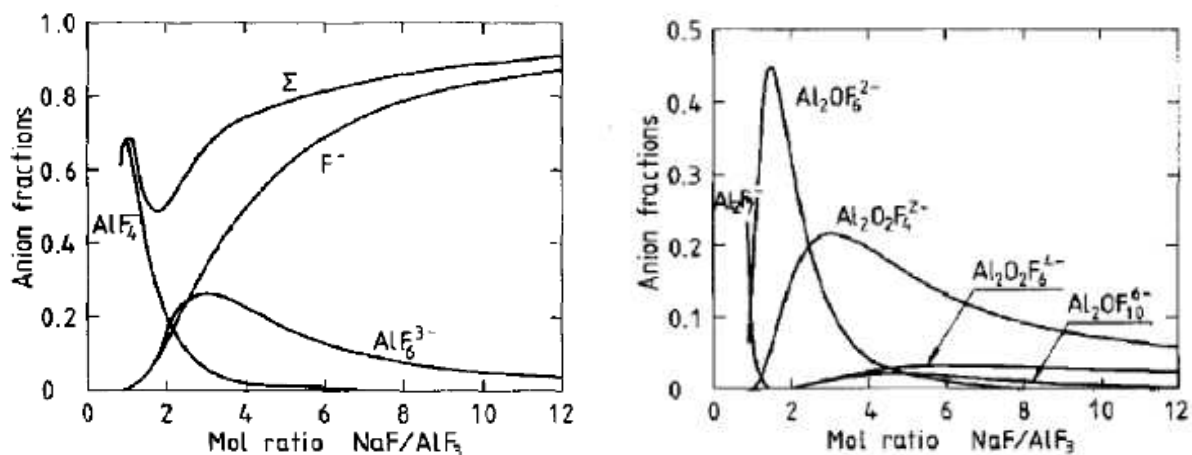


Figure I-13 : Fractions anioniques des complexes en fonction du CR pour des mélanges saturés en alumine à 1012 °C [35].

D'après la figure I-13, les deux entités oxyfluorées principales sont: $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ avec un maximum de concentration à $\text{CR} = 1,5$ et $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ maximum pour un $\text{CR} = 3$. Les entités mineures sont $\text{Al}_2\text{OF}_{10}^{6-}$ et $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6^{4-}$. Cette étude a également montré que pour des $\text{CR} < 3$, l'entité principale est $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ tandis que pour des $\text{CR} \geq 3$ c'est $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$.

En combinant ses résultats avec des mesures de pression de vapeur, Kvande *et al.* [58], [59] a établi la présence non négligeable de l'entité $\text{Al}_2\text{OF}_8^{4-}$ pour de faible teneur en alumine.

En 1997, l'analyse des spectres Raman rapportée par Robert *et al.* [41] a mis en évidence une nouvelle fois l'absence d'espèces AlOF_x^{1-x} puisqu'aucune bande relative à ce type d'oxyfluorure n'a pu être observée. Notons que pour l'analyse quantitative des spectres Raman, il est nécessaire de soustraire le spectre du solvant pur (NaF-AlF_3) afin d'obtenir le spectre des espèces Al-O-Al , en admettant que le rapport des intensités des bandes AlF_4^- et AlF_5^{2-} reste constant lors de l'ajout d'alumine. D'après cette procédure, l'entité $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ pour les faibles concentrations en alumine et les entités $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ $\text{Al}_3\text{O}_4\text{F}_4^{3-}$ pour les fortes concentrations en alumine ont été déterminées, figure I-14 [41], [60].

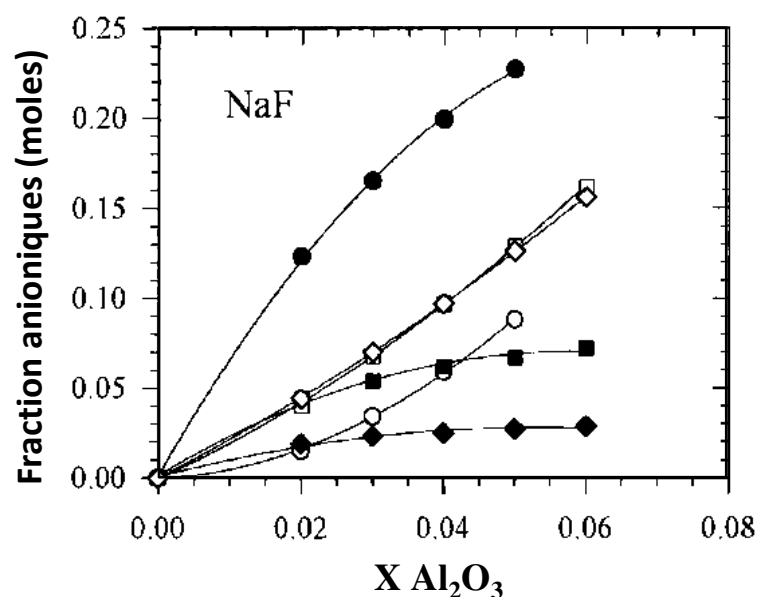


Figure I-14 : Fractions anioniques des espèces oxyfluoroaluminates : $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ (●, ■, ◆) et $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ (○, □, ◇). Pour $T=1020^\circ\text{C}$ et pour trois CR : CR=2 (●, ○), CR=3 (□, ■) et CR=4 (◇, ◆). [41], [60]

La RMN permet quant à elle d'observer sélectivement tous les noyaux (^{27}Al , ^{23}Na , ^{19}F et ^{17}O) présent dans l'échantillon, et de proposer une approche microscopique de la structure des bains fondus à travers la connaissance des espèces en présence, des coordinences moyennes, ou de la quantité de fluor libre en fonction de la composition. Des mesures par RMN à haute température *in situ* ont également été réalisées par Lacassagne *et al.* [47] sur le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 1000°C . Une observation sélective des noyaux ^{27}Al , ^{19}F , ^{23}Na et ^{17}O a permis d'observer les modifications de l'environnement local en ajoutant de l'alumine dans ces mélanges à haute température, (Figure I-15). Le déplacement chimique constant du fluor ($-198 \pm 0,6$ ppm) en fonction de la teneur en alumine, indique que la nature et le nombre de cations dans la première sphère de coordinence du fluor ne sont pas modifiés pendant l'ajout d'alumine. En revanche, l'augmentation du déplacement chimique de l'aluminium signifie que son environnement change quand on rajoute de l'alumine.

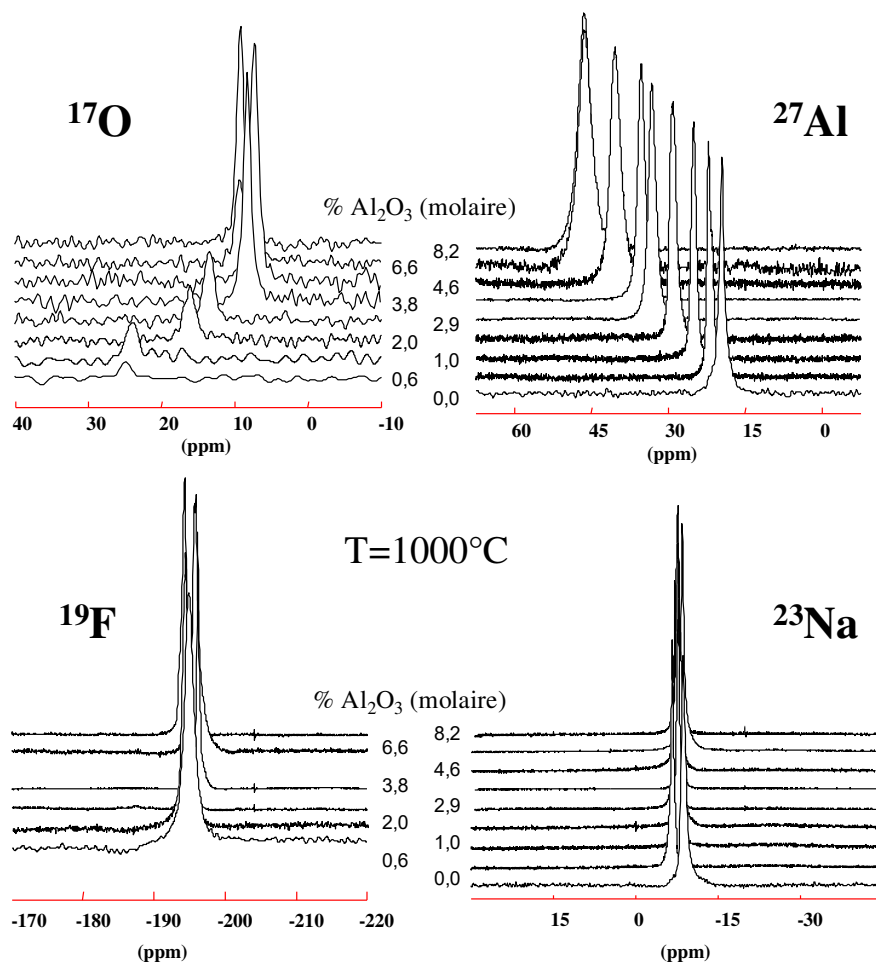


Figure I-15 : Spectres RMN de ^{17}O , ^{27}Al , ^{19}F , ^{23}Na dans $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ à $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$. [47]

Pour aller plus loin dans l'analyse des données expérimentales, les auteurs ont sondé l'environnement des ions oxygène. L'oxygène-17 donne une vision sélective de la dissolution de l'alumine dans la cryolithe par sa sensibilité à la présence des seules espèces oxyfluorées. La variation du déplacement chimique de l'oxygène de 25 ppm à 8,5 ppm lors de l'addition d'alumine, traduit la présence de plusieurs espèces dans le bain. Pour expliquer l'évolution du déplacement de ^{17}O et ^{27}Al , il faut tenir compte d'au moins deux oxyfluoroaluminates différents. Les auteurs ont proposé $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ à faible teneur en alumine et $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ pour des quantités plus élevées d'alumine [47]. Grâce à des équations semi-empiriques, les fractions d'aluminium des espèces aluminofluorées et oxyfluorées ont été calculées à partir des fractions des espèces oxyfluorées déterminées par ^{17}O ou ^{27}Al , en tenant compte de la conservation des ions aluminium (Figure I-16).

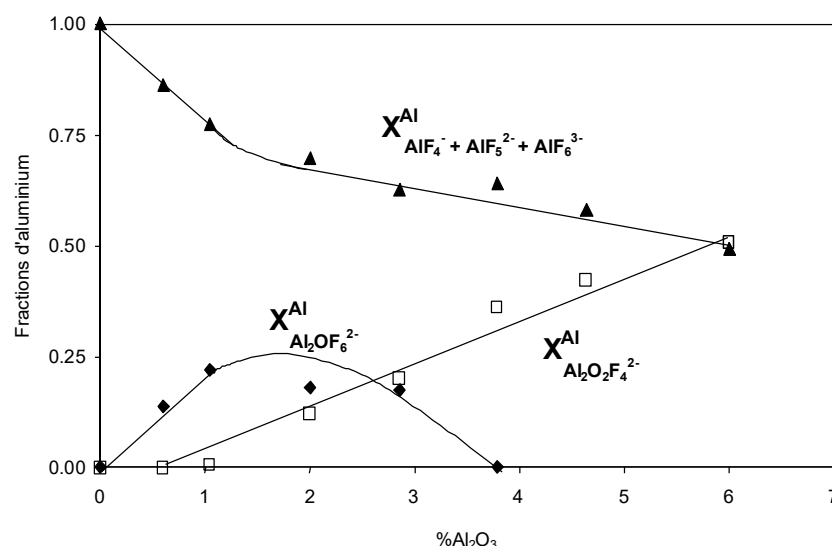


Figure I-16 : Fractions d'aluminium des espèces aluminofluorées et oxyfluorées déduites d'après les mesures par RMN à haute température pour le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 1000 °C [31].

A partir de ces résultats expérimentaux, V. Lacassagne a déterminé les déplacements chimiques du noyau ^{27}Al des deux espèces oxyfluorées [47]. Dans ces deux espèces l'aluminium est tétracoordonné (Figure I-17).

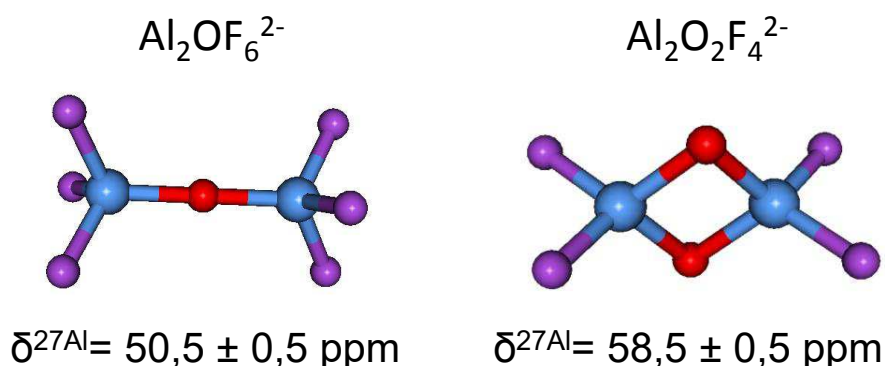


Figure I-17 : Représentation graphique des oxyfluoroaluminates et leur déplacement chimique en ^{27}Al (● Fluor ; ● Oxygène ; ● Aluminium).

Plus récemment, Zhang *et al.* [61] ont présenté des études thermodynamiques réalisées sur ces systèmes. Pour rendre compte de la solubilité de l'alumine, ils ont été contraints d'introduire la présence de trois complexes anioniques : $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ dominant à faible CR, $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ dominant pour de grands CR et $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6^{4-}$ présent à faible concentration pour des $\text{CR} > 2,5$. Des mesures avec un analyseur LECO d'oxygène réalisées par Daněk [62] sur les systèmes $\text{MF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}$ ou Li) pour différents CR ont confirmé la présence majoritaire d'espèces du type $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ et $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$, Figure I-18.

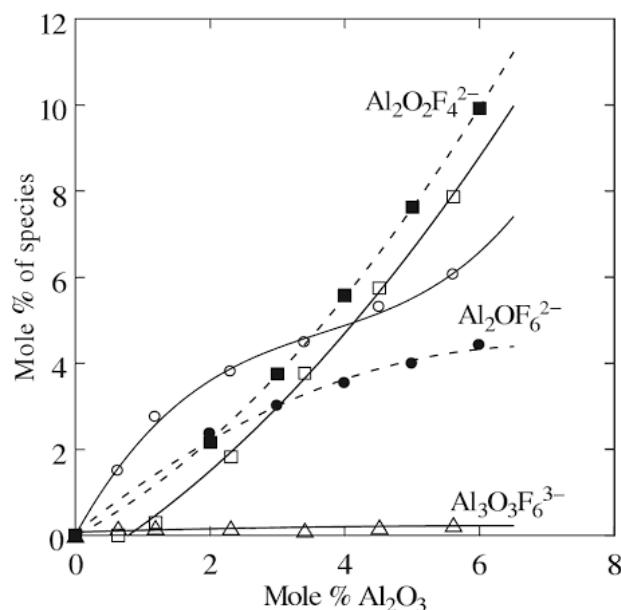


Figure I-18 : Distribution des espèces : ■□ $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$, ●○ $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ et △ $\text{Al}_3\text{O}_3\text{F}_6^{3-}$ dans les mélanges NaF- AlF_3 - Al_2O_3 avec un CR=3 à 1000 °C obtenue par Daněk [62] (trait plein) et Robert [41], [60] (trait pointillé).

Enfin, une approche exclusivement numérique reportée par Picard *et al.* [63] a cherché à savoir quels étaient les oxyfluoroaluminates les plus probables dans des mélanges cryolithiques d'un point de vue énergétique. Cette approche repose sur le calcul des énergies de liaison pour chaque complexe anionique à partir de calculs premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce calcul statique est effectué à 0 K en considérant des molécules chargées mais isolées dans lequel l'effet du cation est négligé. Après optimisation de la géométrie, les énergies de liaison ont été déterminées pour définir le classement des espèces les plus probables. La coordinence maximale obtenue pour les atomes d'Al est de cinq et celle de l'oxygène est de trois. Selon ces calculs, les structures AlOF_2^- , $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ et $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ semblent être les plus stables. Le tableau I-1 présente les différentes espèces proposées dans les différentes études effectuées sur la dissolution d'alumine.

Auteur	Oxyfluoroaluminates						
	AlOF_x^{1-x}	$\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$	$\text{Al}_2\text{OF}_8^{4-}$	$\text{Al}_2\text{OF}_{10}^{6-}$	$\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$	$\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6^{4-}$	$\text{Al}_3\text{O}_4\text{F}_4^{3-}$
Sterten [35]							
Holm [27], [56]							
Julsrud [64]							
Kvande [58], [59]							
Gilbert [57], [60]							
Picard [63]							
Quiu Xie [65]							
Danek [62]							
Zhang [61]							
Lacassagne [47]							

Tableau I-1 : Oxyfluoroaluminates répertoriés par divers auteurs dans les bains cryolithe-alumine.

En résumé, même si les différents auteurs ne sont pas tous d'accord sur le type d'espèces oxyfluorées réellement présentes lors de l'ajout d'alumine dans NaF-AlF_3 , il semble néanmoins admis que les monomères AlOF_x^{1-x} n'existent pas, que les complexes Al-O-Al sont présents pour de faibles concentrations en alumine et que les espèces $\text{Al} \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Al}$ soient les plus probables pour de forte teneur en alumine, (tableau I-1). Si on raisonne maintenant en terme de CR, les complexes oxyfluorées dominants semblent être Al-O-Al pour $\text{CR} < 3$ et $\text{Al} \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Al}$ pour $\text{CR} \geq 3$.

I-3.4. Phase liquide des systèmes au potassium

Afin d'améliorer les propriétés chimiques et physiques des mélanges de fluorure utilisés pour la production d'aluminium, l'effet de l'alcalin a été beaucoup étudié ces dernières années [42], [60], [66], [67]. En particulier, on observe un intérêt évident pour le KF, ainsi que pour les mélanges de fluoroaluminates à base de potassium. L'ensemble de ces recherches est guidé par la volonté de baisser le plus possible la température du bain. D'après les données thermodynamiques, la substitution du sodium par le potassium permettrait selon la composition une chute de température entre 10 et 280 °C et augmenterait la solubilité de l'alumine dans le bain [3], [60]. En contrepartie, l'ajout de KF dans le bain industriel dégrade fortement le bloc cathodique par insertion du potassium qui provoque l'éclatement du matériau.

Le diagramme de phase de KF-AlF_3 a été déterminé par plusieurs auteurs [3], [68]–[72]. Dans la gamme 0-50 % mol en AlF_3 , il présente deux composés définis (K_3AlF_6 et KAlF_4) et deux points eutectiques situés à 7 et 45 % mol d' AlF_3 , (Figure I-19).

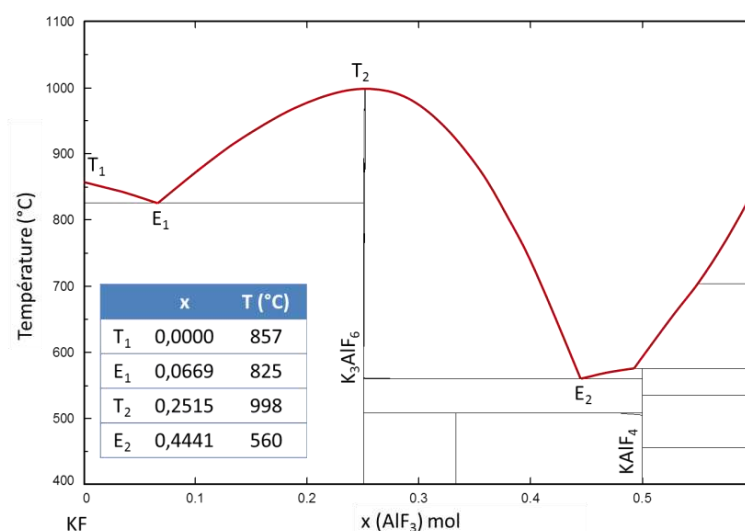


Figure I-19 : Diagramme de phase du système KF-AlF₃ (calcul FactSage d'après [5]).

Cependant, il existe encore un débat à propos de la fusion du composé KAlF₄ congruente [68], [72] ou incongruente, Figure I-19. Cette incertitude serait principalement liée aux difficultés de mesure de l'échantillon dans cette zone de composition. Selon les auteurs, les écarts de température de fusion peuvent atteindre jusqu'à 50 °C, Tableau I-2.

% mol AlF ₃	Température de fusion °C				
	Holm [71]	Phillips [68]	Chen [72]	Pushin [69]	Jenssen [70]
7	820	856	820	-	-
25	1000	985	995	1035	1000
44,5	580	560	558	-	-
50	560	574	575	-	-

Tableau I-2 : Températures de fusion en fonction du % AlF₃ dans le système KF-AlF₃.

Le fait de modifier le cation joue un rôle important également sur les propriétés physico-chimiques et la structure du liquide à haute température, ce qui peut avoir à terme une influence sur le procédé d'électrolyse. Ainsi, on constate par exemple que la solubilité de l'alumine augmente avec la taille du cation (Li < Na < K). La figure I-20 compare les mesures de solubilité avec les valeurs théoriques calculées à partir de résultats Raman et de données thermodynamiques.

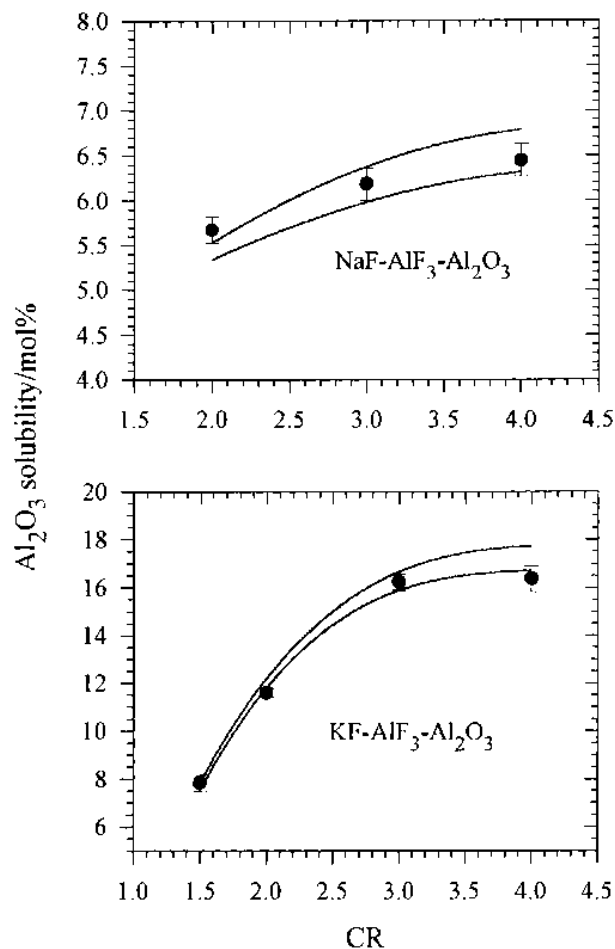


Figure I-20 : Solubilité de l'alumine calculée (-) et mesurée(•) pour les systèmes $\text{MF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Na}$ ou K) en fonction du CR à 1000 °C [60].

Ces résultats s'expliquent par le fait que plus le potentiel ionique est élevé ($\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$) plus l'interaction est forte entre le cation et le fluor. Cette interaction aurait donc tendance à empêcher la formation des oxyfluoroaluminates lors de la dissolution d'alumine dans le bain. Ceci a notamment été observé par spectroscopie Raman à haute température sur les systèmes MF-AlF_3 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ ou K). Ce phénomène se manifeste avant tout par l'élargissement des bandes de vibration due à une distorsion des complexes au fur et à mesure que la taille du cation augmente ($\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$) [39], [73]. Il en résulte que l'interaction entre les complexes anioniques et le cation devient alors beaucoup plus faible dans le cas du potassium.

La spéciation dans le système avec du potassium, a été étudiée principalement par Tixhon [74] et Robert [75] à partir de mesures Raman, de pressions de vapeur et de solubilité. Ces travaux révèlent que les principales espèces présentes dans le bain restent le fluor libre F^- , AlF_5^{2-} et AlF_4^- , les complexes AlF_6^{3-} deviennent très minoritaires, (Figure I-21). Globalement, nous retrouvons les mêmes complexes que dans le système NaF-AlF_3 , seule la proportion des fractions anioniques des différentes espèces change. L'augmentation de la taille de l'ion alcalin ($\text{Na} < \text{K}$) aurait tendance à favoriser davantage les anions AlF_5^{2-} .

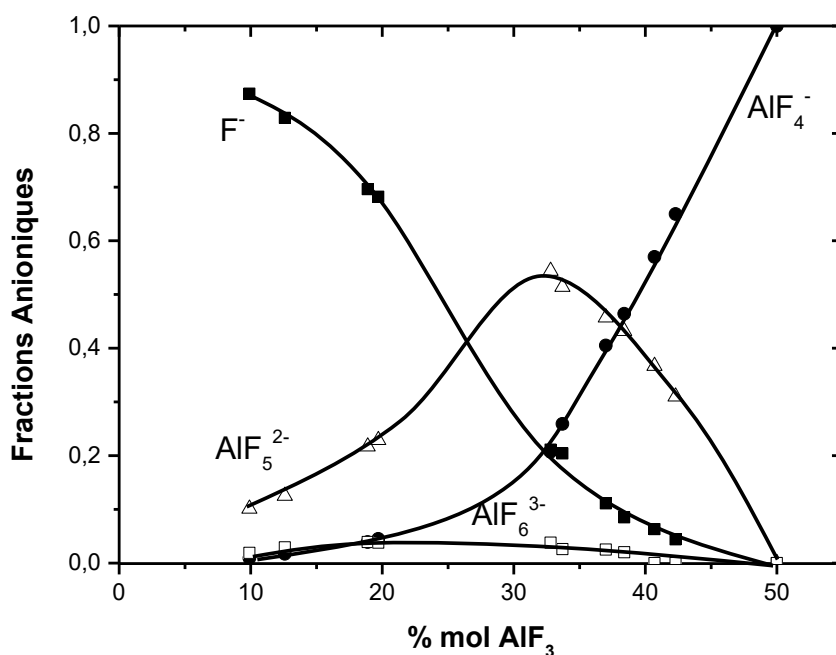


Figure I-21 : Distribution des fractions anioniques obtenue par spectroscopie Raman pour le système binaire $\text{KF}-\text{AlF}_3$ à 1000°C [75], [76].

Dans le système $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, les mesures Raman [60] et les mesures de solubilité d'oxygène [62], [77], s'accordent à dire que dans les bains fondus à faible teneur en oxyde d'aluminium, on trouve essentiellement les espèces $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ alors qu'à plus haute teneur en oxyde d'aluminium, l'espèce $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ domine. Lorsque le bain est plus acide, l'espèce $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ augmente, alors que la proportion de complexes $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ diminue. D'après les courbes de la Figure I-22, il semblerait que la présence de potassium induise une espèce supplémentaire par rapport au système au sodium, $\text{Al}_3\text{O}_4\text{F}_4^{3-}$, mais en très faible quantité (<10%). Le potassium semble favoriser plus rapidement le di-oxyfluoroaluminate ($\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$).

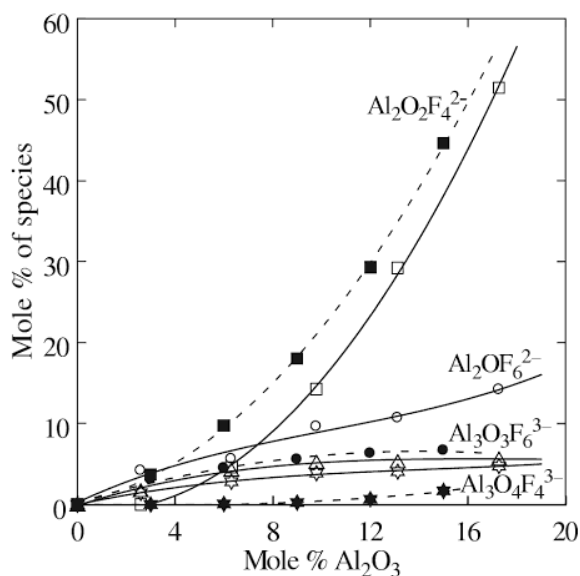


Figure I-22 : Distribution des espèces oxyfluorées dans les systèmes KF-AlF₃-Al₂O₃ à 1000 °C pour un CR=3. Symboles pleins: Raman ; vides: mesures solubilité d'oxygène. (●○ Al₂OF₆²⁻ ; ■□ Al₂O₂F₄²⁻ ; ▲△ Al₃O₃F₆³⁻ ; ★☆ Al₃O₄F₄³⁻)

Les deux mesures s'accordent sur l'existence des espèces anioniques présentes dans le mélange fondu. L'évolution des fractions anioniques est comparable. Nous notons simplement une différence au niveau des quantités notamment pour des CR plus acides pour lesquels l'écart est plus important comme le montre la Figure I-23.

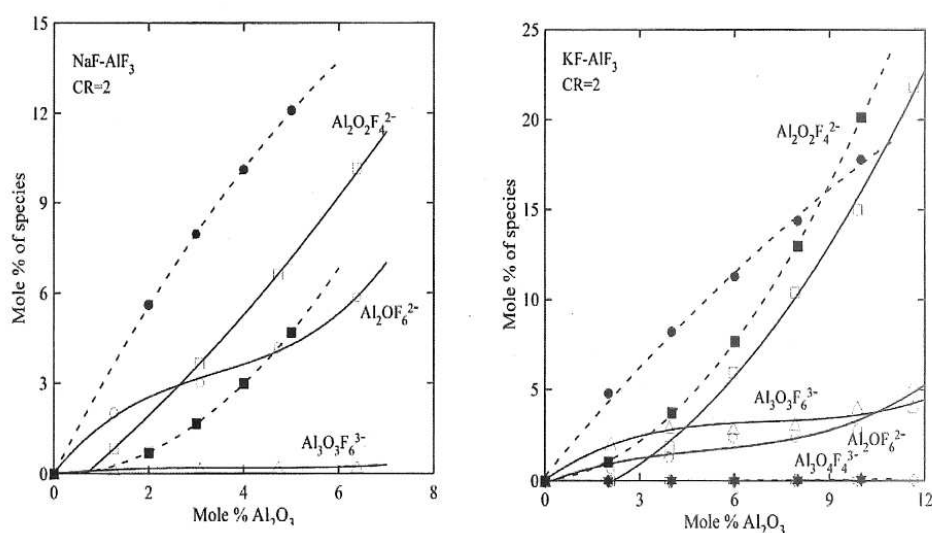


Figure I-23 : Distribution des espèces oxyfluorées dans les systèmes MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na ou K) à 1000 °C pour un CR=2. Symboles pleins: Raman ; vides: mesures solubilité d'oxygène. (●○ Al₂OF₆²⁻ ; ■□ Al₂O₂F₄²⁻ ; ▲△ Al₃O₃F₆³⁻ ; ★☆ Al₃O₄F₄³⁻).

I-3.5. Les additifs couramment utilisés

Pour améliorer les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte, différents fluorures du type AlF_3 , CaF_2 , LiF ou MgF_2 sont généralement ajoutés dans le bain industriel. En effet, l'ajout de fluorure d'aluminium AlF_3 par exemple permet d'abaisser la température de fusion et d'obtenir une meilleure efficacité dans le procédé en limitant la dissolution de l'aluminium métal dans le bain. Mais dans le même temps la conductivité électrique du bain diminue lorsqu'on rajoute AlF_3 . Le fluorure de lithium LiF a pour effet lui de diminuer la température de fusion et la viscosité de l'électrolyte. Il permet aussi de réduire les émissions de fluorures et augmente la conductivité électrique. Le fluorure de magnésium en quantité très faible de l'ordre de 2 à 4 % massiques, augmente légèrement la densité du bain. Généralement, tous les bains industriels contiennent environ 4 à 6 % massiques de fluorure de calcium, CaF_2 , formé en partie à partir d'impuretés de CaO présentes dans l'alumine :



Le CaF_2 permet d'augmenter le rendement du courant et de diminuer la température de fusion du bain. En conséquence, la densité et la viscosité du bain augmentent alors que la conductivité électrique et la solubilité de l'alumine dans le bain diminuent.

Peu de données existent dans la littérature sur les espèces formées lors de la dissolution des différents additifs dans le bain cryolithique. A l'issue de mesures cryoscopiques, certains auteurs ont émis l'hypothèse que l'ajout de LiF , CaF_2 , $NaCl$ et MgF_2 dans le bain ne forme pas de nouveaux complexes anioniques [2], [3]. Dans le cas de la cryolithe, certains auteurs ont observé une augmentation des espèces AlF_6^{3-} lors de l'ajout de ces additifs dans le bain ce qui tendrait à montrer un effet de dilution de ces additifs [78]. Dans les travaux de Kvande *et al.* [79] sur le système Na_3AlF_6 - CaF_2 , le meilleur accord entre la température de fusion mesurée et celle calculée a été obtenu en considérant la dissociation du CaF_2 en CaF^+ et CaF_3^- . Deux auteurs classent ainsi le CaF_2 et le MgF_2 comme des acides faibles c'est-à-dire des accepteurs d'ions fluor [80], [81]. D'après des mesures de conductivité électrique sur le système NaF - AlF_3 - CaF_2 , l'effet du CaF_2 dépend énormément du rapport cryolithique (CR). Pour des solutions moins basiques que la cryolithe, le CaF_2 se comporte comme une base tandis que pour des solutions plus basiques il ne jouerait aucun rôle [82]. En se basant sur des mesures Raman à haute température, Gilbert *et al.* [40], [76], [83] affirment que le CaF_2 déplace les équilibres en faveur de l'espèce AlF_5^{2-} et classent l'additif comme un donneur d'ions fluor pour les bains faiblement basiques. Ces résultats ont été confirmés par des simulations [84] en utilisant l'équilibre suivant :



Selon Philibert *et al.* [85], le CaF_2 est électro-chimiquement neutre pour de faibles concentrations (4 à 8% massiques). Pourtant, des mesures RMN à haute température effectuées par El Bakkali *et al.* [86] ont révélé que l'ajout du CaF_2 dans la cryolithe (Na_3AlF_6) permettait d'attribuer un caractère d'acide faible au CaF_2 en favorisant surtout l'espèce AlF_6^{3-} , en accord avec les données de spectroscopie Raman. En revanche, dans le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$, l'ajout de CaF_2 n'influait que les déplacements chimiques du fluor, Figure I-24.

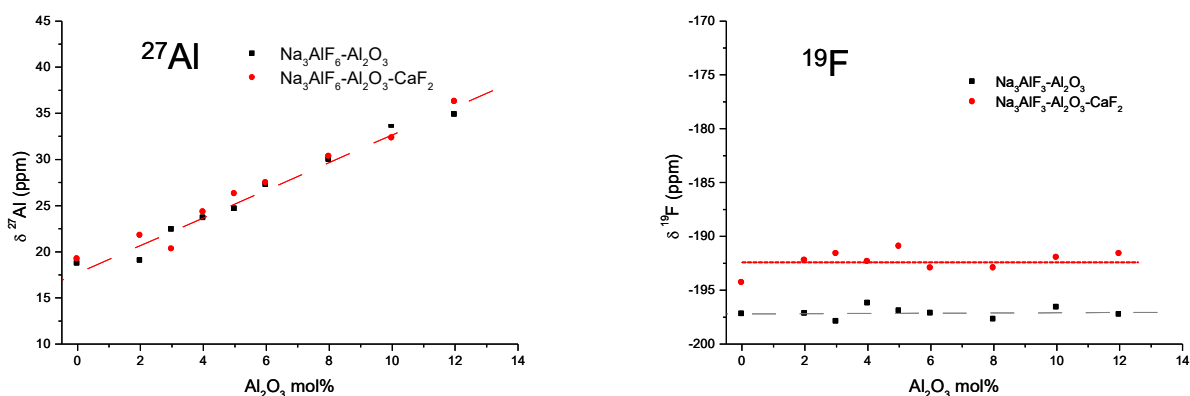
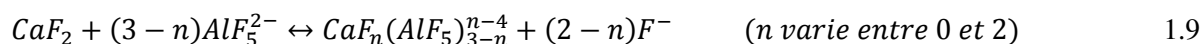


Figure I-24 : Comparaison des évolutions des déplacements chimiques de ^{27}Al et de ^{19}F dans les systèmes $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ et $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la teneur en alumine - $T=1030\text{ C}$ [86].

Ces résultats expérimentaux ont permis de conclure que l'ajout de CaF_2 conduisait à la formation d'un complexe fluorocalcique (Ca-F) stable dans le liquide et indépendant de la teneur en alumine. Ces résultats sont en accord avec la réaction proposée par Gilbert *et al.* [40].



Plus récemment au laboratoire, des mesures RMN à HT réalisées par Mallory Gobet sur le système $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR}2,2}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ en faisant varier les ajouts d'alumine avec une concentration de CaF_2 fixe de 5 % massique, ont démontré que l'ajout de CaF_2 induit un changement de l'environnement local moyen de l'aluminium et de l'oxygène. Les déplacements chimiques du ^{17}O et ^{27}Al pour les compositions avec 5 % massique de CaF_2 sont inférieurs à ceux déterminés dans les compositions sans fluorure de calcium. Pour l'aluminium cela se traduit par une augmentation de sa coordinence. D'après ces études, il a été conclu que l'ajout de CaF_2 modifiait la chimie du bain et que cet ajout était dépendant du rapport cryolithique (CR). Pourtant, l'influence du CaF_2 sur les espèces oxyfluoroaluminates n'a pas été explicitement définie.

I-4. Approche structurale développée dans ce travail

Cette thèse s'inscrit dans un projet ANR autour du développement d'un procédé pour la production d'aluminium ne générant pas de gaz à effet de serre, grâce au remplacement des anodes actuelles en carbone par des anodes stables (« inertes ») vis-à-vis des fluorures. Le projet est axé sur la compréhension des mécanismes de corrosion d'anodes multi matériaux en s'appuyant sur une modélisation multi-échelle des espèces considérées comme responsables des phénomènes de corrosion de ces anodes. Cette démarche doit permettre de développer une stratégie d'optimisation des matériaux d'anodes en bain usuel, qui pourrait se traduire par une modification de la chimie et / ou de la température du bain. Pour cela il est nécessaire de connaître la description quantitative de la chimie des bains d'électrolyse en termes d'espèces anioniques fluorées ou oxyfluorées, et de leur évolution en fonction des différents ajouts et de la température.

D'après la bibliographie, il existe déjà plusieurs études expérimentales et théoriques sur des systèmes binaires ou ternaires simples. Cependant peu d'informations portent sur une description de la structure du bain industriel (système réel) à haute température, qui tiendrait compte de tous les paramètres possibles : les différentes compositions, la température, la nature du cation, le type d'alumine, la nature des additifs... Quelques résultats de modélisations numériques [50]–[53] ont émergé dans la littérature mais ils concernent essentiellement des composés du système binaire NaF-AlF₃. Encore peu de résultats sont obtenus par modélisation en considérant plusieurs conditions ou d'autres systèmes cryolithiques à haute température.

Certaines questions persistent quant à la nature des complexes, leur durée de vie et leur évolution en fonction du rapport cryolithique (NaF/AlF₃). La description du bain est donc d'une importance primordiale pour pouvoir faire évoluer le procédé vers des compositions à plus basse température [87].

Pour déterminer la spéciation *in situ* de ces systèmes liquides à haute température, nous avons choisi de développer une approche théorique couplée aux mesures par RMN à haute température. L'idée est de simuler le liquide par dynamique moléculaire grâce à un potentiel d'interaction atomique classique de paires d'ions polarisables. Les paramètres de ce potentiel sont ajustés à partir de calculs *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Du fait de sa sensibilité à l'environnement local autour du noyau, sans être limitée par la nature désordonnée des liquides, la RMN permet une approche microscopique de la structure des bains fondus à travers la connaissance des espèces en présence, des coordinences moyennes, ou de la quantité d'ions fluor libres en fonction de la composition. Selon le noyau mesuré, nous obtenons un déplacement chimique qui est l'un des marqueurs les plus sensibles de la structure locale autour du noyau observé. Il est sensible aux premiers voisins, à savoir leur nature, leurs nombres et leurs distances. Ce déplacement peut être également déterminé de façon théorique par des calculs DFT des paramètres RMN de chaque noyau

constitutif du système étudié à partir des trajectoires ioniques calculées par dynamique moléculaire. La comparaison avec les valeurs expérimentales obtenue par RMN HT permet alors une validation du potentiel obtenu.

La mise en place de cet outil numérique nous a permis de simuler la phase liquide et d'obtenir une description plus précise et quantitative des espèces présentes dans les bains pour une large gamme de composition et de température ainsi que d'accéder aux propriétés de transport (conductivité électrique et viscosité) pour les systèmes suivants : MF-AlF₃, MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na ou K) et NaF-AlF₃-Al₂O₃-CaF₂. Nous avons adopté une démarche pas à pas consistant à analyser d'abord l'effet de l'ion alcalin sur des systèmes binaires puis dans les mélanges ternaires en rajoutant l'alumine avant de passer à l'étude d'un composé « réel » contenant du CaF₂. Cette spéciation, nous fournira à terme des données d'entrée (espèces présentes dans le bain) pour les modélisations électrocinétiques de phénomènes de transport qui ont lieu au cours du procédé d'électrolyse, principal objectif visé par le projet ANR.

Chapitre 2

Techniques Expérimentales et

Méthodes de Calcul

Techniques Expérimentales

II-1. Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique non destructive basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques, qui permet d'obtenir des informations sur la structure locale d'un matériau en manipulant les spins nucléaires dans un champ magnétique intense. Elle permet notamment d'observer sélectivement l'environnement d'un noyau donné.

Le spin nucléaire est une propriété intrinsèque des noyaux qui résulte du couplage entre les moments magnétiques des protons et des neutrons qui constituent les noyaux atomiques. Les noyaux avec un nombre de masse et un numéro atomique pairs ont un spin nul, tous les autres noyaux ont un spin nucléaire $I \geq 1/2$. A tout noyau doté d'un spin est associé un moment magnétique nucléaire μ :

$$\vec{\mu} = \gamma \frac{h}{2\pi} \vec{I}$$

Où, γ est le rapport gyromagnétique du noyau et h est la constante de Planck $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s.

Tous les noyaux possédant un spin nucléaire non nul sont alors observables en RMN. Le nombre de spin I détermine le nombre d'orientations possibles qu'un noyau peut adopter dans un champ magnétique externe (B_0). Sans B_0 tous les états de spin possèdent la même énergie, ils sont dégénérés.

En présence de B_0 la composante μ_z selon B_0 prendra des valeurs discrètes: $\mu_z = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} m$. Le nombre quantique magnétique m peut prendre les valeurs $m=I, I-1, I-2, \dots -I$.

Ainsi $2I+1$ niveaux d'énergie existent pour les états de spin, il y a une levée de dégénérescence. Cette interaction entre le noyau atomique et le champ magnétique est l'**effet de Zeeman**. Il génère un mouvement de précession autour de B_0 à une fréquence qui est propre à l'élément. Cette fréquence s'appelle la fréquence de Larmor :

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

La somme vectorielle de tous les moments magnétiques nucléaires, appelée aimantation macroscopique nucléaire $\mathbf{M}_0$, a la même direction que B_0 , Figure II-1. Cette aimantation, proportionnelle au nombre de noyaux est celle mesurée lors d'une expérience de RMN.

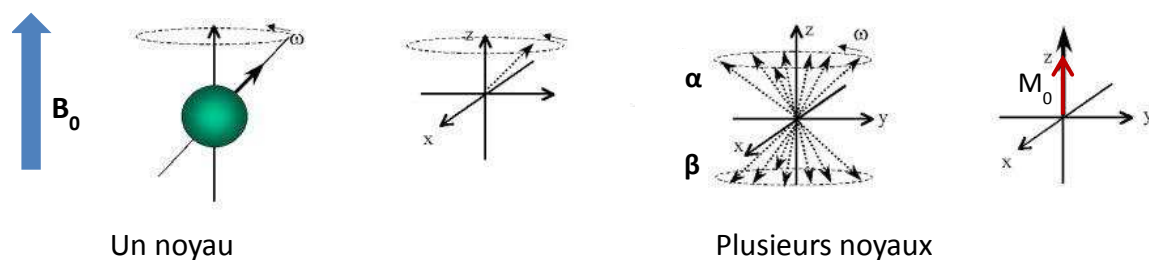


Figure II-1 : Spins nucléaires plongés dans un champ magnétique B_0 .

Lors d'une expérience RMN on perturbe cet équilibre en créant des transitions entre les niveaux d'énergie (excitation des spins) grâce à un deuxième champ magnétique B_1 perpendiculaire à B_0 . En pratique, B_1 est une onde électromagnétique de fréquence ν_r , la **fréquence de Larmor** ou de résonance, située dans la gamme des ondes radio et qui dépend de l'élément étudié et de B_0 . Cette impulsion radiofréquence RF est de l'ordre de quelques microsecondes à quelques millisecondes. A la fin de l'impulsion, le système retourne vers son état d'équilibre en précessant autour de B_0 , et c'est le phénomène de relaxation qui caractérise le retour de l'aimantation à sa position initiale. Un traitement par transformée de Fourier du signal de précession libre FID (*free induction decay*) permet alors de passer d'un signal dans le domaine du temps (FID) à un signal dans le domaine des fréquences (spectre).

La fréquence de résonance étant directement proportionnelle au champ appliqué B_0 et au rapport gyromagnétique, il suffit donc d'ajuster pour l'impulsion la fréquence du noyau ciblé, ce qui donne un caractère sélectif à cette technique.

Les caractéristiques RMN des noyaux étudiés dans cette étude pour un champ magnétique de 9,4 T (400MHz) sont reportées dans le tableau II-1. Pour l'oxygène, le seul isotope observable (spin non nul) et stable est l'oxygène 17 (^{17}O) mais avec une très faible abondance naturelle.

Noyau	Rapport gyromagnétique ($10^7 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$)	Spin	Fréquence Larmor à $B_0=9,4 \text{ T}$ (MHz)	Abondance Naturelle (%)
^{19}F	25,16	1/2	376,5	100
^{27}Al	6,97	3/2	104,3	100
^{23}Na	7,08	5/2	105,8	100
^{17}O	-3,628	5/2	54,2	0,038

Tableau II-1 : Caractéristiques RMN des noyaux étudiés pour un champ magnétique de 9,4 T (400MHz).

En fonction des caractéristiques du noyau étudié, le signal peut nécessiter une accumulation de plusieurs centaines de spectres pour un même noyau dans les conditions expérimentales identiques pour obtenir un bon rapport signal/bruit. On parle alors, du nombre de scans N avec un temps de recyclage D_1 (temps qui sépare chaque scan). Dans cette étude, nous utilisons la séquence d'impulsions simple avec un pulse unique de 90° ($\pi/2$), Figure II-2.

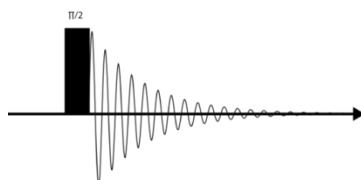


Figure II-2 : Séquence d'impulsion utilisée.

Cette impulsion RF a une durée qui est déterminée au préalable par des expériences préliminaires sur les références utilisées (tableau II-2). Ces conditions d'acquisition sont présentées dans le tableau II-2 pour les noyaux ^{27}Al , ^{19}F , ^{23}Na et ^{17}O .

Noyau observé	Durée d'impulsion P_1 (μs)	Puissance de l'impulsion (W)	Temps de recyclage D_1 (s)	Nombre de scans	Références utilisées
^{27}Al	41	50	0,25	128	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1M
^{19}F	27	50	2	32	CFCl_3 1M
^{23}Na	39,4	50	1	4	NaCl 1M
^{17}O	50	100	0,25	518	H_2O

Tableau II-2 : Conditions d'acquisition des spectres lors des mesures RMN à haute température.

II-2. Principales interactions en RMN

La densité électronique autour des noyaux est polarisée par l'application du champ statique intense B_0 . Cette polarisation génère localement une densité de courant qui induit à son tour un champ inhomogène B_{ind} proportionnel à B_0 : $B_{\text{ind}} = \sigma \cdot B_0$, où σ est le tenseur d'écrantage magnétique. On dit qu'il y a un *effet d'écran* qui perturbe la fréquence de résonance : $\nu = \nu_0 \cdot (1 - \sigma)$. La position de la raie est modifiée de quelques hertz à quelques kilohertz. En RMN, la position des raies de résonance sur un spectre est exprimée par rapport à une référence choisie. Les références utilisées pour chaque noyau étudié sont reportées dans le tableau II-3. On définit alors le déplacement chimique isotrope δ_{iso} , exprimé en ppm (partie par million), par :

$$\delta_{\text{iso}} = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \cdot 10^6 \text{ (en ppm)}$$

Ainsi, l'interaction des électrons avec le noyau sondé permet de mesurer un déplacement chimique (δ), indépendant du champ B_0 . La nature et le nombre de premiers voisins influençant fortement le signal de résonance mesuré, l'écrantage perçu par le noyau renseigne donc sur son environnement chimique.

Il existe d'autres interactions qui modifient la résonance telle que l'**interaction dipolaire**. Elle provient du couplage entre les spins des noyaux voisins se propageant à travers l'espace (couplage dipolaire directe). Son intensité dépend principalement de la distance entre les noyaux. L'**interaction de couplage scalaire J** est une interaction indirecte entre les spins nucléaires et la densité électronique locale à travers les liaisons chimiques. Ce couplage scalaire contient donc des informations sur les distances et les angles formés par les liaisons chimiques. Pour les noyaux qui présentent une distribution de charge non sphérique ($I > 1/2$) engendrant un gradient de champ électrique, il existe également un moment quadripolaire électrique en plus du moment magnétique nucléaire. Cette **interaction quadripolaire** permet de sonder la déformation géométrique du nuage électronique autour du noyau.

Dans les solides, toutes ces interactions sont anisotropes c'est-à-dire que leurs effets dépendent de l'orientation du motif structural dans le champ principal B_0 . Dans les liquides, du fait de la réorientation rapide des molécules pendant le temps de la mesure, les interactions dipolaires et quadripolaires disparaissent. Et la partie anisotrope du tenseur d'écrantage (dépendant de la direction) étant moyennée à zéro sur le temps, seul le déplacement chimique isotrope persiste dans les liquides : $\sigma_{iso} = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$.

II-3. RMN à haute température

Au laboratoire CEMHTI-CNRS à Orléans, un dispositif expérimental unique associant la RMN et les hautes températures a été développé. Il est basé sur un système de chauffage par laser CO_2 continu de 250 W fonctionnant à une longueur d'onde de 10,6 μm . Le chauffage se fait sans perturbation de la bobine radiofréquence grâce à l'ajout d'écrans thermiques en céramique pour la protéger. Couplé à un système de lévitation aérodynamique, ce dispositif peut atteindre des températures jusqu'à environ 2500°C, pour l'étude des verres d'oxyde sous forme de petites billes de 3 mm de diamètre par exemple. Dans le cas d'échantillons hygroscopiques et/ou volatiles tels que les sels fondus, les échantillons sont insérés sous forme de poudre en boîte à gants dans des creusets en nitrure de bore (sans liants oxydes) de haute pureté (BN AX05, Carborundum). L'étanchéité du creuset est assurée grâce à un bouchon à vis lui-même en BN, Figure II-3. Il est inerte vis-à-vis des fluorures, se caractérise par une bonne conductivité thermique (20-300 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 20°C) et une température de fusion élevée (2600°C) sous atmosphère réductrice.



Figure II-3 : Creuset cylindrique en nitrure de bore utilisé pendant les expériences RMN HT de diamètre externe 9 mm et de hauteur 14 mm.

Le dispositif expérimental utilisé est présenté sur la Figure II-4. Il est constitué de deux lasers CO₂ qui irradient directement le creuset, symétriquement et simultanément par le haut et le bas, ce qui permet d'assurer une bonne homogénéité de chauffage en limitant les gradients de température au niveau de l'échantillon.



Figure II-4 : Montage expérimental RMN à haute température.

Les expériences sont réalisées sur un spectromètre RMN Bruker AVANCE I fonctionnant à 9,4 T. La sonde axiale, initialement prévue pour la RMN du liquide, a été spécialement modifiée au laboratoire en collaboration avec Bruker pour l'utilisation à haute température. C'est une sonde statique multi noyaux avec deux canaux RF (canal : X et ¹H-¹⁹F), qui peut être accordé pendant l'expérience en température. Elle présente un double circuit de refroidissement par circulation d'air à température et pression ambiantes. Ce refroidissement permet de préserver la bobine radiofréquence et les composants électroniques pendant les expériences à haute température. Ces améliorations du système de refroidissement nous permettent de nous dégager des contraintes d'échauffement de la sonde avec la température de l'échantillon et la durée de l'expérience. Durant le chauffage, les creusets en BN sont maintenus sous un flux continu d'argon pour éviter leur oxydation.

Lors de d'une expérience RMN en température, la fusion d'un composé s'accompagne généralement d'un changement de forme du signal. Avant fusion le signal est large (solide) alors qu'au passage de l'état liquide, ce signal devient très fin comme le montre la Figure II-5.

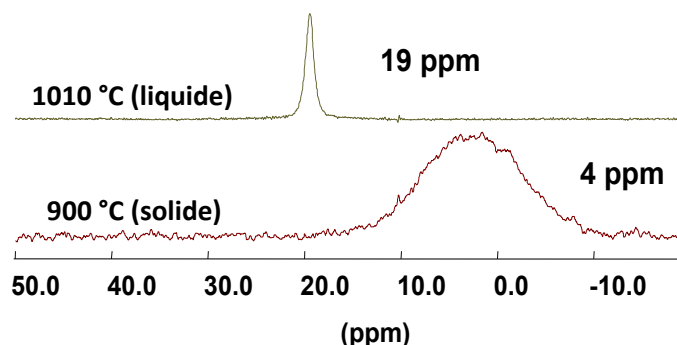


Figure II-5 – Comparaison du spectre RMN du noyau ^{27}Al de cryolithe solide avant fusion (signal large) et celui de la cryolithe fondu à 1010 °C.

Dans le cas de la cryolithe, la diminution de la largeur est accompagnée par un changement de la position du pic d'aluminium. Dans la cryolithe solide l'aluminium est entouré de six fluor (coordination 6) avec un déplacement chimique de 4 ppm. Le changement de position du pic à l'état fondu (19 ppm) indique un changement de la coordination de l'aluminium lors de la transition solide-liquide.

À haute température, les différentes espèces ioniques présentes dans le système sont en échanges très rapides (quelques picosecondes), comparés à l'échelle de temps de la mesure par RMN (10^{-9} s). Il en résulte que le signal RMN à haute température obtenu se traduit par un seul pic fin qui est la moyenne temporelle de toutes les configurations ioniques. Le déplacement chimique moyen ($\bar{\delta}$) associé à la position du pic est la moyenne des déplacements chimiques de chaque espèce $\delta^N(\text{A}_i)$ pondérés par leur abondance (fraction atomique) :

$$\bar{\delta} = \sum X_{\text{A}_i}^N \cdot \delta^N(\text{A}_i) \text{ (ppm)}$$

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

Pour déduire l'information structurale avec les déplacements chimiques moyens obtenus à haute température, il est donc nécessaire de définir une échelle de déplacements chimiques dans les fluorures fondus grâce à des mesures sur des composés où la structure locale est bien résolue [31], [48], [88]–[93] et d'établir une corrélation empirique pour définir les gammes de déplacement chimique. Par exemple, la signature RMN d'un aluminium en coordination 6 a été choisi dans la cryolithe solide juste

avant fusion, pour la coordinence 4 (AlF_4^-) la signature est extraite à partir de MAIF_4 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ ou K) où d'après les études thermodynamiques [3] et les mesures Raman [28], [76] seule la coordinence 4 existe. La signature RMN pour $\delta_{\text{AlF}_5^{2-}}^{\text{Al}}$ a été trouvée dans l'étude d'un verre de jadéite dopé par de la cryolithe [91] et dans des verres aluminosilicates [88]. L'échelle des déplacements chimiques de ^{27}Al est présentée sur la figure II-6.

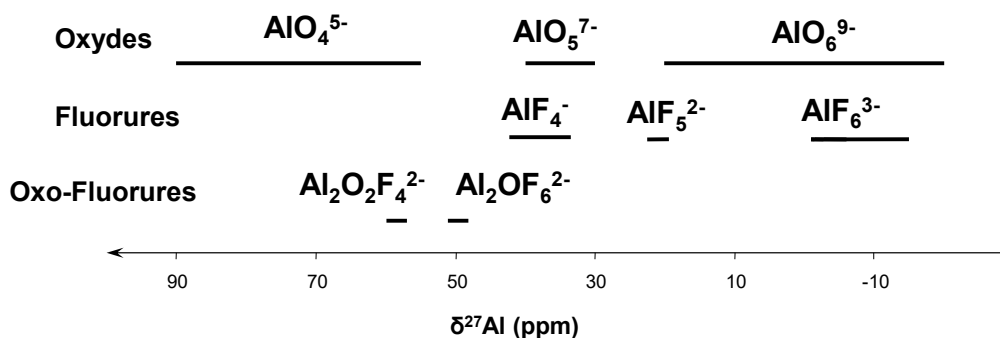


Figure II-6 : Gamme de déplacements chimiques pour ^{27}Al [31].

II-3.1. Protocole de mesures à haute température

Pour chaque expérience, les échantillons sont chauffés par palier jusqu'à la température de travail, 20°C au-dessus de la température de fusion si on travaille à surchauffe constante ou jusqu'à 1030°C si on travaille à température constante. L'acquisition des spectres commence 5 minutes après avoir atteint le palier en température désiré pour s'assurer que le système est bien à l'équilibre thermique. Les mesures RMN sont alors réalisées pour chaque noyau de façon séquentielle. Bien que cette procédure nécessite de changer très rapidement la fréquence de résonance pour chaque noyau, elle permet de mesurer les spectres dans les mêmes conditions pour tous les noyaux. Les paliers en température ont été limités à 20 min pour assurer la stabilité du système et garantir la reproductibilité des mesures expérimentales.

II-3.2. Calibration Température - Puissance Laser

La température ne peut pas être mesurée pendant les expériences RMN, du fait des perturbations que cela pourrait engendrer sur la mesure aussi une courbe de calibration reliant la température de l'échantillon et la puissance laser est réalisée systématiquement au début de chaque campagne de mesures. Pour cela, en fonction de la gamme de température de mesures visée, des composés fluorés purs ou eutectiques dont les températures de fusion sont connues ont été utilisés. La fusion d'un composé s'accompagne généralement d'un changement net de la largeur du pic comme le montre la figure II-7.

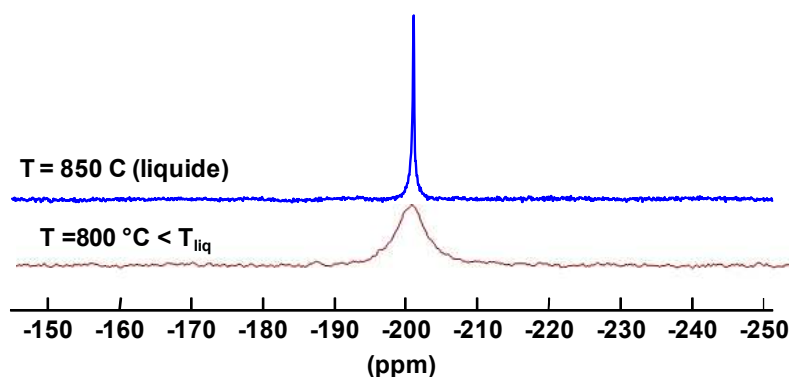


Figure II-7 : Comparaison du spectre RMN de LiF solide avant fusion (signal large) et fondu à 850 °C ($\delta = -201$ ppm). [94]

En fonction des températures de fusion, nous pouvons repérer la puissance laser qui correspond à ce changement dans le signal RMN, il est possible alors d'obtenir la courbe d'étalonnage ci-dessous Figure II-8. Grâce à ce protocole les températures de fusion sont déterminées à ± 10 °C en fonction de la puissance laser.

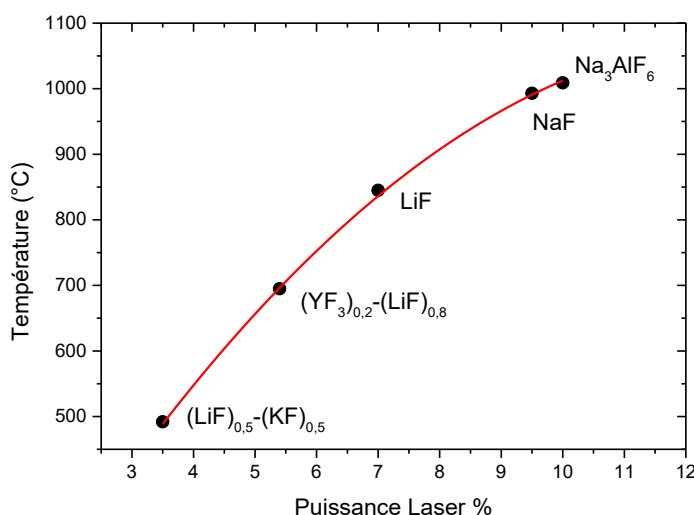


Figure II-8 : Courbe d'étalonnage de la température de fusion en fonction de la puissance laser.

II-3.3. Préparation des échantillons

Au cours de ce travail plusieurs systèmes ont été étudiés, MF-AlF₃, MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na ou K), NaF-AlF₃-Al₂O₃-CaF₂ et NaF-KF-AlF₃-Al₂O₃-CaF₂. Les compositions chimiques sont présentées dans l'annexe A. En fonction du mélange souhaité, les compositions sont préparées à partir d'AlF₃ (Alfa aesar 99,99%), de NaF (Alfa aesar, 99,995%), de CaF₂ (Alfa aesar 99,99%) et de KF (Alfa aesar 99,99%). Notons ici que pour observer l'oxygène lors des expériences par RMN, l'alumine a été

enrichie en ^{17}O à partir de l'isopropoxyde d'aluminium et de l'eau enrichie en isotope ^{17}O , selon la procédure décrite par Kim *et al.* [95].

La préparation des échantillons est réalisée en boîte à gants sous argon ($\text{O}_2 < 2$ ppm, H_2O (5 bar) < 3 ppm) afin d'éviter toute oxydation et hydratation des mélanges. Les différentes poudres sont broyées manuellement pendant plusieurs minutes dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. A l'issue de cette étape, environ 50 à 60 mg de poudre correspondant aux différents mélanges réalisés a été prélevé puis introduit dans des creusets en nitrure de bore de haute pureté (BN AX05, carborundum) pour les expériences RMN.

II-4. Analyse thermique des fluorures (DSC)

La Calorimétrie différentielle à balayage ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry permet de mesurer les transitions de phase du matériau en fonction du temps ou de la température. Au CEMHTI, l'appareil utilisé est le Multi-HTC 96 (SETARAM) qui permet d'effectuer des mesures DSC jusqu'à une température de 1600 °C. Des métaux de haute pureté tels que l'or et l'argent, dont les enthalpies et les températures de fusion sont connues, ont été utilisés au préalable pour étalonner l'appareil en température.

Nous avons utilisé des creusets en nitrure de bore du même type que ceux utilisés en RMN, fermés par un bouchon à vis de diamètre extérieur 6,8 mm et hauteur 22 mm. Toutes les analyses ont été effectuées sous balayage d'argon (20 ml/min) afin d'assurer une atmosphère inerte autour du creuset avec une rampe de chauffage et de refroidissement de 10°C/min. Le premier chauffage permet d'homogénéiser le mélange et les températures de fusion ont été déterminées à partir des thermogrammes enregistrés lors du refroidissement en utilisant la méthode des tangentes, Figure II-9, avec une incertitude de ± 2 °C.

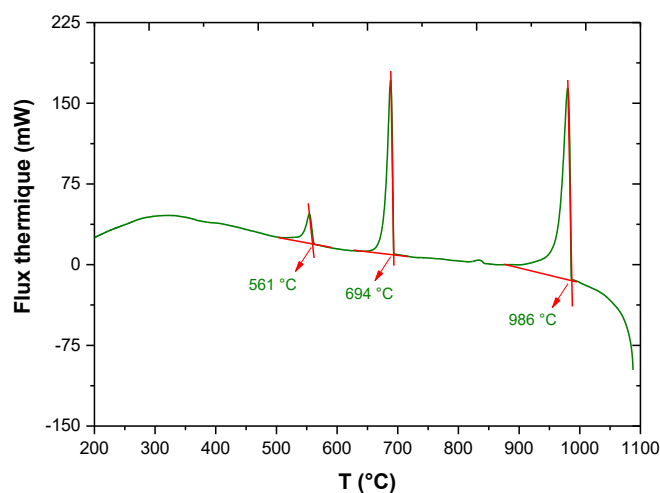


Figure II-9 : Thermogramme du système binaire NaF-AlF₃ pour un CR (NaF/AlF₃) de 2,2.

Méthodes de Calculs

De nos jours, les méthodes de calcul décrivant le comportement des particules sont devenues un outil incontournable pour la compréhension des propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Ces méthodes sont souvent utilisées pour prédire ou même compléter les données expérimentales. Dans le cas des fluorures fondus, le caractère volatil, corrosif et les hautes températures rend plus difficile l'étude expérimentale. Notons que ce sont des échantillons qui nécessitent des creusets ou porte-échantillons spécifiques : sans oxyde, résistant aux hautes températures et inerte vis-à-vis des fluorures fondus. Les études impliquent alors des conditions particulières, rendant les mesures délicates, couteuses et souvent uniques dans peu de laboratoires de recherche [47], [57], [96].

Les méthodes de calculs proposent une approche théorique complémentaire de ces approches expérimentales et permettent d'approfondir les connaissances de ces milieux fluorés.

Dans ce travail, nous utilisons les méthodes de calcul par dynamique moléculaire afin d'étudier la spéciation des mélanges de fluorures fondus à haute température. Nous avons choisi la dynamique moléculaire car cette méthode de simulation numérique introduit une notion de temps en simulant la trajectoire de l'ensemble des atomes. Cette méthode est particulièrement adaptée pour accéder aux propriétés dynamiques des liquides comme les coefficients d'autodiffusion, la viscosité et la conductivité électrique. Pour avoir accès à de longues trajectoires d'atomes, nous utilisons la dynamique classique qui permet d'étudier des systèmes de quelques milliers d'atomes sur des dynamiques de 1 à 5 ns pour des temps de calculs raisonnables. Cependant, pour mettre en œuvre ce type de dynamique, il est nécessaire d'introduire un modèle empirique « réaliste » de potentiel d'interaction atomique permettant de décrire correctement les interactions entre les particules du système.

Le potentiel d'interaction est développé en utilisant des calculs de premier principe ou *ab initio* reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces calculs effectués à l'échelle des électrons, sont entièrement basés sur la mécanique quantique et ne nécessitent pas d'introduire de modèle physique *a priori*. Ces méthodes sont très précises mais limitées à quelques centaines d'atomes et à des échelles de temps réduites de l'ordre de la picoseconde en raison des coûts importants en temps de calcul.

En parallèle, des calculs issus de la DFT permettent de calculer les déplacements chimiques des différents noyaux du système et de les comparer avec les résultats expérimentaux. Cette comparaison nous permet de valider les potentiels d'interaction ici utilisés.

Dans ce chapitre, nous allons présenter dans un premier temps la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est la méthode de calcul quantique utilisée pour développer le potentiel d'interaction et

pour déterminer les paramètres RMN. Puis nous aborderons dans un deuxième temps, l'approche classique adoptée dans ce travail en présentant le modèle d'ions polarisables sur lequel repose nos calculs de dynamique moléculaire et la procédure adoptée pour les paramétrer.

II-5. Calculs ab initio : Concepts

II-5.1. Equation de Schrödinger

Le comportement d'un système de particules composé de noyaux, d'atomes, d'électrons et de photons est décrit par les lois de la mécanique quantique. Erwin Schrödinger [97] écrit la formalisation mathématique du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde ce qui lui a valu le prix Nobel de la physique en 1933. L'équation de Schrödinger décrit l'évolution dans le temps (t) d'une particule massive non relativiste selon l'hamiltonien ($\mathcal{H}$):

$$\mathcal{H}\psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r, t)$$

Ou :

- ψ désigne la fonction d'onde,
- $\hbar$ la constante de Dirac : $\hbar = h/2\pi = 1,05457 \times 10^{-34}$ Js,
- m la masse de la particule,
- ∇^2 est le laplacien,
- $V(r)$ représente l'énergie potentielle de la particule au point r .

L'équation de Schrödinger s'applique à une fonction d'onde d'un système qui dépend de la position et du temps. Lorsque l'on cherche la solution stationnaire, c'est-à-dire indépendante du temps, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) = \mathcal{H}\psi(r)$$

où E est l'énergie totale du système. Avec l'opérateur énergie cinétique $\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$, l'hamiltonien s'écrit $\mathcal{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$.

Dans le cas d'un système composé de n électrons en interaction avec N noyaux et décrits par la fonction d'onde poly-électronique $\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ d'énergie E , l'hamiltonien contient les contributions de l'énergie cinétique des électrons ($\mathbf{T}_e$), l'énergie cinétique des atomes ($\mathbf{T}_n$), le potentiel d'interaction électrostatique noyau-électron ($\mathbf{V}_{e-n}$), le potentiel d'interaction électron-électron ($\mathbf{V}_{e-e}$) et enfin le potentiel d'interaction noyau-noyau ($\mathbf{V}_{n-n}$) :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \\ &= \mathbf{T}_{el} + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{el-el} + \mathbf{V}_{n-n} + \mathbf{V}_{el-n} \end{aligned}$$

Où, i et j désignent les électrons, A et B désignent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau / électron, électron / électron et noyau / noyau.

Toutefois, en raison de l'absence des termes de répulsion coulombienne entre les électrons, cette équation n'est soluble exactement que pour des systèmes atomiques ou moléculaires ne comprenant qu'un seul électron. Pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, il est nécessaire d'utiliser des approches simplificatrices. Au niveau des calculs de premiers principes, il existe deux grandes écoles pour résoudre cette équation : la méthode Hartree-Fock (HF) et la méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Toutes deux cherchent à résoudre cette équation sans introduire de paramètres ajustés à l'expérience. Cette résolution consiste à déterminer l'énergie totale du système (E) et la fonction d'onde (Ψ).

II-5.2. Principales approximations

L'approximation de Born-Oppenheimer [98] permet de séparer le mouvement des électrons et des noyaux. Compte tenu du fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons ($m_n \approx 2000 \times m_e$), les dynamiques du noyau atomique et celle des électrons peuvent être séparées :

$$\psi_{BO} = \psi_{el} \times \psi_n$$

De ce fait, l'énergie cinétique du noyau est négligée ($T_n = 0$) et le potentiel d'interaction noyau-noyau (V_{n-n}) devient constant. Cette approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes.

$$\mathcal{H}_n = T_n + V_{n-n} \approx +V_{n-n}$$

$$\mathcal{H}_{el} = T_{el} + V_{el-el} + V_{el-n}$$

Le potentiel V_{el-n} est alors vu par les électrons comme un potentiel fixe que l'on peut considérer comme un potentiel extérieur (V_{ext}). L'hamiltonien total peut donc se réécrire en ne conservant que la partie purement électronique.

L'approximation Hartree ou orbitale est la base de presque toutes les méthodes de premier principe pour tenir compte de la répulsion coulombienne. Cette approximation [99]–[101] consiste à développer la fonction d'onde poly-électronique de n électrons en un produit de n fonctions mono-électroniques :

$$\psi_{el}(1, 2, \dots, n) = \varphi(1) \times \varphi(2) \times \dots \times \varphi(n)$$

Où φ la fonction d'onde électronique est composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. Les électrons se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles, ils sont soumis à un potentiel nucléaire statique. La fonction d'onde électronique est alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépend de paramètres liés aux coordonnées nucléaires. Toutefois, les particules étant indépendantes, il n'y a pas de corrélation entre les mouvements des électrons. L'approximation consiste alors à modéliser l'interaction de coulomb par un potentiel effectif (V_{Hartree}) agissant sur chaque électron, d'où le nom principe du champ moyen. Ce potentiel effectif représente l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons sur l'électron considéré.

