

Avis de Soutenance

Monsieur Woei Jer NG

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Relations structure–propriétés dans les combustibles pour réacteurs rapides à sels de chlorures fondus: approche intégrée computationnelle et expérimentale du système NaCl–MgCl₂–LaCl₃

Travaux dirigés par Monsieur Aydar RAKHMATULLIN et Monsieur Mathieu SALANNE

Ecole doctorale : Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers - EMSTU

Unité de recherche : CEMHTI - Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

Soutenance prévue le **mardi 30 juin 2026 à 9h30**

Lieu : 3 Avenue de la Recherche Scientifique, Campus CNRS, 45100 Orléans

Salle : Amphithéâtre Charles Sadron

Composition du jury proposé

M. Aydar RAKHMATULLIN	Ingénieur de recherche	CEMHTI-CNRS	Directeur de thèse
M. Thibault CHARPENTIER	Directeur de recherche	CEA Saclay	Rapporteur
Mme Anna Louise SMITH	Associate Professor	TU Delft	Rapporteuse
M. Mathieu SALANNE	Professeur des universités	PHENIX-CNRS, Sorbonne Université	Co-directeur de thèse
Mme Virginie LAIR	Professeure des universités	Chimie ParisTech - PSL	Examinatrice
M. Michaël DESCHAMPS	Professeur des universités	Université d'Orléans	Examineur
M. Jérôme SERP	Ingénieur de recherche	CEA Marcoule	Examineur
Mme Catherine BESSADA	CEMHTI-CNRS	Invitée	

Mots-clés : Réacteurs à sels fondus, Chlorures fondus, RMN à haute température, Dynamique Moléculaire, DFT

Résumé :

Cette thèse porte sur l'étude des relations structure–propriétés dans des mélanges de chlorures fondus utilisés comme combustibles pour les réacteurs rapides à sels de chlorures fondus (MCFR). La France étudie actuellement l'utilisation du mélange NaCl–MgCl₂–PuCl₃–AmCl₃ afin de réduire l'inventaire d'actinides contenus dans les combustibles nucléaires usés. Dans ce cadre, l'amélioration des performances de ces combustibles nécessite une compréhension approfondie de la structure locale des sels fondus, laquelle gouverne des propriétés macroscopiques telles que la viscosité et la solubilité de l'oxygène. Au CEMHTI–CNRS, le système NaCl–MgCl₂–LaCl₃ a été utilisé comme combustible modèle, non radiotoxique et actif en résonance magnétique nucléaire (RMN), afin d'étudier in situ les environnements de coordination et la structure des réseaux dans les chlorures fondus. Dans cette démarche, un protocole de validation multimodal combinant la RMN à haute température (RMN HT), des simulations classiques de dynamique moléculaire (DM) et des calculs RMN obtenus à partir des premiers principes (chimie quantique) a été mis en œuvre afin d'assurer la cohérence entre les modèles structurels obtenus expérimentalement et ceux issus de la modélisation. Le couplage entre structure locale et propriétés macroscopiques a également été approfondi. Les propriétés de transport du système ternaire ont été évaluées par les calculs DM, tandis que les coefficients de diffusion calculés ont été validés pour quelques compositions par RMN à gradients de champ pulsé (RMN–PFG). La solubilité de l'oxygène a en outre été examinée à l'aide de dopants LaOCl enrichis en oxygène-17, selon le même protocole multimodal. L'augmentation de la teneur en MgCl₂ accroît le nombre moyen de coordination La–Cl et perturbe les réseaux continus La–Cl–La. En conséquence, la suppression des complexes étendus et interdigités [LaCl₃]_{3x–y} contribue alors principalement à la diminution de la viscosité du sel fondu ainsi qu'à l'augmentation de la diffusivité ionique pour des sels de teneur élevée en LaCl₃. Par ailleurs, MgCl₂ favorise la solubilité de l'oxygène par la formation d'environnements de coordination mixtes, tels que [La₂MgO]₆₊ et [LaMg₂O]₅₊. Ces résultats montrent que l'ajout de MgCl₂ peut améliorer les propriétés de transport des combustibles MCFR tout en favorisant la séquestration des impuretés oxygénées, ce qui atténue les précipitations d'oxydes.

Summary:

This thesis investigates the structure–property relationships of molten chloride mixtures relevant to molten chloride fast reactor (MCFR) fuels. France is currently exploring NaCl–MgCl₂–PuCl₃–AmCl₃ as an MCFR fuel to reduce the actinide inventory in spent nuclear fuel. Improving the reactor fuel performance requires a robust understanding of the local structure in molten chlorides, which governs macroscopic behaviour such as viscosity and oxygen solubility. At CEMHTI–CNRS, the NaCl–MgCl₂–LaCl₃ mixture is employed as a non-radiotoxic, NMR-active surrogate fuel system to probe in situ local coordination environment and network structure in chloride melts. In this endeavour, a multimodal verification framework—combining high-temperature nuclear magnetic resonance (HT NMR), classical molecular dynamics (MD) simulations, and first-principles NMR calculations—was employed to ensure consistency between experimentally derived and simulated structural models. The coupling between structure and macroscopic properties was further investigated: transport properties were computationally evaluated throughout the ternary composition space, with diffusivity calculations verified on selected compositions by pulsed field gradient NMR (PFG–NMR); oxygen solubility was examined using ¹⁷O-enriched LaOCl dopants within a similar multimodal framework. At fixed LaCl₃ concentrations, increasing the MgCl₂ content raises the average La–Cl coordination number and disrupts continuous La–Cl–La networks. Suppression of extended, interdigitated [La_xCl_y]_{3x–y} complexes predominantly contributes to reduced melt viscosities and enhanced ion diffusivity at appreciable LaCl₃ concentrations. In addition, MgCl₂ promotes oxygen solubility through the formation of mixed coordination environments, such as [La₂MgO]₆₊ and [LaMg₂O]₅₊. These results indicate that MgCl₂ can serve as a beneficial component of MCFR fuels, improving transport behaviour while sequestering oxygen impurities to prevent oxide precipitation.