



HAL
open science

Étude de la solubilité de l'oxyde de zirconium et de sa réactivité de surface en milieux aqueux

Wiem Zouari

► **To cite this version:**

Wiem Zouari. Étude de la solubilité de l'oxyde de zirconium et de sa réactivité de surface en milieux aqueux. Matériaux. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2018. Français. NNT : 2018IMTA0117 . tel-03501102

HAL Id: tel-03501102

<https://theses.hal.science/tel-03501102>

Submitted on 23 Dec 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE MINES-TELECOM ATLANTIQUE
BRETAGNE PAYS DE LA LOIRE - IMT ATLANTIQUE
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : « *Sciences des matériaux* »

Par

« **Wiem ZOUARI** »

« **Étude de la solubilité de l'oxyde de zirconium et de sa réactivité de surface en milieux aqueux** »

Thèse présentée et soutenue à «L'ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE MINES-TELECOM ATLANTIQUE», le «21/12/2018»
Unité de recherche : Laboratoire de physique subatomique et des technologies associées- SUBATECH
Thèse N° : 2018IMTA0117

Rapporteurs avant soutenance :

Xavier GAONA
Stéphanie SZENKNECT

Professeur honoraire, Institute for Nuclear Waste Disposal
Chercheur, HDR, Université de Montpellier

Composition du Jury :

Président : Gérard COTE
Examineurs : Jérôme ROQUES
Sophia NECIB
Xavier GAONA
Stéphanie SZENKNECT
Dir. de thèse : Bernd GRAMBOW
Co-dir. de thèse : Tomo SUZUKI-MURESAN
Co-dir. de thèse : Abdesselam ABDELOUAS

Professeur des universités, ENSCP
Maître de conférences, Université Paris-Sud
Chargée de recherche, ANDRA
Professeur honoraire, Institute for Nuclear Waste Disposal
Chercheur, HDR, Université de Montpellier
Professeur des universités, IMT Atlantique
Maître de conférences, IMT Atlantique
Professeur des universités, IMT Atlantique

Invité(s)

Monica CALATAYUD ANTONINO

Maître de conférences, HDR, Sorbonne université

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les membres de mon jury de thèse.

Monsieur **Gérard Cote** pour avoir accepté de présider le jury de thèse, pour l'intérêt que vous avez porté à mes travaux et pour vos encouragements.

Monsieur **Xavier Gaona** et madame **Stéphanie Szenknect** pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je vous remercie pour vos commentaires utiles et pertinents sur mon travail de thèse ainsi que pour la discussion intéressante lors de la soutenance.

Monsieur **Jérôme Roques** et madame **Sophia Necib** pour avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse. Je vous remercie également pour les questions et la discussion intéressantes.

Madame **Monica Calatayud** pour m'avoir fait l'honneur d'assister à ma soutenance de thèse. J'en profite pour te remercier de m'avoir hébergé dans ton laboratoire, de m'avoir formé sur la théorie de la DFT, de ta disponibilité, de ta confiance, de ta gentillesse et de ton accueil chaleureux.

Monsieur **Bernd Grambow**, mon directeur de thèse. Je vous remercie d'avoir été présent à ma soutenance de thèse. Je vous remercie également de m'avoir accueilli dans le laboratoire SUBATECH et de m'avoir fait confiance dès le début de ma thèse. Je vous remercie pour votre gentillesse, votre soutien, votre disponibilité malgré votre emploi du temps chargé et pour les discussions enrichissantes qui m'ont permis d'avancer au mieux mes travaux de thèse. J'ai vraiment eu beaucoup de plaisir à travailler avec vous toutes ces années, vous m'avez beaucoup apporté tant sur le plan scientifique que personnel !

Madame **Tomo Suzuki-Muresan**, mon encadrante de thèse. Mais bien plus en réalité ! Je te remercie pour toutes tes qualités personnelles qui ont fait que ce soit un réel plaisir de travailler avec toi, pour ta gentillesse, ta bonne humeur et ton enthousiasme. Je te remercie également pour ta confiance, ton soutien tout au long de cette thèse et de m'avoir toujours soutenu et appuyé pour me permettre de travailler dans d'excellentes conditions. Je tiens aussi à souligner les nombreux échanges et discussions constructives que nous avons eu durant ces trois années de thèse.

Monsieur **Abdesselam Abdelouas**, mon encadrant de thèse. Je te remercie également d'avoir été présent à ma soutenance de thèse ainsi que pour tes remarques et commentaires très utiles lors de la préparation de la soutenance. Je te remercie également pour toutes les discussions intéressantes que nous avons eues pendant ces années de thèse.

J'adresse aussi mes remerciements à l'ensemble du personnel du laboratoire SUBATECH, les doctorants, les enseignants-chercheurs et tout le personnel administratif et technique qui ont contribué directement ou indirectement à finir ce travail.

Un grand merci à Messieurs Taishi Kobayashi et Ovidiu Ersen qui ont contribué à la réalisation de ces travaux de thèse. Je vous remercie d'avoir accepté de réaliser des expériences de caractérisation dans vos laboratoires et de m'avoir aidé à l'exploitation des résultats.

Je tiens également à remercier Messieurs Andreas lüttge et Julien Cambedouzou, les comités de suivi de thèse, d'avoir accepté de suivre et évaluer mes travaux de thèse. Je vous remercie également pour les échanges intéressants que nous avons eus lors de nos réunions.

D'autres personnes ont contribué à la réussite de ces travaux : mon père qui n'est plus là mais chaque jour à mes côtés j'en suis sûre et qui serait sans doute très fier, ma mère qui m'a toujours encouragé, mes frères et sœur pour leur soutien quotidien et mon fiancé qui est toujours présent à mes côtés.

Enfin, un grand merci à tous ceux que je n'ai pas mentionné et qui ont contribué de près ou de loin à conclure ce mémoire.

Liste des figures

Figure I. 1 : Diagramme pression-température du zirconium(Levin et al. 1964).....	8
Figure I. 2 : Diagramme température-pression de la zircone(Ondik et al. 1998; O. Ohtaka et al. 2001; Osarnu Ohtaka et al. 1991).....	12
Figure I. 3 : Représentation schématique des trois formes allotropiques thermodynamiquement stable de la zircone a) cubique, b) tétragonale et c) monoclinique(Hannink, Kelly, and Muddle 2004).....	12
Figure I. 4 : Schéma des réactions à l'interface solide/liquide d'un oxyde(Schott, Pokrovsky, and Oelkers 2009).....	22
Figure I. 5 : Structure anti-prismatique à base carrée(Bellon, Chaumont, and Stuerger 2001).....	24
Figure I. 6 : Domaines de stabilité des espèces monomères et polymères hydrolysées du zirconium, d'après le modèle thermodynamique d'hydrolyse proposé par Brown et al.(Brown et al. 2005).....	26
Figure I. 7 : Données bibliographiques des valeurs de solubilité des oxo-hydroxydes de zirconium en solution en fonction du pH.....	30
Figure II. 1 : Principe de la diffraction des rayons X.....	42
Figure II. 2 : Représentation schématique du SAXS (Freychet 2017).....	43
Figure II. 3: Domaine d'information selon le facteur de forme des nanoparticules (H. Schnablegger and Y. Singh 2006).....	45
Figure II. 4 : Titrino DMS 716.....	48
Figure II. 5: Construction de la surface $[\Gamma 11]$ de la structure monoclinique de la zircone à partir de la supercellule $[\Gamma 11]$	58
Figure III. 1 : $\log[Zr]_{total}$ ($mol \cdot L^{-1}$) as function of pH and ionic force obtained in our work compared to data sets of literature (Deželić, Bilinski, and Wolf 1971; Cho et al. 2005; Curti and Degueldre 2002; Ekberg et al. 2004; Kobayashi et al. 2007; Kovalenko, P. N.; Bagdasarov 1961; Pouchon et al. 2001; Sasaki et al. 2006; Sheka, I. A.; Pevzner 1960).....	68
Figure III. 2 : Breakdown probability as function of laser energy obtained by laser-induced breakdown detection (LIBD). (a) Comparison between ultrafiltration and ultracentrifugation methods applied on the separation of ZrO_2 samples. Ultrafiltration by 5 kDa at various pH of (b) monoclinic samples and (c) tetragonal samples.....	73
Figure III. 3 : The amount of zirconium adsorption/retention on filter membranes of standard solutions prepared in $I=0.01 mol \cdot L^{-1}$ (a) $HClO_4$ pH 2, (b) HCl pH 2, (c) $HClO_4$ pH 1, (d) HCl pH 1, (e) $HClO_4$ pH 0, (f) HCl pH 0 matrices as function of initial standard solution concentrations.....	75
Figure III. 4 : The total zirconium concentrations measured in a period of time ranging from 7 days to 400 days of dissolution experiments of monoclinic zirconia in $I=0.01 mol \cdot L^{-1}$ (a) HCl pH 2, (b) HCl pH 1.5, (c) $HClO_4$ pH 1, (d) HCl pH 1, (e) $HClO_4$ pH 0, (f) HCl pH 0 matrices are plotted as function of pH.....	76