Les méthodes Hartree et Fock utilisent cette simplification et supposent que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi_{\text{él}}(\{r\}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \cdots & \varphi_n(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_n) & \cdots & \varphi_n(r_n) \end{vmatrix}$$

Malgré ces simplifications, la résolution de l'équation de Schrödinger reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de $3N$ coordonnées d'espace. De plus, la répulsion électronique étant moyennée, une partie de la corrélation électronique est négligée dans cette méthode. Pour remédier à ce problème, les méthodes dites post Hartree-Fock ont été développées afin de traiter cette corrélation comme une perturbation de l'hamiltonien de référence. Ces méthodes post Hartree-Fock sont très performantes, mais elles présentent le désavantage de nécessiter des bases atomiques comprenant un grand nombre de fonctions d'onde, ce qui conduit à des temps de calculs extrêmement importants et limite donc le nombre d'atomes considérés dans le système.

Pour pallier cette difficulté, une autre approche a été proposée grâce à la mise en place de la théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT) [102], [103]. Nous allons donc maintenant présenter de façon synthétique cette théorie sur laquelle repose une grande partie des calculs ab initio effectués dans ce travail.

II-6. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

« La connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires »

E. Bright Wilson, 1965

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). Cette théorie repose sur 2 théorèmes formulés par Hohenberg et Kohn [104] en 1964 :

1. l'énergie à l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique $E=E[\rho]$
2. la densité électronique qui minimise l'énergie totale de la fonctionnelle est l'état fondamental :
 $E[\rho] > E_0[\rho_{\text{fond}}]$

Ces deux théorèmes offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de N électrons interagissant entre eux est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle. En s'appuyant sur l'approximation de Born-Oppenheimer et ces deux théorèmes, l'hamiltonien total peut donc se réécrire en ne conservant que la partie purement électronique [105]:

$$H_{\text{totale}}[\rho] = H_e[\rho] + H_{e-N}[\rho] + H_{e-e}[\rho]$$

On a donc une énergie qui dépend de trois termes, tous fonctionnelle de la densité ρ .

$$E_{\text{totale}}[\rho] = E_T[\rho] + E_{e-N}[\rho] + E_{e-e}[\rho]$$

Le premier terme correspond à la fonctionnelle de l'énergie cinétique, le deuxième représente la fonctionnelle d'interaction noyaux/électrons et $E_{e-e}[\rho]$ est la fonctionnelle d'interaction coulombienne électron/électron.

Cette formulation est néanmoins imprécise car elle ne tient pas compte de l'énergie d'échange E_X , conséquence du principe de Pauli, ni des corrélations entre électrons E_C [106]. De plus, il est en général très difficile de connaître de façon explicite les fonctionnelles exactes $E_T[\rho]$ et $E_{e-e}[\rho]$ (notée aussi F_{HK} fonctionnelle de Hohenberg et Kohn) car nous n'avons accès qu'à la partie dite indépendante et classique de ces termes, du fait de leur comportement de type charge "ponctuelle". Pour contourner ce problème Kohn et Sham [107], ont imaginé un système fictif d'électrons sans interaction qui aurait la même densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ que le système réel. C'est l'approximation de Kohn-Sham. Ce théorème permet de dissocier la partie dépendante et indépendante de la fonctionnelle F_{HK} pour garder une énergie cinétique classique et un potentiel coulombien V_{e-e}^{coul} détachés de la partie non indépendante appelée fonctionnelle d'échange et corrélation E_{XC} . Le potentiel V_{e-e}^{coul} est appelé potentiel d'Hartree noté V_H . Grâce à cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger avec une seule fonction d'onde multiélectronique consiste alors à résoudre N équations avec des fonctions d'onde mono électroniques, appelées équations Kohn-Sham. Les électrons sont maintenant plongés dans un potentiel effectif V_{eff} , comprenant le potentiel d'Hartree, le potentiel électrostatique entre noyaux et électrons (V_{e-N}) ainsi que le potentiel d'échange et corrélation (V_{XC}).

$$V_{\text{eff}}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + V_{e-N}[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)]$$

Avec

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$$

L'énergie $E_{xc}[\rho]$ qui rend compte des phénomènes quantiques (T+V non classiques) n'est pas connue à priori. En déplaçant le problème dans ce terme, la difficulté se trouve réduite à calculer seulement une intégrale dépendante de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et de la densité de trou d'échange et de corrélation.

Pour déterminer cette énergie, il existe plusieurs méthodes qui sont toutes basées sur la représentation d'un gaz d'électrons [108], [109]. La méthode LDA (*Local density approximation*), considère autour d'une coordonnée r un nuage homogène et donc juste une densité $\rho(\mathbf{r})$ alors que la méthode GGA (*Generalized Gradient approximation*), celle que nous avons choisi pour nos calculs, permet de mieux appréhender les variations de densité localement en considérant autour d'une coordonnée r un nuage non homogène qui prend en compte la densité $\rho(\mathbf{r})$ mais aussi son gradient $\nabla \rho(\mathbf{r})$. Plusieurs fonctionnelles se basant sur cette approximation ont été proposées, dans cette étude nous avons choisi les fonctionnelles de type Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [110], [111].

II-6.1. Utilisation de pseudopotentiels

Les calculs *ab initio* réalisés dans le cadre de la DFT permettent d'étudier des systèmes larges avec une bonne précision. Afin d'obtenir des temps de calculs satisfaisants, il est nécessaire de limiter le nombre de fonctions d'ondes planes en réduisant le nombre d'électrons dans le système. Ceci est réalisé en se plaçant dans l'approximation dite « cœur gelé » grâce à l'utilisation de pseudopotentiels. Au lieu de faire un calcul 'tout électron', les états électroniques de cœur sont considérés comme des charges fixes « *frozen core approximation* ». En effet, ce sont les électrons de valence qui participent aux liaisons chimiques [112] alors que les électrons de cœur sont fortement liés au noyau atomique et donc peu sensibles à l'environnement proche de l'atome. De plus, ces électrons « de cœur » sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, ce qui nécessite un grand nombre d'ondes planes pour pouvoir rendre compte de cette situation. L'augmentation de la taille des fonctions d'onde utilisées accroîtrait par conséquent fortement les temps de calcul, Figure II-10.

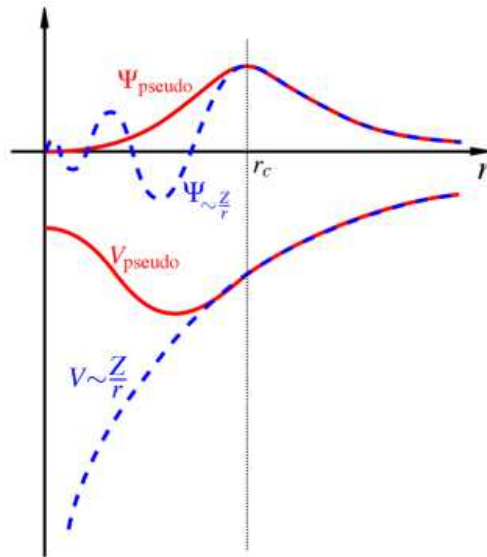


Figure II-10 : Exemple d'une fonction d'onde réelle et du pseudopotentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure r_c [105].

Grâce à cette approximation, les électrons de cœur ne sont plus traités explicitement lors du calcul mais leur présence est simulée via des pseudopotentiels qui préservent les propriétés des électrons de valence. D'après ce cahier des charges, un « bon » pseudopotentiel doit donc être :

- doux, c'est-à-dire que le développement des pseudo-fonctions d'ondes de valence doit se faire en utilisant peu d'ondes planes ;
- transférable dans un large domaine d'application ;
- la densité de la pseudo-charge doit reproduire la densité de charge de valence aussi précisément que possible.

Le paramètre clef pour assurer un bon recouvrement entre le potentiel « tout électron » et le pseudopotentiel choisi est le rayon de coupure r_c . Ainsi, plus ce rayon est petit, plus le pseudopotentiel et le potentiel réel seront semblables assurant ainsi une bonne transférabilité mais ceci nécessitera le choix d'un nombre d'ondes planes important. En revanche, le choix d'un grand rayon de coupure, ce traduira par un pseudopotentiel avec peu d'ondes planes ce qui permettra une convergence plus rapide et un meilleur lissage du potentiel entre la zone de cœur et la zone de valence. Dans ce cas, on parle de pseudopotentiel « doux ». Vanderbilt [113] a proposé la première génération de pseudopotentiels ultra-doux appelés USPP. Par la suite, Blöchl [114] a introduit la méthode PAW (*Projector Augmented Wave*) qui permet également de générer des pseudopotentiels ultra-doux dans lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité électronique autour de chaque atome est radiale. Les pseudopotentiels USPP permettent d'obtenir une très bonne précision, mais les pseudopotentiels PAW sont plus performants notamment pour le calcul des paramètres RMN.

II-6.2. Paramètres des calculs DFT et limitations

La première étape d'un calcul DFT est de créer une boîte de simulation numérique de dimension finie dans laquelle on dispose différents types d'atomes de façon aléatoire ou à partir de données cristallographiques. Pour une composition chimique donnée, le nombre d'atomes de chaque espèce est choisi de telle sorte que la stœchiométrie et la neutralité électronique du système soient respectées. De nombreux paramètres de calcul sont également à prendre en compte avant de lancer un calcul (choix du pseudopotentiel, de la fonctionnelle, de la base de fonctions d'onde, rayon ou énergie de coupure...). Le choix de ces paramètres aura un impact important sur le temps et la précision (au sens chimique) du calcul.

Bien que les électrons soient considérés comme indépendants, la DFT apporte une précision très satisfaisante pour calculer des paramètres physiques reposant sur l'interaction d'un champ (magnétique ou électrique) avec le nuage électronique des atomes. Ainsi l'utilisation du code CASTEP basé sur des calculs d'ondes planes et de pseudopotentiels permet d'accéder aux déplacements chimiques et aux gradients de champs électriques déterminés expérimentalement par RMN.

Il existe néanmoins encore quelques limitations à l'utilisation de la DFT compte tenu des approximations effectuées. Ces dernières induisent un certain nombre d'erreurs caractéristiques (tableau II-4). Ainsi dans l'approche semi-locale GGA de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, la longueur des liaisons est surestimée systématiquement alors que les barrières d'énergie sont minimisées. Les forces de dispersion dans les calculs DFT sont également souvent négligées car le nuage électronique est centré sur le noyau du fait de l'approximation de Born-Oppenheimer. Notons également que pour une même approximation dans le calcul du terme d'échange et de corrélation (LDA ou GGA), les résultats peuvent diverger d'une fonctionnelle à l'autre.

Propriétés	LDA	GGA
E_x	5% (pas assez négative)	0.5 %
E_c	100% (trop faible)	5%
Longueur des liaisons	1% trop courte	1% trop longue
Barrière d'énergie	100% trop faible	30% trop faible
Structure	Favorise les empilements compacts	

Tableau II-4 : Erreurs caractéristiques d'un calcul DFT par approche locale (LDA) ou semi-locale (GGA) [115].

La méthode de calcul DFT est implémentée dans plusieurs codes de calcul. Ici nous avons utilisé le code CASTEP pour le calcul des paramètres RMN, le code VASP pour la dynamique moléculaire et le code GAUSSIAN pour l'approche cluster.

II-7. Calcul des paramètres RMN – Code CASTEP

Après avoir rappelé succinctement le principe des calculs DFT dans la partie précédente, nous allons aborder dans cette partie le calcul des paramètres RMN avec le code CASTEP basé sur des calculs quantiques qui entrent dans le cadre de la DFT.

II-7.1. Calcul du tenseur d'écrantage isotrope

Le déplacement chimique déduit d'une expérience RMN correspond au déplacement de la fréquence de résonance du noyau observé par rapport à la fréquence de résonance d'une référence dont on connaît parfaitement la structure. Ce déplacement lié à l'environnement local du noyau sondé trouve donc son origine physique dans l'écrantage du champ magnétique par le nuage électronique. Pour déterminer ce déplacement, il suffit donc de connaître le tenseur d'écran isotrope (σ). Ce dernier peut être calculé grâce à la méthode PAW/GIPAW [114], [116] (Projected Augmented Wave/Gauge Including Projected Augmented Wave) implémentée dans le code CASTEP [117], [118]. Cette technique permet de reconstruire dans un premier temps la partie de la densité électronique tronquée par l'utilisation de pseudo-potentiels (PAW). Puis dans un deuxième temps, elle permet d'accéder à la densité de courant au premier ordre via un calcul de perturbation faisant intervenir des fonctions d'onde électroniques lorsque le système est au repos ou dans un état perturbé. Une fois cette densité de courant connue, il suffit d'utiliser la loi de Biot et Savart qui relie le champ magnétique extérieur au champ magnétique induit pour déduire le tenseur d'écran σ isotrope.

II-7.2. Calcul du déplacement chimique

Afin d'attribuer les résonances de RMN à partir de calculs GIPAW, la définition d'une courbe d'étalonnage relative au déplacement chimique isotrope et à l'écrantage est nécessaire.

En pratique, pour un type de noyau donné, le lien entre δ_{iso} calculé et σ_{iso} calculé est obtenu par une régression linéaire entre les déplacements chimiques isotropes mesurés et le blindage chimique isotrope calculé pour une série de composés solides en gardant les mêmes pseudopotentiels et les mêmes fonctionnelles. Ces références ont été choisies pour couvrir un vaste domaine de déplacements chimiques pour chaque type de noyau. Dans la mesure où la structure électronique est correcte, les écrantages chimiques calculés peuvent être comparés directement aux valeurs expérimentales.

Dans le cas de ^{19}F , nous avons utilisé la relation rapportée par Sadoc *et al.* [89]. Pour les autres noyaux les relations ont été établies au sein du laboratoire : $\delta_{\text{iso}} = -1,0764\sigma_{\text{iso}} + 590,8$; $\delta_{\text{iso}} = -0,840\sigma_{\text{iso}} + 467,9$; $\delta_{\text{iso}} = -0,8953\sigma_{\text{iso}} + 230,95$ et $\delta_{\text{iso}} = -0,8436\sigma_{\text{iso}} + 1026,9$ pour ^{27}Al , ^{23}Na , ^{17}O et ^{39}K respectivement, Figure II-11. Les données pour l'obtention des droites de calibration écrantage/déplacement chimique sont présentées en détail dans l'annexe B. La dispersion autour de la régression linéaire donne une estimation des incertitudes des écrantages chimiques calculés, après correction des erreurs

systématiques. On l'estime à ± 5 ppm pour les déplacements chimiques de ^{27}Al et ^{23}Na et ± 12 ppm pour ^{17}O .

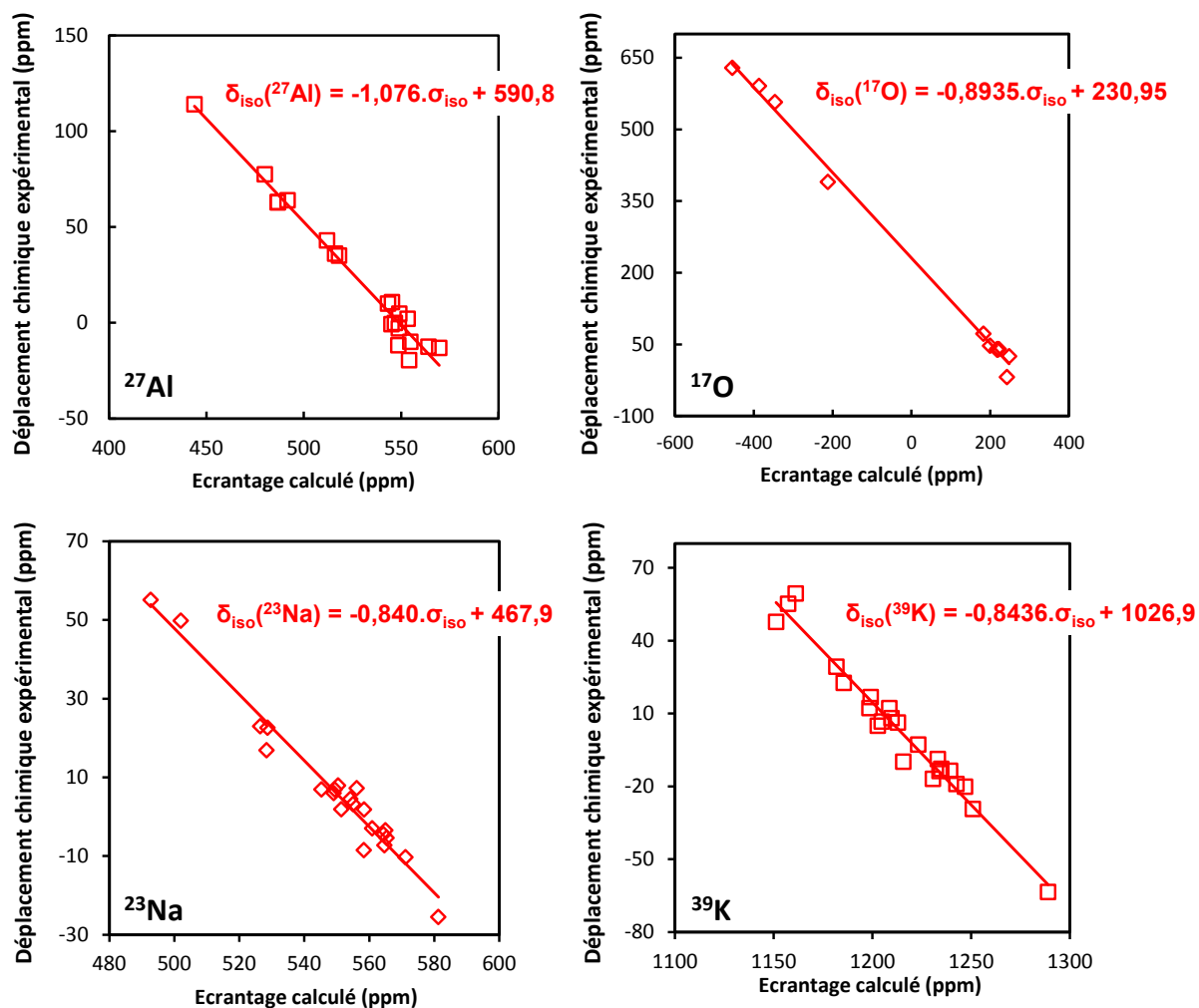


Figure II-11 : Corrélation entre les déplacements chimiques expérimentaux et les écrantages calculés par DFT pour la série de systèmes cristallins répertoriés dans les tableaux en annexe B.

II-7.3. Paramètres du calcul CASTEP

Pour mener à bien ces calculs, nous nous sommes placés dans l'approximation GGA, en utilisant une fonctionnelle d'échange-corrélation PBE (Perdew-Becke-Ernzerhof) et des pseudopotentiels ultra doux (USPP) implémentés dans CASTEP.

Les pseudopotentiels utilisés dans ce travail sont décrits selon la syntaxe CASTEP de Materials Studio de la manière suivante :

- F 2|1.4|16.537|18.375|20.212|20UU:21UU(qc=7.5)[]

- Na 2|1.3|1.3|1|11.8|13.6|15.3|20U=-2.07:30U=-0.105:21U=-1.06U=+0.25[]
- Al 2|2|3.675|5.512|7.717|30UU:31UU:32LGG[]
- O 2|1.3|16.537|18.375|20.212|20UU:21UU(qc=7.5)[]
- K 2|1.8|1.8|1.6|11|14.7|16.7|30U:40UU:31UU(qc=5.5)[]

Nous avons utilisé les configurations électroniques indiquées par défaut dans CASTEP (syntaxe []). Les fonctions d'onde sont étendues sur un ensemble de base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 610 eV définie à partir d'essais de convergence sur l'énergie totale du système. La zone de Brillouin est échantillonnée en utilisant une grille Monkhorst-Pack [119] avec un espacement de 0,05 Å⁻¹ correspondant à la maille k-point de 1x1x1. Cette grille est suffisante pour obtenir un blindage chimique isotrope qui converge à moins de 1 ppm.

II-7.4. Calculs des paramètres RMN pour un liquide à haute température

Dans le cas de solides cristallins, les positions des atomes sont données par des expériences de diffraction (rayons X, neutrons) considérées comme très précises et suffisantes pour décrire la structure du cristal étudié. Cependant, pour certaines études de résonance magnétique nucléaire (RMN), ces données ne permettent pas de reproduire correctement par le calcul les signaux des noyaux observés. Il est souvent nécessaire de passer par une étape intermédiaire « d'optimisation de structure » à 0 K avant de calculer les paramètres RMN (écranage, couplage quadripolaire...). Cette optimisation repose sur le fait que la somme des forces appliquées aux atomes doit être nulle. Les atomes étant soumis à des forces dérivant de l'énergie totale du système $F = -\nabla E$. Ces forces vont donc indiquer pour chaque atome la direction qu'il doit prendre pour minimiser l'énergie du système. L'étape d'optimisation structurale étant achevée, il est possible ensuite dans un second temps de calculer le déplacement chimique du noyau observé, connaissant la densité électronique de l'état fondamental du système.

Dans le cas des liquides où la position des atomes évolue très rapidement au cours du temps (quelques picosecondes), cette procédure n'est plus adaptée. Il n'existe pas une seule configuration atomique mais des configurations atomiques à chaque instant t, Figure II-12.

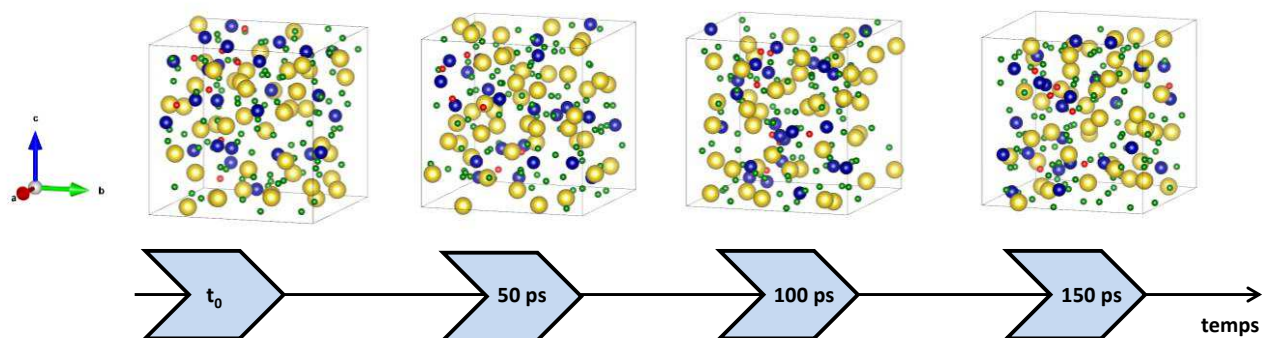


Figure II-12 : Configurations atomiques à 967 °C du système ternaire NaF-AlF₃-Al₂O₃ [CR 2,2 + 4% mol d'alumine) à différents temps de simulation. (● Oxygène ; ● Fluor ; ● Aluminium ; ● Sodium)

Pour rendre compte de ces mouvements rapides et décomposer la trajectoire des ions au cours du temps, nous avons donc introduit une étape préliminaire qui consiste à simuler le liquide par dynamique moléculaire (DM classique) à une température donnée sur des longues échelles de temps et des systèmes relativement larges [120].

Tout au long de la dynamique, nous avons régulièrement extrait un certain nombre d'instantanés (ou « snapshots ») suffisamment espacés (toutes les 100 ps) pour s'assurer qu'ils soient décorrélés les uns des autres [121]. Pour chaque instantané, représentant une configuration atomique donnée à l'instant t , nous avons ensuite déterminé le blindage chimique individuel des différents noyaux du système (figure II-13).

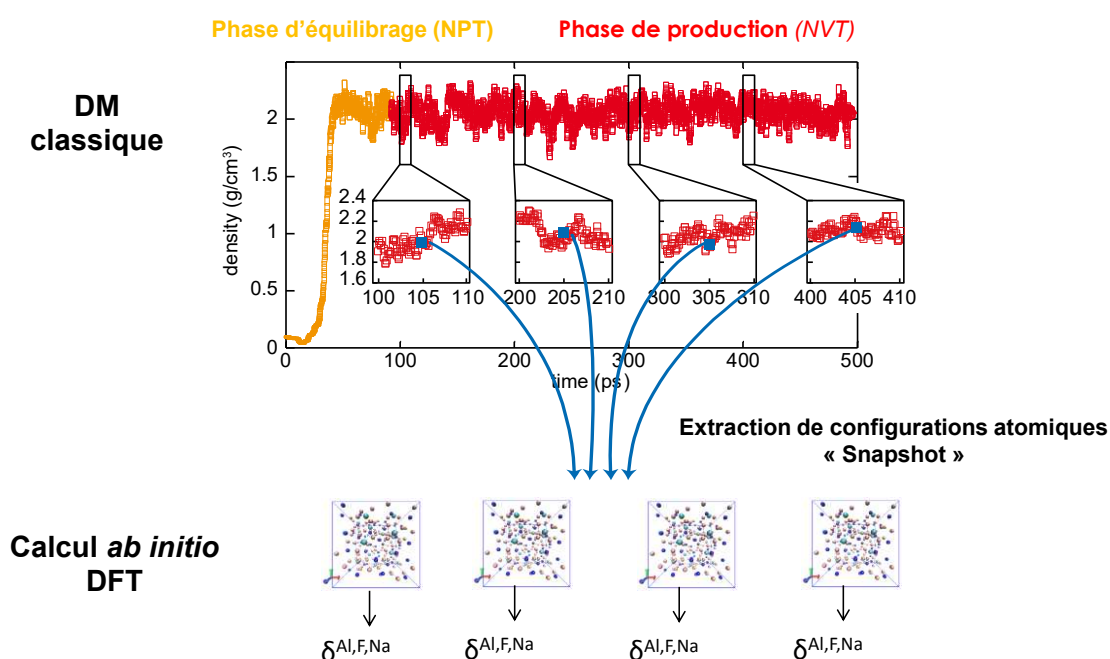


Figure II-13 : Schéma de la procédure d'extraction des instantanés (« snapshots ») issus de la simulation par dynamique moléculaire.

Dans chaque instantané pour chaque noyau, le tenseur d'écrantage isotrope a été moyenné. Puis cette valeur moyenne a elle-même été moyennée avec toutes les autres valeurs obtenues pour les différents instantanés extraits afin d'obtenir une valeur moyenne unique et son écart type correspondant.

La Figure II-14 présente les déplacements chimiques de chaque noyau dans chaque instantané (en bleu), les distributions (en noir), les moyennes de chaque instantané (lignes rouges) et les écarts types (barres rouges) des déplacements chimiques des 3 noyaux (^{19}F , ^{23}Na et ^{27}Al) pour une composition du système $\text{NaF} - \text{AlF}_3$.

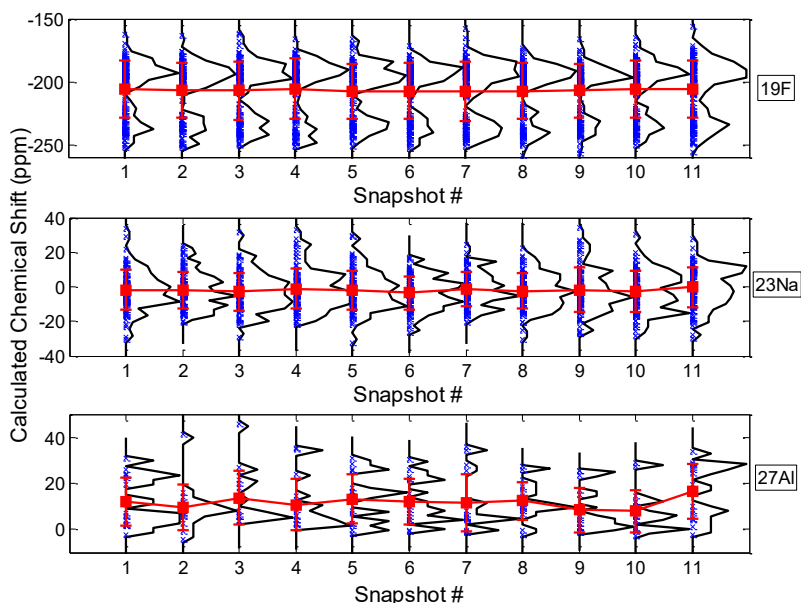


Figure II-14 : Variation du déplacement chimique calculé en fonction des instantanés extraits pour la composition $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ [85- 15 mol.%] à 1305 K. Symboles $\times$: Le déplacement chimique pour chaque noyau individuel de l'instantané; Ligne noire: répartition du déplacement chimique des trois noyaux étudiés (^{19}F , ^{27}Al , ^{23}Na) pour chaque instantané; Symboles $\blacksquare$: moyenne du déplacement chimique isotrope et son écart type pour chaque instantané.

Les valeurs des déplacements chimiques obtenues après avoir réalisé la moyenne sur tous les sites dans chaque instantané individuel présentent de faibles variations pour ^{19}F et ^{23}Na entre chaque instantané ($-206,8 \pm 0,8$ ppm et $-1,9 \pm 0,9$ ppm, respectivement) alors que les variations sont plus significatives pour le noyau ^{27}Al ($11,7 \pm 2,1$ ppm). Ceci est directement lié au nombre d'atomes considérés dans le système. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

Dans le cas présenté ici, le nombre d'ions fluor et sodium est assez grand pour générer des valeurs bien convergées. Les courbes en trait noir représentent la distribution du déplacement chimique calculé pour une configuration atomique donnée. Cette distribution représente le signal RMN que l'on pourrait mesurer si l'on était capable de figer le système présent dans la boîte de simulation à un instant t et de réaliser une mesure de RMN « solide » dans des conditions idéales (où les interactions

anisotropes seraient toutes parfaitement moyennées). On remarque qu'il y a peu de variation sur la forme de cette distribution dans le cas du fluor, alors que cette distribution change entre chaque configuration pour le sodium et l'aluminium. La forme très irrégulière des distributions de déplacements chimiques pour ^{23}Na et surtout pour ^{27}Al suggère que ces instabilités soient dues à une trop faible statistique plutôt qu'au caractère non-ergodique du système. Il suffit pour s'en convaincre de regarder les formes beaucoup plus lisses des distributions de déplacements chimiques du ^{19}F , qui sont prises sur un nombre beaucoup plus grand d'atomes que pour ^{23}Na et ^{27}Al , et donnent par conséquent une moyenne plus stable d'une configuration à l'autre.

Les distributions des déplacements chimiques obtenus à partir de la sommation des valeurs individuelles calculées dans tous les instantanés, bien que n'étant pas accessibles à titre expérimental, révèlent plusieurs aspects caractéristiques du système, par exemple, la distribution ^{19}F calculée pour la composition avec 15 % molaire d' AlF_3 (Figure II-14), montre deux contributions très distinctes: l'une centrée à environ -230 ppm qui est attribuée à des ions F libres, et une autre à environ -190 ppm attribuée aux atomes de F liés à au moins un atome d'Al. Cette séparation indique que, même dans le mélange fondu à haute température, les structures électroniques locales instantanées autour de ces deux types d'atomes F sont profondément différentes. En outre, la distribution du noyau ^{27}Al révèle une séparation entre les contributions (quoique se chevauchant partiellement) de l'Al coordonnés 6, 5 et 4 fois, centrés à 0 ppm, 20 ppm, et 36 ppm, respectivement.

Revenons maintenant sur le nombre d'atomes considérés dans nos simulations. Pour limiter le temps de calcul avec CASTEP (moins de 18h / configuration), nous avons choisi de travailler avec de petites cellules cubiques de simulation contenant environ 200 atomes tout en augmentant le nombre de clichés extraits (10-20 selon le système étudié) pour satisfaire l'hypothèse ergodique. Nous avons effectivement supposé que le système était ergodique, c'est-à-dire que la moyenne au cours du temps équivalait à une moyenne sur l'espace à un moment donné. Cela revient à considérer que la moyenne d'une grandeur calculée sur un très grand nombre de particules est égale à la moyenne d'un très grand nombre de mesures (ou de calculs) effectuées dans le temps.

Cette hypothèse a été validée au préalable, sur le système binaire NaF-MgF_2 où nous avons réalisé un calcul sur une très grosse boîte (500-600 atomes) puis sur une série de petites boîtes contenant moins de 100 atomes. La comparaison des échantillonnages calculés par les 2 méthodes n'a pas révélé de différence notable sur la valeur finale obtenue pour chaque noyau testé. Nous avons au préalable testé l'influence du nombre d'instantanés extraits pour le calcul RMN, pour deux compositions différentes (50 et 25 % mol d' AlF_3) du système NaF-AlF_3 . Seulement une faible différence est observée ($\pm 0,5$ ppm pour ^{27}Al , $\pm 0,6$ ppm pour ^{19}F et $\pm 0,2$ ppm pour ^{23}Na) entre 12 et 22 instantanés.

Ces résultats prouvent qu'après 10 instantanés, le déplacement chimique moyen qui représente le déplacement chimique à haute température converge pour ce système. L'augmentation d'instantanés

peu effectivement affiner les résultats mais double aussi le temps de calcul. Dans ce cas précis l'augmentation est de 70 à 140 heures avec 20 processeurs pour une composition donnée.

L'influence de la taille de la boîte de simulation fixée après l'étape d'équilibration dans les simulations par dynamique moléculaire a été aussi évaluée. Une variation de 0,3 Å dans la taille de la boîte correspond à un écart de ± 3 ppm pour ^{27}Al et ^{19}F et ± 1 ppm pour ^{23}Na . Nous avons aussi testé l'impact d'une optimisation préalable de la géométrie de la structure atomique comme il est d'usage pour le calcul des paramètres RMN dans le solide. Dans ce cas, les écarts rencontrés sont plus importants (± 4 ppm pour ^{27}Al , ± 10 ppm pour ^{19}F et ± 3 ppm pour ^{23}Na) et les valeurs calculées après cette optimisation de géométrie s'éloignent assez nettement des mesures RMN HT expérimentales. Au vu de ces résultats, nous avons effectué le calcul des paramètres RMN sur les configurations atomiques « brutes » sans optimisation de géométrie, ce qui nous permet d'intégrer directement la dynamique et la température liées aux simulations de dynamique moléculaire dans les calculs RMN.

Suite à tous ces essais, nous estimons l'incertitude moyenne du déplacement chimique calculé à ± 5 ppm pour ^{27}Al et ^{23}Na , ± 7 ppm pour le ^{19}F [89], [92] et ± 12 ppm pour le ^{17}O .

II-8. Approche « cluster » - Code GAUSSIAN

Gaussian est un logiciel basé sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, permettant de calculer de très nombreuses propriétés physico-chimiques de petites molécules chargées (optimisation de géométrie, prédiction de charges, visualisation d'orbitales moléculaires...). Ce code informatique créé par John Pople en 1970 [122], [123] est très utilisé en chimie numérique. Il tire son nom de l'utilisation d'orbitales gaussiennes pour décrire les fonctions d'onde monoélectroniques. Cela permet entre autres, d'accélérer les calculs par rapport à ceux utilisant des orbitales de type Slater. Ce logiciel peut effectuer des calculs selon plusieurs méthodes, du type Hartree-Fock, post-Hartree-Fock, ou DFT (avec des fonctionnelles d'échange comme PBE, de corrélation comme LYP ou hybrides comme B3LYP). Dans cette approche, le système est modélisé par un agrégat d'atomes isolé en phase gazeuse.

Ce code de calcul est qualifié d'approche localisée en opposition à l'approche périodique utilisée dans CASTEP ou VASP. L'avantage de Gaussian par rapport à CASTEP, est la possibilité d'effectuer des calculs sur des petites structures chargées électriquement (approche « cluster »). Ce logiciel a été utilisé dans cette étude, pour calculer les paramètres RMN (écranage), optimiser la géométrie des structures dimères et monomères et estimer l'énergie de liaison des espèces chargées observées telles (AlF_6^{3-} , AlF_5^{2-} , ...) afin de proposer un classement des molécules les plus stables d'un point de vue énergétique.

II-8.1. Paramètres du calcul

Les calculs sont effectués en utilisant la méthode DFT et la fonctionnelle PBE pour être cohérent avec les calculs DFT effectués dans ce travail avec CASTEP (calcul des paramètres RMN) et VASP (dynamique moléculaire ab initio). Dans Gaussian, le système n'étant pas infini mais isolé en phase gaz, les électrons sont localisés sur le système et non plus délocalisés dans l'ensemble de la super-cellule de calcul comme avec l'approche périodique. Ainsi, pour décrire ces électrons, les orbitales moléculaires sont modélisées avec les fonctions gaussiennes (Pople 6-311++g**). Les fonctions de polarisation sont prises en compte pour les orbitales 's' et 'p' afin de décrire correctement les interactions de type Van der Waals. L'ajout d'orbitales diffuses est indispensable pour décrire correctement les anions. Ces méthodes allient une bonne précision et des temps de calcul raisonnables (inférieur à 2h sur un PC de bureau possédant 8 cœurs).

Les paramètres RMN sont calculés en utilisant la méthode GIAO « *gauge invariant atomic orbital* » par défaut. Cette méthode est développée pour des calculs moléculaires de RMN en utilisant des ensembles de base localisées et l'approche cluster.

II-8.2. Calcul des énergies de liaison

L'approche localisée utilisée dans le code Gaussian permet le calcul de l'énergie totale de chaque cluster isolé. Picard *et al.* [63] ont proposé de calculer l'énergie de liaison par la soustraction de la contribution de chaque ion monoatomique correspondant (Al^{3+} , F^- , O^{2-}) à l'énergie totale du complexe. Par exemple :

$$E_{liaison}(AlF_6^{3-}) = E_{totale} - (E_{Al^{3+}} + 6 \times E_{F^-}) \quad [Hartree]$$

Ainsi, une comparaison directe des stabilités relatives entre les différents clusters permet un classement des différentes molécules. Dans le tableau II-5, les résultats sont présentés pour les différents clusters selon l'étude de Picard et cette étude. D'après les énergies de liaison les espèces $Al_2OF_6^{2-}$ et $Al_2O_2F_4^{2-}$ sont les plus probables dans la sélection de clusters testée.

Espèces	Energies totales		Energies de liaison	
	Cette étude	<i>Picard et al.</i>	Cette étude	<i>Picard et al.</i>
Al_2OF_4	-959,29713	-960,04922	-4,81257	-4,98949
Al_2OF_5^-	-1059,27658	-1060,10808	-5,00075	-5,17685
$\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$	-1159,10836	-1160,02811	-5,04125	-5,22538
$\text{Al}_2\text{OF}_7^{3-}$	-1258,70172	-1259,70318	-4,84332	-5,02895
$\text{Al}_2\text{OF}_8^{4-}$	-1358,18132	-1359,26197	-4,53164	-4,71623
$\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_2$	-834,816545	-835,43751	-5,10660	-5,33072
$\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_3^-$	-934,784155	-935,49459	-5,28293	-5,51629
$\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$	-1034,59179	-1035,38912	-5,29928	-5,53992
$\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_5^{3-}$	-1134,17681	-1135,05648	-5,09302	-5,33518
$\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6^{4-}$	-1233,65398	-1234,49245	-4,77890	-4,99965

Tableau II-5 : Energies totales et énergies de liaison en Hartree.

II-9. Simulations de dynamique moléculaire

II-9.1. Principe de la dynamique moléculaire

La Dynamique Moléculaire permet de simuler l'évolution d'un système de particules au cours du temps à partir de conditions de pression et de température connues. Cette simulation repose sur la résolution numérique de l'équation du mouvement (Newton) pour chaque particule en interaction avec ses voisins [124], [125].

$$\sum_i \mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}$$

où m_i est la masse de l'atome i et $\mathbf{F}_i$ est la force totale s'exerçant sur l'atome i .

Pour déterminer les positions des atomes au cours du temps, il est donc nécessaire de connaître les forces mises en jeu dans le système pour intégrer cette équation en fonction du temps. La complexité de l'expression des forces fait qu'il n'est presque jamais possible de résoudre cette équation analytiquement. Il faudra donc intégrer numériquement ces équations avec un pas de temps faible (de l'ordre de 1 fs) pour un système liquide compte tenu des échanges très rapides entre les espèces. L'intégration des équations du mouvement est basée sur l'algorithme de Verlet [126] dans lequel les positions et les accélérations au temps t , ainsi que les positions au temps $(t-\delta t)$ servent à calculer les nouvelles positions au temps $(t+\delta t)$. L'algorithme de Verlet réduit les erreurs par rapport à une méthode calculant la position au temps $t + \delta t$ uniquement à partir de la position aux temps t et $t - \delta t$.

Pour calculer ces forces, il existe l'approche *ab initio* que nous aborderons par la suite avec l'utilisation du code VASP et l'approche classique. Dans une approche classique, les forces dérivent d'un potentiel empirique. Contrairement à la dynamique quantique, les électrons ne sont pas présents explicitement dans la dynamique classique. Ils sont introduits par la surface d'énergie potentielle qui est fonction des positions atomiques uniquement (approximation de Born-Oppenheimer). La surface d'énergie potentielle, à son tour, est approximée par une fonction analytique qui donne l'énergie potentielle V en fonction des coordonnées. La force dérivant d'une fonction empirique de l'énergie potentielle, on obtient alors la force:

$$\mathbf{F} = -\nabla V$$

L'une des étapes les plus importantes dans cette approche est donc d'arriver à construire un modèle de forces (ou champs de force) qui décrive correctement les interactions atomiques dans le système étudié. Ce champ de force possède des paramètres qui peuvent être ajustés par des calculs quantiques ou par une confrontation avec des données expérimentales.

II-9.2. Modèle d'ion polarisable (PIM)

Afin d'accéder à la spéciation dans ces milieux, une autre approche consiste également à simuler le liquide fondu par dynamique moléculaire. Cette simulation repose sur l'existence de potentiels d'interaction atomique suffisamment robustes et réalistes pour reproduire correctement les échanges et les interactions entre les espèces ioniques présentes dans le mélange fondu à haute température. Dans notre cas, nous avons utilisé un modèle de potentiel d'ions polarisables PIM [127], [128] qui tient compte des effets classiques à courte et longue portées mais surtout de la polarisation des ions c'est-à-dire de l'aptitude qu'à le nuage électronique d'un ion donné, à se déformer sous l'effet des champs électriques générés par ses proches voisins. Pour ne pas multiplier le nombre de paramètres, nous avons considéré que cette déformation était sphérique. Le modèle PIM est bien adapté aux systèmes ioniques tels que les fluorures fondus. Il est constitué de quatre termes :

$$V^{total} = V^{charge} + V^{dispersion} + V^{répulsion} + V^{polarisation}$$

La forme générale du potentiel interatomique utilisé pour l'étude des fluorures fondus est dérivée du modèle de Born [129] qui sépare les interactions entre les différentes espèces en interactions par paire d'ions. Pour chaque paire, le modèle est composé d'éléments séparés qui représentent les interactions de coulomb entre deux charges électriques caractérisées par les charges formelles de chaque ion pour la composante V_{charge} :

$$V^{charge} = \sum \frac{q^i q^j}{r^{ij}}$$

Où q^i est la charge de l'ion i .

La composante de dispersion entre deux ions est une interaction à plus longue portée. Elle contient les termes dipôle-dipôle C_6^{ij} et dipôle-quadrupôle C_8^{ij} , toujours attractifs :

$$V^{dispersion} = - \sum_{i,j>l} \left[\frac{f_6^{ij}(r^{ij}) C_6^{ij}}{(r^{ij})^6} + \frac{f_8^{ij}(r^{ij}) C_8^{ij}}{(r^{ij})^8} \right]$$

Dans cette équation, il est important de souligner la présence du terme f_n^{ij} qui correspond à la fonction d'amortissement de dispersion Tang-Toennies [130]. Ce terme est utilisé pour décrire les corrections à faible distance du terme de dispersion asymptotique :

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

Le paramètre b_{ij} donne des informations sur la plage à laquelle cette correction se produit.

Le troisième terme décrit l'interaction de répulsion à courte portée due au chevauchement (overlap) entre les nuages électroniques de deux ions voisins (Ce terme tient compte du principe d'exclusion de

Pauli). Ces interactions répulsives à courte portée sont approximées par un terme exponentiel dans la région de séparation interatomique. Cette contribution est donnée par :

$$V^{repulsion} = \sum_{i < j} B^{ij} e^{-a^{ij} r^{ij}}$$

L'énergie de répulsion est calculée en supposant un nuage électronique rigide de forme sphérique autour de chaque atome sans tenir compte des déformations de ce nuage.

La dernière contribution est la réponse du nuage d'électrons d'un ion donné au champ électrique local induit par les autres ions. Cet effet de polarisation joue un rôle important sur la formation d'ions multivalents hautement coordonnés dans les fluorures fondus ainsi que sur les propriétés dynamiques telles que la diffusion des espèces ioniques [131]. Le dernier terme comprend l'effet de polarisation entre deux ions, contenant les termes charge-dipôle et dipôle-dipôle :

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

$T_\alpha^{(n)}$ représente les tenseurs des interactions dipôle-charge et dipôle-dipôle, et α_i est la polarisabilité de l'ion i . Le paramètre b_D^{ij} correspond à la distance pour laquelle la densité électronique commence à affecter les multipôles induits. Le paramètre c_D^{ij} mesure la force de la réponse d'un ion par rapport à cet effet de recouvrement.

Tous les paramètres de ce potentiel interatomique sont obtenus par une procédure d'ajustement entre la DM classique et ab initio. Dans un premier temps, nous allons décrire les calculs de DM ab initio avec VASP et après la procédure d'ajustement.

II-9.3. Calculs de dynamique moléculaire ab initio avec le code VASP

Le code VASP *Vienna Ab-initio Simulation* (VASP) [132]–[135] a été utilisé dans nos travaux pour effectuer les simulations de dynamique moléculaire quantique dans le cadre de la DFT. Nous nous sommes placés dans l'approximation de gradient généralisé (GGA) avec une fonctionnelle de corrélation d'échange de type PBE (Perdew, Burke et Ernzerhof) [111] en utilisant une base d'ondes planes pour décrire les fonctions monoélectroniques et des potentiels atomiques de type Projector Augmented Wave (PAW) [114]. L'énergie de coupure (E_{cut}) qui détermine la taille de la base d'ondes planes prise en compte pour nos calculs a été fixée à 800 eV après plusieurs tests sur la convergence de l'énergie totale du système, Figure II-15.

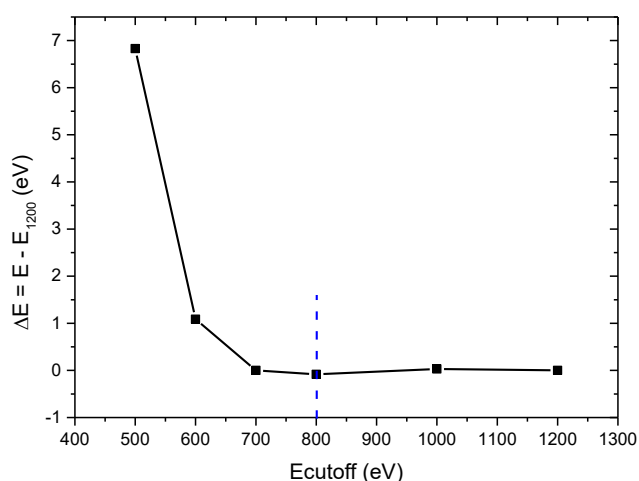


Figure II-15 : Convergence de l'énergie totale du système NaF-AlF₃ (50% mol AlF₃).

Pour chaque configuration, nous avons considéré une dynamique de simulation de 100 pas ioniques d'une durée de 2 fs entre 1305 K et 2000 K. Le thermostat de Nose-Hoover pour contrôler la température ainsi que l'algorithme Verlet pour intégrer la deuxième loi de mouvement de Newton ont été utilisés dans nos simulations.

A partir de la dernière configuration ionique, les forces, les dipôles et le tenseur de contraintes sont calculés avec précision. Les forces sont calculées via le théorème de Hellman-Feynman où la force est la dérivée de l'énergie par rapport à la position. Cependant, pour obtenir le dipôle sur chaque ion, il est nécessaire de relocaliser les électrons dans les orbitales atomiques autour des ions. En effet, les calculs de premier principe basés sur DFT décrivent la densité électronique à l'aide des orbitales de Kohn-Sham qui sont par nature délocalisées. Les dipôles sont obtenus à partir d'une analyse des fonctions d'ondes Kohn-Sham (KS) grâce au formalisme Wannier (MLWF) localisé au maximum [136]–[138]. Ces fonctions Wannier permettent de localiser de nouveau la densité électronique autour de chaque noyau et de calculer les composantes dipolaires induites sur chaque centre de charge. Pour limiter le temps de calcul, les boîtes cubiques ont été limitées à 200 atomes.

Pour donner une idée, pour un système donné le temps de calcul d'équilibration est d'environ 5-7 heures, le calcul des dipôles 10-14 heures et l'ajustement des paramètres peut varier entre 1-3 jours.

La détermination des forces et des dipôles sur chaque atome est suffisante pour déterminer les interactions coulombiennes, la composante de répulsion et le terme de polarisation dans le potentiel.

Mais généralement, les termes de dispersion doivent être déterminés séparément en raison de l'utilisation de la fonctionnelle PBE pour les calculs DFT. Cette dernière est en effet incapable de décrire correctement les interactions de type Van der Waals (dispersion) [139]. Les coefficients de dispersion pour chaque paire d'ions peuvent être déterminés en utilisant une méthode empirique

implémentée dans le code VASP.5.3.4. Elle consiste à ajouter un terme de correction à l'énergie DFT conventionnelle Kohn-Sham (EKS-DFT).

Ce terme de correction E_{disp} (équation) est calculé à l'aide de la méthode de correction «amortissement zéro D3» développée par Grimme [140] et contrôlée dans VASP via le Tag IVDW = 11. Dans cette méthode, les coefficients de dispersion sont ajustés sur la base de la géométrie locale autour des atomes et des tenseurs de contrainte.

$$E_{DFT-dispersion} = E_{KS-DFT} + E_{disp}$$

Compte tenu que de la faible contribution de ces paramètres, le poids du composant tenseur de contrainte est au moins inférieur d'un facteur 1: 200 par rapport aux composantes des forces et des dipôles dans la procédure d'ajustement des paramètres mais il donne une meilleure précision sur les paramètres de dispersion. Bien que les énergies de dispersion ne constituent qu'une petite fraction de l'énergie totale, elles exercent une grande influence sur la densité du matériau et les tenseurs de contrainte.

Ces calculs de premier principe sont pris comme référence pour l'ajustement des paramètres du potentiel.

II-9.4. Procédure d'ajustement des paramètres du potentiel

Pour réaliser cet ajustement, il est nécessaire de définir plusieurs boîtes de simulation représentatives du système à étudier en faisant varier la composition et/ou la température. La méthode d'obtention des paramètres a été testée avec succès sur les oxydes, les chlorures et les fluorures [138], [141], [142]. Dans la procédure mise en place, les paramètres du potentiel d'interaction sont ajustés par itérations successives jusqu'à ce que les forces, les dipôles et le tenseur des contraintes « classiques » dérivés de ce potentiel reproduisent de façon satisfaisante les forces, les dipôles et le tenseur des contraintes obtenus par des calculs de premier principe avec le code VASP (présenté précédemment). Cette procédure, illustrée dans la Figure II-16.

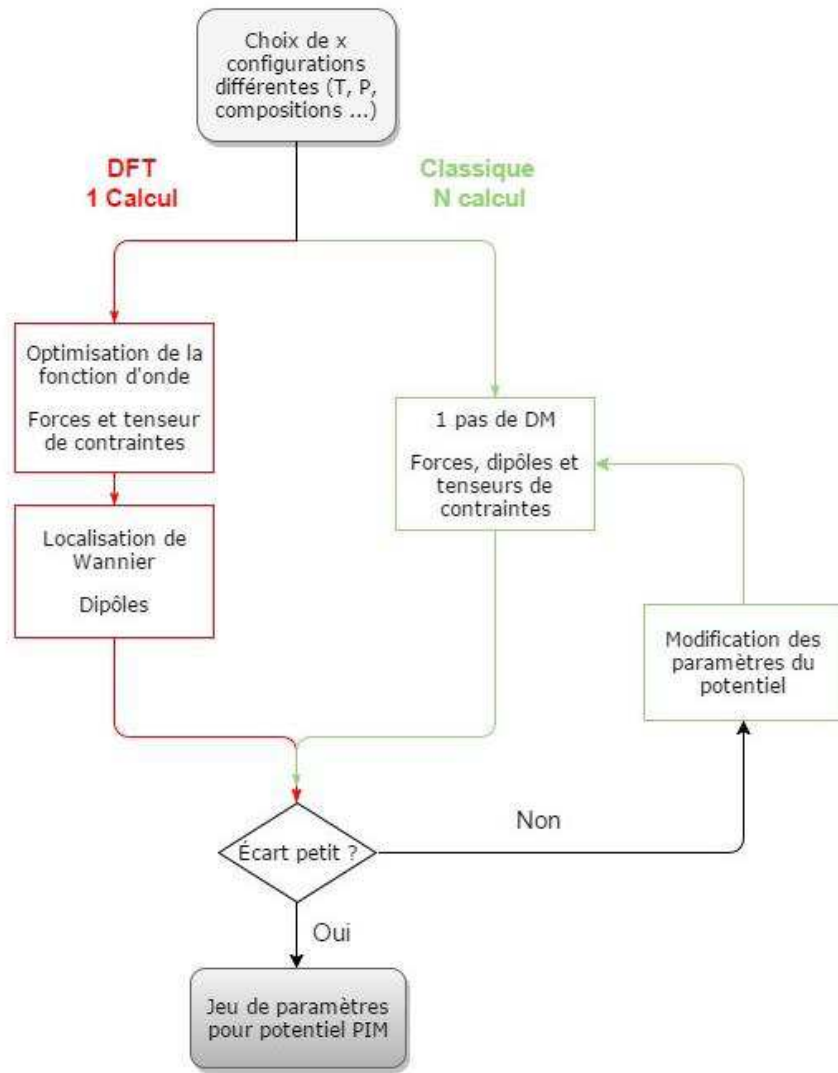


Figure II-16 : Illustration du principe d’ajustement des paramètres du potentiel d’interaction atomique PIM.

Cette procédure de « force matching » permet de trouver ainsi les paramètres dans un temps raisonnable (1-3 jours). Le programme d’ajustement va ensuite relancer autant de fois que nécessaire le code PIM en affinant les paramètres du potentiel de façon à minimiser les fonctions objectives sur les forces, les dipôles à partir des deux calculs (DM *ab initio* et calcul avec PIM) :

$$\chi_{Forces}^2 = \frac{1}{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^{N_j} \frac{|F_{DFT}^i - F_{classical}^i|^2}{|F_{DFT}^i|^2} \quad (1)$$

$$\chi_{Dipoles}^2 = \frac{1}{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^{N_j} \frac{|\mu_{DFT}^i - \mu_{classical}^i|^2}{|\mu_{DFT}^i|^2} \quad (2)$$

$$\chi_{Stress}^2 = \frac{1}{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{\sum_{\alpha\beta} |\sigma_{\alpha\beta,DFT}^i - \sigma_{\alpha\beta,classical}^i|^2}{\sum_{\alpha\beta} |\sigma_{\alpha\beta,DFT}^i|^2} \quad (3)$$

Avec N_c le nombre de configurations, N_j le nombre d'ions dans la configuration j , F_i la force de l'ion i , $\sigma_{\alpha\beta}^i$ le tenseur de contrainte et μ^i le dipôle. En pratique, la fonction objective totale est :

$$\chi^2 = \varphi \chi_{Forces}^2 + \delta \chi_{Dipoles}^2 + \gamma \chi_{Stress}^2 \quad (4)$$

Où φ , δ et γ représentent le poids de chaque composante. La minimisation de la fonction objective totale se fait à l'aide d'une méthode simplex suivie de la méthode MIGRAD sans gradient [143] selon la procédure adoptée dans le programme de minimisation de fonctions MINUIT [144]. Les paramètres du potentiel sont optimisés par des itérations successives jusqu'à ce que χ^2 vise une valeur minimale.

II-9.5. Construction des boîtes de simulation

L'objectif est d'avoir pour chaque cas un potentiel représentatif du système à haute température et cela sur une large gamme de composition.

La première étape consiste à créer des boîtes de simulation (cubiques dans notre cas) de différentes compositions afin de balayer toutes les configurations possibles, tableau II-6 et II-7 pour les systèmes binaires et ternaires respectivement. Le nombre d'atomes total est défini de telle sorte que le système soit neutre électriquement. Les atomes doivent être répartis au hasard dans toute la boîte. En pratique, on part généralement de positions atomiques d'une phase cristalline connue proche du système étudié. Pour les systèmes binaires MF-AlF₃ (M=Na ou K), on a le choix entre la cryolithe et la chiolite. Puis on introduit du désordre dans le système en faisant une première simulation de dynamique moléculaire sur quelques centaines de picosecondes à une température de 4000 K. On réitère ainsi l'opération plusieurs fois en baissant la température progressivement jusqu'à atteindre la température de travail. Cette procédure permet d'obtenir un système désordonné. Nous présentons dans la figure II-17 un schéma d'une boîte de simulation de la cryolithe solide et celle d'une boîte de simulation après avoir introduit un désordre thermique. Pour effectuer cette mise en désordre, on utilise un potentiel « provisoire » dans lequel on a injecté un premier jeu de paramètres initiaux « fictifs ».

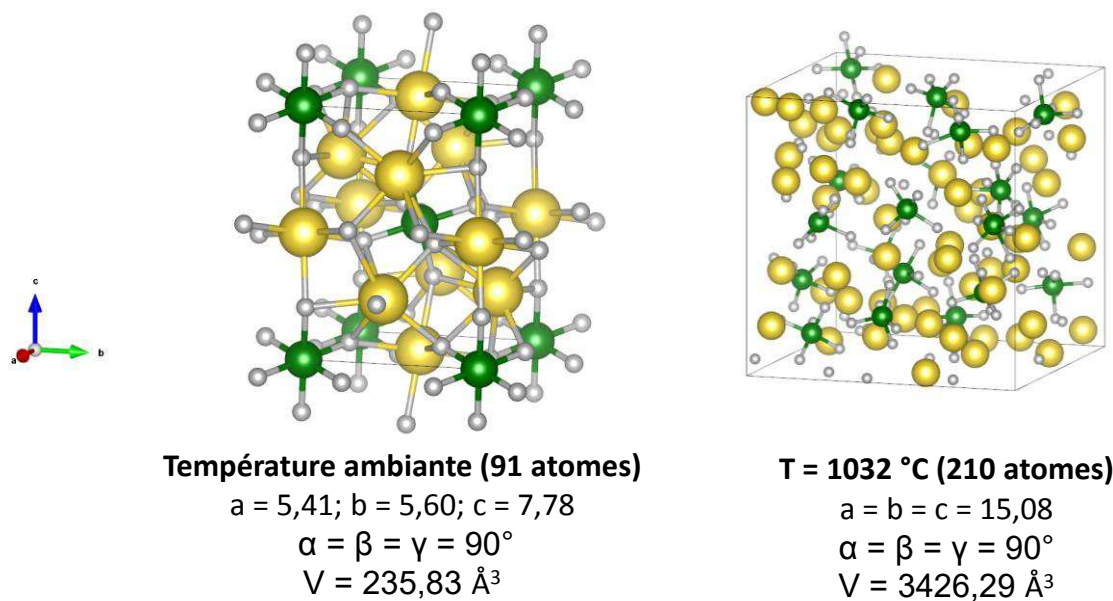


Figure II-17 : Représentation des boîtes de simulation pour la cryolithe (Na_3AlF_6) solide à gauche et de la cryolithe à l'état fondu à droite.

N°	mol % AlF_3	CR	N_{F^-}	N_{Na^+} ou N_{K^+}	$N_{\text{Al}^{3+}}$	N total
1	5	19	115	100	5	220
2	10	9	124	94	10	228
3	15	5,7	138	90	16	244
4	20	4	148	85	21	254
5	25	3	120	60	20	200
6	28	2,6	122	56	22	200
7	29	2,4	120	54	22	196
8	31	2,2	124	52	24	200
9	33	2	125	50	25	200
10	37	1,7	126	45	27	198
11	39	1,5	128	44	28	200
12	45	1,2	131	38	31	200
13	50	1	132	33	33	198

Tableau II-6 : Composition des boîtes de simulation pour les calculs de dynamique moléculaire des systèmes binaires MF- AlF_3 (M=Na ou K).

CR = % mol. NaF ou KF / % mol. AlF_3 , N_{F^-} nombre d'ions fluor, $N_{\text{Al}^{3+}}$ nombre d'ions aluminium et N_{K^+} ou N_{Na^+} nombre d'ions sodium ou potassium.

N°	CR	Al ₂ O ₃ (% mol)	Nombre d'atomes				
			N _{O2-}	N _{F-}	N _{Al3+}	N _{Na+} ou N _{K+}	Total
1	2,2	1	2	107	22	45	176
2		2	4	106	23	45	178
3		3	6	105	24	45	180
4		4	8	103	25	44	180
5		5	10	101	26	43	180
6		6	12	100	27	43	182
7		8	16	100	30	42	188
1	3	1	2	100	18	50	170
2		2	4	99	19	50	172
3		3	6	101	21	50	178
4		4	8	100	22	50	180
5		5	10	98	23	49	180
6		6	12	96	24	48	180
7		8	16	97	27	48	188

Tableau II-7 : Compositions des boîtes de simulation pour la dynamique moléculaire des systèmes ternaires MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na ou K).

II-9.6. Calculs de dynamique moléculaire classique avec le code PIM

Les simulations MD classiques sont effectuées avec le code de PIM [127], [128]. La première étape de simulation se fait dans l'ensemble canonique isobare-isotherme (NPT), c'est-à-dire, que le nombre de particules et la température sont constants (~ 1000 °C) et la pression interne moyenne est maintenue à 0 GPa, en couplant la cellule de simulation aux chaînes de thermostat Nosé-Hoover et de barostat [145], [146]. Le temps de relaxation qui définit la force du couplage du système au thermostat et au barostat est fixée à 20 ps. Pour éviter une surpression dans le système, le volume de la boîte est autorisé à changer au cours de cette phase « d'équilibration », Figure II-18.

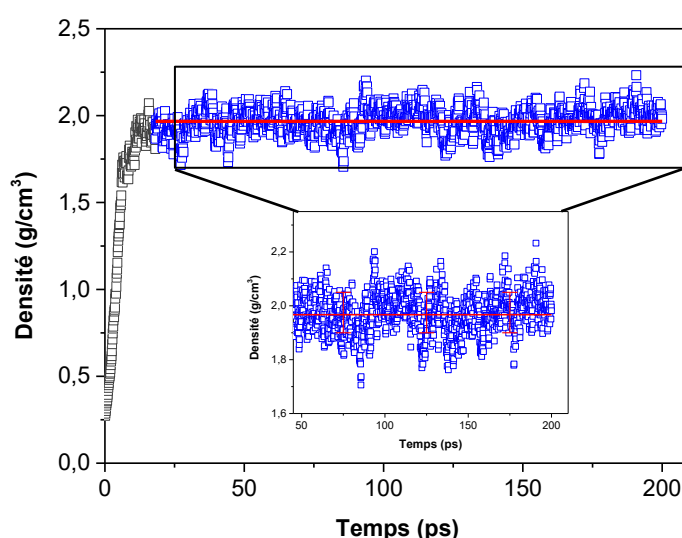


Figure II-18 : Variation de la densité lors de la simulation NPT pour la composition [67-33 mol. %] du système NaF-AlF₃ à 1305 K. La ligne rouge est la densité moyenne avec son écart type.

L'objectif de cette période, dont la durée est généralement de 150-200 ps, est de permettre au système de venir à l'équilibre en partant de positions initiales, avant de fixer le volume de la boîte. Le temps d'intégration des équations de mouvement a été fixé à 1 fs entre deux configurations atomiques consécutives au cours des calculs. La longueur de la cellule est fixée à la valeur moyenne stable de la phase NPT, un exemple de la variation de la densité avec le temps est montré sur la figure II-18, pour la configuration 67 mol. % NaF - 33 mol. % AlF₃ à 1305 K. À l'équilibre, la densité est de $1,97 \pm 0,08$ g/cm³, ce qui correspond à une taille de cellule de $15,3 \pm 0,2$ Å pour 200 atomes. L'incertitude dans la densité due au choix du volume de la cellule de simulation est faible.

La phase de production est réalisée dans l'ensemble canonique (NVT). Le volume de la cellule est fixé à la valeur moyenne stable obtenue lors de la phase (NPT). Les simulations de production ont été effectuées entre 1 et 5 ns, c'est-à-dire pendant un temps suffisamment long pour permettre d'atteindre un régime diffusif des ions afin de calculer les propriétés de transport (viscosité,

coefficients d'autodiffusion, conductivité électrique ...). Durant la phase de production des configurations atomiques au cours du temps, les positions, les forces et les dipôles de chaque ion, sont enregistrés périodiquement toutes les 0,1 picoseconde.

II-10. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques que nous avons utilisées pour la caractérisation des fluorures fondus. L'approche suivie dans le cadre de ce travail de thèse combine principalement la RMN à haute température avec les méthodes de calculs (Dynamique moléculaire et DFT). Le couplage expériences/calculs est une étape cruciale dans cette étude. Les déplacements chimiques de chaque noyau sont calculés avec le code CASTEP en partant des trajectoires atomiques générées par la dynamique moléculaire, et ensuite comparées aux mesures expérimentales. Ainsi, les potentiels d'interaction atomique utilisés dans le cadre des simulations de dynamique moléculaire sont validés grâce aux mesures RMN. Etant donné que la RMN est une technique sélective et sensible à l'ordre local autour de l'atome, le couplage avec la RMN permet de construire des potentiels d'interaction robustes, qui représentent le comportement des différents atomes constitutifs du système.

Cette démarche nous permet d'obtenir des informations qui sont inaccessibles par les expériences. Les calculs permettent de décrire la structure des mélanges en termes d'espèces plus ou moins connectées. Les distances et les interactions inter-ioniques sont également suivies par le calcul des fonctions de distribution radiale. Les données produites par simulations peuvent ensuite alimenter des modèles thermodynamiques du type thermocalc, Calphad ou des modèles de génie des procédés tels que Fluent.

L'ensemble de ces techniques nous permet de suivre *in situ* l'évolution de la structure locale, de la spéciation et de la dynamique des mélanges fondus en fonction de la composition.

Chapitre 3

Etude des Systèmes Binaires Fondus

(MF-AlF₃, M= Na, K)

Etude des systèmes binaires fondus [MF-AlF₃, M=Na, K]

Ce chapitre est principalement dédié aux résultats obtenus sur la structure et la dynamique des systèmes binaires NaF-AlF₃ et KF-AlF₃ à l'état fondu en couplant des mesures par résonance magnétique nucléaire (RMN) à haute température et des simulations de dynamique moléculaire.

En raison de son grand intérêt industriel, le système NaF-AlF₃ a déjà été considérablement étudié et offre donc l'assurance d'avoir accès à un certain nombre de données expérimentales. Nous avons choisi de débiter notre étude par les systèmes « modèles » afin de valider la méthodologie mise en place dans ce travail. L'idée est de construire *pas à pas* un potentiel classique d'interaction atomique pour nos simulations de dynamique moléculaire. Ainsi le jeu de paramètres obtenus pour le système MF-AlF₃ (M=Na, K) sera utilisé ensuite lorsqu'on ajoutera de l'alumine pour former le système ternaire MF-AlF₃-Al₂O₃ (voir chapitre 4). Tel un jeu de construction, cette méthode permet de bâtir un modèle en « empilant » pour chaque paire d'ions considérée le jeu de paramètres obtenus par la procédure d'ajustement décrite dans le chapitre 2. Cette construction permet une simplification en termes de temps de calcul et une meilleure convergence de l'ajustement en évitant de gérer trop de paramètres à la fois. A chaque introduction d'une nouvelle espèce, il suffit en effet de déterminer seulement les paramètres des nouvelles paires ioniques créées pour obtenir le potentiel d'interaction final.

Ces potentiels ont ensuite été validés en comparant les déplacements chimiques obtenus pour les 3 noyaux (²⁷Al, ²³Na et ¹⁹F) par des mesures par RMN à haute température et par des calculs *ab-initio* de constantes d'écrantage dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour tester les potentiels, nous avons également comparé des grandeurs macroscopiques telles que la viscosité et la conductivité électrique avec des données expérimentales existantes. La complémentarité entre les mesures RMN et la modélisation par dynamique moléculaire des systèmes fondus MF-AlF₃ (M= Na ou K) s'est avérée pertinente pour déterminer la spéciation de ces liquides sur une large gamme de composition à une température fixe de 1305 K ou 20°C au-dessus de la température de fusion. En plus de la présence de F⁻ libres (non connectés à un ion aluminium), la coexistence de complexes anioniques de type [AlF₄]⁻, [AlF₅]⁻², [AlF₆]⁻³ a été confirmée et quantifiée en fonction de la composition du bain. La durée de vie de ces espèces a aussi été évaluée. Cette quantification nous a permis de déduire les constantes d'équilibre des réactions régissant la présence de ces espèces et de remonter à leurs coefficients d'activité.

Afin d'évoquer tous ces aspects, nous aborderons dans un premier temps les mesures par analyse thermique et RMN à haute température. Puis nous présenterons les potentiels d'interaction développés pour les deux systèmes étudiés avant de passer à la spéciation et d'évaluer l'effet de l'alcalin dans ces

bains. Enfin, nous terminerons ce chapitre par la détermination des propriétés de transport telles que la conductivité électrique, la viscosité et les coefficients d'autodiffusion.

III-1. Analyse Thermique

Pour les systèmes étudiés, il existe plusieurs diagrammes de phase expérimentaux et/ou calculés qui peuvent présenter quelques différences au niveau des températures de fusion. Pour lever ces incertitudes, nous avons donc procédé à des analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en se plaçant dans les mêmes conditions que les mesures réalisées par RMN à haute température (creuset BN fermé, gamme de température). L'objectif étant de « caler » les mesures RMN à la température ainsi déterminée.

III-1.1. Système binaire NaF-AlF₃

Le diagramme de ce système est déjà bien connu [5], [7]–[10], néanmoins nous avons effectué une analyse DSC pour la composition 69-31 % mol NaF-AlF₃, Figure III-1. Le premier pic à 561°C correspond à la transition de la structure monoclinique (α -Na₃AlF₆) en une phase cubique à haute température (β -Na₃AlF₆). Le deuxième pic à 694°C, correspond à la transition de Na₅Al₃F₁₄ + Na₃AlF₆ (cryolithe + chiolite) à Na_bAlF_{3+b} + liquide. La valeur obtenue pour la température de fusion est de 986°C, ces résultats sont très proches de la valeur trouvée dans la littérature. [5], [7]–[10]

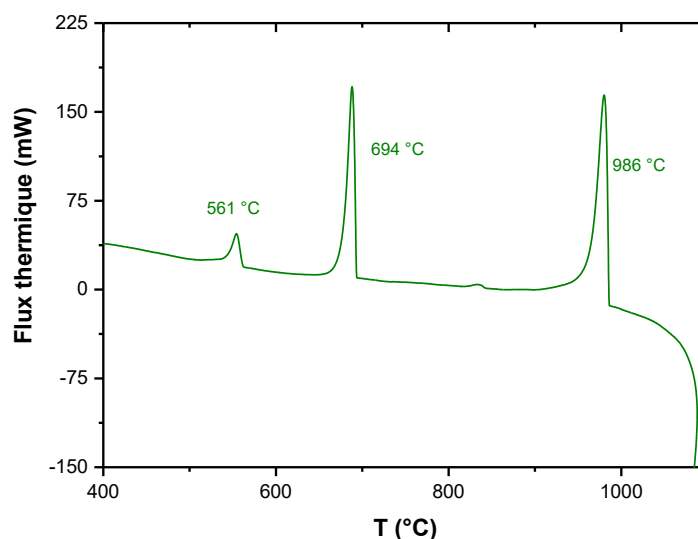


Figure III-1 : Thermogramme du mélange NaF-AlF₃ (31 % mol AlF₃).

III-1.2. Système binaire KF-AlF₃

Pour ce système, plusieurs diagrammes ont été proposés dans la littérature mais des différences significatives ont été observées notamment pour les fortes teneurs en AlF₃. Dans cette étude, nous nous sommes appuyés sur les températures de fusion calculées à l'aide du logiciel FactSage [5] en utilisant la base VLAB. Cette base compile un certain nombre de données expérimentales obtenues par différents auteurs sur lesquelles reposent les calculs thermochimiques fondés sur le principe de minimisation de l'énergie de Gibbs pour déterminer les équilibres des systèmes multiphasiques étudiés. Cette base est la propriété des membres du consortium VLAB spécialement développée pour les principaux acteurs de l'industrie de l'aluminium, actuellement elle ne peut être achetée par d'autres. C'est la seule base qui donne aujourd'hui des valeurs fiables pour le système ternaire avec le potassium. Cette base n'étant pas disponible au laboratoire, l'ensemble des températures mentionnées dans ce manuscrit ont été fournies par Vincent Stabrowski du laboratoire EMRA de chez Rio Tinto Aluminium partenaire du projet ANR dans lequel s'inscrit cette étude.

