



Rôle structural des terres rares et solubilité dans les verres silicatés complexes

Daniel Caurant

**Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris
UMR CNRS 7574
ENSCP (Chimie-ParisTech), Paris**

Atelier Terres Rares
Nice 10-11 septembre 2012

Plan de la présentation

Première partie

- Qu'entend-on par verres silicatés complexes ?
- Pourquoi s'intéresser aux terres rares dans les verres silicatés complexes?
- Quels rôles structuraux peuvent jouer les TR au sein de ces verres ?

Deuxième partie

- Généralités sur les TR dans les déchets et les verres nucléaires
- Les TR dans les verres aluminoborosilicatés complexes
(versions simplifiées de verres de confinement d'intérêt nucléaire):
 - Environnement et solubilisation des TR
 - Effets de changements de composition

Qu'entend-on par verres silicatés complexes ?

Des verres avec:

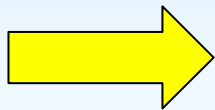
- Un ou plusieurs **oxydes formateurs** (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ...)
- Un ou plusieurs **oxydes modificateurs** (oxydes alcalins, alcalino-terreux...)
- Un ou plusieurs **oxydes intermédiaires** (Al_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 ...)
- Un ou plusieurs oxydes avec **cations à force de champ élevée** (ZrO_2 , MoO_3 ...)
- TR_2O_3 (TRO_2) en concentration faible (dopant) ou élevée (oxyde majeur)

(TR séparées ou en mélange)

Pourquoi s'intéresser aux terres rares dans les verres silicatés complexes?

Existence de nombreux exemples pratiques de verres d'intérêt industriel de complexité variable contenant des TR (verres d'optique, verres de confinement) et pour lesquels il est important de comprendre:

- le rôle structural des TR dans ces verres
 - la façon dont elles s'incorporent dans le réseau vitreux (environnement, distribution)
 - leur effet sur la structure de ce réseau
- les relations composition-structure-propriétés



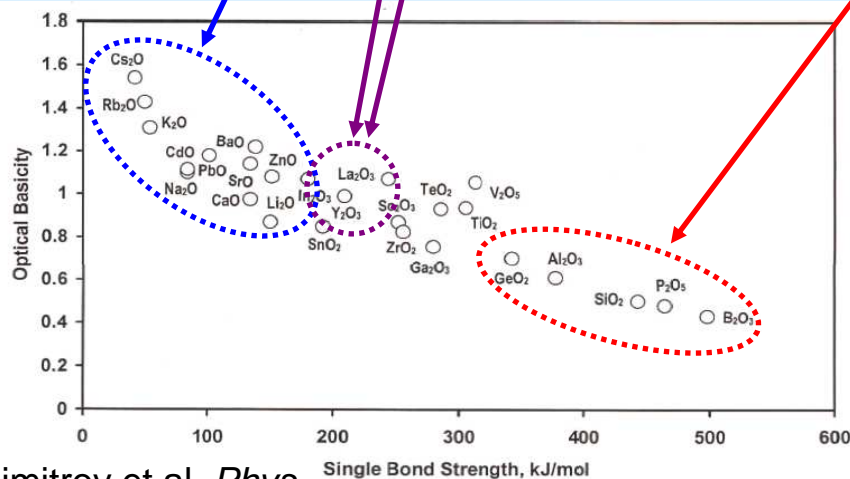
Afin d'optimiser la composition de ces verres:

- pour les applications (ex: luminescence)
- pour leur élaboration (ex: risques de cristallisation)

Quel rôle structural peuvent jouer les TR au sein de ces verres ?

Type de liaison entre les TR et le réseau silicaté

Tableau périodique des éléments utilisant l'échelle d'électronégativité de Pauling

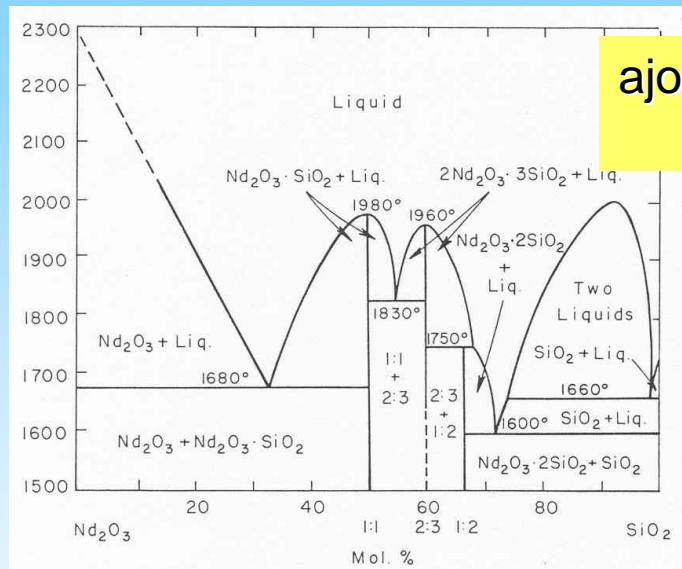


TR moyennement électronégatives (1 - 1,25)
 TR₂O₃ (entre Ca et Mg):
 - liaison TR-O ionique forte
 (faible covalence 4f)
 - oxyde basique
 Apport d'anions O²⁻ au réseau et ↑ densité de charges <O sur le réseau oxygéné: basicité ↑
 (moins basique que oxydes alcalins, alcalino-terreux, moins acide que oxydes formateurs)

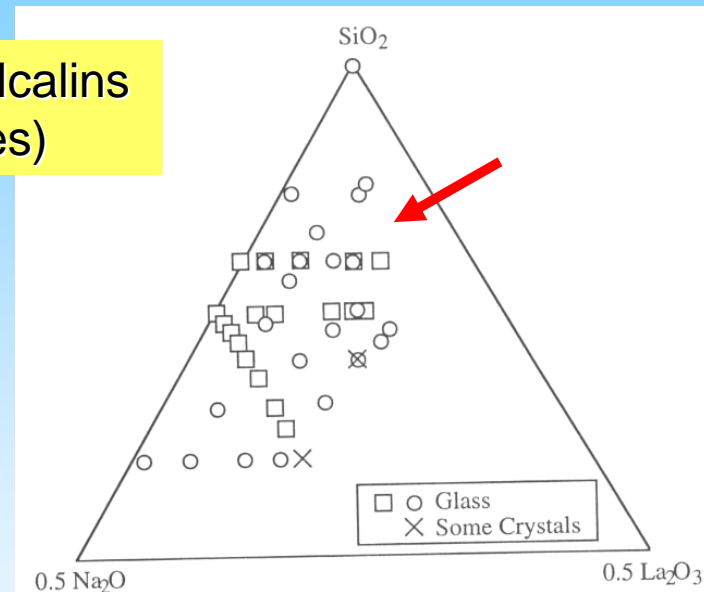
Rôle de TR_2O_3 dans les verres silicatés

Dans la silice et les silicates: rôle de modificateur

(apport O^{2-} et création de NBOs: cf XPS, RMN, Raman, DM (association préférentielle avec NBOs)): Réaction acido-basique



très forte tendance à la démixtion stable dans SiO_2 pur



facilite la solubilisation des TR en apportant des NBOs Shelby (1994)

En présence de Al_2O_3 , B_2O_3 : rôle possible de compensateur de charge (AlO_4^- , BO_4^-)

(apport O^{2-} à Al_2O_3 , B_2O_3): Réaction acido-basique

Généralités sur les Terres Rares dans les déchets et les verres nucléaires

Atelier Terres Rares
Nice 10-11 septembre 2012

Verres pour le confinement des déchets radioactifs

Les TR dans les déchets: une proportion importante

Principales familles de Produits de Fission (PF)
dans du combustible nucléaire usagé UO_2
initialement enrichi à 3.5% ^{235}U

Famille chimique	masse (kg/U)
Alcalins (Cs, Rb)	3
Alcalino-terreux (Sr, Ba)	2,4
Terres Rares	10,2
Métaux de transition (Mo, Zr, Tc)	7,7
Chalcogènes (Se, Te)	0,5
Halogènes (I, Br)	0,2
Platinoïdes (Ru, Rh, Pd)	3,9
Autres (Ag, Cd, Sn, Sb...)	0,1

≈ 30% de la masse totale des PF



Objectifs des matrices vitreuses de confinement:
⇒ **Immobiliser durablement les AM et PF en les solubilisant
au sein du réseau vitreux**
(verres durables chimiquement et résistants à l'auto-irradiation)

Verres pour le confinement des déchets radioactifs

Les TR dans les déchets: un mélange complexe

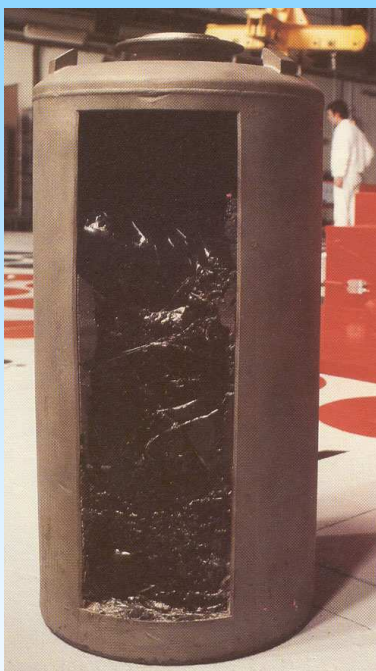
Inventaire des principaux isotopes radioactifs et non-radioactifs de lanthanides présents dans du combustible nucléaire UOX1 utilisé (33 GW.jour.t⁻¹ dans Rep, 3 ans après déchargement)

Lanthanides	Total weight (g/t U)	Radioactive isotopes	Weight of radioactive isotope (g/t U)	Half-live
La	1205	stable	-	-
Ce	2352	¹⁴⁴ Ce	23.37	284.3 days
Pr	1109	stable	-	-
Nd	4000	stable	-	-
Pm	85.88	¹⁴⁷ Pm	85.88	2.62 years
Sm	777.2	¹⁵¹ Sm	15.99	93 years
Eu	133.2	¹⁵⁴ Eu	19.5	8.6 years
		¹⁵⁵ Eu	12.4	4.8 years
Gd	76	stable	-	-

Les terres rares de début de série (i.e. les plus « grosses ») sont les plus abondantes

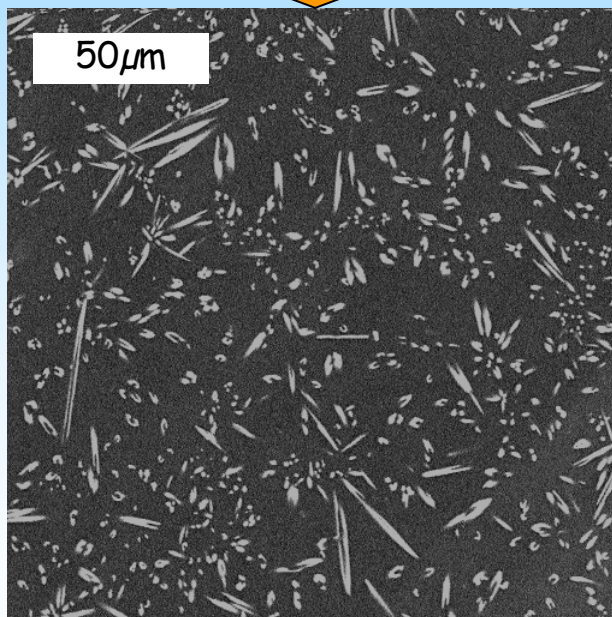
Verres pour le confinement des déchets radioactifs

Les TR dans les déchets:
Risques de cristallisation lors du refroidissement de la fonte

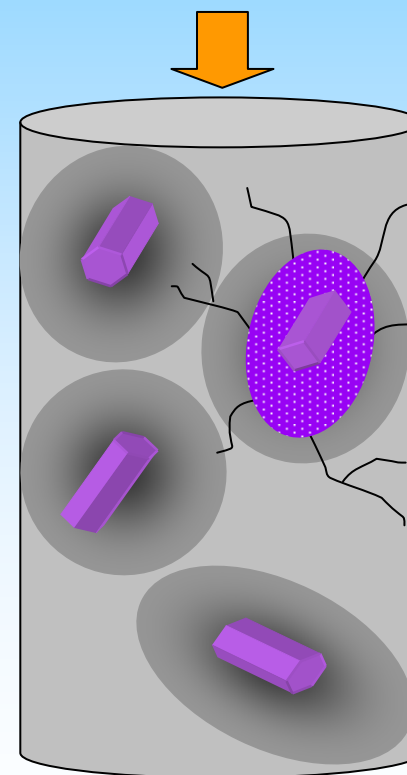


colis de verre de confinement
(400 Kg)

Si fortes teneurs en TR:
→ risques de cristallisation
de phases riches en TR
(ex: apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$)



Si incorporation d'actinides
(radionucléides α)
dans ces phases



(risques de gonflement
accompagné de fissuration)

Verres pour le confinement des déchets radioactifs

Des compositions très complexes...

