



Sujet proposé pour un début de contrat en octobre 2018

TITRE du SUJET : Du vanadium dans les verres aux verres de vanadate: des matériaux à la formation de l'Univers.

Directeur (trice) :

Neuville Daniel, (DR), neuville@ipgp.fr

Co-directeur (trice) / Co-encadrant(e) :

Baudelet François, (DR), francois.baudelet@synchrotron-soleil.fr

Hennet Louis, (IR) louis.hennet@cnrs-orleans.fr

Equipe d'accueil : à préciser et supprimer la ligne inutile

IPGP- Equipe de Géomatériaux – UMR7154

Financement :

Contrat doctoral avec ou sans mission d'enseignement

Plus de renseignement voir : <http://ed560.ipgp.fr>, Rubrique : Offres_de_thèse
Il est indispensable de faire acte de candidature sur le site de l'Ecole doctorale

Développement du Sujet : (1 à 2 pages)

Le vanadium est un élément chimique fondamental pour la compréhension des phénomènes de différenciation planétaire et la formation des corps protosolaires, mais également il joue un rôle très important dans l'industrie et dans les sciences des matériaux. La spéciation du vanadium apportera des éléments de réponse pour :

- i) **retracer l'origine des roches dans notre système solaire** ; les laves volcaniques terrestres présentent un équilibre V^{4+}/V^{5+} , les roches martiennes, un équilibre V^{4+}/V^{3+} , les roches lunaires V^{3+}/V^{2+} , et les corps parentaux solaires sont proches d'un potentiel V^{2+} [1,2,3];
- ii) **améliorer son pouvoir colorant** en fonction de la composition chimique des matériaux et de ces 5 états de valences : V^0 métal, V^{2+} violet, V^{3+} vert, V^{4+} bleu, V^{5+} jaune-brun qui font de lui, un élément recherché dans l'industrie [4];
- iii) **d'un point de vue théorique** dans les systèmes vitreux, le vanadium peut être un élément formateur de réseau sous sa valence V^{5+} , qui se substitue facilement au bore ou au phosphore pour former des verres [5,6]; et jouer un rôle différent sous une autre valence ;
- iv) les verres de vanadate peuvent être de **bonnes matrices de stockage de déchets**, notamment les déchets riches en soufre [7].

Mais en plus, de ces quatre points, le vanadium est considéré comme un élément incompatible (qui reste dans la phase liquide lors des processus de cristallisation fractionnée [1,3]). De plus, le vanadium, de part ses nombreuses valences, présente également un enjeu important pour ses hautes performances électrochimiques et joue **un rôle non négligeable dans des accumulateurs au lithium** [8].

Mais, malgré tout ces points fort importants tant en science de la terre qu'en science des matériaux, le vanadium est un élément peu étudié et mal compris notamment au niveau de ces changements de rôle entre modificateur et formateur de réseau dans un verre ou un liquide en fonction de ses différents états de valence.

Le but de cette thèse sera dans un premier temps, de mesurer et modéliser les propriétés macroscopiques dans des systèmes simples $V_2O_5-B_2O_3-BaO/CaO$ et $V_2O_5-B_2O_3-Li_2O$. Ensuite ces matériaux seront caractérisés par diffraction de rayons X (DRX) et de neutrons ainsi que par absorption de rayons X. Ces études structurales s'effectueront à température ambiante (LLB et SOLEIL) et à haute température (SOLEIL) avec le fil chauffant déjà utilisé sur synchrotron, notamment à SOLEIL [9]. En plus d'étudier les propriétés et la structure des liquides à haute température, nous étudierons également les mécanismes de nucléation et de croissance des phases à base de vanadate.

Des études en RMN du V seront également possible grâce à l'infrastructure IR-RMN d'Orléans, avec laquelle une longue collaboration entre Massiot et Neuville a déjà montré l'utilité de coupler RMN/XANES/DRX en étudiant le rôle de Al dans les silicates vitreux et fondus [10].

Résultats attendus :

- i) Une meilleure connaissance du rôle du vanadium dans les matériaux, en fonction de sa valence, et des conditions de température et fugacité d'oxygène, ce qui apportera une meilleure compréhension des formations des processus d'accrétion et différenciation planétaire,
- ii) Une bonne évaluation du rôle du vanadium dans les verres et les liquides (formateur ou modificateur de réseau),
- iii) La vérification du rôle d'élément incompatible du vanadium dans les silicates vitreux et fondus ainsi que la détermination expérimentale des coefficients de partition en fonction de la valence du vanadium,
- iv) une amélioration des procédés industriels de coloration des matériaux,
- v) une ouverture vers de nouveaux matériaux pour l'inertage de déchets spécifiques,
- vi) une ouverture vers de nouveaux matériaux amorphes à fort potentiel électrolytique.
- Enfin les résultats obtenus permettront d'améliorer les modèles thermodynamiques de formation des verres, des liquides et des mécanismes de nucléation/croissance aussi bien en science de la Terre qu'en science des matériaux. Ces résultats auront également un important impact industriel et devraient permettre de mettre en valeur les travaux réalisables sur grands instruments.

Ce travail de thèse s'effectuera entre SOLEIL, le Laboratoire Leon Brillouin, le CEMHTI-CNRS et l'IPGP.

Références :

- (1) Papike et al. (2004) Comparative planetary mineralogy : V/(Cr/Al) a systematics in chromite as an indicator of relative oxygen fugacity. 89, 1557.
- (2) Sutton et al. (2005) Vanadium K edge XANES of synthetic and natural basaltic glasses and application to microscale oxygen barometry. *Geochim and Cosmochim Acta*, 69, 2333.
- (3) Karner et al (2007) Valence state partitioning of Cr and V between pyroxene-melts. Estimates of oxygen fugacity for martian basalt QUE 94201. *Amer Min.* 92, 1238.
- (4) Weyl W.A. (1939) Vanadium as a glass colorant, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 22, 374.
- (5) Tricot G et al. (2004) Redox and structure of sodium vanadophosphate glasses, *J. Non Crystal. Sol.* 345, 56.
- (6) Sharma et al., (1984) Preparation and characterization of $V_2O_5-B_2O_3$ glasses. *J. Non Crystal. Sol.*, 65, 35.
- (7) McKeown et al. (2002) X-Ray absorption studies of vanadium valence and local environment in borosilicate waste glasses. *J. Non Crystal. Sol.*, 298, 160.
- (8) Lee et al. (2003) Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxyde. *J. Non Crystal. Sol.*, 165, 111.
- (9) Neuville et al. (2014) In situ high temperature experiment. In Henderson G.S, Neuville D.R., Down B. (2014) "Spectroscopic methods in Mineralogy and Material Sciences" Review in *Mineralogy and Geochemistry*, 78.
- (10) Neuville D.R., Cormier L., Massiot D. (2006) Al speciation in calcium aluminosilicate glasses: A NMR and Raman spectroscopie. *Chem Geol.*, 229, 173-185.