Pour vérifier expérimentalement, la fiabilité de ces températures, nous avons effectué une analyse DSC pour les compositions à 31 et 50 % mol d'AlF₃, tableau III-1. Pour la composition à 31 % mol (CR2,2) la valeur calculée par FactSage et celle mesurée par DSC sont concordantes. Par contre, pour la composition à 50 % mol d'AlF₃ (CR1) les écarts sont plus importants. Toutefois, la température mesurée à 572°C par analyse DSC est en accord avec les valeurs ATD mesurées par Phillips (574°C) [68] et Chen (575°C) [72].

% mol AlF ₃	T _{fusion} (°C) calcul FactSage	DSC T _{Fusion} (°C) par DSC
31	956	952
50	600	572

Tableau III-1 : Températures de fusion des mélanges KF-AlF₃ déterminées par FactSage et mesurées par analyse thermique (DSC).

III-1.3. Conclusions

Ces mesures DSC réalisées sur plusieurs compositions nous ont permis de vérifier que les températures de fusion obtenues dans nos conditions (creuset BN fermé) étaient bien en accord avec les valeurs reportées dans la littérature ou celles calculées par FactSage avec la base de données VLAB. Cette étape de vérification préalable ayant été effectuée et pour ne pas multiplier le nombre de mesures, nous avons donc choisi dans la suite de notre travail d'utiliser ce logiciel pour déterminer les températures de fusion pour toutes les compositions étudiées.

Compte tenu des paramètres à prendre en considération (composition, température) nous avons pris le parti de travailler à température constante (1032°C) ou à surchauffe constante de 20°C pour

garantir la fusion des mélanges lors de l'étude. Les températures de fusion utilisées sont présentées dans le tableau III-2.

% mol AlF_3		5	10	15	20	25	28	29	31	33	37	40	45	50
CR		19	9	5,7	4	3	2,6	2,4	2,2	2	1,7	1,5	1,2	1
$T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$	NaF- AlF_3	1009	971	968	1022	1049	1042	1043	1027	1007	927	822	840	916
	KF- AlF_3	875	913	973	1015	1038	1027	1020	996	973	877	776	873	640

Tableau III-2 : Températures de fusion utilisées dans cette étude pour les systèmes binaires.

III-2. Mesures RMN à haute température

Les mesures RMN en température ont été réalisées sur un spectromètre Bruker AVANCE I avec un champ magnétique de 9,4 Tesla, couplé à deux lasers CO_2 . Ce montage permet de chauffer le creuset simultanément par le haut et par le bas afin d'obtenir une meilleure homogénéité de la température au niveau de l'échantillon. La Figure III-2 présente les déplacements chimiques obtenus à une surchauffe constante de 20°C dans les mélanges fondus du binaire NaF- AlF_3 sur une large gamme de composition. Pour valider les données fournies par ce nouveau dispositif, nous avons comparé nos valeurs expérimentales avec les données antérieures publiées par Lacassagne *et al.* [31] et Nuta *et al.* [48] pour lesquelles, seul le bas du creuset avait été chauffé.

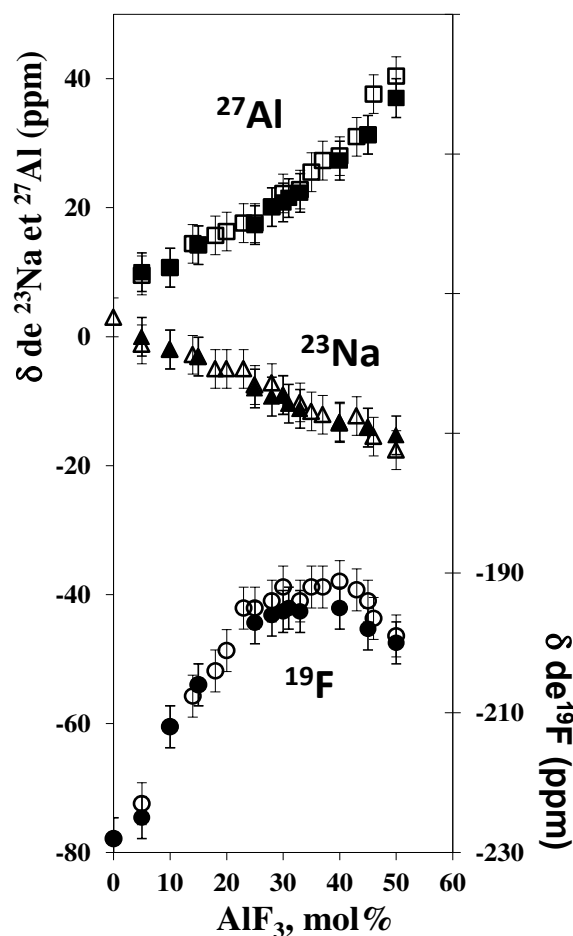


Figure III-2 : Déplacements chimiques mesurés par RMN à une surchauffe constante dans le système NaF-AlF₃ pour une gamme de composition allant de 0 à 50 % mol d'AlF₃ : en symbole vide les résultats de la thèse de I. Nuta [48] et en symbole plein les résultats de cette thèse.

Nous constatons qu'il y a un très bon accord entre les 2 jeux de données. Les différences observées sont minimales et restent incluses dans la barre d'erreur expérimentale évaluée à quelques ppm pour les 3 noyaux mesurés. L'erreur expérimentale est estimée en tenant compte de la largeur à mi-hauteur des spectres et la répétabilité des mesures. Néanmoins, ce nouveau dispositif (avec 2 lasers) permet un meilleur contrôle de la température comparé au montage avec un seul laser. Les mesures expérimentales sont aussi plus reproductibles du fait de la diminution, ou même de l'annulation du gradient de température au sein du creuset pendant les expériences. Tout en complétant les mesures pour le système NaF-AlF₃, cette étape préliminaire nous a donc permis de vérifier la bonne reproductibilité des mesures RMN suite à la mise en place de nouveaux protocoles pour l'acquisition des données et l'étalonnage de la température de l'échantillon par rapport à la puissance délivrée par les lasers.

Pour le système KF-AlF₃, les mesures RMN ont aussi été réalisées à une surchauffe de 20°C pour les noyaux ²⁷Al et ¹⁹F. La gamme de fréquence accessible par la sonde haute température ne permet pas d'observer le potassium en raison de sa faible fréquence de Larmor (10,25 et 18,7 MHz à 9,4 Tesla pour les isotopes ³⁹K et ⁴¹K respectivement).

Les résultats expérimentaux pour les deux systèmes binaires sont comparés sur la figure III-3. Pour les faibles teneurs en AlF₃, jusqu'à 20 % mol, le déplacement chimique de l'aluminium est légèrement plus élevé dans le système KF-AlF₃. Cette différence devrait donc se traduire par une coordinence moyenne de l'aluminium inférieure dans le cas du système au potassium (KF-AlF₃). En revanche pour les fortes teneurs en AlF₃, les déplacements chimiques de l'aluminium dans les deux systèmes sont très proches.

Pour le fluor, nous constatons qu'avec l'ajout d'AlF₃, le déplacement chimique du ¹⁹F tend vers la même valeur à -190 ppm, quel que soit le système considéré. Cette gamme de valeurs est attribuée aux ions fluor engagés dans les complexes avec des ions aluminium [147]–[149]. Du fait des déplacements chimiques très différents de KF ($\delta^{19F} = -148$ ppm) et NaF ($\delta^{19F} = -228$ ppm) purs, les deux courbes montrent une évolution différente mais qui correspond à la « consommation » des ions fluor libres pour former des complexes.

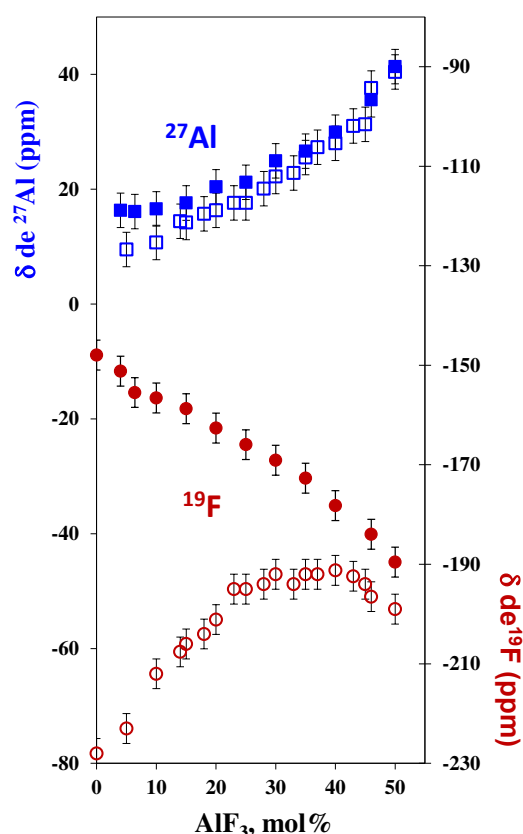


Figure III-3 : Déplacements chimiques à surchauffe constante de 20°C entre 0 à 50 % mol d'AlF₃ dans le système NaF-AlF₃ (symboles vides) et KF-AlF₃ (symboles pleins).

L'alcalin ne semble pas avoir un impact important sur l'environnement de l'aluminium sauf pour les faibles teneurs en AlF_3 , où l'on remarque que l'augmentation du rayon ionique ($\text{Na} \rightarrow \text{K}$) entraîne une diminution de la coordinence moyenne autour de l'aluminium en-dessous de 20 % mol en AlF_3 .

III-2.1. Fractions Anioniques issues des mesures par RMN

Le déplacement chimique mesuré par RMN est la moyenne des valeurs de chacune des espèces présentes dans le liquide pondérées par leur abondance. En supposant l'existence des complexes anioniques isolés $[\text{AlF}_4]^-$, $[\text{AlF}_5]^{2-}$ et $[\text{AlF}_6]^{3-}$ et de fluor libres F^- , il est possible d'extraire les fractions molaires anioniques en fonction de la teneur en AlF_3 à partir de l'évolution du déplacement chimique expérimental à haute température pour les noyaux ^{19}F et ^{27}Al . Pour cela nous avons eu recours aux équations III-1 et III-2 :

$$\delta^{exp}_F = X_F^F \cdot \delta_{F^-}^F + X_{\text{AlF}_6^{3-}}^F \cdot \delta_{\text{AlF}_6^{3-}}^F + X_{\text{AlF}_5^{2-}}^F \cdot \delta_{\text{AlF}_5^{2-}}^F + X_{\text{AlF}_4^-}^F \cdot \delta_{\text{AlF}_4^-}^F \quad \text{III-1}$$

$$\delta^{exp}_{Al} = X_{\text{AlF}_6^{3-}}^{Al} \cdot \delta_{\text{AlF}_6^{3-}}^{Al} + X_{\text{AlF}_5^{2-}}^{Al} \cdot \delta_{\text{AlF}_5^{2-}}^{Al} + X_{\text{AlF}_4^-}^{Al} \cdot \delta_{\text{AlF}_4^-}^{Al} \quad \text{III-2}$$

Où δ^{exp} représente le déplacement obtenu à partir des expériences RMN à haute température et X_j^i est la fraction atomique pour le noyau i et l'espèce anionique j . En combinant ces équations avec le bilan de la conservation des espèces fluor et aluminium, nous avons déduit les fractions anioniques pour chaque espèce en fonction de la composition. Les fractions molaires anioniques sont données par la relation :

$$x_i = \frac{n_i^0}{\sum n_i^0} \text{ où } n_i^0 \text{ est le nombre de moles initiales de l'espèce } i \text{ avec } n_i = [\text{AlF}_i]^{3-i}$$

$$\text{Conservation des ions aluminium : } [\text{AlF}_3]_0 = n_4 + n_5 + n_6$$

$$\text{Conservation du fluor : } 3[\text{AlF}_3]_0 + [\text{NaF}]_0 = 4n_4 + 5n_5 + 6n_6 + n_{F^-}$$

Il est cependant nécessaire de connaître la valeur du déplacement chimique de chaque espèce ($[\text{AlF}_x]^{3-x}$ et F^-) pour les noyaux ^{19}F et ^{27}Al dans les mélanges fondus à haute température. Nous nous sommes basés sur des mesures expérimentales et des données de la littérature [88], [90], [91][91]. Nous constatons que les déplacements chimiques pour l'aluminium ne sont pas très différents d'un système à l'autre et que les valeurs sont incluses dans la gamme de déplacements chimiques établis pour les différentes coordinences considérées (tableau III-3):

Déplacement chimique (ppm)		NaF-AlF ₃	KF-AlF ₃
$\delta^{27}\text{Al}$	AlF ₄ ⁻	38 (NaAlF ₄ fondu)	42 (KAlF ₄ fondu) [90]
	AlF ₅ ²⁻	21 [88], [91]	19 [90]
	AlF ₆ ³⁻	4 (Na ₃ AlF ₄ solide HT)	4 (K ₃ AlF ₄ solide HT) [90]
$\delta^{19}\text{F}$	F ⁻	-228 (NaF fondue) [89], [92]	-148 (KF fondue) [89], [92]
	AlF ₄ ⁻	-200 (NaAlF ₄ fondu) [31], [48]	-190 (KAlF ₄ fondu)
	AlF ₅ ²⁻	-198 [93]	-167
	AlF ₆ ³⁻	-188 (Na ₃ AlF ₄ solide HT)	-165 (K ₃ AlF ₄ solide HT)

Tableau III-3 : Valeurs de déplacements chimiques des noyaux ²⁷Al et ¹⁹F utilisés pour extraire les fractions anioniques dans les systèmes NaF-AlF₃ et KF-AlF₃.

La Figure III-4 présente les fractions anioniques ainsi déduites pour les deux systèmes binaires étudiés dans ce travail. Nous les comparons avec celles déterminées par RAMAN haute température. Outre le bon accord entre les deux techniques les fractions anioniques déduites des déplacements chimiques mesurés sont similaires quel que soit le type d'alcalin considéré. On observe une majorité de fluor libres jusqu'à 25 % molaire d'AlF₃ puis les espèces [AlF₅]²⁻ deviennent majoritaires entre 25 % et 40 % mol d'AlF₃ avec un maximum de 60 % autour de 33 % molaire d'AlF₃. Au-delà de 40 %, les complexes [AlF₄]⁻ deviennent prépondérants. La proportion de complexes [AlF₆]³⁻ reste très minoritaire quelle que soit la composition en AlF₃. Elle est cependant un peu plus élevée dans le cas du système au potassium.

Ces résultats confirment les mécanismes de dissociation entre les espèces [AlF₆]³⁻, [AlF₅]²⁻ et [AlF₄]⁻ proposées par plusieurs auteurs pour expliquer ces résultats:



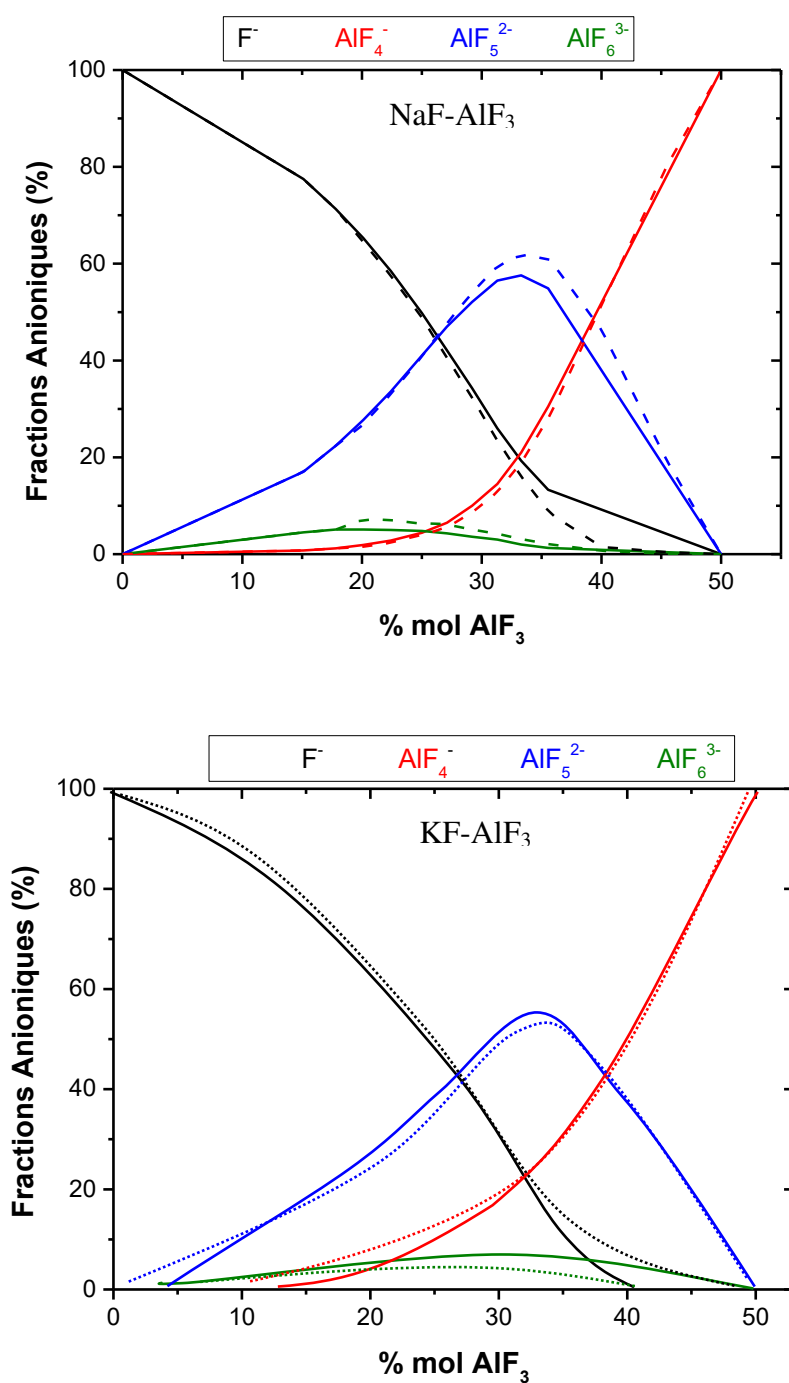


Figure III-4 : Fractions anioniques des différentes espèces en présence dans les bains NaF-AlF₃ et KF-AlF₃. En traits pleins, les données issues des expériences RMN. En pointillés les données issues des expériences Raman [76].

La RMN et le Raman ont fourni des résultats expérimentaux précieux concernant la spéciation, ce sont les seules techniques expérimentales qui permettent d'avoir accès à la structure de ces mélanges corrosifs à haute température. Pour compléter l'information structurale obtenue par les expériences, nous avons développé des potentiels d'interaction qui permettent de générer des trajectoires atomiques

au cours du temps via des simulations par dynamique moléculaire des mélanges fondus. Nous allons maintenant présenter les potentiels obtenus pour les deux systèmes binaires étudiés selon la procédure décrite dans le chapitre 2.

III-3. Simulations par dynamique moléculaire : développement des potentiels d'interaction atomique

Pour obtenir les « bons » paramètres du potentiel, la procédure d'ajustement consiste à minimiser la différence entre les forces, les dipôles et les tenseurs de contrainte calculés par dynamique moléculaire en utilisant le modèle classique PIM et ceux issus de calculs premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Notons que ce type de calculs étant coûteux en termes de temps, les boîtes cubiques ont été limitées volontairement à 200 ions dans des conditions limites périodiques.

Pour l'ajustement du système NaF-AlF₃, nous avons choisi neuf configurations parmi les cellules créées afin de représenter au mieux la gamme de composition du système souhaitée. Pour ces neuf configurations (n° 1, 5-11 et 13 du tableau II-5 du chapitre 2), l'affinement des paramètres a donc été réalisé en considérant au total 1812 ions, soient 1812 forces, 1606 dipôles induits et 9 tenseurs de contraintes. Ces forces, dipôles et tenseurs ont été calculés dans les 3 directions de l'espace (x,y et z) en « classique » avec le code PIM ou de façon ab-initio par des calculs DFT avec le code VASP.

À la fin de l'ajustement la fonction objective totale (χ^2) qui représente l'écart quadratique moyen entre les forces, les dipôles et les contraintes, obtenu pour ce système est de 5,4 %. Cette valeur est très satisfaisante et typique de ce qu'on obtient en général dans le cas des fluorures d'alcalins.

La Figure III-7 fournit pour chaque ion en abscisse la comparaison selon l'axe x entre ces forces (panneau supérieur), ces dipôles (panneau du milieu) et ces tenseurs de contrainte (panneau inférieur) obtenus avec PIM (noir) et VASP (rouge) après ajustement. Les paramètres du potentiel obtenu sont indiqués dans le tableau III-4.

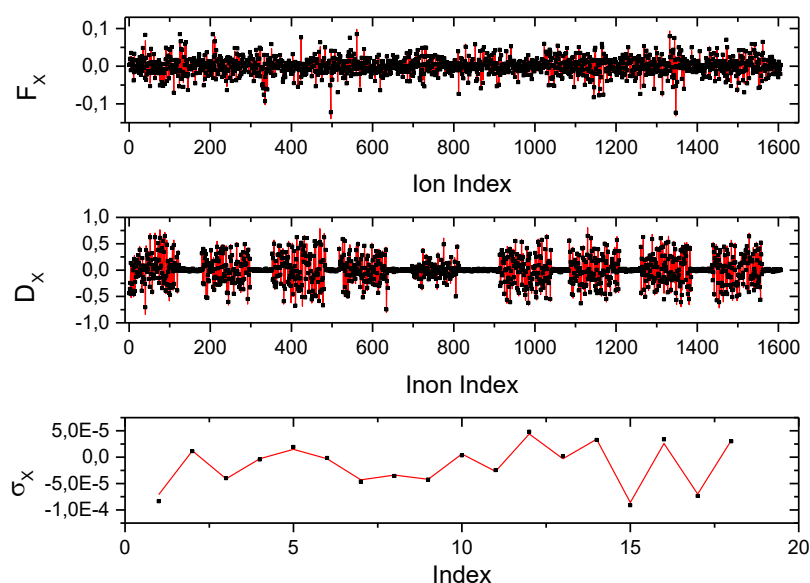


Figure III-7 : Forces, dipôles et tenseurs des contraintes (composantes suivant l'axe x) obtenus par des calculs ab initio (ligne rouge) et avec le potentiel PIM (marqueurs noirs) dans le système NaF-AlF₃.

Paires d'ions	B_{ij}	α_{ij}	C_{ij}^6	C_{ij}^8	b^{ij}	c_D^{ij}	b_D^{ij}
F ⁻ - F ⁻	392,6	2,5	3,1	104,9	1,9	2,2	2,7
F ⁻ - Al ³⁺	38,0	1,9	1,9	100,4	1,9	1,6	2,0
F ⁻ - Na ⁺	52,4	2,0	9,4	132,6	1,9	2,1	1,8
Al ³⁺ - Al ³⁺	7,6	6,5	60,0	400,0	2,2	0,1	1,8
Al ³⁺ - Na ⁺	0,2	6,4	30,0	400,0	1,9	0	10
Na ⁺ - Na ⁺	0,4	1,4	3,8	399,9	1,9	0	10

Tableau III-4 : Paramètres du potentiel d'interaction pour le système binaire NaF-AlF₃ obtenu pour une gamme de composition allant de 5 à 50% mol en AlF₃ et une plage de température comprise entre 1032 et 1730 °C (tous les paramètres sont donnés en unité atomique (u.a.)). Les valeurs grisées ont été fixées lors de la procédure.

La polarisabilité obtenue pour le fluor et le sodium est égale à 8,2 u.a. et 0,9 u.a. respectivement. Pour l'aluminium, la polarisation a été mise à zéro, en raison de son faible rayon ionique. Dans l'étude de fluorures d'alcalins fondus, Salanne *et al.* [141] reportent une polarisation égale à 7,9 et 1,0 pour le fluor et le sodium, respectivement. On observe un bon accord entre ces valeurs et les polarisations obtenues dans notre étude.

Le potentiel de dispersion tend vers des valeurs infinies négatives lorsque la distance des ions tend vers zéro, ce qui rend le potentiel d'interaction infiniment attractif. Afin d'éviter qu'à haute

température, la barrière de répulsion (répulsion Pauli) ne soit franchie, les fonctions d'amortissement de dispersion de Tang-Toennies (f_n^{ij}) ont été ajoutées via les termes dipôle-dipôle C_6^{ij} et dipôle-quadrupôle C_8^{ij} dans le potentiel de dispersion. Ces paramètres ont été laissés libres au cours de l'ajustement du potentiel.

$$V^{dispersion} = - \sum_{i,j>i} \left[\frac{f_6^{ij}(r^{ij})C_6^{ij}}{(r^{ij})^6} + \frac{f_8^{ij}(r^{ij})C_8^{ij}}{(r^{ij})^8} \right]$$

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

En revanche les valeurs du paramètre qui détermine la gamme de l'amortissement (b_{ij}) dans ces fonctions ont été fixées (voir tableau III-4) aux valeurs reportées dans la littérature pour des fluorures d'alcalin [141].

La distance entre les cations étant suffisamment grande, la contribution des dipôles à courte distance définie par les fonctions de Tang-Toennies (g_d) a été maintenue égale à 1 pour les paires $Al^{3+}-Na^+$ et Na^+-Na^+ . Pour réaliser cette condition, les paramètres c_D^{ij} et b_D^{ij} ont été fixés à 0 et 10, respectivement. Pour les paires F^- - cation ou F^- - F^- , le paramètre c_D^{ij} est généralement proche de 2,5 [150] ce qui est proche de la valeur obtenue pour la paire fluor-fluor.

Une première manière de contrôler ce potentiel est de calculer la densité du liquide. Cette dernière est obtenue à partir du nombre d'atomes (N_{at}), de la masse moléculaire (M en g/mol), du nombre d'atomes par mol (N) et du volume de la boîte de simulation (V) :

$$d (g.cm^{-3}) = \frac{N_{at}}{V} \cdot \frac{M}{N_A \cdot N \cdot 10^{-24}} \quad \text{III-7}$$

Où $N_{av} = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

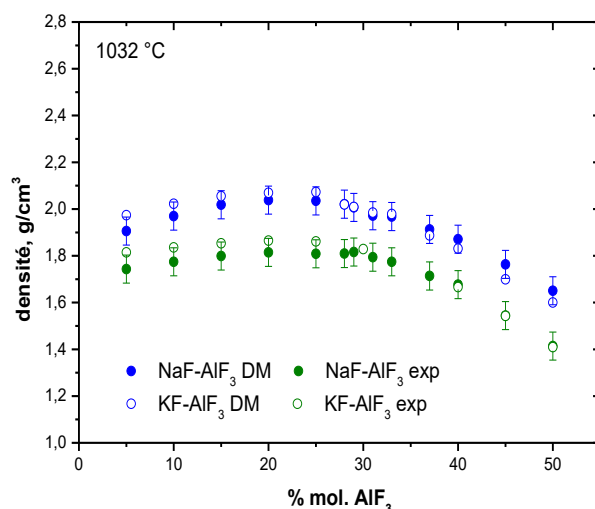


Figure III-8 : Densité des bains fondus obtenue par simulation de dynamique moléculaire (points) et expérimentalement [5], [151] (cercles vides) à 1032°C

La figure III-8 montre l'évolution de cette densité à 1032°C en fonction de la composition pour les systèmes fondus MF-AlF_3 ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$). L'accord entre ces densités calculées et celles déterminées expérimentalement est très satisfaisante. Cette densité varie assez nettement sur la gamme de composition étudiée et diminue lorsque la quantité d' AlF_3 augmente et passe par un maximum qui se produit autour de la composition correspondant à la cryolithe (pour le système NaF-AlF_3), probablement dû au changement de la structure des mélanges fondus. Pour les compositions supérieures à 25 % molaire, la densité diminue et s'accompagne d'une diminution de la coordinence moyenne de l'aluminium.

Une autre validation possible de ce potentiel réside dans le calcul des déplacements chimiques de chaque noyau. Les déplacements chimiques issus du calcul des constantes d'écrantage ont été établis à partir de la procédure décrite dans le chapitre 2, couplant des simulations de dynamique moléculaire, en utilisant le potentiel décrit ci-dessus et les calculs DFT de paramètres RMN. Connaissant les déplacements chimiques calculés pour les 3 noyaux (Al , Na , F) en fonction de la composition nous pouvons les confronter aux données expérimentales issues de la RMN à haute température obtenues pour le système NaF-AlF_3 . La figure III-9 présentant la comparaison entre ce calcul et les mesures réalisées par RMN montre qu'il y a un très bon accord entre les deux approches. Quel que soit le noyau considéré, les valeurs calculées reproduisent très bien les tendances et les valeurs des déplacements chimiques observées sur toute la gamme de composition.

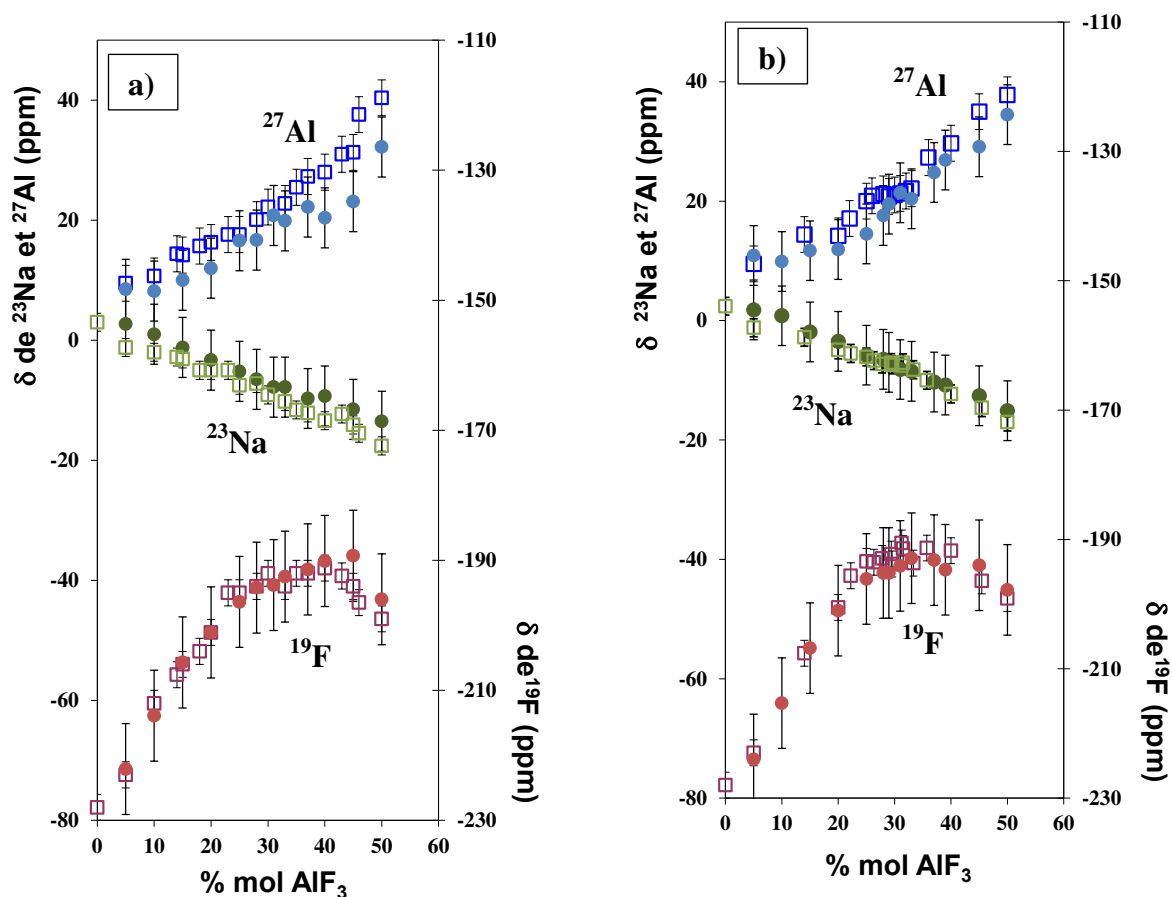


Figure III-9 : Comparaison des déplacements chimiques des noyaux ^{27}Al , ^{23}Na et ^{19}F calculés (marqueurs pleins) et mesurés par RMN (marqueurs vides) [31], [48], [152] en fonction du pourcentage molaire d' AlF_3 pour: a) surchauffe de 20°C et b) 1032°C .

L'incertitude du déplacement chimique calculé a été estimée à ± 5 ppm pour ^{27}Al et ^{23}Na et de ± 7 ppm pour ^{19}F (chapitre 2). Même si ces incertitudes sont légèrement supérieures aux incertitudes expérimentales ± 3 ppm pour ^{27}Al , ± 1 ppm pour ^{23}Na , et 2 ppm pour ^{19}F , elles restent néanmoins du même ordre de grandeur.

Ce bon accord entre la simulation et les résultats expérimentaux indique que la méthodologie mise en place permet de reproduire de façon satisfaisante les données RMN à haute température. C'est en effet la première fois, à notre connaissance, que les déplacements chimiques des noyaux ^{27}Al , ^{23}Na et ^{19}F ont été calculés pour un liquide à 1032°C .

En effet, les calculs des paramètres RMN avec la DFT sont effectués à 0 Kelvin, mais le couplage avec la DM a permis d'intégrer la dynamique et la température du liquide. Nous avons un potentiel interatomique qui reproduit l'environnement local de chaque noyau du liquide à très haute température et sur une large gamme de composition.

Ce modèle d'ions polarisables utilisé pour bâtir notre potentiel d'interaction reproduit donc avec précision la structure microscopique du mélange fondu NaF -AlF₃ à haute température sur une large gamme de composition.

Confortés dans notre démarche par les résultats précédents, nous avons adopté la même stratégie pour le système binaire KF-AlF₃. Afin d'améliorer encore la fonction objectif de l'ajustement des paramètres du potentiel, nous avons considéré les 13 configurations du tableau II-5 du chapitre 2. L'affinement a été réalisé cette fois-ci en considérant 2738 ions, ce qui représente 2738 forces, 2454 dipôles et 13 tenseurs de contrainte. La comparaison des composantes des forces, dipôles et tenseur des contraintes est représentée figure III-10. Seule la composante selon x est représentée sachant que les résultats sont analogues pour les autres composantes (x, y). La fonction objective totale (χ^2) résultante est de 2,9 %. Elle est inférieure à celle calculée dans le système NaF-AlF₃, suite à l'augmentation du nombre de configurations pour ce système. Les paramètres du potentiel obtenu sont regroupés dans le tableau III-5. Comme pour le système précédent, nous avons fixé les paramètres c_D^{ij} et b_D^{ij} pour les paires Al³⁺ - K⁺ et K⁺ - K⁺ afin d'avoir une fonction g_d égale à 1. Le paramètre b^{ij} a aussi été fixé en se basant sur des valeurs de la littérature établies pour des fluorures d'alcalin. Tous les autres paramètres ont été laissés libres pendant l'ajustement.

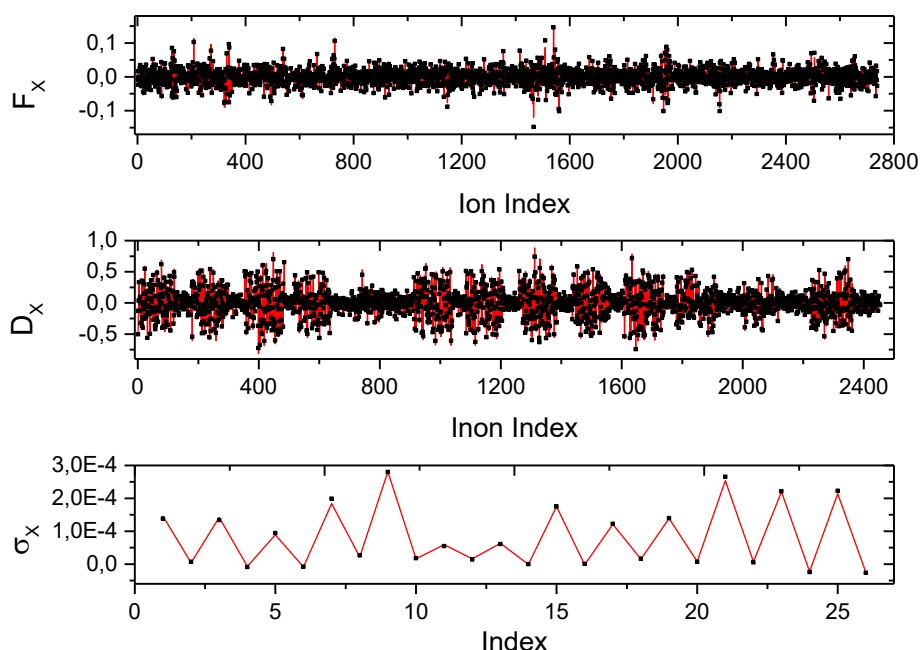


Figure III-10 : Forces, dipôles et tenseurs des contraintes (composantes suivant x) obtenus par calculs *ab initio* (ligne rouge) et avec le potentiel PIM (marqueurs noirs) dans le système KF AlF₃.

Paire d'ions	B_{ij}	α_{ij}	C_{ij}^6	C_{ij}^8	b^{ij}	c_D^{ij}	b_D^{ij}
$F^- - F^-$	124,8	2,2	16,4	10,0	1,9	0,4	1,9
$F^- - Al^{3+}$	34,6	1,8	0,5	66,2	1,9	1,6	2,0
$F^- - K^+$	58,7	1,8	45,8	56,1	1,9	2,0	1,6
$Al^{3+} - Al^{3+}$	7,6 E-4	7,8	98,2	781,5	2,2	-0,3	1,6
$Al^{3+} - K^+$	1,1	9,5	60,0	800,0	1,9	0	10
$K^+ - K^+$	150,0	2,0	60,0	500,0	1,9	0	10

Tableau III-5 : Paramètres du potentiel pour le système KF-AlF₃ (tous les paramètres sont donnés en unité atomique (u.a.)). La polarisabilité obtenue pour les noyaux fluor et potassium est de 7,7 u.a. et 4,9 u.a. respectivement. Pour l'aluminium, la polarisabilité a été mise à zéro.

On s'attend intuitivement à une augmentation de la polarisation de l'ion avec son rayon à charge constante. Ce qui est vérifié dans cette étude pour les alcalins Na⁺ avec 0,9 u.a. et K⁺ avec 4,9 u.a.. Dans la littérature la polarisation reportée pour le potassium est de 5,0 u.a., soit une valeur très semblable à celle obtenue dans ce travail [141], [150].

Pour les deux systèmes binaires de cette étude, les polarisabilités du fluor obtenues sont très proches (8,2 pour NaF-AlF₃ et 7,7 pour KF-AlF₃) et restent dans la gamme attendue pour les fluorures fondus (7,9 u.a.). Bien que l'on puisse penser que la polarisation d'une molécule ou d'un ion soit une propriété intrinsèque, qui reste inchangée en passant de la phase gazeuse à n'importe quelle phase condensée, ceci n'est pas le cas en raison de l'effet de confinement du potentiel lié à l'environnement local autour des ions fluor. Si la valeur moyenne de la polarisation pour F⁻ reportée est bien de 7,9 u.a pour les fluorures d'alcalins fondus, il a déjà été montré que cette polarisabilité évoluait selon la taille d'alcalin, passant de 7,8 à 11,8 u.a. pour le LiF et le CsF, respectivement [131], [141], [150], [153].

Pour les paramètres du potentiel de répulsion (B_{ij} et α_{ij}) les valeurs sont dans la gamme de résultats que l'on peut trouver dans la littérature, Figure III-11. Le potentiel de répulsion augmente avec le rayon ionique en raison de l'écrantage électronique.

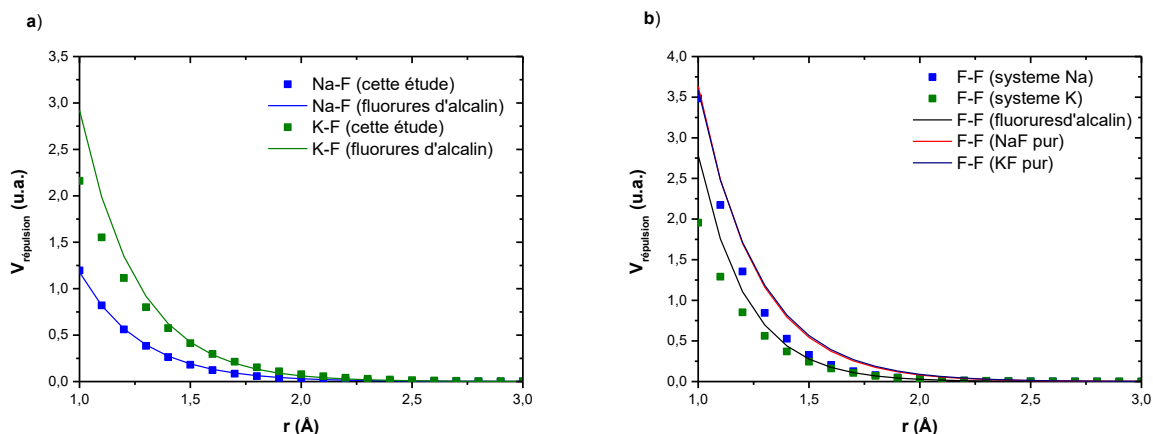


Figure III-11 : Comparaison des paramètres de répulsion obtenus dans ce travail et ceux publiés pour les fluorures d'alcalins fondus [141] pour les paires : a) cation-fluor et b) fluor-fluor.

En conclusion, les petites différences observées entre les paramètres obtenus dans cette étude et ceux déjà publiés, dépendent du système étudié, de la procédure d'ajustement des paramètres et du nombre de configurations utilisées lors de l'ajustement. Cependant bien que nous ayons fait le choix d'un ajustement sur une large gamme de composition, nous constatons que les paramètres du potentiel de polarisation et de répulsion restent du même ordre de grandeur que les valeurs publiées pour d'autres mélanges de fluorures d'alcalin.

En utilisant ce potentiel dans nos simulations de dynamique moléculaire, nous avons pu extraire 10 configurations atomiques régulièrement espacées tout au long de la dynamique de 1 ns.

Puis comme pour le système précédent, nous avons calculé avec la DFT les déplacements chimiques pour les trois noyaux (^{27}Al , ^{19}F et ^{39}K) en fonction du % molaire d' AlF_3 , figure III-12.

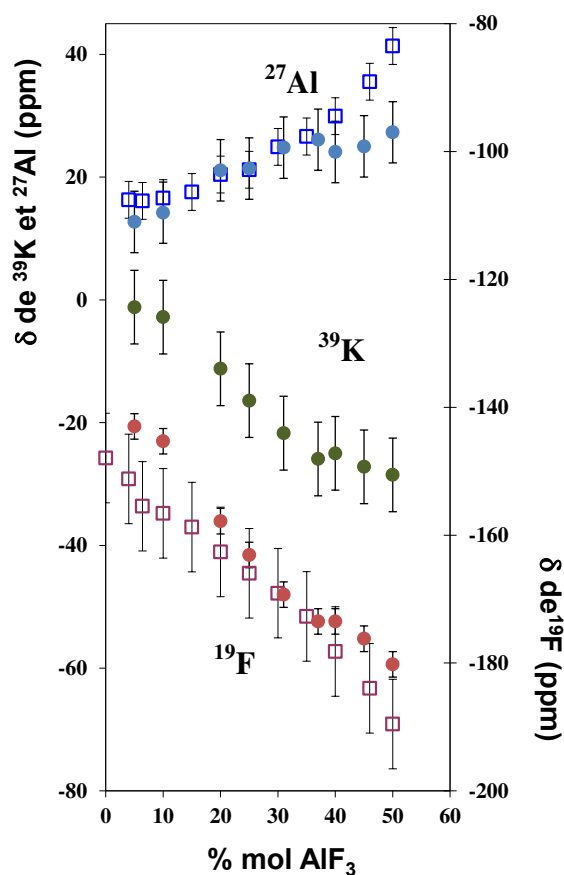


Figure III-12 : Comparaison des déplacements chimiques calculés (marqueurs pleins) et mesurés (marqueurs vides) à une surchauffe constante de 20°C au-dessus du point de fusion en fonction du % molaire d'AlF₃.

Nous observons à nouveau, un très bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées. Là encore l'évolution des déplacements chimiques en fonction de la teneur en AlF₃ est bien reproduite dans ce domaine de composition. En revanche, pour les fortes teneurs en AlF₃ (> 40 % mol), on note un écart de 10 à 15ppm entre les valeurs des déplacements chimiques calculés et ceux mesurés pour l'aluminium.

Ceci peut s'expliquer dans un premier temps par l'incertitude des températures de fusion dans cette gamme de composition. Selon le logiciel FactSage [5] et la valeur reportée par Phillips [68] sur son diagramme de phase, nous pouvons enregistrer jusqu'à 29°C d'écart pour une teneur de 50% molaire en AlF₃ (tableau III-6).

% mol AlF ₃	T _{fusion} (°C)	T _{calcul} (°C)	δ ²⁷ Al (ppm)	δ ¹⁹ F (ppm)	δ ³⁹ K (ppm)
50	600 [5]	620	27,3	-180,2	-32,1
	571 [68]	591	20,8	-175,3	-30,7

Tableau III-6 : Calcul des déplacements chimiques δ²⁷Al, δ¹⁹F et δ³⁹K pour deux températures de fusion.

Il est clair que la température peut jouer ici un rôle important. Pour évaluer cet impact sur le calcul du déplacement chimique des différents noyaux étudiés, nous avons effectué le calcul des paramètres RMN selon la température de fusion donnée par le logiciel FactSage (qui nous a servi de référence pour nos mesures RMN) et celle reportée par Phillips. On constate que les écarts sont plus importants pour le noyau aluminium (~7 ppm) que pour le fluor par exemple (~2 ppm). Ceci pourrait donc expliquer pourquoi nous enregistrons une plus forte divergence dans le cas des noyaux aluminium.

Une autre explication peut être corrélée à la large gamme de température dans laquelle le potentiel d'interaction a été développé (entre 1032°C et 1730 °C). Or dans le système au potassium, compte tenu de la gamme de composition explorée, les températures de fusion varient entre 1020°C et 580 °C ($\Delta T = 440^\circ\text{C}$) contrairement au $\Delta T = 230^\circ\text{C}$, dans le système sodique (T_{fusion} comprise entre 1030°C-800 °C). La différence est donc trop grande pour que le potentiel interatomique puisse couvrir à la fois une large gamme de compositions et de températures.

Ceci se confirme aussi avec la densité mesurée ou calculée à une température de surchauffe constante de 20°C. Les variations de densité sont très faibles jusqu'à 45 % mol d' AlF_3 , Figure III-13. On constate également une chute de cette densité vers 50 % molaire en AlF_3 .

Nous observons que la densité calculée pour le système KF-AlF_3 ne reproduit pas l'expérience à partir de 45 % mol d' AlF_3 comme pour les déplacements chimiques RMN. Si l'on se fie à ces données expérimentales, il semblerait donc que le potentiel interatomique KF-AlF_3 ne soit pas valable pour des températures inférieures à 700°C. Quoiqu'il en soit, nous pouvons valider notre potentiel sur une gamme allant de 5 % molaire jusqu'à 45 % molaire d' AlF_3 . Au-delà de cette valeur les résultats doivent être analysés avec précaution, on considérant la sublimation probable d' AlF_3 .

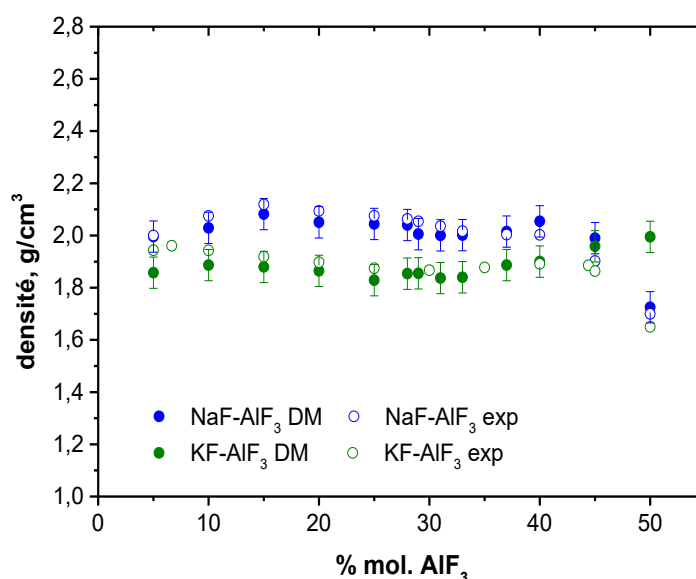


Figure III-13 : Densités des bains fondus MF-AlF_3 ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) obtenues par dynamique moléculaire (cercles pleins) et expérimentalement par [5], [151] (cercles vides).

En résumé, nous avons développé les potentiels pour les deux systèmes binaires. Pour valider ces potentiels, nous nous sommes appuyés sur la RMN à haute température qui est la seule technique qui nous permette d'effectuer une validation avec l'analyse de l'environnement local de chaque noyau. Cette validation a été réalisée par le biais d'une comparaison entre les déplacements chimiques calculés et ceux mesurés expérimentalement à haute température. La bonne représentation des déplacements chimiques est une preuve très solide de la validation des potentiels d'interaction utilisés dans les simulations. Cette validation est réalisée sur une large gamme de composition, 0-50 % molaire dans l'état fondu. De plus les densités des bains fondus calculées sont concordantes avec les mesures expérimentales.

III-4. Spéciation à haute température issues des simulations

L'analyse statistique des trajectoires ioniques produites par les simulations de dynamique moléculaire permet de rendre compte des espèces présentes autour d'un ion donné connaissant leurs positions atomiques à chaque instant de la dynamique. La seule chose dont nous avons besoin pour réaliser ce travail est de connaître le rayon de la sphère de coordinence autour de l'atome sélectionné. Cette information nous est donnée par l'exploitation des fonctions de distribution radiale (RDF) notées $g(r)$, calculées lors de la simulation.

III-4.1. Analyse qualitative des fonctions de distribution radiale :

Les RDF partielles de chaque paire d'ions sont représentées sur la figure III-14 pour une composition de 31 % molaire d' AlF_3 dans les systèmes binaires MF-AlF_3 ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) à 1305K.

D'un point de vue qualitatif, la RDF de la paire Al-F présente un premier pic étroit et très intense, caractéristique d'une forte interaction covalente et ionique conduisant à la formation de complexes de coordination bien définis (AlF_x^{3-x}). De plus, on observe un minimum bien marqué avec une très faible valeur de $g(r)$. Ceci indique que les ions fluor doivent traverser une grande barrière pour sortir de la première sphère de solvation des ions aluminium [154].

En revanche, le premier pic de la RDF pour la paire Na-F est beaucoup moins intense et plus large, ce qui révèle une première sphère de coordination moins structurée autour des cations Na^+ et K^+ . La valeur supérieure de $g(r)$ du premier minimum, suggère que l'échange des ions de sodium et potassium se fait facilement entre la première et la deuxième sphère de coordination des ions aluminium et fluor. Pour cette composition, le premier pic Al-F indique une distance entre 2 voisins de 1,7 Å pour les deux systèmes.

En ce qui concerne la distance d'un fluor dans la sphère de l'alcalin, elle est plus courte pour le sodium : 2,2 Å pour Na-F et 2,6 Å pour la paire K-F. Le fait d'avoir des liaisons plus longues est cohérent avec le fait que la taille de l'alcalin ait augmenté. En effet, d'après la table de Shannon [155], les rayons ioniques sont de 0,99 Å et 1,37 Å pour Na^+ et K^+ respectivement pour une coordinence de 4.

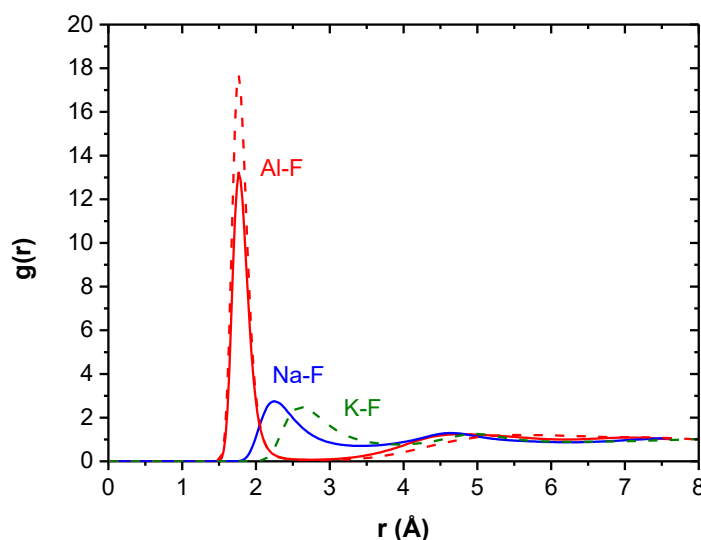


Figure III-14 : Fonctions de distribution radiale partielles (Al-F et M-F, M=Na ou K) obtenues par dynamique moléculaire pour la composition [69-31% molaire] à 1032°C dans les systèmes : NaF-AlF₃ (ligne) et KF- AlF₃ (pointillé).

Si on s'intéresse maintenant au premier minimum de la RDF pour la paire Al-F qui délimite le rayon de la sphère de coordinence des ions fluor autour des ions aluminium, nous constatons (tableau III-7) que sa position diminue avec la concentration d'AlF₃ dans les mélanges. Cette diminution de la taille des complexes AlF_x^{3-x} combinée avec le raccourcissement de la longueur de la liaison Al-F suggère donc une baisse de la coordination moyenne de l'aluminium. Nous reviendrons sur ce point de façon quantitative un peu plus tard dans la discussion de nos résultats.

AlF ₃ (mol %)	Position du premier minimum (Å)	
	NaF-AlF ₃	KF-AlF ₃
50	2,05	2,01
40	2,14	2,11
33	2,17	2,15
25	2,22	2,17
5	2,24	2,20

Tableau III-7 : Evolution de la position du premier minimum de la RDF pour les paires Al-F en fonction de la teneur en AlF₃ à 1032°C dans les systèmes binaires MF-AlF₃ (M=Na, K).

III-4.2. Potentiel de force moyen pour les paires Na-F et K-F

Revenons maintenant un instant sur la sphère de solvation des ions alcalins (M= Na, K) dans nos systèmes binaires. Afin d'évaluer la force de la liaison M-F, nous avons calculé le potentiel de force moyen (PMF) pour les paires Na-F et K-F à l'aide de l'équation suivante [156] :

$$PMF \left[\frac{KJ}{mol} \right] = -k_B \cdot N_A \cdot T \cdot \ln[g(r)]$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($1,38064852 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), N_A le nombre d'Avogadro ($6,022140857 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et T la température (1032 °C).

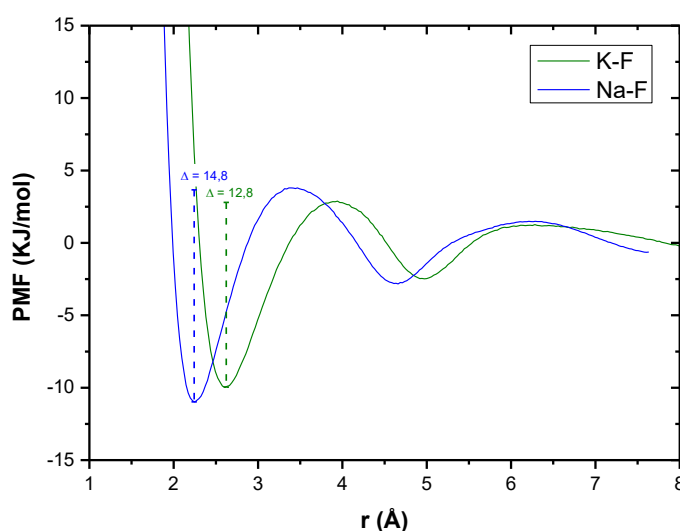


Figure III-15 : Potentiel de force moyen (PMF) calculé pour la paire M-F à 1305K pour la composition [69-31% molaire] dans les systèmes NaF-AlF₃ (bleu) et KF- AlF₃ (vert).

Sur la Figure III-15, nous pouvons remarquer que l'énergie de barrière (notée Δ sur le graphe) correspondant à la différence d'énergie entre le premier maximum et le premier minimum de la PMF, est plus élevée pour le système au sodium. Ceci indique donc que les ions fluor contenus dans la sphère de coordination du sodium, même s'ils sont moins liés qu'avec l'aluminium, sont plus difficiles à séparer que lorsqu'ils sont en présence du potassium. En d'autres termes, pour une température identique, le fait que l'interaction entre alcalin-fluor soit plus forte avec le sodium pourrait aller dans le sens d'une plus grande dissociation du KF.

Ce résultat semble en accord avec les données de fluoroacidité qui sont basées sur la quantité de fluorures libres dans les fluorures fondus. Les mesures de fluoroacidité montrent que 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 donneur de F^- (fluorobasique) [157]. Cette échelle de fluoroacidité est en accord avec les calculs de dynamique moléculaire visant à déterminer la polarisabilité des éléments [141], [158]. A ce stade, il

est néanmoins très difficile de pouvoir quantifier le taux de dissociation de KF et de NaF en fonction de la composition et de la température. Cela impliquerait d'effectuer notamment des calculs d'énergie de liaison en introduisant en plus du caractère ionique une part de covalence difficilement chiffrable pour l'instant en l'absence de données expérimentales.

En l'absence d'informations sur ce taux « partiel » de dissociation, nous avons donc considéré une dissociation totale pour KF et NaF dans le calcul des coordinences des ions Al^{3+} , c'est-à-dire que tous les ions fluor non liés à un aluminium sont libres. D'autre part, comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent, la première sphère de solvation de l'alcalin-fluor est large et moins structurée en raison des grandes distances alcalin-fluor. Par conséquent, la liaison alcalin-fluor est très faible en comparaison avec la liaison $\text{Al}^{3+}\text{-F}^-$. La barrière d'énergie à franchir est bien plus grande pour l'aluminium que pour les alcalins quels que soient le système et la composition (figure III-16).

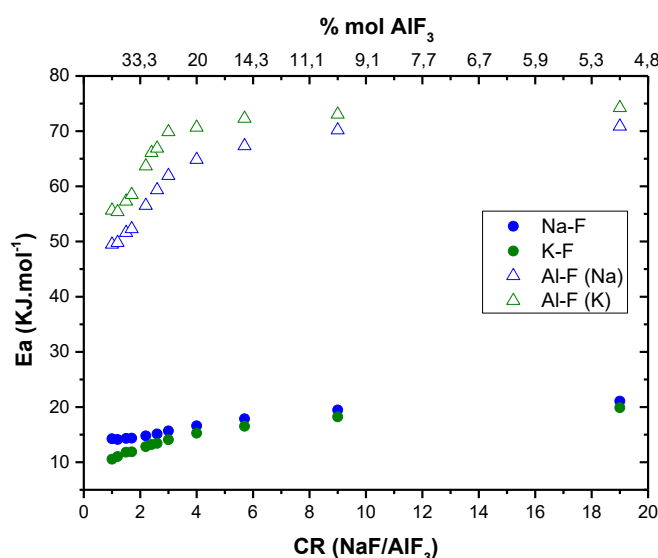


Figure III-16 : Energie d'activation à 1032 °C pour la paire alcalin-fluor et $\text{Al}^{3+}\text{-F}^-$ en fonction de la composition dans les systèmes NaF- AlF_3 (bleu) et KF- AlF_3 (vert).

La différence d'énergie d'activation entre Na-F et K-F est surtout visible pour des rapports cryolitiques (CR) acides (fortes concentrations en AlF_3) mais cela reste assez faible, tableau III-8. Enfin, pour le système KF- AlF_3 la barrière Al-F semble plus difficile à franchir ce qui revient à confirmer la capacité du potassium à plus stabiliser les espèces anioniques ($[\text{AlF}_x]^{3-x}$) que le sodium en ralentissant la rentrée et/ou la sortie des ions fluor de la sphère de solvation de l'aluminium en fonction du temps.

CR	Ea (KJ/mol) Na-F	Ea (KJ/mol) K-F	ΔEa
1	14,25	10,56	3,7
1,2	14,13	11,02	3,1
1,5	14,32	11,81	2,5
1,7	14,37	11,89	2,5
2,2	14,79	12,84	2,0
2,6	15,14	13,42	1,7
3	15,67	14,07	1,6
4	16,59	15,25	1,3
5,7	17,88	16,50	1,4
9	19,47	18,22	1,3
19	21,07	19,90	1,2

Tableau III-8 : Energie d'activation à 1032 °C pour les paires Na-F et K-F dans les systèmes NaF-AlF₃ et KF-AlF₃, respectivement.

III-4.3. Calculs des coordinences : fractions atomiques et fractions anioniques

Pour quantifier la coordinence des ions aluminium, nous avons utilisé le premier minimum des RDF (Al-F) pour définir le rayon de la première sphère de solvation autour de chaque cation contenu dans la boîte de simulation. Pour obtenir une bonne statistique de comptage, l'analyse a été effectuée en moyenne sur 10000 configurations atomiques extraites à intervalles réguliers sur une dynamique de 1 nanoseconde. Ce décompte donne accès à la fraction atomique d'ions aluminium possédant, par exemple, 4, 5 ou 6 voisins fluor pour former des complexes anioniques du type $[AlF_x]^{3-x}$.

L'information locale concernant les ions fluor peut également être étudiée par le biais du nombre de liaisons que le fluor possède avec les ions aluminium. Pour cela le calcul se base sur une comparaison entre les distances (F-F) et (Al-F) définies par les premiers minimums des RDF (F-F) et (Al-F). Nous pouvons alors distinguer trois types d'ions fluor : des fluor libres lorsque les ions fluor ne sont connectés à aucun aluminium, des fluor liés avec un aluminium lorsqu'ils sont engagés dans des monomères du type $[AlF_x]^{3-x}$, et enfin des fluor liés à deux voisins aluminium lorsqu'ils pontent deux monomères pour former des dimères du type $[Al_2F_m]^{6-m}$.

Nous pouvons observer sur la figure III-17 que le pourcentage de fluor engagés dans des complexes du type $[AlF_x]^{3-x}$ augmente avec la concentration d'AlF₃ au détriment du pourcentage de fluor libres. L'existence d'ions fluor liés à deux aluminium pour des dimères du type $[Al_2F_m]^{6-m}$ apparaît surtout pour des teneurs supérieures à 25 % molaire d'AlF₃. Les liquides dans ces systèmes forment essentiellement des complexes anioniques isolés. La fraction atomique de ces dimères est inférieure à 7 % pour le système sodique et inférieure à 2,5 % pour le système potassique. Cette quantité de

dimères reste néanmoins très négligeable en proportion du nombre de monomères. Pour cette raison et parce qu'il est impossible de déterminer la seconde sphère de coordinence des ions fluor liés à deux aluminium faute de critères pertinents, nous avons choisi de ne pas les prendre en considération dans le calcul des fractions anioniques des espèces présentes dans le bain.

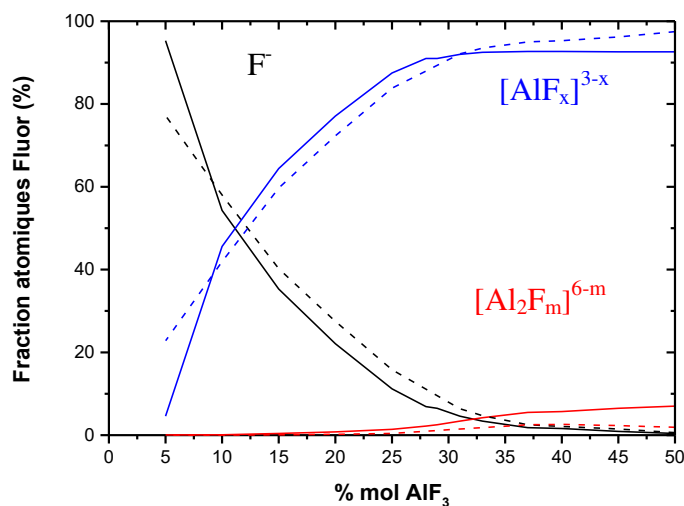


Figure III-17 : Fractions atomiques de fluor: fluor libre (noir) ; fluor pontant un aluminium (bleu) et fluor pontant deux aluminium (rouge) en fonction du % molaire d' AlF_3 à 1032 °C pour les systèmes : NaF-AlF_3 (ligne) et KF-AlF_3 (pointillé).

Généralement, les articles s'intéressant à la spéciation dans ces milieux montrent seulement la coordinence autour du fluor (la fraction atomique du fluor comme dans la figure précédente) et la coordinence autour de l'aluminium (la fraction atomique de l'aluminium). Malheureusement, cette présentation partielle ne permet pas de faire une comparaison directe avec les données issues des expériences de Raman ou de RMN à haute température. Cela tient au fait que l'on compare des fractions atomiques obtenues par le calcul avec des fractions anioniques déduites des expériences. Pour remonter aux fractions anioniques par le calcul il est donc nécessaire d'effectuer une étape supplémentaire afin de combiner les fractions atomiques du fluor et celles de l'aluminium. Cette étape consiste à faire un bilan des espèces fluorées en intégrant au calcul les ions fluor libres et en divisant par le nombre de fluor correspondant x , la fraction atomique de chaque espèce $[\text{AlF}_x]^{3-x}$. Les fractions anioniques résultantes de ce calcul sont présentées sur la figure III-18 pour le système NaF-AlF_3 et la figure III-19 pour le système KF-AlF_3 . Nous les avons comparées avec les fractions anioniques déduites des expériences par RMN et Raman à haute température. Nous avons estimé l'incertitude à $\pm 5\%$ sur ces fractions anioniques après avoir effectué plusieurs tests sur les paramètres intervenants dans nos simulations de dynamique moléculaire :

- Taille de boîte (200, 500 et 900 atomes)

- Durée de la dynamique (1 ou 2 ns)
- Nombre de configurations extraites (10000 ou 20000)
- Espacement entre chaque configuration atomique extraite (100 ou 200 ps)
- longueur de la boîte de simulation

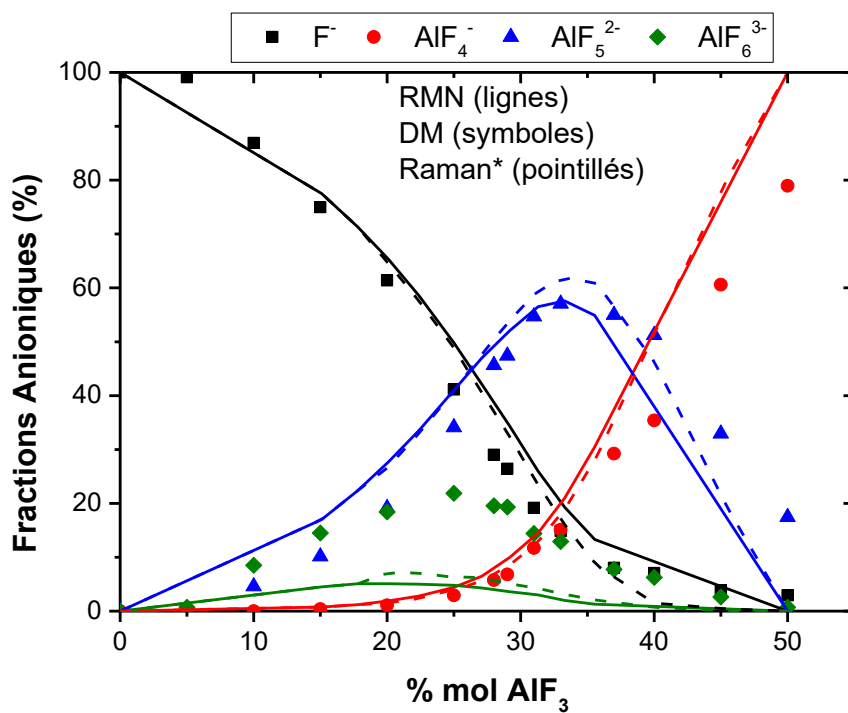


Figure III-18 : Fractions anioniques du système NaF-AlF₃ déduites d'expériences RMN (ligne) à 1050°C, d'expériences RAMAN (pointillés) à 1020°C; et de simulations par dynamique moléculaire (marqueurs) à 1032°C.

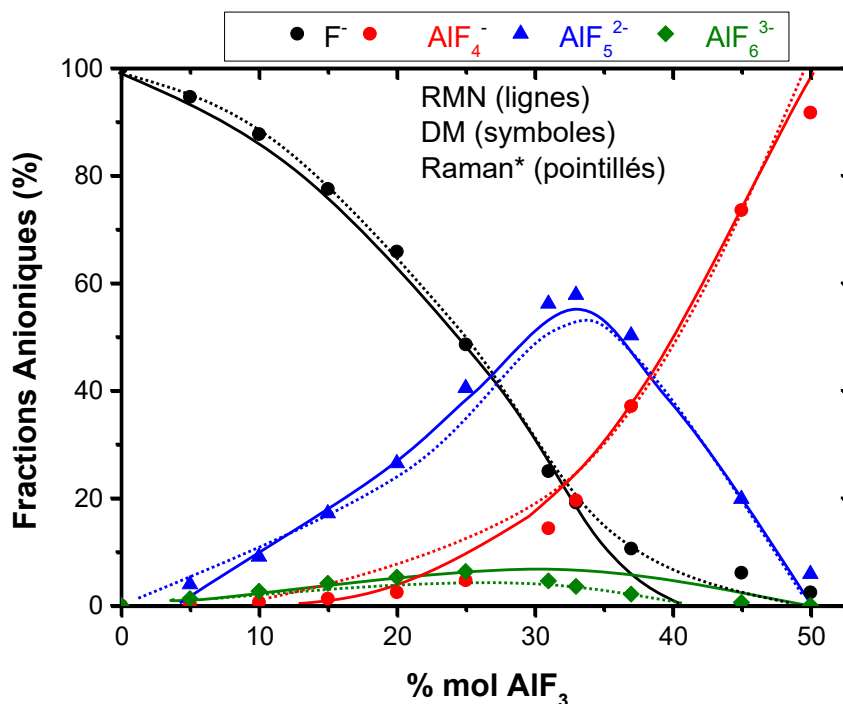


Figure III-19 : Fractions anioniques du système KF-AlF₃ déduites des expériences par RMN (ligne) à une température de surchauffe constante, des expériences RAMAN (pointillé) à 1000°C et de calculs issus de la dynamique moléculaire (marqueurs) à 1032°C.

Dans les deux cas étudiés, nos calculs reproduisent très bien l'évolution des ions fluor libres et celle des espèces [AlF₄]⁻ et [AlF₅]²⁻ sur une large gamme de composition en AlF₃. En revanche, il semblerait que nous surestimions systématiquement par nos calculs la contribution des complexes [AlF₆]³⁻ par rapport aux valeurs déduites des expériences. Avec un écart maximum de 10 % à 25% molaire d'AlF₃, cette surestimation semble nettement plus prononcée pour le système au sodium que pour le système au potassium notamment pour les fortes teneurs en AlF₃. Le fait que les expériences et les calculs n'aient pas été réalisés à la même température, pourrait expliquer la différence observée. Cependant, cet effet lié à la température devrait aussi logiquement affecter les autres espèces. La seconde hypothèse pour expliquer cette différence réside dans le fait que nous avons négligé dans nos calculs la présence de dimères [Al₂F_m]^{6-m} pour les concentrations en AlF₃ supérieures à 30 % molaire. Or un dimère de type [Al₂F₁₁]⁻⁵ peut être effectivement compté comme deux monomères [AlF₅]²⁻ qui auraient un fluor en commun pour donner un complexe [AlF₆]³⁻. Or nous rappelons ici que nous avons estimé précédemment une proportion de dimères de l'ordre de 7% pour le système sodique contre seulement 2,5% pour le système potassique. Ceci expliquerait donc pourquoi l'accord est bien meilleur avec KF.