Figure III. 5 : The total zirconium concentrations measured in a period of time ranging from 7 days to 400 days of dissolution experiments of yttria cubic zirconia in $I=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a) HCl pH 2, (b) HCl pH 1.5, (c) HCl pH 1, (d) HCl pH 0 matrices are plotted as function of pH.....	79
Figure III. 6 : Comparison of NEA-TDB (Brown et al. 2005) model with experimental data in various ionic media, only $\log K^\circ$ values were fitted.....	83
Figure III. 7 : Predominance of solution species of Zr in equilibrium with a) monoclinic zirconia ($\log K^\circ=-7$) at 0.01M HCl (pH< 2.5) and increased I with HCl addition in the pH range [0-2], 25 °C, b) monoclinic zirconia ($\log K^\circ=-7$) at 0.01M HClO ₄ (pH< 2.5) and increased I with HClO ₄ addition in the pH range [0-2], 25 °C, c) cubic zirconia ($\log K^\circ=-5.8$) at 0.01M HCl (pH< 2.5) and increased I with HCl addition in the pH range [0-2], 25 °C.....	85
Figure IV. 1 : Diffractogrammes des deux poudres commerciales brutes ZrO ₂ monoclinique (a) et cubique (b) et les courbes calculées à partir de l'affinement Rietveld.....	92
Figure IV. 2 : Images TEM en haute résolution focalisées sur les nanoparticules de ZrO ₂ a) et b) Monoclinique, c) et d) Cubique.....	93
Figure IV. 3 : Spectres SAXS représentant l'évolution de l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion de : (S1) NaCl 0,01M, HCl pH2, ZrO ₂ monoclinique, (S2) NaClO ₄ 0,01M, HClO ₄ pH2, ZrO ₂ monoclinique, (S3) NaClO ₄ 0,01M, HClO ₄ pH2, ZrO ₂ cubique, (S4) NaCl 0.01M, HCl pH2, ZrO ₂ cubique, (S5) NaClO ₄ 0.01M, HClO ₄ pH0, ZrO ₂ monoclinique, (S6) NaCl 0,01M, HCl pH0, ZrO ₂ monoclinique, (S7) NaClO ₄ 0,01M, HClO ₄ pH0, ZrO ₂ cubique, (S8) NaCl 0,01M, HCl pH0, ZrO ₂ cubique, (S9) ZrO ₂ monoclinique, poudre de référence, (S10) ZrO ₂ cubique, poudre de référence. (BG) est le spectre de référence de l'eau pure.....	95
Figure IV. 4: Représentation simplifiée des spectres SAXS des échantillons de ZrO ₂ a) monoclinique et b) cubique présentés sur la figure IV.3.....	96
Figure IV. 5: Analyse des spectres SAXS des échantillons de ZrO ₂ monoclinique.....	98
Figure IV. 6: Analyse des spectres SAXS des échantillons de ZrO ₂ cubique.....	99
Figure IV. 7: DRX capillaire des échantillons ZrO ₂ monoclinique et cubiques altéré avec $S/V = 106\text{m}^{-1}$, HCl pH0, comparés avec les échantillons de référence.....	101
Figure IV. 8: Images MET en haute résolution focalisées sur les nanoparticules de ZrO ₂ monoclinique altérés à pH 0 dans un milieu a) et b) chlorhydrique, c) et d) perchlorique.....	102
Figure IV. 9: Images MET en haute résolution focalisées sur les nanoparticules de ZrO ₂ cubique altérés à pH 0 dans un milieu a) et b) chlorhydrique, c) et d) perchlorique.....	103
Figure IV. 10: a) Images MET typiques extraites de la série d'inclinaisons utilisée pour la reconstruction 3D d'un agrégat de ZrO ₂ monoclinique brut. Les images correspondent aux différents angles d'inclinaison : +75°, 0° et -72,5°. b) Images MET en haute résolution focalisées sur ce même agrégat.....	105
Figure IV. 11: a) Images MET typiques extraites de la série d'inclinaisons utilisée pour la reconstruction 3D d'un agrégat de ZrO ₂ monoclinique en équilibre avec une solution aqueuse à pH1 (HCl). Les images correspondent aux différents angles d'inclinaison : +75°, 0° et -70°. b) Images TEM en haute résolution focalisées sur ce même agrégat.....	106
Figure IV. 12: a) Images MET typiques extraites de la série d'inclinaisons utilisée pour la reconstruction 3D d'un agrégat de ZrO ₂ monoclinique en équilibre avec une solution aqueuse à pH1 (HClO ₄). Les images correspondent aux différents angles d'inclinaison : +75°, 0° et -70°. b) Images TEM en haute résolution focalisées sur ce même agrégat.....	107

Figure IV. 13: Représentation de la reconstruction en 3D des agrégats de ZrO_2 monoclinique a), b) et c) brut, d), e) et f) en équilibre avec une solution aqueuse à pH1 (HCl), g), h) et i) en équilibre avec une solution aqueuse à pH1 ($HClO_4$).....	108
Figure IV. 14: La variation du pH en fonction du volume de NaOH ajouté pour les échantillons de ZrO_2 en contact avec une solution aqueuse a) à pH 0 et b) à pH 2.....	113
Figure IV. 15: Fonction de Gran pour les deux groupes de dosages G1 et G2 pour la suspension de ZrO_2 monoclinique à pH 0.....	114
Figure V. 1: Structure de la zircone (a) cubique à haute température, (b) quadratique à haute température et (c) monoclinique à température ambiante(Christensen and Carter 1998).....	123
Figure V. 2 : Structure optimisée de ZrO_2 monoclinique.....	124
Figure V. 3 : Construction de la surface $[1\bar{1}1]$ de la structure monoclinique de la zircone à partir de la supercellule $[1\bar{1}1]$	126
Figure V. 4 : Vue de dessus des terminaison a) $[1\bar{1}1]$ et b) $[1\bar{0}1]$ et en perspective des terminaison c) $[1\bar{1}1]$ et d) $[1\bar{0}1]$ de la structure ZrO_2 monoclinique.....	127
Figure V. 5 : Vue de dessus des terminaisons à marches a) $[1\bar{1}1]$ et b) $[1\bar{0}1]$ et en perspective des terminaisons à marches c) $[1\bar{1}1]$ et d) $[1\bar{0}1]$ de la structure ZrO_2 monoclinique.....	133
Figure V. 6: Vue de dessus et en perspective des structures les plus stables présentant la réactivité d'une molécule d'eau avec la surface de ZrO_2 monoclinique à marches $[1\bar{1}1]$ a) et b) sur la marche et c) et d) sur la terrasse.....	135
Figure V. 7: Vue de dessus et en perspective des structures les plus stables présentant la réactivité d'une molécule d'eau avec la surface de ZrO_2 monoclinique à marches $[1\bar{0}1]$ a) et b) sur la marche, c) et d) proche de la marche et e) et f) sur la terrasse.....	137
Figure V. 8 : Vue en perspective de la structure la plus stable de la surface à marches de ZrO_2 monoclinique $[1\bar{1}1]$, hydratée avec a)une, b) deux, c) trois, d) quatre, e) cinq, f) six, g) sept, h) huit, i) neuf et j) dix molécules d'eau.....	140
Figure V. 9: Vue de dessus de la structure la plus stable de la surface à marches de ZrO_2 monoclinique $[1\bar{1}1]$, hydraté avec dix molécules d'eau.....	141
Figure V. 10: Adsorption d'énergie par molécule d'eau (en eV) en fonction du recouvrement en eau de la surface à marches de ZrO_2 monoclinique $[1\bar{1}1]$	143
Figure V. 11: Vue en perspective de la structure la plus stable de la surface à marches de ZrO_2 monoclinique $[1\bar{0}1]$, hydratée avec a)une, b) deux, c) trois, d) quatre, e) cinq, f) six, g) sept, h) huit, i) neuf, j) dix et k) onze molécules d'eau.....	145
Figure V. 12: Vue de dessus de la structure la plus stable de la surface à marches de ZrO_2 monoclinique $[1\bar{0}1]$, hydratée avec onze molécules d'eau.....	146
Figure V. 13: Adsorption d'énergie par molécule d'eau (en eV) en fonction du recouvrement en eau de la surface à marches de ZrO_2 monoclinique $[1\bar{0}1]$	148
Figure V. 14 : Vue en perspective de la structure la plus stable des états a) et c) initiaux et b) et d) finaux de l'adsorption de la molécule de $Zr(OH)_4$ sur la surface à marches de ZrO_2 monoclinique $[1\bar{1}1]$ (en position1 : a et b, position 2 : c et d).....	150
Figure V. 15: Vue en perspective de la structure la plus stable des états a) et c) initiaux et b) et d) finaux de l'adsorption de la molécule de $Zr(OH)_4$ sur la surface à marches de ZrO_2 monoclinique $[1\bar{0}1]$ (en position1 : a et b, position 2 : c et d).....	150