Oxides	wt%
<i>Glass frit introduced with the calcine</i>	
SiO ₂	45.12
Al ₂ O ₃	4.92
B ₂ O ₃	13.92
Na ₂ O	10.06
CaO	4.01
Li ₂ O	1.96
ZnO	2.49
ZrO ₂	1.01
<i>Fission products</i>	
ZrO ₂	1.70
SrO	0.34
Y ₂ O ₃	0.20
MoO ₃	1.75
TcO ₂	0.38
Ag ₂ O	0.03
CdO	0.03
SnO ₂	0.02
SeO ₂	0.03
TeO ₂	0.20
Rb ₂ O	0.13
Cs ₂ O	0.97
BaO	0.61
Ce ₂ O ₃	0.95
Pr ₂ O ₃	0.45
Nd ₂ O ₃	1.63
La ₂ O ₃	0.49
Pm ₂ O ₃	0.03
Sm ₂ O ₃	0.32
Eu ₂ O ₃	0.05
Gd ₂ O ₃	0.03
RuO ₂	0.99
Rh ₂ O ₃	0.17

Oxides	wt%
<i>Fission products</i>	
Pd	0.43
<i>Additional elements and corrosion products</i>	
Fe ₂ O ₃	2.98
NiO	0.42
Cr ₂ O ₃	0.52
P ₂ O ₅	0.29
<i>Actinides</i>	
UO ₂	0.06
NpO ₂	0.17
PuO ₂	0.0025
AmO ₂	0.13
CmO ₂	0.01

Composition du verre **R7T7** produit à La Hague

Plus d'une quarantaine d'oxydes !
⇒ Nécessité de travailler sur une composition non radioactive et simplifiée pour les études structurales

**Les TR dans les verres aluminoborosilicatés
versions simplifiées de verres d'intérêt nucléaire:**

**Etude structurale et cristallisation
(collaboration CEA Marcoule)**

Effets de changements de composition sur la structure d'un verre modèle non-radioactif à 7 oxydes (version simplifiée d'un verre nucléaire riche en TR)

Verre A	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZrO ₂	TR ₂ O ₃
mol%	61.82	8.94	3.05	14.41	6.33	1.89	3.56 (16.35 wt% Nd)

Température de fusion $\approx 1300^{\circ}\text{C}$

Composition peralcaline

Etude de l'impact de changements de composition :
[TR₂O₃], [Al₂O₃], (nature TR, [CaO]/[Na₂O], [B₂O₃])

★ Sur l'environnement des TR (Nd³⁺) et sur la structure du verre
mettant en œuvre une approche multispectroscopique:

- Absorption optique + EXAFS (RE = Nd)
- Raman
- ¹¹B, ²⁷Al, ²⁹Si, ²³Na MAS NMR (RE = La)
- Comparaison avec des verres simples de référence (Nd, Al, Na)

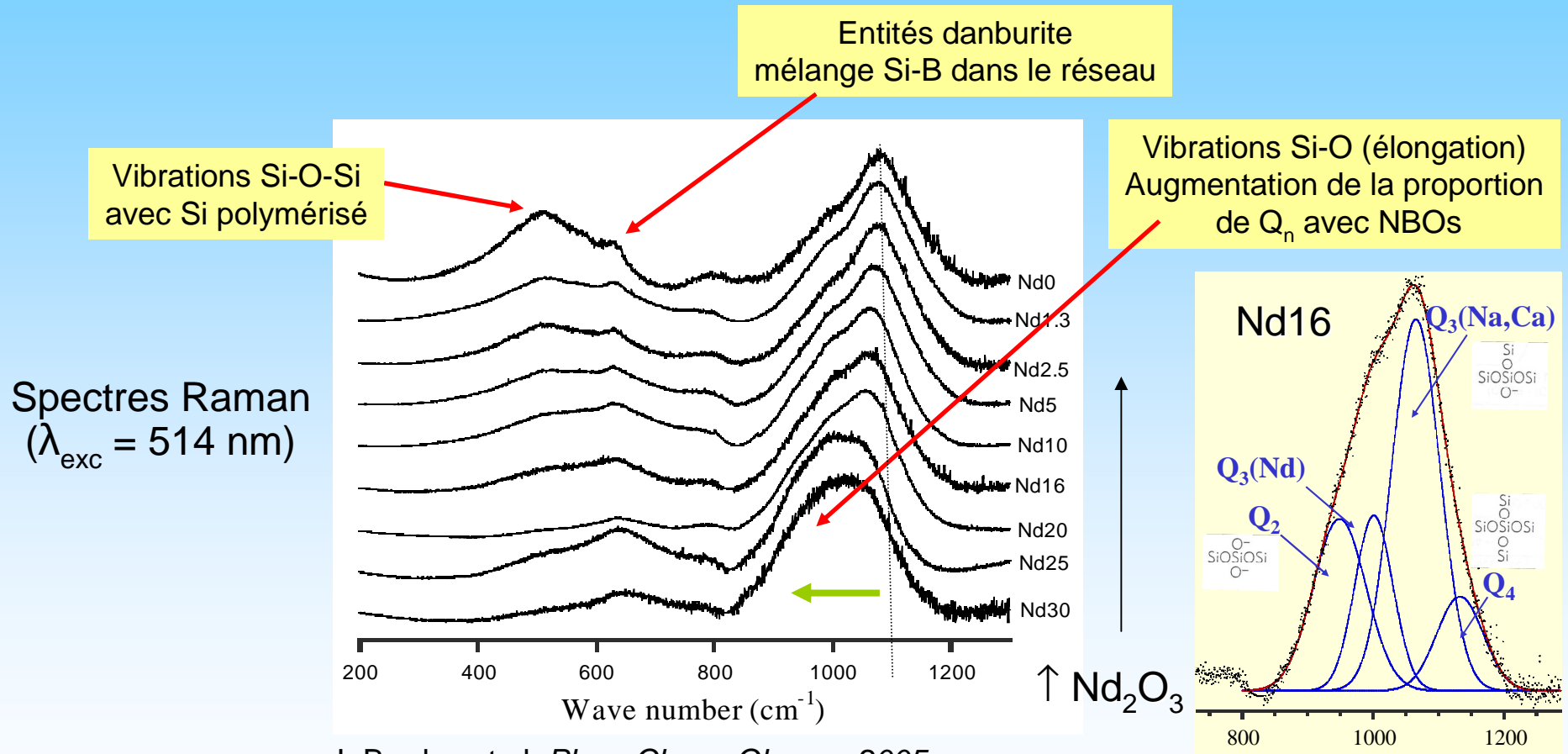
★ Sur la cristallisation de la fonte au refroidissement
(corrélation avec la structure des verres)

**Effet de la teneur en TR_2O_3
sur la structure du verre
et l'environnement des ions TR^{3+}
Solubilité des ions TR^{3+}**

Atelier Terres Rares
Nice 10-11 septembre 2012

Effet de la teneur en TR_2O_3 sur la structure du réseau vitreux aluminoborosilicaté

$\uparrow [Nd_2O_3]$ de 0 à 30 wt% (0 à 7.5 mol%)



I. Bardez et al. *Phys. Chem. Glasses* 2005

$\rightarrow RE_2O_3$ agit comme un oxyde modificateur sur le réseau silicaté, (dépolymérisation): accord littérature (DM, XPS)

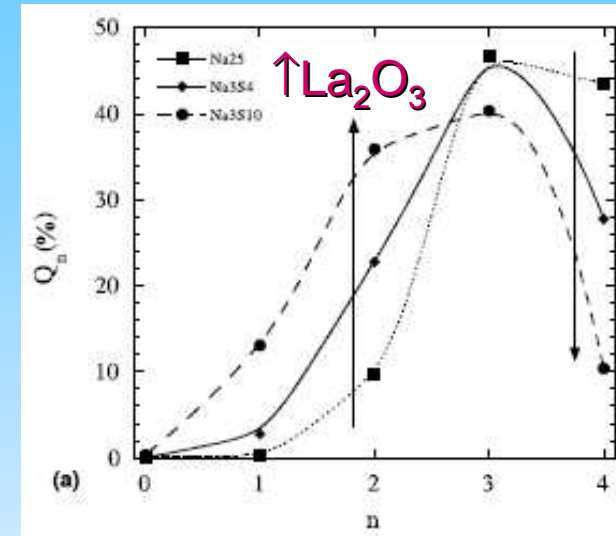
Rôle de modificateur de TR_2O_3 dans les verres silicatés simples (Dynamique moléculaire)

Création de NBOs et d'entités Q_n dépolymérisées quand $[TR_2O_3] \uparrow$

Ajout de La_2O_3 à $SiO_2 + Na_2O$

Composition of simulated glasses			
System	Concentration		
	La_2O_3	SiO_2	Na_2O
Na25	0.0	75.0	25.0
Na3S4	4.0	72.0	24.0
Na3S10	10.0	67.5	22.5

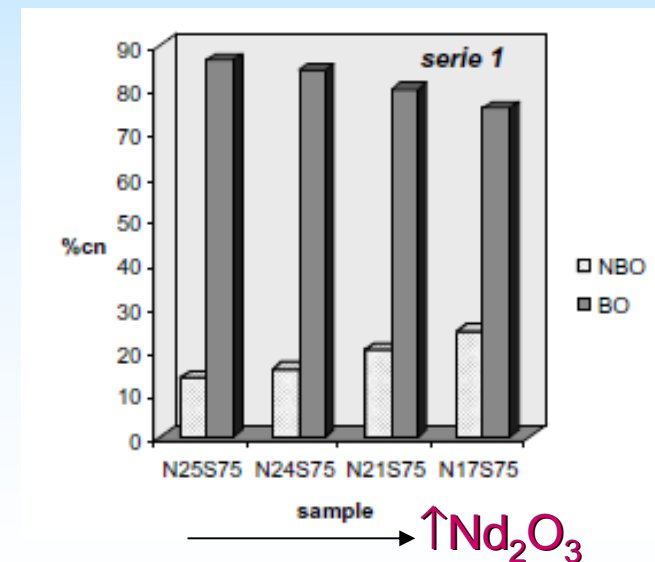
Park et al. *JNCS* 2002



Ajout de Nd_2O_3 à $SiO_2 + Na_2O$

Sample	Na_2O (mol%)	Nd_2O_3 (mol%)	SiO_2 (mol%)
<i>Series 1</i>			
N17S75	17	8	75
N21S75	21	4	75
N24S75	24	1	75
N25S75	25	0	75

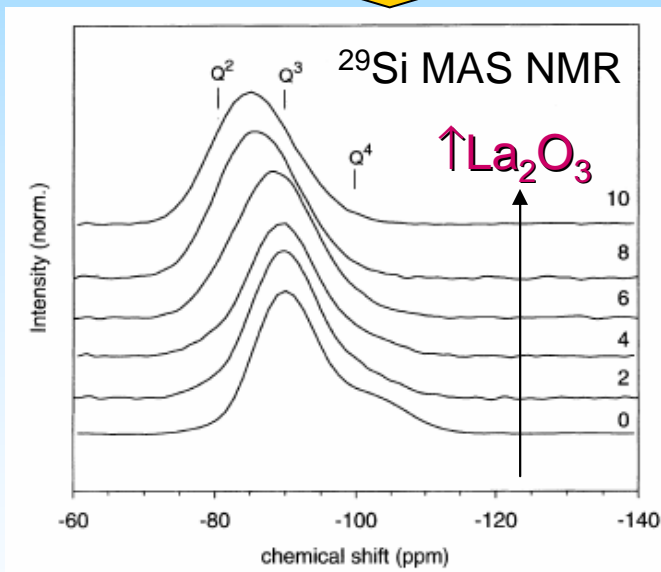
Bonamartini et al. *JNCS* 2005



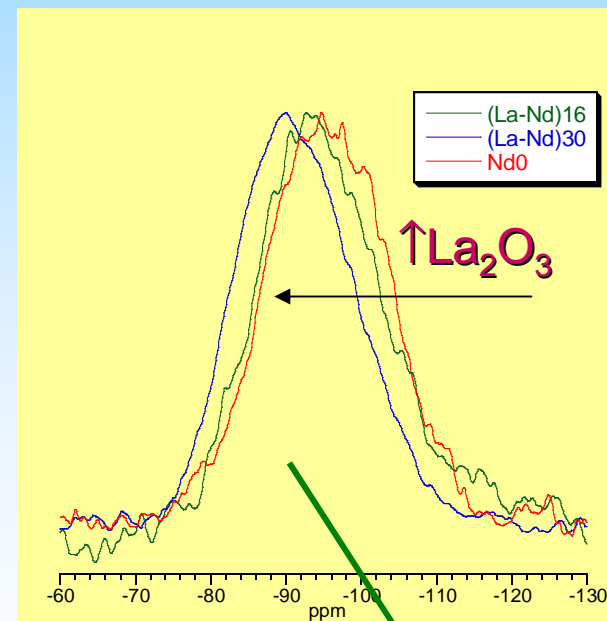
Atelier Terres Rares
Nice 10-11 septembre 2012

Rôle de modificateur de TR_2O_3 dans les verres silicatés simples (RMN ^{29}Si)

	La_2O_3	SiO_2	Na_2O
Na3S	0	75.0	25.0
Na3S + 2	2.0	73.5	24.5
Na3S + 4	4.0	72.0	24.0
Na3S + 6	6.0	70.5	23.5
Na3S + 8	8.0	69.0	23.0
Na3S + 10	10.0	67.5	22.5



Schaller et al. *JNCS* 1999

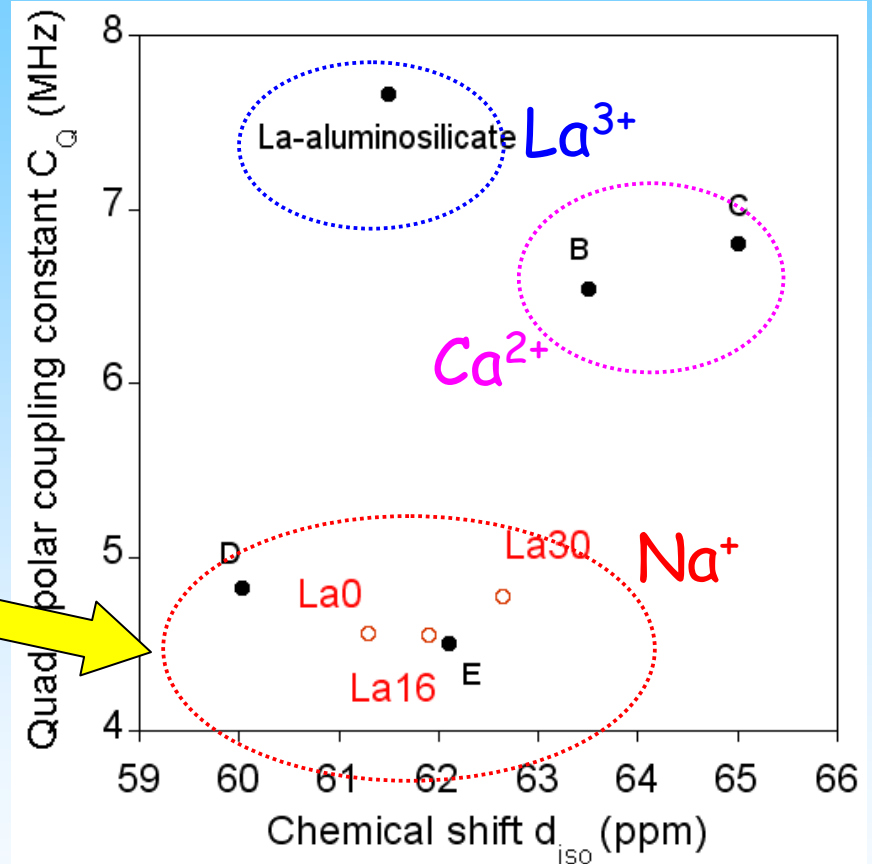
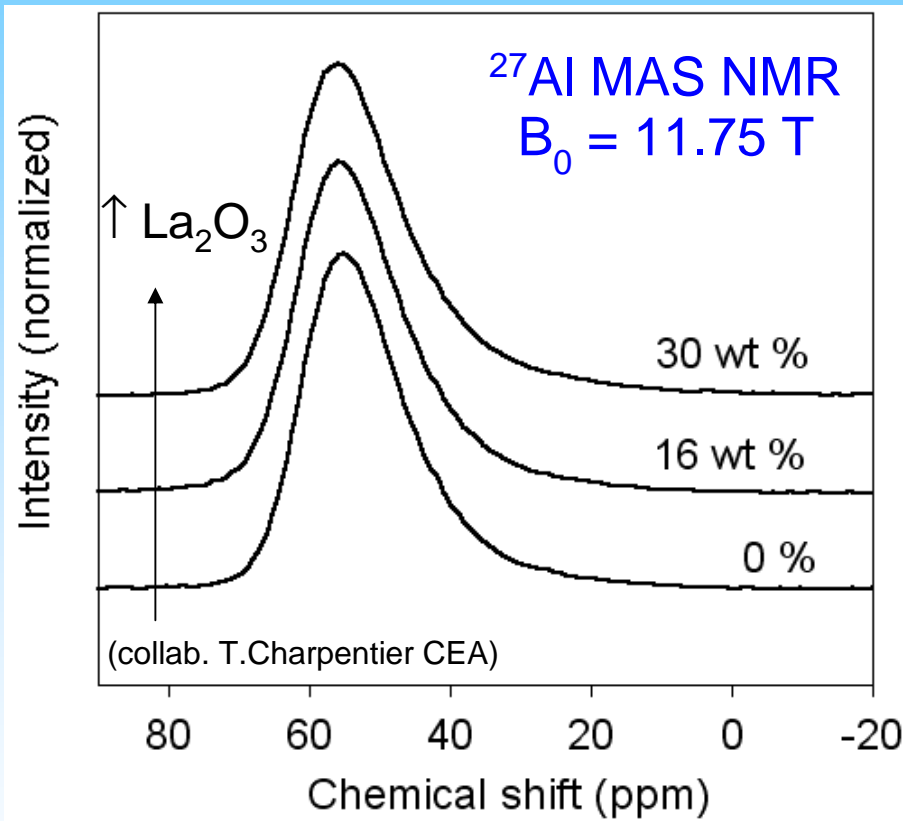


massif non résolu
(composition complexe)