Quoi qu'il en soit, hormis cette surestimation du [AlF₆]³⁻, nous confirmons que l'espèce [AlF₅]²⁻ est bien majoritaire dans les deux systèmes entre 25 % et 40 % mol d'AlF₃ comme cela a déjà été montré par les expériences RMN et Raman. On remarque que l'espèce [AlF₆]^{3-x} est plus stable dans les

systèmes au sodium. Dans la gamme 0-30 % molaire d'AlF₃, la coordinence moyenne passe de 5,75 à 5,2 avec l'augmentation du rayon ionique (Na→K) de l'alcalin (Figure III-20). Au-delà de cette valeur, la coordinence moyenne tend vers 4 lorsque la teneur en AlF₃ augmente (CR plus acide) quel que soit l'alcalin.

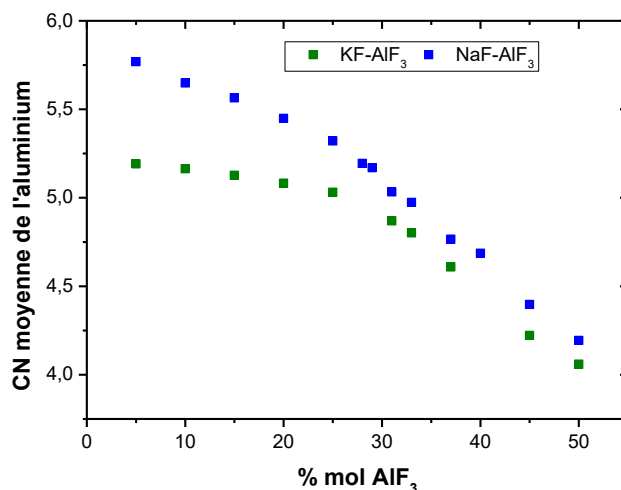


Figure III-20 : Coordinence moyenne de l'aluminium dans les bains fondus MF-AlF₃ (M=Na, K) obtenue par des calculs de dynamique moléculaire à 1032°C.

III-4.4. Calculs des constantes d'équilibres

Grâce à la spéciation nous pouvons remonter aux constantes d'équilibre des réactions de dissociation III-4, III-5 et III-6 des espèces (AlF₆³⁻, AlF₅²⁻, AlF₄⁻). La constante d'équilibre est définie par un opérateur des activités chimiques (α_i) des espèces chimiques de la réaction :

$$K = \prod \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_{ref}} \right)_{(eq)}^v$$

Avec v le coefficient stœchiométrique algébrique et α_{ref} l'activité de référence. L'activité chimique est définie comme la concentration active de l'espèce en solution. Dans une solution idéale l'activité chimique de l'espèce i est égale à sa fraction molaire (concentration). Pour les solutions diluées, l'activité du solvant est égale à 1 et l'activité du soluté est prise égale au rapport de la concentration de l'espèce sur une concentration de référence. Dans un premier temps, nous avons utilisé cette approximation pour déterminer les constantes d'équilibre stœchiométriques en prenant les fractions anioniques (x) obtenues par les calculs de DM et par la RMN. Les composés de référence sont choisis en fonction de la concentration maximum pour chaque espèce.

$$M_3AlF_6 \leftrightarrow M_2AlF_5 + MF \quad K'_{65} = \frac{\alpha_5^{ideal} \cdot \alpha_{NaF}^{ideal}}{\alpha_6^{ideal}} = \frac{x_5 \cdot x_F}{x_6} \cdot \frac{x_6^{ref}}{x_5^{ref} \cdot x_{NaF}^{ref}}$$

$$M_2AlF_5 \leftrightarrow MAlF_4 + MF \quad K'_{54} = \frac{\alpha_4^{ideal} \cdot \alpha_{NaF}^{ideal}}{\alpha_5^{ideal}} = \frac{x_4 \cdot x_F}{x_5} \cdot \frac{x_5^{ref}}{x_4^{ref} \cdot x_{NaF}^{ref}}$$

$$M_3AlF_6 \leftrightarrow MAlF_4 + 2MF \quad K'_{64} = \frac{\alpha_4^{ideal} \cdot \alpha_{NaF}^{ideal^2}}{\alpha_6^{ideal}} = \frac{x_4 \cdot x_F^2}{x_6} \cdot \frac{x_6^{ref}}{x_4^{ref} \cdot x_{NaF}^{ref^2}}$$

Où M= Na, K

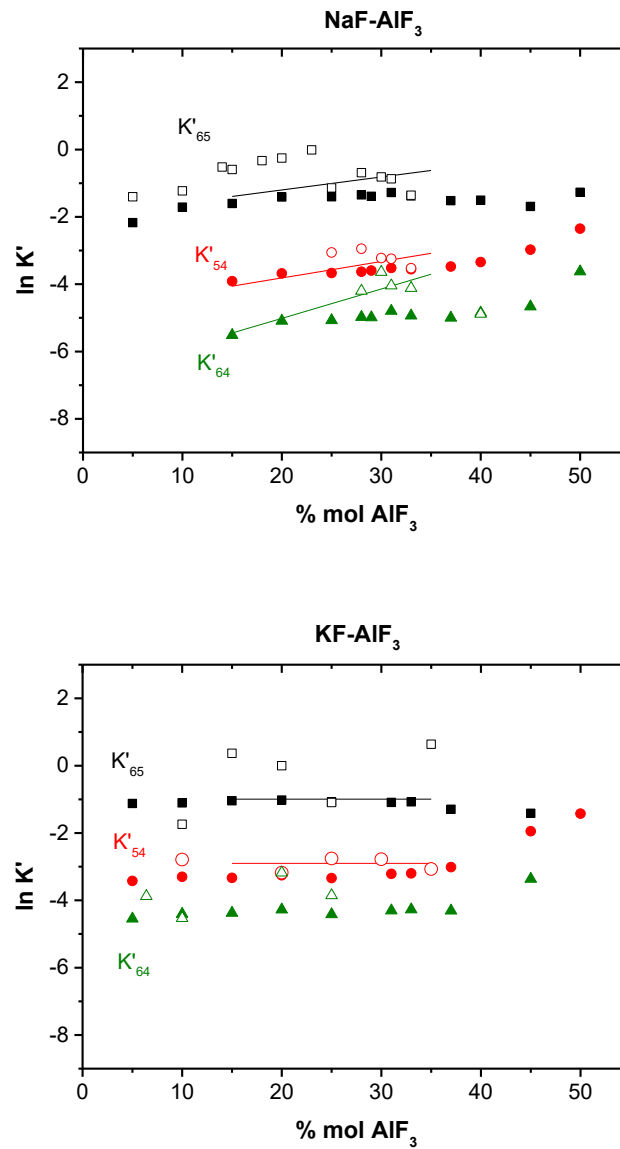


Figure III-21 : Constantes d'équilibre pour les systèmes MF-AlF₃ (M=Na ou K) calculées à 1032°C (marqueurs plein), celles déduites de mesures Raman à 1020°C (ligne) [76] et par RMN (marqueurs vides).

On remarque que la constante K'_{65} est supérieure à la constante K'_{54} , ce qui prouve bien la forte dissociation de l'espèce $[\text{AlF}_6]^{3-}$ comparée à celle de l'espèce $[\text{AlF}_5]^{2-}$. Pour les fortes teneurs en AlF_3 , la constante K'_{54} augmente, car c'est dans cette zone que l'espèce $[\text{AlF}_5]^{2-}$ se dissocie fortement en $[\text{AlF}_4]^-$. Pour le système potassique, l'absence de variation des constantes d'équilibre dans la gamme de composition (5-35 % mol AlF_3) confirme le comportement « plus idéal » de ce système par rapport au système avec NaF . Ce comportement peut s'expliquer par une interaction plus faible des anions avec K^+ qu'avec Na^+ .

Les activités idéales utilisées pour le calcul des constantes d'équilibre stœchiométriques sont reportées sur la Figure III-22, pour les deux systèmes. Nous notons seulement une légère différence au niveau des espèces $[\text{AlF}_5]^{2-}$ entre les deux systèmes. L'activité est égale à l'unité pour la composition où la concentration est maximum (activité de référence) : pour le Na_3AlF_6 cela correspond à un CR de 3, pour le Na_2AlF_5 à un CR de 2 et pour NaAlF_4 à un CR de 1.

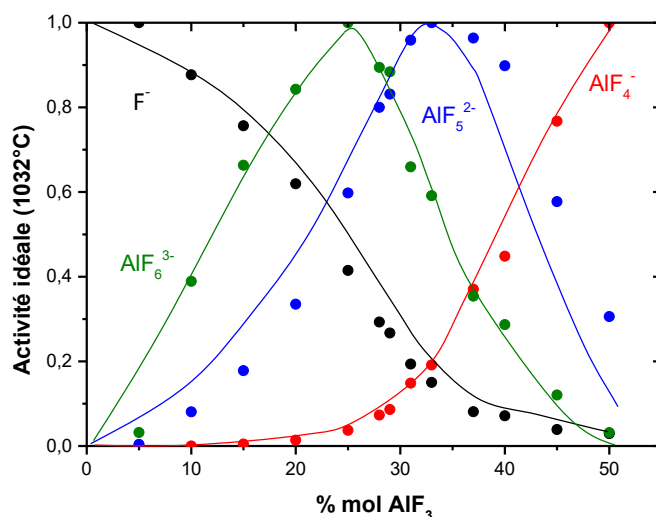


Figure III-22 : Activités idéales à 1032°C pour le système NaF-AlF_3 (marqueurs) et KF-AlF_3 (lignes).

Pour déduire les constantes thermodynamiques il est donc nécessaire de connaître les activités réelles de chaque espèce. Nous avons utilisé les données de Solheim and Sterten [7] qui ont publié les activités de AlF_3 et NaF dans le système NaF-AlF_3 pour différentes températures. Nous avons ainsi reporté les calculs d'activités pour chaque espèce, dans la figure III-23.

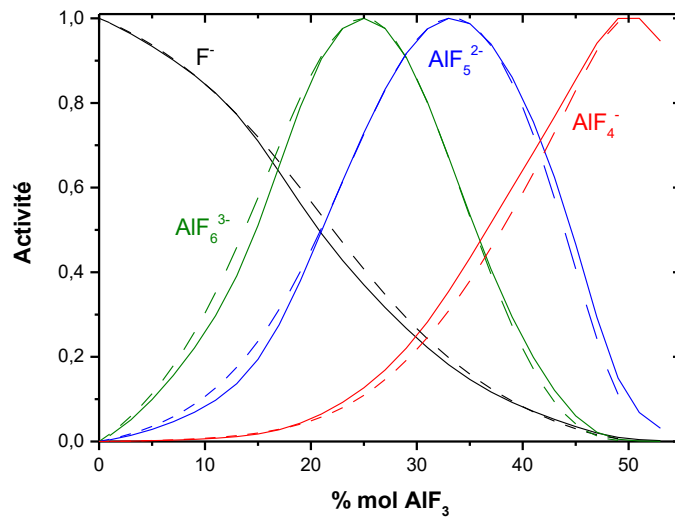
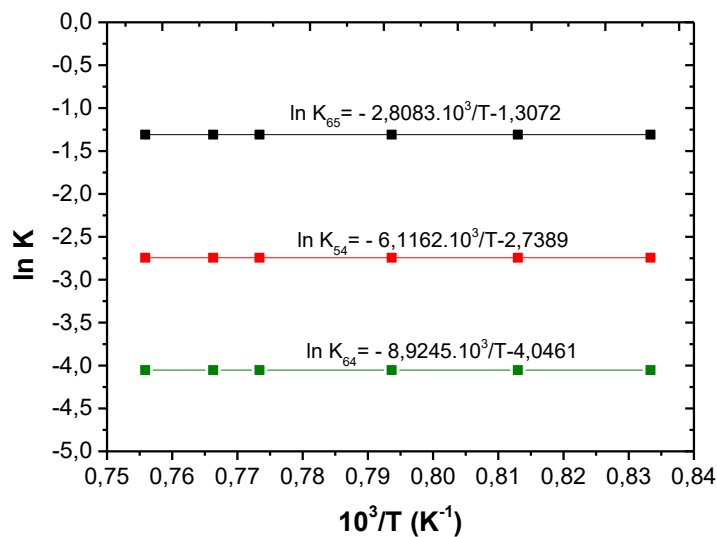


Figure III-23 : Activités déduites par les travaux de Solheim et Sterten [7] pour le système NaF-AlF₃ à 1032°C (lignes pleines) et à une température de surchauffe (lignes pointillées).

En utilisant les activités déduites par les travaux de Solheim et Sterten [7] et les fractions anioniques de nos simulations de DM, nous avons alors calculé les constantes d'équilibre thermodynamiques pour différentes températures (Figure III-24).



Figures III-24 : Calcul des constantes d'équilibre thermodynamique.

L'activité réelle (a_i) est donnée en fonction du coefficient d'activité (γ) qui représente la déviation de l'activité du mélange réel par rapport à cette solution idéale :

$$a_i = \frac{c_i \cdot \gamma_i}{c_{ref}^i} = a^{ideal} \cdot \gamma_i$$

Avec les activités idéales obtenues dans ce travail par DM et avec les activités de Solheim et Sterten, nous avons calculé les coefficients d'activité pour chaque espèce, Figure III-25. La déviation de 1 indique bien la non-idéalité de ces mélanges. Cette déviation est plus importante pour NaAlF_4 ($1 \leq \gamma \leq 5$). Pour le NaF et Na_2AlF_5 les coefficients d'activité semblent ne pas varier et restent autour de 1, ceci avait déjà été observé lors de la thèse de E. Robert [76].

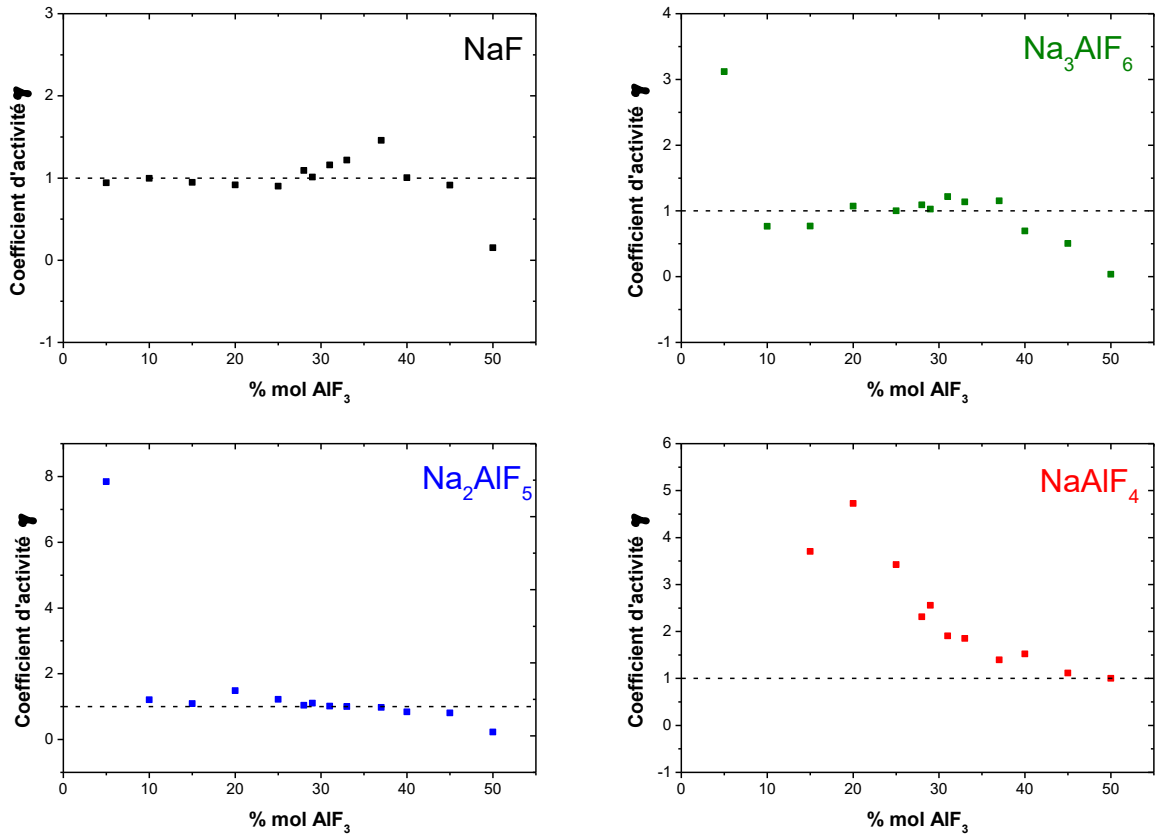


Figure III-25 : Coefficients d'activité calculés pour chaque espèce en fonction du % molaire d' AlF_3 dans le système NaF-AlF_3 .

Robert et Tixhon ont réussi, en combinant les données de Dewing [81], [159] et les valeurs de fractions anioniques déduites de leurs mesures Raman [76], [160], à relier entre elles les constantes d'équilibre thermodynamiques (K) et stoechiométriques (K') pour le système NaF-AlF_3 . En s'inspirant de ce travail, nous avons repris la même démarche en nous servant cette fois-ci des données issues de nos simulations par dynamique moléculaire, Figure III-26.

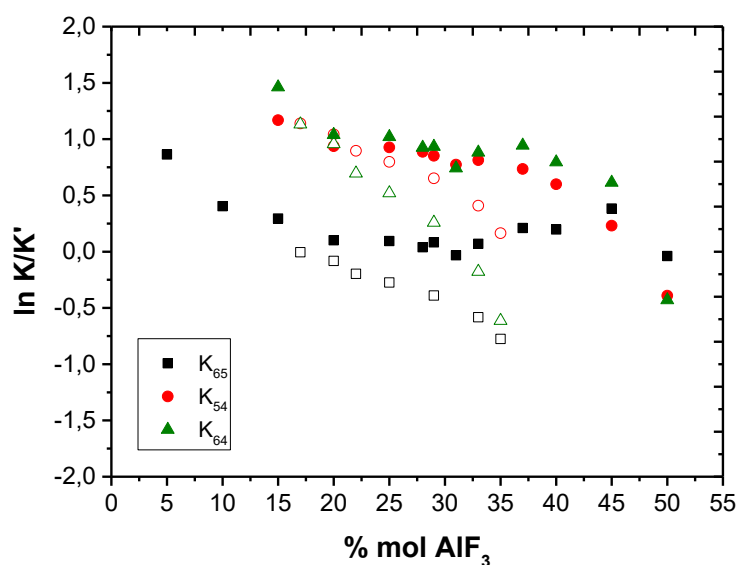


Figure III-26 : Rapport des constantes d'équilibre thermodynamiques et stœchiométriques à 1020 °C pour le système NaF-AlF₃ obtenu par les travaux de E. Robert [76] (en marqueurs vides), et à 1032°C en utilisant nos calculs de dynamique moléculaire (marqueurs plein).

On observe un bon accord jusqu'à 25 mol% d'AlF₃, au-delà, les données sont plus dispersées et peuvent s'expliquer par les écarts au niveau des valeurs des activités utilisées dans chaque étude, les activités publiées par Dewing [81], [159] ou celles plus récemment publiées par Solheim et Sterten [7]. Néanmoins nous observons la même tendance dans les deux cas. Grâce à un ajustement linéaire de ces données dans la gamme comprise entre 15% – 35 % molaire en AlF₃, nous en avons déduit à 1032°C les relations suivantes:

$$\ln K_{65}/K'_{65} = -0,0253 \times \% \text{ mol AlF}_3 + 0,7643 \quad (5 \leq \% \text{ mol AlF}_3 \leq 35)$$

$$\ln K_{54}/K'_{54} = -0,0254 \times \% \text{ mol AlF}_3 + 1,5605 \quad (15 \leq \% \text{ mol AlF}_3 \leq 45)$$

$$\ln K_{64}/K'_{64} = -0,0215 \times \% \text{ mol AlF}_3 + 1,5864 \quad (15 \leq \% \text{ mol AlF}_3 \leq 45)$$

Nous avons adopté la même démarche pour le système au potassium, mais cette fois les données d'activité sont extraites du logiciel FactSage avec la base Vlab. Les activités réelles à 1032°C et celles à une température de surchauffe de 20°C sont identiques quelle que soit la composition, (Figure III-27). Les constantes d'équilibre thermodynamiques calculées depuis les activités réelles sont égales à $K_{54} = 0,0485$; $K_{65} = 0,2677$; $K_{64} = 0,01299$ pour les deux températures. Nous avons calculé les coefficients d'activité pour chaque espèce, (Figure III-28). Les coefficients d'activité ont des valeurs très proches de 1, ce qui indique un comportement idéal des mélanges. En comparaison avec le système précédent, nous pouvons dire que le système KF-AlF₃ est plus idéal que le système NaF-AlF₃.

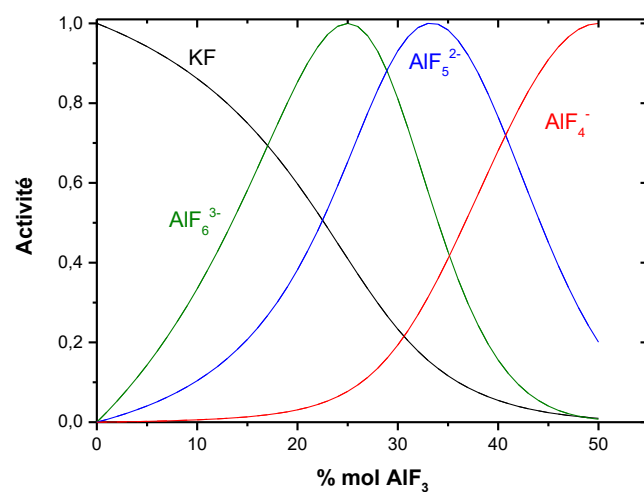


Figure III-27 : Activités obtenues par FactSage [5] pour le système KF-AlF₃ à 1032°C (lignes pleines) et à une température de surchauffe de 20°C (lignes pointillées).

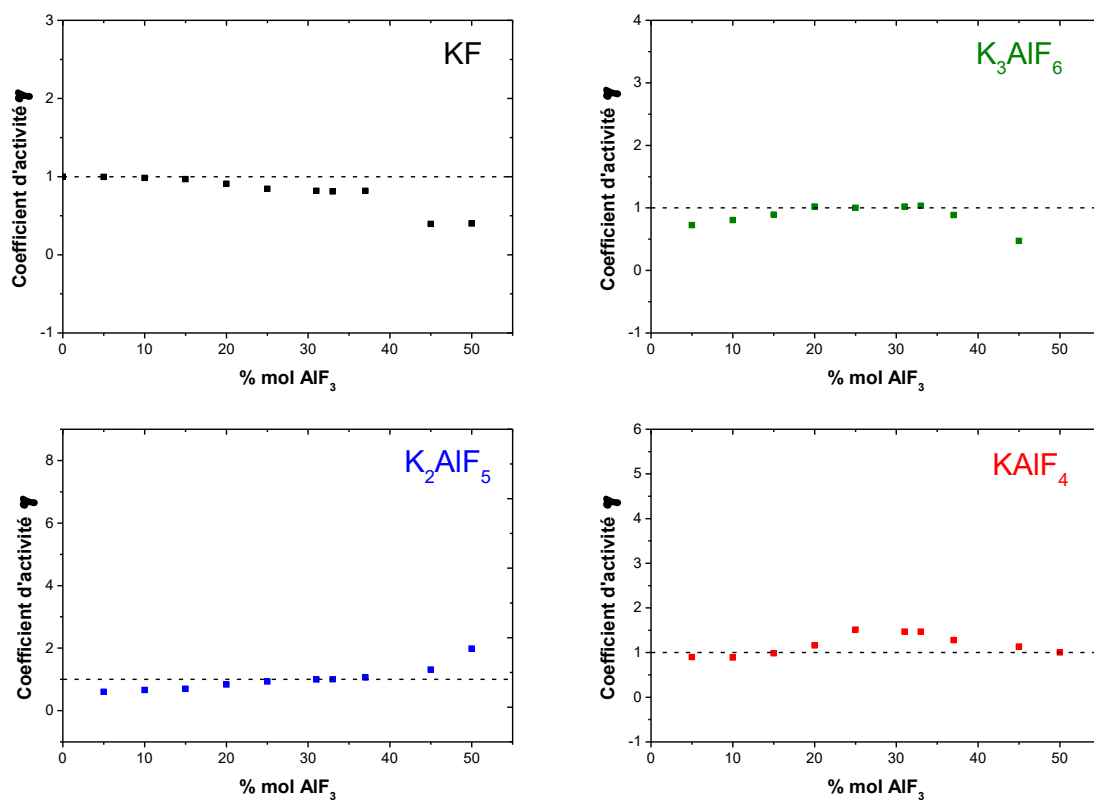


Figure III-28 : Coefficients d'activité calculés pour chaque espèce en fonction du % molaire d'AlF₃ dans le système KF-AlF₃.

III-4.5. Durée vie des complexes anioniques dans le liquide

Comme nous venons de le voir précédemment, la dynamique moléculaire permet de décrire de façon quantitative la microstructure du liquide sur une large gamme de compositions et d'accéder aux constantes d'équilibre des réactions de dissociation des espèces présentes dans le bain. En exploitant la dynamique de la simulation (quelques nanosecondes), nous pouvons également obtenir des informations sur la stabilité dans le temps de ces complexes anioniques dans le mélange fondu à haute température. Ce temps caractéristique lié à la dynamique du liquide est une donnée importante car il fait le lien entre la spéciation du système et sa viscosité.

Le temps de relaxation de la première sphère de coordination des ions Al^{3+} peut être étudié à l'aide de fonctions de corrélation de cage qui permettent de rendre compte efficacement de la dynamique d'échange des ions F^- entre cette sphère et le reste du système. L'idée est d'observer chaque paire Al-F séparément et de corréler l'existence ou non d'une liaison pour chacune de ces paires en fonction du temps.

En pratique, nous avons défini une « cage » de coordination autour de l'aluminium dont le rayon correspond au premier minimum de la RDF (Al-F) dans laquelle on compte tous les ions fluor qui entrent ou qui sortent au cours du temps [161], [162]. Pour tenir compte du côté aléatoire de cet événement, nous avons eu recours à des fonctions d'autocorrélation temporelles de cage, dont le formalisme a été développé par Rabani *et al.* [163]. Ces fonctions ayant une décroissance exponentielle en fonction du temps, on peut définir alors un temps de relaxation τ tel que 1/e des ions aluminium du système ont perdu un fluor dans leur sphère de coordination.

Pour les deux systèmes binaires étudiés, nous avons reporté sur la Figure III-29, l'évolution de ce temps de relaxation pour la paire Al-F en fonction de la composition en AlF_3 à une température constante de 1032°C ou pour une température de surchauffe constante de 20°C au-dessus de la température de fusion.

Quel que soit le système, ces temps sont très faibles de l'ordre de 10-20 ps bien au-delà du temps de mesure par RMN (quelques ms) ou par RAMAN (quelques ns). Il est cependant toujours plus faible pour le système sodique que pour le système au potassium. Ceci est bien en accord avec les résultats d'énergie d'activation présentés précédemment.

Les échanges entre les ions fluor et aluminium sont « moins rapides » avec le KF ce qui tend à stabiliser un peu plus les espèces présentes dans le liquide. Globalement, nous constatons que ce temps de relaxation est orienté à la baisse par paliers successifs au fur et à mesure que la teneur en AlF_3 augmente. Nous pouvons en effet distinguer quatre régimes. Entre 0-10% molaire d' AlF_3 , nous observons une diminution très nette de ce temps de relaxation, qui se stabilise ensuite entre 10-25 %

molaire d' AlF_3 avant de décroître à nouveau entre 25-40 % molaire pour se stabiliser autour de 5 ps entre 40-50 % molaire. Cette décroissance progressive indique donc une augmentation de la fréquence de rupture des liaisons Al-F liée à la diminution de l'énergie d'activation de la liaison Al-F pour les fortes teneurs en AlF_3 et à la diminution de la coordinence moyenne de l'aluminium. Pour ces fortes teneurs, les échanges entre ions étant très rapides par rapport au temps d'observation des expériences RMN, tout se passe comme si nous observions un milieu « moyen » dans lequel, il n'existe plus qu'une seule espèce $[\text{AlF}_4]^-$.

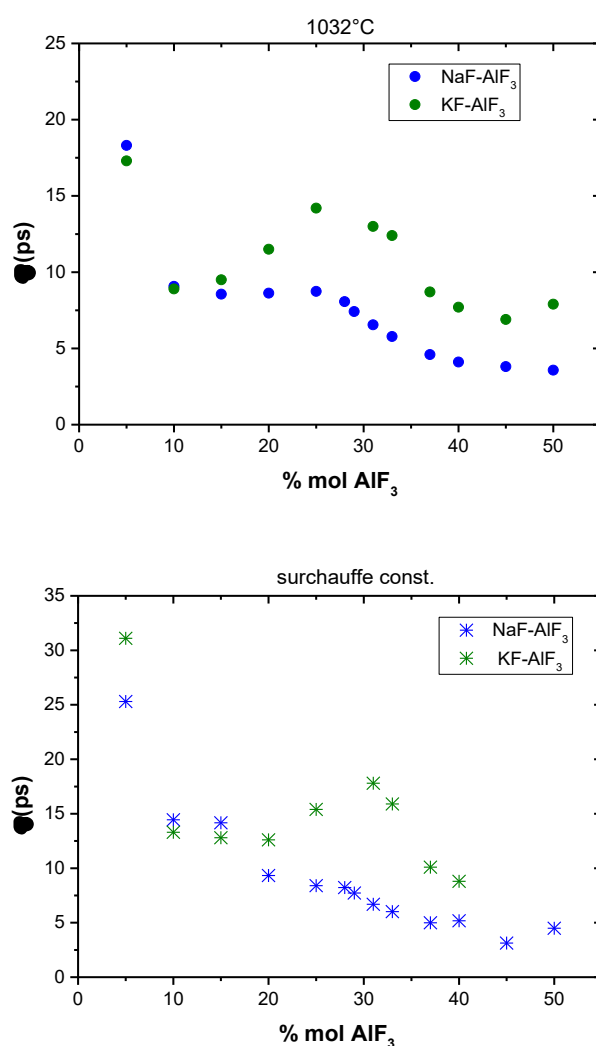


Figure III-29 : Temps de relaxation de cage pour la paire $\text{Al}^{3+} - \text{F}^-$ en fonction de la concentration d' AlF_3 à 1032 °C (points) et à une température de surchauffe constante (étoiles) pour le système NaF-AlF_3 (bleu) et KF-AlF_3 (vert).

Nous nous sommes intéressés aussi aux fonctions cage de la paire Al-Al, afin de connaître la durée de vie de la liaison Al-F-Al. Cette durée très faible (entre 0,3 et 0,1 ps pour NaF-AlF_3 et 0 ps pour KF-AlF_3).

AlF_3) indique l'instabilité des liaisons Al-F-Al. Ceci confirme l'absence de formation d'un « réseau » constitué de monomères $[\text{AlF}_x]^{3-x}$ connectés entre eux via des ions fluor « pontants » pour former des dimères $[\text{Al}_2\text{F}_m]^{6-m}$. Ces résultats viennent valider *a posteriori* notre hypothèse simplificatrice consistant à négliger ce type de dimères dans le calcul des fractions anioniques.

III-5. Calculs des propriétés de transport

Les propriétés de transport sont des données importantes à acquérir pour avoir une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'électrolyse de l'aluminium dans les bains cryolithiques. Ces propriétés ne sont pas facilement accessibles expérimentalement dans ces milieux très corrosifs, il est nécessaire de développer des outils de simulation alternatifs capables de pallier ces difficultés. Dans cette section nous présentons les calculs de conductivité électrique, de viscosité et de coefficients d'autodiffusion obtenus à partir de l'analyse des trajectoires ioniques issues de nos simulations par dynamique moléculaire sur les deux systèmes binaires MF-AlF₃ (M=Na, K) à 1032°C. Ces calculs constituent également un bon test pour valider les modèles de potentiel d'interaction développés dans ce travail.

III-5.1. Conductivité Electrique

La conductivité électrique est une propriété très importante pour les applications industrielles utilisant des sels fondus. Dans les simulations de dynamique moléculaire, cette propriété est calculée en tenant compte des corrélations des déplacements entre les différentes espèces, selon la formule:

$$\sigma = \frac{e^2}{k_B TV} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left(\left| \sum_i q_i \delta r_i(t) \right|^2 \right)$$

Où, e est la charge élémentaire, q_i est la charge formelle de l'atome i et $\delta r_i(t)$ est le déplacement de l'ion i dans le temps t .

Nous présentons sur la Figure III-30, les conductivités électriques calculées pour le système NaF-AlF₃ avec les mesures d'impédance expérimentales réalisées par Edwards *et al.* [5], [151] et les conductivités électriques mesurées par la technique de constante de cellule (CVCC) variable en continu [164]. Pour le système KF-AlF₃ seules deux mesures ont été trouvées dans la littérature. Elles concernent toutes les deux des mesures effectuées à la température du *liquidus* sur une composition contenant 40 % mol d'AlF₃ [165], [166] (Figure III-31).

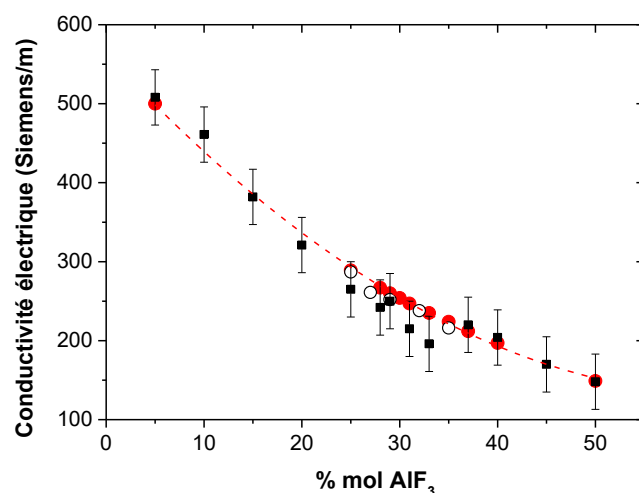


Figure III-30 : Conductivité électrique des bains fondus NaF-AlF₃ à 1032 °C. Les carrés noirs sont les résultats de la dynamique moléculaire; Les cercles vides sont des données expérimentales de la référence. [164] et les cercles rouges sont des données expérimentales issues des références [5], [151].

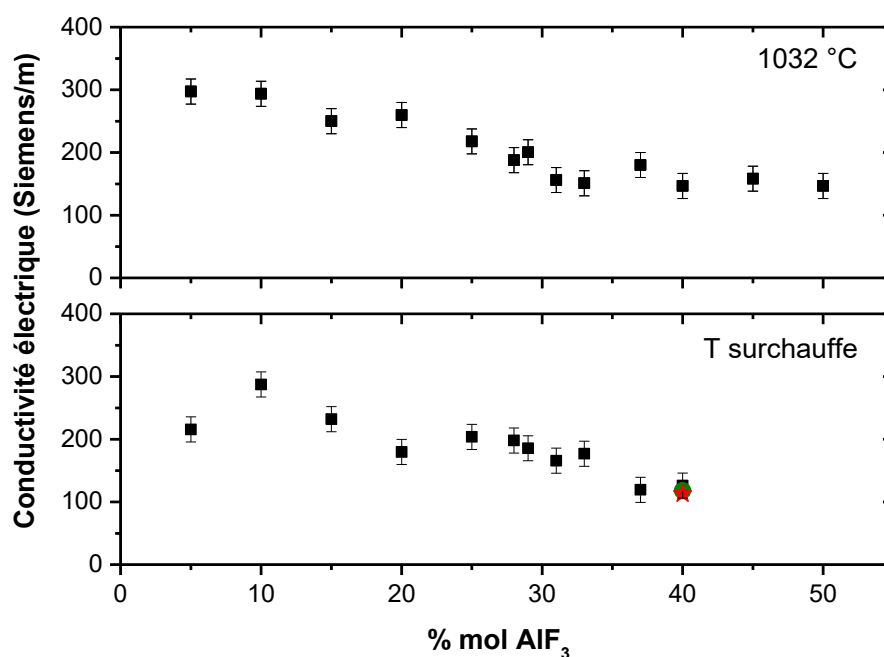


Figure III-31 : Conductivité électrique des bains fondus KF-AlF₃ à 1032 °C et à une température de surchauffe constante. Les carrés noirs sont les résultats de la dynamique moléculaire; Les données expérimentales sont colorées: étoile rouge pour la référence [165] et cercle vert pour la référence [27].

Un bon accord pour la conductivité électrique est obtenu quels que soient les cations (sodium ou potassium) entre les valeurs calculées et les mesures expérimentales. L'expérience et le calcul

montrent une diminution de la conductivité électrique lorsque la quantité d'AlF₃ augmente dans le système. Cette diminution entre 5 à 50 % mol d'AlF₃ représente environ ≈ 360 S/m et ≈ 150 S/m pour les systèmes NaF-AlF₃ et KF-AlF₃ respectivement.

La substitution du cation influence la conductivité électrique seulement pour les faibles concentrations en AlF₃ (< 20 % mol) où elle est inférieure pour le système au potassium. Au-delà de 20 % mol d'AlF₃ les valeurs coïncident. Enfin pour le système au potassium, la température ne semble pas avoir un impact très important sur la valeur de la conductivité électrique.

III-5.2. Viscosité

Expérimentalement, la mesure de viscosité de ces sels fondus reste toujours très délicate à mettre en œuvre compte tenu de leur caractère très corrosif et de leur sensibilité à l'air. Il existe pourtant dans la littérature quelques travaux sur le système NaF-AlF₃ [5] qui nous ont permis de tester la validité de nos calculs de viscosité. Cette dernière a été calculée dans un formalisme de Green-Kubo à partir de l'intégrale temporelle de la fonction d'autocorrélation obtenue par dynamique moléculaire (dynamique de 1 ns) :

$$\eta(t) = \frac{1}{k_B TV} \int_0^\infty |\sigma_{\alpha\beta}(0)\sigma_{\alpha\beta}(\tau)| d\tau$$

Où $\sigma_{\alpha\beta}$ est l'une des cinq composantes du tenseur de contrainte. En pratique pour améliorer la statistique de nos résultats, nous avons pris la moyenne sur les 5 composantes avant de calculer l'intégrale temporelle, Figure III-32.

Ces fonctions d'autocorrélations décroissent très rapidement et présentent ensuite des oscillations autour d'une valeur moyenne. Le bruit associé à ces fonctions étant également très important, notamment pour les temps longs, nous avons pris la moyenne des cinq fonctions d'autocorrélation correspondantes à chaque composante. La courbe intégrale de la moyenne de ces 5 composantes atteint un plateau dont la valeur correspond à la viscosité du liquide.

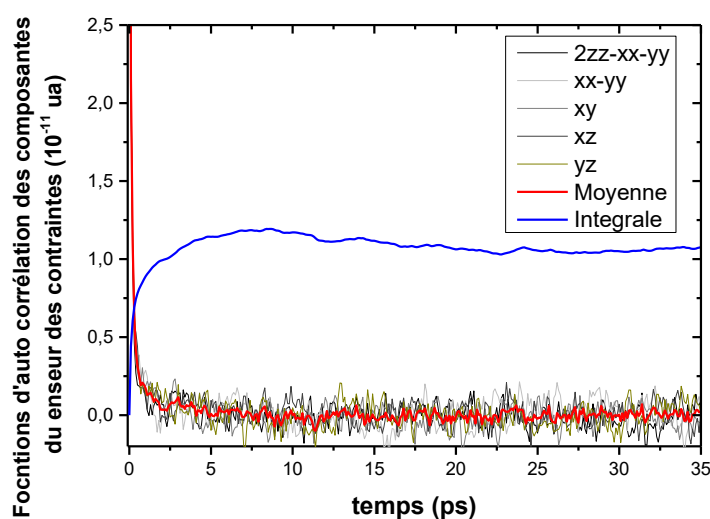


Figure III-32 : Fonctions d'autocorrélation des composantes du tenseur des contraintes dans KF-AlF_3 ($x_{\text{AlF}_3} = 0,20$) à 978 °C. La courbe rouge représente la moyenne des 5 composantes et la courbe bleu l'intégrale de cette moyenne, à partir de laquelle la viscosité est calculée.

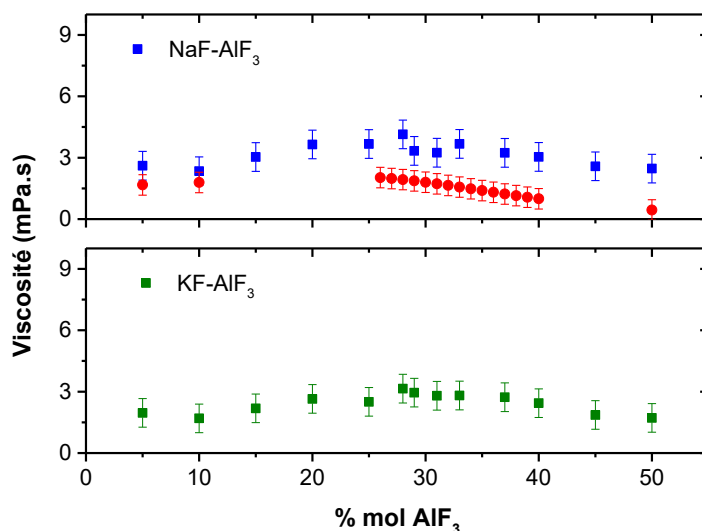


Figure III-33 : Viscosité des bains fondus MF-AlF_3 ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) calculée à partir de la dynamique moléculaire à 1305 K (■ pour Na et ■ pour K). En rouge les données expérimentales [5], [151], [167] pour le système NaF-AlF_3 (panneau supérieur de la figure).

La viscosité obtenue reste très faible et comparable à celle de l'eau (1 mPa à 20 °C). Elle paraît légèrement supérieure dans le cas du système au sodium (Figure III-33). Quel que soit l'alcalin, l'évolution de la viscosité en fonction de la teneur en AlF_3 présente la même allure. Nous constatons qu'elle augmente de façon monotone jusqu'à 28 % molaire en AlF_3 avant de décroître légèrement

entre 30 et 50 % molaire d'AlF₃. La viscosité calculée pour les faibles % molaire d'AlF₃ est en accord avec les résultats expérimentaux.

En revanche, le calcul surestime d'environ un facteur deux la valeur de la viscosité entre 25-50 % mol AlF₃ comme le montre la Figure III-33, elle reste néanmoins du même ordre de grandeur. La mesure de la viscosité de tels liquides corrosifs à cette température peut présenter des incertitudes importantes, liées à la difficulté de mettre en œuvre de telles mesures. Ces résultats nous paraissent néanmoins suffisamment cohérents pour valider le modèle d'interaction choisi pour nos simulations.

III-5.3. Coefficients d'auto diffusion

En l'absence de champ électrique extérieur, les coefficients d'autodiffusion des ions soumis à un mouvement brownien sont facilement accessibles à partir de la pente de la courbe donnant l'évolution du déplacement quadratique moyen (MSD : mean square displacement) des ions pris individuellement en fonction du temps, selon la relation suivante :

$$D_{\alpha} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\delta r_i(t)|^2 \rangle$$

La correction proposée par Yeh et Hummer [168] est aussi introduite pour corriger l'effet des conditions limites périodiques :

$$D_0 = D_{PBC} + \frac{2,837297 \cdot k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot L}$$

où D_{PBC} est le coefficient de diffusion calculé dans la simulation, L la taille de la boîte de simulation, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue et η la viscosité.

La Figure III-34 présente les déplacements quadratiques moyens (MSD, Mean square displacement) en fonction du temps des trois espèces (fluor, aluminium et potassium) du mélange 72 % mol. KF – 28 % mol. AlF₃ (RC = 2,6) à 1007°C. Ils ont été calculés à partir de l'analyse statistique des trajectoires atomiques obtenues par des simulations de dynamique moléculaire de 1 ns en utilisant le potentiel d'interaction atomique décrit précédemment.

A cette température, les ions K⁺ et les ions F⁻ diffusent beaucoup plus vite que les ions Al³⁺ dans le mélange étudié. En traçant le même graphe en échelle logarithmique (Figure III-34 b), nous constatons que le régime diffusif (partie linéaire du MSD pour les temps longs après le point d'inflexion) est atteint très rapidement pour le potassium (~ 1-2 ps) et 5-6 ps pour les deux autres ions.

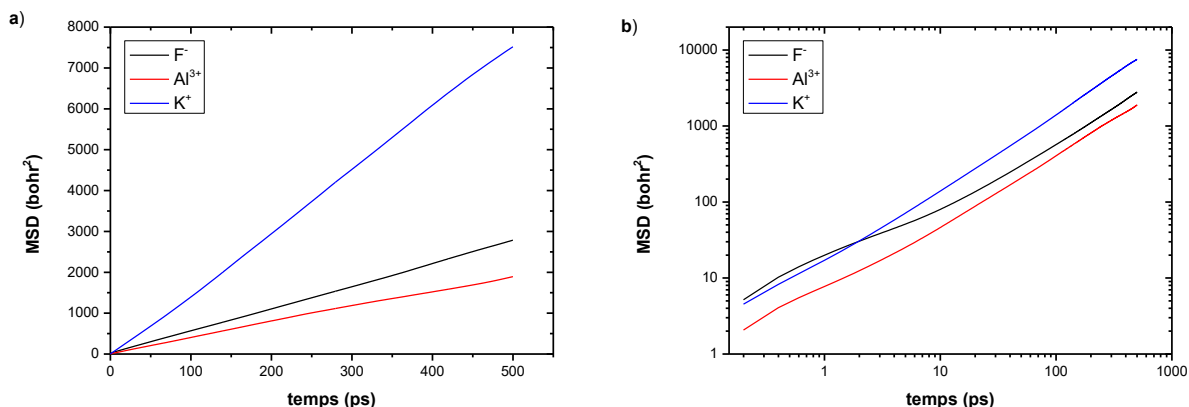


Figure III-34 : Déplacement quadratique moyen calculé pour chaque espèce dans 72% KF – 28 % AlF_3 à 1007 °C : a) $\text{MSD}=\text{f}(\text{t})$ et b) en échelle logarithmique.

Les coefficients d'autodiffusion des ions calculés le long de l'isotherme à 1032°C sont affichés sur la Figure III-35. Nous les avons comparés à des mesures de coefficients d'autodiffusion obtenues par M. Gobet [169] au laboratoire en utilisant une sonde RMN à Gradient de Champ Pulsé combinée avec un chauffage laser [96], [170]. L'accord entre les valeurs calculées et mesurées est très bon.

Comme les ions de sodium et potassium sont libres (c'est-à-dire qu'ils ne participent pas à des entités structurales stables), leurs coefficients de diffusion sont supérieurs à ceux des ions Al^{3+} et F^- . Dans le cas des ions fluor nous pouvons voir que le coefficient de diffusion diminue avec la quantité d' AlF_3 et tend à converger vers celle des ions aluminium. Ceci est conforme à l'analyse structurale, qui a montré une diminution de la proportion de fluorures libres au profit d'une implication de plus en plus grande du fluor dans les complexes $[\text{AlF}_x]^{3-x}$ au fur et à mesure que la teneur en AlF_3 augmente.

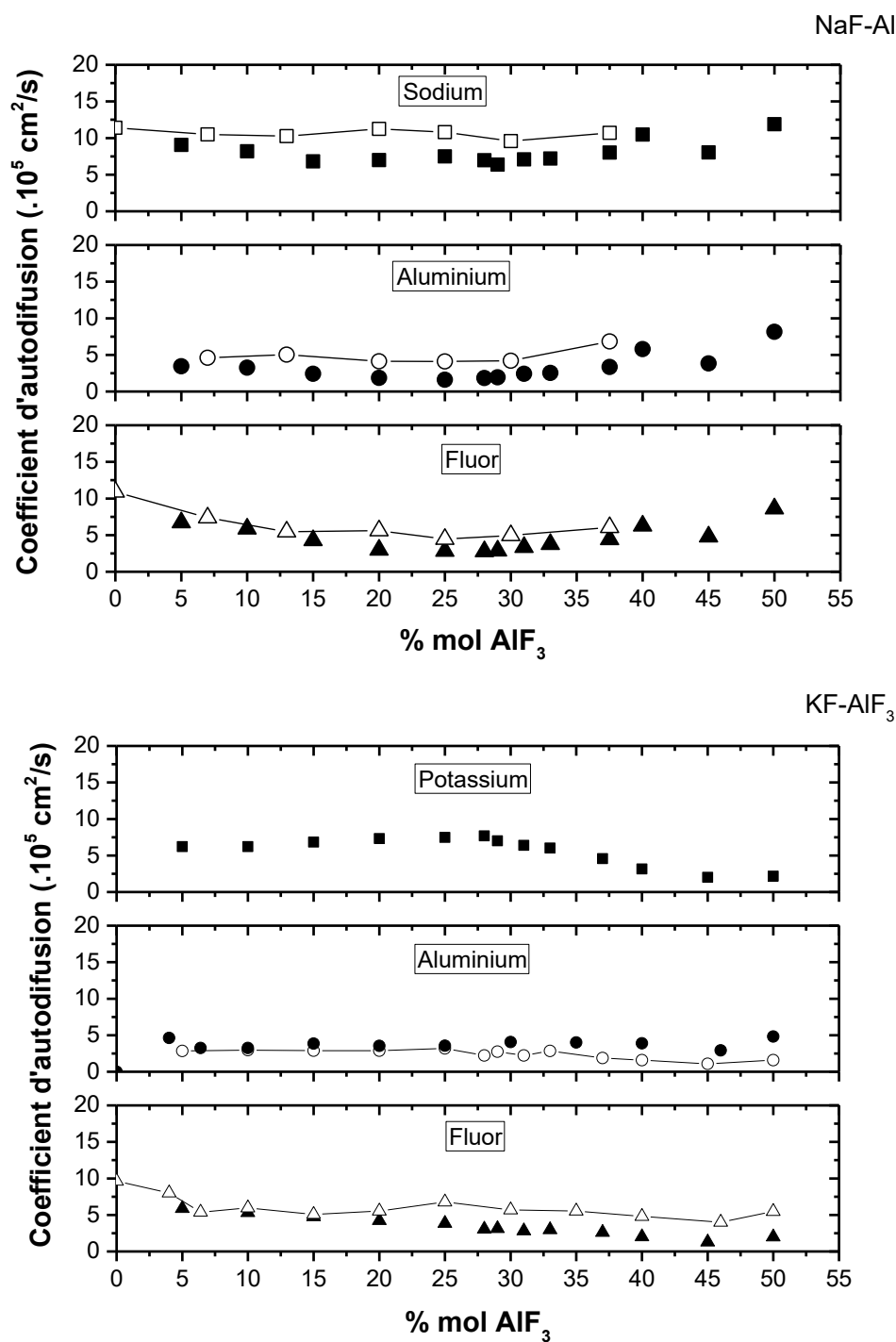


Figure III-35 : Coefficients d'autodiffusion des ions alcalins (carrés), de l'aluminium (cercles) et des ions fluor (triangles) dans NaF-AlF₃ (en haut) et KF-AlF₃ (en bas) à 1032°C en fonction du % molaire d'AlF₃. Les symboles pleins indiquent les résultats issus de la simulation par dynamique moléculaire et les symboles vides les données expérimentales obtenues par RMN à haute température [169].

III-6. Conclusions

Ce chapitre résume les résultats obtenus au cours de cette thèse pour les deux systèmes binaires MF-AlF₃ (M=Na, K). Nous avons déterminé la spéciation à haute température expérimentalement par RMN à HT en fonction de la composition dans les deux systèmes. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux déterminés par RAMAN haute température dans l'équipe de Gilbert à l'Université de Liège. Outre le bon accord entre les deux techniques spectroscopiques, les fractions anioniques déduites des déplacements chimiques mesurés sont similaires quel que soit le type d'alcalin considéré. Il existe une majorité de fluor libres jusqu'à 25 % molaire d'AlF₃ puis les espèces [AlF₅]²⁻ deviennent majoritaires entre 25 % et 40 % mol d'AlF₃ avec un maximum de 60 % vers 33 % molaire d'AlF₃. Au-delà de 40 %, la quantité de complexes [AlF₄]⁻ devient prépondérante. La proportion de complexes [AlF₆]³⁻ reste très minoritaire quelle que soit la composition en AlF₃.

En parallèle, nous avons développé avec succès deux potentiels d'interaction semi-empiriques pour décrire les deux systèmes à l'état fondu sur une large gamme de composition par des simulations de dynamique moléculaire. Ces potentiels ont été testés en comparant les déplacements chimiques expérimentaux à haute température obtenus par RMN et ceux calculés *ab initio* par DFT. Pour cela, nous avons mis en place, un protocole d'extraction des différentes configurations atomiques issues de la DM afin d'intégrer la dynamique et la température de ces systèmes dans le calcul des paramètres RMN. La bonne représentation des déplacements chimiques est une preuve très solide de la validation des potentiels d'interaction utilisée dans les simulations. Cette validation est effectuée dans une large gamme de composition, 0-50 % molaire dans l'état fondu. De plus les densités des bains fondus calculés sont concordantes avec les mesures expérimentales. L'analyse statistique des trajectoires ioniques issues des simulations par dynamique moléculaire, nous a permis de préciser la spéciation dans ces milieux en fonction de la composition, de la température et de la nature de l'alcalin. La coordinence de l'aluminium est inférieure dans le système au potassium pour des compositions inférieures à 20 % mol d'AlF₃. Cette spéciation calculée s'avère concordante avec celle déterminée expérimentalement pour les deux systèmes. La connaissance des fractions anioniques nous a permis de proposer un mécanisme de dissociation des espèces présentes dans le liquide et de calculer les constantes d'équilibre des réactions mises en jeu.

En accédant à la dynamique du liquide à l'échelle microscopique, nous avons pu remonter à la durée de vie moyenne des espèces et accéder en lien avec la structure du liquide aux propriétés de transport telles que la conductivité électrique, la viscosité et les coefficients d'autodiffusion des ions.

Quel que soit le système binaire, la durée de vie des espèces [AlF₃]^{x-3} est très courte, entre 25 et 5 ps. Les espèces dimères du type [Al₂F_m]^{6-m} ont une probabilité très faible d'exister (< 7 % pour le système NaF-AlF₃ et < 3% pour le système KF-AlF₃) avec une forte instabilité (durée de liaison < 0,3 ps pour le système NaF-AlF₃ et 0 ps pour le système KF-AlF₃).

L'analyse du potentiel de force moyen pour la paire Na-F et K-F, pour une température identique, a permis de conclure que l'interaction cation – anion est plus forte dans le système NaF-AlF₃. Cependant la liaison alcalin-fluor est très faible en comparaison avec la liaison Al-F quelle que soit la composition.

En ce qui concerne les propriétés de transport, l'augmentation du rayon ionique du cation (Na→K) entraîne une diminution de la température de fusion, de la densité, de la conductivité électrique et de la viscosité des bains fondus.

Le couplage RMN à HT, dynamique moléculaire et calculs DFT s'est révélé une approche puissante pour l'étude des sels fondus fluorés. Suite à ces résultats nous avons étudié l'effet de l'alumine dans ces mélanges, que nous allons présenter dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Ajout d'Alumine

(MF-AlF₃-Al₂O₃, M= Na, K)

Ajout d'Alumine [NaF-AlF₃-Al₂O₃ / KF-AlF₃-Al₂O₃]

Dans le procédé industriel de production d'aluminium, l'alumine est dissoute dans un bain à base de cryolithe fondue. C'est un processus à forte consommation d'énergie et diverses études ont été réalisées pour améliorer son efficacité énergétique. Une grande partie des recherches est liée à la compréhension de la structure et de la thermodynamique de l'électrolyte ainsi qu'à la cinétique du processus d'électrolyse. Néanmoins le mécanisme de dissolution d'alumine n'est pas complètement résolu, de même que l'influence de l'alcalin (Li, Na ou K) qui a suscité énormément d'intérêt pour une diminution de la température du bain.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet de l'ajout d'alumine dans les systèmes binaires présentés dans le chapitre précédent. Pour les deux systèmes ternaires étudiés dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur le rapport cryolitique (NaF/AlF₃) de 2,2, pour son intérêt industriel. Nous avons également cherché à comparer dans le système NaF-AlF₃-Al₂O₃, l'effet de l'augmentation du CR de 2,2 à 3 sur la structure du bain. Grâce au couplage expériences et simulations dans l'état fondu, nous avons cherché à répondre à plusieurs questions concernant les complexes formés lors de l'ajout d'oxyde : Les complexes AlF₃^{3-x} sont-ils toujours majoritaires ? Doit-on considérer la présence d'oxygène libre ? De nouveaux complexes sont-ils formés par rapport aux systèmes binaires ? Quel type de structure ? La nature de l'alcalin modifie-t-elle la structure du bain ?

Pour pouvoir répondre à ces questions, nous rappellerons dans un premier temps les données thermodynamiques dont nous disposons sur ces systèmes, puis nous présenterons les résultats de spéciation issues des mesures RMN à haute température avant d'aborder celles obtenues par l'exploitation des trajectoires ioniques déterminées par simulations de dynamique moléculaire. Enfin, nous évoquerons à la fin du chapitre les calculs de propriétés de transport effectués sur ces systèmes.

IV-1. Données thermodynamiques

IV-1.1. Diagrammes de phase

Les données présentées sont obtenues à partir du logiciel FactSage [5] en s'appuyant sur la base de données VLAB. Dans le diagramme de phase NaF-AlF₃-Al₂O₃ (Figure IV-1) on observe une transition de phase vers 550-560°C qui correspond à la transition entre la cryolithe stœchiométrique (Na₃AlF₆) et la cryolithe haute température non stœchiométrique, solution solide pouvant accepter, entre autres des atomes Al ou Ca supplémentaires (cryolithe_ht). D'autres phases sont présentes : l'alumine alpha, la chiolite (Na₅Al₃F₁₄) et le bain (liquide). La température de fusion de ces mélanges diminue jusqu'à 4,6 % molaire d'Al₂O₃ (8% massique) au-delà, tout ajout d'alumine produit une augmentation de la température.

Dans le système $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figure IV-2) de nouvelles phases comme la phase solide ($\text{KAl}_9\text{O}_{14}$) apparaissent pour des températures supérieures à 775°C . La température de fusion de ce système diminue jusqu'à environ 9 % molaire d'alumine (13,5 % massique) puis elle augmente à nouveau pour des concentrations d'alumine supérieures.

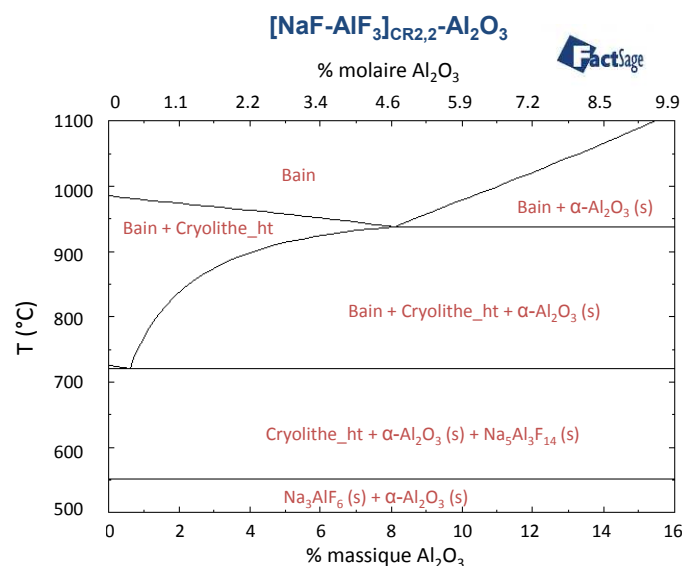


Figure IV-1 : Diagramme de phase du système $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour un CR (NaF/AlF_3) de 2,2 obtenu avec FactSage (base VLAB) [5].

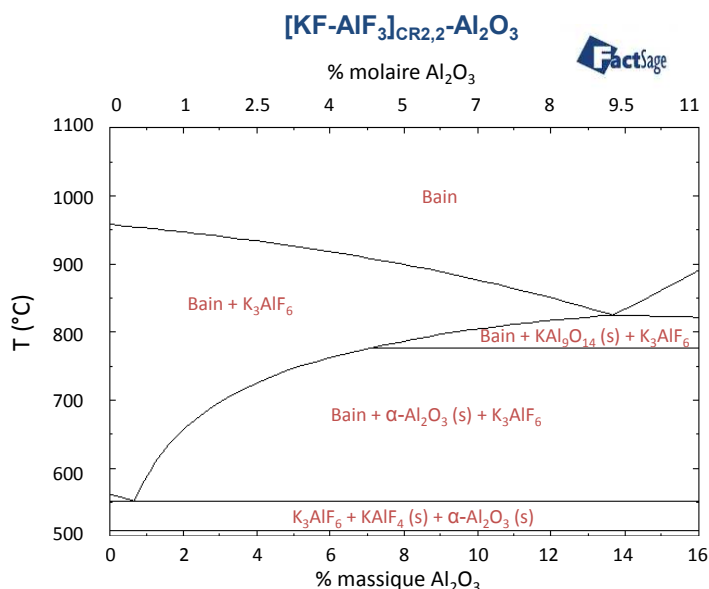


Figure IV-2 : Diagramme de phase du système $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour un CR (NaF/AlF_3) de 2,2 obtenu avec FactSage (base VLAB) [5].

Nous pouvons noter que la courbe de *liquidus* pour le système potassique présente des températures inférieures au système au sodium sur la gamme allant de 0 à 11 % molaire d' Al_2O_3 (Figure IV-3) Pour un CR de 2.2 (composition industrielle) et une teneur de 8 % massique d'alumine (soit 4,6 % mol ou

5,4 % mol dans les systèmes avec NaF et KF, respectivement), la température peut être abaissée de 40°C (939°C – 898°C) dans le système KF par rapport au système NaF. Cet abaissement de température semble justifier d'un point de vue industriel l'intérêt porté à l'ajout de potassium dans ces systèmes.

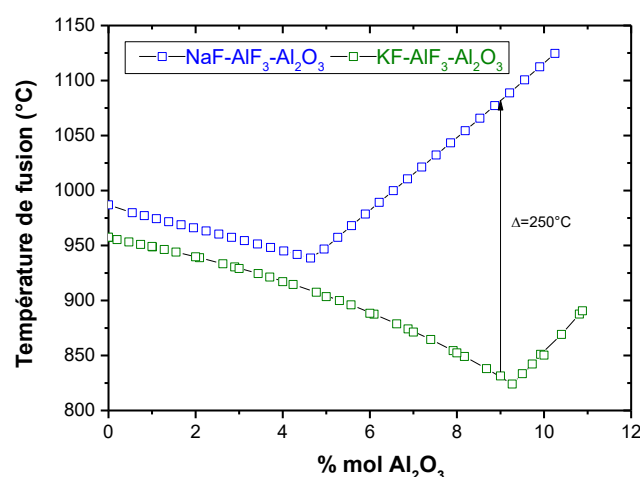


Figure IV-3 : Températures de fusion des systèmes MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na, K) pour un CR de 2,2 obtenues avec FactSage (base VLAB) [5].

Un autre avantage du système au potassium réside dans le fait qu'il permet une augmentation de la solubilité de l'alumine quelle que soit la température ou le rapport cryolitique (MF/AlF₃), Figure IV-4. Pour un CR de 2,2 à 1000°C la solubilité est deux fois plus élevée que dans le système au sodium. Ces résultats sont en accord avec les données publiées dans la littérature, où une augmentation du rayon du cation (Li<Na<K) induit une augmentation de la dissolution de l'alumine [41], [171].

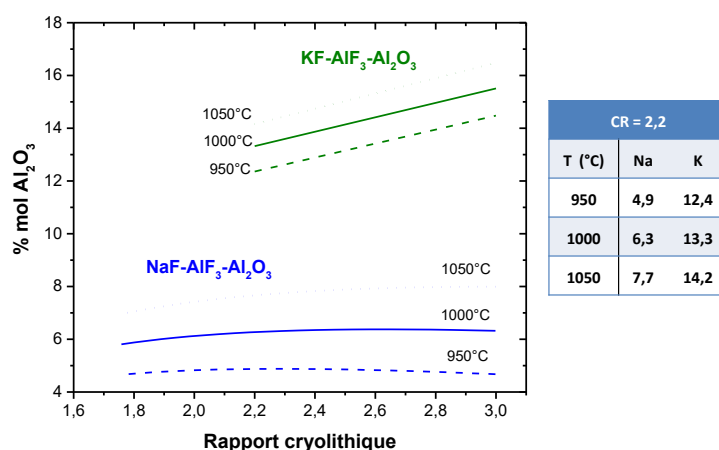


Figure IV-4 : Saturation en alumine dans les systèmes MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na ou K) selon trois températures [5].

IV-1.2. Analyse thermique par DSC

Les températures de fusion de quelques compositions du système, à faibles et fortes concentrations en alumine ont été étudiées par analyses thermiques. Le bon accord avec les valeurs calculées par FactSage (tableau IV-1), nous a confortés dans le choix d'utiliser les températures de fusion déterminées par ce logiciel pour les autres compositions étudiées dans ce travail.

Système	% mol Al_2O_3	FactSage [5]	T_{DSC} (°C)
$[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR2,2}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	3	956	960
	8	1049	1053
$[\text{KF-AlF}_3]_{\text{CR2,2}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	2	940	938
	4	917	920
	6	888	899

Tableau IV-1 : Comparaison des températures de fusion obtenues par DSC avec les données de FactSage.

Comme pour les systèmes binaires, nous avons choisi de travailler à une surchauffe constante de 20°C au-dessus de la température de fusion pour les deux systèmes. Les températures de fusion utilisées dans cette étude pour les différents mélanges sont présentées dans le tableau IV-2.

% mol Al_2O_3	Températures (°C)	
	$\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$
1	987	949
2	967	940
3	956	929
4	947	917
5	949	904
6	982	888
8	1049	855

Tableau IV-2 : Températures de fusion utilisées dans cette étude.

IV-2. Mesures RMN à haute température

Pour déterminer la structure microscopique des mélanges fondus, nous avons à l'instar des systèmes binaires étudiés réalisé des mesures RMN dans la phase liquide pour sonder l'environnement local autour de chaque ion. Les spectres RMN ont été acquis en se plaçant 20°C au-dessus du point de fusion suivant le protocole présenté dans le chapitre 2. Pour chaque composition du système $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CR 2,2), nous avons enregistré successivement le signal RMN des noyaux ^{19}F , ^{17}O , ^{27}Al

et ^{23}Na à une température donnée. Concernant le système $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CR 2,2) nous avons enregistré le signal des noyaux ^{19}F , ^{17}O et ^{27}Al . Le signal du ^{39}K ne pouvant pas être observé avec la sonde RMN dont nous disposons au laboratoire.

IV-2.1. Evolution des déplacements chimiques dans $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CR 2,2)

Sur la gamme de composition étudiée (0–10 % molaire d'alumine) et quel que soit le système considéré, le déplacement chimique des ions fluor reste constant autour de -196 ± 1 ppm dans le cas du sodium et de $-176 \pm 1,4$ ppm pour le système au potassium. Ceci nous indique que le fluor présente une première sphère de coordination qui n'évolue pas avec l'ajout d'oxyde. Le nombre et la nature des cations autour des ions fluor restent donc identiques quelle que soit la teneur en alumine dans le bain. Nous avons constaté que le sodium présentait aussi des déplacements chimiques constants à $-7,5 \pm 0,2$ ppm. Ce résultat semble cohérent avec différentes études réalisées sur des cristaux, des verres et des milieux fondus [31], [172]–[174] qui montrent que lorsque la coordinence du cation est la même, la gamme de déplacement chimique des noyaux ^{23}Na est inchangée que l'on soit en milieu oxydé ou en milieu fluoré.

Pour voir l'influence de l'ajout d'alumine, il faut donc se reporter sur les déplacements chimiques de l'aluminium et de l'oxygène, figure IV-5. Ces évolutions traduisent, comme nous allons le constater par la suite, la présence d'espèces oxyfluoroaluminates $(\text{Al}_x\text{O}_y\text{F}_z)^{3x-2y-z}$ en plus des espèces aluminofluorées $(\text{AlF}_x)^{3-x}$ déjà observées dans les systèmes binaires. Nous obtenons le même genre de comportement pour le système au potassium.

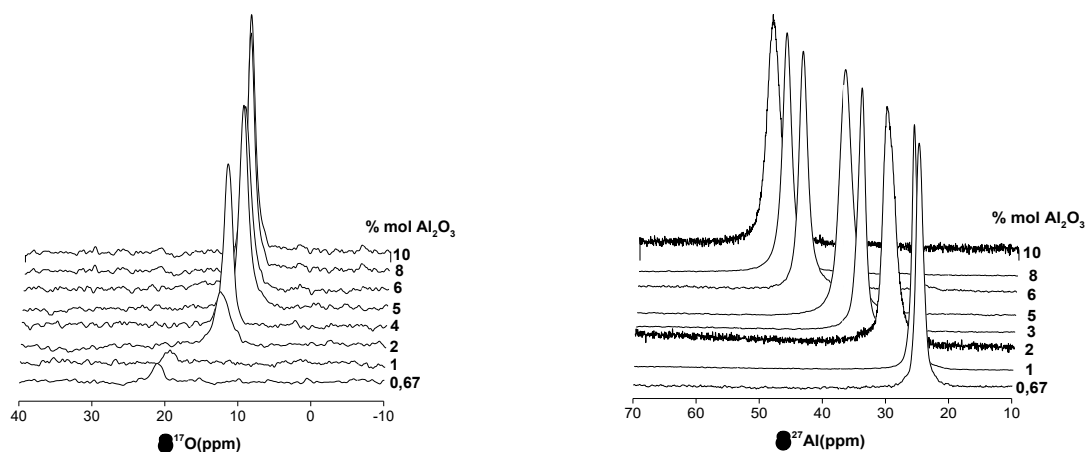


Figure IV-5 : Signaux RMN de ^{17}O (gauche) et ^{27}Al (droite) dans le système $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR2,2}}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

L'évolution du déplacement chimique de l'aluminium de 21 ppm à 49 ppm pour le mélange avec NaF (30 à 54 ppm avec KF) en fonction de la teneur en alumine, indique une modification de la coordinence moyenne des ions aluminium. Le fait que la valeur du déplacement chimique moyen soit supérieure à celle mesurée pour la même composition mais sans alumine est dû à la présence d'espèces chimiques non observées dans l'étude des systèmes binaires. Jusqu'à présent, nous avons vu que les ions aluminium étaient entourés uniquement de voisins fluor pour former des complexes $(AlF_x)^{3-x}$. La présence d'oxygène due à l'ajout d'alumine favorise la formation d'espèces oxyfluoroaluminates $(Al_xO_yF_z)^{3x-2y-z}$ comme le suggère de nombreux auteurs (voir chapitre 1). Le signal moyen mesuré résultant de la combinaison linéaire (pondérée par la proportion de chaque espèce) des signatures de chaque type de complexes explique le décalage du déplacement chimique observé au fur et à mesure que la concentration molaire en alumine augmente.

Le signal RMN de l'oxygène est détectable dès le premier ajout d'alumine (21 ppm à 0,67 % mol Al_2O_3), et le déplacement chimique diminue avec l'augmentation de la concentration d'alumine de 21 à 9 ppm pour la gamme 0,67-5 % mol puis demeure constant jusqu'à 10 % molaire ($9 \pm 0,9$ ppm). Notons que ces comportements sont identiques à ceux observés pour l'oxygène et l'aluminium pour un CR de 3 dans la thèse de V. Lacassagne [31], figure IV-6.

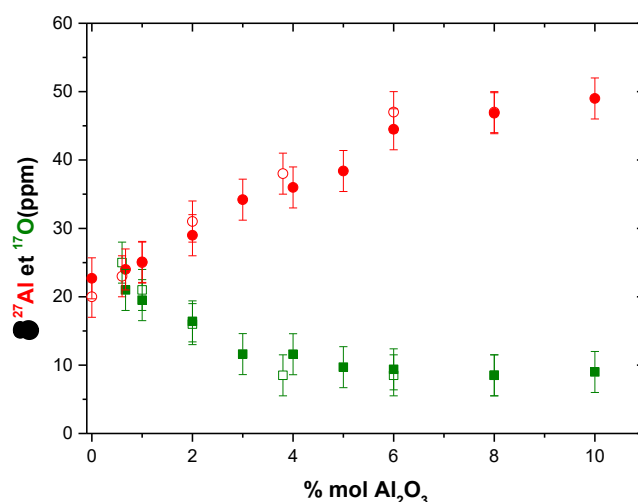


Figure IV-6 : Déplacements chimiques à haute température pour les noyaux ^{27}Al et ^{17}O du système NaF- AlF_3 - Al_2O_3 avec un CR 2,2 (marqueurs pleins) et CR 3 (marqueurs vides).