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Propriétés physiques du zirconium et de ses voisins (verticalement) dans la colonne IV-b de la classification périodique des éléments(Goldak, Lloyd, and Barrett 1966)	7
Tableau I. 2 : Les isotopes stables du zirconium.....	8
Tableau I. 3 : Composition chimiques des alliages de zircaloy les plus utilisés dans les gaines de combustibles des différents types de réacteurs(Lemaignan and Motta 2006).....	9
Tableau I. 4 : Les isotopes produits par irradiations de neutrons thermiques dans les réacteurs nucléaires.....	10
Tableau I. 5 : Effet du dopage sur le réseau cristallin de la zircone (Rayon de l'ion Zr^{4+} 0.84 Å).....	14
Tableau I. 6 : Espèces monomères et polymères hydrolysées de Zr(IV) et les constantes thermodynamiques des réactions d'hydrolyse associées, calculées d'après les travaux de l'OCDE(Brown et al. 2005). β est la constante de réaction d'hydrolyse de Zr(IV) en l'espèce étudiée.	25
Tableau II. 1 : Conditions expérimentales des expériences de dissolution de ZrO_2	36
Tableau III. 1 : Concentration values for zirconium released from of monoclinic and Y cubic stabilized zirconia.....	77
Tableau III. 2 : Number of dissolved monolayers determined from (i)DMSAP and (ii) the crystallographic density, for pH 0 and 2.....	81
Tableau III. 3 : Speciation and concentration values for zirconium released from of monoclinic zirconia in acid media: HCl (pH 0-2) and 10-2 mol·L ⁻¹ NaCl using the thermodynamic data for Zr hydrolysis and chloride complexation (Brown et al. 2005).....	82
Tableau IV. 1 : Les paramètres obtenus en analysant les spectres SAXS des échantillons ZrO_2 monoclinique ($A=(n \Delta B^2 V^2)S(q)$).....	99
Tableau IV. 2 : Les paramètres obtenus en analysant les spectres SAXS des échantillons ZrO_2 cubique ($A=(n \Delta B^2 V^2)S(q)$).....	100
Tableau IV. 3 : Résultats de solubilité des solides formés de particules de taille très grande, calculés à partir de l'équation IV.5.....	109
Tableau IV. 4 : Détermination de V1 et V2 à partir de la fonction de Gran et le calcul de la DMSAP qui en découle. Cas des échantillons de ZrO_2 à pH 0.....	114
Tableau IV. 5 : : Détermination de V1 et V2 à partir de la fonction de Gran. Le calcul de la DMSAP qui en découle. Cas des échantillons de ZrO_2 à pH 2.....	115
Tableau IV. 6 : Calcul du nombre de monocouches impliquées dans le processus de dissolution.....	117
Tableau V. 1: Les caractéristiques structurales des trois phases de la zircone, obtenues expérimentalement.....	123
Tableau V. 2 : Les valeurs calculées théoriquement des paramètres de maille a, b et c (en Å) et β en degré obtenues avec les fonctionnelles LDA et GGA (le cutoff est de 300, o_s est le pseudopotentiel doux pour l'atome d'oxygène).....	124

Tableau V. 3 : Les énergies d'adsorption (en eV et en kJ/mol) de l'eau pour un recouvrement en eau (NH ₂ O) de 1 à 4 molécules d'eau par cellule élémentaire. Les énergies libres de la surface [111] et la molécule d'eau en phase gaz sont -449,09 et -13,577 respectivement (M pour moléculaire et D pour dissociatif).....	129
Tableau V. 4 : Les énergies d'adsorption (en eV et en kJ/mol) de l'eau pour un recouvrement en eau (NH ₂ O) de 1 à 4 molécules d'eau par cellule élémentaire. Les énergies libres de la surface [101] et la molécule d'eau en phase gaz sont -444,208 et -13,577 respectivement (M pour moléculaire et D pour dissociatif).....	131
Tableau V. 5 : Coordinance des atomes de zirconium sur les surfaces [111] et [101] du ZrO ₂ monoclinique.....	134
Tableau V. 6 : Energies d'adsorption d'une à dix molécules d'eau par cellule élémentaire. L'énergie totale de la surface à marches [111] et de la molécule d'eau sont -1113,66 eV et -13,57 eV respectivement.....	142
Tableau V. 7: Energies d'adsorption d'une à onze molécules d'eau par cellule élémentaire. L'énergie totale de la surface à marches [101] et de la molécule d'eau sont -1100,1513 eV et -13,57 respectivement.....	147

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Généralités.....	5
I. Le zirconium.....	7
II. La zircone	10
II.1. Les phases de la zircone	11
II.1.a. Structure cristalline de la zircone.....	11
II.1.b. Stabilisation de la zircone	13
II.2. Production et formation de la zircone.....	15
III. Dissolution de la zircone	16
III.1. Théories de la dissolution.....	16
III.1.a. Théorie de l'état de transition.....	17
III.1.b. Théorie basée sur la chimie de coordination	18
III.1.c. Théorie basée sur la combinaison des approches	19
III.1.d. Approche expérimentale de Lasaga.....	20
III.1.e. Mécanismes à l'interface du système oxyde ou hydroxyde métallique/solution.....	21
III.1.f. Notions de la solubilité.....	23
III.2. Solubilité de ZrO_2	23
III.2.a. Equations de solubilité et les constantes thermodynamiques associées	23
III.2.b. Relation entre solubilité, énergie interfaciale et taille des particules	27
III.2.c. Résultats de solubilité de ZrO_2	29
IV. Conclusion.....	30
Chapitre II : Matériels et méthodes	33
I. Méthodes expérimentales	35
I.1. Mise en place des expériences de dissolution de ZrO_2	35
I.1.a. Préparation des échantillons.....	35
I.1.b. Mesure de la solubilité	36
I.2. Les méthodes de caractérisation des solutions.....	38
I.2.a. <i>Laser Induced Breakdown Detection (LIBD)</i>	38
I.2.b. Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (<i>ICP-MS</i>)	39
I.2.c. Détermination des impuretés.....	39
I.3. Les méthodes de caractérisation des solides	40
I.3.a. Surface spécifique (<i>BET</i>).....	40

I.3.b. Diffraction des rayons X (<i>DRX</i>).....	41
I.3.c. Diffusion des rayons X aux petits angles (<i>SAXS</i>).....	43
I.3.d. Microscopie électronique en transmission (<i>TEM</i>) et tomographie électronique.....	46
I.3.e. Titration potentiométrique.....	47
II. Méthodes théoriques.....	49
II.1. Equation de Schrödinger.....	49
II.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>DFT</i>)	51
II.2.a. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	51
II.2.b. Méthode de Kohn-Sham	52
II.2.c. Les fonctionnelles d'échange-corrélation	52
II.2.d. Notion d'onde plane.....	54
II.3. Le code VASP	56
II.4. Méthodologie.....	56
Chapitre III : Etude de la solubilité des nanoparticules de la zirconite monoclinique et cubique.....	61
Résumé.....	63
I. Introduction	66
II. Experimental	70
II.1. Chemicals	70
II.2. Batch dissolution experiments	70
II.3. Solid phase analytical techniques	71
II.4. Techniques for solution analyzes.....	72
II.4.a. Solubility measurements.....	72
II.4.b. Analytical procedure for quantitative analysis of trace levels of zirconium.....	72
III. Results and Discussion.....	73
III.1. Assessment of the ultrafiltration efficiency.....	73
III.2. Solubility of zirconia	76
III.3. Determination of surface sites fraction involved in the dissolution process	80
III.4. Solubility constants	81
IV. Conclusions	86
V. Acknowledgement.....	87
Chapitre IV : Etude de la réactivité de surface des matériaux étudiés	89
I. Introduction	91
II. Caractérisation des matériaux avant les expériences d'altération	91
II.1. Détermination de la surface spécifique par BET	91
II.2. Caractérisation cristallographique par DRX.....	91
II.3. Détermination des impuretés	92

II.4. Caractérisation par TEM.....	93
III. Etude de la réactivité de surfaces des matériaux au cours de la dissolution et à l'équilibre thermodynamique.....	94
III.1. Evolution de la morphologie par SAXS.....	94
III.2. Caractérisation par DRX capillaire.....	101
III.3. Etude morphologique des nanoparticules après altération par HR-TEM et STEM.....	103
III.5. Effet de la taille des particules sur la solubilité de ZrO_2	110
III.6. Réactivité de la surface de ZrO_2	111
IV. Conclusion.....	118
Chapitre V : Compréhension des mécanismes de la faible dissolution du dioxyde de zirconium.....	121
I. Introduction.....	123
II. Bulk.....	123
II.1. Structure.....	123
II.2. Paramètres de maille.....	124
III. Surfaces stoechiométriques parfaites [111] et [101] de la zircone monoclinique.....	125
III.1. Les supercellules.....	126
III.2. Structure des deux terminaisons considérées [111] et [101].....	127
III.3. Réactivité des deux surfaces parfaites [111] et [101].....	129
IV. Surfaces stoechiométriques à marches [111] et [101] de la zircone monoclinique.....	133
IV.1. Structure des deux terminaisons à marches [111] et [101].....	133
IV.2. Réactivité des deux terminaisons à marches [111] et [101].....	135
IV.2.a. Adsorption de l'eau.....	135
IV.2.b. Hydratation des surfaces à marches [111] et [101].....	139
IV.2.c. Adsorption de $Zr(OH)_4$	150
V. Conclusion.....	152
Conclusions générales et perspectives.....	155
Références bibliographiques.....	159
Annexes.....	172
I. Titration potentiométrique.....	172
II. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	173

Introduction

La communauté scientifique s'intéresse particulièrement au zirconium qui est un candidat de choix pour diverses applications technologiques. Ce matériau réfractaire a connu des débouchés importants dans l'industrie électronucléaire grâce à sa résistance à la corrosion à des températures élevées et à sa transparence aux neutrons thermiques.