Effet de la teneur en TR_2O_3 sur la structure du réseau vitreux aluminoborosilicaté

RMN ^{27}Al (TR = La)

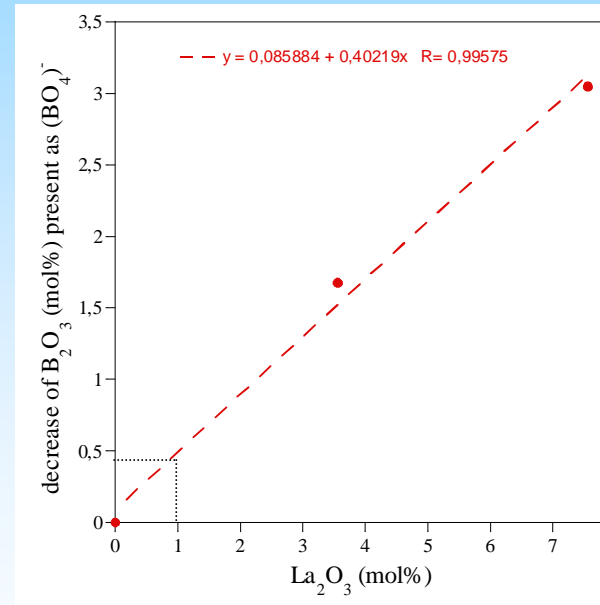
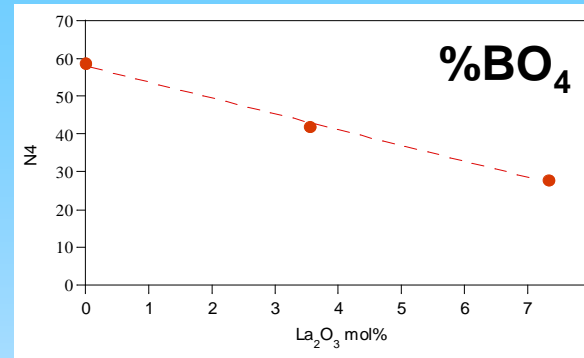
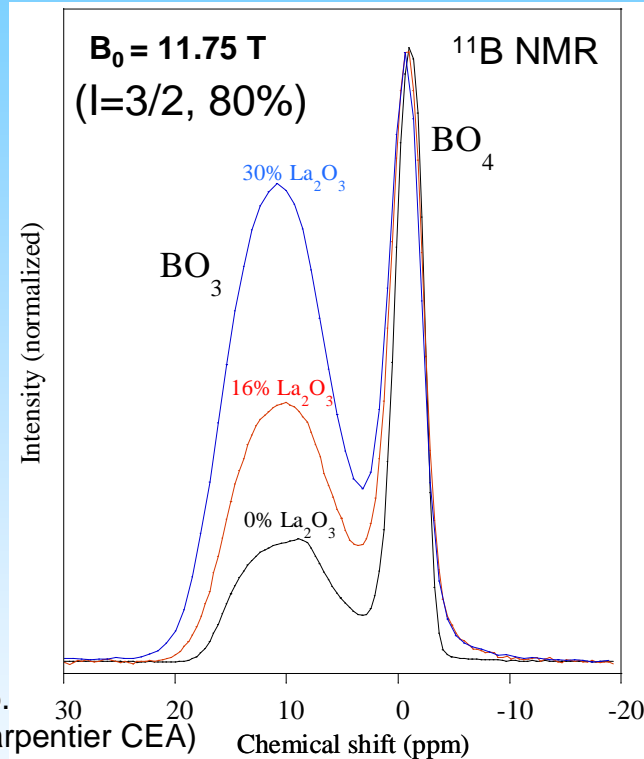
entités (AlO_4^-) uniquement



L'ajout de La_2O_3 n'a pas d'effet significatif sur les entités (AlO_4^-) qui restent préférentiellement compensées par les ions Na^+ (Na_2O + basique que La_2O_3)

Effet de la teneur en TR_2O_3 sur la structure du réseau vitreux aluminoborosilicaté

RMN ^{11}B (TR = La)



Explication possible: Existence d'une compétition entre TR et B pour leur association avec les cations Na⁺ permettant leur compensation de charge locale dans la structure du verre

1 mole La₂O₃ → disparition de 0,4 moles B₂O₃ (BO₄)⁻
→ 0,4 mole Na₂O disponible

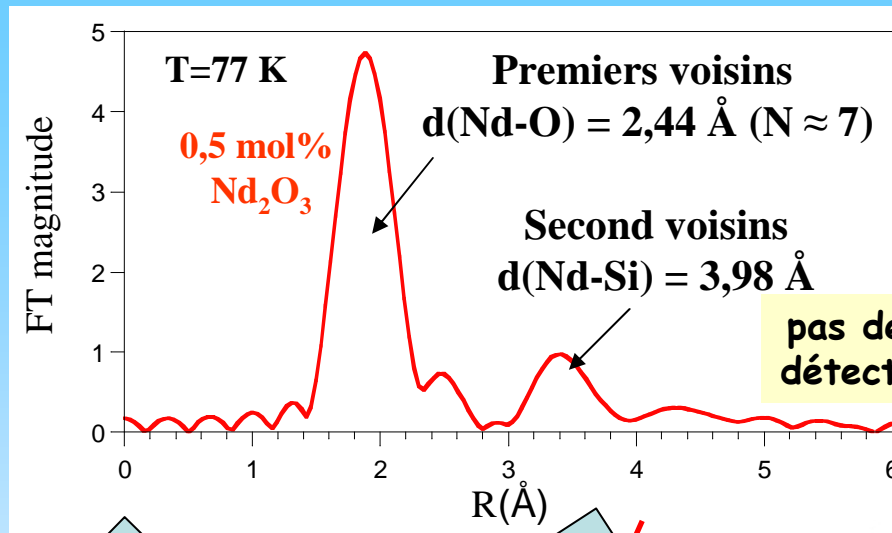
Localisation des cations Nd^{3+} au sein du réseau vitreux

Comparaison à des verres modèles simples de référence
contenant des cations Nd^{3+}

Verres	Composition (mol%)
Na-silicate	74,38 SiO_2 – 21,29 Na_2O – 4,33 Nd_2O_3
Nd aluminosilicate	75 SiO_2 - 15 Al_2O_3 - 10 Nd_2O_3
Na-poor borate	79 B_2O_3 - 20 Na_2O - 1 Nd_2O_3
Na-rich borate	64 B_2O_3 - 35 Na_2O - 1 Nd_2O_3
Nd metaborate	75 B_2O_3 - 25 Nd_2O_3

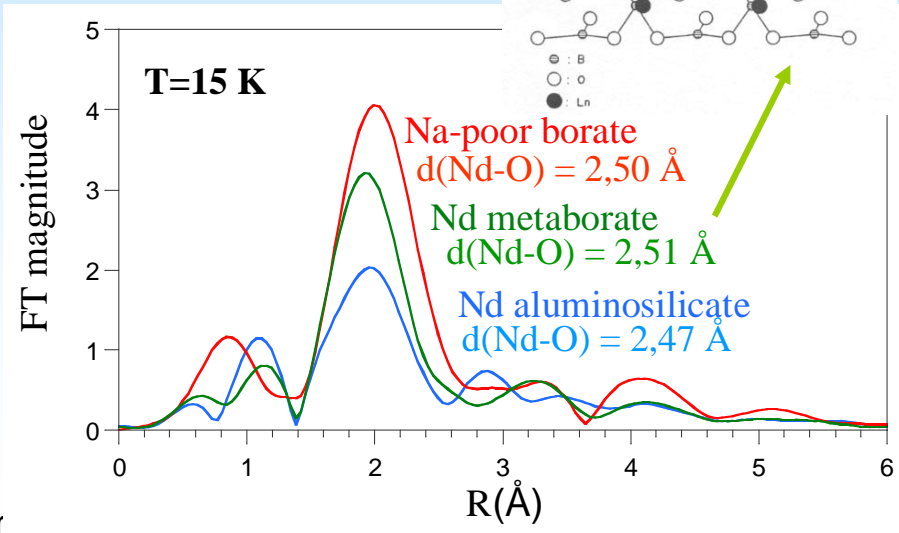
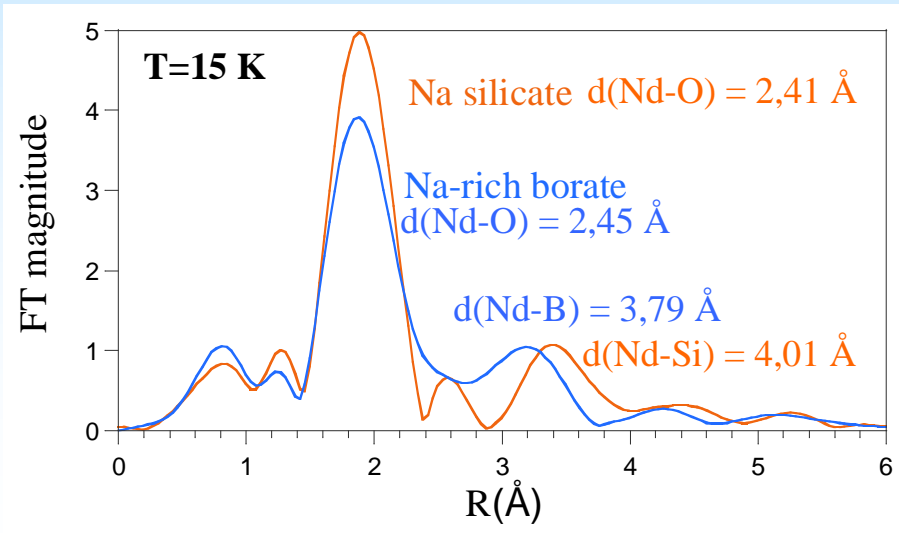
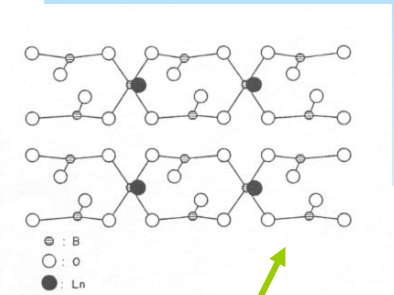
Etude de l'environnement des cations TR^{3+} (EXAFS Nd, seuil L_{III})

les Nd^{3+} cations seraient principalement localisés dans des régions dépolymérisées (silicatées) près des NBOs et des cations (Na^+ , Ca^{2+})

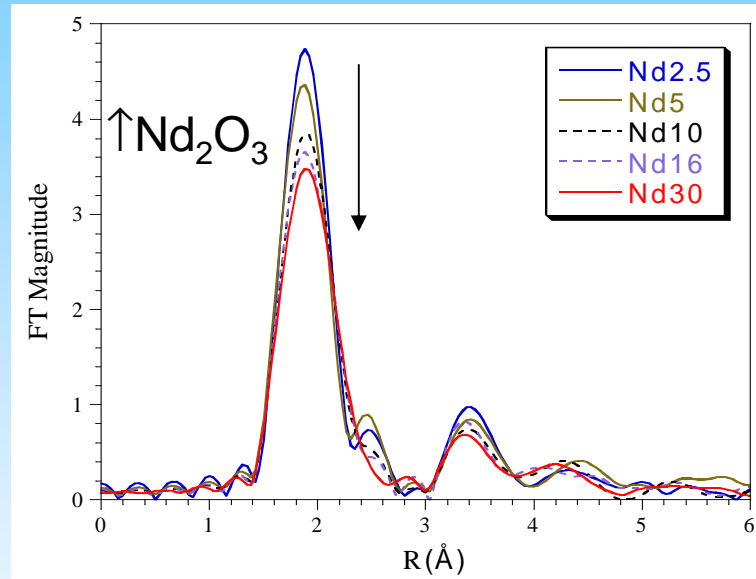


pas de liaisons Nd-O-Nd détectées à moins de 4 \AA

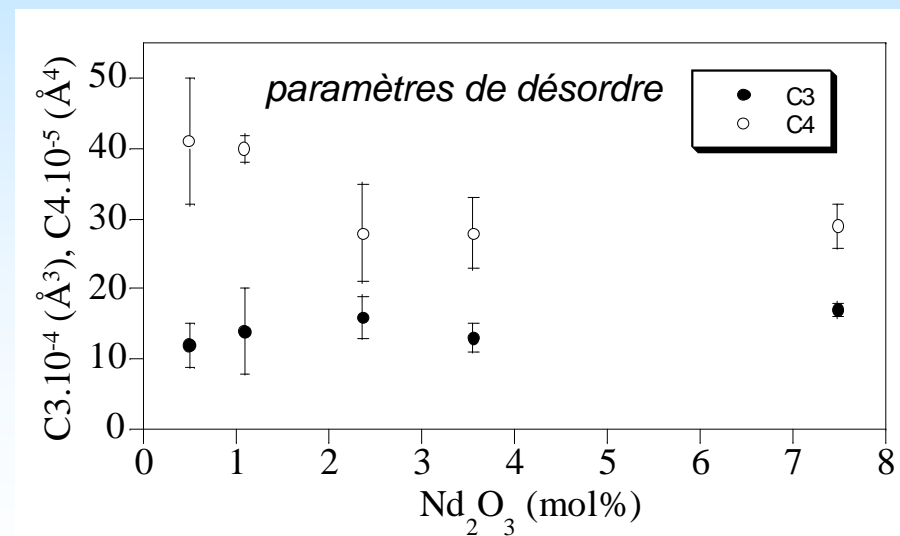
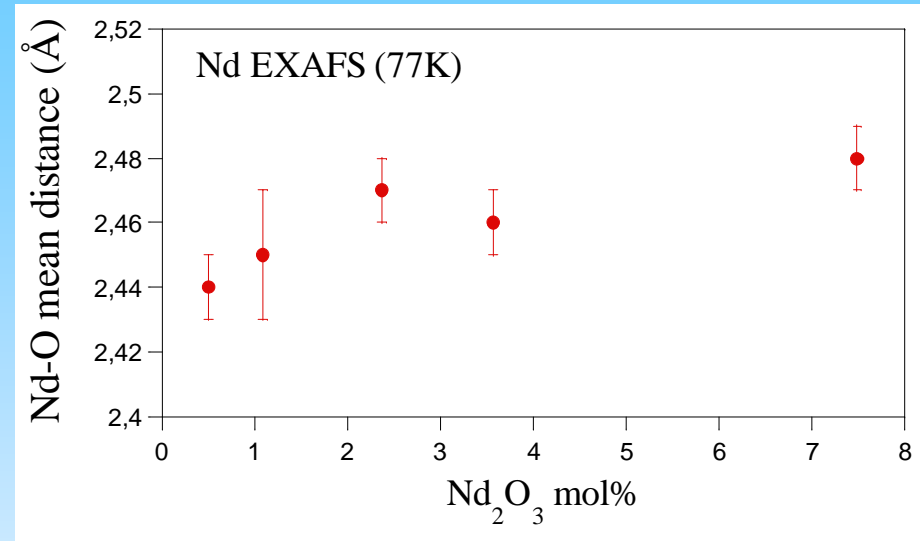
Très similaire au verre Na silicate