Dans le cas du mélange ternaire KF- AlF_3 - Al_2O_3 , le déplacement chimique de ^{17}O présente un comportement similaire, même si les variations paraissent moins prononcées avec le potassium. Il décroît de 18 à 14 ppm (± 4 ppm) entre 1 et 4 mol % d'alumine et demeure constant jusqu'à 10 mol % à $14 \pm 0,9$ ppm (± 12 ppm), figure IV-7.

Quel que soit le type d'alcalin considéré, ces évolutions similaires attestent donc bien de la présence de plusieurs espèces oxyfluorées $(Al_xO_yF_z)^{3x-2y-z}$ différentes, qui évoluent au fur et à mesure de l'ajout d'alumine.

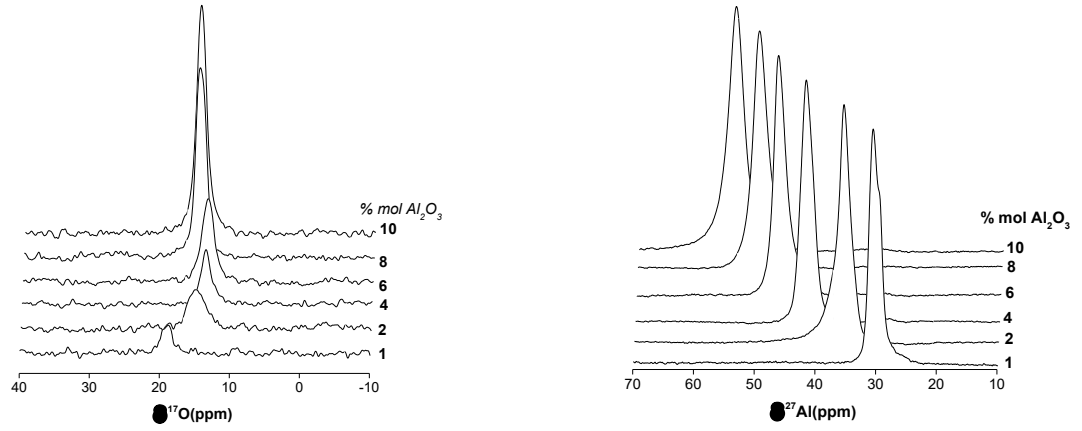


Figure IV-7 : Signaux RMN de ^{17}O et ^{27}Al du système $[KF-AlF_3]_{CR2,2}-Al_2O_3$.

IV-2.2. Détermination des fractions Anioniques à partir des déplacements chimiques RMN

Grâce aux mesures RMN, Lacassagne *et al.* [31], [47] ont déterminé la spéciation pour le système $Na_3AlF_6-Al_2O_3$ (CR de 3) en considérant seulement deux espèces oxyfluorées ($Al_2OF_6^{2-}$ et $Al_2O_2F_4^{2-}$) et en supposant que la proportion des espèces aluminofluorées (AlF_x^{3-x}) étaient peu modifiées par les ajouts d'alumine (chapitre 1).

En considérant ces deux complexes oxyfluorés, $Al_2OF_6^{2-}$ et $Al_2O_2F_4^{2-}$, les ions fluor libres F^- et les espèces du type $(AlF_x)^{3-x}$, les déplacements chimiques (δ_{Al}^{HT} , δ_O^{HT} et δ_F^{HT}) peuvent s'écrire comme une combinaison linéaire des déplacements de chaque espèce présente dans le milieu fondu, pondérés par les fractions atomiques (X_i) de chacune :

$$\begin{aligned} \delta_{Al}^{HT} = & X^{Al}(Al_2OF_6^{2-}) \cdot \delta^{Al}(Al_2OF_6^{2-}) + X^{Al}(Al_2O_2F_4^{2-}) \cdot \delta^{Al}(Al_2O_2F_4^{2-}) + \\ & + X^{Al}(AlF_6^{3-}) \cdot \delta^{Al}(AlF_6^{3-}) + X^{Al}(AlF_5^{2-}) \cdot \delta^{Al}(AlF_5^{2-}) + X^{Al}(AlF_4^-) \cdot \delta^{Al}(AlF_4^-) \end{aligned} \quad IV-1$$

$$\delta_O^{HT} = X^O(Al_2OF_6^{2-}) \cdot \delta^O(Al_2OF_6^{2-}) + X^O(Al_2O_2F_4^{2-}) \cdot \delta^O(Al_2O_2F_4^{2-}) \quad IV-2$$

$$\begin{aligned} \delta_F^{HT} = & X^F(Al_2OF_6^{2-}) \cdot \delta^F(Al_2OF_6^{2-}) + X^F(Al_2O_2F_4^{2-}) \cdot \delta^F(Al_2O_2F_4^{2-}) + X^F(AlF_6^{3-}) \cdot \delta^F(AlF_6^{3-}) + \\ & + X^F(AlF_5^{2-}) \cdot \delta^F(AlF_5^{2-}) + X^F(AlF_4^-) \cdot \delta^F(AlF_4^-) + X^F(F^-) \cdot \delta^F(F^-) \end{aligned} \quad IV-3$$

Pour accéder aux fractions atomiques et en déduire les fractions anioniques correspondantes, il est donc nécessaire de connaître le déplacement chimique de chaque espèce pour les différents noyaux mesurés. Les oxyfluoroaluminates n'étant pas stable à température ambiante et compte tenu de l'évolution du déplacement chimique de ^{17}O observée selon deux régimes distincts, pour déterminer leur gamme de déplacements chimiques Lacassagne *et al.* ont considéré seulement deux espèces oxyfluorées. A faible teneur en alumine le déplacement chimique de l'oxygène à haute température a été attribué à l'espèce $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ tandis qu'à plus forte concentration d'oxyde, le déplacement chimique a été imputé à la deuxième espèce ($\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$) plus riche en oxygène. Les déplacements chimiques des espèces oxyfluorées ainsi déduites ont été reportés dans le tableau IV-3.

Déplacement chimique (ppm)		
	$\delta^{17}\text{O}$	$\delta^{27}\text{Al}$
$\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$	$25,0 \pm 0,5$	$50,5 \pm 0,5$
$\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$	$8,5 \pm 0,5$	$58,5 \pm 0,5$

Tableau IV-3 : Déplacements chimiques des oxyfluoroaluminates déduites [31].

Avec ces mêmes hypothèses nous pourrions déduire les fractions anioniques mais la structure exacte des oxyfluoroaluminates est toujours un sujet de discussion, expérimentalement que ce soit par Raman ou par RMN les hypothèses de départ nécessitant d'être imposées.

Avec les hypothèses mentionnées précédemment nous avons calculé les fractions anioniques issues des déplacements chimiques mesurés, figure IV-8. De légères différences sont observées pour les deux systèmes. L'espèce $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ apparaît comme minoritaire dans toute la gamme étudiée. La fraction anionique de l'espèce $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ augmente jusqu'à 4 % pour les deux systèmes. Les AlF_x^{3-x} sont les espèces majoritaires dans ces mélanges.

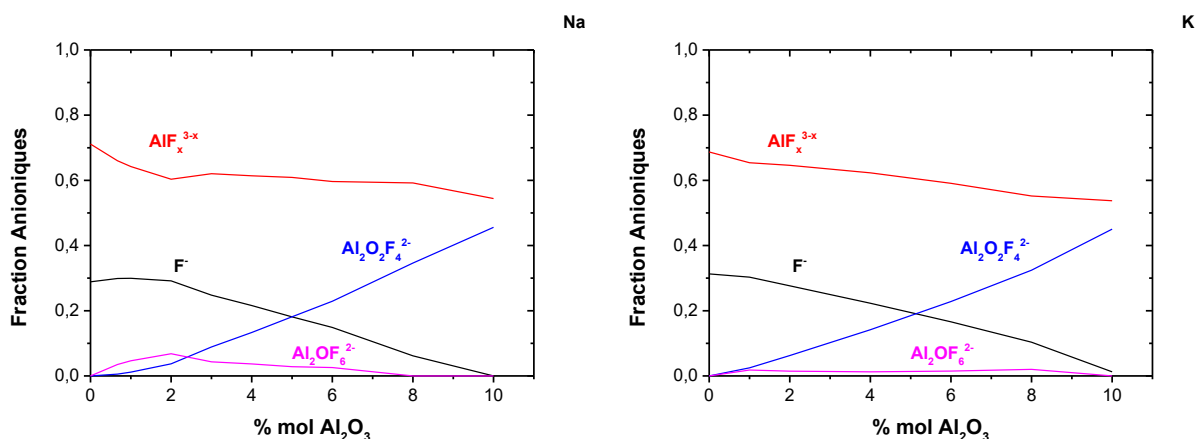


Figure IV-8 : Fractions anioniques déduites des déplacements chimiques de la RMN à haute température pour les systèmes fondus MF-AlF₃-Al₂O₃ (M= Na à gauche et M=K à droite) pour un CR 2,2.

Pour essayer de proposer une autre alternative, nous nous sommes tournés comme pour les systèmes binaires vers la simulation par dynamique moléculaire de la phase liquide de ces mélanges. Cependant, il est nécessaire de déterminer au préalable un potentiel d'interaction atomique capable de bien décrire le système et de valider ce potentiel avant de pouvoir exploiter les données issues des simulations. C'est la RMN qui va nous permettre de valider les paramètres pour toutes les paires d'ions.

IV-3. Potentiel d'interaction des systèmes ternaires MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na, K)

IV-3.1. Paramètres du potentiel d'interaction

Les potentiels d'interaction de paires décrits par le modèle d'ions polarisables (PIM) sont conçus pour être transférables c'est-à-dire qu'un potentiel doit permettre de simuler un système pour plusieurs conditions thermodynamiques (température, pression, phase) ou chimiques (composition) dans de nombreux milieux [138], [162], [175]. Pour décrire le système ternaire, nous nous sommes donc appuyés sur les potentiels établis pour les systèmes binaires MF-AlF₃ (M=Na, K) en rajoutant la contribution des paires contenant un ion oxygène (O-O, O-F, O-Al, O-Na ou O-K). Les paramètres des nouvelles paires d'ions ont été établis selon la procédure d'ajustement de « *force matching* » reposant sur des calculs de dynamique moléculaire ab initio présentés précédemment.

Pour la procédure d'ajustement, nous avons utilisé sept compositions représentées dans le tableau IV-4, ce qui correspond à un ajustement de 1264 forces, 1087 dipôles et 7 tenseurs de contrainte. Initialement nous avons ajusté les paramètres pour les 4 paires d'ions du système NaF-AlF₃-Al₂O₃.

Les paramètres des trois paires en communs (O-O, O-F, O-Al) ont ensuite été ré- utilisés pour le système avec le potassium, par conséquent, seuls les paramètres de la paire O-K ont été déterminés pour ce système. L'ensemble du jeu de paramètres obtenus est indiqué dans le tableau IV-5.

Al ₂ O ₃ (% mol)	Nombre d'atomes				
	O	F	Al	M (Na ou K)	Total
1	2	107	22	45	176
2	4	106	23	45	178
3	6	105	24	45	180
4	8	103	25	44	180
5	10	101	26	43	180
6	12	100	27	43	182
8	16	100	30	42	188

Tableau IV-4 : Compositions des boîtes de simulation pour les simulations par dynamique moléculaire (CR 2,2) réalisées avec le code PIM.

Paires d'ions	B_{ij}	α_{ij}	C_{ij}^6	C_{ij}^8	c_D^{ij}	b_D^{ij}	b_{ij}
O ²⁻ - O ²⁻	134,4	2,0	44,0	853,0	0	1,0	1,4
O ²⁻ - F ⁻	167,6	2,1	28,2	391,7	1,2	2,1	1,9
O ²⁻ - Al ³⁺	58,6	1,8	2,0	25,0	1,7	2,0	2,2
O ²⁻ - Na ⁺	48,2	1,8	2,0	25,0	0,04	1,6	2,2
O ²⁻ - K ⁺	127,1	1,8	0,12	1,2	0,7	2,3	2,2

Tableau IV-5 : Paramètres du potentiel pour le système ternaire MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na, K) (tous les paramètres sont donnés en unité atomique u.a.). La polarisabilité α_i pour le noyau oxygène a été fixée à 11,0 u.a.

Compte tenu du nombre important de paramètres à gérer lors de l'ajustement, nous avons adopté la stratégie suivante. Nous avons fixé dans un premier temps tous les paramètres du potentiel déterminé pour le système binaire. Les valeurs des paramètres (b_{ij}) qui s'insèrent dans les fonctions d'amortissement de dispersion de Tang-Toennies ont été fixées sur les valeurs trouvées dans la littérature [176]. Sur les paires d'ions restantes (O-O, O-F, O-Al, O-Na), en imposant des bornes inférieures et supérieures raisonnables pour chaque paramètre, nous avons choisi de libérer paire par paire les paramètres de répulsion (B_{ij} et α_{ij}) et les paramètres de dispersion (C_{ij}^6 et C_{ij}^8) puis les paramètres de correction de recouvrement des densités électroniques (c_D^{ij} et b_D^{ij}) avec la polarisabilité de l'oxygène. Suite à ces premières étapes successives, nous avons relâché progressivement les autres paramètres pour obtenir le potentiel final.

La polarisabilité de l'oxygène et les paramètres C_{OO}^6, C_{OO}^8 obtenus pour la paire O-O sont en accord avec les valeurs déjà publiées par M. Salanne *et al.* [176], [177]. Les paramètres obtenus sont cohérents avec la chimie des éléments. On s'attend à une augmentation de polarisation avec le rayon ionique : c'est le cas de l'oxygène (11 u.a.) en comparaison avec le fluor (8,2 u.a.). Le potentiel de répulsion anion-cation augmente avec le rayon ionique pour les cations de même charge. Ceci est observé pour les paires $O^{2-}-Na^+$ et $O^{2-}-K^+$, figure IV-9. Pour les paires anion-anion ($O^{2-}-O^{2-}$ et $O^{2-}-F^-$) avec des rayons ioniques proches, le potentiel de répulsion est très similaire.

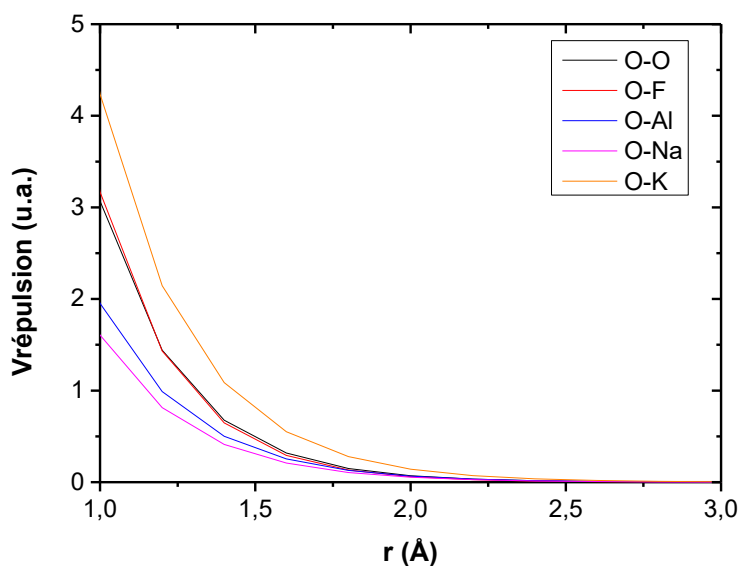


Figure IV-9 : Potentiel de répulsion pour les paires avec l'oxygène.

IV-3.2. Calcul des densités pour le système NaF-AlF₃-Al₂O₃ (CR=2,2 et 3)

La première façon de tester la validité des potentiels obtenus consiste à comparer les densités expérimentales des milieux fondus étudiés avec celles que la dynamique moléculaire peut nous fournir après avoir équilibré à la pression atmosphérique les boîtes de simulation dans l'ensemble micro canonique (NVT).

Sur la figure IV-10, nous avons reporté ces densités pour deux CR différents dans le système NaF-AlF₃-Al₂O₃. Dans les deux cas, nous observons une bonne concordance sur toute la gamme de composition. Malgré les incertitudes expérimentales et/ou celles liées aux simulations de dynamique moléculaire, l'évolution de ces densités est bien reproduite. Nous avons réalisé le même test pour le système au potassium pour un CR de 2,2, Figure IV-11. Outre le bon accord entre l'expérience et le calcul, il est à noter que les bains fondus contenant du potassium présentent pour un CR donné des

densités légèrement plus faibles ($0,1-0,2 \text{ g.cm}^{-3}$) que les bains au sodium. Cependant l'ajout d'alumine ne produit pas de grandes variations de cette densité dans la gamme étudiée ici.

Quoi qu'il en soit, ces premiers tests encourageants nous donnent donc une bonne indication sur le comportement des potentiels développés.

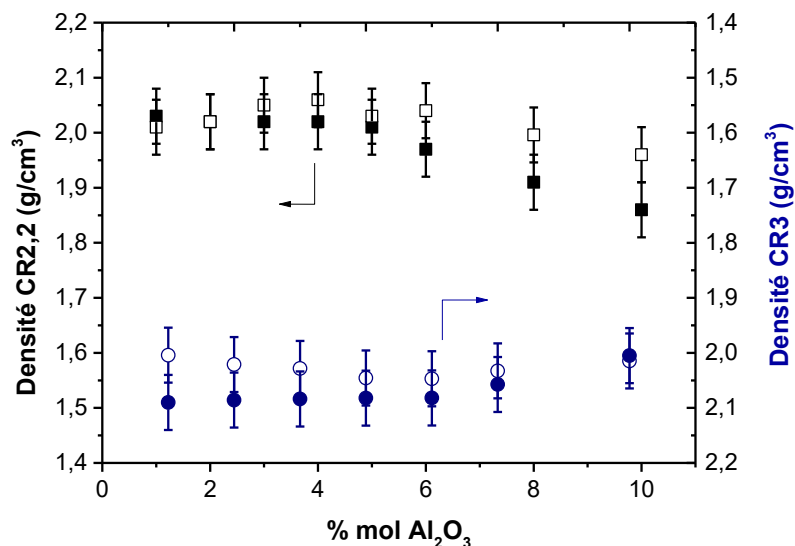


Figure IV-10 : Densités calculées (marqueurs vides) et expérimentales (marqueurs pleins) [5] en fonction du % molaire d'alumine dans le système $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans le liquide avec un CR (NaF/AlF_3) de 2,2 (symboles carrés) et CR 3 (symboles cercles).

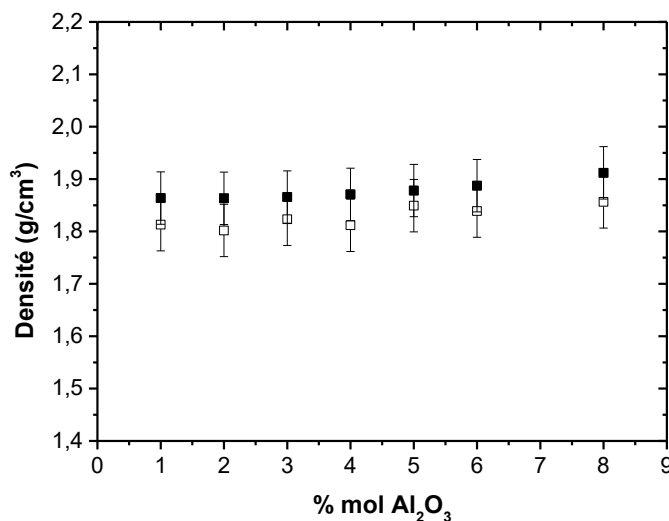


Figure IV-11: Densités calculées (marqueurs vides) et expérimentales (marqueurs pleins) [5] en fonction du % molaire d'alumine dans le système $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec un CR (KF/AlF_3) de 2,2 dans le liquide.

IV-3.3. Calcul des déplacements chimiques pour les système MF- AlF₃-Al₂O₃ (M=Na,K)

Pour valider les potentiels obtenus d'une manière plus robuste, nous avons cherché à confronter les déplacements chimiques expérimentaux avec ceux calculés à partir des trajectoires ioniques générées après des simulations par dynamique moléculaire classique.

Selon la procédure décrite dans le chapitre 2, nous avons choisi d'extraire une vingtaine de configurations atomiques (instantanés) tout au long de la trajectoire pour les calculs DFT des paramètres RMN (tenseur des constantes d'écrantage et anisotropie de déplacement chimique). Compte tenu du faible nombre d'atomes oxygène contenus dans les cellules de simulation, le nombre d'instantanés extraits a été légèrement augmenté par rapport aux calculs présentés pour le système binaire (chapitre 3), afin de permettre une meilleure convergence de la valeur moyenne du déplacement chimique pour cet ion. Les déplacements chimiques expérimentaux et calculés à l'aide de l'approche couplée dynamique moléculaire-calculs DFT, en fonction du pourcentage molaire en alumine dans le système [NaF-AlF₃]_{CR=2.2} + Al₂O₃ pour les 4 noyaux étudiés sont montrés sur la Figure IV-12.

Quels que soient les noyaux, nous constatons que le calcul basé sur l'utilisation de notre potentiel d'interaction reproduit très bien les tendances expérimentales observées. Les déplacements chimiques calculés pour le fluor et le sodium sont bien constants à -191 ± 2 ppm et $-7,4 \pm 0,9$ ppm (respectivement) dans la gamme de composition étudiée. L'augmentation du déplacement chimique de l'aluminium est bien représentée par le calcul, en accord avec l'expérience. Pour le noyau d'oxygène, le calcul présente quelques fluctuations notamment à faible concentration d'alumine, où le nombre d'atomes d'oxygène dans la boîte de simulation est très faible. Malgré cela les résultats calculés restent très proches des valeurs mesurées aux incertitudes près qu'elles soient expérimentales et/ou calculatoires.

Si l'on s'intéresse aux incertitudes des valeurs de déplacement chimique calculées (~ 7 ppm), nous pouvons constater que dans le cas du fluor celles-ci sont en générales plus élevées que les valeurs obtenues expérimentalement (écart ~ 5 ppm). Cette erreur systématique du déplacement chimique calculé pour le fluor est directement liée à la dispersion des points utilisés pour établir la droite de calibration (écrantage - déplacements chimiques) [92].

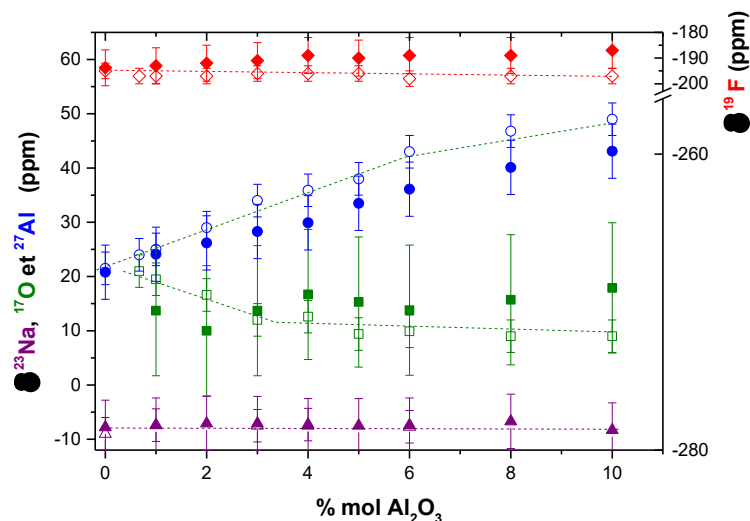


Figure IV-12 : Déplacements chimiques RMN dans le liquide des noyaux ^{27}Al ($\bullet\circ$), ^{17}O ($\blacksquare\Box$), ^{23}Na ($\blacktriangle\triangle$) dans l'axe principal et ^{19}F ($\blacklozenge\lozenge$) dans l'axe secondaire. Valeurs expérimentales en marqueurs vides et valeurs calculées en marqueurs pleins pour le système $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR}2.2}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Afin d'évaluer la capacité du potentiel à décrire convenablement le système pour des rapports cryolithiques NaF/AlF_3 légèrement supérieurs, nous avons effectué les mêmes calculs pour un CR plus basique ($\text{CR}=3$). La Figure IV-13 montre que nous obtenons là encore une bonne concordance avec les valeurs déduites des mesures RMN à haute température.

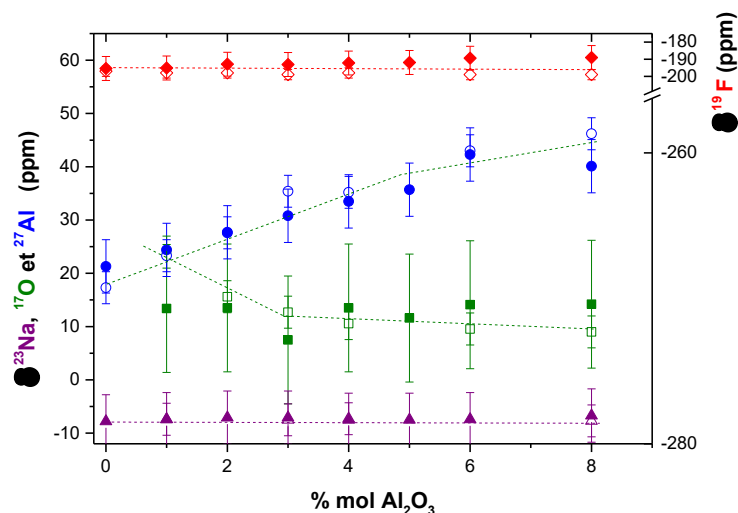


Figure IV-13 : Déplacements chimiques RMN dans le liquide des noyaux ^{27}Al ($\bullet\circ$), ^{17}O ($\blacksquare\Box$), ^{23}Na ($\blacktriangle\triangle$) dans l'axe principal et ^{19}F ($\blacklozenge\lozenge$) dans l'axe secondaire. Valeurs expérimentales en marqueurs vides et valeurs calculées en marqueurs pleins pour le système $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR}3}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La même démarche a également été entreprise dans le cas du système $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec succès. Outre le bon accord obtenu pour les trois noyaux étudiés (^{19}F , ^{17}O , ^{27}Al) avec les données

expérimentales issues des mesures RMN, le calcul nous a permis d'établir l'évolution du déplacement chimique du noyau ^{39}K en fonction de la teneur en alumine. La figure IV-14 montre que le déplacement chimique de ce cation reste constant (comme dans le cas du sodium) autour de $-21,4 \pm 1,2$ ppm dans la gamme d'étude. Cette valeur est très proche de la valeur obtenue ($-21,7$ ppm) pour 0 % d'alumine dans le système $[\text{KF-AlF}_3]_{\text{CR } 2,2}$. Ce résultat démontre bien que l'oxygène ne se trouve pas dans l'environnement local du potassium puisque la gamme de déplacement chimique d'un potassium lié à l'oxygène se situe plutôt entre -5 et -10 ppm.

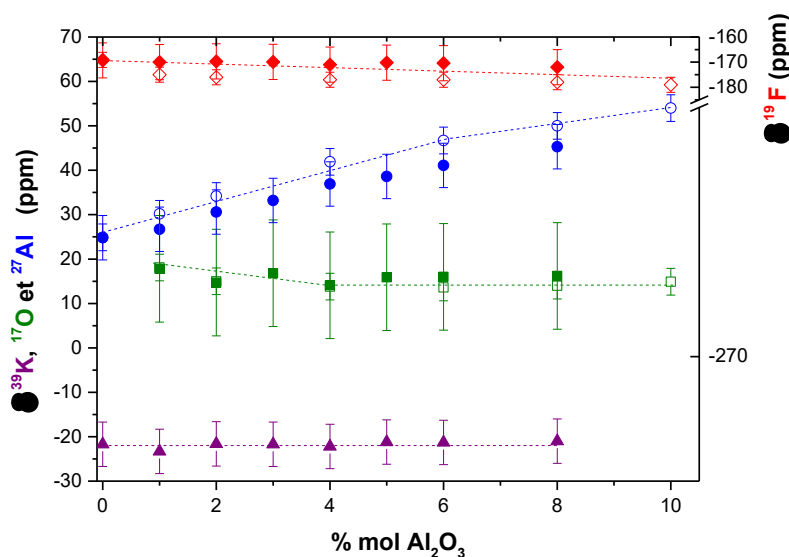


Figure IV-14 : Déplacements chimiques RMN dans le liquide des noyaux ^{27}Al (●○), ^{17}O (■□), ^{39}K (▲) dans l'axe principal et ^{19}F (◆◇) dans l'axe secondaire. Valeurs expérimentales en marqueurs vides et valeurs calculées en marqueurs pleins pour le système $[\text{KF-AlF}_3]_{\text{CR}2,2}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Cette étape de validation étant réalisée, nous nous sommes attelés à la détermination de la spéciation de ces systèmes en exploitant les données issues des simulations par dynamique moléculaire. L'intérêt de ces simulations est de pouvoir fournir des informations complémentaires qui ne peuvent pas être accessibles expérimentalement. Nous avons montré dans les paragraphes précédents, la difficulté parfois, de pouvoir exploiter entièrement les mesures par RMN pour déduire par exemple, les fractions anioniques pour les systèmes ternaires, sans faire un certain nombre d'hypothèses. Tout l'enjeu ici est donc d'accéder à des nouvelles données qui pourront confirmer ou infirmer ces hypothèses et permettre une description exhaustive de la structure des mélanges fondus étudiés. La spéciation est l'une des étapes importantes pour atteindre cet objectif.

IV-4. Spéciation à haute température

Nous allons détailler maintenant la méthodologie employée pour extraire les fractions anioniques des espèces présentes dans les mélanges fondus. Cette méthode est basée sur l'analyse des trajectoires des ions générées par des simulations de dynamique moléculaire utilisant les potentiels décrits auparavant.

IV-4.1. Analyse des fonctions de distribution radiale

La première grandeur physique à laquelle nous pouvons accéder dans l'analyse structurale du liquide fondu est la fonction de distribution de corrélation de paires (ou fonction de distribution radiale $g(r)$) connaissant la position des ions à chaque instant de la trajectoire. Ces fonctions de distribution radiales (RDF) pour les paires Al-F et Al-O présentent un pic étroit et intense avec un minimum bien défini proche de la valeur zéro. Ils sont caractéristiques d'une « forte » liaison entre les paires d'ions, Figure IV-16.

Pour quantifier le « degré de force » de la liaison, nous avons tracé sur la figure IV-15 l'énergie d'activation des liaisons Al-O, Al-F et M-F (M=Na ou K) en fonction du pourcentage molaire d'alumine. Cette énergie d'activation a été déduite du potentiel de force moyenne (PMF) dont la notion a été introduite au chapitre précédent. Nous constatons que cette énergie est plus forte pour la paire Al-O que pour la paire Al-F. Il y a donc une compétition entre les ions O^{2-} et F^- pour venir entourer les ions Al^{3+} . Ces énergies sont toutefois bien plus grandes que l'énergie qu'il faut pour lier les ions alcalins aux ions fluor. Cette dernière est par ailleurs plus importante dans le cas du sodium.

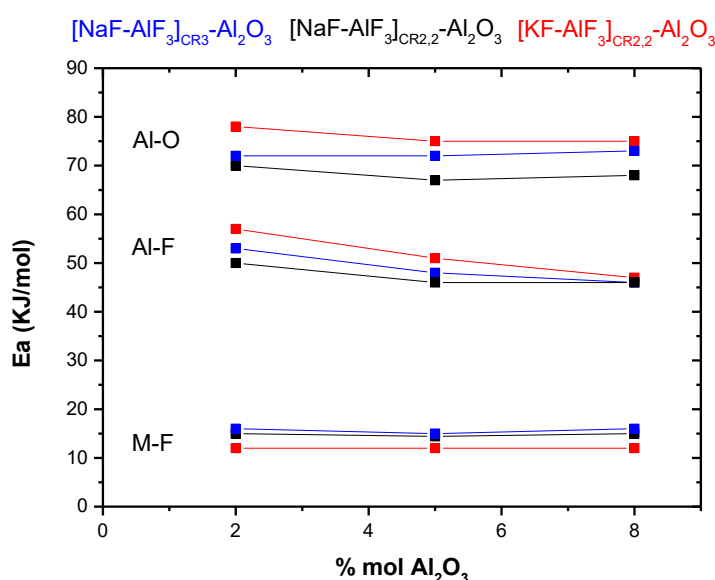


Figure IV-15 : Energie d'activation pour les paires Al-O, Al-F et M-F (M=Na ou K) en fonction du % d'alumine.

Dans le système au potassium le pic O-O est plus intense, ce qui nous permet de conclure que la coordinence pour la paire O-O est plus élevée, probablement en raison de la présence de di-oxofluoroaluminates $(\text{Al}_x\text{O}_2\text{F}_z)^{3x-4-z}$ plus importante dans ce système comme nous le verrons par la suite. A l'instar des systèmes binaires abordés dans le chapitre 3, la paire K-F présente des distances légèrement supérieures par rapport à la paire Na-F (+0,5 Å).

En traçant l'évolution du premier minimum de la RDF (rayon de la première sphère de coordinence autour d'un ion donné) pour chaque paire d'ions en fonction de la teneur en alumine, nous remarquons qu'il existe trois groupes de distances qui se détachent.

Autour de 2,2 Å nous retrouvons les paires F-Al et O-Al et entre 3 et 4 Å, nous retrouvons une zone intermédiaire qui correspond aux paires (F-F, F-Na ou K) et (O-O, O-F, O-Na ou K) et (Al-Al). Cette zone est par ailleurs beaucoup plus resserrée pour le système au potassium que dans le cas du système au sodium. Ceci tient probablement au fait que le rayon ionique de K^+ (1,38 Å) soit plus grand que celui de Na^+ (1,02 Å). Cette augmentation du rayon ionique explique aussi certainement la différence de comportement observée pour la troisième zone autour de 5 Å pour les paires cation-cation (Al-Na, Na-Na) alors que pour les paires (Al-K, K-K), cette zone est plutôt située autour de 6 Å. Notons que pour ces zones, les minimums ne sont pas très bien marqués et sont très étalés, signe d'une grande dispersion des configurations et de la faiblesse de la liaison entre ces ions.

L'examen de la $g(r)$ pour la paire Al-Al nous indique également l'existence d'un ordre intermédiaire dans la structure du liquide autour des ions aluminium. Sur la Figure IV-17, nous observons un pré-pic localisé à plus courte distance ($\sim 3,2$ Å) par rapport au pic principal (~ 6 Å). L'amplitude de ce pré-pic augmente avec la concentration d'alumine dans les mélanges. Cette distance plus courte entre les ions aluminium pourrait s'expliquer par la présence de dimères du type Al-X-Al (avec X=F ou O) dus à l'existence d'ions fluor ou oxygène qui viendraient pontés les complexes anioniques $(\text{AlF}_x)^{3-x}$ observés dans les systèmes binaires. Le fait que la hauteur du pic évolue avec la quantité d'oxygène suggère néanmoins que les liaisons du type Al-O-Al deviennent prépondérantes dans l'organisation de la structure du liquide au fur et à mesure de l'ajout d'alumine.

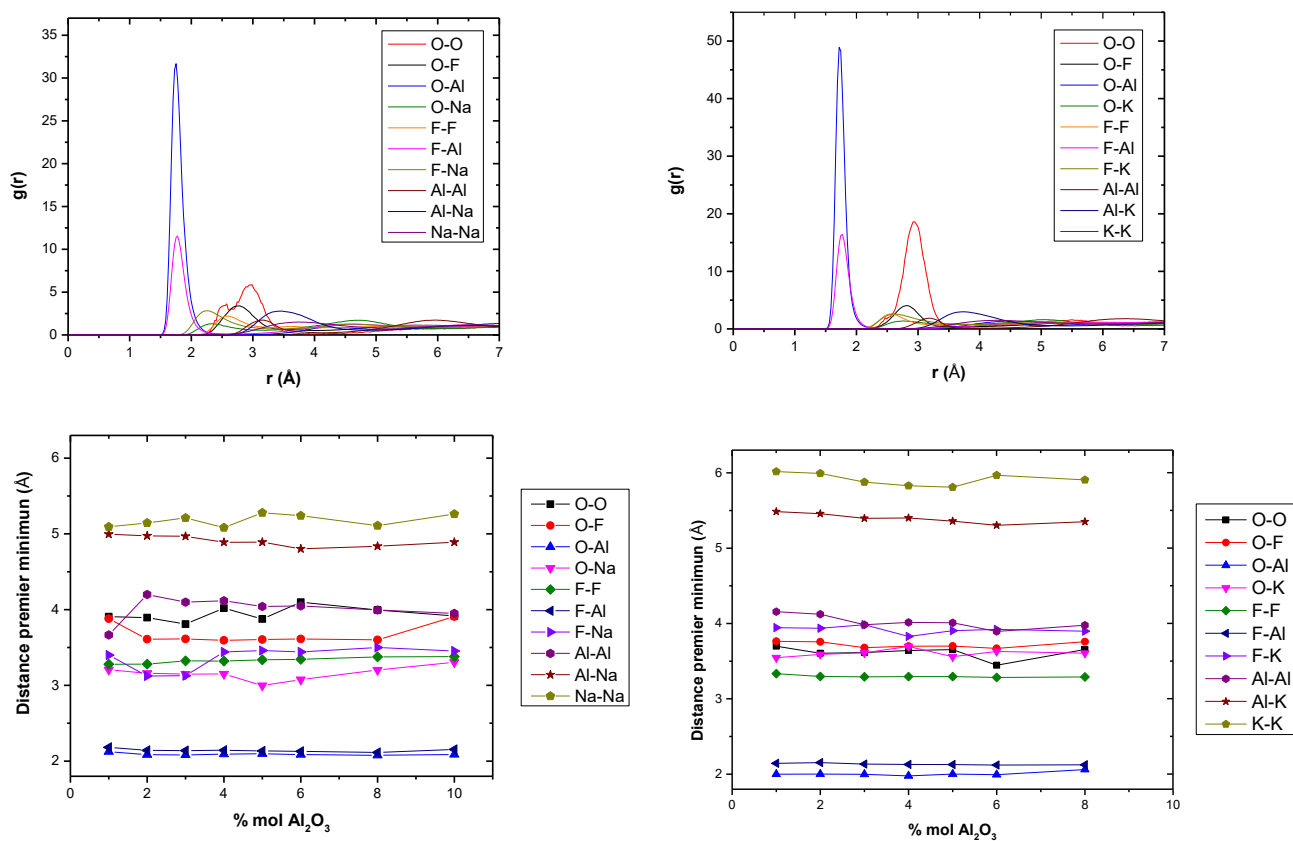


Figure IV-16 : Fonctions de distribution radiale ($g(r)$) pour les paires d'ions des systèmes MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na à gauche et M=K à droite) en haut. En bas les distances correspondantes au premier minimum des $g(r)$.

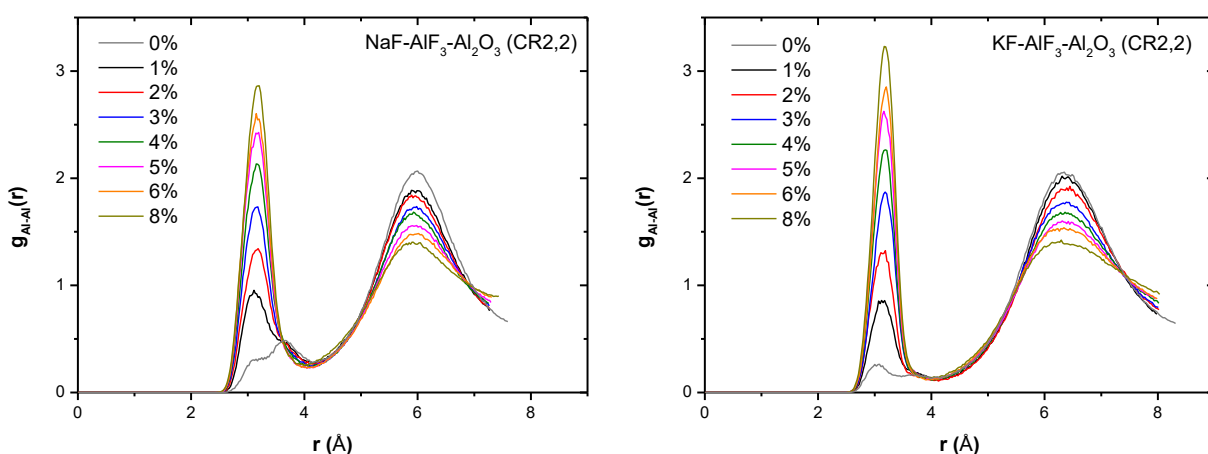


Figure IV-17 : Fonctions de distribution radiale $g_{Al-Al}(r)$ des systèmes fondus [MF-AlF₃]_{CR2,2}-Al₂O₃ (M=Na ou K) en fonction de la concentration d'alumine.

IV-4.2. Détermination des fractions atomiques

La coordination de chaque ion aluminium a été déterminée à partir de l'analyse d'un grand nombre de configurations atomiques (10 000 configurations en moyenne). Elles ont été extraites des simulations de dynamique moléculaire effectuées sur 1nanoseconde pour les systèmes NaF-AlF₃-Al₂O₃ (CR 2,2 et 3) et le système KF-AlF₃-Al₂O₃ (CR 2,2).

Pour réaliser ce dénombrement nous avons considéré les distances correspondant au premier minimum de la $g(r)$ des paires Al-F et Al-O afin de définir les rayons des premières sphères de solvation des ions aluminium.

Dans une première étape, nous avons déterminé en fonction de la teneur en alumine, le nombre de voisin aluminium autour des ions d'oxygène (O-Al) et des ions fluor (F-Al). Ceci nous donne accès au nombre d'espèces libres, de monomères (anion-Al), de dimères (Al-anion-Al) ou de trimères.

D'après la figure IV-18, nous voyons que tous les ions oxygène sont connectés à 2 ou 3 voisins aluminium. Il semblerait qu'il n'y ait pas dans ces systèmes des ions oxygène libres ou de monomères (AlOF_x)^{1-x}. En effet, tout l'aluminium dans ces monomères est relié par au moins un atome d'oxygène qui vient ponter ces monomères pour former des dimères ou des trimères. Ce résultat a déjà été mentionné par plusieurs auteurs [41], [57], [62]. Le pourcentage de trimères est constant avec l'ajout d'alumine: 27 %, 14 % et 6 % respectivement pour les systèmes [NaF-AlF₃]_{CR2,2}-Al₂O₃, [NaF-AlF₃]_{CR3}-Al₂O₃ et [KF-AlF₃]_{CR2,2}-Al₂O₃. Pour le même système, l'augmentation du CR (bain plus basique) diminue la possibilité de former des tri-clusters. Cette possibilité est encore plus réduite avec la présence de potassium à la place du sodium. Il semblerait également que la présence de potassium soit moins favorable à la formation de dimères empêchant ainsi le début d'une « polymérisation » du réseau formé par des complexes anioniques (AlFx)^{3-x} connectés entre eux via un oxygène pontant pour donner des dimères de type (FxAl)-O-(AlFx).

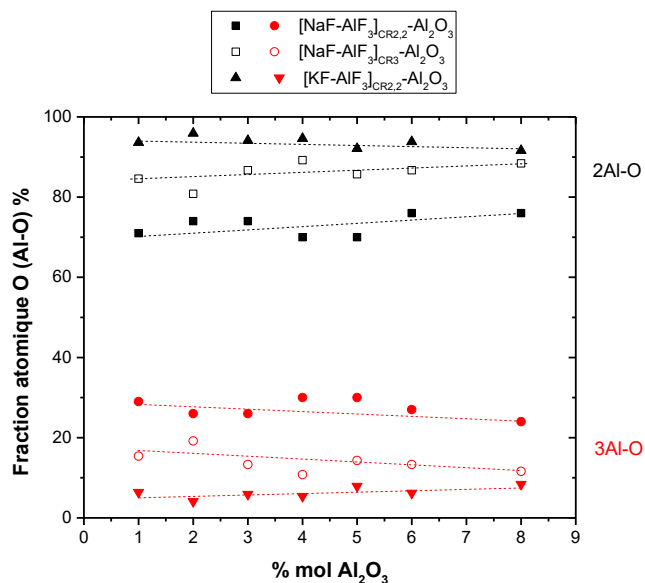


Figure IV-18 : Pourcentage atomiques des ions d'oxygène liés à l'aluminium : en rouge le pourcentage d'oxygène liés à trois aluminium et en noir ceux liés à deux aluminium.

Concernant les ions fluor, nous rappelons les trois catégories d'ions fluor : des fluor non liés à un aluminium (les fluor libres); des fluor liés à un aluminium (F-Al) c'est-à-dire qu'ils sont engagés dans des complexes du type $(AlF_x)^{3-x}$ et enfin des fluor liés à deux atomes d'aluminium (Al-F-Al) pour former des dimères $(Al_2F_m)^{6-2m}$, tableau IV-6. D'après nos résultats, pour un système donné MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na, K) quel que soit le CR, la répartition de ces types de fluor n'est pas influencée par l'ajout d'alumine. Elle reste constante dans la gamme 1-8 % molaire d'alumine. Nous retrouvons principalement du fluor lié à un aluminium. Ces résultats soulignent la faible proportion d'ions fluor libres et de dimères du type $Al_2F_m^{6-m}$. On remarque que pour le même CR mais avec un alcalin différent, la distribution des ions fluor est très similaire. En revanche un CR plus grand (milieu plus basique) favorise la production de fluor libre dans le mélange, comme dans les systèmes binaires.

Systèmes	NaF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃		KF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃
	CR 2,2	CR 3	CR 2,2
Fluor libre	5±1 %	11±1 %	5±1 %
F – Al	91±1 %	86±1 %	94±1 %
Al – F – Al	4±1 %	2±1 %	1±1 %

Tableau IV-6 : Pourcentage d'ions fluor liés à l'aluminium (0, 1 ou 2 connections).

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'environnement local des ions aluminium. Avec le programme de M. Salanne *et al.* [178], nous pouvons déterminer sélectivement le nombre de fluor lié à l'aluminium qui lui-même est lié à un nombre défini (un, deux ou trois) d'atomes d'oxygène. Ce calcul nous a permis de définir exactement la sphère de solvation de l'aluminium en termes d'ions fluor et oxygène et de dénombrer les monomères du type $(\text{AlF}_x)^{3-x}$, $(\text{AlOF}_x)^{1-x}$, $(\text{AlO}_2\text{F}_x)^{1-x}$ et $(\text{AlO}_3\text{F}_x)^{-3-x}$.

Nous reportons sur la figure IV-19 les fractions atomiques de chaque espèce contenant un aluminium. Pour plus de clarté, nous ne présentons ici que le résultat global pour chaque type de monomères. Quel que soit le système étudié, la quantité de complexes du type AlF_x^{3-x} est majoritaire jusqu'à 4 % molaire d' Al_2O_3 . Au-delà de cette concentration en alumine, les ions aluminium sont plutôt engagés dans des complexes fluoroaluminates contenant du fluor et un voire deux atomes d'oxygène.

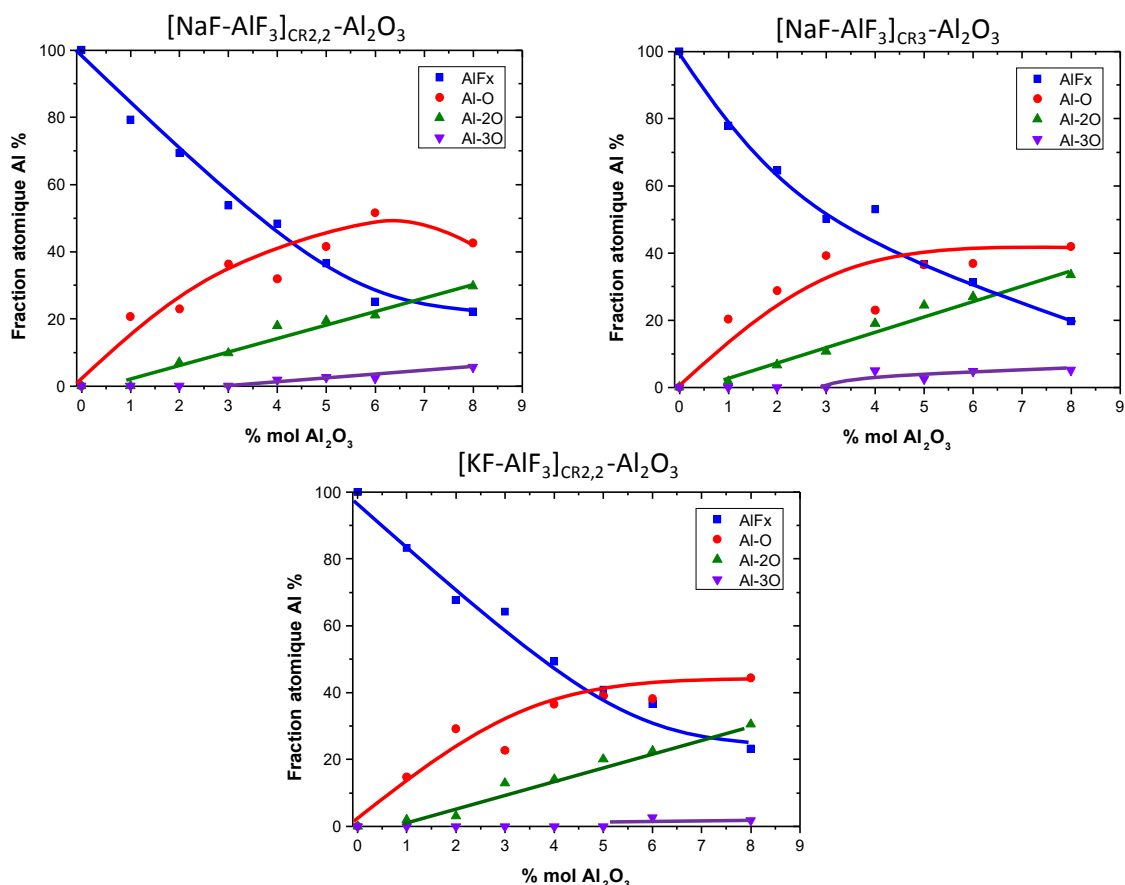


Figure IV-19 : Pourcentage d'aluminium lié à zéro oxygène en bleu ; à un oxygène en rouge ; à deux oxygène en vert et à trois oxygène en violet.

Si maintenant nous regardons le détail en terme de coordinence pour chaque type de complexes dans le système $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec un CR de 2,2 (Figure IV-20), nous retrouvons comme pour le système binaire sans alumine les fluoroaluminates AlF_x^{3-x} ($x=4, 5$ ou 6). La proportion d' AlF_4^- reste constante quel que soit l'ajout d'alumine, en revanche la proportion des espèces $(\text{AlF}_5)^{2-}$ et $(\text{AlF}_6)^{3-}$ diminue lorsque la teneur d' Al_2O_3 augmente. Nous avons aussi des espèces oxyfluoroaluminates

$(\text{AlOF}_3)^{2-}$, $(\text{AlOF}_4)^{3-}$, $(\text{AlOF}_5)^{4-}$, $(\text{AlO}_2\text{F}_2)^{3-}$, $(\text{AlO}_2\text{F}_3)^{4-}$, $(\text{AlO}_2\text{F}_4)^{5-}$ et $(\text{AlO}_3\text{F}_1)^{4-}$, $(\text{AlO}_3\text{F}_2)^{5-}$, $(\text{AlO}_3\text{F}_3)^{6-}$. Les espèces $(\text{AlOF}_5)^{4-}$, $(\text{AlO}_2\text{F}_4)^{5-}$, $(\text{AlO}_3\text{F}_1)^{4-}$, $(\text{AlO}_3\text{F}_2)^{5-}$ et $(\text{AlO}_3\text{F}_3)^{6-}$ dont le pourcentage est très faible ($< 2\%$) sont négligeables.

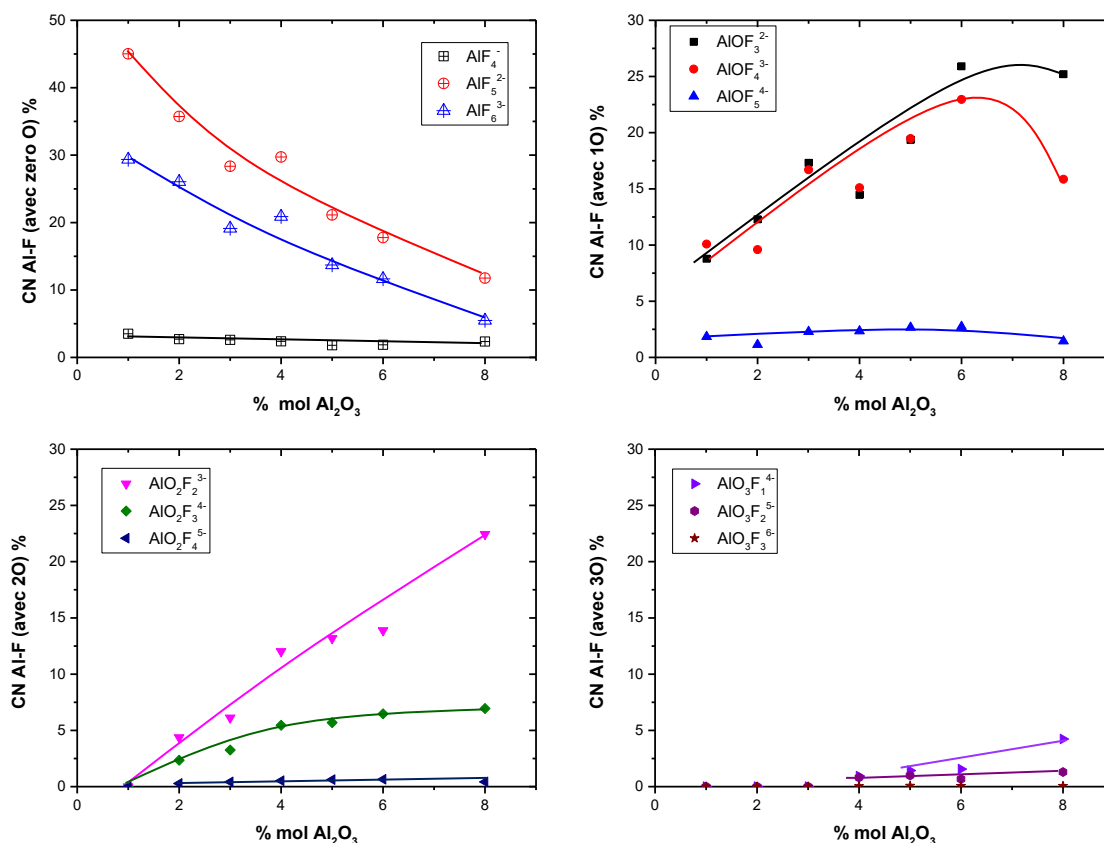


Figure IV-20 : Coordinence autour de l'aluminium du système $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ à CR 2,2.

IV-4.3. Détermination des dimères oxyfluoroaluminates

Jusqu'ici nous avons raisonné sur des fractions atomiques. Or pour pouvoir comparer nos résultats avec les données issues des mesures RMN et déterminer les constantes d'équilibre des réactions de dissociation des espèces présentes dans les mélanges fondus, nous avons besoin de connaître les fractions de l'ensemble des espèces anioniques (fluor libres, fluoroaluminates et oxyfluoroaluminates). Le passage des fractions atomiques aux fractions anioniques a été réalisé en deux étapes.

La première étape consiste à déterminer la fraction anionique pour chaque monomère en incluant dans le calcul la proportion des ions fluor libres (non connectés à un aluminium). Dans le cas des oxyfluoroaluminates $(\text{AlO}_x\text{F}_y)^{3-2x-y}$, ces monomères n'ont pas de réalité « physique » puisque nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'il n'y avait pas formation de monomères $(\text{AlOF}_x)^{1-}$. Tous les ions oxygène sont connectés à 2 ou 3 aluminium pour former des dimères ou des trimères. Pour simplifier le calcul, nous avons choisi dans une deuxième étape d'ignorer à ce stade les trimères

compte tenu de leur faible pourcentage par rapport au nombre de dimères, notamment pour le système au potassium.

Pour calculer la fraction anionique des dimères, nous avons également supposé que ces dimères étaient symétriques en accord avec les résultats publiés précédemment [35], [41], [47], [58], ce qui signifie que tous les ions oxygène sont symétriquement connectés des deux côtés par deux atomes d'aluminium entourés d'un même nombre d'ions fluorés.

Cette hypothèse a été confirmée par un calcul DFT sur des clusters isolés. Ce calcul a été réalisé avec le programme GAUSSIAN03 en s'inspirant du travail de Picard [22] sur la stabilité de structures oxyfluoroaluminates (voir tableau II-5 du chapitre 2). Après une optimisation de la structure géométrique des différents dimères considérés pour notre calcul, nous en avons déduit les énergies de liaison en considérant l'énergie totale de la molécule et en soustrayant l'énergie de chaque ion pris individuellement Figure IV-21. Cette méthode permet d'établir les stabilités relatives de chaque molécule les unes par rapport aux autres. D'après ces résultats, le monooxyfluoroaluminate $[\text{Al}_2\text{OF}_6]^{2-}$ et le dioxyfluoroaluminate $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$ sont les plus stables.

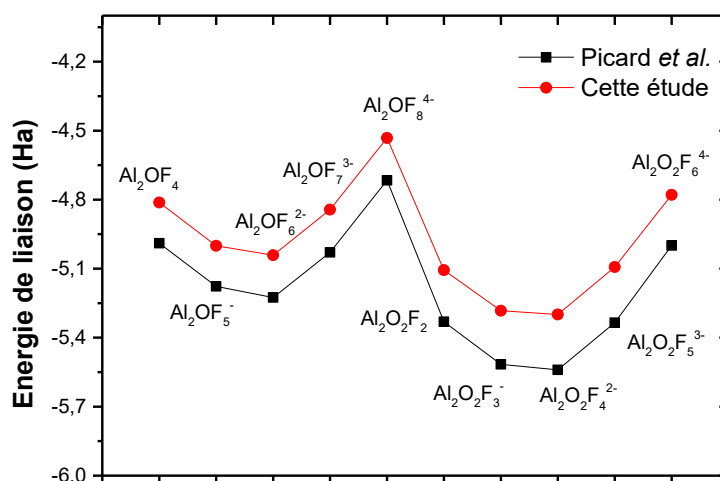


Figure IV-21 : Comparaison des énergies de liaison en unité Hartree (Ha) obtenues par Picard *et al.* [16] et un calcul GAUSSIAN sur des espèces oxyfluoroaluminates après une optimisation géométrique de la structure à 0K en utilisant une méthode combinant des fonctionnelles d'échange PBE et un ensemble de bases de Pople du type 6-311++g**. Les énergies de liaison ont été déterminées en soustrayant à l'énergie totale obtenue pour chaque complexe l'énergie totale des ions Al^{3+} (-240,255736 Ha), O^{2-} (-74,807954 Ha) et F^- (-99,791282 Ha) pour pouvoir comparer les stabilités relatives entre les différentes espèces anioniques testées.

La figure IV-22 reproduit les 5 principaux dimères issus de notre analyse. Les molécules présentées ici ont été obtenues après une optimisation de géométrie à 0 K en utilisant une méthode combinant des fonctionnelles d'échange PBE et un ensemble de bases Pople du type 6-311++g**.

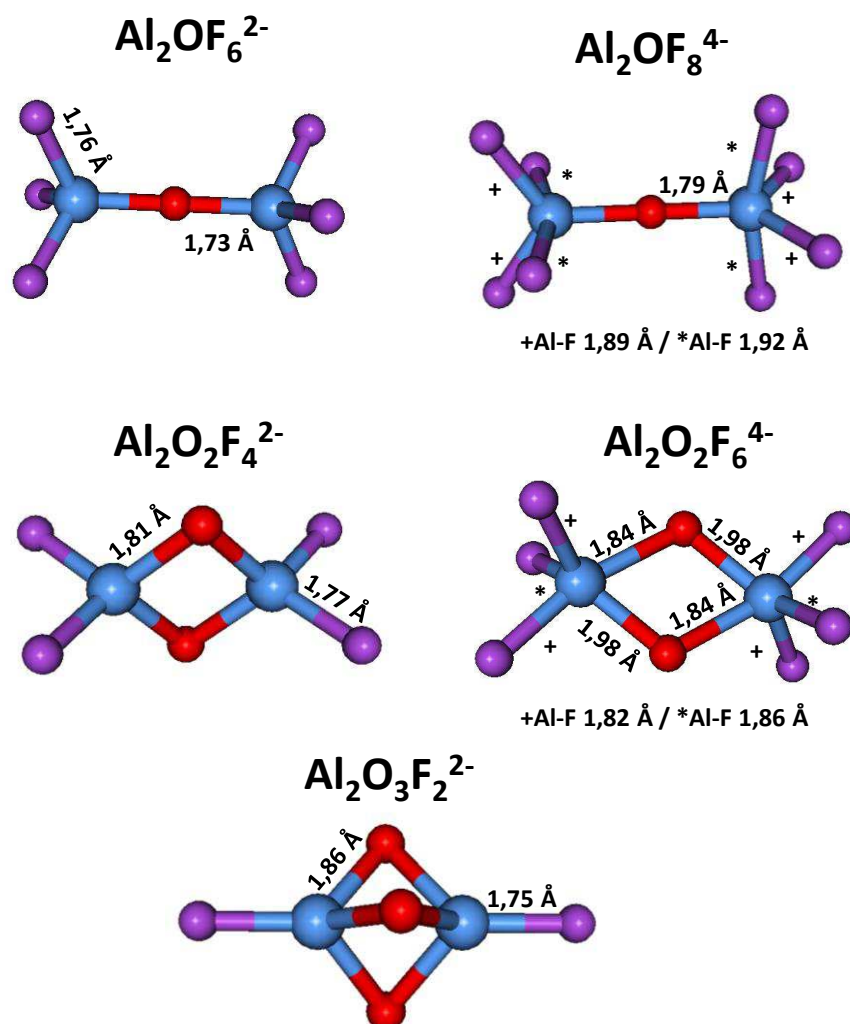


Figure IV-22 : Dimères déterminés avec l'hypothèse d'une opération de symétrie par réflexion par rapport au plan formé par les atomes d'oxygène. (● oxygène ; ● aluminium ; ● fluor)

IV-4.4. Calculs des fractions anioniques

A partir de ces deux hypothèses et en négligeant les monomères $(\text{AlOF}_5)^{4-}$, $(\text{AlO}_2\text{F}_4)^{5-}$, $(\text{AlO}_3\text{F}_1)^{4-}$, $(\text{AlO}_3\text{F}_2)^{5-}$ et $(\text{AlO}_3\text{F}_3)^{6-}$ dont le pourcentage est très faible ($< 2\%$), nous avons répertorié puis calculé les fractions anioniques des espèces F^- , $[\text{AlF}_x]^{3-x}$, $[\text{Al}_2\text{OF}_x]^{4-x}$, $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_x]^{3-x}$ et $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}_x]^{-x}$.

Pour parvenir à ce résultat, il faut déterminer les fractions atomiques en fluor en terme des différentes complexes existant. Les fractions atomiques d'aluminium sont converties en fractions atomiques de

fluor en utilisant les données du tableau IV-6. Ensuite avec les fractions atomiques de fluor (x_i^F) les fractions anioniques (X) peuvent être calculées pour chaque système. Ainsi nous avons par exemple:

$$X_{AlF_4^-} = \frac{x_{AlF_4^-}^F}{4} \text{ et } X_{Al_2OF_6^{2-}} = \frac{x_{Al_2OF_6^{2-}}^F}{6}$$

Nous présentons dans un premier temps l'évolution de l'ensemble des espèces en fonction du % molaire d'alumine pour les trois systèmes étudiés sur la figure IV-23.

Quel que soit le système étudié, la quantité de fluor libre semble ne pas être très affectée par l'addition d'alumine. Elle reste constante sur toute la gamme de composition autour de 20% pour un CR de 2,2 peu importe le type d'alcalin, et autour de 40 % pour un CR de 3.

Contrairement à l'hypothèse formulée par Lacassagne [47] pour déduire les fractions anioniques à partir des données RMN sur le système $[NaF-AlF_3]_{CR=3} - Al_2O_3$, la quantité de fluoroaluminates $[AlF_x]^{3-x}$ n'est pas constante avec l'ajout d'alumine. D'après nos résultats, elle diminue drastiquement lorsque la quantité d'alumine augmente. Quoiqu'il en soit, elle est majoritaire pour un CR de 2,2 jusqu'à 6 % molaire d'alumine dans les systèmes au potassium et au sodium. Pour un CR de 3, le nombre de fluor libre devient prépondérant à partir de 2 % molaire d'alumine.

Pour tous les systèmes étudiés, la proportion d'oxyfluoroaluminates est toujours inférieure à 30% même pour les plus fortes concentrations en alumine. Les mono-oxyfluoroaluminates $[Al_2OF_x]^{4-x}$ sont les premiers complexes avec de l'oxygène à se former, suivi par les dioxyfluoroaluminates $[Al_2O_2F_x]^{3-x}$ qui augmentent fortement. Les complexes avec trois atomes d'oxygène commencent à apparaître à partir de 4 % mol d'alumine.

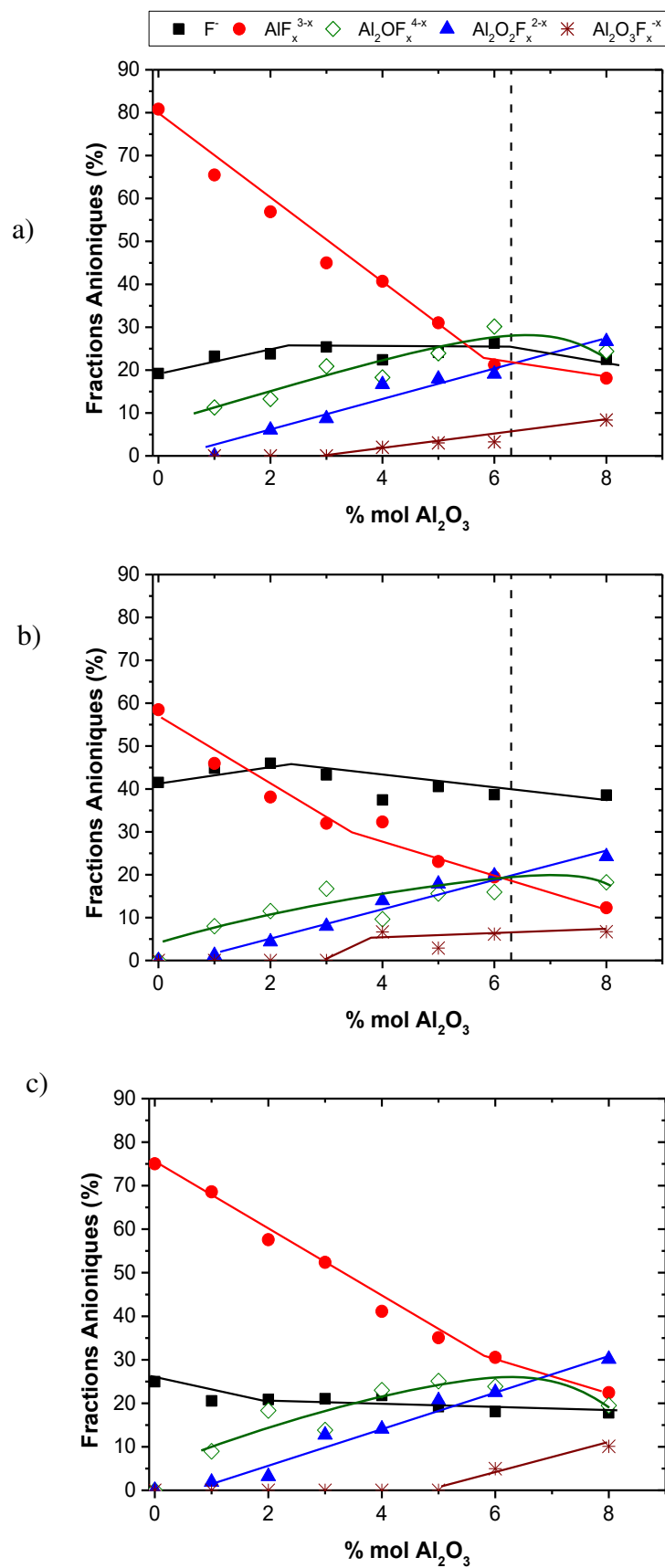


Figure IV-23 : Fractions anioniques en fonction de l'alumine dans le liquide pour les systèmes MF- AlF_3 - Al_2O_3 : a) M=Na et CR2,2 ; b) M=Na et CR3 ; c) M=K et CR2,2.

Pour aller plus loin dans l'analyse de nos résultats, nous reportons sur la figure IV-24 le détail des fractions anioniques pour les fluoroaluminates en fonction de la quantité d'alumine dans les trois systèmes étudiés. L'aluminium de coordinence 5 (AlF_5^{2-}) est fortement affecté par l'addition d'alumine, la fraction anionique diminue en raison de la forte participation à la formation d'oxyfluoroaluminates, ce qui a également été observé par la spectroscopie Raman [41]. Les fluoroaluminates AlF_4^- et AlF_6^{3-} diminuent également, à forte concentration d'alumine le pourcentage de ces deux complexes est proche de zéro.

Rappelons ici que pour analyser les spectres Raman des systèmes ternaires, le solvant pur (NaF-AlF_3) est extrait en supposant un rapport constant entre $[\text{AlF}_4]^-$ et $[\text{AlF}_5]^{2-}$ afin d'extraire le spectre des espèces oxyde seulement. Dans la présente étude, nous observons que cela est vrai pour les faibles concentrations d'alumine. Ce rapport commence à changer pour les forts ajouts d'alumine dans les systèmes fondus, Figure IV-25. Concernant la coordinence moyenne des entités $(\text{AlF}_x)^{3-x}$, nous constatons qu'elle est bien constante quel que soit l'ajout d'alumine jusqu'à 6 % molaire, au-delà la coordinence moyenne tend à diminuer légèrement Figure IV-26.

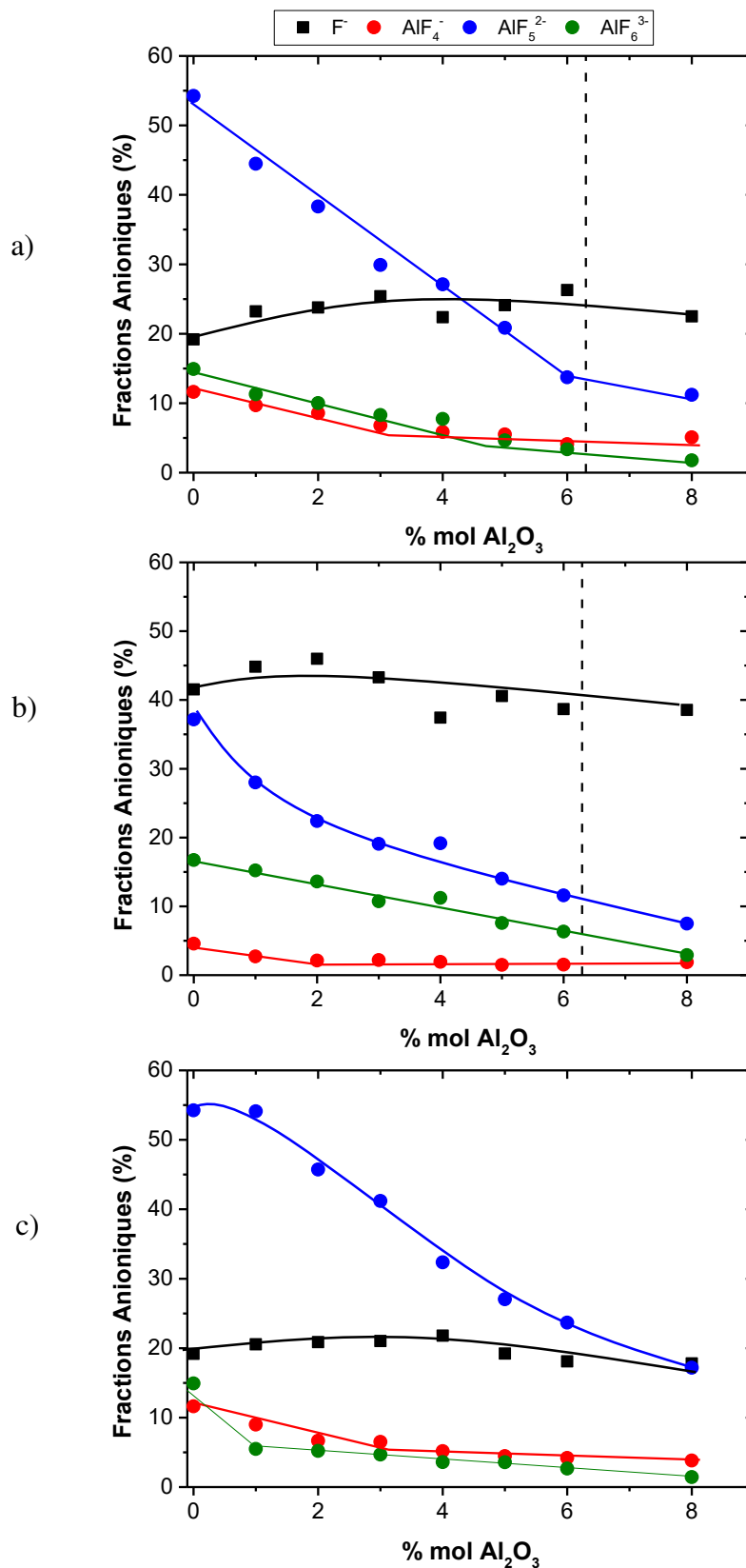


Figure IV-24 : Fractions anioniques des fluoroaluminates et du fluor libre en fonction de la quantité d'alumine à une température de surchauffe de 20°C pour les systèmes MF-AlF₃-Al₂O₃ : a) M=Na et CR2,2 ; b) M=Na et CR3 ; c) M=K et CR2,2.