L'activité électronucléaire génère des déchets de moyenne et haute activité et à vie longue dont le devenir à long terme nécessite d'être étudié avec attention. En France, par exemple, la loi Bataille de 1991 puis son prolongement en 2006 incite le monde de la recherche à faire évoluer les recherches relatives au stockage de radionucléides de longue période en formation géologique profonde.

Le stockage de déchets dans les milieux géologiques profonds repose actuellement sur un concept multi-barrières se reposant sur les performances de la matrice de conditionnement et du conteneur formant le colis de déchets, de la barrière ouvragée et du milieu géologique, afin d'assurer un bon confinement des radionucléides (Turlay 1997). En effet, la matrice de confinement joue le rôle de première barrière au relâchement des radionucléides vers la biosphère. Les plus recherchées sont les matrices céramiques, en particulier l'oxyde de zirconium dans sa structure cubique grâce à sa bonne durabilité chimique, sa résistance à l'irradiation et à l'altération (Heimann and Vandergraaf 1988b). Dans ce cadre, il apparaît primordial d'examiner la solubilité de l'oxyde de zirconium.

D'autre part, le zirconium et ses alliages (zircaloy) sont utilisés dans l'industrie électronucléaire aussi pour le gainage du combustible des réacteurs nucléaires, notamment les réacteurs à eau pressurisée (R.E.P). Or, le zirconium a une grande affinité avec l'oxygène et a la particularité de pouvoir accepter une quantité significative de cet élément dans ses mailles cristallines. De ce fait, les gaines de zircaloy peuvent s'oxyder au contact de l'eau environnante à 350°C et 155 bars. Ce phénomène se traduit par l'apparition d'une couche d'oxyde de zirconium (ZrO_2), appelé aussi zircone, pouvant aller jusqu'à 100µm d'épaisseur (Brachet et al. 2002).

L'oxyde de zirconium présente trois formes allotropiques : monoclinique, quadratique et cubique. Sous irradiation neutronique, la couche d'oxyde de zirconium formée dans le cœur des réacteurs nucléaires subit des transitions de la phase monoclinique vers la phase quadratique ou

cubique. De plus, ce matériau peut s'activer sous flux neutronique donnant naissance aux isotopes instables $^{93}_{40}\text{Zr}$, $^{95}_{40}\text{Zr}$ et $^{97}_{40}\text{Zr}$. Parmi ces isotopes instables du zirconium, le $^{93}_{40}\text{Zr}$ a une longue demi-vie de 1,53 million d'années. Il a été répertorié par l'ANDRA en tant que radionucléide présentant un impact radiologique et chimique.

Pour la sûreté de stockage en formation géologique, une connaissance approfondie de la solubilité de ce matériau s'avère donc nécessaire afin de prédire son comportement à long terme.

Dans ce contexte, de nombreuses études ont été menées sur la solubilité des oxydes et des oxo-hydroxydes de zirconium. Cependant, les écarts entre les valeurs de solubilités sont importants (Brown et al. 2005). Aux pH acides, une incertitude importante allant jusqu'à 6 ordres de grandeurs entre les valeurs de solubilité a été observée. Cette dispersion de données s'explique par les différences de compositions et structures des solides étudiés. Les valeurs élevées de solubilité sont obtenues à partir de la dissolution du solide amorphe tandis que les valeurs les plus faibles sont obtenues à partir de la dissolution des solides cristallisés. Afin de mieux comprendre les paramètres susceptibles de contrôler la solubilité de l'oxyde de zirconium, il serait donc intéressant d'étudier la solubilité de différentes formes allotropiques du ZrO_2 tout en suivant leur évolution structurale lors de la dissolution.

En l'état actuel de nos connaissances, peu d'études scientifiques sont engagées pour mettre en relation l'approche expérimentale « cinétique », l'approche « thermodynamique », et l'approche théorique pour déterminer la solubilité de l'oxyde de zirconium, examiner sa réactivité de surface et élucider ses mécanismes de dissolution.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse. Les objectifs recherchés dans ces travaux de thèse concernent d'une part la mise en place des expériences de dissolution de ZrO_2 , l'étude de la solubilité de ces solides en portant attention à la caractérisation des solides avant et après l'atteinte de l'équilibre avec la solution aqueuse dans laquelle il est dissout. D'autre part, plus fondamentalement, ce travail de recherche portera sur la compréhension des mécanismes de dissolution à l'échelle atomique grâce à la modélisation du système solide/solution par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le présent mémoire regroupe les résultats essentiels obtenus lors de ces travaux de thèse. Un premier chapitre sera consacré aux rappels théoriques concernant les propriétés physico-chimiques du zirconium et de l'oxyde de zirconium. Il s'ensuit les théories de mécanismes de dissolution et de la solubilité du ZrO_2 .

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation solide et liquide du ZrO_2 ainsi que les méthodes théoriques de modélisation de l'interface solide/liquide.

Le troisième chapitre du manuscrit traite dans un premier temps les données de solubilité de l'oxyde de zirconium. Un protocole expérimental a été mis au point pour mener à bien la mesure de solubilité de ce matériau. Il s'ensuit une étude cinétique et thermodynamique de sa dissolution en milieux aqueux.

Le quatrième chapitre s'attache à étudier la réactivité de surface de l'oxyde de zirconium. L'évolution de la surface des solides a été examinée en utilisant des techniques de caractérisation en haute résolution. Des dosages potentiométriques ont été réalisés pour déterminer la densité de sites de surface impliquées dans le processus de dissolution.

Dans le cinquième chapitre, nous décrivons le système solide/solution modélisé par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui nous a permis de mieux comprendre les mécanismes ayant lieu à l'interface solide/solution. Nous proposons donc dans ce dernier chapitre des explications aux résultats expérimentaux rapportés dans les chapitres 3 et 4 de ce manuscrit.

Chapitre I : Généralités

<u>I.</u>	<u>Le zirconium</u>	7
<u>II.</u>	<u>La zirconie</u>	10
	<u>II.1. Les phases de la zirconie</u>	11
	<u>II.1.a. Structure cristalline de la zirconie</u>	11
	<u>II.1.b. Stabilisation de la zirconie</u>	13
	<u>II.2. Production et formation de la zirconie</u>	15
<u>III.</u>	<u>Dissolution de la zirconie</u>	16
	<u>III.1. Théories de la dissolution</u>	16
	<u>III.1.a. Théorie de l'état de transition</u>	17
	<u>III.1.b. Théorie basée sur la chimie de coordination</u>	18
	<u>III.1.c. Théorie basée sur la combinaison des approches</u>	19
	<u>III.1.d. Approche expérimentale de Lasaga</u>	20
	<u>III.1.e. Mécanismes à l'interface du système oxyde ou hydroxyde métallique/solution</u>	21
	<u>III.1.f. Notions de la solubilité</u>	23
	<u>III.2. Solubilité de ZrO₂</u>	23
	<u>III.2.a. Equations de solubilité et les constantes thermodynamiques associées</u>	23
	<u>III.2.b. Relation entre solubilité, énergie interfaciale et taille des particules</u>	27
	<u>III.2.c. Résultats de solubilité de ZrO₂</u>	29
<u>IV.</u>	<u>Conclusion</u>	30

I. Le zirconium

Le zirconium (Zr) est l'élément de numéro atomique $Z=40$ et de masse atomique $M=91,224$ g.mol⁻¹. C'est un métal de transition qui appartient, comme le titane et l'hafnium, à la colonne IV-b de la classification périodique des éléments. Ces métaux présentent des propriétés physico-chimiques similaires (tableau I.1). A savoir que l'hafnium est présent naturellement dans les minéraux de zirconium, une étape de séparation doit donc précéder l'utilisation du zirconium pur.

Tableau I. 1 : Propriétés physiques du zirconium et de ses voisins (verticalement) dans la colonne IV-b de la classification périodique des éléments (Goldak, Lloyd, and Barrett 1966).