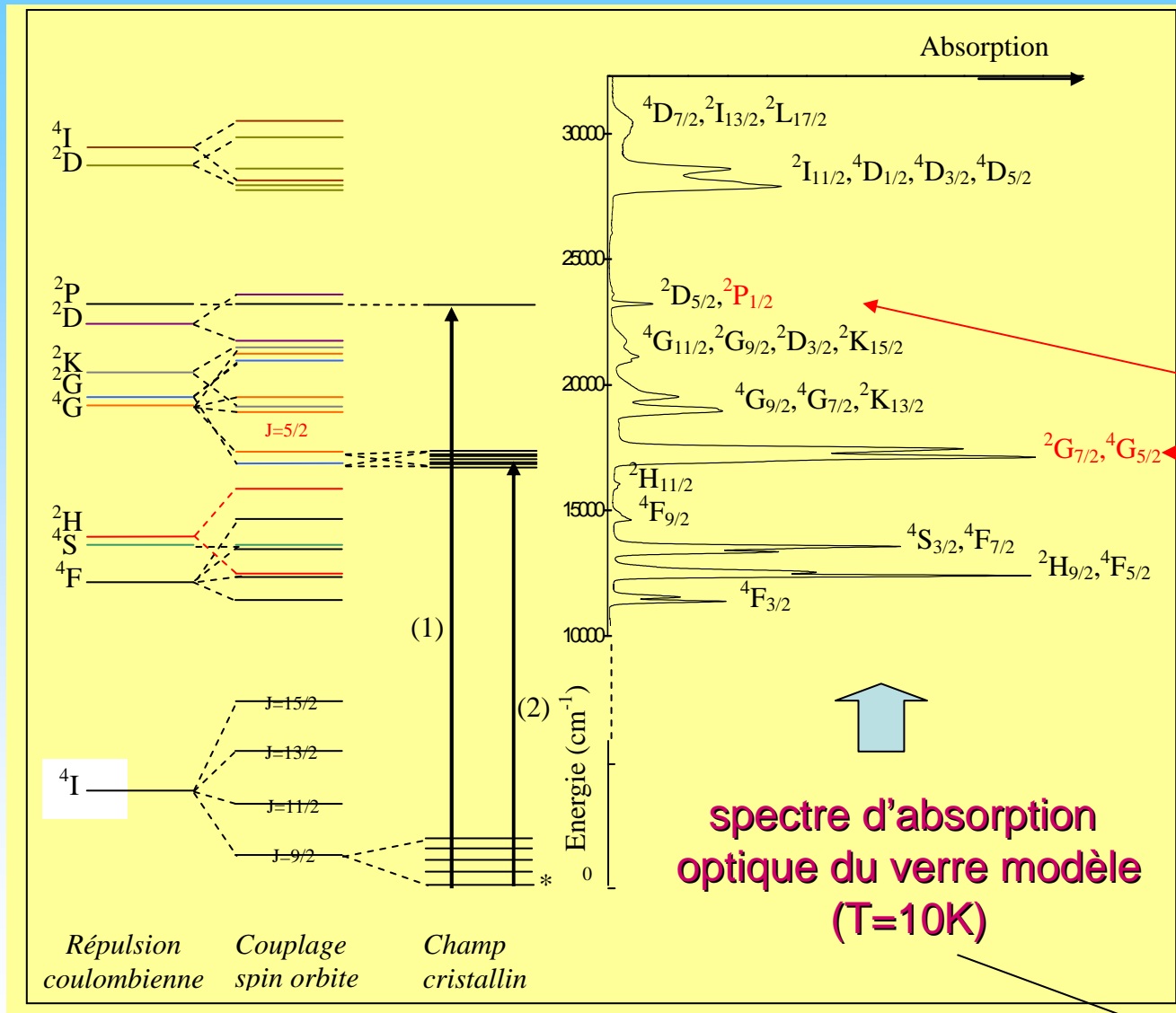
Etude de l'environnement des cations TR^{3+} (EXAFS Nd, seuil L_{III})



Faible évolution de la distance Nd-O mais plus de désordre (distribution plus grande de distances quand la concentration en Nd augmente)



Etude de l'environnement des cations TR³⁺ (absorption optique Nd³⁺)

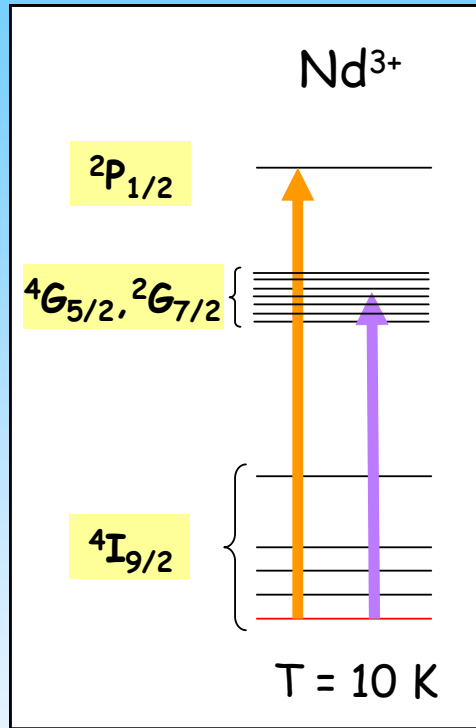


deux transitions intéressantes du point de vue structural (environnement Nd³⁺)

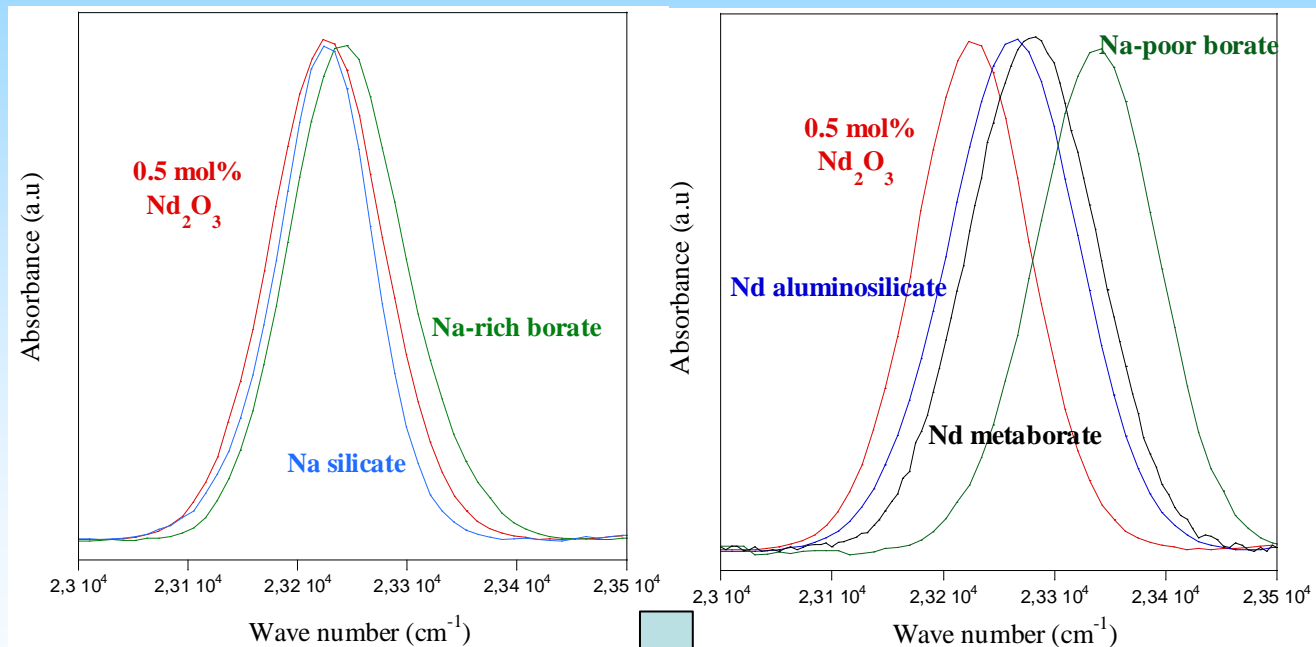
spectre d'absorption optique du verre modèle (T=10K)

Spectres plus simples à très basse T

Etude de l'environnement des cations TR³⁺ (absorption optique Nd³⁺)

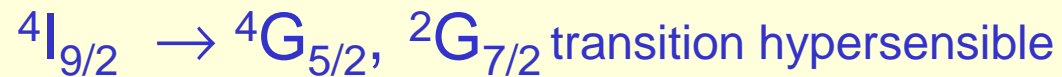


A 10K seulement une transition/type de sites et son énergie augmente quand le caractère covalent de la liaison Nd-O ↓ (par exemple lorsque le nombre de BOs dans l'environnement des cations Nd³⁺ ↑): Effet néphélauxétique (*Caro et al. J. Phys 1976*)

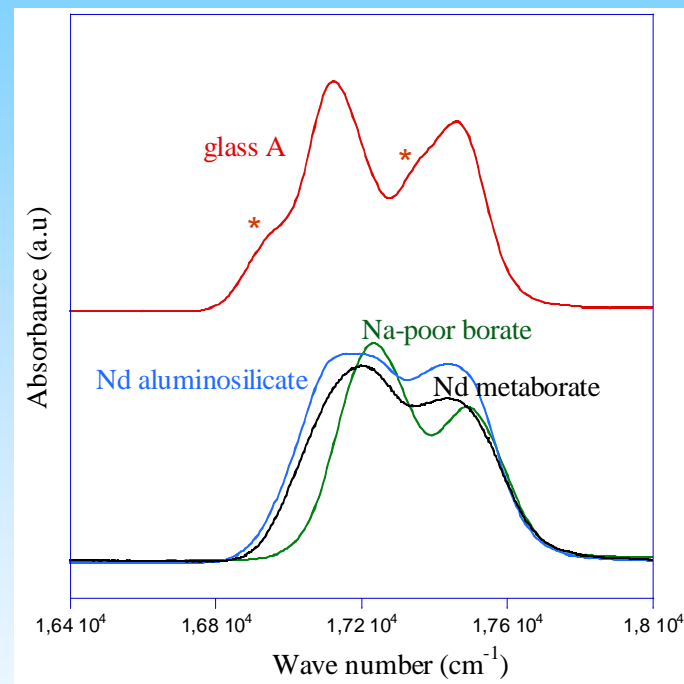
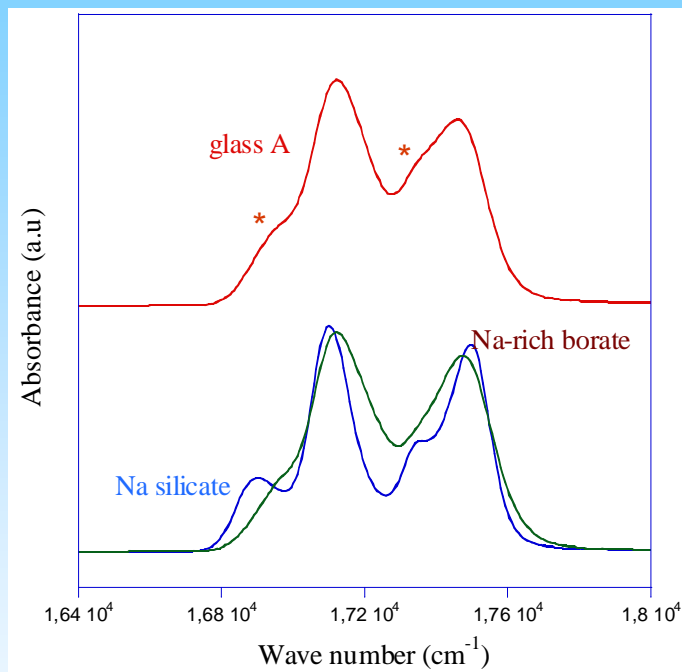


Les cations Nd³⁺ seraient principalement localisés dans des régions dépolymérisées près de NBOs et de cations Na⁺ et Ca²⁺

Etude de l'environnement des cations TR^{3+} (absorption optique Nd^{3+})



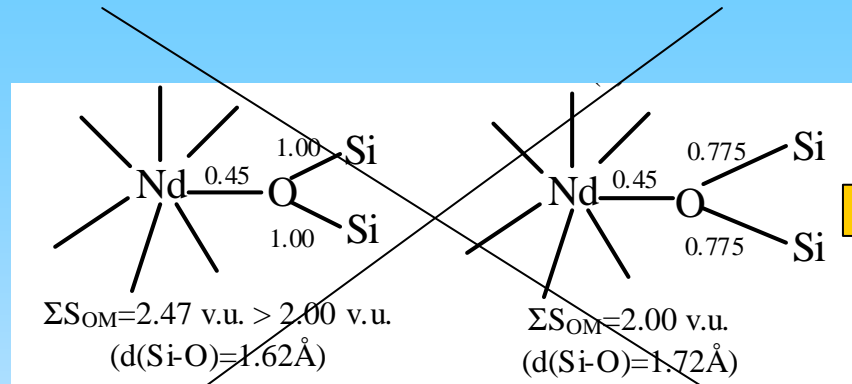
verre modèle A de base (16 mol% Nd_2O_3)