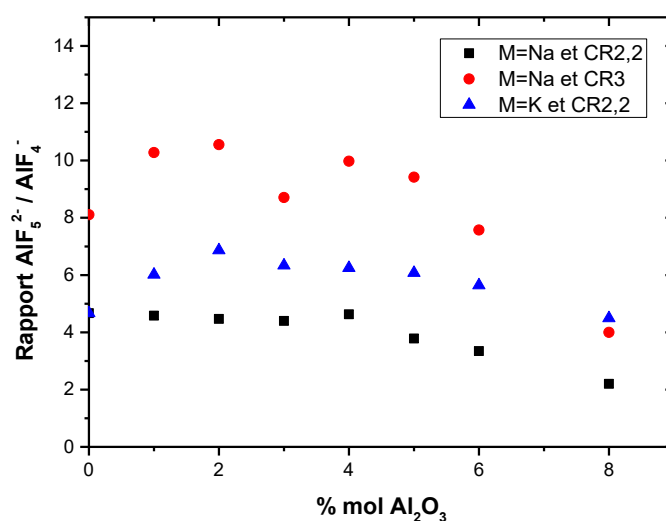


Figure IV-25 : Rapport de concentration entre AlF_5^{2-} et AlF_4^- en fonction de l'ajout d'alumine à une température de surchauffe constante pour les systèmes $\text{MF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) pour des CR de 2,2 et/ou 3.

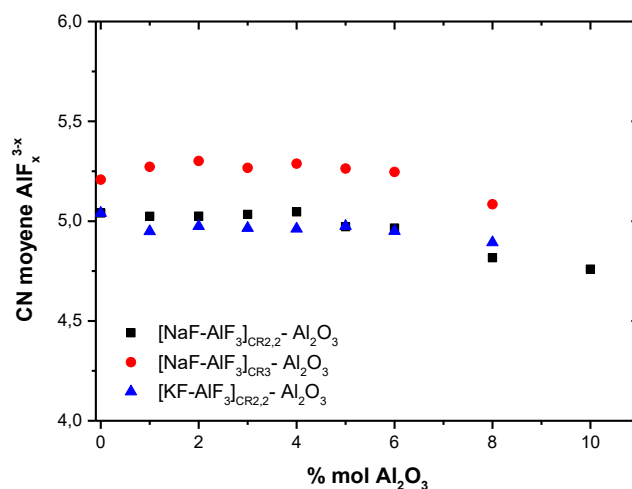


Figure IV-26 : Coordinence moyenne des fluoroaluminates $(\text{AlF}_x)^{3-x}$ en fonction de l'ajout d'alumine à une température de surchauffe constante pour les systèmes $\text{MF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) pour des CR de 2,2 et/ou 3.

La figure IV-27 présente la distribution des espèces oxydes dans les différents systèmes $\text{MF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ où $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$, calculée à partir de notre simulation. Cinq types d'anions oxyfluoroaluminates ont été caractérisés. Nous avons des espèces avec un atome d'oxygène, $[\text{Al}_2\text{OF}_6]^{2-}$ et $[\text{Al}_2\text{OF}_8]^{4-}$ et des complexes avec deux atomes d'oxygène $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$ et $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6]^{4-}$ et même trois atomes d'oxygène $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}_2]^{2-}$ bien que cette entité soit très négligeable par rapport aux quatre autres. Tous ces

complexes anioniques ont déjà été mentionnés par plusieurs auteurs, mais ils n'ont jamais été pris en considération tous ensemble [2], [3]. Notons ici que Daněk *et al.* [62], [77] ont également proposé l'existence de clusters $[\text{Al}_3\text{O}_3\text{F}_6]^{3-}$ qui se composent de trois tétraèdres $[\text{AlOF}_2]^-$ liés. Compte tenu de notre façon de dénombrer ces complexes et la difficulté d'accéder à des informations sur la deuxième sphère de coordinence, nous n'avons pas pu établir avec certitude l'existence de ces complexes anioniques. Pourtant d'après notre calcul, il existe plusieurs possibilités de triclusters: $[\text{Al}_3\text{OF}_x]^{7-x}$ ($x = 9$ ou 12), $[\text{Al}_3\text{O}_2\text{F}_y]^{5-y}$ ($y = 7, 8, 9$ ou 10) ou $[\text{Al}_3\text{O}_3\text{F}_z]^{3-z}$ ($z = 5$ ou 6) mais ils n'ont pas été pris en considération dans notre calcul.

Généralement, tout le monde s'accorde sur l'existence des complexes $[\text{Al}_2\text{OF}_6]^{2-}$ et $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$. Ils sont effectivement bien majoritaires pour un CR de 2,2 dans les systèmes au sodium et au potassium sur toute la gamme en alumine explorée. Nous pouvons remarquer sur ces graphes que la quantité d'espèce $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$ augmente rapidement dès les premiers ajouts d'alumine alors que les espèces $[\text{Al}_2\text{OF}_6]^{2-}$ commencent à diminuer après 4 ou 6 % molaire d'alumine selon le système. Dans le cas d'un CR plus élevé le nombre de ces complexes monooxyfluorés diminue d'un facteur 2. La tendance observée pour $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$ et $[\text{Al}_2\text{OF}_6]^{2-}$ est bien en accord avec les résultats obtenus par différentes techniques RMN [47], Raman [41], mesures avec une sonde à oxygène [62] ou études thermodynamiques [35].

Notre analyse révèle aussi la présence de deux autres espèces $[\text{Al}_2\text{OF}_8]^{4-}$ et $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6]^{4-}$. Elles sont en générales présentes avec des proportions plus faibles que les 2 espèces anioniques majoritaires et suivent leur évolution en fonction de la concentration en alumine. Pour aller plus loin, il serait nécessaire de calculer la durée de vie des oxyfluoroaluminates, une adaptation du programme de calcul est nécessaire et donc ce jour nous ne sommes pas en mesure de le calculer.

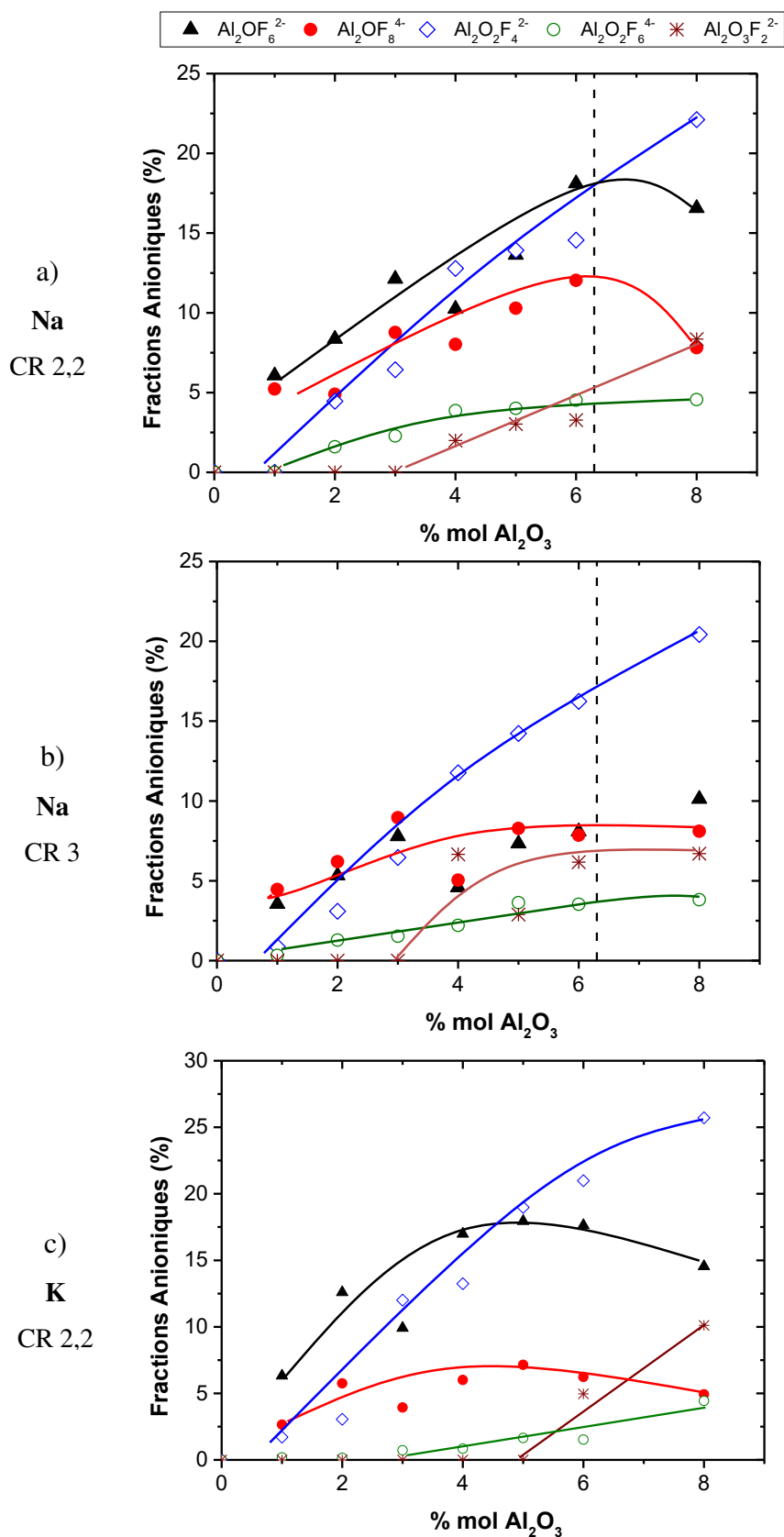


Figure IV-27 : Fractions anioniques des oxyfluoroaluminates en fonction de la quantité d'alumine à une température de surchauffe constante pour les systèmes MF-AlF₃-Al₂O₃: a) M=Na et CR2,2 ; b) M=Na et CR3 ; c) M=K et CR2,2.

IV-4.5. Calcul des paramètres RMN des complexes anioniques

Pour vérifier la spéciation obtenue et évaluer l'impact de l'existence de ces nouvelles espèces oxyfluoroaluminates sur les résultats RMN obtenus précédemment, nous avons calculé à l'aide de GAUSSIAN03 les écrantages isotropes RMN à haute température pour l'aluminium σ_{Al}^{HT} , pour le fluor σ_F^{HT} et pour l'oxygène σ_O^{HT} .

Pour atteindre cet objectif, nous avons eu recours aux formules suivantes, représentant la moyenne au fil du temps des tenseurs d'écrantage chimique de toutes les configurations échantillonnées par les espèces lors de l'acquisition, pondérées par leur proportion. :

$$\sigma_{Al}^{HT} = X_{AlF_6^{3-}}^{Al} \sigma_{AlF_6^{3-}}^{Al} + X_{AlF_5^{2-}}^{Al} \sigma_{AlF_5^{2-}}^{Al} + X_{AlF_4^{-}}^{Al} \sigma_{AlF_4^{-}}^{Al} + X_{Al_2OF_6^{2-}}^{Al} \sigma_{Al_2OF_6^{2-}}^{Al} + X_{Al_2OF_8^{4-}}^{Al} \sigma_{Al_2OF_8^{4-}}^{Al} + X_{Al_2O_2F_4^{2-}}^{Al} \sigma_{Al_2O_2F_4^{2-}}^{Al} + X_{Al_2O_2F_6^{4-}}^{Al} \sigma_{Al_2O_2F_6^{4-}}^{Al} + X_{Al_2O_3F_2^{-}}^{Al} \sigma_{Al_2O_3F_2^{-}}^{Al} \quad IV-1$$

$$\sigma_F^{HT} = X_{AlF_6^{3-}}^F \sigma_{AlF_6^{3-}}^F + X_{AlF_5^{2-}}^F \sigma_{AlF_5^{2-}}^F + X_{AlF_4^{-}}^F \sigma_{AlF_4^{-}}^F + X_{Al_2OF_6^{2-}}^F \sigma_{Al_2OF_6^{2-}}^F + X_{Al_2OF_8^{4-}}^F \sigma_{Al_2OF_8^{4-}}^F + X_{Al_2O_2F_4^{2-}}^F \sigma_{Al_2O_2F_4^{2-}}^F + X_{Al_2O_2F_6^{4-}}^F \sigma_{Al_2O_2F_6^{4-}}^F + X_{Al_2O_3F_2^{-}}^F \sigma_{Al_2O_3F_2^{-}}^F + X_{F^{-}}^F \sigma_{F^{-}}^F \quad IV-2$$

$$\sigma_O^{HT} = X_{Al_2OF_6^{2-}}^O \sigma_{Al_2OF_6^{2-}}^O + X_{Al_2OF_8^{4-}}^O \sigma_{Al_2OF_8^{4-}}^O + X_{Al_2O_2F_4^{2-}}^O \sigma_{Al_2O_2F_4^{2-}}^O + X_{Al_2O_2F_6^{4-}}^O \sigma_{Al_2O_2F_6^{4-}}^O + X_{Al_2O_3F_2^{-}}^O \sigma_{Al_2O_3F_2^{-}}^O \quad IV-3$$

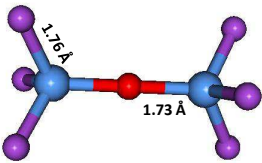
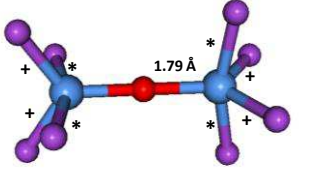
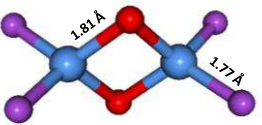
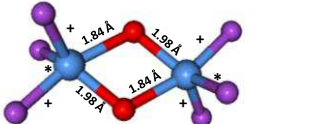
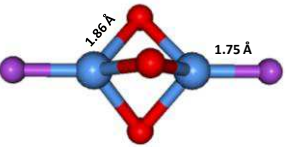
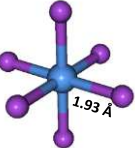
Où, σ_{Ai}^{α} est le blindage magnétique des noyaux α pour l'anion A_i obtenu avec GAUSSIAN03 [179] après optimisation géométrique de la structure et X_{Ai}^{α} est la fraction atomique de l'atome α pour l'anion A_i obtenue à partir des fractions anioniques calculées au paragraphe précédent (figures IV-24 et IV-27).

Les tenseurs d'écrantage chimique σ_j^i pour chaque noyau i et chaque espèce j qui apparaissent dans la formule ci-dessus sont difficilement accessibles expérimentalement faute de composés cristallographiques existants. Ils ont donc été calculés pour la première fois avec le code GAUSSIAN pour chaque espèce anionique à partir de leurs structures géométriques optimisées à 0 K en utilisant la méthode combinant une fonctionnelle PBE et un ensemble de bases de Pople du type 6-311++g**. Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau IV-7.

Nous constatons que pour les mono-oxofluoroaluminates $(Al_2OF_6)^{2-}$ et $(Al_2OF_8)^{4-}$, les écrantages chimiques calculés pour chaque noyau restent sensiblement dans la même gamme de mesure puisque les écarts sont de +25,3 ppm pour ^{27}Al , +52,5 pour ^{17}O et -17,3 pour ^{19}F . Nous retrouvons la même situation pour les di-oxofluoroaluminates $(Al_2O_2F_4)^{2-}$ et $(Al_2O_2F_6)^{4-}$ avec des écarts de +51,9 ppm pour ^{27}Al , +31,4 pour ^{17}O et -55,9 pour ^{19}F . Etant donné la proportion de chacun de ces complexes anioniques, l'impact de ces nouvelles espèces sur le résultat final ne devrait pas être très grand. De plus, si on trace les valeurs des déplacements chimiques pour les trois noyaux (^{19}F , ^{17}O , ^{27}Al) en

fonction du nombre d'ions fluor et oxygène dans les complexes, nous observons une évolution linéaire lorsqu'on vient substituer un atome de fluor par un atome oxygène dans chaque molécule. Ce comportement vérifie donc bien l'hypothèse formulée par Lacassagne [31] pour extraire les fractions anioniques à partir de ses mesures par RMN sur ses composés.

En s'appuyant sur ce résultat, nous avons injecté dans les formules IV-1 à IV-3, ces valeurs d'écrantage et les fractions anioniques obtenues pour chaque espèce par notre analyse, afin de déterminer l'évolution du tenseur d'écrantage chimique pour chaque noyau en fonction de l'ajout d'alumine.

Complexe	$\sigma^{27}\text{Al}$ (ppm)	$\sigma^{17}\text{O}$ (ppm)	$\sigma^{19}\text{F}$ (ppm)
 $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$	513,8	308,6	394,7
 $\text{Al}_2\text{OF}_8^{4-}$ $^+\text{Al-F } 1.89 \text{ \AA} / ^*\text{Al-F } 1.92 \text{ \AA}$	539,2	361,1	377,4
 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$	487,7	259,1	389,1
 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6^{4-}$ $^+\text{Al-F } 1.82 \text{ \AA} / ^*\text{Al-F } 1.86 \text{ \AA}$	539,6	290,5	331,6
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}_2^{2-}$	451,0	221,5	402,5
 AlF_6^{3-}	564,9	-	377,9

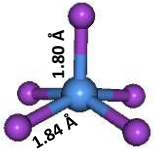
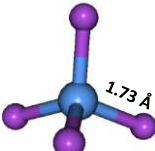
	AlF_5^{2-}	536,5	-	381,4
	AlF_4^-	514,0	-	396,0

Tableau IV-7 : Ecrantage chimique isotrope moyen calculé avec GAUSSIAN après optimisation géométrique de la structure à 0K avec une méthode DFT utilisant une fonctionnelle d'échange PBE et un ensemble de bases Pople du type 6-311++g**.

Ne disposant pas d'une courbe d'étalonnage reliant les écrantages isotropes calculés avec les déplacements chimiques calculés avec le logiciel GAUSSIAN et la méthode DFT employée ici, l'évolution de l'écrantage chimique est comparée directement à celle du déplacement chimique déduit des mesures par RMN à haute température. En effet, l'écrantage chimique étant linéairement corrélé avec le déplacement chimique, les deux doivent présenter le même comportement, seules les valeurs sont différentes.

La comparaison entre les déplacements chimiques expérimentaux à haute température et les tenseurs d'écrantage chimique isotropes calculés avec le programme GAUSSIAN03 pour les noyaux ^{27}Al , ^{19}F et ^{17}O est présentée à la Figure IV-28.

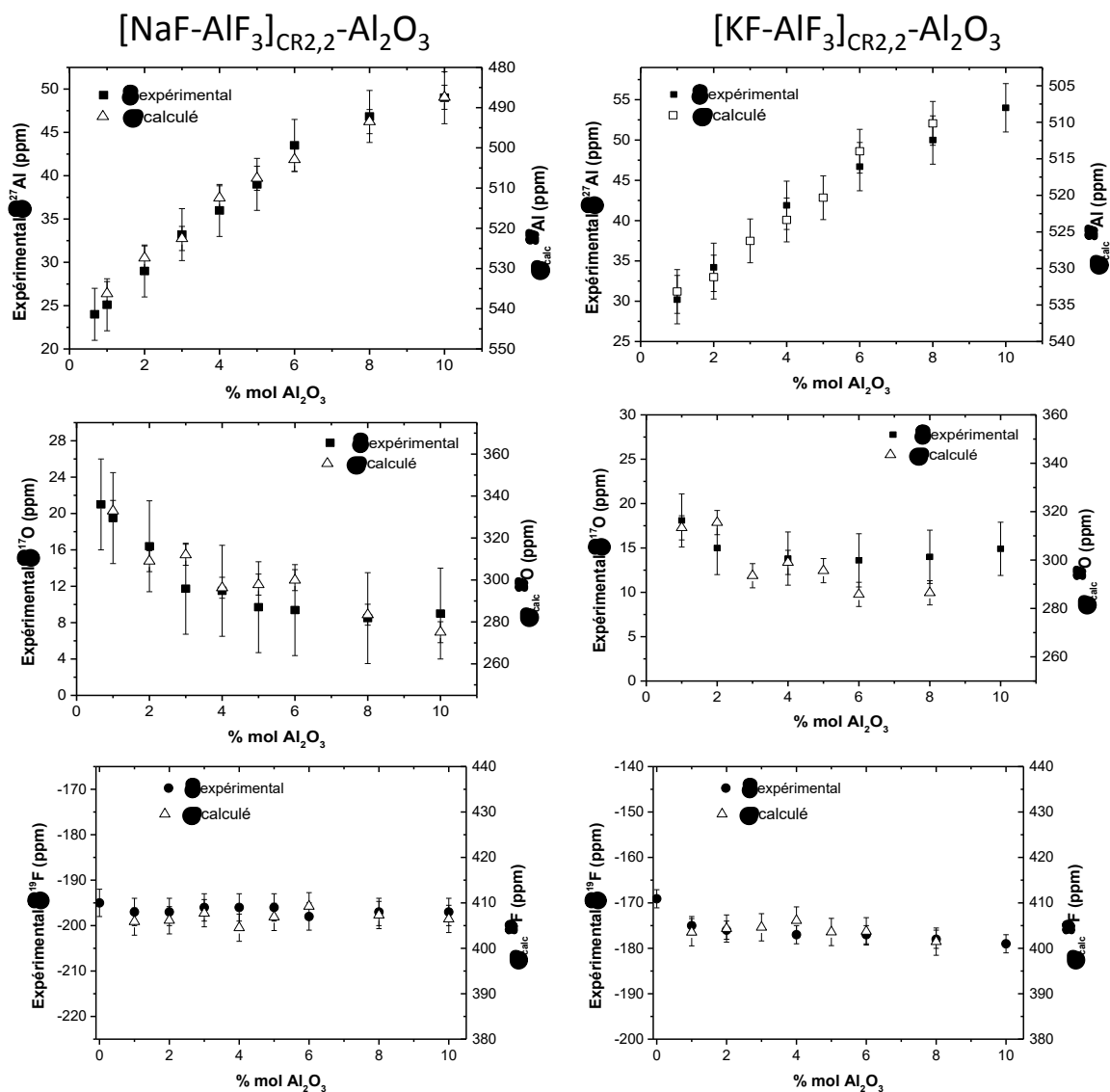


Figure IV-28 : Comparaison entre les déplacements chimiques expérimentaux obtenus par RMN HT (carrés complets) avec les écrantages magnétiques isotropes calculés (triangles vides) obtenus à partir des fractions anioniques issues de l'analyse des trajectoires ioniques simulées par dynamique moléculaire classique pour les systèmes MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na, K ; CR=2,2).

Nous pouvons observer que les évolutions des déplacements chimiques en fonction de la teneur en alumine sont très bien reproduites pour les trois noyaux considérés quel que soit le système. Ces bons accords nous permettent de valider *a posteriori* notre spéciation dans ces milieux fondée sur l'hypothèse de l'existence d'espèces oxy-fluoro-aluminates symétriques. De plus, nous avons maintenant, pour la première fois, pu établir en détail les tenseurs d'écrantage isotrope RMN pour ces espèces anioniques optimisées géométriquement. Sous réserve de pouvoir calculer les déplacements chimiques correspondant, ces données seront cruciales pour pouvoir extraire directement les fractions anioniques à partir des déplacements chimiques mesurés par RMN.

IV-5. Mécanismes des réactions de dissociation et de dissolution

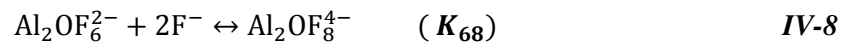
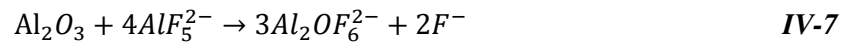
Afin d'expliquer l'évolution de cette spéciation en fonction de la teneur en alumine dans les mélanges fondus, il est nécessaire d'établir dans un premier temps les mécanismes qui conduisent simultanément à la dissociation des complexes anioniques et à la dissolution de l'alumine. Cette étape franchie nous pourrions alors en déduire les constantes d'équilibre stœchiométriques des réactions.

La spéciation obtenue montre que les complexes AlF_x^{3-x} sont fortement consommés et que les fluor libre augmentent légèrement avec l'ajout d'alumine pour se stabiliser vers 4 % molaire d' Al_2O_3 . A faible concentration d'alumine, la formation des espèces $Al_2OF_8^{4-}$ et $Al_2OF_6^{2-}$ est prépondérante. En revanche, pour les plus fortes concentrations en alumine ces espèces laissent la place à d'autres espèces plus riches en oxygène du type $Al_2O_2F_4^{2-}$ et $Al_2O_2F_6^{2-}$.

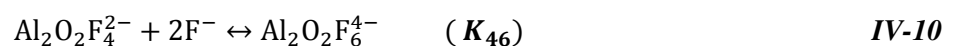
A partir de ces constatations, nous proposons plusieurs équations d'équilibres en fonction de la concentration en alumine pour interpréter les évolutions des espèces observées sur les figures IV-24 et IV-27. Il est maintenant bien établi que les ions hexafluoroaluminates (AlF_6^{3-}) se dissocient selon différentes formes [39], [180] et que ce degré de dissociation augmente lorsque le rapport cryolithique diminue. En ce qui concerne les fluoroaluminates, nous avons donc les mêmes équations d'équilibre que pour le système binaire :



Les espèces formées par cette dissociation d' AlF_6^{3-} peuvent alors réagir avec l'alumine pour donner des entités oxyfluoroaluminates. Pour des faibles proportions d' Al_2O_3 (< 5-6 % molaire), nous proposons les réactions successives suivantes :



Pour les fortes proportions d' Al_2O_3 (> 5-6 % molaire), nous avons :



La figure IV-29 présente les constantes d'équilibres stœchiométriques obtenues avec les fractions anioniques calculées par DM et en considérant les équilibres présentés précédemment (IV-4, IV-5, IV-6, IV-8 et IV-10) et un modèle idéal de Temkin :

$$k'_{65} = \frac{x_{AlF_5^{2-}} \cdot x_{F^-}}{x_{AlF_6^{3-}}}; k'_{54} = \frac{x_{AlF_4^-} \cdot x_{F^-}}{x_{AlF_5^{2-}}}; k'_{64} = \frac{x_{AlF_4^-} \cdot x_{F^-}^2}{x_{AlF_6^{3-}}}; k'_{68} = \frac{x_{Al_2OF_8^{4-}}}{x_{Al_2OF_6^{2-}} \cdot x_{F^-}^2}; k'_{46} = \frac{x_{Al_2O_2F_6^{4-}}}{x_{Al_2O_2F_4^{2-}} \cdot x_{F^-}^2}$$

Où x est la distribution anionique obtenue par le calcul.

On remarque que ce sont les équilibres des fluoroaluminates qui sont plus importants dans ces systèmes. Pour calculer les vraies constantes thermodynamiques, il nous faudrait les activités des espèces oxyfluoroaluminates mais ces valeurs sont inconnues à ce jour.

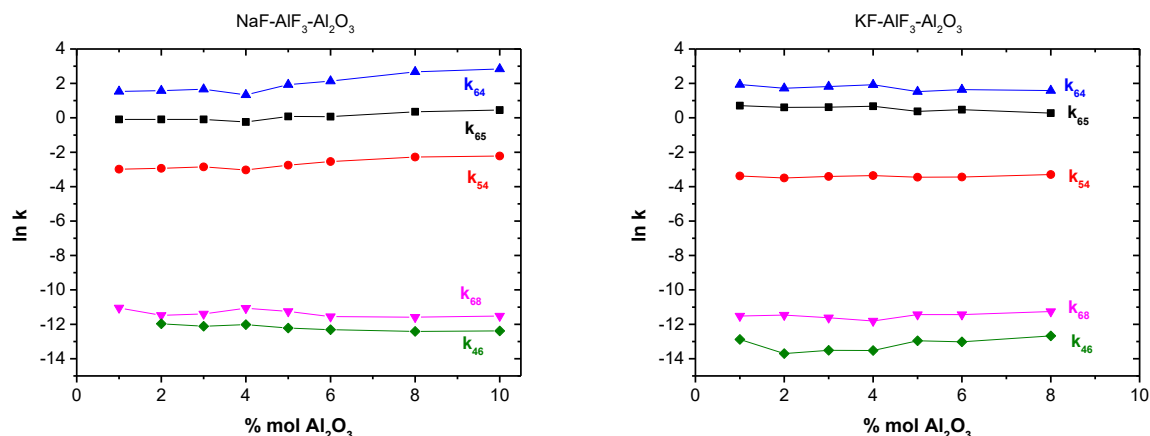


Figure IV-29 : Constantes d'équilibres stœchiométriques obtenues à partir de la spéciation issue des simulations par dynamique moléculaire dans les systèmes fondus MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na, K ; CR 2,2).

Si l'on assume un mélange idéal c'est-à-dire que les coefficients d'activité sont égaux à 1, l'activité idéale peut être obtenue à condition de définir les composants standards (compositions de référence) comme nous l'avons vu dans le chapitre 2. Ici n'ayant pas les composés purs nous avons choisi les références où le maximum est obtenu pour les fractions anioniques de chaque complexe. Pour les fluoroaluminates et les ions fluor libres nous avons choisi la référence à 0 % d'alumine, pour les monoxyfluorures à 6 % molaire (pour le système au sodium) et 5 % molaire (pour le système au potassium), pour les dioxyfluorures à 8 % molaires pour les deux systèmes. Ainsi, nous reportons sur la figure IV-30 les constantes thermodynamiques idéales.

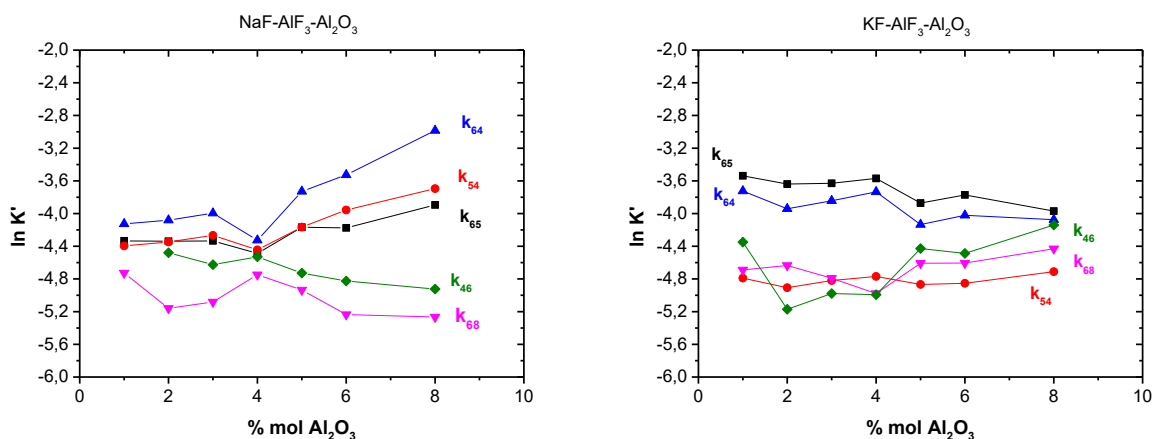


Figure IV-30 : Constantes thermodynamiques obtenues en considérant le mélange idéal à partir de la spéciation issue des simulations par dynamique moléculaire dans les systèmes fondus MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na, K ; CR 2,2).

D'après ses résultats, les équilibres sont légèrement différents en fonction de l'alumine et de l'alcalin, les mélanges ne sont donc pas idéaux. Mais le système au potassium présente un comportement plus idéal que le système au sodium. Pour les deux systèmes, nous observons une forte dissociation de l'espèce AlF_6^{3-} en AlF_4^- et AlF_5^{2-} ceci est cohérent avec le mécanisme proposé précédemment. Ces résultats sont un premier pas pour l'obtention de vraies constantes d'équilibre, et nous donne une idée du comportement des différents complexes du système.

IV-6. Calculs des propriétés de transport

Afin d'optimiser le procédé industriel d'électrolyse, il est important de connaître en plus de leur spéciation, la capacité de ces mélanges ioniques fondus à diffuser en l'absence de champ électrique extérieur et à transporter la totalité des charges. Ces propriétés de transport se caractérisent par l'obtention de trois grandeurs physiques : la conductivité électrique et la viscosité totale ainsi que les coefficients d'auto-diffusion (en l'absence de champ électrique extérieur) de chaque espèce présente. Devant les difficultés expérimentales à obtenir ces grandeurs caractéristiques pour certains systèmes contenant du potassium par exemple, l'approche théorique peut s'avérer être un bon moyen pour prédire ces données. Nous présentons ici les résultats des calculs de ces propriétés de transport pour les systèmes ternaires MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na, K) pour des CR de 2,2 et 3.

IV-6.1. Calculs de la conductivité électrique

La conductivité électrique a été déduite des trajectoires ioniques simulées par dynamique moléculaire en utilisant le potentiel d'interaction développé précédemment. Afin de tenir compte des effets collectifs entre les différents ions, nous avons utilisé la théorie de la réponse linéaire formulée par Green et Kubo [181]. L'expression Green-Kubo de la conductivité électrique totale est donnée par l'intégrale de la fonction de corrélation des densités de courant $j(t)$ pour lesquelles la densité de courant est reliée à la vitesse des charges mobiles (voir chapitre 2):

$$\sigma_{totale} = \frac{\beta e^2}{V} \int_0^\infty \langle j(t) \cdot j(0) \rangle dt$$

Où $\beta=1/k_B T$ (k_B constante de Boltzmann) et j le courant de charge.

En pratique, cette conductivité est donnée par la pente de la droite du déplacement quadratique moyen (MSD) de la densité de charge en fonction du temps lorsque les charges ont atteint le régime diffusif [182].

$$\sigma = \frac{\beta e^2}{V} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \sum_a Z_a \delta r_a(t) \right|^2 \right\rangle$$

Nous reportons sur la Figure IV-31, l'évolution des conductivités électriques calculées et expérimentales en fonction de la quantité d'alumine ajoutée dans le mélange pour le système NaF-AlF₃-Al₂O₃ (CR=3 et 2,2) dans le liquide. Nous obtenons un très bon accord entre l'expérience et le calcul sur la gamme d'étude (0- 10% Al₂O₃). On constate que la conductivité électrique fluctue autour d'une valeur moyenne avec l'ajout d'alumine. La conductivité électrique ne semble donc pas être

impactée par une quantité croissante d'oxyde dans le mélange. En revanche, la conductivité diminue légèrement lorsque le CR diminue (250 S/m pour un CR de 3 et 200 S/m pour un CR de 2,2).

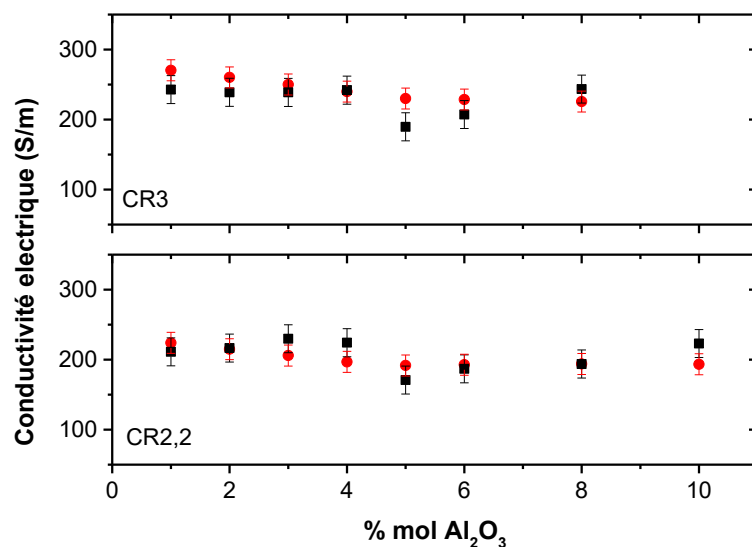


Figure IV-31 : Conductivités électriques calculées (■) et expérimentales (●) [3], [5] pour le système fondu NaF- AlF_3 : CR3 (partie haute) et CR2,2 (partie basse).

Confiants dans notre potentiel et la méthodologie utilisée pour appréhender la conductivité électrique dans ce type de systèmes, nous avons réalisé le même genre de calculs pour un système contenant du potassium pour lequel nous n'avons pas trouvé de données expérimentales. Nous avons observé que la substitution du sodium par le potassium à CR équivalent, induisait une diminution de conductivité électrique du système fondu, Figure IV-32.

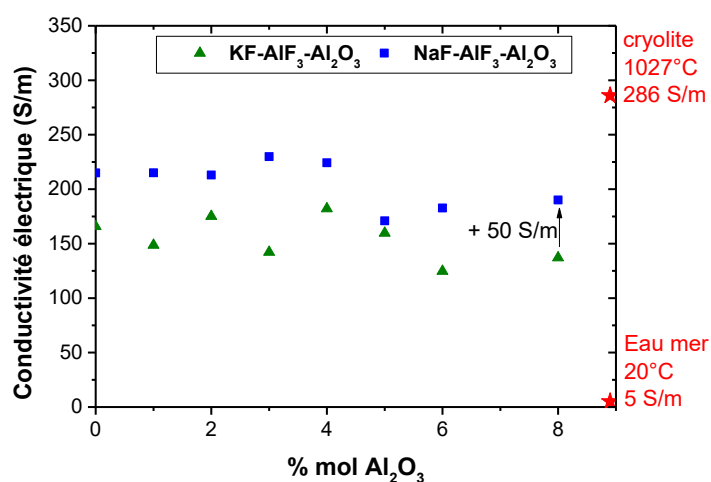


Figure IV-32 : Conductivités électriques calculées pour les systèmes fondus MF- $\text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M=Na ■ ou M=K ▲) pour un CR de 2,2.

IV-6.2. Calculs de la viscosité

Le deuxième paramètre physique que nous avons déterminé concerne la viscosité des mélanges fondus. Pour cela nous avons calculé l'intégrale de la fonction de corrélation de chaque composante du tenseur des contraintes de cisaillement connaissant la position des ions à chaque instant de la dynamique, en se plaçant toujours dans le formalisme de Green-Kubo. La viscosité est alors donnée par la limite pour des temps très longs (> 1 ns) de la somme des 5 composantes du tenseur des contraintes (voir chapitre 2).

Nous constatons sur la Figure IV-33 que la viscosité dans ces mélanges est très faible et reste comparable à celle de l'eau. L'ajout d'alumine semblerait faire augmenter légèrement cette viscosité compte tenu de l'apparition de complexes oxyfluoroaluminates plus gros que les espèces fluoroaluminates peu connectées entre elles. Cependant même si elle présente la même évolution en fonction de la quantité d'alumine, cette viscosité est toujours plus faible dans le cas du système au potassium. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait qu'il y ait moins de trimères (atomes d'oxygène liés à 3 ions aluminium) et que la coordinence moyenne autour des ions aluminium soit moins grande dans le système au potassium ce qui permet un déplacement plus rapide des espèces.

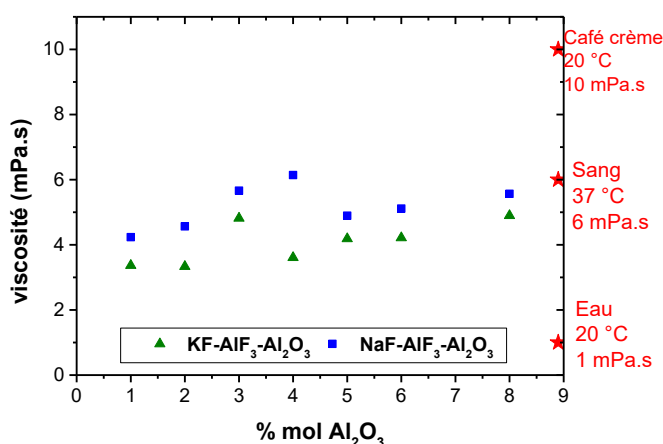


Figure IV-33 : Comparaison des viscosités calculées à une température de surchauffe constante pour les systèmes MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na ■ ou M=K ▲) ayant un CR de 2,2.

IV-6.3. Calculs des coefficients d'auto-diffusion

Pour connaître la diffusion de ces espèces dans le mélange fondu, nous avons calculé également les coefficients d'autodiffusion pour chaque ion en fonction de la quantité d'alumine, à une température de surchauffe constante de 20°C pour les systèmes MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na à droite ou M=K à gauche) ayant un CR de 2,2 (Figure IV-34).

Entre les deux systèmes (M=K ou Na) nous notons peu de différences visibles sur ces coefficients dans notre gamme d'étude.

Il est intéressant d'observer aussi que les coefficients de diffusion du fluor, de l'aluminium et de l'oxygène présentent la même évolution. Ils diminuent légèrement lorsque la teneur en alumine augmente. Ceci peut s'expliquer par une diffusion d'ensemble puisqu'ils sont engagés ensemble dans des espèces oxyfluoroaluminates. Notons également que les ions alcalins (Na^+ et K^+) sont ceux qui diffusent le plus dans ces systèmes étant donné leur peu de liaisons avec les ions fluor environnants qui préfèrent eux se lier à des ions aluminium. Enfin, concernant les ions fluor, nous remarquons aussi que leurs coefficients d'autodiffusion sont légèrement plus grands que ceux de l'aluminium, ceci s'explique probablement par la présence d'ions fluor libres.

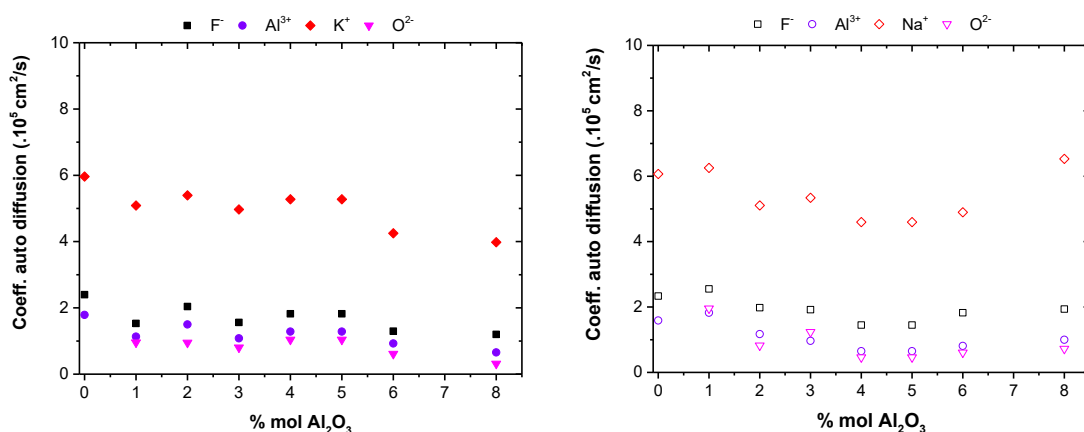


Figure IV-34 : Coefficients d'autodiffusion calculés pour les systèmes fondus $\text{MF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (M=Na à droite ou M=K à gauche) ayant un CR de 2,2.

IV-7. Conclusions

Nous avons mené une étude comparative sur le système $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ en considérant deux rapports cryolitiques différents. Nous avons également évalué l'influence de l'alcalin (Na ou K) dans deux systèmes ternaires identiques possédant le même CR. La structure locale des ions aluminium, fluor et oxygène dans ces sels de fluorure fondu comprenant des concentrations différentes d'oxyde a été analysée suite à des simulations par dynamique moléculaire effectuées à 20°C au-dessus de la température de fusion. Les différents complexes ont été caractérisés et évalués en termes de présence moyenne en fonction de la concentration d'oxyde.

Dans ces mélanges nous retrouvons des fluoroaluminates AlF_x^{3-x} ($x=4, 5$ ou 6), des fluor libres mais aussi des oxyfluoroaluminates du type $[\text{Al}_2\text{OF}_x]^{4-x}$, $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_x]^{3-x}$ et $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}_x]^{-x}$. Avec l'ajout d'oxyde, la concentration des fluoroaluminates diminue drastiquement pour y former les oxyfluoroaluminates. Pour tous les systèmes étudiés, la proportion d'oxyfluoroaluminates est toujours inférieure à 30%

même pour les plus fortes concentrations en alumine (8 % molaire). Les mono-oxyfluoroaluminates $[\text{Al}_2\text{OF}_x]^{4-x}$ sont les premiers complexes avec de l'oxygène à se former, suivi par les di-oxyfluoroaluminates $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_x]^{3-x}$ qui augmentent fortement. Les complexes avec trois atomes d'oxygène commencent à apparaître à partir de 4 % mol d'alumine. Les cinq oxyfluoroaluminates trouvés sont : $[\text{Al}_2\text{OF}_6]^{2-}$, $[\text{Al}_2\text{OF}_8]^{4-}$, $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$, $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6]^{4-}$ et $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}_2]^{2-}$.

Pourtant, il existe des atomes d'oxygène liés à 3 ions d'aluminium formant des triclusters, leur pourcentage est constant avec l'ajout d'alumine: 27 %, 14 % et 6 % (% atomique d'oxygène) respectivement pour les systèmes $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR}2,2}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR}3}\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $[\text{KF-AlF}_3]_{\text{CR}2,2}\text{-Al}_2\text{O}_3$. On remarque que pour le même système, l'augmentation du CR (bain plus basique) diminue la possibilité de former des triclusters et que l'augmentation du rayon ionique de l'alcalin ($\text{Na} \rightarrow \text{K}$) pour un CR 2,2 réduit drastiquement la formations de triclusters.

En ce qui concerne la coordinence du fluor, pour un système donné $\text{MF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) quel que soit le CR, la répartition du type de fluor (libre, lié à un ou lié à deux aluminium) n'est pas influencée par l'ajout d'alumine. On remarque que pour le même CR mais avec un alcalin différent, la distribution des ions fluor est très similaire. En revanche un CR plus grand (milieu plus basique) favorise la production de fluor libre dans le mélange, comme dans les systèmes binaires. Pourtant, les ions fluor sont principalement du fluor lié à un aluminium. Les faibles proportions de fluor engagés dans les dimères du type $\text{Al}_2\text{F}_m^{6-m}$ et leur instabilité (durée de vie très courte $< 0,3$ ps) nous permet de conclure que les dimères $\text{Al}_2\text{F}_m^{6-m}$ sont peu susceptibles d'exister dans ces mélanges fondus.

La présence d'un ion polarisable comme l'oxygène s'est révélée être un facteur décisif dans l'augmentation de la "polymérisation" des systèmes comparé à la situation rencontrée dans les systèmes binaires. Il s'avère que la structure anionique est fortement dépendante du CR, de l'alcalin et de la concentration d'alumine. Enfin, l'augmentation du rayon ionique (système K) tend à favoriser plus rapidement le di-oxyfluoroaluminate ($\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$) ce qui pourrait expliquer la valeur de solubilité de l'alumine plus élevée dans ce système par rapport à celui contenant du sodium.

Il a été démontré que les propriétés physiques du sel fondu fluoré sont influencées par la quantité d'ions oxygène puisqu'une diminution de la conductivité électrique et des coefficients d'auto diffusion est visible pour les systèmes étudiés. Enfin, la polymérisation moins élevée dans le système potassique conduit à une viscosité moins importante dans ces systèmes.

Ces résultats nous ont permis de proposer les réactions d'équilibre puis de calculer les constantes d'équilibre stœchiométrique en considérant un mélange idéal. Bien que nous ne soyons pas réellement dans un mélange idéal, cette démarche nous permet d'avoir une vision approximative des équilibres chimiques. En effet, ce sont des mélanges assez complexes, avec une structure particulière comprenant différents types d'espèces (les fluoroaluminates, les ions libres, les oxyfluoroaluminates)

qui n'ont aucune raison de se comporter comme un mélange idéal. Et donc, proposer un mécanisme de dissolution de l'alumine, des équations d'équilibre, des activités réelles et puis des coefficients d'activité est encore à ce jour une tâche difficile dont nous mesurons parfaitement l'ampleur. Il est certainement nécessaire de combiner plusieurs techniques, pour pouvoir rajouter des données expérimentales et des calculs thermodynamiques pour accroître notre compréhension de ces phénomènes. Cependant, cette étude a permis d'évoquer quelques comportements dans ces mélanges, et d'avancer d'un pas de plus dans l'étude des oxyfluoroaluminates dans les bains cryolitiques.

Chapitre 5

Vers les Bains Industriels

Vers les Bains Industriels [NaF-AlF₃-Al₂O₃-CaF₂]

La démarche adoptée dans ce travail vise à s'approcher au maximum des conditions du bain industriel saturé envisagé pour le procédé avec anodes inertes. Ce dernier est composé d'environ 76 % Na₃AlF₆ – 11 % AlF₃ – 8% Al₂O₃ – 5% CaF₂ (% massiques), ce qui correspond à un bain saturé en alumine dont le CR serait de 2,2 avec en moyenne 5% massique de CaF₂ dont la température de fonctionnement est d'environ 960 °C. Le CaF₂ est l'additif le plus utilisé dans le bain industriel, il représente 4 à 6 % en masse de l'électrolyte. Cet additif est toujours présent dans les bains industriels, mais peu d'études ont été réalisées dans ces conditions afin de définir les conséquences de cet additif.

Les analyses in situ par Raman ou RMN à haute températures [40], [83], [86] dans le système NaF-AlF₃-CaF₂ ont montré que l'ajout de 5 % massique de CaF₂ provoque un déplacement des équilibres en faveur de la formation de l'espèce AlF₅²⁻ signifiant que le CaF₂ se comporte comme un donneur de F⁻ pour des compositions basiques du système. En revanche en présence d'alumine, l'ajout de CaF₂ dans le système Na₃AlF₆-Al₂O₃-CaF₂, favorise la formation d'un complexe fluorocalcique dans le liquide, stable et indépendant de la teneur en alumine dissoute dans le bain.

Cependant, la structure de ce complexe reste encore inconnue à ce jour. L'impact du CaF₂ sur la structure du bain cryolithique au sodium reste également mal connu. Quel est son influence sur les espèces fluoroaluminates et les complexes oxyfluorés ? Modifie-t-il l'acidité du bain ? Y-a-t-il un effet dans la durée de vie des complexes et les propriétés de transport ?

Pour essayer de répondre à toutes ces questions, nous avons appliqué la même démarche que pour l'étude des systèmes précédents à savoir le couplage de mesures RMN HT et des simulations par dynamique moléculaire des mélanges fondus.

D'un point de vue expérimental, le calcium présente 5 isotopes stables mais un seul possède un spin différent de zéro, le ⁴³Ca, observable par RMN. Mais cet isotope combine à la fois une faible sensibilité, une très faible abondance naturelle (0,145 %) et un coût élevé pour une éventuelle synthèse d'échantillon enrichi (plus de 100 000€ le gramme !) aussi, nous n'avons pas étudié ce noyau par RMN.

Du point de vue simulation, le fait de rajouter une cinquième espèce dans le système nous a contraint à développer un nouveau potentiel en partant du potentiel établi pour le système NaF-AlF₃-Al₂O₃ au chapitre 4. Compte tenu des temps de calcul relativement longs, nous nous sommes volontairement limités aux mélanges cryolithiques au sodium (CR=2.2) contenant 5 % massique de CaF₂ dans lesquels nous avons fait varier la teneur en alumine.

Après avoir rappelé les données thermodynamiques répertoriées sur ce système, nous présenterons les résultats RMN HT obtenus sur ces systèmes avant d'aborder la spéciation issue de nos simulations de dynamique moléculaire.

V-1. Diagramme de phase

Le fluorure de calcium est connu pour augmenter le rendement de courant et abaisser la volatilité des bains, alors que la densité des bains augmente avec la concentration en CaF_2 [3], [183]. Nous présentons sur la figure V-1, le diagramme de phase du système $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR2,2}}\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ généré à partir du logiciel FactSage en se basant sur différentes données expérimentales [184]–[189].

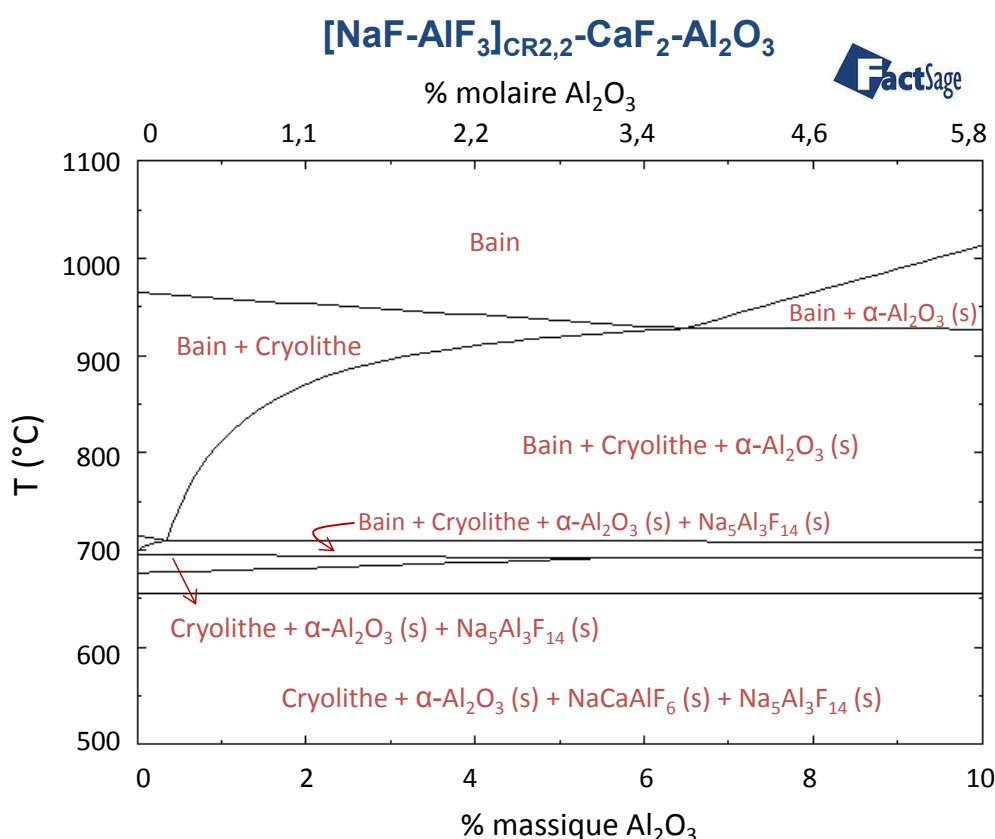


Figure V-1 : Diagramme de phase du système $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR2,2}}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ (5 % massique) obtenu avec FactSage [5] d'après les données expérimentales [184]–[188].

V-2. Mesures RMN à HT

Nous avons réalisé les mesures expérimentales des déplacements chimiques pour les trois noyaux fluor, aluminium et oxygène, figure V-2. Dans la gamme mesurée, les déplacements chimiques du fluor sont constants avec une valeur de $-188,4 \pm 0,5$ ppm. Le fluor présente une première sphère de coordination qui n'évolue pas avec l'ajout d'oxyde. Le nombre et la nature des cations autour des ions

fluor restent donc identiques quelle que soit la teneur en alumine dans le bain. En revanche, le déplacement chimique de l'aluminium augmente de 18 à 35 ppm, ce qui indique que la coordinence de l'aluminium augmente avec l'ajout d'alumine, comme pour les systèmes ternaires MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na ou K) (voir chapitre 4). Enfin, l'environnement local de l'oxygène est aussi modifié avec une diminution du déplacement chimique de 20 à 8,5 ppm lorsque la quantité d'alumine augmente.

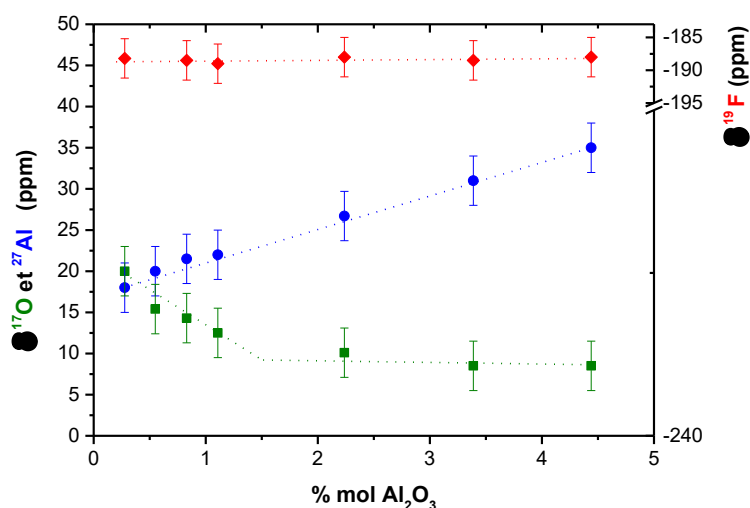


Figure V-2 : Déplacements chimiques mesurés dans le système fondu [NaF-AlF₃]_{CR2,2} – Al₂O₃ – CaF₂ (5 % massique). ♦ Pour le fluor ● pour l'aluminium et ■ pour l'oxygène.

Si on compare les systèmes sans et avec CaF₂, nous remarquons que le déplacement chimique du ²⁷Al augmente de façon linéaire pour les deux systèmes avec l'ajout d'alumine (figure V-3). Mais les valeurs sont toutefois systématiquement inférieures (entre 2 et 5 ppm selon la teneur en alumine) lorsque le calcium est présent dans le bain. D'après la gamme de déplacement chimique de ²⁷Al [31] vue au chapitre 1, cette diminution du déplacement chimique vers de plus faibles valeurs suggère que l'ajout de CaF₂ favorise les hautes coordinences en aluminium. En ce qui concerne l'oxygène, nous observons également une diminution des déplacements chimiques en présence de calcium. Tout comme l'aluminium, l'écart de déplacement chimique avec ou sans Ca diminue avec la quantité d'alumine. Si la spéciation des espèces oxyfluorées est donc bien modifiée avec l'ajout de CaF₂, cet effet semble s'estomper lorsqu'il y a beaucoup d'alumine dans le bain. En effet, pour de forte concentration d'alumine, nous constatons que le déplacement chimique de l'oxygène tend vers la même valeur (8,5 ppm pour le système sans CaF₂ et 9,0 ppm pour le système avec CaF₂) en présence de calcium ou non.

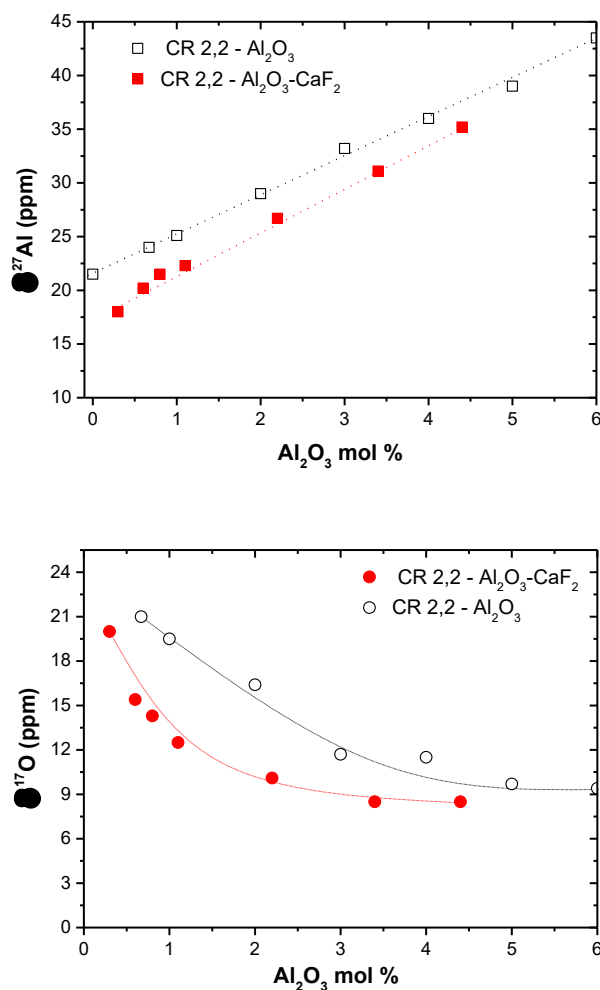


Figure V-3 : Déplacements chimiques du ^{27}Al (panneau supérieur ■□) et ^{17}O (panneau inférieur ●○) mesurées à température *liquidus* dans le système : □○ $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR2,2}} - \text{Al}_2\text{O}_3$ et ■● $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR2,2}} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ (5 % massique).

Pour conclure, l'évolution des déplacements chimiques nous indique que le CaF_2 a bien des effets dans la spéciation de ces mélanges, notamment sur l'environnement de l'oxygène et sur la coordinence de l'aluminium qui augmente avec la présence de calcium signe d'un effet du déplacement des équilibres chimiques vers les bains plus basiques. Ces effets semblent néanmoins s'atténuer lorsque la concentration en alumine augmente dans le bain.

La déduction des fractions anioniques dans le système quaternaire $\text{NaF-AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ à partir des données RMN nécessite la connaissance des déplacements chimiques des différentes espèces en tenant compte de la présence du calcium et du sodium dans la seconde sphère de solvation. Une étude complète et approfondie est nécessaire pour déterminer les valeurs à introduire dans les équations des déplacements chimiques afin d'obtenir la spéciation. Cette étude à part entière étant coûteuse en termes de moyens et de temps, nous avons choisi d'effectuer la spéciation en utilisant

seulement les données issues des simulations de dynamique moléculaire. Avant d'aborder ces résultats, nous allons présenter le potentiel d'interaction obtenu pour ce système quaternaire.

V-3. Simulations par dynamique moléculaire : développement des potentiels d'interaction atomique

Pour développer ce nouveau potentiel d'interaction atomique, nous avons utilisé les paramètres obtenus pour le système NaF-AlF₃-Al₂O₃ (chapitre 4). Nous avons simplement intégré au potentiel déjà existant, les paramètres pour les paires ioniques liées au calcium (O-Ca, F-Ca, Al-Ca, Na-Ca, Ca-Ca) afin de les ajuster selon la procédure décrite auparavant. L'ajustement a été effectué en considérant 3 cellules de simulation (tableau V-1) couvrant le domaine d'étude que nous nous sommes fixés, ce qui représente au total 676 ions, 587 dipôles, 676 forces et 3 tenseurs de contrainte.

N°	Al ₂ O ₃ % mass	Al ₂ O ₃ % mol	N _F	N _{Al3+}	N _{O2-}	N _{Na+}	N _{Ca2+}	N _{Total}
1	4	2,2	141	30	6	57	3	237
2	6	3,4	129	29	8	52	3	221
3	8	4,6	124	30	11	50	3	218

Tableau V-1 : Compositions des cellules de simulation du système [NaF-AlF₃]_{CR2,2} - Al₂O₃ - CaF₂ (5 % massique)*

Le tableau V-2 présente le jeu de paramètres obtenu après l'ajustement. La polarisabilité pour le calcium est égale à 2,3 u.a. Cette valeur est relativement proche de celle reportée pour l'étude des fluorures d'alcalin par Salanne *et al.* [141] avec 3,1 u.a..

Paires d'ions	B_{ij}	α_{ij}	C_{ij}^6	C_{ij}^8	b_{ij}^{ij}	c_D^{ij}	b_D^{ij}
O ²⁻ - Ca ²⁺	41,5	1,2	3,7	0,96	2,2	0,4	1,4
F ⁻ - Ca ²⁺	56,1	1,8	0	10	1,9	1,4	1,6
Al ³⁺ - Ca ²⁺	1,1	13,1	59,5	799,9	1,9	0	10
Na ⁺ - Ca ²⁺	0,4	1,2	0,04	13,1	1,9	1,8	2,7
Ca ²⁺ - Ca ²⁺	4,9	0,1	1,0	119,9	1,9	0	10

Tableau V-2 : Paramètres du potentiel d'interaction pour le système quaternaire [NaF-AlF₃]_{CR2,2} - Al₂O₃ - CaF₂ (5 % massique) (tous les paramètres sont donnés en unité atomique (u.a.)).

Pour contrôler la justesse du potentiel nous avons calculé dans un premier temps les densités de ces liquides pour les comparer avec des valeurs expérimentales reportées dans la littérature [3], [151], [185], [189]. La similitude entre les densités calculées et expérimentales confirme que la densité dans les mélanges [NaF-AlF₃]_{CR2,2} - Al₂O₃ - CaF₂ (5 % massique) augmente très légèrement avec la quantité d'alumine dans la gamme étudiée (figure V-4).

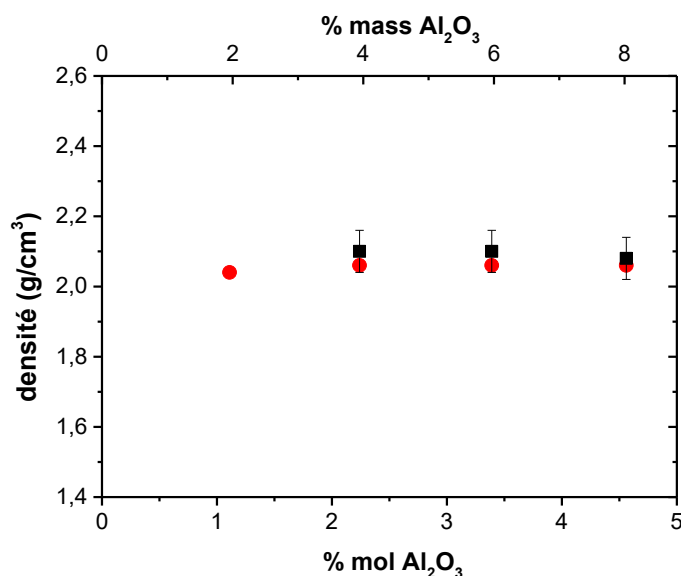


Figure V-4 : Densités du système fondu $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR2,2}} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ (5 % massique) en fonction de l'alumine. Densités calculées par dynamique moléculaire (■) et densités obtenues à partir du logiciel FactSage [5] d'après les données expérimentales de la littérature [3], [151], [185], [189] (●).

Pour confirmer la bonne tenue de ce potentiel d'interaction, les déplacements chimiques mesurés par RMN à haute températures ont été confrontés aux déplacements chimiques calculés par des méthodes quantiques basées sur la DFT en s'appuyant, comme nous l'avons déjà décrit plusieurs fois au cours de ce manuscrit, sur les trajectoires ioniques issues des simulations de dynamique moléculaire classique d'ions polarisables faisant appel à ce potentiel (figure V-5). Le but ici étant de se rapprocher le plus possible de la composition réelle du bain industriel, nous avons choisi de limiter ces calculs à deux compositions, 3,4 et 4,6 % mol d'alumine (soient 6 et 8 % massiques).

Expérimentalement, les mesures RMN à haute température montrent que le déplacement chimique du sodium est constant à $-7,2 \pm 0,5$ ppm, ainsi que celui du fluor $-188,4 \pm 0,5$ ppm. Les déplacements chimiques calculés pour ce noyau dans la gamme [3-5] % molaire d'alumine coïncident parfaitement avec ces données expérimentales ($-185,3$ ppm pour le fluor et $6,9$ ppm pour le sodium). Pour l'aluminium et l'oxygène la tendance est bien représentée et les valeurs sont bien en adéquation avec celles mesurées expérimentalement.

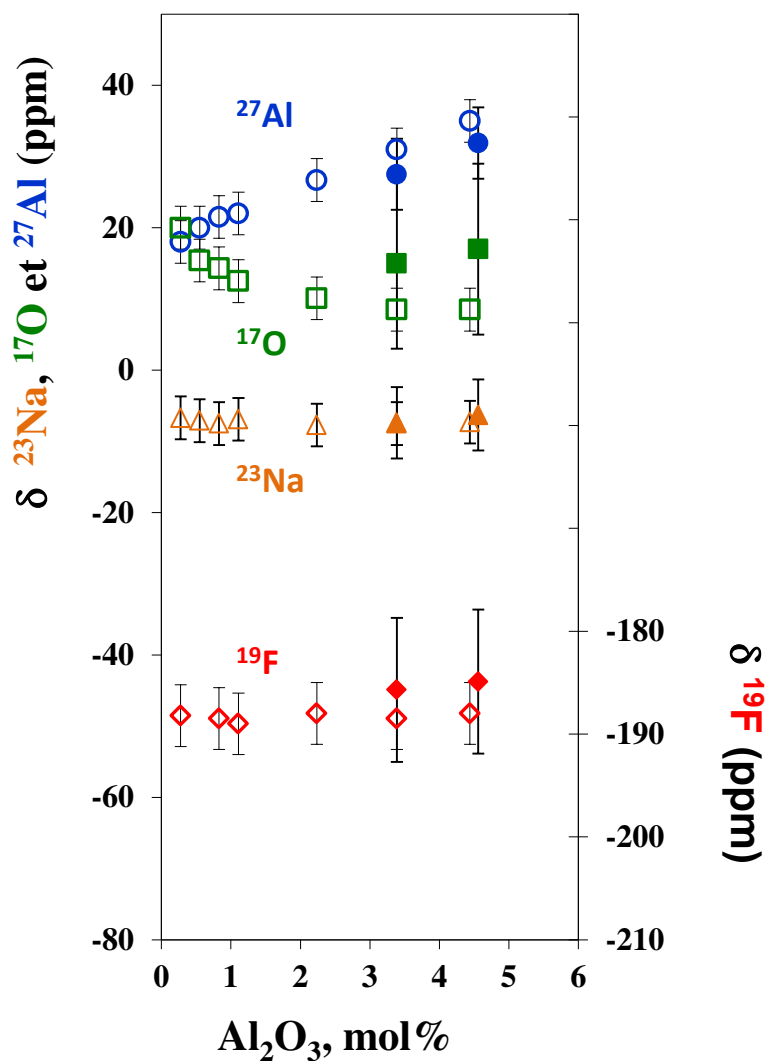


Figure V-5 : Comparaison des déplacements chimiques calculés (■¹⁷O ●²⁷Al ♦¹⁹F ▲²³Na) et expérimentaux (□¹⁷O ○²⁷Al ◇¹⁹F △²³Na) du système fondu [NaF-AlF₃]_{CR2,2} – Al₂O₃ – CaF₂ (5 % massique).

A titre indicatif, pour décrire la composition d'intérêt 4,6 % molaire d'alumine, la cellule utilisée pour toutes les simulations qui suivent contient 436 atomes (248 F, 60 Al, 22 O, 100 Na, 6 Ca). Cette cellule est représentée sur la figure V-6.

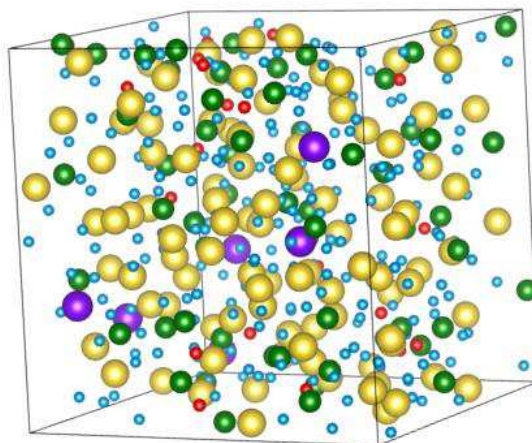


Figure V-6 : Boîte de simulation de 436 atomes correspondant à une composition CR2,2 avec 8 % massique d'alumine et 5 % massique de CaF_2 . (● Fluor ● Sodium ● Aluminium ● Calcium ● Oxygène).