<i>Elément</i>	Ti	Zr	Hf
<i>Numéro atomique</i>	22	40	72
<i>Masse atomique</i>	47,867	91,224	178,49
<i>Configuration électronique</i>	[Ar]3d ² 4s ²	[Kr]4d ² 5s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
<i>Paramètres de maille</i>			
<i>Phase à 293 K</i>	a = 2,951 Å c = 4,685 Å c/a = 1,588	a = 3,232 Å c = 5,147 Å c/a = 1,593	a = 3,196 Å c = 5,051 Å c/a = 1,580
<i>Phase cc à haute température</i>	a = 3,32 Å	a = 3,361 Å	a = 3,61 Å
<i>Section efficace de capture par noyau</i>	6,1.10 ⁻²⁴ cm ²	0,185.10 ⁻²⁴ cm ²	102.10 ⁻²⁴ cm ²
<i>Température de transition α / β</i>	1155 K	1138 K	2033 K
<i>Température de fusion</i>	1943 K	2128 K	2498 K

Le zirconium pur peut exister sous trois formes cristallographiques (figure I.1). A pression atmosphérique et à température ambiante, le zirconium présente une structure cristalline hexagonale compacte (phase α-Zr) stable jusqu'à 865°C. Sous pression, le zirconium subit une transformation allotropique vers une structure hexagonale simple (phase ω-Zr). A haute température ou sous une forte pression, une transformation allotropique vers une structure cubique centrée (phase β-Zr) peut avoir lieu.

Figure non libre de droits d'auteur

Figure I. 1 : Diagramme pression-température du zirconium (Levin et al. 1964)

Le zirconium, à l'état naturel, est un mélange de cinq isotopes stables : ${}^{90}_{40}\text{Zr}$, ${}^{91}_{40}\text{Zr}$, ${}^{92}_{40}\text{Zr}$, ${}^{94}_{40}\text{Zr}$ et ${}^{96}_{40}\text{Zr}$. Leurs masses atomiques et abondances naturelles sont présentées dans le tableau I.2.

Tableau I. 2 : Les isotopes stables du zirconium

Isotopes stables	Abondance naturelle (%) (Emsley 1989)	Masses atomiques (Emsley 1989)
${}^{90}_{40}\text{Zr}$	51,45	89,904703
${}^{91}_{40}\text{Zr}$	11,22	90,905644
${}^{92}_{40}\text{Zr}$	17,15	91,905039
${}^{94}_{40}\text{Zr}$	17,38	93,906314
${}^{96}_{40}\text{Zr}$	2,80	95,908275

Le zirconium est un matériau réfractaire qui présente des propriétés physico-chimiques très intéressantes pour des applications industrielles. Il est connu pour ses très bonnes propriétés mécaniques, à son excellente tenue à la corrosion et à sa très faible section efficace de capture des neutrons thermiques (0,18 barn environ ; 1 barn = 10^{-24}cm^2). Dans l'industrie nucléaire, il est très utilisé pour la fabrication des gaines de combustibles pour les pastilles d'oxyde d'uranium UO_2 . Pour ce faire, des éléments d'alliage sont ajoutés au zirconium pur afin d'améliorer les propriétés mécaniques de ces gaines. Ces alliages de zircaloy possèdent les mêmes variétés allotropiques que le zirconium pur, mais il apparaît des précipités

intermétalliques et les températures de transition changent. Les principaux additifs souvent ajoutés sont : Sn, Fe, Cr, Ni, Nb et O.

Tableau I. 3 : Composition chimiques des alliages de zircaloy les plus utilisés dans les gaines de combustibles des différents types de réacteurs (Lemaignan and Motta 2006)

Élément d'addition	Réacteur eau bouillante	Réacteur eau pressurisée	Réacteur CANDU
	Zircaloy-2	Zircaloy-4	Zr-Nb
Teneur en élément (% en masse)			
Sn	1,2-1,7	1,2-1,7	-
Fe	0,07-0,2	0,18-0,24	-
Cr	0,05-0,15	0,07-0,13	-
Ni	0,03-0,08	-	-
Nb	-	-	2,4-2,8
O	0,1-0,14	0,1-0,14	0,09-0,13

L'étain et l'oxygène sont dissouts dans la matrice métallique de l'alliage. Quant aux autres éléments de l'alliage, ils précipitent dans la matrice métallique. Un traitement thermique de l'alliage permet de contrôler la taille et la distribution de ces précipités pour un meilleur gain en résistance à la corrosion (Rudling and Wikmark 1999).

D'une manière générale, les éléments d'addition Sn, Fe, Cr, Ni et Nb sont ajoutés pour améliorer la résistance à la corrosion et l'oxygène est ajouté pour augmenter la limite d'élasticité.

Sous l'effet de l'irradiation de neutrons thermiques dans les réacteurs nucléaires, les isotopes $^{91}_{40}\text{Zr}$, $^{92}_{40}\text{Zr}$, $^{93}_{40}\text{Zr}$, $^{95}_{40}\text{Zr}$ et $^{97}_{40}\text{Zr}$ sont produits (Tableau I.4) ("IAEA Annual Report for 2004 | IAEA" n.d.).

Tableau I. 4 : Les isotopes produits par irradiations de neutrons thermiques dans les réacteurs nucléaires

Isotopes produits par irradiations de neutrons thermiques dans les réacteurs nucléaires	Périodes radioactives
${}^{91}_{40}\text{Zr}$	Stable
${}^{92}_{40}\text{Zr}$	Stable
${}^{93}_{40}\text{Zr}$	$1,53 \times 10^6$ a
${}^{95}_{40}\text{Zr}$	$64,032 \pm 0,006$ j
${}^{97}_{40}\text{Zr}$	$16,744 \pm 0,011$ h

Dans le cas du stockage des déchets nucléaires tels que les combustibles irradiés et les gaines compactées issues du retraitement du combustible usés en formation géologique profonde, l'étude des réactions des radionucléides avec la barrière ouvragée et le milieu naturel est indispensable pour la sûreté de stockage. En effet, en cas de détérioration des barrières, l'eau souterraine peut être en contact avec les radioéléments, entraînant ainsi leur migration. La détermination de la solubilité, en milieux aqueux, des oxydes et oxohydroxydes formés à partir de ces radioéléments libérés est indispensable pour l'évaluation des risques de contamination à long terme.

II. La zirconie

L'oxyde de zirconium est un matériau réfractaire utilisé pour diverses applications.

- **Application électronique** : Grâce à sa bonne isolation électrique, la zirconie est utilisée dans la fabrication des composants électroniques tels que les transistors (Zhao and Cao 2009), les nouvelles générations de mémoires de stockage non volatile (Nishizawa et al. 2008; Kim and Yoon 1993) et les condensateurs de stockage (Lubig et al. 1992).
- **Applications optiques** : L'oxyde de zirconium présente des propriétés optiques intéressantes (un indice de réfraction élevé de l'ordre de 2,12 et une transparence élevée d'environ 42%). Il est utilisé dans la conception des miroirs en laser (Torres-Huerta et al. 2009) et des appareillages d'infrarouge (Shorrocks et al. 1990).
- **Applications thermiques** : La zirconie dopée est un bon isolant thermique. Elle est par exemple utilisée dans les turbines à gaz en vue de protéger les pièces métalliques et limiter le transfert thermique (Bertrand and Mévrel 1997).

- **Applications sanitaires** : Grâce à ses propriétés mécaniques, sa durabilité et sa bonne biocompatibilité, la zircone est une biocéramique qui est de plus en plus utilisée pour la fabrication des prothèses dentaires (Gremillard 2009).
- **Applications nucléaires** : La zircone est un bon candidat pour le confinement des actinides dans sa structure stable. En effet, il peut présenter une première barrière dans le cas du stockage direct des déchets radioactifs dans les milieux géologiques (Heimann and Vandergraaf 1988a).

La communauté scientifique s'intéresse donc de plus en plus à ce matériau du fait qu'il ouvre de nouvelles perspectives en matière de technologie. Ses propriétés sont directement liées à sa cristallographie. Ses différentes variétés cristallographiques sont présentées dans la section suivante II.1.

II.1. Les phases de la zircone

II.1.a. Structure cristalline de la zircone

Les propriétés de la zircone sont souvent liées à sa structure cristalline, sa composition et la taille des nanoparticules. Sous pression atmosphérique, les trois structures cristallines qui sont thermodynamiquement stables, en dessous de la température de fusion sont : la zircone monoclinique, quadratique et cubique (Teterycz, Klimkiewicz, and Łaniecki 2003; Troiliard, Benmechta, and Mercurio 2007; Amberg and Günter 1996) (figure I.2). Leurs structures sont illustrées dans la figure I.3.