Les cations Nd^{3+} seraient principalement localisés dans des régions dépolymérisées près de NBOs et de cations Na^+ et Ca^{2+}

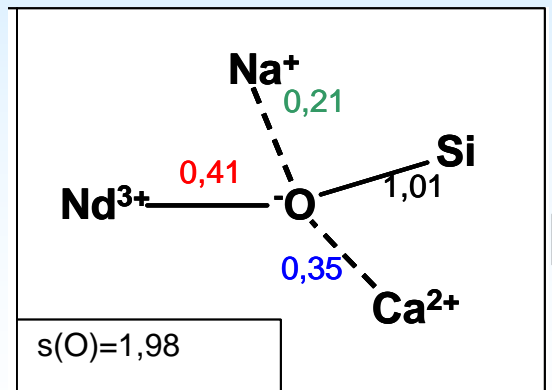
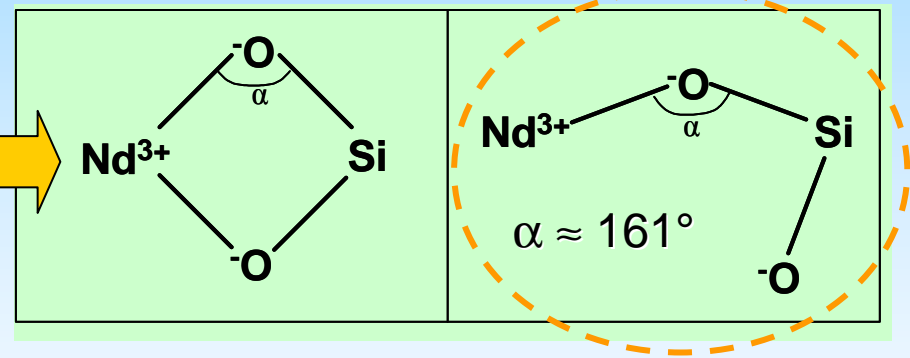
Mode de connectivité au réseau silicaté du polyèdre de coordination et compensation de charge locale des cations Nd³⁺

Brown et Shannon, 1973:
 $S_{iO} = \exp [(R_0 - R_{iO})/B]$



Connection
 par NBOs
 non par BOs

D'après les distances Nd-O, Nd-Si et Si-O
 connexion par les sommets pas les arêtes



Environnement
 local
 possible

Connexion préférentielle des cations TR^{3+} aux NBOs dans les verres de silicates alcalins (DM Er^{3+})

Name	Composition (mol%)		
	Er_2O_3	Na_2O	SiO_2
Ess1	1	0	99
Enss10	1	10	84
Enss20	1	20	79
Enss30	1	30	69
E2nss30	2	30	68

Du et al. JNCS (2005)

Coordination number around sodium and erbium ions^a

	Ess1	Enss10	Enss20	Enss30	E2nss30
Na-O		4.60	4.75	5.10	5.23
-NBO		2.25	2.91	3.45	3.50
-BO		2.35	1.84	1.65	1.73
Er-O	4.88	5.06	5.81	5.81	5.88
-NBO	3.00	4.88	5.19	5.50	5.44
-BO	1.88	0.18	0.62	0.31	0.44

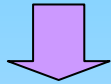
Na^+
connexion à la fois
à NBOs et BOs

Dans SiO_2 avec Na_2O
connexion préférentielle
à NBOs

Dans SiO_2 sans Na_2O
 Er^{3+} connexion à la fois
à NBOs et BOs

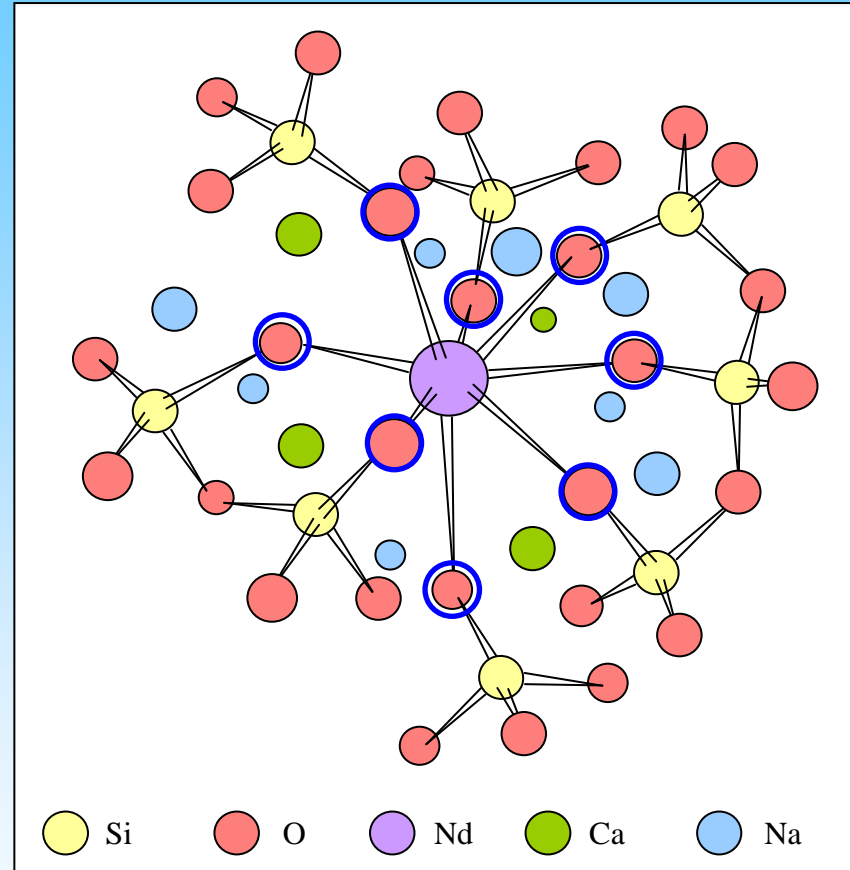
Bilan sur l'environnement local des ions Nd^{3+}

Environnement de Nd assez
bien défini



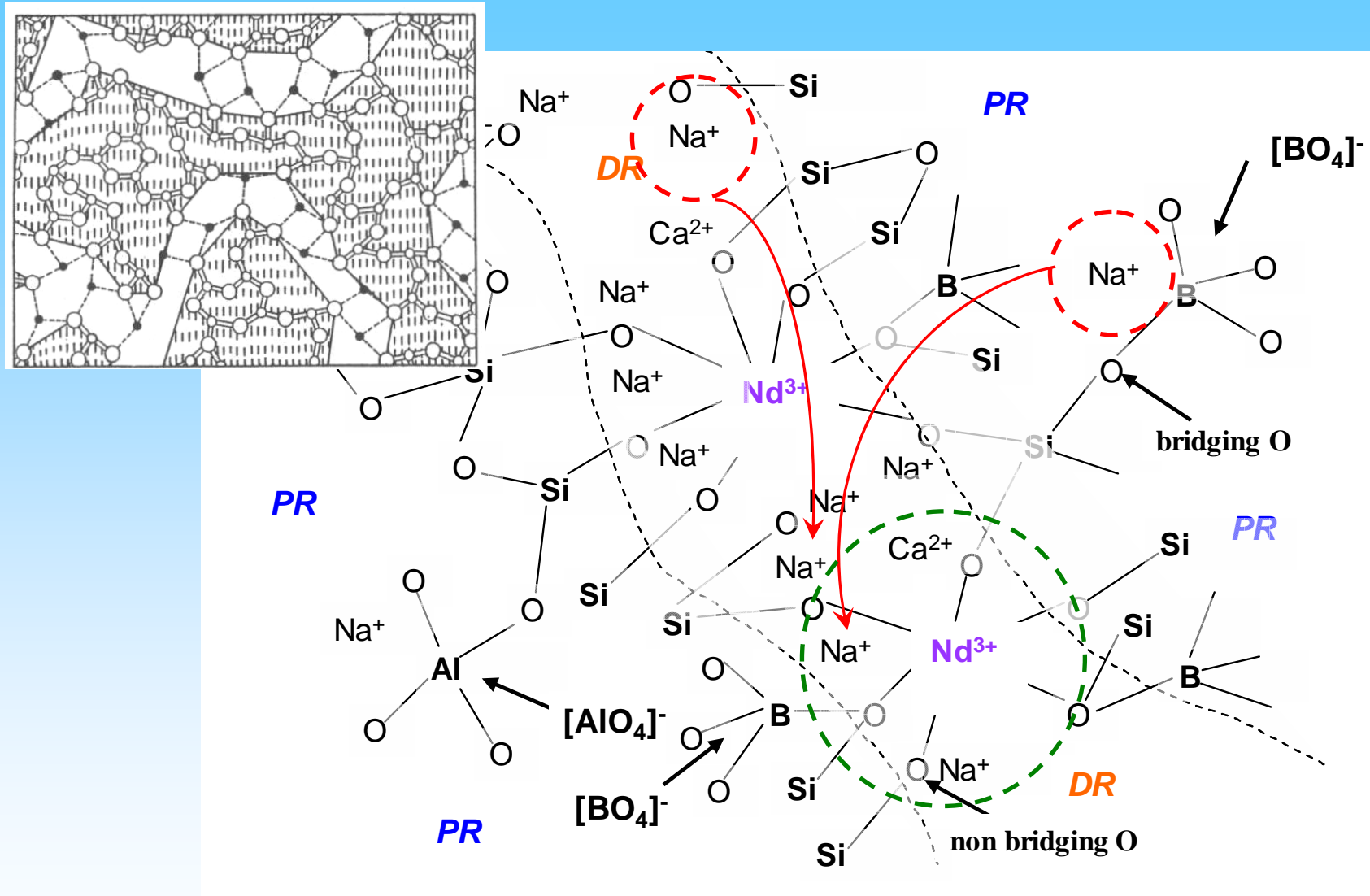
- Coordinence ≈ 7
- Nd lié à des NBOs
- Connections par les sommets
- Présence de Na et Ca dans l'environnement de Nd (compensation de charge)

Pour se « dissoudre » sous forme
de polyèdres isolés
dans le réseau vitreux (1 ion Nd^{3+})
7 NBOs nécessaires:
3 NBOs (Nd_2O_3)
4 NBOs (Na_2O , CaO)

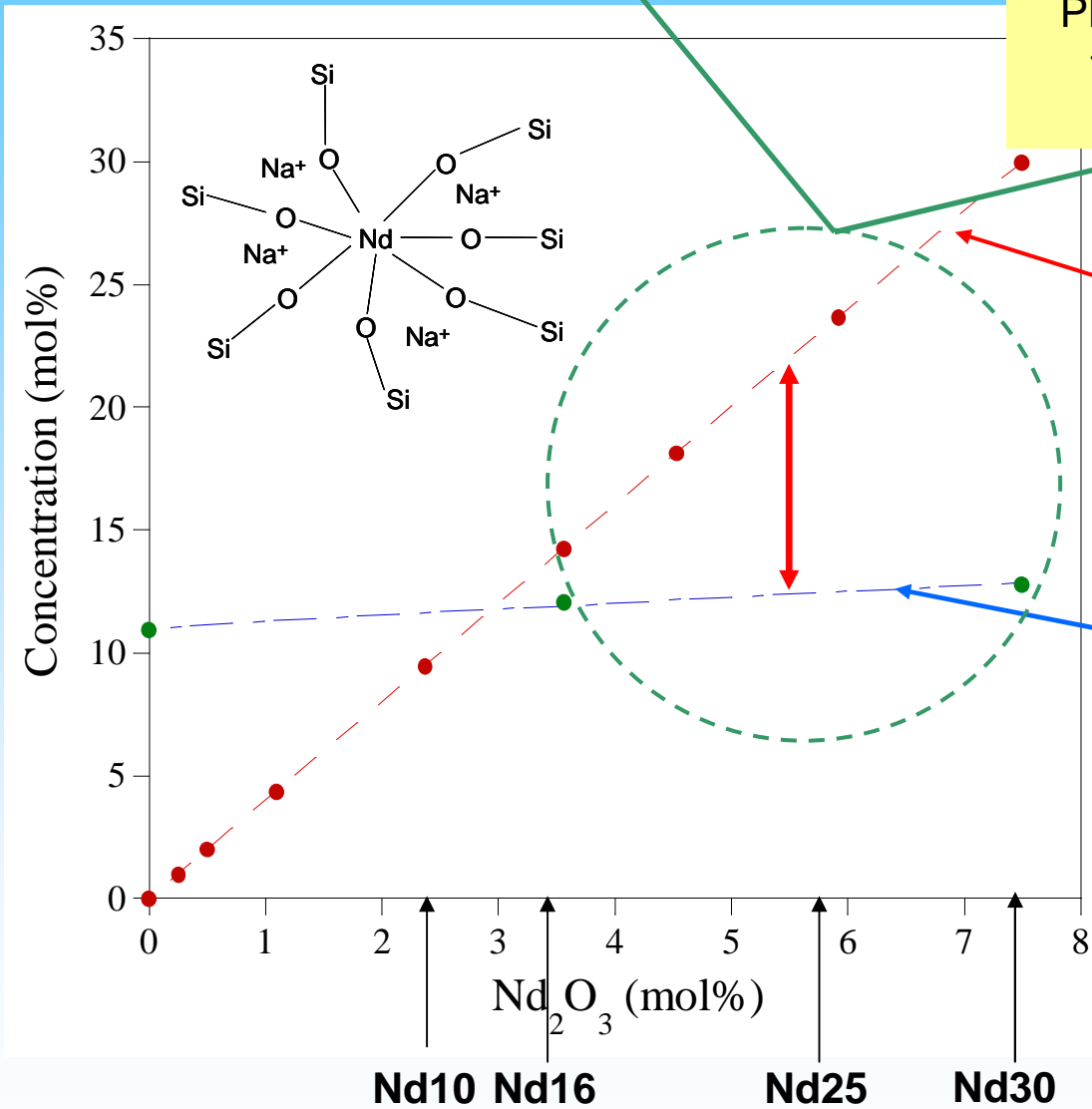


4 moles de ($\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$) sont
nécessaires pour permettre de
« dissoudre » 1 mole de Nd_2O_3

G.N. Greaves, *JNCS* (1985)



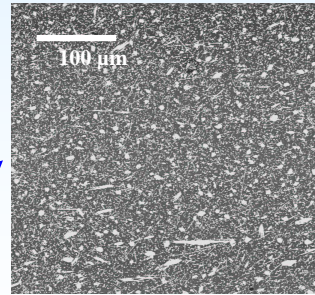
Problème de solubilisation $\text{Nd}^{3+} \Rightarrow \uparrow$ tendance à la cristallisation d'apatite