V-4. Spéciation à haute température issues des simulations

V-4.1. Analyse des fonctions de distribution radiale

Les fonctions de distribution radiale sont présentées sur la figure V-7 pour le système $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR2,2}} - \text{CaF}_2$ (5 % w) – Al_2O_3 (8 % w) fondu à 980°C . Comme pour le système ternaire étudié auparavant (chapitre 4), ce sont les paires O-Al et F-Al qui présentent un pic plus intense et étroit avec des distances plus courtes et un premier minimum bien défini. Ce qui indique une sphère de coordinence bien structurée avec des liaisons plus courtes. Toutes les autres paires présentent des sphères de solvation moins ordonnées.

Les pics des paires F-Na et F-Ca présentent tous les deux un maximum situé à $2,3 \text{ \AA}$ ce qui laisse supposer que la distance moyenne entre les ions fluor et les deux cations est similaire. En revanche, l'intensité du pic de la paire F-Ca étant légèrement plus intense que celle du pic de la paire F-Na, il semblerait que la coordinence des ions calcium soit légèrement plus importante que dans le cas du sodium. A l'exception du pic correspondant à la paire Al-Al qui est autour de $3 \text{ \AA}$, nous pouvons noter que pour les paires cation-cation, les pics sont très étalés et situés vers $3,5 - 4 \text{ \AA}$ signe que la sphère de coordination est très dispersée. En ce qui concerne l'oxygène, comme pour les systèmes ternaires avec oxyde (chapitre 4), nous observons pour la paire O-O un double pic autour de $2-3 \text{ \AA}$, cette allure est due à la présence de deux types de distances O-O, celle des monoxyfluorures et celle des dioxyfluorures. Enfin pour être complet sur cette description qualitative de la structure du liquide, la fonction de distribution radiale pour la paire O-Ca présente un pic très élargi et étalé avec un faible premier maximum autour de $5 \text{ \AA}$, signe que la « liaison » O-Ca est peu probable.

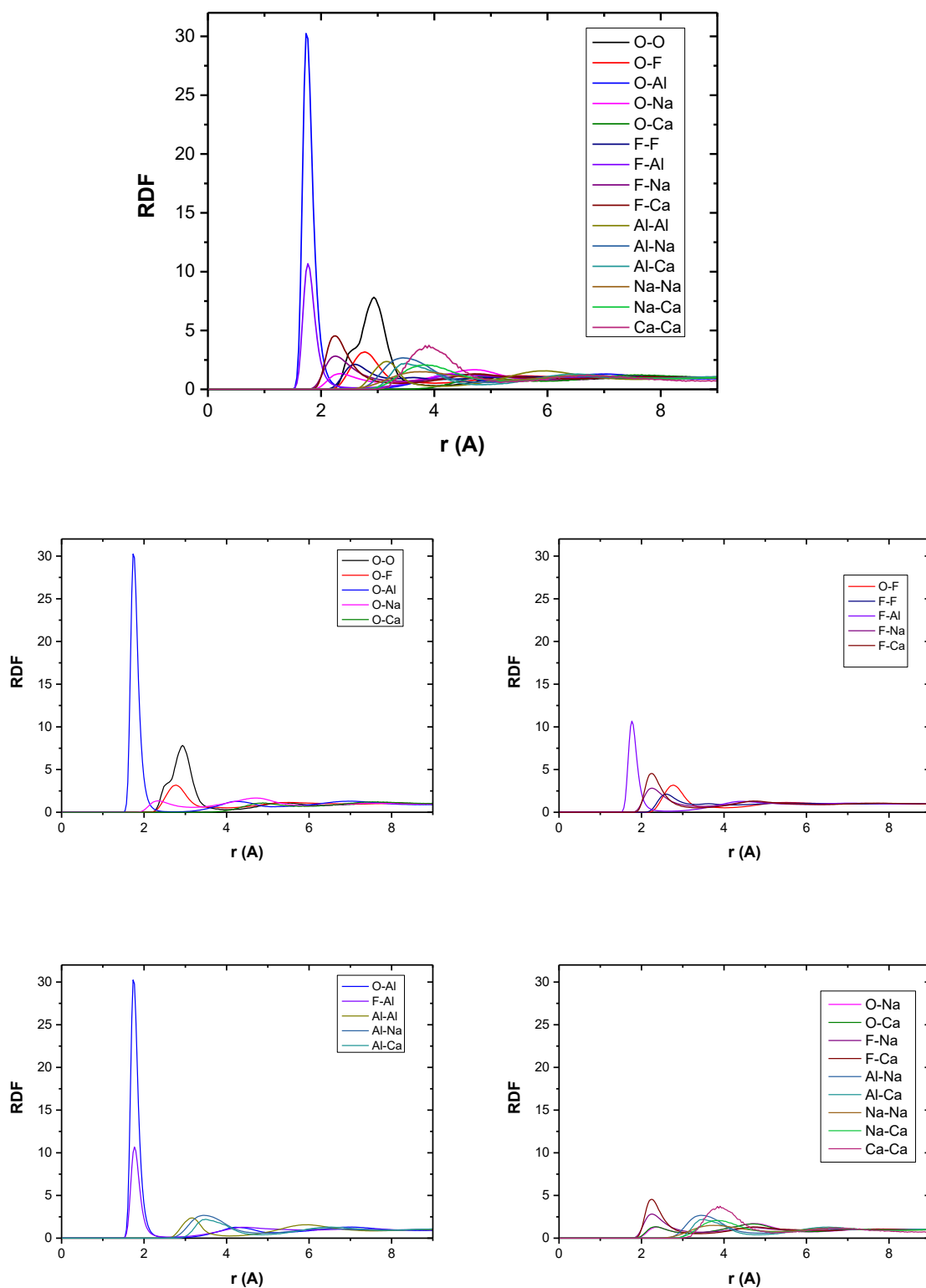


Figure V-7 : Fonctions de distribution radiale partielles obtenues par dynamique moléculaire du système fondu $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR2,2}} - \text{CaF}_2$ (5 % massique) – Al_2O_3 (8 % massique) à 980 °C.

Grâce à ces fonctions de distribution radiale nous avons calculé le potentiel de force moyen (PMF) afin d'évaluer l'énergie de barrière du fluor dans la sphère du calcium (figure V-8). Nous vérifions que l'énergie est légèrement plus élevée pour la paire F-Ca que pour la paire F-Na, le fluor nécessite plus d'énergie pour sortir de la sphère de solvation du calcium. Mais cela reste bien plus faible que pour les paires O-Al et F-Al.

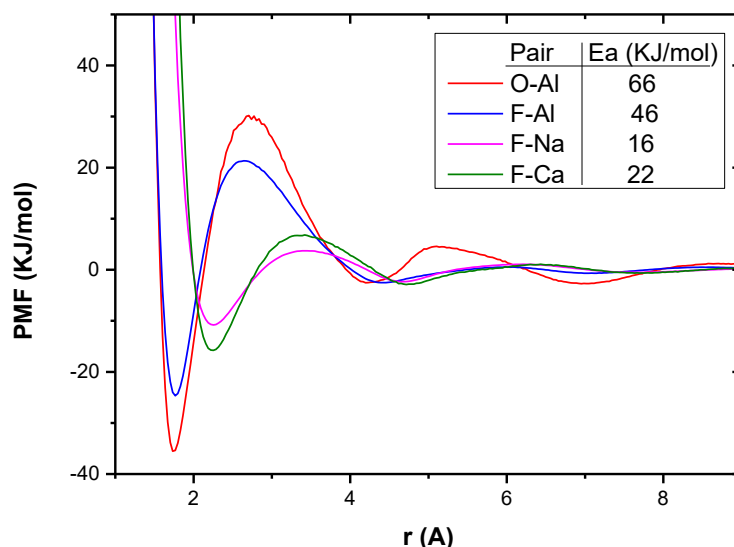


Figure V-8 : Potentiel de force moyen (PMF) calculé à 980°C pour différentes paires ioniques du système quaternaire $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR2,2}} - \text{CaF}_2$ (5 % massique) – Al_2O_3 (8 % massique).

Le fait que la sphère de solvation Ca-F soit moins ordonnée et que l'énergie de barrière soit plus faible, comparée à celle de la paire Al-F, pourrait donc signifier qu'il y a eu une dissociation partielle du CaF_2 . D'autre part, l'augmentation du déplacement chimique du ^{19}F lorsqu'on compare les systèmes avec $(-188,4 \pm 1 \text{ ppm})$ ou sans CaF_2 $(-196 \pm 1 \text{ ppm})$, nous indique clairement un changement de l'environnement local du fluor pour la composition avec 8 % molaire d'alumine. Ceci pourrait s'interpréter par la formation d'un complexe fluor-calcique dans le liquide indépendamment de la teneur en alumine dissoute dans le bain comme l'a proposé E. Robert [83]. Pour expliquer de manière cohérente l'ensemble de ces données, une solution serait donc de proposer une dissociation partielle du CaF_2 sous la forme:



V-4.2. Calcul des fractions anioniques à partir des simulations de dynamique moléculaire

La position des premiers minimums des fonctions de distribution radiale ($g(r)$) nous permet de définir les distances de liaison pour les paires Al-F, Al-O et Al-Al nécessaires à l'analyse statistique sur 1 ns des différentes configurations atomiques issues des simulations de dynamique moléculaire. Comme pour les systèmes précédents (chapitre 4), les ions oxygène sont connectés à 2 ou 3 voisins aluminium, l'ajout de CaF_2 ne produit aucun effet dans cette distribution lorsqu'on compare avec la même composition mais sans CaF_2 .

Pour les ions fluor, nous avons considéré, compte tenu compte du potentiel de force moyen calculé précédemment et de l'allure des fonctions de distribution radiale pour les paires F-Na et F-Ca beaucoup moins intense et sans un « vrai » premier minimum comparé à la $g(r)$ de la paire F-Al, que seuls les ions aluminium pouvaient être connectés avec des voisins fluor. Cette précision étant apportée, le tableau V-3 montre que pourcentage de dimères Al-F-Al n'est pas affecté par l'ajout de CaF_2 , contrairement à la fraction atomique de fluor libres (non liés à un voisin aluminium) qui augmente. Sachant que l'ajout de CaF_2 ne représente qu'une augmentation de 0,8 % du nombre d'atomes de fluor en plus dans la boîte de simulation, ce pourcentage ne peut justifier l'augmentation de 3 % atomique de fluor libres (tableau V-3).

	0 % massique CaF_2	5 % massique CaF_2
Fluor libre	5	8
F-Al	91	87
Al-F-Al	4	5

Tableau V-3 : Pourcentage de fluor liés à l'aluminium (0, 1 ou 2 connections) du système $[\text{NaF-AlF}_3]_{\text{CR}2,2} - 8\% \text{ wAl}_2\text{O}_3$ avec 0 % et 5 % w de CaF_2 .

Nous constatons également que le pourcentage de monomères AlF_x^{3-x} (F connectés à un voisin Al) diminue en présence de CaF_2 (figure V-10). Si nous nous intéressons maintenant en détail à la distribution de ces complexes fluoroaluminates, nous observons avec l'addition de CaF_2 (figure V-9) que les proportions des entités AlF_5^{2-} et AlF_4^- diminuent au profit des espèces AlF_6^{3-} et des ions fluor libres. Ceci se traduit par une augmentation de la coordinence moyenne de l'aluminium puisqu'elle passe de 5,0 (sans CaF_2) à 5,2 (avec CaF_2). Ceci est en accord avec l'évolution des déplacements chimiques expérimentaux du ^{27}Al qui diminuent de 37 à 35 ppm avec l'ajout de CaF_2 . En libérant des ions fluor dans le bain, l'addition de CaF_2 a le même effet qu'un bain dont le rapport cryolithique (CR) serait plus basique (CR plus grand).

Par contre, la présence de CaF_2 ne semble avoir aucun effet notable sur la distribution des espèces oxyfluoroaluminates, Figure V-10 et 11. Seule une légère diminution du pourcentage des espèces $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ et $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ est observée. Ceci est cohérent avec les mesures RMN de ^{17}O réalisés sur la même composition avec et sans CaF_2 pour lesquelles une légère diminution du déplacement chimique (2 ppm) a été enregistrée. Elle reste néanmoins inférieure à la barre d'erreur expérimentale évaluée à 3 ppm pour ce noyau.

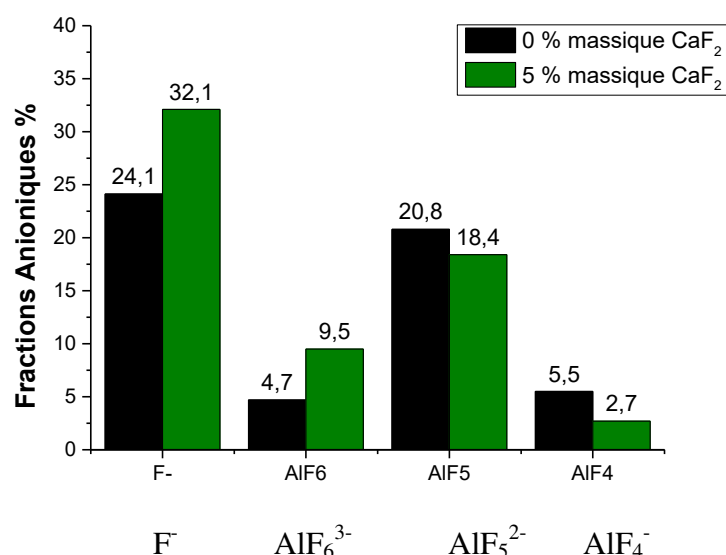


Figure V-9 : Fractions anioniques des AlF_x^{3-x} et F^- dans le système avec (vert) et sans (noir) CaF_2 .

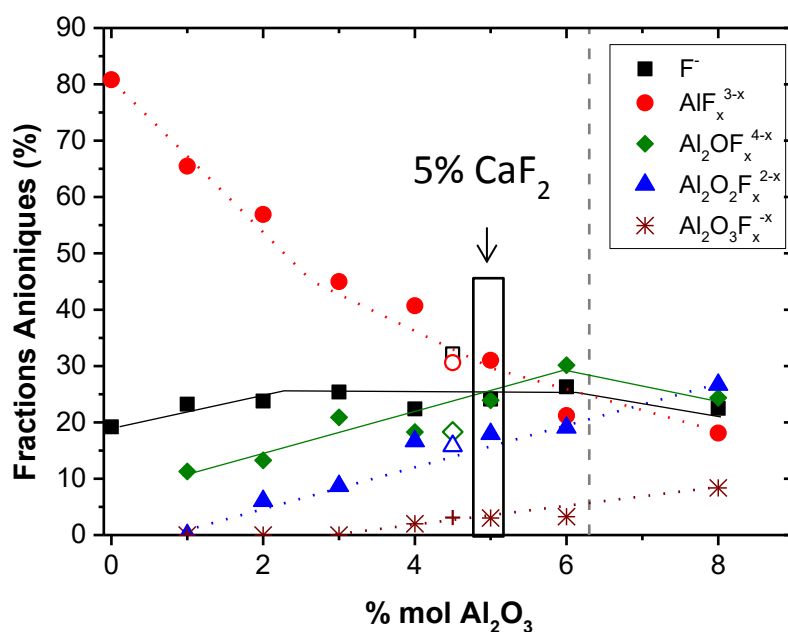


Figure V-10 : Fractions anioniques en fonction du pourcentage molaire d'alumine pour le système fondu $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ à CR2,2. Les marqueurs vides représentent la composition avec 5 % massique de CaF_2 .

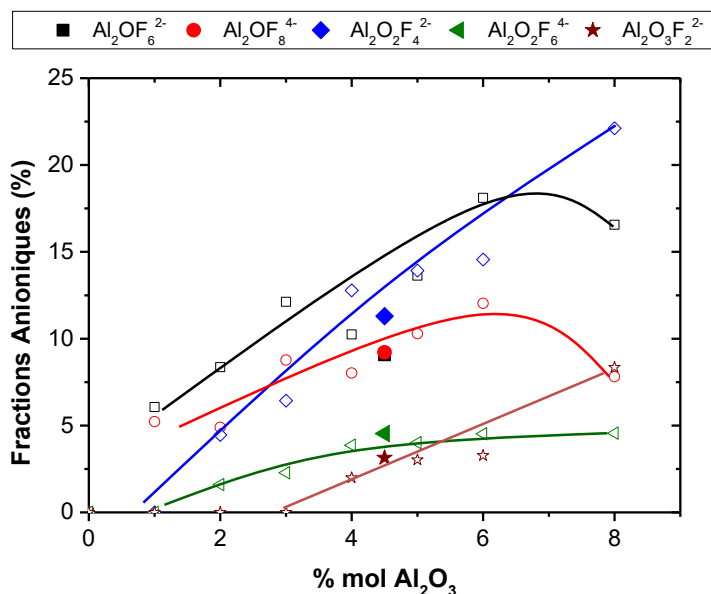


Figure V-11 : Fractions anioniques des oxyfluoroaluminates en fonction de l'alumine pour le système fondue NaF-AlF₃-Al₂O₃ à CR2,2 (lignes avec marqueurs vides) et le système avec 5 % massique de CaF₂ (en marqueurs plein).

V-5. Calcul de la viscosité

A l'aide de la courbe intégrale temporelle des fonctions de corrélation du tenseur des contraintes, nous avons cherché à évaluer l'impact de l'ajout de CaF₂ dans le bain sur la composition [NaF-AlF₃]_{CR2,2} - CaF₂ (5 % massique) - Al₂O₃ (8 % massique) à 980°C (figure V-12).

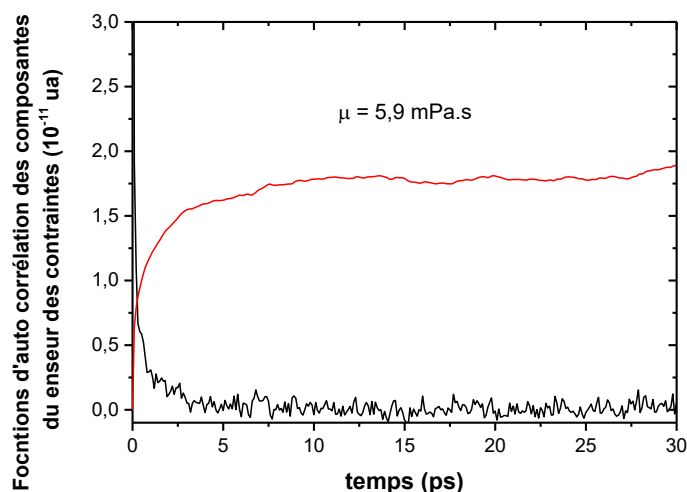


Figure V-12 : Fonction d'auto-corrélation du tenseur des contraintes (composante moyenne des 5 tenseurs ligne noire) et sa courbe intégrale (ligne rouge) déterminées à partir des simulations de dynamique moléculaire réalisées sur le système fondu à 938°C [NaF-AlF₃]_{CR2,2} - CaF₂ (5 % massique) - Al₂O₃ (8 % massique).

Pour évaluer la pertinence de cette valeur, nous nous sommes intéressés aux données existantes reportées dans la littérature, figure V-13. D'après les résultats de Hertzberg *et al.* [190] basés sur des modèles mathématiques, la viscosité augmente avec l'ajout de CaF_2 , cette augmentation a été estimée pour deux CR et deux températures, tableau V-4. En extrapolant pour 980°C à CR 2,2 cette augmentation serait de 15 %, ce qui équivaut à 5,8 mPa.s d'après la viscosité calculée pour le ternaire sans CaF_2 (5mPa.s). La valeur coïncide bien avec celle calculée par dynamique moléculaire (5,9 mPa.s).

CR	Al_2O_3 % wt	1000 °C	1100 °C	980 °C
3,0	0	6,6	6,2	-
3,0	8	5,6	5,3	5,7
2,33	0	10,4	7,6	-
2,33	8	12,7	8,7	13,5
2,2	8	-	-	15

Tableau V-4 : Augmentation en pourcentage de la viscosité d'après les résultats de Hertzberg *et al.* [190].

Les viscosités prédites par le modèle de Robelin *et al.* [167] sont inférieures à celles obtenues dans cette étude. Pour la composition étudiée ici la viscosité selon ce modèle serait égale à 2,9 mPa.s à 960°C .

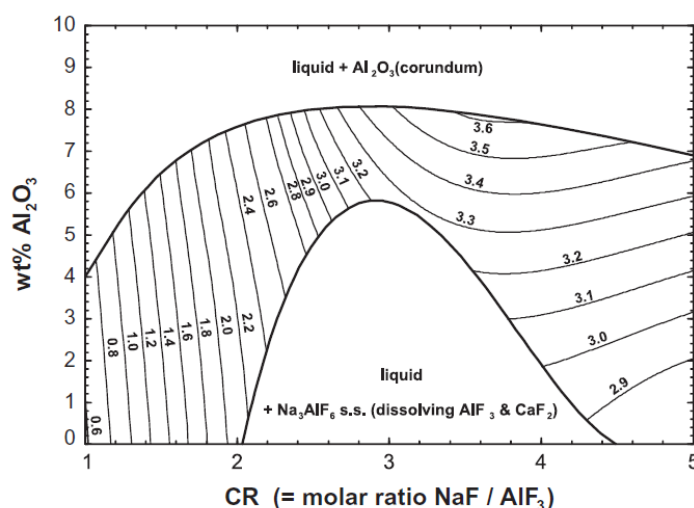


Figure V-13 : Viscosités prédites en mPa.s en fonction du CR à 960°C pour les liquides $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec 5 % massique de CaF_2 [167].

V-6. Conclusion

Dans cette étude préliminaire nous avons cherché à caractériser l'impact de l'ajout de CaF_2 sur un composé fondu à 980°C proche de la composition réelle d'un bain cryolithique industriel. En appliquant la même méthodologie que pour les systèmes binaires (NaF-AlF_3) et ternaires ($\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) nous avons développé un potentiel d'interaction pour simuler par dynamique moléculaire la phase liquide de ce composé.

A partir des mesures RMN à HT et l'analyse statistique des trajectoires atomiques générées par ces simulations nous avons pu mettre en évidence l'effet de la présence de CaF_2 sur la spéciation dans le milieu fondu.

En favorisant l'augmentation de la quantité des espèces AlF_6^{3-} et des ions fluor libres, au détriment du pourcentage des espèces AlF_5^{2-} et AlF_4^- , l'ajout de CaF_2 contribue à l'accroissement de la coordinence moyenne des ions aluminium. La présence de CaF_2 contribue à déplacer les équilibres chimiques vers les milieux plus basiques (excès de F^- libres non connectés à des voisins aluminium), lui conférant un caractère d'acide faible. Au vu de ces résultats, nous proposons une dissociation partielle du CaF_2 en CaF^+ et F^- . Le fluorure de calcium semble avoir peu d'impact sur la population des espèces oxyfluorées présentes dans le milieu exceptée une légère diminution des espèces $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ et $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$. Concernant les propriétés de transport, nous avons déterminé une viscosité de $5,9 \text{ mPa.s}$ à 980°C pour le mélange $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec 5 % massique de CaF_2 . L'ajout de CaF_2 augmente la viscosité du liquide. Cette addition est équivalente à un déplacement du CR (plus élevé) et donc à une dissociation du CaF_2 comme cela a montré dans l'étude structurale.

Conclusion et Perspectives

Conclusion et Perspectives

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit décrivent une approche originale pour déterminer la structure de sels fluorés fondus à haute température. Cette approche s'est focalisée sur les mélanges modèles du type MF-AlF₃ (M=Na, K), MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na, K) pour tendre vers des compositions d'intérêt industriel telles que NaF-AlF₃-Al₂O₃-CaF₂ utilisées comme électrolytes dans la production d'aluminium par électrolyse. Ce procédé en constante amélioration pour satisfaire aux normes environnementales sur la production de gaz à effet de serre, nécessite pour pouvoir être optimisé une meilleure compréhension des phénomènes de transport dans le bain. Pour remplir cet objectif, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des espèces électro-actives réellement présentes en fonction de la nature des constituants et de leur composition ainsi que de la température du bain.

Pour déterminer cette spéciation *in situ* à haute température, la méthode proposée dans ce mémoire s'appuie sur la complémentarité entre des mesures spectroscopiques par résonance magnétique nucléaire à haute température (RMN HT) et des simulations de dynamique moléculaire (DM) classique couplées avec des calculs *ab initio* de paramètres RMN. Ces derniers basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent de calculer les paramètres d'interaction mis en jeu lors des expériences RMN entre les différentes espèces constituant le bain, et d'évaluer la qualité des modèles issus de la DM classique par comparaison avec les données RMN expérimentales.

Pour mettre en œuvre ces simulations, nous avons dû développer des potentiels d'interaction semi-empiriques facilement transférables sur de larges gammes de compositions capables de rendre compte de la structure microscopique et des phénomènes liés à la dynamique de ces liquides. Ce développement nous a permis d'accéder ainsi à une description quantitative de la spéciation dans les mélanges étudiés afin de déduire les constantes de réactions d'équilibre et les coefficients d'activité des différentes espèces anioniques. En accédant à la dynamique de ces systèmes, nous avons pu également évaluer des propriétés de transport telles que la viscosité, la conductivité électrique et les coefficients d'autodiffusion des espèces ioniques.

L'étude sur le système binaire MF-AlF₃ (M=Na, K) a servi dans un premier temps à mettre en place la méthodologie adoptée dans ce travail. Grâce à l'obtention d'un nouveau potentiel classique d'interaction atomique sur une large gamme de composition en AlF₃ (5 – 50 % mol.), les déplacements chimiques des 3 noyaux étudiés (¹⁹F, ²⁷Al, ²³Na) ont pu être calculés pour la première fois dans le milieu fondu à près de 1000°C. L'exploitation des mesures RMN alliée à la simulation des mélanges fondus a confirmé la présence d'espèces [AlF₅]²⁻ (majoritaires entre 25 % et 40 % mol d'AlF₃), [AlF₄], [AlF₆]³⁻ et d'ions fluor libres. Nous avons constaté que la proportion de complexes [AlF₆]³⁻ restait très minoritaire quelle que soit la composition en AlF₃. Les simulations de dynamique moléculaire ont évalué la durée de vie des complexes anioniques [AlF_x]^{x-3} entre 5 et de 25 ps. Ces complexes sont généralement isolés et ils se connectent peu entre eux. La probabilité de former des espèces dimères du type [Al₂F_m]^{6-m}, souvent mentionné dans la littérature, est inférieure à 7 % pour le

système NaF-AlF₃ et tombe à moins de 3 % pour le système KF-AlF₃. Lorsque cette formation s'opère, elle est très instable puisque la durée de vie de liaison Al-F-Al est inférieure à 0,3 ps pour le système NaF-AlF₃ et proche de 0 ps pour le système KF-AlF₃. L'impact du changement d'alcalin dans ces systèmes se traduisant par l'augmentation du rayon ionique du cation (Na→K) entraîne une diminution de la température, de la densité, de la conductivité électrique et de la viscosité des bains fondus.

L'étude des systèmes MF-AlF₃-Al₂O₃ (M=Na ou K) pour deux rapports cryolithiques différents (CR=2,2 et 3), a révélé que la présence d'un ion polarisable tel que l'oxygène s'avérait être un facteur décisif dans l'augmentation de la "polymérisation" du réseau formé par les complexes anioniques oxyfluorés. Nos résultats ont ainsi montré qu'avec l'ajout d'alumine dans le bain, il n'y avait pas d'oxygène libres ou de monomères (AlOF_x)^{1-x} mais présence d'espèces oxyfluorées de type dimères (Al₂O_yF_x)^{6-2y-x} ou trimères (Al₃O_yF_x)^{9-2y-x}. En effet, tous les ions aluminium dans ces monomères sont reliés à au moins un atome d'oxygène qui vient ponter ces monomères pour former des dimères ou des trimères. Le pourcentage de trimères est constant avec l'ajout d'alumine : 27 %, 14 % et 6 % respectivement pour les systèmes [NaF-AlF₃]_{CR2,2}-Al₂O₃, [NaF-AlF₃]_{CR3}-Al₂O₃ et [KF-AlF₃]_{CR2,2}-Al₂O₃. La présence de potassium est moins favorable à la formation de trimères et de dimères empêchant ainsi le début d'une « polymérisation » du réseau. Quel que soit l'alcalin, l'espèce AlF₅²⁻ est fortement affectée par l'addition d'alumine, sa fraction anionique diminue en raison de la forte participation à la formation d'oxyfluoroaluminates. L'analyse des résultats dans ces systèmes ternaires, nous a permis de dénombrer les complexes anioniques suivants : [AlF₆]³⁻, [AlF₅]²⁻, [AlF₄]⁻, F⁻, [Al₂OF₆]²⁻, [Al₂OF₈]⁴⁻, [Al₂O₂F₄]²⁻, [Al₂O₂F₆]⁴⁻ et [Al₂O₃F₂]²⁻. Les fractions anioniques de ces différentes espèces dépendent fortement du rapport cryolithique, de la nature de l'alcalin et de la teneur en alumine. Enfin, l'augmentation du rayon ionique des ions alcalins (système avec potassium) tend à favoriser plus rapidement le di-oxyfluoroaluminate (Al₂O₂F₄²⁻) ce qui pourrait expliquer la valeur de solubilité de l'alumine plus élevée dans ce système par rapport à celui contenant du sodium. Il a été démontré que les propriétés de transport de ces sels fondus fluorés sont influencées par la quantité d'ions oxygène puisqu'une diminution de la conductivité électrique et des coefficients d'auto diffusion est visible lorsque la concentration en alumine augmente.

Enfin, l'étude de la composition industrielle [NaF-AlF₃]_{CR2,2}-Al₂O₃-CaF₂ (avec 5% massique de CaF₂ et 8% massique d'alumine) a montré que l'ajout de CaF₂ favorisait les espèces AlF₆³⁻ et les fluor libres, et diminuait le pourcentage des espèces AlF₅²⁻ et AlF₄⁻. Le CaF₂ en se dissociant partiellement sous la forme de CaF⁺ et F⁻ modifie les équilibres chimiques dans le bain en les déplaçant vers les milieux plus basiques (excès de NaF), lui conférant un caractère d'acide faible.

Pour prolonger ces résultats, il serait particulièrement intéressant de pouvoir évaluer aussi maintenant l'impact de l'ajout de KF en plus de celui du CaF_2 dans les compositions déjà étudiées. De manière générale, l'ajout d'additifs est un challenge important pour pouvoir diminuer notamment la température du bain au cours du procédé d'électrolyse. A cet égard, l'ajout du KF semble être la voie choisie par les acteurs de la filière aluminium. Cependant, des essais ont montré que la substitution totale du NaF par le KF provoquait une corrosion accrue des cathodes. De plus, il a été montré qu'une phase stable impliquant le potassium, l'elpasolite (K_2NaAlF_6), a tendance à se précipiter dans les bains, ce qui entraîne un changement de la chimie des bains. Pour parvenir à l'objectif initial, un effort particulier doit être effectué afin de pouvoir éviter la précipitation de telles phases au cours du procédé lorsque la température est abaissée. Dans cette optique, il serait donc intéressant de déterminer la spéciation et les propriétés dynamiques sur une large gamme de composition du KF [5-50 % mol] dans le système NaF-KF- AlF_3 - Al_2O_3 - CaF_2 .

Au cours de ce travail, nous avons volontairement passé sous silence le rôle des impuretés sur le procédé d'électrolyse en lui-même. Pourtant, les impuretés comme le fer, le phosphore, cuivre, nickel ou le soufre par exemple présentent dans le bain sont la cause de perte de rendement Faraday en cuve d'électrolyse et/ou de qualité moindre de l'aluminium produit. Le métabolisme de ces impuretés dans le bain ainsi que les moyens efficaces pour éliminer leurs effets néfastes sont mal connus et mériteraient donc d'être étudiés dans une prochaine phase.

Quoi qu'il en soit, à la lumière de ces résultats et de la méthodologie mise en place au cours de ce travail, nous disposons aujourd'hui à l'aide des potentiels d'interaction développés, d'outils de simulation fiables capables de simuler des bains d'électrolyse fluoré à base de cryolithe entre 850°C et 1100°C et pour différents rapports cryolithiques (CR) compris entre 1 et 20. Ceci doit permettre à terme de pouvoir proposer une cartographie en trois dimensions de la proportion de chaque espèce anionique aluminofluorée ou oxyaluminofluorée présente en fonction du couple de paramètres (T, CR) dans le *bulk* (en l'absence de champ électrique). Ces données seront très utiles pour pouvoir alimenter des modèles électrocinétiques susceptibles de rendre compte de la migration des espèces en présence de champ électrique notamment au niveau de l'anode.

La prochaine étape est effectivement de déterminer le rang d'importance des espèces réellement actives à la surface de l'électrode afin de valider celles qui sont réellement responsables des phénomènes de corrosion des nouvelles anodes inertes mises au point en parallèle de cette étude par les autres partenaires du projet Miminela dans lequel s'inscrit ce travail. L'agrégation de toutes ces connaissances permettra d'affiner ainsi la compréhension du mode de dégradation du matériau d'anode afin de pouvoir proposer une stratégie d'optimisation du couple électrode/bain visant à retarder le plus possible cette destruction pénalisante pour le procédé d'électrolyse.

Pour atteindre cet objectif, une perspective serait de modéliser directement par des simulations de dynamique moléculaire l'interface électrode / bain électrolytique en s'inspirant des travaux réalisés

dans le domaine du stockage de l'énergie dans les supercondensateurs [191] et de coupler ces simulations à des mesures RMN HT *in situ operando* sous champ à l'instar de ce qui a été réalisé pour les batteries Li-ion [192]. Ce challenge technologique nécessiterait évidemment de pouvoir créer une cellule avec des collecteurs de courant qui ne perturbent pas le signal RMN et puissent résister à des fluorures fondus à 1000°C. Mais ceci est une autre histoire ...

Références

- [1] ‘All About Aluminium’. [Online]. Available: <http://www.aluminiumleader.com/>.
- [2] K. Grjotheim, *Aluminium electrolysis: fundamentals of the Hall-Héroult process*. Aluminium-Verlag, 1982.
- [3] J. Thonstad, P. Fellner, G. M. Haarberg, J. Hiveš, H. Kvande, and Å. Sterten, *Aluminium Electrolysis, Fundamentals of the Hall-Heroult Process*, 3rd ed. Aluminium-Verlag, 2001.
- [4] A.-P. Lamaze (Rio Tinto Alcan), ‘Ecole Sels fondus à Haute Température’. Aussois, 2008.
- [5] C. W. Bale *et al.*, ‘FactSage thermochemical software and databases’, *Calphad*, vol. 26, no. 2, pp. 189–228, juin 2002.
- [6] A. Solheim, S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Støen, Å. Sterten, and T. Støre, ‘Liquidus temperatures for primary crystallization of cryolite in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis’, *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 27, no. 5, pp. 739–744, Oct. 1996.
- [7] A. Solheim and Å. Sterten, ‘Activity Data for the System NaF-AlF₃’, *Ninth Int. Symp. Light Met. Prod. Tromsø-Trondheim Nor.*, pp. 225–34, 1997.
- [8] M. Rolin and M. Rey, ‘Etude Thermodynamique des Solutions dans la Cryolithe Fondue. 1. Le système cryolithe-fluorure de sodium’, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, no. 9, pp. 2785–2790, 1966.
- [9] N. W. F. Phillips, R. H. Singleton, and E. A. Hollingshead, ‘Liquidus curves for Aluminium cell Electrolytes, 2: Ternary Systems of Cryolite-Alumina with NaF, NaCl, and AlF₃’, vol. 102, no. 12, pp. 690–692, 1955.
- [10] P. A. Foster, ‘Phase Diagram of a Portion of the System Na₃AlF₆-AlF₃-Al₂O₃.’, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 58, no. 7–8, pp. 288–291, Jul. 1975.
- [11] Y. Shirako *et al.*, ‘High-pressure stability relations, crystal structures, and physical properties of perovskite and post-perovskite of NaNiF₃’, *J. Solid State Chem.*, vol. 191, pp. 167–174, Jul. 2012.
- [12] J. Ravez, A. Mogus-Milankovic, J. P. Chaminade, and P. Hagenmuller, ‘Ferroelastic properties of AlF₃’, *Mater. Res. Bull.*, vol. 19, no. 10, pp. 1311–1316, Oct. 1984.
- [13] R. König *et al.*, ‘Spectroscopic characterization of crystalline AlF₃ phases’, *J. Fluor. Chem.*, vol. 131, no. 1, pp. 91–97, Jan. 2010.
- [14] P. Daniel *et al.*, ‘A study of the structural phase transitions in AlF₃: X-ray powder diffraction, differential scanning calorimetry (DSC) and Raman scattering investigations of the lattice dynamics and phonon spectrum’, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 2, no. 26, pp. 5663–5677, Jul. 1990.
- [15] A. Le Bail, C. Jacoboni, M. Leblanc, R. de Pape, H. Duroy, and J. L. Fourquet, ‘Crystal structure of the metastable form of aluminium trifluoride beta-AlF₃ and the gallium and indium homologs’, *J. Solid State Chem.*, vol. 77, pp. 96–101, 1988.
- [16] H. Yang, S. Ghose, and D. M. Hatch, ‘Ferroelastic phase transition in cryolite, Na₃AlF₆, a mixed fluoride perovskite: High temperature single crystal X-ray diffraction study and symmetry analysis of the transition mechanism’, *Phys. Chem. Miner.*, vol. 19, no. 8, pp. 528–544, Apr. 1993.
- [17] F. C. Hawthorne and R. B. Ferguson, ‘Refinement of the crystal structure of cryolite’, *Can. Mineral.*, vol. 13, no. 4, pp. 377–382, Nov. 1975.
- [18] Q. Zhou and B. J. Kennedy, ‘High-temperature powder synchrotron diffraction studies of synthetic cryolite Na₃AlF₆’, *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 3, pp. 654–659, Mar. 2004.

- [19] J. Dutour, N. Guillou, C. Huguenard, F. Taulelle, C. Mellot-Draznieks, and G. Férey, 'Chiolite, a case study for combining NMR crystallography, diffraction and structural simulation', *Solid State Sci.*, vol. 6, no. 10, pp. 1059–1067, Oct. 2004.
- [20] C. Jacoboni, A. Leble, and J. J. Rousseau, 'Détermination précise de la structure de la chiolite $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ et étude par R.P.E. de $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ ', *J. Solid State Chem.*, vol. 36, pp. 297–304, 1981.
- [21] K. Arndt and W. Kalass, 'Zeitschrift für Elektrochemie', vol. 24, 12, 1924.
- [22] T. G. Pearson and J. Waddington, 'Electrode Processes', *Discuss Faraday Soc*, no. 1, p. 307, 1961.
- [23] R. Piontelli, *Chim Indust*, vol. 22, p. 501, 1940.
- [24] K. Grjotheim, 'Contribution to the Theory of the Aluminium Electrolysis', *Kgl Nor. Vidensk. Selsk. Skr.*, no. 5, p. 65, 1956.
- [25] M. Rolin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, vol. 671, 677, 681, p. 1960.
- [26] W. B. Frank and L. M. Foster, 'The Electrical Conductivity of Cryolite and NaF-AlF_3 Melts', *J. Phys. Chem.*, vol. 64, no. 3, pp. 310–313, Mar. 1960.
- [27] J. L. Holm, 'Dissociation equilibrium and the activities of sodium fluoride and aluminum(III) fluoride in molten cryolite', *Inorg. Chem.*, vol. 12, no. 9, pp. 2062–2065, Sep. 1973.
- [28] B. Gilbert, G. Mamantov, and G. M. Begun, 'Raman spectra of aluminum fluoride containing melts and the ionic equilibrium in molten cryolite type mixtures', *J. Chem. Phys.*, vol. 62, no. 3, pp. 950–955, Feb. 1975.
- [29] C. Solomons, J. H. R. Clarke, and J. O. Bockris, 'Identification of the Complex Ions in Liquid Cryolite', *J. Chem. Phys.*, vol. 49, no. 1, pp. 445–449, Jul. 1968.
- [30] C. Bessada *et al.*, 'Structural and dynamic approaches of molten salts by high temperature spectroscopies', *Z. Naturforschung Sect. - J. Phys. Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 162–166, Feb. 1999.
- [31] V. Lacassagne, 'Approche Structurale par Résonance Magnétique Nucléaire multinucléaire des milieux fondus cryolithe-alumine', Orléans, 1998.
- [32] I. Nuta, E. Veron, G. Matzen, and C. Bessada, 'High Temperature NMR Study of Aluminum Metal Influence on Speciation in Molten NaF-AlF_3 Fluorides', *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 8, pp. 3304–3312, Apr. 2011.
- [33] A. Solheim and Å. Sterten, *Tenth Alum. Symp. Slovak-Nor. Symp. Alum. Smelt. Technol.*, p. 13, 1999.
- [34] E. Dewing, 'Proceedings of the 5th International Symposium of Molten Salts', 1986.
- [35] Å. Sterten, 'Structural entities in NaF-AlF_3 melts containing alumina', *Electrochimica Acta*, vol. 25, no. 12, pp. 1673–1677, décembre 1980.
- [36] N. X. Feng and H. Kvande, 'Dissociation Equilibria in Molten Cryolite: The presence of AlF_5^{2-} ions', *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 40, pp. 622–630, 1986.
- [37] D. K. Belashchenko and Unikel, 'Molecular-Dynamics Study of NaF-AlF_3 Melts', *Inorg. Mater.*, vol. 33, no. 11, pp. 1168–1172, 1997.
- [38] M. Liška, P. Perichta, and L. T. Nagy, 'The structure of MD simulated cryolite melt', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 192–193, pp. 309–311, décembre 1995.
- [39] B. Gilbert and T. Materne, 'Reinvestigation of Molten Fluoroaluminate Raman Spectra: The Question of the Existence of AlF_5^{2-} Ions', *Appl. Spectrosc.*, vol. 44, no. 2, pp. 299–305, Feb. 1990.
- [40] B. Gilbert, E. Robert, E. Tixhon, J. E. Olsen, and T. Ostvold, 'Structure and thermodynamics of NaF-AlF_3 melts with addition of CaF_2 and MgF_2 ', *Inorg. Chem.*, vol. 35, no. 14, pp. 4198–4210, Jul. 1996.
- [41] E. Robert, J. E. Olsen, V. Daněk, E. Tixhon, T. Ostvold, and B. Gilbert, 'Structure and thermodynamics of alkali fluoride-aluminum fluoride-alumina melts. Vapor pressure,

- solubility, and Raman spectroscopic studies', *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 46, pp. 9447–9457, Nov. 1997.
- [42] E. Tikhon, E. Robert, and B. Gilbert, 'The molten MF-AlF₃-MCl system (M = K, Na): A study by Raman spectroscopy', *Vib. Spectrosc.*, vol. 13, no. 1, pp. 91–98, décembre 1996.
- [43] J. F. Stebbins, I. Farnan, N. Dando, and S.-Y. Tzeng, 'Solids and Liquids in the NaF–AlF₃–Al₂O₃ System: A High-Temperature NMR Study', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 11, pp. 3001–3006, Nov. 1992.
- [44] D. Massiot, C. Bessada, P. Echegut, J. P. Coutures, and F. Taullele, 'High temperature NMR study of lithium sodium sulfate', *Solid State Ion.*, vol. 37, no. 2, pp. 223–229, Jan. 1990.
- [45] L. Bonafous *et al.*, *J Chim Phys*, vol. 92, pp. 1867–1870, 1995.
- [46] V. Lacassagne, C. Bessada, B. Ollivier, D. Massiot, P. Florian, and J. P. Coutures, 'Al-27, Na-23, F-19 NMR study of cryolite at the solid/liquid transition', *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser. II Fasc. B-Mec. Phys. Chim. Astron.*, vol. 325, no. 2, pp. 91–98, Jul. 1997.
- [47] V. Lacassagne *et al.*, 'Structure of high-temperature NaF-AlF₃-Al₂O₃ melts: A multinuclear NMR study', *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 8, pp. 1862–1868, Feb. 2002.
- [48] I. Nuta, 'Etude par RMN à Haute Température de liquides fluorés dans le système cryolithe/aluminium', 2011.
- [49] E. Robert, V. Lacassagne, C. Bessada, D. Massiot, B. Gilbert, and J. P. Coutures, 'Study of NaF-AlF(3) melts by high-temperature Al-27 NMR spectroscopy: Comparison with results from Raman spectroscopy', *Inorg. Chem.*, vol. 38, no. 2, pp. 214–217, Jan. 1999.
- [50] Z. Akdeniz and P. A. Madden, 'Raman Spectra of Ionic Liquids: A Simulation Study of AlF₃ and Its Mixtures with NaF', *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 13, pp. 6683–6691, Apr. 2006.
- [51] S. Cikit, Z. Akdeniz, and P. A. Madden, 'Structure and Raman Spectra in Cryolitic Melts: Simulations with an ab Initio Interaction Potential', *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 4, pp. 1064–1070, Jan. 2014.
- [52] M. J. Castiglione, M. C. C. Ribeiro, M. Wilson, and P. A. Madden, 'Al³⁺ coordination in cryolitic melts: A computer simulation study', *Z. Naturforschung Sect. - J. Phys. Sci.*, vol. 54, no. 10–11, pp. 605–610, Nov. 1999.
- [53] T. Bučko and F. Šimko, 'On the structure of crystalline and molten cryolite: Insights from the ab initio molecular dynamics in NpT ensemble', *J. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 6, p. 064502, Feb. 2016.
- [54] R. R. Nazmutdinov, T. T. Zinkicheva, S. Y. Vassiliev, D. V. Glukhov, G. A. Tsirlina, and M. Probst, 'A spectroscopic and computational study of Al(III) complexes in sodium cryolite melts: Ionic composition in a wide range of cryolite ratios', *Spectrochim. Acta Part -Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 75, no. 4, pp. 1244–1252, Apr. 2010.
- [55] A. P. Khranov and N. I. Shurov, 'Modern views on the composition of anionic oxy-fluoride complexes of aluminium and their rearrangement during the electrolysis of cryolite-alumina melts', *Russ. Metall. Met.*, vol. 2014, no. 8, pp. 581–592, Dec. 2014.
- [56] T. Forland and S. K. Ratkje, 'Aluminium-oxygen containing species in fluoride melts', *Acta Chemica Scandinavica*, pp. 1883–1890, 1973.
- [57] B. Gilbert, G. Mamantov, and G. M. Begun, 'Raman spectra of Al₂O₃ solutions in molten cryolite and other aluminum fluoride containing melts', *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, vol. 12, no. 5, pp. 415–424, 1976.
- [58] H. Kvande, 'Structural species in cryolite—alumina melts as determined from vapour phase studies', *Electrochimica Acta*, vol. 25, no. 2, pp. 237–240, février 1980.

- [59] H. Kvande, 'The Structure of Alumina Dissolved in Cryolite Melts', *Light Met.*, vol. 2, pp. 451–459, 1986.
- [60] E. Robert, J. E. Olsen, V. Danek, E. Tixhon, T. Østvold, and B. Gilbert, 'Structure and Thermodynamics of Alkali Fluoride–Aluminum Fluoride–Alumina Melts. Vapor Pressure, Solubility, and Raman Spectroscopic Studies', *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 46, pp. 9447–9457, Nov. 1997.
- [61] Y. Zhang, Y. Sahai, R. A. Rapp, and S. Gupta, 'Modeling of the solubility of alumina in the NaF–AlF₃ system at 1300 K', *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 33, no. 2, pp. 315–319, Apr. 2002.
- [62] V. Daněk, *Physico-Chemical Analysis of Molten Electrolytes*, First Edition. Elsevier Science, 2006.
- [63] G. S. Picard, F. C. Bouyer, M. Leroy, Y. Bertaud, and S. Bouvet, 'Structures of oxyfluoroaluminates in molten cryolite-alumina mixtures investigated by DFT-based calculations', *J. Mol. Struct. Theochem*, vol. 368, pp. 67–80, Sep. 1996.
- [64] S. Julsrud, 'Some oxy-anion complexes in alkali-fluoride melts. A thermodynamic investigation.', NTH, Trondheim (Norway), 1983.
- [65] X. Qang and Q. Zhuxian, 'Computer Simulation of the Structure of the Cryolite–Alumina Melts', *Chem. J. Chin. Univ.*, 1990.
- [66] Y. Ishii, K. Sato, M. Salanne, P. A. Madden, and N. Ohtori, 'Thermal Conductivity of Molten Alkali Metal Fluorides (LiF, NaF, KF) and Their Mixtures', *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 12, pp. 3385–3391, Mar. 2014.
- [67] A. D. Alexei Apisarov, 'Liquidus Temperatures of Cryolite Melts With Low Cryolite Ratio', *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 42, no. 1, pp. 236–242, 2010.
- [68] B. Phillips, C. M. Warshaw, and I. Mockrin, 'Equilibria in KFAIF₄-Containing Systems', *Am. Ceram. Soc.*, vol. 49 (12), pp. 631–634, 1966.
- [69] N. A. Pushin and A. V. Baskov, vol. 135 (82), 1913.
- [70] B. Jenssen, 'Phase and Structure Determination of New Complex Alkali Aluminum Fluoride', The University of Trondheim, Norway, 1969.
- [71] B. J. Holm, University of Trondheim, Institute of Inorganic Chemistry, 1969.
- [72] R. Chen, G. Wu, and Q. Zhang, 'Phase Diagram of the System KF–AlF₃', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, pp. 196–3198, 2000.
- [73] R. R. Nazmutdinov, T. T. Zinkicheva, S. Y. Vassiliev, D. V. Glukhov, G. A. Tsirlina, and M. Probst, 'A spectroscopic and computational study of Al(III) complexes in cryolite melts: Effect of cation nature', *Chem. Phys.*, vol. 412, pp. 22–29, 2013.
- [74] E. Tixhon, E. Robert, and B. Gilbert, 'Molten Kf–Alf(3) System - a Study by Raman-Spectroscopy', *Appl. Spectrosc.*, vol. 48, no. 12, pp. 1477–1482, Dec. 1994.
- [75] E. Robert, J. E. Olsen, B. Gilbert, and T. Ostvold, 'Structure and thermodynamics of potassium fluoride aluminium fluoride melts. Raman spectroscopic and vapour pressure studies', *Acta Chem. Scand.*, vol. 51, no. 3, pp. 379–386, Mar. 1997.
- [76] E. Robert, 'A structural and thermodynamic study of fluoroaluminate molten salt', Université de Liège, Liège, Belgique, 1998.
- [77] V. Daněk, Ø. T. Gustavsen, and T. Ostvold, 'Structure of the MF–AlF₃–Al₂O₃ (M = Li, Na, K) Melts', *Can. Metall. Q.*, vol. 39, no. 2, pp. 153–162, Jan. 2000.
- [78] J. L. Holm, *Thermodynamic properties of molten cryolite and other fluoride*. 1971.
- [79] H. Kvande and F. N. Xiang, 'Structural Species of Calcium Fluoride Dissolved in Cryolite Melts.', *Acta Crystallogr. Sect. A41*, vol. 41a, pp. 146–151, 1987.
- [80] G. Charlot, J. Badoz-Lambling, P. Homsy, V. Plichon, J. P. Saget, and A. Kerouanton, 'Électrochimie dans les mélanges NaF+AlF₃ fondus', *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 75, no. 2, pp. 665–675, Jan. 1977.

- [81] E. W. Dewing, 'The effect of additives on activities in cryolite melts', *Metall. Trans. B*, vol. 20, no. 5, pp. 675–677, Oct. 1989.
- [82] E. W. Yim and M. Feinleib, *J Electrochem Soc*, vol. 104, p. 626, 1957.
- [83] E. Robert, T. Materne, E. Tixhon, and B. Gilbert, 'Effect of Calcium-Fluoride Addition to Molten NaF-AlF₃ Mixtures - a Study by Raman-Spectroscopy', *Vib. Spectrosc.*, vol. 6, no. 1, pp. 71–78, Oct. 1993.
- [84] F. Bouyer, G. Picard, and J. J. Legendre, 'Computational and analytical chemistry: Methodology to study chemical reactions between sodium, calcium, and aluminum fluorides in molten cryolite', *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 61, no. 3, pp. 507–514, Jan. 1997.
- [85] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, and P. Combrade, *Métallurgie, du minerai au matériau*, 2nd Ed. Dunod, 2002.
- [86] A. El Bakkali, A. Rakhmatullin, and C. Bessada, 'High Temperature NMR Description of CaF₂ Addition in Molten Cryolite Bath', *Proceeding 2008 Jt. Symp. Molten Salts*, p. 2008.
- [87] L. Cassayre, P. Palau, P. Chamelot, and L. Massot, 'Properties of Low-Temperature Melting Electrolytes for the Aluminum Electrolysis Process: A Review', *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 11, pp. 4549–4560, Nov. 2010.
- [88] P. J. Dirken, J. B. H. Jansen, and R. D. Schuiling, 'Influence of octahedral polymerization on 23 Na and 27 Al MAS NMR in alkali fluoroaluminates', *Am. Mineral.*, vol. 77, no. 7–8, pp. 718–724, Aug. 1992.
- [89] A. Sadoc *et al.*, 'NMR parameters in column 13 metal fluoride compounds (AlF₃, GaF₃, InF₃ and TlF) from first principle calculations', *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 59–60, pp. 1–7, mai 2014.
- [90] F. Auguste, 'Etude par Spectroscopie Raman et de Résonance Magnétique Nucléaire de l'Effet de la Température sur le Comportement et la Structure des Fluoroaluminates Alcalins', Université de Liège, Liège, Belgique, 2003.
- [91] S. C. Kohn, R. Dupree, M. Mortuza, and C. M. B. Henderson, 'NMR Evidence for 5- Coordinated and 6- Coordinated Aluminum Fluoride Complexes in F-Bearing Aluminosilicate Glasses', *Am. Mineral.*, vol. 76, pp. 309–312, 1991.
- [92] A. Sadoc *et al.*, 'NMR parameters in alkali, alkaline earth and rare earth fluorides from first principle calculations', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 41, p. 18539, 2011.
- [93] Y. Liu and J. Tossell, 'Possible Al–F Bonding Environment in Fluorine-Bearing Sodium Aluminosilicate Glasses: From Calculation of 19F NMR Shifts', *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 41, pp. 11280–11289, Oct. 2003.
- [94] L. Maksoud, 'Couplage RMN et rayonnement synchrotron à haute température pour l'étude de fluorures fondus : application aux fluorures de zirconium', Orléans, 2013.
- [95] H.-E. Kim, S. J. Zinkle, and W. R. Allen, 'Preparation and Characterization of 17O-Enriched Alumina for Nuclear Fusion Damage Experiments', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 2, pp. 425–429, février 1990.
- [96] V. Sarou-Kanian, A.-L. Rollet, M. Salanne, C. Simon, C. Bessada, and P. A. Madden, 'Diffusion coefficients and local structure in basic molten fluorides: in situ NMR measurements and molecular dynamics simulations', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 48, pp. 11501–11506, 2009.
- [97] E. Schrödinger, 'An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules', *Phys. Rev.*, vol. 28, no. 6, pp. 1049–1070, Dec. 1926.
- [98] M. Born and J. R. Oppenheimer, 'On the quantum theory of molecules', *Ann Phys.*, vol. 84, 1927.

- [99] P.-O. Löwdin, 'Quantum Theory of Many-Particle Systems. III. Extension of the Hartree-Fock Scheme to Include Degenerate Systems and Correlation Effects', *Phys. Rev.*, vol. 97, no. 6, pp. 1509–1520, Mar. 1955.
- [100] J. C. Slater, 'A Simplification of the Hartree-Fock Method', *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 3, pp. 385–390, Feb. 1951.
- [101] T. Ziegler and A. Rauk, 'On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method: I. The transition state method', *Theor. Chim. Acta*, vol. 46, no. 1, pp. 1–10, Oct. 1977.
- [102] R. G. Parr and Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1994.
- [103] R. M. Dreizler and A. K. U. Gross, *Density Functional Theory An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, 1st ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [104] P. Hohenberg and W. Kohn, 'Inhomogeneous Electron Gas', *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964.
- [105] X. Rocquefelte, 'Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes.', Université de Nantes, 2011.
- [106] G. Kotliar and D. Vollhardt, 'Strongly Correlated Materials: Insights From Dynamical Mean-Field Theory', *Phys. Today*, vol. 57, no. 3, pp. 53–59, Mar. 2004.
- [107] W. Kohn and L. J. Sham, 'Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects', *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.
- [108] J. Hafner, 'Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond', *J. Comput. Chem.*, vol. 29, no. 13, pp. 2044–2078, Oct. 2008.
- [109] M. Zbiri *et al.*, 'Introduction to the density functional formalism and some illustrative applications to magnetism', *Cole Thmatique Socit Franaise Neutron.*, vol. 12, pp. 77–104, 2011.
- [110] J. P. Perdew *et al.*, 'Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation', *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, pp. 6671–6687, Sep. 1992.
- [111] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, 'Generalized Gradient Approximation Made Simple', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996.
- [112] F. Bottin and G. Zérah, 'Parallélisation d'un code de calcul de structure électronique. « Technical report »'. Département de physique théorique et appliquée CEA, 2007.
- [113] D. Vanderbilt, 'Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials', *Phys. Rev. B*, vol. 32, no. 12, pp. 8412–8415, Dec. 1985.
- [114] P. E. Blöchl, 'Projector augmented-wave method', *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, Dec. 1994.
- [115] F. C. Vasconcelos, 'RMN premiers principes de l'O17 appliqués à l'étude des phoshates cristallins et amorphes', Université de Lille, 2009.
- [116] C. J. Pickard and F. Mauri, 'All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts', *PHYS REV B*, vol. 6324, no. 24, p. , Jun. 2001.
- [117] M. D. Segall *et al.*, 'First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code - IOPscience', *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 11, Mar. 2002.
- [118] S. J. Clark *et al.*, 'First principles methods using CASTEP', *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 220, no. 5/6, pp. 567–570, 2009.
- [119] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, 'Special points for Brillouin-zone integrations', *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, juin 1976.
- [120] J.-N. Dumez and C. J. Pickard, 'Calculation of NMR chemical shifts in organic solids: Accounting for motional effects', *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 10, p. 104701, Mar. 2009.

- [121] M. Robinson and P. D. Haynes, ‘Dynamical effects in *ab initio* NMR calculations: Classical force fields fitted to quantum forces’, *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 8, p. 084109, Aug. 2010.
- [122] ‘Publisher’s note: Sir John A. Pople, 1925–2004’, *J. Comput. Chem.*, vol. 25, no. 9, p. fmv-viii, juillet 2004.
- [123] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, and J. A. Pople, *Wiley: AB INITIO Molecular Orbital Theory*. 1986.
- [124] S. I. Newton, *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica*. 1687.
- [125] W. R. Hamilton, ‘The Mathematical Papers of Sir William Rowan Hamilton’. 2000.
- [126] L. Verlet, ‘Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules’, *Phys. Rev.*, vol. 159, no. 1, pp. 98–103, Jul. 1967.
- [127] P. A. Madden and M. Wilson, ““Covalent” effects in “ionic” systems’, *Chem Soc Rev*, vol. 25, no. 5, pp. 339–350, 1996.
- [128] F. Hutchinson, M. Wilson, and P. A. Madden, ‘A unified description of MCl_3 systems with a polarizable ion simulation model’, *Mol. Phys.*, vol. 99, no. 10, pp. 811–824, May 2001.
- [129] M. Born and K. Huang, ‘Dynamical Theory of Crystal Lattices’, *Oxf. Univ. Press*, 1954.
- [130] K. T. Tang and J. P. Toennies, ‘An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients’, *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 8, pp. 3726–3741, Apr. 1984.
- [131] M. Salanne and P. A. Madden, ‘Polarization effects in ionic solids and melts’, *Mol. Phys.*, vol. 109, no. 19, pp. 2299–2315, Oct. 2011.
- [132] G. Kresse and J. Furthmüller, ‘Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set’, *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, Oct. 1996.
- [133] G. Kresse and J. Furthmüller, ‘Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set’, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, Jul. 1996.
- [134] G. Kresse and J. Hafner, ‘*Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium’, *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 20, pp. 14251–14269, May 1994.
- [135] G. Kresse and J. Hafner, ‘*Ab initio* molecular dynamics for liquid metals’, *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, Jan. 1993.
- [136] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, ‘Wannier90: A Tool for Obtaining Maximally-Localised Wannier Functions’, *Comput. Phys. Commun.*, vol. 178, no. 9, pp. 685–699, May 2008.
- [137] N. Marzari and D. Vanderbilt, ‘Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands’, *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 20, pp. 12847–12865, Nov. 1997.
- [138] A. Aguado, L. Bernasconi, S. Jahn, and P. A. Madden, ‘Multipoles and interaction potentials in ionic materials from planewave-DFT calculations’, *Faraday Discuss.*, vol. 124, no. 0, pp. 171–184, Aug. 2003.
- [139] E. R. Johnson, I. D. Mackie, and G. A. DiLabio, ‘Dispersion interactions in density-functional theory’, *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 22, no. 12, pp. 1127–1135, Dec. 2009.
- [140] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, ‘A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu’, *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 15, p. 154104, avril 2010.

- [141] M. Salanne, B. Rotenberg, S. Jahn, R. Vuilleumier, C. Simon, and P. A. Madden, 'Including many-body effects in models for ionic liquids', *Theor. Chem. Acc.*, vol. 131, no. 3, pp. 1–16, Mar. 2012.
- [142] F. Ercolessi and J. B. Adams, 'Interatomic potentials from first-principles calculations: the force-matching method', Jun. 1993.
- [143] R. Fletcher, 'A new approach to variable metric algorithms', *Comput. J.*, vol. 13, no. 3, pp. 317–322, Mar. 1970.
- [144] A. Lazzaro and L. Moneta, 'MINUIT package parallelization and applications using the RooFit package', *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 219, no. 4, p. 042044, Apr. 2010.
- [145] G. Martyna, 'Constant pressure molecular dynamics algorithms', *J. Chem Phys*, vol. 101 (5), 1994.
- [146] G. Martyna, M. L. Klein, and M. E. Tuckerman, 'Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics (PDF Download Available)', *J. Chem. Phys.*, vol. 97(4), pp. 2635–2643, Aug. 1992.
- [147] T. Kiczinski and J. F. Stebbins, 'Fluorine sites in calcium and barium oxyfluorides: F-19 NMR on crystalline model compounds and glasses', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 306, no. 2, pp. 160–168, Aug. 2002.
- [148] J. M. Miller, 'Fluorine-19 magic-angle spinning NMR', *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 28, no. 3–4, pp. 255–281, Apr. 1996.
- [149] Q. Zeng and J. F. Stebbins, 'Fluoride sites in aluminosilicate glasses: High-resolution ¹⁹F NMR results', *Am. Mineral.*, vol. 85, no. 5–6, pp. 863–867, May 2000.
- [150] V. Ghetta, J. Fouletier, and P. Taxil, *Sels fondus à haute température*, Première édition. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2009.
- [151] G. J. Janz, G. L. Gardner, U. Krebs, and R. P. T. Tomkins, 'Molten Salts: Volume 4, Part 1, Fluorides and Mixtures Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data', *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 3, no. 1, pp. 1–115, Jan. 1974.
- [152] K. Machado *et al.*, 'Study of NaF–AlF₃ Melts by Coupling Molecular Dynamics, Density Functional Theory, and NMR Measurements', *J. Phys. Chem. C*, 2017.
- [153] M. Salanne, 'Simulations of room temperature ionic liquids: from polarizable to coarse-grained force fields', *Phys Chem Chem Phys*, vol. 17, no. 22, pp. 14270–14279, 2015.
- [154] D. Corradini, P. A. Madden, and M. Salanne, 'Coordination numbers and physical properties in molten salts and their mixtures', *Faraday Discuss.*, vol. 190, no. 0, pp. 471–486, Aug. 2016.
- [155] R. D. Shannon, 'Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides', *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976.
- [156] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 3rd Edition. New York: Academic Press, 2006.
- [157] A. L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Chamelot, and P. Taxil, 'Fluoroacidity evaluation in molten salts', *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 14, pp. 5022–5027, May 2011.
- [158] 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', *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 49, p. 494207, Dec. 2008.
- [159] E. Dewing, *Metall. Trans.*, vol. 21B, p. 285, 1990.
- [160] E. Tixhon, thèse de Doctorat, Université de Liège, 1997.
- [161] R. Brookes, A. Davies, G. Ketwaroo, and P. A. Madden, 'Diffusion Coefficients in Ionic Liquids: Relationship to the Viscosity?', *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 14, pp. 6485–6490, Apr. 2005.

- [162] M. Salanne, 'Modélisation atomique de sels fondus fluorés à haute température.', Université Paris VI, Université Paris VI, 2006.
- [163] E. Rabani, J. D. Gezelter, and B. J. Berne, 'Calculating the hopping rate for self-diffusion on rough potential energy surfaces: Cage correlations', *J. Chem. Phys.*, vol. 107, no. 17, pp. 6867–6876, Nov. 1997.
- [164] H. Xian-wei *et al.*, 'Equivalent conductivity and its activation energy of NaF-AlF₃ melts', *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 19, no. 3, pp. 719–723, Jun. 2009.
- [165] P. Palimaka and S. Pietrzyk, 'Research on the Electrical Conductivity of Fluoride Electrolytes NaF-AlF₃-CaF₂ in Liquid and solid State', *Arch. Metall. Mater.*, vol. 59, no. 1, pp. 71–75, 2014.
- [166] J. Yang and al, *Light Met.*, pp. 169–172, 2013.
- [167] C. Robelin and P. Chartrand, 'A viscosity model for the (NaF + AlF₃ + CaF₂ + Al₂O₃) electrolyte', *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, no. 5, pp. 764–774, mai 2011.
- [168] I.-C. Yeh and G. Hummer, 'System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions', *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 40, pp. 15873–15879, Oct. 2004.
- [169] M. Gobet, V. Sarou-Kanian, A.-L. Rollet, M. Salanne, C. Simon, and C. Bessada, 'Transport Properties in Cryolitic Melts: NMR Measurements and Molecular Dynamics Calculations of Self-Diffusion Coefficients', *Molten Salts Ion. Liq.* 17, vol. 33, no. 7, pp. 679–684, 2010.
- [170] A.-L. Rollet, V. Sarou-Kanian, and C. Bessada, 'Self-diffusion coefficient measurements at high temperature by PFG NMR', *Comptes Rendus Chim.*, vol. 13, no. 4, pp. 399–404, avril 2010.
- [171] E. W. Dewing, *Can. Metall. Q.*, vol. 30, no. 3, p. 153, 1991.
- [172] A. M. George, S. Sen, and J. F. Stebbins, '²³Na chemical shifts and local structure in crystalline, glassy, and molten sodium borates and germanates', *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 10, no. 1–2, pp. 9–17, Dec. 1997.
- [173] X. Xue and J. Stebbins, '²³Na NMR chemical shifts and local Na coordination environments in silicate crystals, melts and glasses', *Phys. Chem. Miner.*, vol. 20, no. 5, Oct. 1993.
- [174] H. Maekawa, T. Nakao, S. Shimokawa, and T. Yokokawa, 'Coordination of sodium ions in NaAlO₂-SiO₂ melts: a high temperature ²³Na NMR study', *Phys. Chem. Miner.*, vol. 24, no. 1, pp. 53–65, Jan. 1997.
- [175] M. Salanne, L. J. A. Siqueira, A. P. Seitsonen, P. A. Madden, and B. Kirchner, 'From molten salts to room temperature ionic liquids: Simulation studies on chloroaluminate systems', *Faraday Discuss.*, vol. 154, pp. 171–188, 2012.
- [176] M. Salanne, B. Rotenberg, S. Jahn, R. Vuilleumier, C. Simon, and P. A. Madden, 'Including many-body effects in models for ionic liquids', *Theor. Chem. Acc.*, vol. 131, no. 3, Mar. 2012.
- [177] D. Marrocchelli, M. Salanne, P. A. Madden, C. Simon, and P. Turq, 'The construction of a reliable potential for GeO from first principles', *Mol. Phys.*, vol. 107, pp. 443–452, Dec. 2010.
- [178] A. Pedrosa, 'Modelling and evaluating the consequences of the presence of O₂⁻ in NaF-ZrF₄ molten fluoride salt', 2011.
- [179] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, 'Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange', no. 237, 1970.
- [180] J. Brynestad and S. Urnes, *Metall. Ital*, no. 52, p. 495, 1960.
- [181] P. Sindzingre and M. J. Gillan, 'A computer simulation study of transport coefficients in alkali halides', *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 2, no. 33, pp. 7033–7042, Aug. 1990.

- [182] M. Salanne, C. Simon, P. Turq, and P. A. Madden, 'Conductivity–Viscosity–Structure: Unpicking the Relationship in an Ionic Liquid [†]', *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 18, pp. 4678–4684, May 2007.
- [183] D. Bratland, C. M. Ferro, and T. Østvold, 'The Surface Tension of Molten Mixtures Containing Cryolite. I. The Binary Systems Cryolite–Alumina and Cryolite–Calcium Fluoride.', *Acta Chem. Scand. A*, vol. 37, pp. 487–491, 1983.
- [184] D. F. Craig and J. J. Brown, 'Phase Equilibria in the System CaF₂–AlF₃', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 60, no. 9–10, pp. 396–398, Sep. 1977.
- [185] G. A. Abramov, M. M. Vetyukov, I. P. Gupalo, A. A. Kostyukov, and L. N. Lozhkin, 'Theoretical Principles of the Electrometallurgy of Aluminum', *Metallurgizdat*, 1953.
- [186] A. Fenerty and E. A. Hollingshead, 'Liquidus Curves for Aluminum Cell Electrolyte', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 107, no. 12, p. 993, 1960.
- [187] P. A. Foster, 'Liquidus Curves in the Quaternary System NaF–AlF₃–CaF₂–Al₂O₃', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 43, no. 8, pp. 437–438, Aug. 1960.
- [188] M. Rolin, 'Diagramme Ternaire Cryolithe–AlF₃–CaF₂', *Bull. Société Chim. Fr.*, pp. 1351–54, 1961.
- [189] A. I. Belyaev, 'Electrolytes for Aluminum Production', *Elektrolit Alyuminievykh Vann Metal. Mosc.*, 1961.
- [190] T. Hertzberg, K. Tørklep, and H. A. Øye, 'Viscosity of Molten NaF–AlF₃–Al₂O₃–CaF₂ Mixtures: Selecting and Fitting Models in a Complex System', in *Essential Readings in Light Metals*, G. Bearne, M. Dupuis, and G. Tarcy, Eds. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013, pp. 19–24.
- [191] C. Merlet *et al.*, 'On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes', *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 4, pp. 306–310, Mar. 2012.
- [192] E. Salager *et al.*, 'Solid-State NMR of the Family of Positive Electrode Materials Li₂Ru_{1–y}Sn_yO₃ for Lithium-Ion Batteries', *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 24, pp. 7009–7019, Dec. 2014.

Annexes

Annexe A – Préparation des échantillons

Tableau A1. Systèmes Binaires

Système NaF-AlF ₃				
CR	% molaire		% massique	
	NaF	AlF ₃	NaF	AlF ₃
1	50	50	33	67
1,2	55	45	38	62
1,5	60	40	43	57
1,7	63	37	46	54
2	67	33	50	50
2,2	69	31	53	47
2,4	71	29	55	45
2,6	72	28	56	44
3	75	25	60	40
4	80	20	67	33
5,7	85	15	74	26
9	90	10	82	18
19	95	5	90	10
Système KF-AlF ₃				
CR	% molaire		% massique	
	KF	AlF ₃	KF	AlF ₃
1	50	50	41	59
1,2	55	45	46	54
1,5	60	40	51	49
1,7	63	37	54	46
2	67	33	58	42
2,2	69	31	61	39
2,4	71	29	63	37
2,6	72	28	64	36
3	75	25	67	33
4	80	20	73	27
5,7	85	15	80	20
9	90	10	86	14
19	95	5	93	7

Tableau A2. Systèmes Ternaires

Système NaF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃						
	% molaire			% massique		
	NaF	AlF ₃	Al ₂ O ₃	NaF	AlF ₃	Al ₂ O ₃
CR 2,2	69,0	31,0	0	52,7	47,3	0
	68,5	30,8	0,7	52,0	46,7	1,2
	68,3	30,7	1,0	51,7	46,5	1,8
	67,6	30,4	2,0	50,8	45,6	3,6
	66,9	30,1	3,0	49,8	44,8	5,4
	66,2	27,8	4,0	48,9	43,9	7,2
	65,6	29,5	5,0	48,0	43,1	8,9
	64,9	29,1	6,0	47,1	42,3	10,6
	63,5	28,5	8,0	45,4	40,8	13,9
	62,1	27,9	10,0	43,7	39,2	17,1
CR 3	75,0	25,0	0,0	60,0	40,0	0,0
	74,3	24,8	1,0	58,9	39,2	1,9
	73,5	24,5	2,0	57,7	38,5	3,8
	72,8	24,3	3,0	56,6	37,7	5,7
	72,0	24,0	4,0	55,5	37,0	7,5
	71,3	23,8	5,0	54,4	36,3	9,3
	70,5	23,5	6,0	53,4	35,6	11,0
	69,0	23,0	8,0	51,3	34,2	14,4
	67,5	22,5	10,0	49,4	32,9	17,7
Système KF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃						
	% molaire			% massique		
	KF	AlF ₃	Al ₂ O ₃	KF	AlF ₃	Al ₂ O ₃
CR 2,2	69,0	31,0	0	60,6	39,4	0,0
	68,5	30,8	0,7	60,0	39,0	1,0
	68,3	30,7	1	59,7	38,8	1,5
	67,6	30,4	2	58,8	38,2	3,1
	66,9	30,1	3	57,9	37,6	4,6
	66,2	29,8	4	57,0	37,0	6,0
	65,6	29,5	5	56,1	36,4	7,5
	64,9	29,1	6	55,2	35,8	9,0
	63,5	28,5	8	53,5	34,7	11,8
	62,1	27,9	10	51,8	33,6	14,6

Tableau A3. Système Quaternaire

	Système NaF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ -CaF ₂							
	% molaire				% massique			
	NaF	AlF ₃	Al ₂ O ₃	CaF ₂	NaF	AlF ₃	Al ₂ O ₃	CaF ₂
CR 2,2	65,9	29,6	4,5	0,0	48,5	43,5	8,0	0,0
	63,1	28,6	4,6	3,7	45,6	41,4	8,0	5,0
	63,9	29,1	3,4	3,7	46,6	42,4	6,0	5,0
	64,7	29,4	2,2	3,7	47,8	43,4	4,0	5,0
	65,5	29,8	1,1	3,6	48,7	44,3	2,0	5,0

Annexe B - Corrélation entre les déplacements chimiques expérimentaux et les écrantages calculés avec DFT

Tableau B1. Les déplacements chimiques isotropes expérimentaux de ^{27}Al rapportés dans la littérature et les écrantages magnétiques correspondants calculés dans ce travail, avec CASTEP, pour une série de cristaux simples contenant de l'Aluminium.