Figure non libre de droits d'auteur

Figure I. 2 : Diagramme température-pression de la zircone (Ondik et al. 1998; O. Ohtaka et al. 2001; Osarnu Ohtaka et al. 1991)

Figure non libre de droits d'auteur

Figure I. 3 : Représentation schématique des trois formes allotropiques thermodynamiquement stable de la zircone a) cubique, b) tétragonale et c) monoclinique (Hannink, Kelly, and Muddle 2004). Les atomes d'oxygène sont en bleu, les atomes de zirconium sont en rouge.

A pression atmosphérique, la phase monoclinique est stable en dessous de 1170°C. La coordinence de l'atome zirconium dans cette structure est 7 avec des distances Zr-O de 2.16 Å en moyenne (Li, Chen, and Penner-Hahn 1993). Entre 1170°C et 2370°C c'est la phase quadratique qui est stable. Les atomes de zirconium sont en coordinence 8 dans cette configuration, avec deux types de distances de liaisons Zr-O (2.08 Å et 2.38 Å) (Li, Chen, and Penner-Hahn 1993). Puis, pour des températures supérieures à 2370°C et inférieures à la température de fusion de la zircone qui est de 2680°C, c'est la phase cubique qui est stable.

Dans cette structure cristalline, la coordinence de l'atome Zr est 8 avec des distances Zr-O équidistantes (2.28 Å) (Li, Chen, and Penner-Hahn 1993).

A haute pression, une phase thermodynamiquement instable peut apparaître, c'est la phase orthorhombique de la zirconite (figure 1.2). Elle naît de la transformation de la phase monoclinique à haute pression (Desgreniers and Lagarec 1999) ou de la transition de la phase monoclinique vers la phase quadratique quand la pression augmente (Baldinozzi et al. 2003).

La stabilisation de ces différentes formes allotropiques dépend fortement de la taille des particules. En effet, la symétrie du solide augmente à des températures élevées provoquant souvent une diminution de la taille des particules (Valmalette and Isa 2002).

Les deux phases quadratique et cubique de la zirconite sont métastables lorsque la température diminue. Leur transformation non contrôlée en phase monoclinique empêche son application dans une certaine gamme de températures où elles ne sont pas stables. Pour cela, leur stabilisation à température ambiante a fait l'objet de beaucoup d'attention.

II.1.b. Stabilisation de la zirconite

Les deux structures de ZrO_2 quadratique et cubique peuvent être stabilisées, à température ambiante, par addition des éléments d'alliage appelés oxydes stabilisants tels que Y_2O_3 , Ga_2O_3 , Gd_2O_3 , Fe_2O_3 , CeO_2 et SnO_2 . L'élément dopant se substitue alors, à un certain pourcentage de substitution, avec les atomes de zirconium dans la structure cristalline de la zirconite. Une solution solide se forme. Deux effets peuvent influencer ce mécanisme de substitution : l'effet de la taille des cations dopants et l'effet de la valence.

En effet, la taille de l'élément dopant est un critère important pour le choix du stabilisant. Les ions avec un rayon supérieur à celui du cation Zr^{4+} (0,84 Å) stabilisent d'abord, à faible dose, la phase quadratique et ensuite stabilisent la phase cubique. Cependant, les ions avec un rayon inférieur à celui du Zr^{4+} sont défavorables à la stabilisation de la phase cubique, ils ne favorisent que la stabilisation de la phase quadratique.

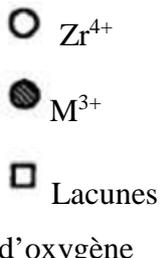
D'autre part, les différences de valence créées lors du mécanisme de substitution doivent être compensées pour conserver la neutralité électrique du système cristallin. Trois cas de figures sont possibles :

- Si les éléments dopants ont une valence inférieure à (+IV), tels que le cas de l'yttrium (ions trivalents), des lacunes d'oxygène sont créées (Seitz and Turnbull 1956).

- Si les éléments dopants sont pentavalents, des charges positives vont être créées dans le réseau cristallin de la zircone. Pour compenser ces charges, des lacunes en zirconium sont créées. D'un point de vue théorique, ces lacunes sont très peu stables (Youssef and Yildiz 2014). Il convient, généralement, de co-doper des ions trivalents et pentavalents pour la compensation des charges dans le réseau cristallin de la zircone dopée.
- Si les éléments dopants ont une valence égale à celle de l'ion zirconium (+IV), aucun mécanisme de compensation n'est nécessaire dans ce cas.

Dans ce même contexte, une étude a été menée par Li et al. (Li, Ping, Chen 1994) pour examiner ces effets de substitution de la zircone monoclinique afin de la stabiliser en phase quadratique et cubique à température ambiante. Le tableau I.5 suivant illustre les différents cas de figures.

Tableau I. 5 : Effet du dopage sur le réseau cristallin de la zircone (Rayon de l'ion Zr^{4+} 0,84 Å)

Cas de figure	$r_M < r_{Zr}$	$r_M \approx r_{Zr}$	$r_M > r_{Zr}$
Elément dopant (M)	Ga ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺	Sn ⁴⁺ , Sc ³⁺	Ce ⁴⁺ , Y ³⁺ , Gd ³⁺
Rayon de l'ion dopant (Å)	0,615, 0,64, 0,62	0,81, 0,83	0,97, 1,06, 1,22
Lacunes Associées au dopage	Lacunes d'oxygène	Lacunes d'oxygène	Lacunes d'oxygène (près des ions Zr^{4+}) Distorsion de la maille
Phase stabilisée	Phase quadratique	Phase quadratique	Phase quadratique
 ○ Zr^{4+} ● M^{3+} □ Lacunes d'oxygène	<i>Figures non libres de droits d'auteur</i>		

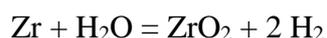
Par ailleurs, il est également possible de stabiliser des nanoparticules de ZrO_2 quadratique et cubique sans l'ajout de stabilisants. En effet, les transitions d'une phase de ZrO_2 à l'autre s'accompagnent par un changement de volume de la maille 140,6 Å³, 132,1 Å³ et 131,9 Å³ sont respectivement les volumes de maille des phases monoclinique, quadratique et cubique (Lo et al. 1997)). La stabilisation se fait en imposant des contraintes élastiques par les grains environnants non transformés dans la matrice (Garvie 1978; Gremillard 2009).

II.2. Production et formation de la zircone

Les applications de la zircone dans les divers domaines, évoquées plus haut dans la section II, sont liées principalement à ses propriétés. Plusieurs méthodes ont été développées afin de produire ce matériau d'intérêt. Les plus connues sont la synthèse par hydrolyse forcée (Bellon, Chaumont, and Stuerger 2001; Moon, Kim, and Kim 1995), par la méthode sol-gel via l'hydrolyse ou la condensation d'alkoxydes métalliques (Kawai, Fujino, and Kon-No 1996; Rojas -Cervantes et al. 1994; Stachs, Gerber, and Petkov 1999) et la synthèse sous pression autogène par précipitation homogène ou encore la synthèse par micelle inverse (Li et al. 2000).

L'avantage de ces méthodes de synthèse réside dans le fait que l'on peut contrôler les propriétés physico-chimiques des solides synthétisés (taille, structure, composition, etc) selon les conditions de synthèse.

Dans les réacteurs nucléaires, la formation non contrôlée de la couche de zircone autour de l'assemblage (gainage) des crayons de combustibles (gainés) a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs et industriels (Gibert 1998; Bouvier 2000; Favergeon 2001; Gosmain et al. 2001; Godlewski 1990; Roy and Burgess 1970; Moya et al. 2000; Garcia and Béranger 1999; Bryner 1979). En effet, le zirconium de cet assemblage en zircaloy qui constitue l'élément le plus important dans le cœur des centrales nucléaires s'oxyde sous l'effet de l'eau environnante selon l'équation bilan suivante :



Cet inévitable phénomène se traduit par l'apparition d'une couche d'oxyde de zirconium. A titre d'exemple, pour un taux de combustion de 55 GWj/tU une épaisseur de l'ordre de 80µm de couche d'oxyde de zirconium se forme à la surface d'une gaine de zircaloy 4.

Dans cette couche d'oxyde, seulement deux formes allotropiques de la zircone peuvent coexister (Gibert 1998): la zircone quadratique, située près de la surface du métal, normalement stable à hautes températures (supérieures à 1000°) et la zircone monoclinique, à la surface de la couche, normalement stable à la température de fonctionnement des réacteurs de type REP (350°C). La présence de la zircone quadratique à des températures inférieures à 1000°C est justifiée par sa stabilisation due à la présence des défauts entraînés par des oxydes des métaux de valence inférieure à (+IV)) (Panda, Roy, and Pramanik 2003; Muccillo and Ávila 2002; Hattori et al. 2004; Zhu and Liu 2003), ou de fortes contraintes de compression (Beie, H. J. , A. Mitwalsky, F. Garzarolli 1994; Godlewski 1994). La présence de la phase monoclinique est

justifiée par la transition de la zirconite quadratique métastable en zirconite monoclinique plus stable.