Plus assez de NBOs pour incorporer tous les ions Nd^{3+} sous forme de (NdO_7) isolés

$\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$ nécessaire pour la compensation de charge de Nd^{3+} dans DR
4 ($\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$) pour 1 Nd_2O_3

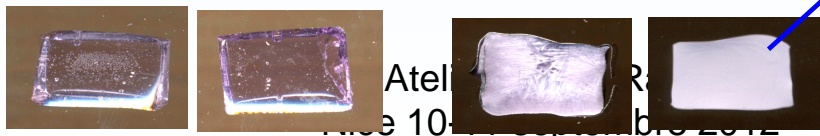
$\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$ disponible pour la compensation de charge de Nd^{3+} dans DR en tenant compte de la compensation de charge de $(\text{AlO}_4)^-$, $(\text{ZrO}_6)^{2-}$ et $(\text{BO}_4)^-$



MEB

Apatite $(\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2)$

refroidissement lent (6°C/min)



Atel

**Effet de la teneur en Al_2O_3
sur l'environnement et la solubilité
des ions TR^{3+}
et la structure du verre**

Atelier Terres Rares
Nice 10-11 septembre 2012

Verre A	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZrO ₂	TR ₂ O ₃
mol%	61.82	8.94	3.05	14.41	6.33	1.89	3.56 (16.35 wt% Nd)

$$R = 100.([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}]) / ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}] + [\text{Al}_2\text{O}_3])$$

de R=100 à R=35

mol%	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZrO ₂	Nd ₂ O ₃
R100	61.81	8.94	0	16.54	7.26	1.89	3.56
R87	61.81	8.94	3.05	14.41	6.33	1.89	3.56
R75	61.81	8.94	5.95	12.40	5.44	1.89	3.56
R50	61.81	8.94	11.90	8.27	3.63	1.89	3.56
R35	61.81	8.94	15.47	5.79	2.54	1.89	3.56

Composition

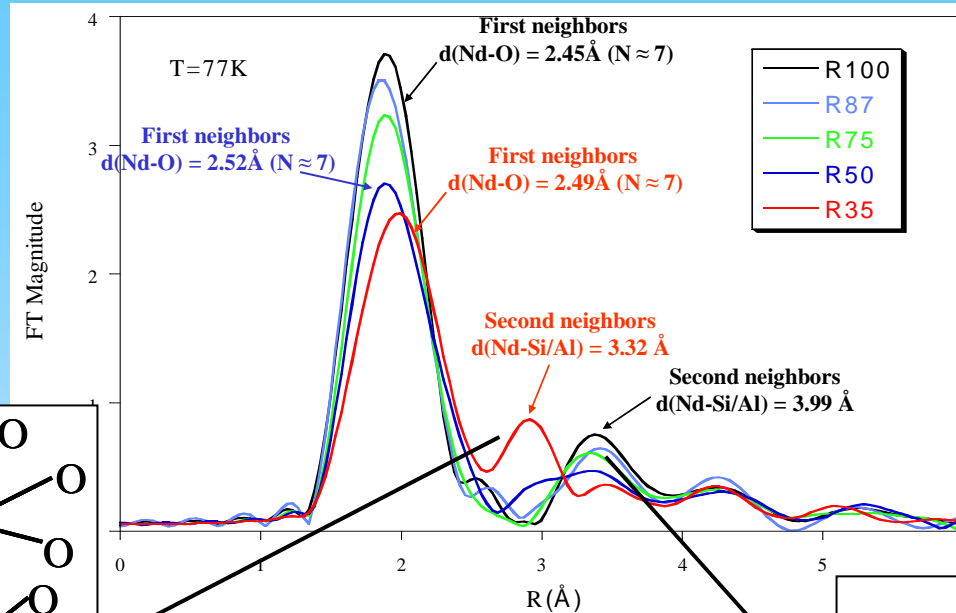
peralcaline (R>50)

metalumineuse (R=50)

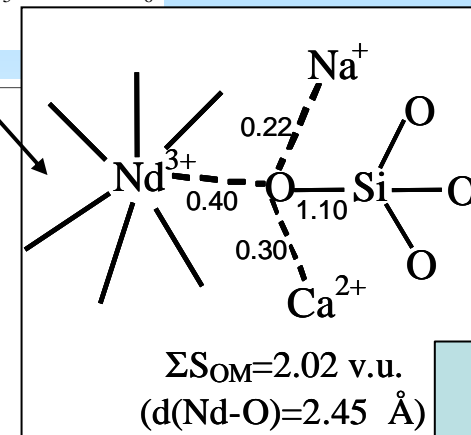
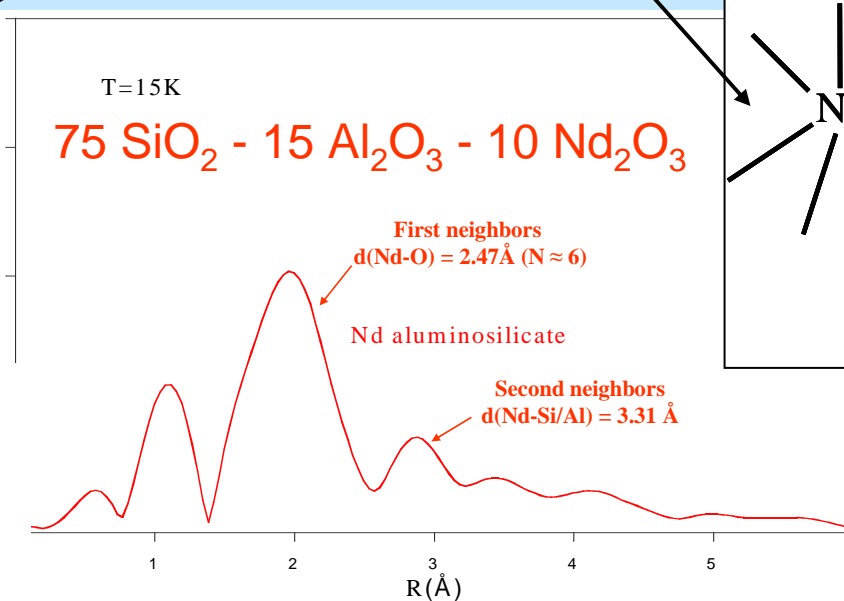
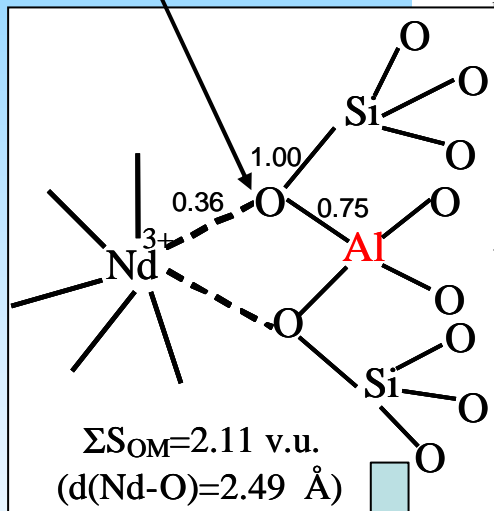
peralumineuse (R<50)

Verre A

Etude de l'environnement des cations Nd^{3+} (EXAFS)



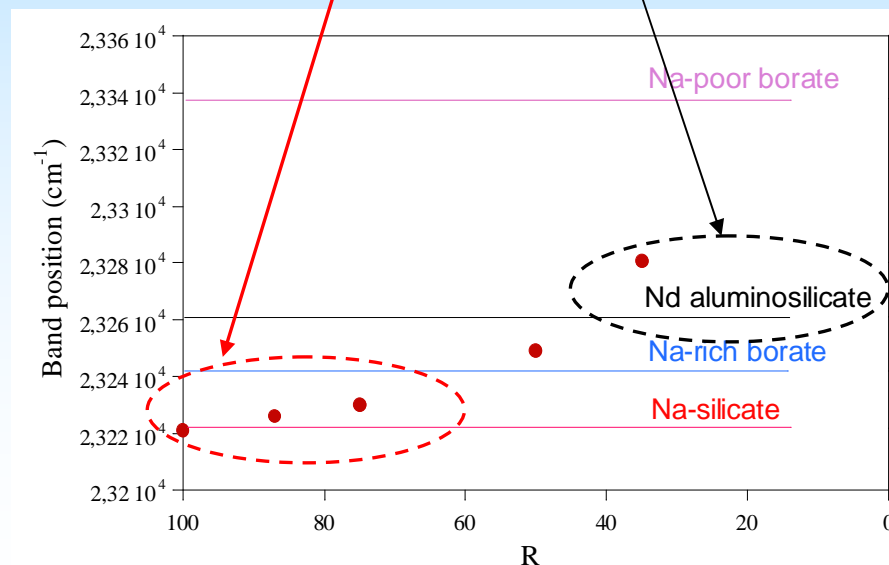
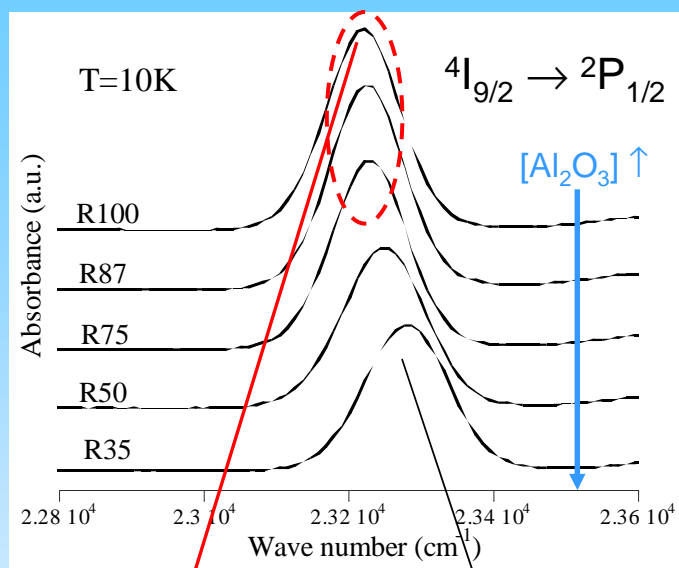
$Nd-O-Al = 101^\circ$



les cations Nd^{3+} deviennent en partie compensateurs des entités $(AlO_4)^-$

les cations Nd^{3+} agissent en tant que modificateurs près des NBOs

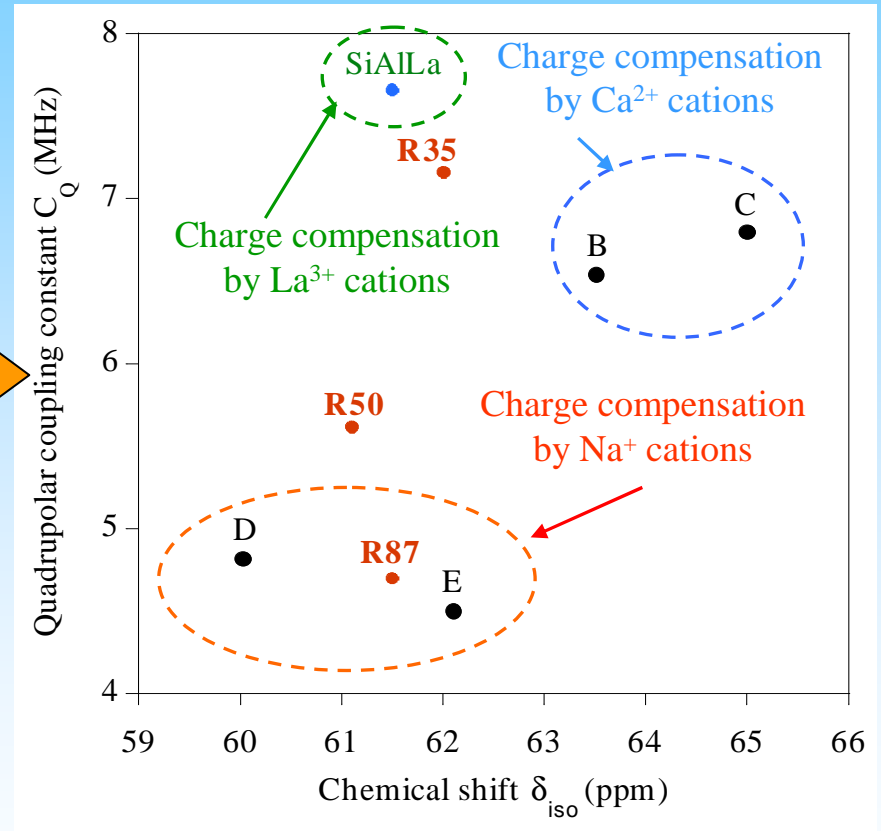
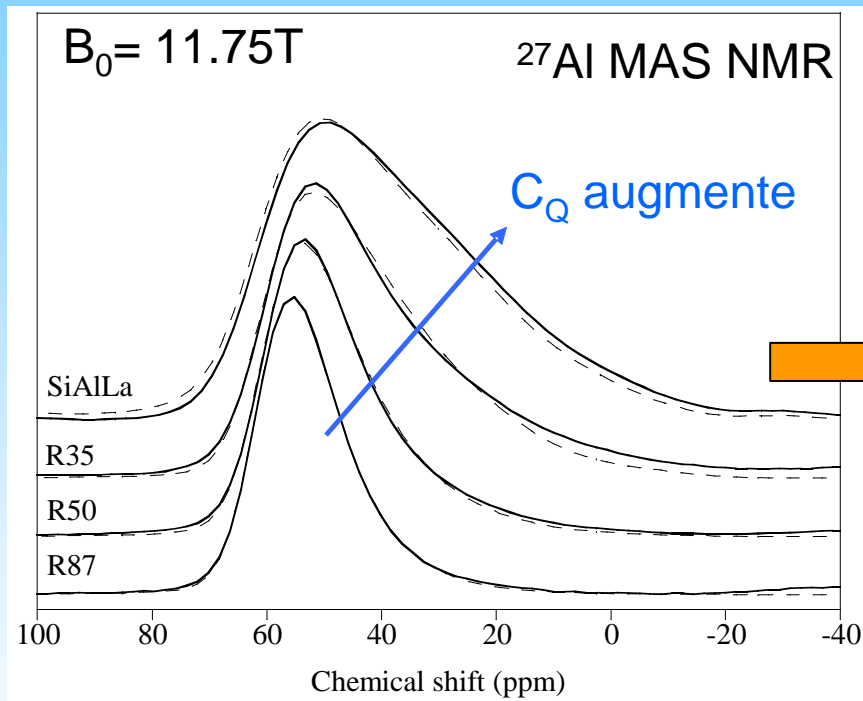
Etude de l'environnement des cations Nd^{3+} (optique)