Système	δ_{iso} expérimentale (ppm)	σ_{iso} calculé (ppm)	Ref.
AlPO_4 - berlinite	42,9	512	[1]
YAlO_3	10,7	545,31	[2]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	77,5	480,04	[2]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	2,1	553,33	
$\alpha\text{-BaAlF}_5$	-3	548,87	[3]
$\alpha\text{-CaAlF}_5$	-10	554,71	[3]
Al_2SiO_5 - sillimanite	63,9	491,72	[4]
	4,7	549,07	
$\beta\text{-AlF}_3$	-12,5	564,09	[5]
$\alpha\text{-AlF}_3$	-13,2	569,55	[5]
Ti_2AlF_5	-0,8	545,02	[6]
AlN	114	443,9	[7]
$\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	36	516,15	[4]
K_2NaAlF_6 - elpasolite	-0,13	546,87	[4]
KAlF_4	-19,5	554,15	[6]
Al_2SiO_5 - andalusite	35	518,21	[8]
	10	543,34	
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - low albite	62,7	486,69	[9]
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - albite	63	486,7	[10]
$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$	-11,7	548,55	[6]

La plupart des valeurs expérimentales utilisées ici sont recueillies à partir du livre de Mackenzie et Smith. [11]

Tableau B2. Les déplacements chimiques isotropes expérimentaux de ^{23}Na rapportés dans la littérature et les écrantages magnétiques correspondants calculés dans ce travail, avec CASTEP, pour une série de cristaux simples contenant du sodium.

Système	δ_{iso} expérimentale (ppm)	σ_{iso} calculé (ppm)	Ref.
NaCl	7,9	550,53	[12]
NaBr	6,0	549,15	[12]
NaF	7,2	556,2	[12]
Na ₂ O	55,1	492,76	[13]
Na ₂ O ₂	6,9	545,33	[14]
	6,9	549,44	
NaNO ₃	-7,3	564,78	[12]
NaHCO ₃	-5,4	565,4	[12]
Na ₂ ZrSi ₄ O ₁₁ - vlasovite	-4,5	564,44	[15]
	-3,0	561,01	
Na ₂ SO ₄	-8,5	558,39	[16]
K ₂ NaAlF ₆	1,85	551,47	
α -Na ₂ Si ₂ O ₅	16,9	528,48	[17]
NaClO ₄	-25,5	581,34	[16]
Na ₂ S	49,8	502,09	[18]
Na ₂ SiO ₃	23,0	526,49	[17]
NaBO ₂	1,8	558,46	[19]
Na ₂ MoO ₄	3,2	555,13	[20]
β -NaVO ₃	-10,3	571,26	[21]
Na ₂ GeO ₃	22,6	528,74	[19]
Na ₂ WO ₄	4,5	554,29	[20]
NaN ₃	-3,5	565,06	[12]

Comme pour le ^{27}Al , la plupart des valeurs expérimentales de ^{23}Na utilisées ici ont sont recueillies à partir du livre de Mackenzie et Smith. [11]

Tableau B3. Les déplacements chimiques isotropes expérimentaux de ^{17}O rapportés dans la littérature et les écrantages magnétiques correspondants calculés dans ce travail, avec CASTEP, pour une série de cristaux simples contenant l'oxygène.

Système	δ_{iso} expérimentale (ppm)	σ_{iso} calculé (ppm)	Ref.
alpha-quartz SiO_2	39	218,08	[10]
cristoballite SiO_2	40	222,15	[10]
Corundum Al_2O_3	72	183,39	[2]
Brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$	25	248,19	[22]
	40	220,11	
$\text{Al}(\text{OH})_3$ - bayerite	40	218,05	[23]
	40	219,00	
BaO	629	-454,60	[24]
ZnO	-18,7	242,58	[25]
SrO	390	-212,04	[24]
MgO - periclase	47	200,05	[24]
TiO_2 - anatase	557	-346,36	[26]
TiO_2 - rutile	591	-386,65	[26]

La plupart des valeurs expérimentales de ^{17}O utilisées ici sont recueillies à partir du livre de de Mackenzie et Smith. [11]

Tableau B4. Les déplacements chimiques isotropes expérimentaux de ^{39}K rapportés dans la littérature et les écrantages magnétiques correspondants calculés dans ce travail, avec CASTEP, pour une série de cristaux simples contenant le potassium.

Système	δ_{iso} expérimentale (ppm)	σ_{iso} calculé (ppm)
KF	22,6	1185,55
KBr	55,1	1157,34
K ₂ SiF ₆	-17	1230,7
KSCN	16,7	1199,22
K ₂ CO ₃	8	1209,79
	29,2	1181,8
KBrO ₃	-2,8	1223,27
KCl	47,7	1151,27
KHCO ₃	6,6	1204,81
KClO ₃	12,2	1198,61
KClO ₄	-20,2	1246,94
KIO ₄	4,9	1202,84
K ₂ S ₂ O ₈	-9,9	1215,74
KI	59,4	1161,24
KH ₂ PO ₄	6,2	1212,94
KVO ₃	-19,1	1242,67
	-8,8	1233,18
K ₂ MoO ₄	-13,7	1234,07
KMnO ₄	-63,5	1289,01
	-13,6	1239,36
K ₂ CrO ₄	-29,4	1250,93
	-12,8	1234,95
KNO ₃		

La plupart des valeurs expérimentales de ^{39}K utilisées ici sont recueillies à de la publication de Moudrakovski et al [27].

References Annexes

- [1] D. Massiot, F. Fayon, B. Alonso, J. Trebosc, and J. P. Amoureux, 'Chemical bonding differences evidenced from J-coupling in solid state NMR experiments involving quadrupolar nuclei', *J. Magn. Reson.*, vol. 164, no. 1, pp. 160–164, Sep. 2003.
- [2] P. Florian, M. Gervais, A. Douy, D. Massiot, and J.-P. Coutures, 'A Multi-nuclear Multiple-Field Nuclear Magnetic Resonance Study of the Y₂O₃–Al₂O₃ Phase Diagram', *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 2, pp. 379–391, Jan. 2001.
- [3] M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Calvayrac, and P. Blaha, 'Structural investigations of β -CaAlF₅ by coupling powder XRD, NMR, EPR and spectroscopic parameter calculations', *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 12, pp. 3655–3661, Dec. 2005.
- [4] D. Massiot, 'Sensitivity and Lineshape Improvements of MQ-MAS by Rotor-Synchronized Data Acquisition', *J. Magn. Reson. A*, vol. 122, no. 2, pp. 240–244, 1996.
- [5] P. J. Dirken, J. B. H. Jansen, and R. D. Schuiling, 'Influence of octahedral polymerization on Na-23 and Al-27 MAS NMR in alkali fluoroaluminates', *Am. Mineral.*, vol. 77, no. 7–8, pp. 718–724, Aug. 1992.
- [6] S. Sakida, M. Shojiya, and Y. Kawamoto, 'Al-27 MAS NMR study on anion coordination around Al³⁺ in AlF₃-BaF₂-BaCl₂-CaF₂-YF₃-EuF₃ glasses', *J. Fluor. Chem.*, vol. 106, no. 2, pp. 127–131, Dec. 2000.
- [7] R. Dupree, M. H. Lewis, and M. E. Smith, 'High-resolution Si-29 nuclear magnetic-resonance in the Y-Si-O-N system', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, no. 4, pp. 1083–1087, Feb. 1988.
- [8] L. B. Alemany, D. Massiot, B. L. Sherriff, M. E. Smith, and F. Taulelle, 'Observation and accurate quantification of ²⁷Al MAS NMR spectra of some Al₂SiO₅ polymorphs containing sites with large quadrupole interactions', *Chem. Phys. Lett.*, vol. 177, no. 3, pp. 301–306, 1991.
- [9] D. Freude, 'Quadrupole Nuclei in Solid-state NMR', in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons, 2000, pp. 12188–12224.
- [10] J. F. Stebbins, 'Nuclear magnetic resonance spectroscopy of silicates and oxides in geochemistry and geophysics', in *Handbook of Physical Constants*, vol. 2, T. J. Ahrens, Ed. Washington D.C.: American Geophysical Union, 1995.
- [11] K. J. D. Mackenzie and M. E. Smith, *multinuclear solid-state NMR of inorganic materials*. Oxford: Pergamon Press, 2002.
- [12] R. Tabeta and H. Saito, 'Na-23 chemical-shifts of some inorganic and organic-compounds in the solid-state as determined by the magic angle spinning and high-power NMR methods', *Chem. Lett.*, no. 2, pp. 293–296, 1984.
- [13] G. Klosters and M. Jansen, 'Determination of the (Na⁺) Sternheimer antishielding factor by Na-23 NMR spectroscopy on sodium oxide chloride, Na₃OCl', *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 16, no. 4, pp. 279–283, Jul. 2000.
- [14] T. J. Bastow, 'Materials characterization by nuclear-quadrupole interaction', *Z. Naturforschung Sect. - J. Phys. Sci.*, vol. 49, no. 1–2, pp. 320–328, Feb. 1994.
- [15] T. J. Bastow, M. E. Hobday, M. E. Smith, and H. J. Whitfield, 'Solid state NMR characterisation of crystalline Na₂O-ZrO₂-SiO₂ phases', *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 5, no. 4, pp. 293–303, Jan. 1996.
- [16] H. Koller, G. Engelhardt, A. P. M. Kentgens, and J. Sauer, 'NA-23 NMR-SPECTROSCOPY OF SOLIDS - INTERPRETATION OF QUADRUPOLE INTERACTION PARAMETERS AND CHEMICAL-SHIFTS', *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 6, pp. 1544–1551, Feb. 1994.

- [17] X. Y. Xue and J. F. Stebbins, 'Na-23 NMR chemical-shifts and local Na coordination environments in silicate crystals, melts and glasses', *Phys. Chem. Miner.*, vol. 20, no. 5, pp. 297–307, Oct. 1993.
- [18] S. F. Dec, G. E. Maciel, and J. J. Fitzgerald, 'SOLID-STATE NA-23 AND AL-27 MAS NMR-STUDY OF THE DEHYDRATION OF $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 25, pp. 9069–9077, Dec. 1990.
- [19] A. M. George, S. Sen, and J. F. Stebbins, 'Na-23 chemical shifts and local structure in crystalline, glassy, and molten sodium borates and germanates', *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 10, no. 1–2, pp. 9–17, Dec. 1997.
- [20] J. Skibsted and H. J. Jakobsen, 'Na-23 magic-angle-spinning nuclear-magnetic-resonance of central and satellite transitions in the characterization of the anhydrous, dihydrate, and mixed phases of sodium molybdate and tungstate', *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 3, no. 1, pp. 29–38, 1994.
- [21] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsoe, and H. J. Jakobsen, 'Magnitudes and relative orientation of V-51 quadrupole coupling and anisotropic shielding tensors in metavanadates and KV_3O_8 from V-51 MAS NMR-spectra - Na-23 quadrupole coupling parameters for $\alpha\text{-NaVO}_3$ and $\beta\text{-NaVO}_3$ ', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 16, pp. 7351–7362, 1993.
- [22] S. E. Ashbrook, A. J. Berry, and S. Wimperis, ' ^{17}O Multiple-Quantum MAS NMR Study of High-Pressure Hydrous Magnesium Silicates', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 26, pp. 6360–6366, Jul. 2001.
- [23] T. H. Walter and E. Oldfield, *J. Chem. Phys.*, no. 93, p. 6744, 1989.
- [24] G. L. Turner, S. E. Chung, and E. Oldfield, *J. Magn. Reson.*, no. 64, pp. 316–324, 1985.
- [25] T. J. Bastow and S. N. Stuart, *Chem. Phys.*, vol. 143, no. 3, pp. 459–467, 1990.
- [26] E. Oldfield *et al.*, ' ^{17}O nuclear-magnetic-resonance spectroscopic study of high- T_c superconductors', *Phys. Rev. B*, vol. 40, no. 10, pp. 6832–6849, Oct. 1989.
- [27] I. L. Moudrakovski and J. A. Ripmeester, ' ^{39}K NMR of Solid Potassium Salts at 21 T: Effect of Quadrupolar and Chemical Shift Tensors', *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 3, pp. 491–495, Jan. 2007.

Publication

Study of NaF–AlF₃ Melts by Coupling Molecular Dynamics, Density Functional Theory, and NMR Measurements

Kelly Machado,^{*,†,‡} Didier Zanghi,[†] Vincent Sarou-Kanian,[†] Sylvian Cadars,[‡] Mario Burbano,^{§,||} Mathieu Salanne,[§] and Catherine Bessada[†]

[†]CEMHTI UPR3079 CNRS, Université Orléans, F-45071 Orléans, France

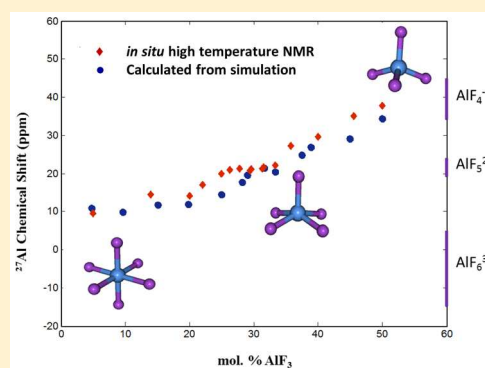
[‡]Institut des Matériaux Jean Rouxel, B.P. 32229, Université Nantes, CNRS, F-44322 Nantes, France

[§]Sorbonne Université, UPMC Université, Paris 06, CNRS, Laboratoire PHENIX, F-75005 Paris, France

^{||}Maison de la Simulation, USR 3441, CEA, CNRS, INRIA, Université Paris-Sud, Université Versailles, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

S Supporting Information

ABSTRACT: Improvement of the industrial electrolytic process for aluminum production necessitates a thorough understanding of the underlying ionic structure of the electrolyte, which mainly comprises NaF and AlF₃ at around 965 °C. The chemical and physical properties of this melt strongly depend on the aluminum speciation, which requires a multipronged approach in order to clarify its properties. Here we parametrize a new polarizable ion model (PIM) interatomic potential for the molten NaF–AlF₃ system, which is used to study the liquid properties up to 50 mol % of AlF₃ at high temperatures. The potential parameters are obtained by force fitting to density functional theory (DFT) reference data. Molecular dynamics (MD) simulations are combined with further DFT calculations to determine NMR chemical shifts for ²⁷Al, ²³Na, and ¹⁹F. An excellent agreement is obtained with experimental values. This enables the study of the dynamic properties of the melts such as viscosity, electrical conductivity, and self-diffusion coefficient.



INTRODUCTION

Molten fluorides are investigated for their importance in many metallurgical processes^{1–3} such as the Hall–Héroult process for aluminum smelting.^{4–7} In the industrial process the alumina (Al₂O₃) is dissolved in a mixture of NaF, AlF₃, and some additives at an operating temperature around 965 °C.⁴ Under such high-temperature conditions, these liquids are corrosive and air sensitive, making the experimental approaches difficult. As a consequence, the knowledge of their physical properties, such as viscosity, electrical conductivity, and the speciation, is limited. The results obtained by different techniques may even be in disagreement with each other.⁴ Different studies were carried out in order to obtain the structure of NaF–AlF₃ mixtures at high temperature. Raman^{8,9} and NMR^{5,7} spectroscopies have succeeded in identifying and in quantifying the anions present in the system, i.e., free F[–], as well as different aluminum-bearing fluorinated species, AlF₆^{3–}, AlF₅^{2–}, and AlF₄[–]. However, the exact concentration of AlF₅^{2–} anions remains a controversial issue. For example, Dewing concluded from his thermodynamic models based on activity data that AlF₅^{2–} should be a major entity,¹⁰ in contradiction with the model of Solheim and Sterten.¹¹ The existence of free fluoride ions in cryolite melts has also been challenged by Khramov and Shurov¹² with a formal stoichiometric study. Finally, the existence of bridged complexes in these melts (i.e., the presence of Al–F–Al bonds) has been examined from some authors. Yet

it is difficult to make explicit predictions on the structure of dimers in cryolitic melts. Both thermodynamic models from Dewing¹⁰ and from Solheim and Sterten¹¹ predicted the existence of the complex Al₂F₇[–].

Nowadays molecular dynamics (MD) simulations are a complementary approach for understanding the chemistry of molten salts. Liska et al.¹³ used the Born–Mayer type pair potential functions (PPFs) to study molten cryolite (Na₃AlF₆) and concluded that the average coordination number of aluminum is AlF₆[–]. However, these results do not agree with experimental data that have shown that 6-fold coordinated aluminum is present at low percentage only. Further MD simulations using a polarizable ionic potential were performed for the cryolite (Na₃AlF₆), chiolite (Na₅Al₃F₁₄), and NaAlF₄ compositions within the NaF–AlF₃ binary system,^{14–16} in which the speciation and the lifetime of fluoroaluminate species were calculated. The 5-fold coordinated AlF₅^{2–} ion was concluded to be the main species in cryolite. The Raman spectra were also calculated from the latter work, providing a general good agreement with only a few differences between the experimental and the calculated vibrational frequencies: The absolute positions of the calculated Raman bands are about

Received: February 16, 2017

Revised: April 28, 2017

Published: May 2, 2017



100 cm^{-1} higher, but the trend from Na_3AlF_6 to NaAlF_4 is nevertheless well reproduced. The observed differences were attributed to the fact that the interaction potential had been derived for the crystalline state, while the comparison was made in the liquid state. Polarizable ion models were also used to simulate the ionic motion in crystalline cryolite,¹⁷ the ionic structure of the molten LiF-ZrF_4 system,¹⁸ as well as the thermal conductivity of molten cryolite.¹⁹ More recently, a DFT-based MD study was aimed at simulating cryolite in various states, ranging from the low-temperature solid (α) to the high-temperature solid phase (β) and to the molten state.²⁰ In the liquid, coordination numbers of 4, 5, and 6 were observed. The authors also observed the formation of fluoride-bridged complexes with compositions $\text{Al}_2\text{F}_8^{2-}$ (6%), $\text{Al}_2\text{F}_9^{3-}$ (50%), $\text{Al}_2\text{F}_{10}^{4-}$ (37%), and $\text{Al}_2\text{F}_{11}^{5-}$ (7%).

Despite these various studies, we lack a precise knowledge of the nature of the complexes, their lifetime, and their evolution with the melt composition and the temperature. In particular, quantitative agreement between the experimental and the simulation data remains to be achieved. To this end, we introduce in this work a new polarizable interaction potential for NaF-AlF_3 melts. All the parameters involved in the potential are extracted from first-principles density functional theory (DFT) calculations through an extended dipole-matching and force-matching procedure.^{21–23} We validate it on a large range of system compositions, by computing the NMR chemical shifts of each nucleus at the DFT level,^{24,25} which are performed on configurations generated along the simulations *without further optimization*. The chemical shift is one of the most sensitive markers of the local structure. It is sensitive to the first neighbors, i.e., to the coordination numbers and the corresponding bond length. The calculated parameters are compared with the *in situ* NMR experimental values. A quantitative agreement is obtained, which allows us to describe accurately the structure of the melts. We then interpret the variations of a series of physical properties in light of the presence of the various species and calculate the transport properties of the melt.

METHODS

NMR Experiments. High-temperature NMR measurements were performed on a laser heating NMR setup developed at CEMHTI Orleans (France) using a Bruker AVANCE I NMR spectrometer operating at 9.4 T. The CO_2 lasers ($\lambda = 10.6\text{ }\mu\text{m}$, 250 W) heat directly the top and the bottom of the container with the sample, allowing them to reach temperatures up to $1500\text{ }^\circ\text{C}$. The experimental setup has been described in detail in previous publications.^{26–28} The samples were put in a boron nitride crucible air tightly closed by a screw cap. Crucibles are protected from oxidation during the experiments at high temperature by a continuous argon flow. The spectra were collected for several NaF-AlF_3 compositions, ranging from 5 to 50 mol % of AlF_3 where the chemical shifts of all nuclei (^{27}Al , ^{23}Na , ^{19}F) are referenced to 1 M aqueous solutions of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, NaCl , and CFCl_3 , respectively.

In the liquid state, the rapid tumbling of species averages the anisotropic (direction-dependent) shielding components to zero. The chemical shift is therefore only described by the isotropic chemical shift due to the rapid time-averaged molecular motion. This causes a narrow signal, giving rise to the isotropic chemical shifts for each species: $\delta_{\text{iso}} = [\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{iso}}]$. The isotropic tensor (σ_{iso}) representing the screening on the core is equal to the average of the tensor's diagonal elements:

$\sigma_{\text{iso}} = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$. Moreover, in molten fluorides, the different species present in the system are in rapid exchange compared to the NMR time scale, which results in a single Lorentzian line instead of several narrow signals from each chemical species. Its position (in ppm) is given by the average over time of the chemical shifts of all configurations sampled by the species during acquisition, weighted by their proportion, such that $\delta = \sum_i X_A^N \delta^N(A_i)$ where, X_A^N is the atomic fraction of nuclei N inside the species A_i and $\delta^N(A_i)$ is the corresponding chemical shift.

For each experiment, the samples were heated at temperatures up to 1305 K. In each case, the spectra acquisition started 5 min after reaching the desired temperature to ensure that thermal equilibrium was reached. The NMR signals for ^{19}F , ^{23}Na , and ^{27}Al were then recorded sequentially. The experimental values reported in this work are in good agreement with previous published data obtained by Lacassagne et al.⁵ and Nuta et al.,⁷ where only the bottom part of the crucible containing the samples was heated by a CO_2 laser ($\lambda = 10.6\text{ }\mu\text{m}$, 120 W). In the present work a better temperature homogeneity is expected to the dual heating of the sample from the top and the bottom.

High-temperature NMR also provides an accurate measurement of self-diffusion coefficients through the use of pulsed field gradient NMR. An external linear magnetic field gradient is applied along one sample axis, enabling us to track the positions of the studied nuclei. Combined with the laser heating, *in situ* self-diffusion coefficients were measured in the melts up to 1305 K.^{26,29}

Polarizable Ion Model. The general form of the interatomic potential used for the study of molten fluorides is derived from the Born model³⁰ which separates the interactions between the various species into pairwise additive interactions. For each ion pair, the model is composed of four separate elements, $V^{\text{total}} = V^{\text{charge}} + V^{\text{repulsion}} + V^{\text{dispersion}} + V^{\text{polarization}}$, that represent (i) the Coulombic interactions between the charges (which are the formal valence charges), (ii) the overlap repulsion between the electronic clouds around each ion, (iii) the dispersion component which includes dipole–dipole and dipole–quadrupole dispersion terms, and (iv) the dipole polarization effects. The polarization contribution is specific to this model. It represents the response of the electronic cloud of a given ion to the local electric field due to the other ions. This polarization effect plays an important role in the formation of highly coordinated multivalent ions in molten fluorides as well as in the dynamic properties such as the diffusion of ionic species.³¹ A detailed description of the analytical expressions used in this work is presented in the Supporting Information.

Potential Parametrization. The potential parametrization calculations were performed on nine high-temperature ionic configurations to cover a wide range of compositions going from 5 to 50 mol % of AlF_3 . The use of several configurations during the potential parametrization allows a better and importantly more robust description of the binary system. For each of them, reference DFT calculations were made in order to obtain the forces and dipoles of each atom and the stress tensor of the cell. Each simulation cell contained approximately 200 ions. The DFT calculations were carried out by using a generalized gradient approximation (GGA) with a Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) exchange–correlation functional³² as implemented in the Vienna ab-initio simulation package (VASP).^{33–36} In previous works, the dispersion

parameters were not included in the fitting procedure, but they were fixed to some given values. The novelty is that, in the present study, dispersion interactions are explicitly calculated through the use of the DFT-D3 correction³⁷ which gives a better representation of the interaction. The plane-wave cutoff energy (E_{cut}) was fixed to 800 eV after several tests on the convergence of the total energy of the system. For fluorine, a core radius of 1.52 Å was used with 2s and 2p valence orbitals, and for aluminum the core radius was 1.9 Å with 3s and 3p of valence orbitals, and for sodium 1.5 Å with 2s, 2p, and 3s. The dipoles were extracted using the maximally localized Wannier function (MLWF) formalism.^{38–40} As to the forces acting on each ion and the stress tensors, they are determined directly from each DFT calculation using the Hellmann–Feynman theorem.

Then the polarizable ion model (PIM) is parametrized by simultaneously minimizing the following objective function using a nongradient simplex and MIGRAD method⁴¹ as implemented in the package MINUIT: $\chi^2 = \varphi\chi_{\text{Forces}}^2 + \delta\chi_{\text{Dipoles}}^2 + \gamma\chi_{\text{Stress}}^2$, where φ , δ , and γ are the weight of each component, and in our study, $\varphi = \delta = 1$ and $\gamma = 0.1$. In practice, this is done by minimizing the following eqs 1–3

$$\chi_{\text{Forces}}^2 = \frac{1}{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^{N_j} \frac{|F_{\text{DFT}}^i - F_{\text{classical}}^i|^2}{|F_{\text{DFT}}^i|^2} \quad (1)$$

$$\chi_{\text{Dipoles}}^2 = \frac{1}{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^{N_j} \frac{|\mu_{\text{DFT}}^i - \mu_{\text{classical}}^i|^2}{|\mu_{\text{DFT}}^i|^2} \quad (2)$$

$$\chi_{\text{Stress}}^2 = \frac{1}{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{\sum_{\alpha\beta} |\sigma_{\alpha\beta, \text{DFT}}^i - \sigma_{\alpha\beta, \text{classical}}^i|^2}{\sum_{\alpha\beta} |\sigma_{\alpha\beta, \text{DFT}}^i|^2} \quad (3)$$

where N_c is the number of configurations, N_j the number of ions in configuration j , F^i the force of ion i , $\sigma_{\alpha\beta}^i$ the stress tensor, and μ^i the dipole.

Figure 1 provides a visual representation of the matching between the x -component of the forces (top panel) and dipoles

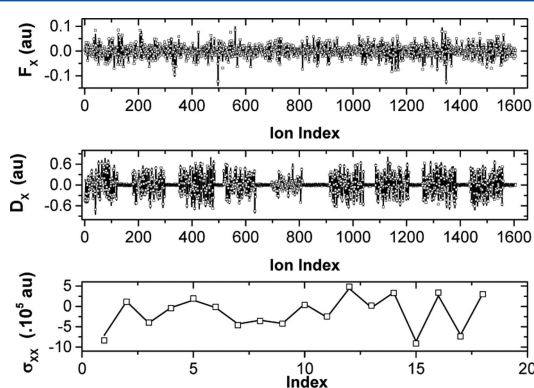


Figure 1. x -component of the forces and dipoles and xx -component of the stress tensor obtained by DFT calculations (line) and with the fitted PIM potential ($\square$) for a set of nine ionic configurations (values are in atomic units).

(medium panel) and the xx -component of the stress tensor (bottom panel) obtained from DFT (line) and PIM (square). The nine configurations used to parametrize the potential are shown, which corresponds to 1812 forces and 1606 induced dipole components (the Al ions being nonpolarizable) for each

axis (x , y , and z) and 9 sets of stress with 6 components each (xx , xy , xz , yy , yz , and zz). The resulting parameters are reported in Table 1.

Table 1. Pair Potential Parameters (All of the Parameters Are Given in Atomic Units (au))^a

ion pair	B_{ij}	α_{ij}	C_{ij}^6	C_{ij}^8
$F^- - F^-$	392.57	2.48	3.11	104.93
$F^- - Al^{3+}$	37.97	1.88	1.89	100.43
$F^- - Na^+$	52.4	1.97	9.43	132.55
$Al^{3+} - Al^{3+}$	7.57	6.50	60.0	400.00
$Al^{3+} - Na^+$	0.23	6.37	29.98	400.00
$Na^+ - Na^+$	0.37	1.38	3.79	399.88

^aThe dipole polarizabilities of fluoride and sodium ions were set to 8.158 au and 0.887 au, respectively. For aluminum the polarizability was set to zero.

Molecular Dynamics Simulations. The classical MD simulations are performed with the PIM code.^{42–44} In a first step, the isothermal–isobaric (NPT) canonical ensemble was used. The temperature and the average internal pressure are held at 1305 K and 0 GPa, respectively, by coupling the simulation cell (which has cubic shape) to Nosé–Hoover thermostat chains and a barostat.^{45,46} The relaxation time that sets the strength of the coupling of the system to the thermostats or to the barostat was fixed to 20 ps. The aim of this equilibration period, whose duration is typically 100 ps, is to allow the system to reach equilibrium prior to data collection. The time step for integrating the equations of motion was fixed to 1 fs.

The production phase is carried out in the canonical ensemble (NVT). The parameters of the cubic cells (compositions, number of atoms, and volumes) used for simulations are provided in Table 2. The cell length is fixed to

Table 2. Molecular Dynamics Simulations Conditions

no.	mol % AlF_3	N_{F^-}	N_{Na^+}	$N_{Al^{3+}}$	volume ($\text{\AA}^3$)
1	5	115	100	5	3426
2	10	124	94	10	3450
3	15	138	90	16	3405
4	20	148	85	21	3536
5	25	120	60	20	3543
6	28	122	56	22	3609
7	29	120	54	22	3726
8	31	124	52	24	4182
9	33	125	50	25	4025
10	37	126	45	27	2989
11	39	128	44	28	3954
12	45	131	38	31	4035
13	50	132	33	33	4215

the stable average value of the NPT run, and an example of the variation of the density with time is shown in Figure 2, for the configuration of 67 mol % NaF–33 mol % AlF_3 at 1305 K. At equilibrium, the density is $1.97 \pm 0.08 \text{ g/cm}^3$, which corresponds to a cell length of 15.25 Å. The production simulations were run from 1 to 5 ns, i.e., for a sufficiently long time to allow the convergence of the transport properties (viscosity, self-diffusion, and ionic conductivity...).

NMR DFT Computational Details. The isotropic chemical shifts δ_{iso} of the three nuclei (^{19}F , ^{27}Al , ^{23}Na) in the molten

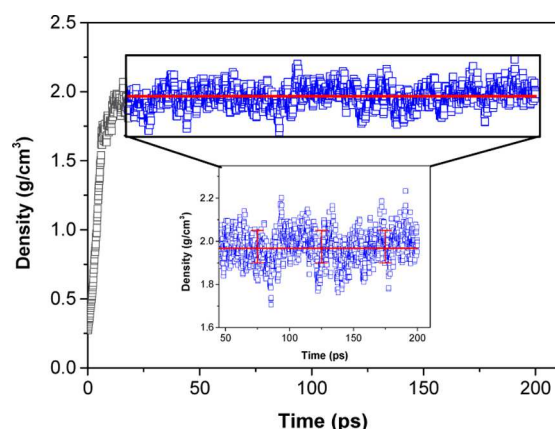


Figure 2. Variation of the density during the NPT simulation for the [67–33 mol %] of NaF–AlF₃ composition at 1305 K. The red line is the averaged density with its standard deviation.

NaF–AlF₃ system have been conducted with the NMR-CASTEP code^{24,25} which is based on the density functional theory (DFT) plane-wave pseudopotential framework to compute the isotropic shielding tensor σ_{iso} representing the screening that receives the core. By convention, the isotropic chemical shifts are related to the shielding by a reference shielding σ_{ref} from a crystalline compound known, according to the following relationship: $\delta_{\text{iso}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{iso}}$.

Calculations of the chemical shifts are particularly sensitive to dynamics as the shifts are nonlinear and anharmonic effects are significant. Since the measurement time of an NMR experiment takes a few milliseconds, it is therefore essential to account for the motion in the calculations especially in the case of liquids. To overcome this problem, the dynamics has been accounted for by averaging over an ensemble of configurations generated by classical MD at a given temperature to track the ionic trajectories on long time scales and relatively large systems.⁴⁷ The computations of NMR parameters were performed on evenly spaced snapshots extracted from the MD simulations in the NVT ensemble without further optimization. In the following, we sample configurations every 100 ps. This spacing ensures that the configurations are uncorrelated.⁴⁸ To limit the NMR computation time, we chose to work with small cubic cells containing approximately 200 atoms rather than on large systems while increasing the number of extracted snapshots (10–15 according to the studied system), a procedure which assumes that the system is ergodic. For each snapshot, the individual chemical shielding tensor is calculated for all the nuclei of the system. The isotropic shielding values are then averaged to give a mean value for each atomic configuration. This value is averaged afterward with the other values calculated for all the configurations to find the mean value and its standard deviation.

The calculations of chemical shielding tensors have been done using the gauge including projector-augmented wave⁴⁹ (GIPAW) method implemented in CASTEP. The PBE functional³² was again used for the exchange–correlation energy, and the core–valence interactions were described by ultrasoft pseudopotentials (USPPs).⁵⁰ The USPPs were generated during “the on the fly” generator (OTFG_USPP) included in CASTEP that allows us to choose some parameters which govern the pseudopotential generation (Table 3) and instead to choose a file from the CASTEP database.

Table 3. Pseudopotential Parameters for NMR Calculations

atom	core radius (Å)	valence orbitals	number of electrons
fluoride	0.74	2s and 2p	7
aluminum	1.06	3s and 3p	3
sodium	0.69	2s, 2p, and 3s	9

The wave functions were expanded on a plane-wave basis set with a cutoff energy of 610 eV defined after completing convergence tests on the energy of the system (note that the cutoff used for the force fitting was larger to ensure convergence of the forces and of the stress tensor, which is not necessary here). The Brillouin zone was sampled using a Monkhorst–Pack grid⁵¹ spacing of 0.05 Å^{−1} corresponding to a k-point mesh of 1 × 1 × 1. This grid is sufficient to obtain converged isotropic chemical shielding within 1 ppm or less.

In order to assign the NMR resonances from GIPAW computations, the definition of calibration curve relating isotropic chemical shift and shielding is necessary. In practice for a type of given nucleus, the link between the calculated δ_{iso} and the computed σ_{iso} is obtained by a linear regression between measured isotropic chemical shifts and calculated isotropic chemical shielding for a series of solid compounds by keeping the same pseudopotentials and functional. These references have been chosen to cover a large domain of chemical shifts for each type of nuclei, which, provided the electronic structure is correct, ensure that computed chemical shifts can be directly compared to experimental values. In the case of ¹⁹F, we used the relationship reported by Sadoc et al.⁵² As for ²⁷Al and ²³Na this relationship was established in our laboratory, resulting in the following: $\delta_{\text{iso}} = -1.076\sigma_{\text{iso}} + 590.8$ and $\delta_{\text{iso}} = -0.840\sigma_{\text{iso}} + 467.9$ for ²⁷Al and ²³Na, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

The quality of the interaction potential used for MD simulation of the NaF–AlF₃ system can be assessed by comparing the simulated physical quantities to experimental data. In the following section, we provide quantitative comparisons of the density, the chemical shift, the conductivity, the viscosity, and self-diffusion coefficients. The variations of these properties with composition are rationalized from the speciation of the melts.

Density. The calculated and experimental⁵³ densities are in good agreement at 1305 K for the whole range of NaF–AlF₃ compositions, as demonstrated in Figure 3. This ensures that the simulations are performed at the correct thermodynamic state. It is worth noting that the density undergoes nontrivial variations, with a maximum occurring at the cryolite composition, which is probably due to structural changes in the melt.

Chemical Shifts. The calculated chemical shifts for the three nuclei at the NaF–AlF₃ [85–15 mol %] composition and 1305 K are reported in Figure 4. The converged values of the calculated chemical shift are $\delta^{19}\text{F} = (-206.8 \pm 0.8)$ ppm, $\delta^{23}\text{Na} = (-1.9 \pm 0.9)$ ppm, and $\delta^{27}\text{Al} = (11.7 \pm 2.1)$ ppm. More significant variation is found for ²⁷Al, and this is directly related to the small number of Al atoms in every snapshot.

The influence of the number of snapshots extracted for NMR calculation was tested, for two different compositions (50 mol % and 25 mol % of AlF₃). Only a small difference was observed (± 0.5 ppm for ²⁷Al, ± 0.6 ppm for ¹⁹F, and ± 0.2 ppm for ²³Na) when using either 12 or 22 snapshots. These results prove that beyond 10 snapshots the averaged chemical shift converges for

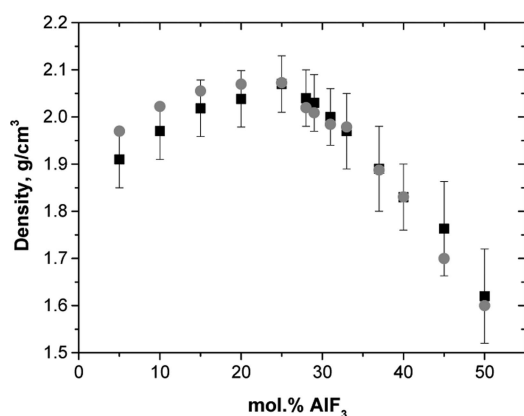


Figure 3. Evolution of calculated (black filled square) and experimental⁵³ (gray filled circle) density as a function of mol % AlF_3 at 1305 K.

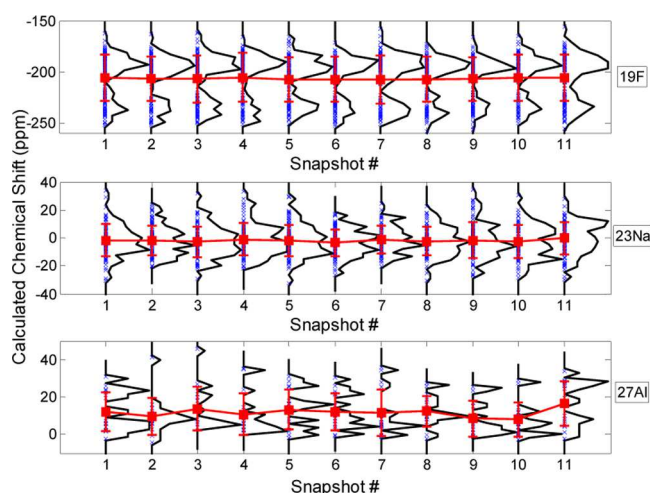


Figure 4. Variation of chemical shift calculation between snapshots for the $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ [85–15 mol %] composition at 1305 K. Blue x symbols: The chemical shift for each individual nucleus of the snapshot. Black line: distribution of the chemical shift of the three studied nuclei (^{19}F , ^{27}Al , and ^{23}Na) for each snapshot. Red filled square symbols: average of the isotropic chemical shift and its standard deviation for each snapshot.

such systems. The NMR parameter calculations give access to information that is not available experimentally, due to the rapid exchange of the different species at high temperature, such as the “static” distributions of instantaneous chemical shifts, shown as a black solid line in Figure 4. For instance, the ^{19}F distribution calculated for the composition with 15 mol % AlF_3 (Figure 4) shows two very distinct contributions: one centered at ca. -230 ppm which may be assigned to free F^- ions and another one at ca. -190 ppm assigned to F atoms bonded to (at least one) Al atom. This separation indicates that, even in the high-temperature melt, the instantaneous local electronic structures around these two types of F atoms are profoundly different. Furthermore, the ^{27}Al distribution, when sufficiently smoothed by averaging over an appropriate number of snapshots, reveals a separation between the (albeit partially overlapping) contributions from six-, five-, and (in other compositions, not shown) four-coordinated Al atoms, centered at -5 ± 10 ppm, 22 ± 2 ppm, and 40 ± 5 ppm, respectively.

The chemical shifts computed using the coupled MD/DFT approach are compared with experimental data on Figure 5.

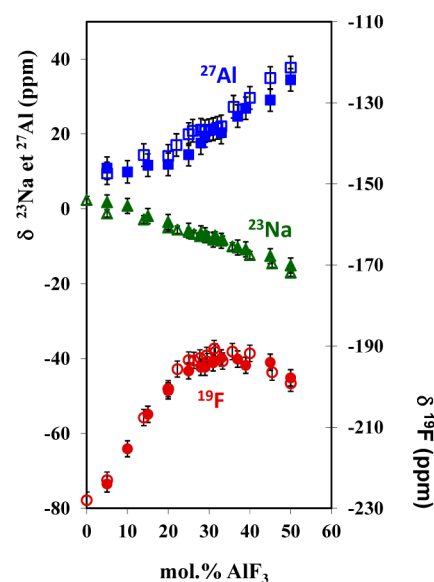


Figure 5. Comparison between the calculated (full markers) and experimental (empty markers)^{5–7} chemical shifts depending on the molar fraction of AlF_3 at 1305 K.

The uncertainty of the calculated chemical shift was estimated to be ± 3 ppm for ^{27}Al and ± 2 ppm for ^{19}F and ^{23}Na ; it is comparable with the uncertainty in NMR experimental measurements: 2 ppm for ^{19}F , ± 3 ppm for ^{27}Al , and ± 1 ppm for ^{23}Na . A good agreement between the calculated and experimental shift values is observed, which indicates that the polarizable ion model used in these simulations is able to reproduce accurately the local structure around each nucleus in the $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ molten salt.

The variation of the ^{23}Na and ^{27}Al chemical shifts with the AlF_3 concentration is monotonous, which shows that the changes of their local environment follow a simple trend. This contrasts with ^{19}F , for which the chemical shift shows a maximum. At 0 mol % of AlF_3 the free fluoride is the single anionic species with a ^{19}F chemical shift around -230 ppm, and as AlF_3 is added the fluoride chemical shift increases because of the decrease of free fluoride contribution. A plateau is then reached in the region corresponding to concentrations of 25–35 mol %, followed by a decrease of the chemical shift. As for the density, this behavior is likely to arise from the formation of particular local environments for the fluoride anions.

Coordination Number. In order to interpret the variations of the density and of the ^{19}F chemical shift with composition, we thus analyze various structural quantities. First the radial distribution functions (RDFs), noted $g(r)$, provide information about the local ionic arrangement around a selected atom. Selected partial RDFs for 31 mol % AlF_3 are given in Figure 6. The Al–F RDF has a first peak that is very intense and narrow, which is characteristic of a strong covalent interaction leading to the formation of well-defined coordination complexes (AlF_x^{3-x}). In addition, it shows a well-defined minimum with a very low value of $g(r)$. This indicates that the F^- ions have to cross a large barrier to exit from the first sphere of solvation of the aluminum ions.⁵⁴ In contrast, the first peak of the Na–F RDF is much less intense and wider, revealing a loosely bound first coordination sphere of anions around the Na^+ cations. The corresponding first neighbor distances are $1.54 \text{ \AA}$ for the pair Al–F and $1.77 \text{ \AA}$ for Na–F.

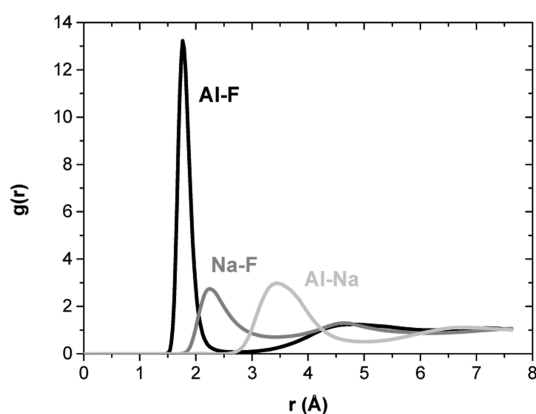


Figure 6. Partial pair radial distribution functions obtained by MD for [69–31 mol %] of NaF–AlF₃ at 1305 K.

As shown in Table 4, the position of the Al–F RDF first maximum decreases with the amount of AlF₃, from 1.80 Å for

Table 4. RDF Analysis for Al–F Pairs at Different Compositions at 1305 K

AlF ₃ (mol %)	position of the first maximum (Å)	position of the first minimum (Å)
40	1.74	2.18
33	1.77	2.22
25	1.80	2.26

25 mol % AlF₃ to 1.74 Å for 40 mol % AlF₃ indicating a decrease of the Al–F bond length. The coordination numbers are obtained using the first minimum of the RDF as the radius of the shell to count the number of anions around a given cation. Furthermore, as already described in previous works,^{5,7} it is also possible to extract the anionic fractions of these melts from the evolution of the ¹⁹F and ²⁷Al experimental chemical shifts, using eqs 4 and 5 with the chemical shift of each species (AlF_x^{3-x} and F⁻).

$$\delta_F = X_F^F \cdot \delta_{F^-}^F + X_{AlF_6}^F \cdot \delta_{AlF_6^{3-}}^F + X_{AlF_5}^F \cdot \delta_{AlF_5^{2-}}^F + X_{AlF_4}^F \cdot \delta_{AlF_4^-}^F \quad (4)$$

$$\delta_{Al} = X_{AlF_6}^{Al} \cdot \delta_{AlF_6^{3-}}^{Al} + X_{AlF_5}^{Al} \cdot \delta_{AlF_5^{2-}}^{Al} + X_{AlF_4}^{Al} \cdot \delta_{AlF_4^-}^{Al}$$

The average coordination numbers around aluminum obtained from calculations and NMR experiments are plotted in Figure 7. A very good agreement is observed, with a decrease of the Al coordination from 6 to 4 when the concentration of AlF₃ increases.

In Figure 8 the proportion of each species, as extracted from the MD calculations, is compared with NMR experimental data. Apart from a deviation of 10–15% between the two approaches for 6-fold coordinated aluminum, a good agreement is noted for the different species along the whole range of AlF₃ compositions. It appears that AlF₄⁻ entities start to form at 25 mol %, and it rapidly becomes the dominant fluoroaluminate species. This species has a similar radius as the 5-fold and 6-fold coordinated ones but a lower mass. We can therefore deduce that its formation is at the origin of the variation of the density shown on Figure 3.

However, concerning the chemical shift, it would be necessary to analyze the local structure around fluoride ions. Indeed, they can either be free, singly bonded to an aluminum ion, or bridging between two complexes when they participate

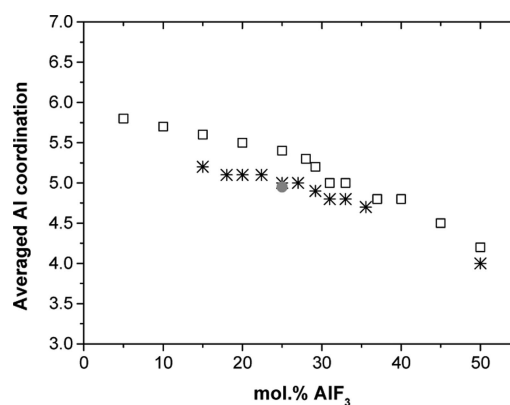


Figure 7. Average aluminum coordination numbers from NMR experiments (*), MD calculations (□), and DFT-based MD simulation from Bucko and Simko²⁰ (●).

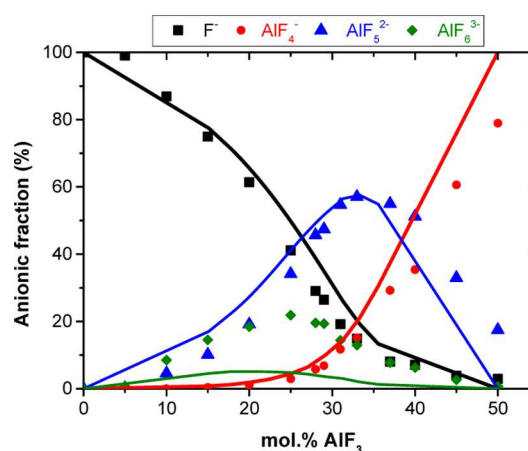


Figure 8. Anionic fractions extracted from NMR experiment (lines) at 1273 K and MD simulations (markers) at 1305 K.

to two bonds (which correspond to Al₂F_m^{6-m} entities). The corresponding fractions are provided on Figure 9. Bridging fluorides appear for a concentration of AlF₃ larger than 25 mol %, with a corresponding fluoride fraction going up to 10%. It is therefore clear that their formation is favored by the presence of 4-fold coordinated aluminum ions. On Figure 9, we also reproduce the variation of the ¹⁹F chemical shift. Its decrease

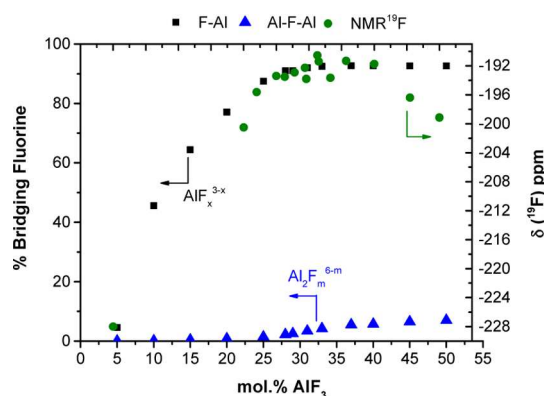


Figure 9. Percentage of one-fold F–Al (black solid square) and 2-fold Al–F–Al (blue solid triangle) coordinated fluoride ions compared with the NMR chemical shift of ¹⁹F (green solid circle) for varying concentrations of AlF₃, for a temperature of 1305 K.

for concentrations larger than 35 mol % is correlated with the formation of bridging fluorides.

Transport Properties. Electrical conductivity is a very important property for industrial applications of molten salts. In MD simulations, it is calculated by taking into account the correlations of the displacements between the different species, according to the formula

$$\sigma = \frac{e^2}{k_B T V} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left(\sum_i q_i \delta r_i(t) \right)^2 \quad (6)$$

where e is the elementary charge; q_i is the formal charge of the atom i ; and $\delta r_i(t)$ is the displacement of ion i in time t . The calculated electrical conductivities are compared with the experimental impedance measurements based on the work of Edwards et al.^{53,55} and another study where it was measured by the continuously varying cell constant (CVCC) technique⁵⁶ on Figure 10. A good agreement is obtained across the whole composition range: both approaches predict a decrease with the AlF_3 fraction.

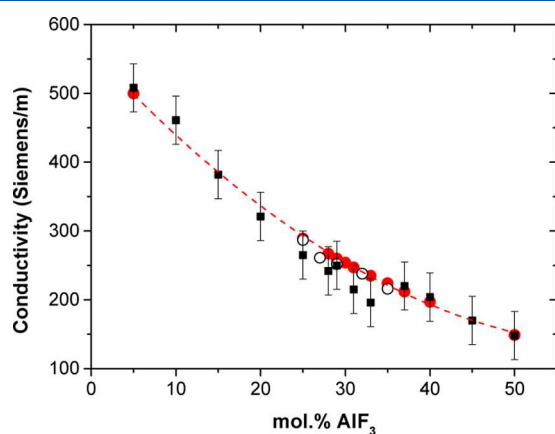


Figure 10. Electrical conductivity of molten NaF– AlF_3 mixtures as a function of the mol % of AlF_3 at 1305 K. Squares are molecular dynamics results; empty circles are experimental data from ref 56; and red circles are experimental data.^{53–55}

The viscosity of a system is calculated from the time integral of the autocorrelation function of the anisotropic elements of the stress tensor by the Green–Kubo formula

$$\eta(t) = \frac{1}{k_B T V} \int_0^\infty |\sigma_{\alpha\beta}(0) \sigma_{\alpha\beta}(\tau)| d\tau \quad (7)$$

where $\sigma_{\alpha\beta}$ is one of the five components of the stress tensor. Calculated viscosity for low mol % of AlF_3 is in agreement with the experimental results, and then we obtained higher values, by about a factor of 2, between 25 and 50 mol %, as shown on Figure 11. The difference may be attributed to the relatively small size of the simulation cell.

Finally, self-diffusion coefficients of each species are extracted from MD simulations, from the long-time slope of mean squared displacement

$$D_\alpha = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\delta r_i(t)|^2 \rangle \quad (8)$$

The correction proposed by Yeh and Hummer⁵⁷ was introduced to correct for the effect of periodic boundary conditions. The self-diffusion coefficients of fluoride, sodium, and aluminum ions along the 1305 K isotherm are displayed in

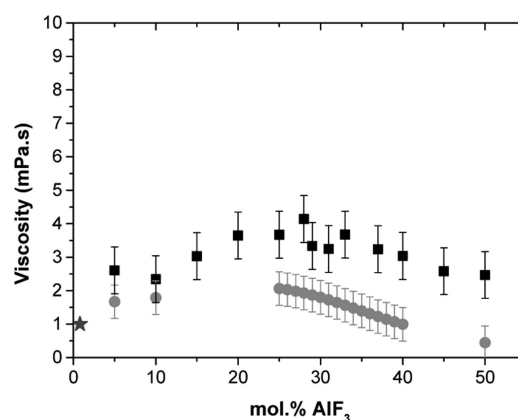


Figure 11. Viscosity of molten NaF– AlF_3 mixtures as a function of AlF_3 mol % at 1305 K. Squares are molecular dynamics results, and circles are experimental data.^{53–55} As a guideline, the viscosity of water at 20 °C is shown with a star on the abscissa.

Figure 12. The measure of self-diffusion coefficients was obtained earlier by Gobet et al. using *in situ* high-temperature

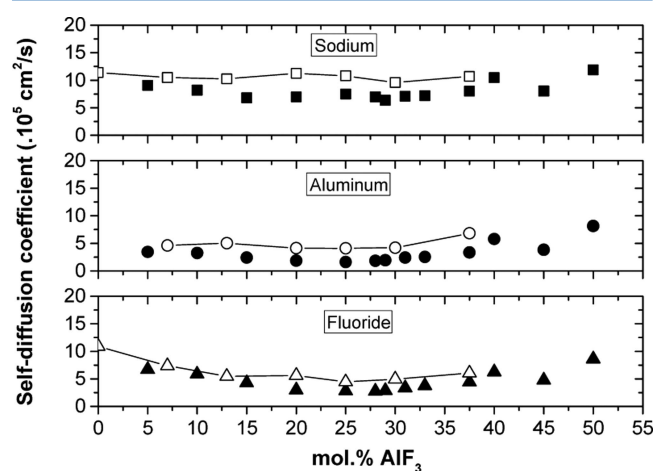


Figure 12. Self-diffusion coefficients of sodium (squares), aluminum (circles), and fluor (triangles) ions in NaF– AlF_3 at 1305 K as a function of the mol % AlF_3 . Full symbols indicate molecular dynamics, and open symbols indicate NMR experimental data.⁵⁸

pulsed field gradient NMR combined with laser heating.⁵⁸ As sodium ions are free (i.e., they do not participate in stable structural entities), their diffusion coefficients are higher than those of Al and F. In the case of fluoride ions we can see that the value decreases with the amount of AlF_3 and tends to converge toward one of the aluminum ions. This is consistent with the structural analysis, which showed a decrease of the proportion of free fluoride in the melt and an increase of the involvement of fluoride in AlF_x^{3-x} complexes. No particular variation of the diffusion of the species is observed upon the formation of bridging fluorides, but their relative concentration may be too small to yield a visible impact.

CONCLUSION

The aim of this work was to build an interatomic potential able to describe the NaF– AlF_3 system at high temperature. For this purpose, we applied the method proposed by Madden et al., which is based on DFT calculations: no experimental results are used for the potential parametrization. Parametrization results

from a fit between forces and dipoles of each atoms and stress of each configuration calculated by DFT and molecular dynamics. The *ab initio* derived polarizable interaction potential reproduces well the structure of the molten mixtures of the binary NaF–AlF₃ at 1305 K in a wide range of compositions (0–50 mol %). The dynamic properties, such as the self-diffusion coefficients and the electrical conductivity, were also computed and compared with experimental results. The anionic structure was calculated for the first time for a wide range of compositions of NaF–AlF₃ in agreement with experimental results. To our knowledge this is the first time that a model capable of reproducing the physicochemical behavior of the NaF–AlF₃ over such a broad composition range and with this level of accuracy is reported. Future work will be devoted to the inclusion of alumina Al₂O₃ in such melts, in order to understand how the presence of oxide ions impacts the structure and the physical properties of the melts.

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01530.

Supporting equations of the dispersion component, repulsive overlap interaction, and polarization effect between two ions (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: kelly.machado@cnrs-orleans.fr.

ORCID

Kelly Machado: 0000-0001-6045-5734

Mathieu Salanne: 0000-0002-1753-491X

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This study was financially supported by the ANR MIMINELA project of the French National Research Agency. All computations presented in this work have been performed at the “Centre de Calcul Scientifique en Région Centre” facility (CCRS – Orléans, France) under the CASCIMODOT program. We thank Vincent Stabrowski from Rio Tinto Aluminum (Voreppe, France) for all discussions.

■ REFERENCES

- (1) Chen, G. Z.; Fray, D. J.; Farthing, T. W. Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride. *Nature* **2000**, 407, 361–364.
- (2) Ghallali, H. El; Groult, H.; Barhoun, A.; Draoui, K.; Krulic, D.; Lantelme, F. Electrochemical Synthesis of Ni–Sn Alloys in Molten LiCl–KCl. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 3152–3160.
- (3) Groult, H.; Barhoun, A.; Briot, E.; Lantelme, F.; Julien, C. M. Electrodeposition of Zr on Graphite in Molten Fluorides. *J. Fluorine Chem.* **2011**, 132, 1122–1126.
- (4) Thonstad, J.; Fellner, P.; Haarberg, G. M.; Hives, J.; Kvande, H.; Sterten, Å. *Aluminium Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Héroult Process*; Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 2001.
- (5) Lacassagne, V.; Bessada, C.; Florian, P.; Bouvet, S.; Ollivier, B.; Coutures, J. P.; Massiot, D. Structure of High-Temperature NaF–AlF₃–Al₂O₃ Melts: A Multinuclear NMR Study. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1862–1868.
- (6) Robert, E.; Lacassagne, V.; Bessada, B.; Massiot, D.; Gilbert, B.; Coutures, J. P. Study of NaF–AlF(3) Melts by High-Temperature Al-
- (7) Nuta, I.; Veron, E.; Matzen, G.; Bessada, C. High Temperature NMR Study of Aluminum Metal Influence on Speciation in Molten NaF–AlF(3) Fluorides. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3304–3312.
- (8) Gilbert, B.; Materne, T. Reinvestigation of Molten Fluoroaluminate Raman Spectra: The Question of the Existence of AlF₅²⁻ Ions. *Appl. Spectrosc.* **1990**, 44, 299–305.
- (9) Tikhon, E.; Robert, E.; Gilbert, B. The Molten MF–AlF₃–MCl System (M = K, Na): A Study by Raman Spectroscopy. *Vib. Spectrosc.* **1996**, 13, 91–98.
- (10) Dewing, E. W. Proceedings of the 5th International Symposium on Molten Salts. *Electrochemical Society Inc.* **1986**, 262.
- (11) Solheim, A.; Sterten, Å. Thermodynamic Models for NaF–AlF₃ Melts. *Tenth Aluminium Symposium* **1999**, 13.
- (12) Khramov, A. P.; Shurov, N. I. Modern Views on the Composition of Anionic Oxy-Fluoride Complexes of Aluminium and Their Rearrangement During the Electrolysis of Cryolite-Alumina Melts. *Russ. Metall.* **2014**, 2014, 581–592.
- (13) Liška, M.; Perichta, P.; Nagy, L. T. The Structure of MD Simulated Cryolite Melt. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 192–193, 309–311.
- (14) Akdeniz, Z.; Madden, P. A. Raman Spectra of Ionic Liquids: A Simulation Study of AlF₃ and Its Mixtures with NaF. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 6683–6691.
- (15) Cikit, S.; Akdeniz, Z.; Madden, P. A. Structure and Raman Spectra in Cryolitic Melts: Simulations with an *ab Initio* Interaction Potential. *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118, 1064–1070.
- (16) Castiglione, M. J.; Ribeiro, M. C. C.; Wilson, M.; Madden, P. A. Al³⁺ Coordination in Cryolitic Melts: A Computer Simulation Study. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1999**, 54, 605–610.
- (17) Foy, L.; Madden, P. A. Ionic Motion in Crystalline Cryolite. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 15302–15311.
- (18) Pauvert, O.; Zanghi, D.; Salanne, M.; Simon, C.; Rakhmatullin, A.; Matsuure, H.; Okamoto, Y.; Vivet, F.; Bessada, C. In Situ Experimental Evidence for a Nonmonotonous Structural Evolution with Composition in the Molten LiF–ZrF₄ System. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 6472–6479.
- (19) Gheribi, A. E.; Salanne, M.; Chartrand, P. Formulation of Temperature-Dependent Thermal Conductivity of NaF, β-Na₃AlF₆, Na₅Al₃F₁₄, and Molten Na₃AlF₆ Supported by Equilibrium Molecular Dynamics and Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 22873–22886.
- (20) Bučko, T.; Šimko, F. On the Structure of Crystalline and Molten Cryolite: Insights From the *ab initio* Molecular Dynamics in NpT Ensemble. *J. Chem. Phys.* **2016**, 144, 064502.
- (21) Salanne, M.; Rotenberg, B.; Jahn, S.; Vuilleumier, R.; Simon, C.; Madden, P. A. Including Many-body Effects in Models for Ionic Liquids. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, 131, 1–16.
- (22) Aguado, A.; Madden, P. A. Oxide Potentials from *ab initio* Molecular Dynamics: An Assessment of Their Transferability. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 5718–5728.
- (23) Ercolessi, F.; Adams, J. B. Interatomic Potentials from First-Principles Calculations: The Force-Matching Method. *EPL Europhys. Lett.* **1994**, 26, 583–588.
- (24) Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Refson, K.; Payne, M. C. First Principles Methods Using CASTEP. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2005**, 220, 567–570.
- (25) Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnips, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. First-principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, 2717–2744.
- (26) Rollet, A.-L.; Sarou-Kanian, V.; Bessada, C. Self-diffusion Coefficient Measurements at High Temperature by PFG NMR. *C. R. Chim.* **2010**, 13, 399–404.
- (27) Bonafous, L.; Ollivier, B.; Auger, Y.; Chaudret, H.; Bessada, C.; Massiot, D.; Coutures, J. P. *J. Chim Phys. Biol.* **1995**, 92, 1867–1870.
- (28) Lacassagne, V.; Bessada, C.; Ollivier, B.; Massiot, D.; Florian, P.; Coutures, J. P. Al-27, Na-23, F-19 NMR Study of Cryolite at the

Solid/Liquid Transition. *C. R. Acad. Sci., Ser. IIB: Mec., Phys., Chim., Astron.* **1997**, 325, 91–98.

(29) Sarou-Kanian, V.; Rollet, A.-L.; Salanne, M.; Simon, C.; Bessada, C.; Madden, P. A. Diffusion Coefficients and Local Structure in Basic Molten Fluorides: in situ NMR Measurements and Molecular Dynamics Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 11501–11506.

(30) Born, M.; Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*; Oxford University Press, 1954.

(31) Salanne, M.; Madden, P. A. Polarization Effects in Ionic Solids and Melts. *Mol. Phys.* **2011**, 109, 2299–2315.

(32) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.

(33) Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal-Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, 49, 14251–14269.

(34) Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1993**, 47, 558–561.

(35) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for ab initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, 54, 11169–11186.

(36) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15–50.

(37) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate ab initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.

(38) Mostofi, A. A.; Yates, J. R.; Lee, Y.-S.; Souza, I.; Vanderbilt, D.; Marzari, N. wannier90: A Tool for Obtaining Maximally-Localised Wannier Functions. *Comput. Phys. Commun.* **2008**, 178, 685.

(39) Marzari, N.; Vanderbilt, D. Maximally Localized Generalized Wannier Functions for Composite Energy Bands. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1997**, 56, 12847–12865.

(40) Aguado, A.; Bernasconi, L.; Jahn, S.; Madden, P. A. Multipoles and Interaction Potentials in Ionic Materials from Planewave-DFT Calculations. *Faraday Discuss.* **2003**, 124, 171–184.

(41) Fletcher, R. A New Approach to Variable Metric Algorithms. *Computer Journal* **1970**, 13, 317–322.

(42) Hutchinson, F.; et al. A Unified Description of MCI 3 Systems with a Polarizable Ion Simulation Model. *Mol. Phys.* **2001**, 99, 811–824.

(43) Madden, P. A.; Wilson, M. ‘Covalent’ effects in ‘ionic’ systems. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 339–350.

(44) Pauvert, O.; Salanne, M.; Zanghi, D.; Simon, C.; Reguer, S.; Thiaudière, D.; Okamoto, Y.; Matsuura, H.; Bessada, C. Ion Specific Effects on the Structure of Molten $\text{AlF}_3\text{-ZrF}_4$ Systems ($\text{A}^{(+)} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{and K}^+$). *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 9160–9167.

(45) Martyna, G. Constant Pressure Molecular Dynamics Algorithms. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 4177.

(46) Martyna, G.; Klein, M. L.; Tuckerman, M. E. Nosé-Hoover Chains: The Canonical Ensemble via Continuous Dynamics. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2635–2643.

(47) Dumez, J.-N.; Pickard, C. J. Calculation of NMR Chemical Shifts in Organic Solids: Accounting for Motional Effects. *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 104701.

(48) Robinson, M.; Haynes, P. D. Dynamical Effects in ab initio NMR Calculations: Classical Force Fields Fitted to Quantum Forces. *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 084109.

(49) Pickard, C. J.; Mauri, F. All-electron Magnetic Response with Pseudopotentials: NMR Chemical Shifts. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, 63, 245101.

(50) Yates, J. R.; Pickard, C. J.; Mauri, F. Calculation of NMR Chemical Shifts for Extended Systems Using Ultrasoft Pseudopotentials. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, 76, 024401.

(51) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 5188–5192.

(52) Sadoc, A.; Biswal, M.; Body, M.; Legein, C.; Boucher, F.; Massiot, D.; Fayon, F. NMR Parameters in Column 13 Metal Fluoride Compounds (AlF_3 , GaF_3 , InF_3 and TlF) from first principle Calculations. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2014**, 59–60, 1–7.

(53) Janz, G. J.; Gardner, G. L.; Krebs, U.; Tomkins, R. P. T. Molten Salts: Volume 4, Part 1, Fluorides and Mixtures Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1974**, 3, 1.

(54) Corradini, D.; Madden, P. A.; Salanne, M. Coordination Numbers and Physical Properties in Molten Salts and their Mixtures. *Faraday Discuss.* **2016**, 190, 471–486.

(55) Bale, C. W.; Chartrand, P.; Degterov, S. A.; Erikson, G.; Hack, K.; Mahfoud, R. B.; Melançon, J.; Pelton, A. D.; Petersen, S. FactSage Thermochemical Software and Databases - Recent Developments. *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **2009**, 26, 295–311.

(56) Hu, X.-W.; Wang, Z.-W.; Gao, B.L.; Shi, Z.-n.; Kan, H.-m.; Luo, X.-d.; Tao, W.-j. Equivalent Conductivity and its Activation Energy of NaF-AlF_3 Melts. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2009**, 19, 719–723.

(57) Yeh, I.-C.; Hummer, G. System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15873–15879.

(58) Gobet, M.; Sarou-Kanian, V.; Rollet, A.-L.; Salanne, M.; Simon, C.; Bessada, C. Transport Properties in Cryolitic Melts: NMR Measurements and Molecular Dynamics Calculations of Self-Diffusion Coefficients. *ECS Trans.* **2010**, 33, 679–684.

Chimie des Bains pour l'Electrolyse de l'Aluminium : Étude RMN Haute Température et Modélisation

Cette thèse porte sur l'étude structurale de mélanges de fluorures fondus utilisés pour la production d'aluminium par électrolyse. Ce procédé est obtenu par dissolution de l'alumine (Al_2O_3) dans un bain de cryolithe fondue (NaF-AlF_3 plus quelques additifs) à 960°C . Afin d'obtenir des données d'entrée pour la modélisation électrocinétique des phénomènes de transport durant le procédé, une meilleure description de la spéciation dans les bains en fonction de leur température et de leur composition est nécessaire.

Pour déterminer cette spéciation *in situ*, nous avons développé une démarche originale combinant la spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à haute température avec des simulations de Dynamique Moléculaire (DM) couplés à des calculs de premiers principes. Ces derniers basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont permis de calculer les paramètres d'interaction mis en jeu lors des expériences RMN et d'évaluer la qualité des modèles issus de la DM par comparaison avec les données expérimentales.

Les mesures et simulations effectuées dans les systèmes binaires MF-AlF_3 ($\text{M} = \text{Na}$ ou K) ont confirmé la présence d'ions F^- et d'espèces anioniques $[\text{AlF}_x]^{3-x}$ avec une durée de vie comprise entre 5 et 25 ps. La probabilité de former des dimères du type $[\text{Al}_2\text{F}_m]^{6-m}$ est inférieure à 10 %. Quel que soit l'alcalin, l'ajout d'alumine dans ces systèmes affecte la proportion d'espèce AlF_5^{2-} pour former des oxyfluoroaluminates : $[\text{Al}_2\text{OF}_6]^{2-}$, $[\text{Al}_2\text{OF}_8]^{4-}$, $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$, $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6]^{4-}$ et $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}_2]^{2-}$. Ces derniers sont peu influencés par la présence de CaF_2 . En se dissociant partiellement, celui-ci contribue à modifier les équilibres chimiques vers les milieux plus basiques et à augmenter la coordinence moyenne des ions aluminium.

Mots clés : Spéciation, fluorures fondus, cryolithe, RMN à haute température, dynamique moléculaire, DFT.

Bath Chemistry in Aluminum Electrolysis: Study by High Temperature NMR and Modeling

This thesis deals with the structural study of molten fluorides mixtures used for aluminium production by electrolysis. This process is obtained by dissolving alumina (Al_2O_3) in a molten cryolite bath (NaF-AlF_3 plus some additives) at 960°C . In order to obtain input data for the electrokinetic modeling of transport phenomena during the process, a better description of speciation in baths as a function of their composition and temperature is required.

To determine this *in situ* speciation, we developed an original approach combining high temperature nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy with Molecular Dynamics (MD) simulations coupled with first principle calculations. Based on the density functional theory (DFT), it was possible to calculate the interaction parameters involved in NMR experiments and to evaluate the quality of the models derived from MD when compared to the experimental data.

The measurements and simulations carried out in the MF-AlF_3 binary systems ($\text{M} = \text{Na}$ or K) confirmed the presence of F^- and anionic species $[\text{AlF}_x]^{3-x}$ with a lifetime between 5 and 25 ps. The probability of forming dimers $[\text{Al}_2\text{F}_m]^{6-m}$ is less than 10%. Regardless of alkali, the addition of alumina in these systems affects the proportion of AlF_5^{2-} species to form oxyfluoroaluminates: $[\text{Al}_2\text{OF}_6]^{2-}$, $[\text{Al}_2\text{OF}_8]^{4-}$, $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$, $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6]^{4-}$ and $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}_2]^{2-}$. The latter are little influenced by the presence of CaF_2 . By partially dissociating, this contributes to modifying the chemical equilibria towards the more basic media and to increasing the average coordination of the aluminium ions.

Keywords: Speciation, molten fluorides, cryolite, high - temperature NMR, molecular dynamics, DFT.