Dans le cas du stockage des déchets nucléaires tels que les combustibles irradiés et les gaines compactées issues du retraitement des combustibles usés, dans les milieux géologiques profonds, le zirconium peut donc être relâché en solution. Ainsi pour des raisons de sûreté de stockage, il est donc indispensable d'étudier le comportement de la zirconite en milieux aqueux ainsi que les mécanismes de sa dissolution.

III. Dissolution de la zirconite

III.1. Théories de la dissolution

La dissolution des minéraux et des matériaux en milieux aqueux est un phénomène très important qui a fait l'objet de plusieurs études dans le domaine de la géochimie (dissolution des minéraux) et l'ingénierie (dissolution des oxydes et d'hydroxydes métalliques).

Les processus de dissolution dépendent de plusieurs paramètres tels que la structure du minéral ou du matériau étudié, ses propriétés physico-chimiques, les défauts de surface, la réactivité de surface, la pression, la température, le pH, la différence d'enthalpie libre ΔG entre solide et liquide, etc. Une connaissance précise de ces paramètres est nécessaire pour la compréhension de la cinétique des mécanismes de dissolution. Pour ce, les études de dissolution font souvent appel à deux aspects : (i) un aspect cinétique, qui concerne généralement l'étude de la vitesse de dissolution d'un solide dans un milieu aqueux et d'accéder aux paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation de la réaction de dissolution et (ii) un aspect thermodynamique, qui permet de fournir, à l'équilibre thermodynamique, des données telles que la constante de solubilité, les variations d'enthalpie libre ou d'entropie standard de réaction.

Les études faites par Lagache et al. (Lagache 1965; Lagache, Wyart, and Sabatier 1961a, 1961b) sur la dissolution de feldspath ont permis de déduire que la dissolution ne se limite pas à des phénomènes diffusifs, mais elle fait plutôt intervenir des réactions à l'interface solide/solution, contrôlées par la formation des complexes activés. Cette approche a été ensuite adoptée et étendue à l'étude des cinétiques de réactions de dissolution des matériaux. Ces réactions de dissolution se déroulent en trois principales étapes :

- Adsorption des espèces en solution sur les sites les plus réactifs de la surface du solide.

- Réactions entre les atomes de la surface et les espèces adsorbées qui en découle la formation des complexes activés.
- Désorption des complexes activés par le relâchement des espèces produites à l'interface solide/solution vers la solution.

La dernière étape est généralement considérée comme l'étape la plus lente, et donc l'étape cinétiquement limitante de la dissolution. Plusieurs travaux ont été menés afin d'élucider les mécanismes mis en jeu. Les théories avancées sont basées sur les complexes activés formés suite aux réactions de surface (Aagaard and Helgeson 1982; Helgeson, Murphy, and Aagaard 1984), la chimie de coordination (W Stumm, Furrer, and Kunz 1983) ou la combinaison de ces deux approches (Helgeson, Murphy, and Aagaard 1984).

III.1.a. Théorie de l'état de transition

Cette théorie a été développée par Aagaard et al. (Aagaard and Helgeson 1982; Helgeson, Murphy, and Aagaard 1984) afin de décrire la cinétique de dissolution d'un minéral mis en contact avec une solution. Cette théorie suppose que la dissolution se fait par l'intermédiaire de complexes activés qui se forment, de façon irréversible, sur les sites actifs de la surface du solide lors de sa mise en contact avec une solution. Ces complexes se dissocient ensuite pour former les espèces présentes en solution. La vitesse globale de dissolution est donnée par l'équation I.1 :

$$\frac{d\xi}{dt} = k \times S \times \left(\prod a_i^{-\nu_{i,1}} \right) \times \left(1 - e^{\frac{-A_c}{\sigma RT}} \right) \quad \text{eq. I.1}$$

Où ξ est l'avancement de la réaction ; k est la constante de vitesse de la réaction globale (en $g \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$) ; S est la surface du solide (en m^2) ; a_i est l'activité du réactif i intervenant dans la réaction globale ; $\nu_{i,1}$ est le coefficient stœchiométrique du réactif i intervenant dans la réaction de formation du complexe activé lors de l'étape limitante; A_c est l'affinité chimique de la réaction globale ($A_c = RT \ln(K/Q)$ où Q est le quotient de réaction) et σ est le coefficient stœchiométrique moyen qui lie la stœchiométrie de la réaction cinétiquement limitante à la réaction globale. Il est donné par l'équation I.2 :

$$\sigma = \frac{A_c}{\sum_j A_{c,j}} \quad \text{eq. I.2}$$

Proche de l'équilibre, l'affinité chimique est presque nulle, l'équation I.1 s'écrit donc :

$$\frac{d\xi}{dt} = k \times S \times \left(\prod_i a_i^{-\nu_{i,1}} \right) \times \left(\frac{-A_c}{\sigma RT} \right) \quad eq.I.3$$

Alors que loin de l'équilibre, l'affinité chimique tend vers l'infini et l'équation I.1 s'écrit alors :

$$\frac{d\xi}{dt} = k \times S \times \left(\prod_i a_i^{-\nu_{i,1}} \right) \quad eq.I.4$$

Cette théorie décrit l'avancement de la dissolution en se basant sur l'expression de vitesse des étapes élémentaires du processus de dissolution. En revanche, il est expérimentalement difficile d'appliquer cette théorie car elle nécessite une connaissance précise de toutes les étapes intermédiaires se déroulant à l'interface solide/solution ainsi que l'étape cinétiquement limitante.

III.1.b. Théorie basée sur la chimie de coordination

La théorie basée sur la chimie de coordination, développée par Stumm et al. (W Stumm, Furrer, and Kunz 1983), décrit quant à elle les mécanismes de dissolution en tenant compte de la nature du ligand adsorbé. En effet, en présence de certains éléments tels que les ions H^+ et OH^- , des réactions de coordination peuvent avoir lieu à la surface du solide entraînant une modification de l'environnement électronique du cation à solubiliser. Les vitesses de dissolution dépendent donc de la concentration de ces espèces formées à la surface du solide, qui sont responsables de l'accélération ou la limitation du processus de dissolution. Ainsi, en considérant que le complexe activé est formé en α étapes de protonation, la vitesse de dissolution peut s'écrire sous cette forme (équation I.5) :

$$V_d = k_H \times (C_H^S)^\alpha \quad eq.I.5$$

Où k_H est la constante de vitesse de la réaction en présence de protons (en $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$) ; C_H^S est la concentration de protons à la surface du solide ($mol \cdot m^{-2}$) ; α est un nombre entier (en général, correspond à la charge du cation central à dissoudre).

En présence d'ions hydroxyles ou de ligands, la vitesse de dissolution est donnée par l'équation suivante (eq. I.6) :

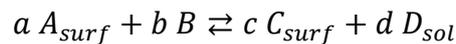
$$V_d = k_H \times (C_H^S)^\alpha + k_{HO} \times (C_{HO}^S)^\beta + k_L \times (C_H^S) \quad eq. I.6$$

Où k_{HO} est la constante de vitesse de la réaction en présence d'ions OH^- (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ; k_L est la constante de vitesse de la réaction en présence de ligands (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ; C_{HO}^S est la concentration d'hydroxydes à la surface du solide ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-2}$) ; C_L^S est la concentration en ligands à la surface du solide ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-2}$) et α et β sont, respectivement, le nombre d'étapes d'adsorption de protons et d'hydroxydes a la surface du solide.

Cette approche, relativement simple, permet de décrire les vitesses de dissolution sur une large gamme de pH. En revanche, la détermination des concentrations des espèces adsorbées à la surface du solide s'avère difficile, notamment pour des solides ayant une faible réactivité de surface. D'autre part, cette approche n'est applicable qu'en absence de phénomènes de saturation de la surface car elle suppose que la nature de la surface de l'étape initiale est conservée après le détachement du cation du solide pour pouvoir poursuivre la dissolution du solide selon les mêmes processus.

III.1.c. Théorie basée sur la combinaison des approches

Une étude menée par Chou et al. (Wollast and Chou 1985) sur la dissolution de l'albite a permis de proposer un modèle de dissolution qui combine les deux approches décrites dans les sections précédentes III.1. a et b. Cette approche considère donc que la réaction de dissolution résulte d'une succession de réactions entraînant la formation de complexe activé, noté ici C, selon la réaction suivante :



La constante d'équilibre K associée à cette équation est donnée par l'équation I.7 suivante :

$$K = \left(\frac{N_C^c}{N_A^a} \right)^\eta \times \frac{a_D^d}{a_B^b} \quad \text{eq. I.7}$$

Où N_A^a et N_C^c sont les fractions molaires des espèces A et C à la surface du solide et a_B^b et a_D^d sont les activités des espèces B et D au sein de la solution. L'exposant η est lié à l'excès d'enthalpie ω résultant de la formation de la solution solide à la surface du minéral et défini par :

$$\eta = 1 - \omega/2RT$$

Si l'on considère l'équation de la vitesse de dissolution :

$$V_d = k \times [C] \quad \text{eq. I.8}$$

Où k est la constante de vitesse de la réaction (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ; [C] est la concentration du complexe activé présent à la surface du solide ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-2}$) et que l'on suppose que $a = c = 1$ et

que A et C sont les seules espèces à la surface du solide, ce qui conduit à la relation $N_A + N_C = 1$ (avec $N_C \ll 1$, ce qui traduit une faible fraction de complexe activé à la surface par rapport à la totalité des sites réactionnels disponibles), la vitesse de dissolution devient alors :

$$V_d = k' \times s \times K^{1/n} \times \frac{a_B^{b/n}}{a_D^{b/n}} \quad \text{eq. I.9}$$

Où k' est la constante de vitesse de la réaction ($\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et s est le nombre de sites disponibles pour la formation du complexe active (m^{-2}).