Confirmation des résultats EXAFS

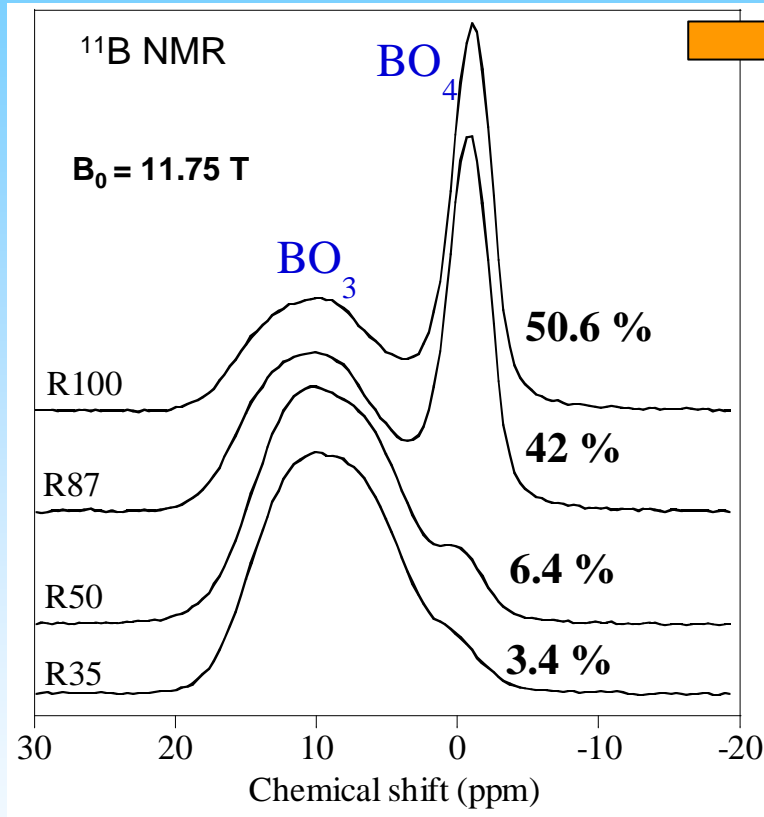
Etude de l'environnement de Al (^{27}Al MAS NMR)

TR = La



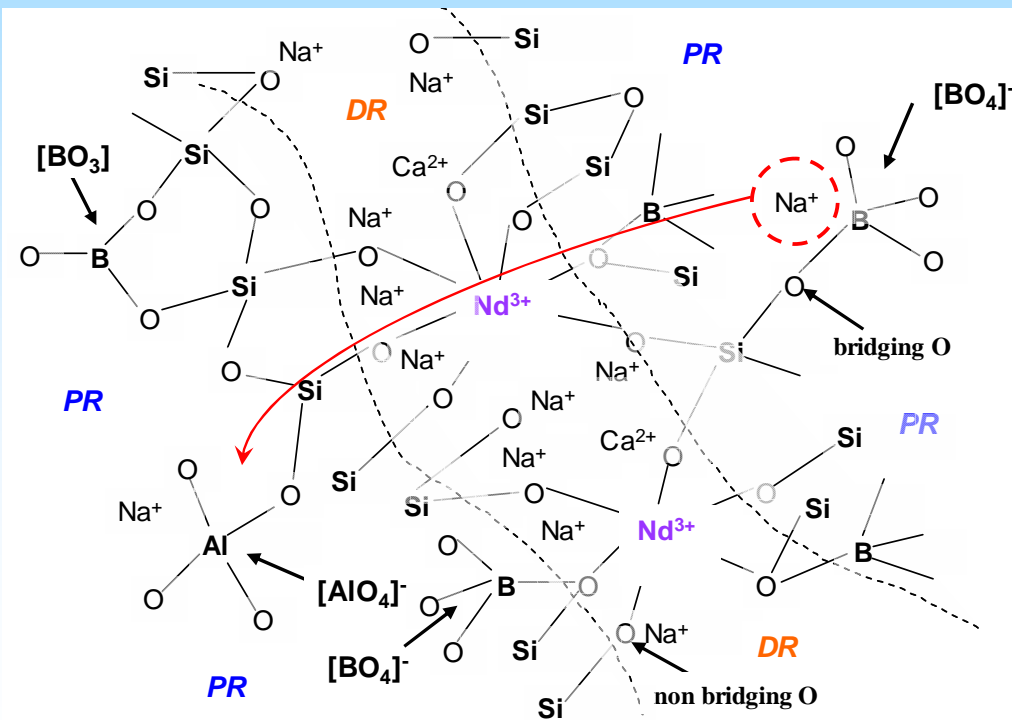
Etude de l'environnement du bore (^{11}B MAS NMR)

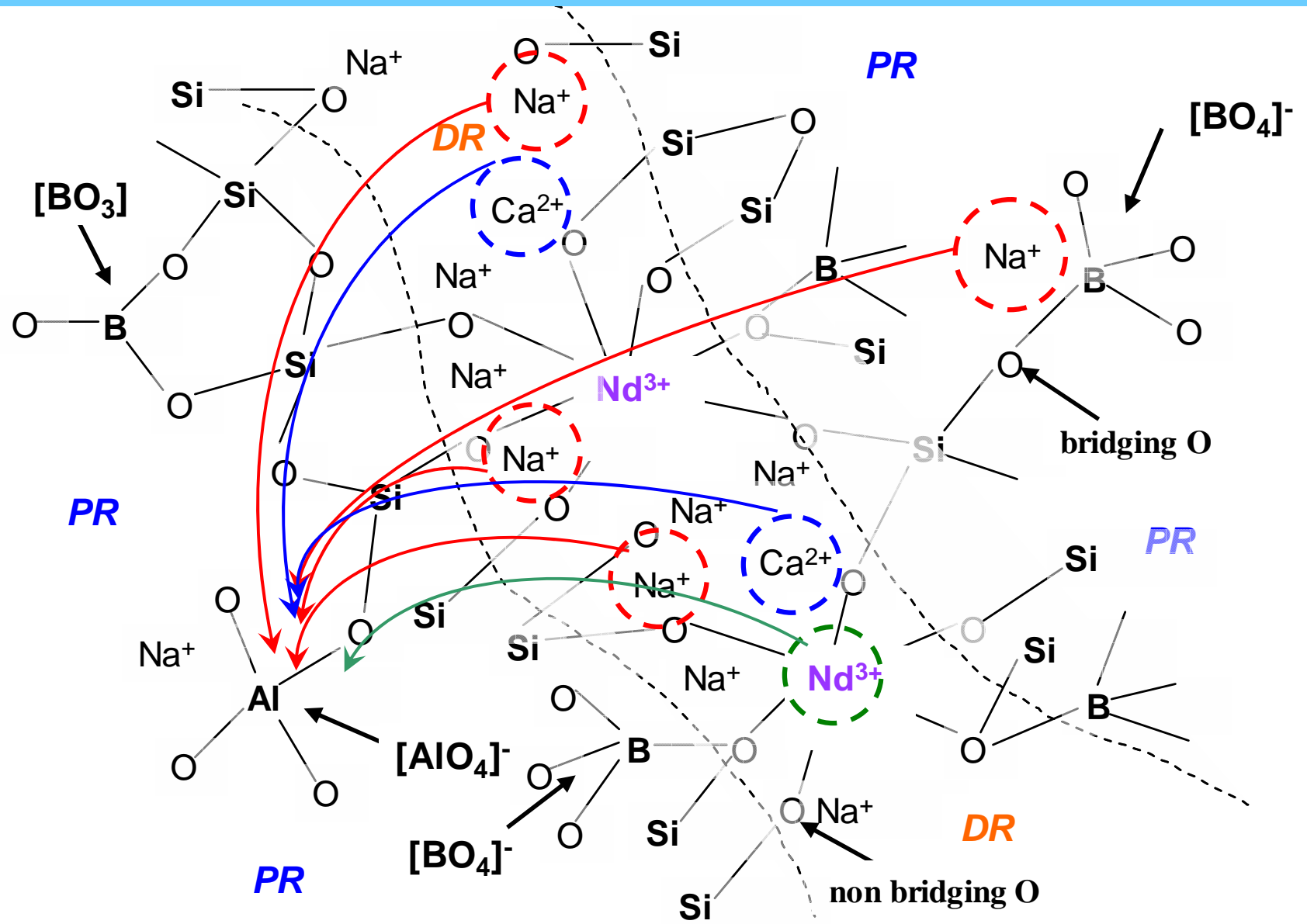
TR = La

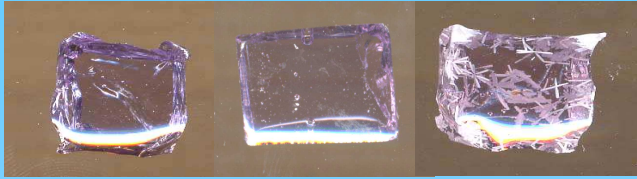


Forte décroissance de N4
 quand R augmente

Compensation de charge préférentielle
 de $(\text{AlO}_4)^-$ par rapport à $(\text{BO}_4)^-$:
 déplacement de l'équilibre $(\text{BO}_4)^- \leftrightarrow \text{BO}_3$
 vers la droite



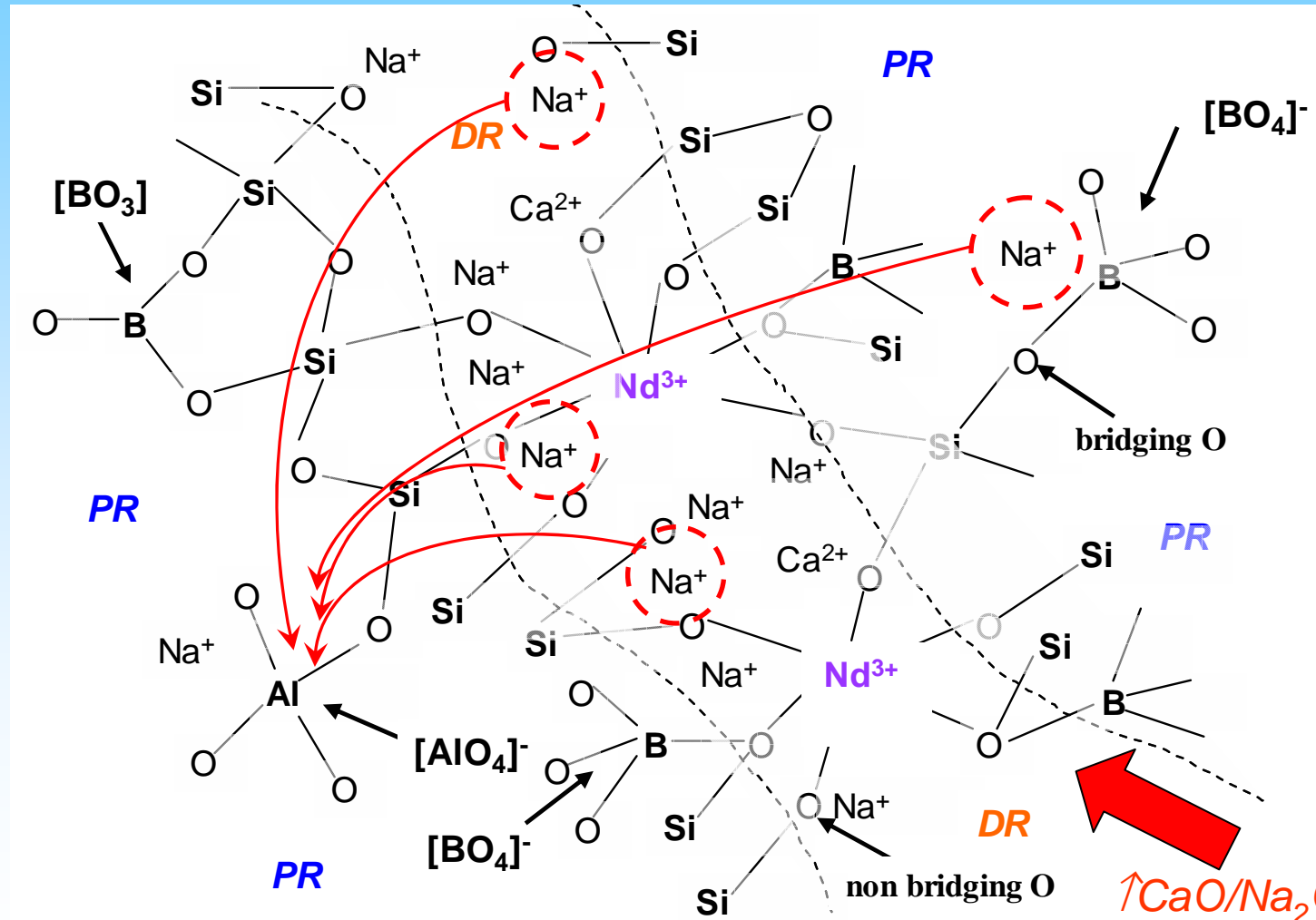




R100 R87 R75 →

refroidissement contrôlé de la fonte (6°C/min)

↑ cristallisation d'apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$



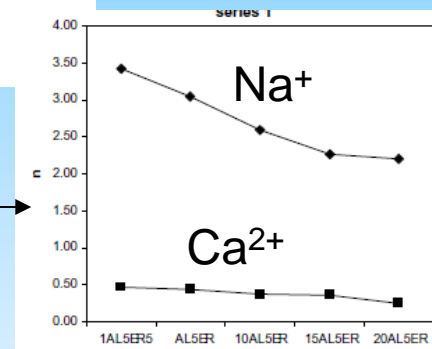
↑ CaO/Na₂O ratio dans DR
(et ↓ NBOs of DM)

Evolution de la connexion des cations TR^{3+} aux NBOs et BOs dans les verres $SiO_2-Na_2O-CaO-Al_2O_3$ (DM Er^{3+})

Sample	SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3	Er_2O_3	Al_2O_3/SiO_2
1AL5ER	69.91	13.9	10.48	0.95	4.76	0.014
5AL5ER	67.18	13.37	10.09	4.5	4.76	0.067
10AL5ER	64.08	12.76	9.61	8.77	4.78	0.137
15AL5ER	61.25	12.2	9.19	12.58	4.78	0.205
20AL5ER	58.77	11.7	8.82	15.93	4.78	0.271

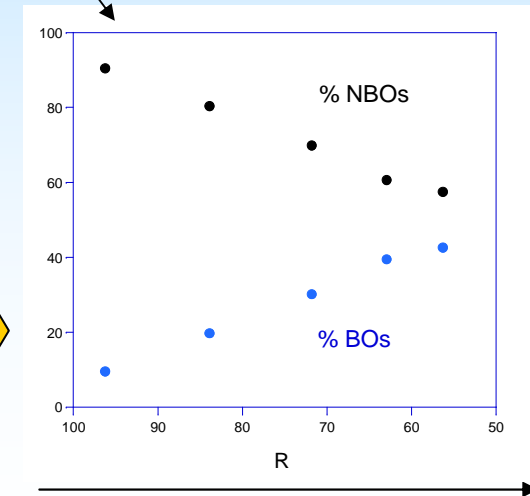
Corradi et al. JNCS (2008)

sphère coordination Er^{3+}

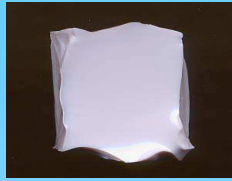


$\uparrow Al_2O_3$

	1A15ER	5AL5ER	10AL5ER	15AL5ER	20AL5ER
Si-BO	75.94	79.55	79.95	84.05	86.02
Si-NBO	24.06	20.45	20.05	15.95	13.98
Ca-BO	8.65	10.45	38.56	57.49	60.65
Ca-NBO	91.35	89.55	61.44	42.51	39.35
Er-BO	9.53	19.66	30.14	39.44	42.53
Er-NBO	90.47	80.34	69.86	60.56	57.47

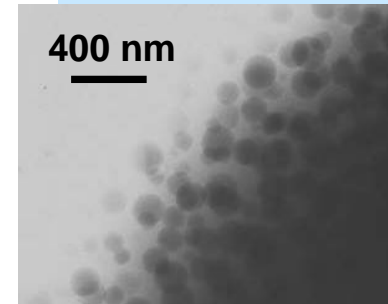
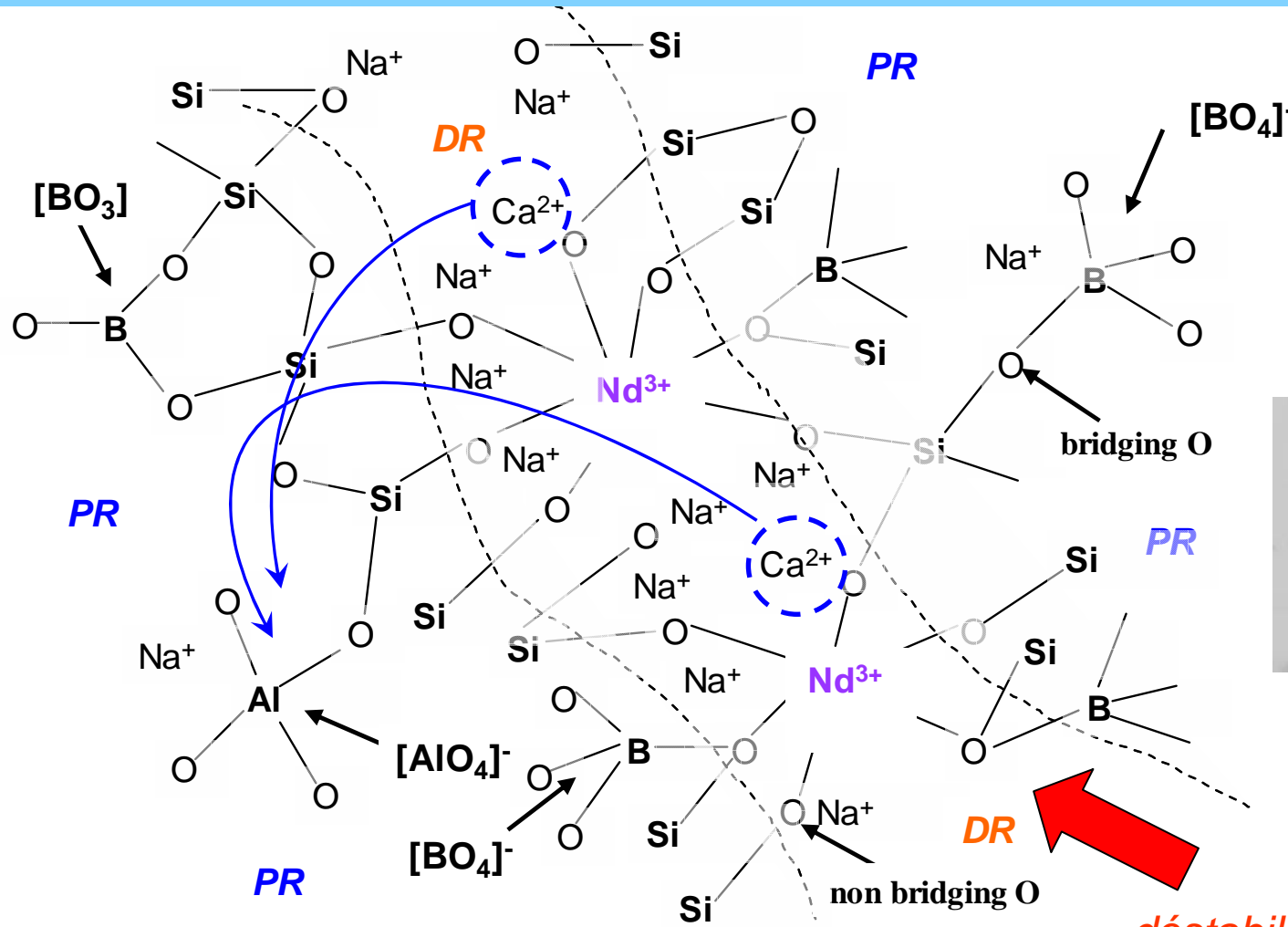


$\uparrow Al_2O_3$



R50

refroidissement contrôlé de la fonte (6°C/min)
séparation d'une phase riche en Nd
sans cristallisation



déstabilisation de Nd³⁺

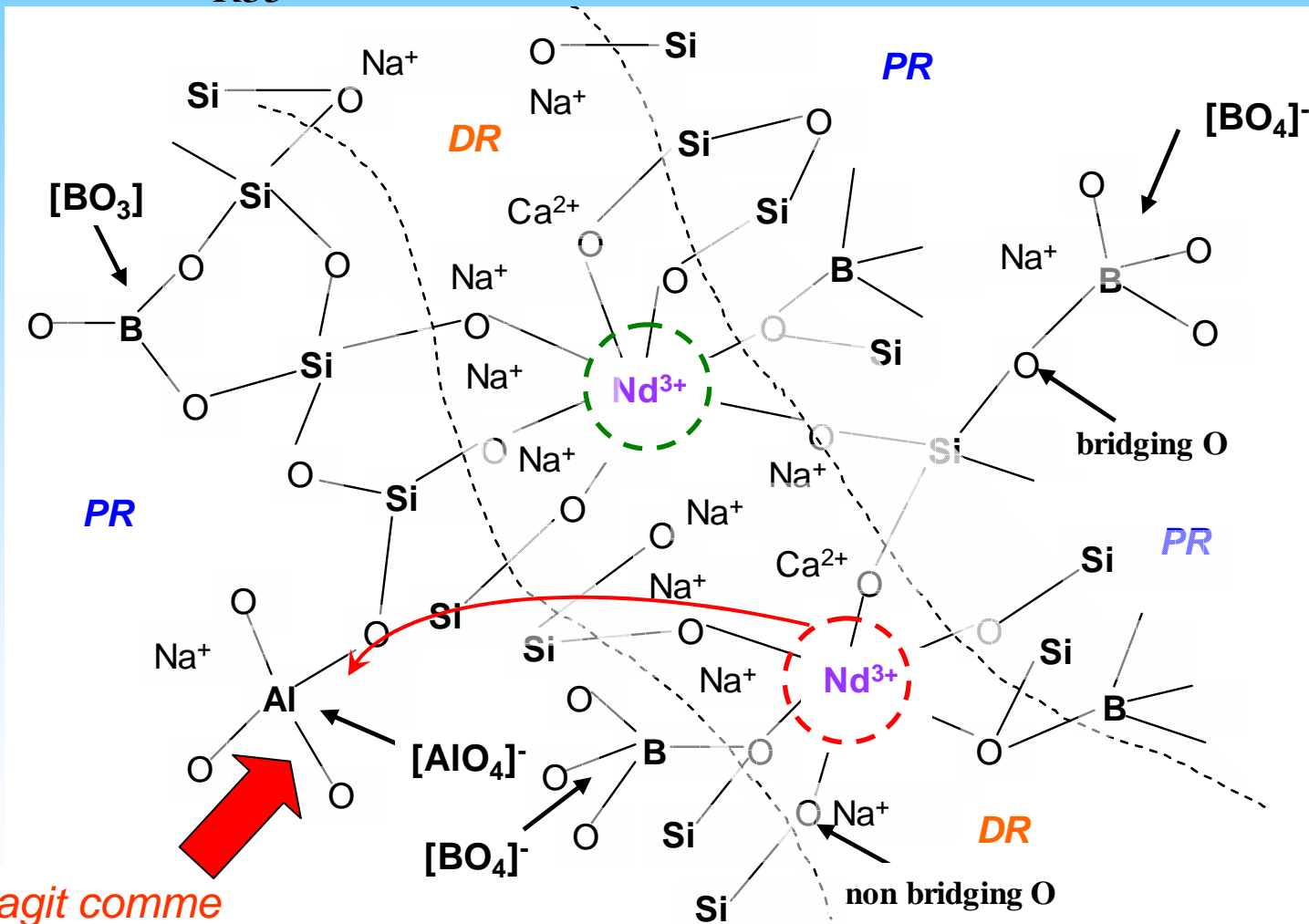


R35

refroidissement contrôlé de la fonte (6°C/min)

dispersion des cations Nd^{3+} dans le réseau aluminoborosilicaté

↑ solubilité Nd (pas de cristallisation)

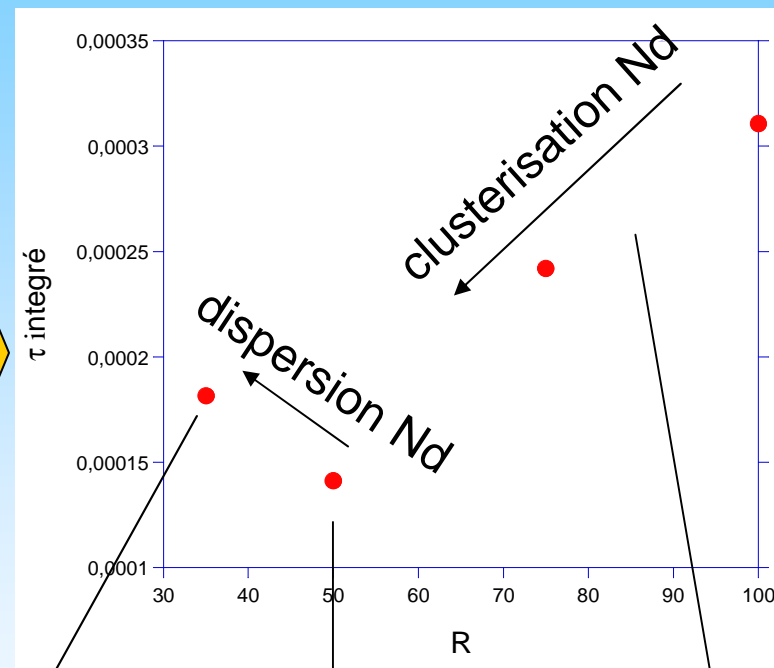
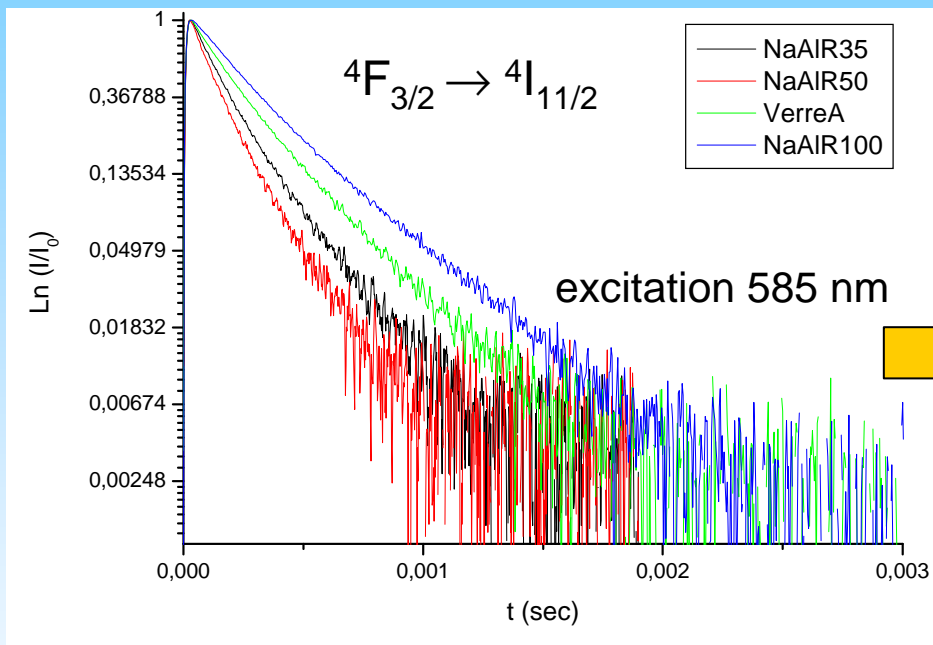


Nd^{3+} agit comme compensateur de charge des entités $(AlO_4)^-$

Etude de la distribution des cations Nd^{3+} (luminescence)



temps de vie intégré



courbes de déclin de fluorescence

peralumineux

metalumineux

peralcalin

Conclusions

- Les cations TR^{3+} agissent comme des **modificateurs** (formation de NBOs) (TR_2O_3 basique)
- Les cations TR^{3+} sont préférentiellement localisés dans des **régions dépolymérisées du réseau silicaté** (i.e. régions riches en NBOs produits par Na^+ et Ca^{2+}), pas metaborate. **Nécessité de compensation de charge locales** suffisante (sinon ↓ solubilité: cristallisation phase riche en TR).
- Les cations TR^{3+} rentrent en compétition avec le bore (mais pas avec l'aluminium) pour leur compensation de charge avec les cations Na^+ et Ca^{2+} . Présence de bore possible dans l'environnement des TR^{3+} (à préciser).
- L'augmentation de la **teneur en Al_2O_3 a un fort impact** à la fois sur:
 - la structure du réseau (↓NBOs, ↓ BO_4)
 - l'environnement des cations TR^{3+} (**évolution du rôle structural de modificateur à compensateur de charge des unités AlO_4**)
 - la tendance à la séparation de phase et à la cristallisation de la fonte (augmentation de la solubilité des TR pour les compositions peralumineuses)

Remerciements

CEA Marcoule pour sa contribution à ces études

Etudiants en thèse (I. Bardez-Giboire, A. Quintas)

Odile Majérus (LCMCP Chimie-ParisTech)

Thibault Charpentier (CEA Saclay)