Cette approche permet de détailler la cinétique de dissolution à l'interface solide/solution. En revanche, il est difficile d'interpréter les résultats en raison de la complexité apportée aux équations de réactions de dissolution. Cette complexité provient de l'excès d'enthalpie corrigé par l'exposant η entraîné par la présence d'une solution solide entre le solide et le complexe de surface.

III.1.d. Approche expérimentale de Lasaga

En raison des problèmes associés aux approches de mesure basées sur les théories de l'état de transition et la chimie de coordination nécessitant une connaissance précise des concentrations surfaciques qui sont, souvent, difficilement obtenues expérimentalement, Lasaga (Lasaga 1984) a développé, une approche simplifiée basée sur l'expression des données expérimentales de dissolution en fonction de plusieurs de paramètres macroscopiques (équation I.10).

$$V_d = k \times S \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \times a_{H^+}^{n_{H^+}} \times g(I) \times \prod_i a_i^{n_i} \times f(\Delta_R G) \quad \text{eq. I.10}$$

Où k est la constante de vitesse (en $\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ; S est la surface réactive du solide (en m^2) ; E_a est l'énergie d'activation apparente de la réaction globale (en Kj. mol.^{-1}) ; a_i est l'activité de l'espèce i en solution ; n_i est l'ordre partiel par rapport à l'espèce i ; $g(I)$ correspond à la dépendance de la vitesse avec la force ionique I de la solution et $f(\Delta_R G)$ est la dépendance de la vitesse de dissolution avec la déviation par rapport à l'équilibre.

Cette approche est la plus utilisée par les expérimentateurs, elle a déjà été appliquée aux nombreux minéraux et a été étendue aux oxydes. Néanmoins, la loi empirique utilisée dans cette approche pour le calcul de vitesse de dissolution implique le produit des activités de toutes les espèces (catalyseurs ou inhibiteurs de dissolution) présentes dans la solution. Ainsi, la vitesse

de dissolution devient nulle en absence de catalyseurs de d'inhibiteurs, ce qui ne représente pas l'expérience.

III.1.e. Mécanismes à l'interface du système oxyde ou hydroxyde métallique/solution

Les théories de dissolution font intervenir des réactions se produisant à l'interface solide/solution suite aux interactions entre la surface du solide et le milieu dans lequel il est dissous. Dans le cas de la dissolution des oxydes et des hydroxydes métalliques, l'adsorption de molécules d'eau sur la surface du solide conduit à la formation des groupements hydroxyles à l'interface solide/solution selon la réaction suivante :



Schott et al. (Schott, Pokrovsky, and Oelkers 2009) proposent que les ions métalliques formant le matériau sont assimilés à des acides de Lewis. Ils peuvent ainsi facilement se protoner ou se déprotoner ou créer des complexes avec des ligands qui vont ensuite se détacher de la surface pour être relâchés en solution. On distingue deux types de complexes activés : les complexes de sphère interne et les complexes de sphère externe (figure I.4).

Figure non libre de droits d'auteur

Figure I. 4 : Schéma des réactions à l'interface solide/liquide d'un oxyde (Schott, Pokrovsky, and Oelkers 2009)

Les complexes de sphère interne sont fortement liés aux atomes métalliques et les complexes de sphère externe liés par des forces électrostatiques à la surface de l'oxyde. La réaction de dissolution des oxydes est ainsi considérée comme étant une succession de réactions de formation de ces complexes activés à l'interface solide/solution et leurs désorptions de cette interface vers la solution. La vitesse globale de dissolution est influencée par plusieurs interactions pouvant avoir lieu à l'interface solide/solution entraînant la modification de la surface de l'oxyde (Biber, dos Santos Afonso, and Stumm 1994). On cite ici celles qui sont les plus importantes.

- **Effet du pH** : Les mécanismes d'ionisation des groupements de surface (protonation/déprotonation) dépendent du pH du milieu.
- **Adsorption du ligand** : Les espèces bivalentes, issues de la formation de complexe de surface mononucléaire en sphère interne, augmentent la vitesse de dissolution de l'oxyde.
- **Adsorption d'ions métalliques multivalents** : Les espèces multivalents, issues de la formation de complexe bi-nucléaires en sphère interne ralentissent la dissolution car ce dernier bloque les interactions de la surface du solide avec les ligands ou les protons disponibles en solution et réduit ainsi la protonation de cette surface.
- **Force ionique** : Une variation de la force ionique du milieu de dissolution affecte la spéciation de surface.
- **Précipitation de la surface** : Une concentration très élevée d'un ligand peut précipiter, lors du contact avec les ions métalliques du solide, formant ainsi une couche bloquant l'accès aux sites de surface réactifs.

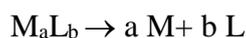
D'une manière générale, la compréhension des mécanismes de dissolution des oxydes et hydroxydes repose sur l'hypothèse émise par Furrer et al. (Furrer and Stumm 1986) et qui stipule que les mécanismes de sorption sont plus rapides que la libération de l'atome métallique lié au réseau cristallin et que l'étape considérée comme limitante de la réaction de dissolution est la rupture de la liaison métal-oxygène, ce qui n'est pas toujours le cas, expérimentalement.

Des modèles théoriques sont généralement nécessaires pour la compréhension des mécanismes de dissolution dépendants à la fois de la concentration en sites protonés et en complexes de surfaces.

III.1.f. Notions de la solubilité

La solubilité d'un matériau fait intervenir un paramètre très important qui est le produit de solubilité.

Si l'on considère la dissolution d'un solide M_aL_b en absence d'espèces complexées, la réaction de dissolution s'écrit sous cette forme :

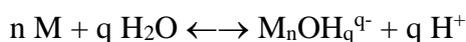


La constante d'équilibre $K_{s,0}$ associée à cette équation de dissolution est alors exprimée dans l'équation I.11 :

$$K_{s,0} = [M]^a \times [L]^b \quad \text{eq. I.11}$$

Où le « 0 » indique que la réaction n'implique que des espèces aqueuses non complexées. Dans le cas des milieux infiniment dilués, cette constante devient alors K°_s .

D'une manière générale, pour une espèce M subissant des réactions d'hydrolyse en solution aqueuse selon la réaction ;



La constante d'équilibre de cette réaction est donnée par l'équation I.12 :

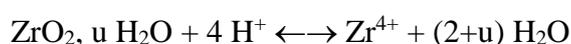
$$K_{n,q} = \frac{[M_nOH_q]^{q-} [H^+]^q}{[M]^n} \quad \text{eq. I.12}$$

Dans le cas des milieux infiniment dilués, cette constante devient alors $K^{\circ}_{n,q}$.

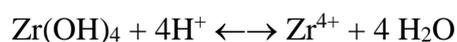
III.2. Solubilité de ZrO_2

III.2.a. Equations de solubilité et les constantes thermodynamiques associées

Les équations de solubilité de l'oxyde de zirconium, en milieu acide qui est notre domaine d'étude, sont données par :



pour un oxyde parfaitement cristallisé, et



dans le cas d'un amorphe.

La constante associée à ces deux réactions est donnée par l'équation I.13 :

$$K'_s = \frac{[Zr^{4+}]}{[H^+]^4} \quad \text{eq. I.13}$$

Dans le cas des milieux infiniment dilués, cette constante devient alors K°_s .

En solution aqueuse, l'ion Zr^{4+} a une forte tendance à s'hydrolyser même en milieux acides (Jolivet 1994). Il présente une coordinence 8 anti-prismatique à base carrée et lorsqu'il ne s'hydrolyse pas il est entouré, en solution aqueuse, de ligands aquo formant l'espèce $[Zr(OH_2)_8]^{4+}$ illustrée sur la figure I.5.

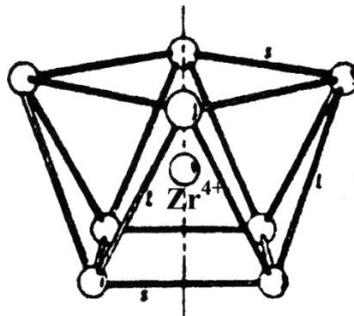


Figure I. 5 : Structure anti-prismatique à base carrée (Bellon, Chaumont, and Stuergera 2001)

Le domaine de stabilité de l'ion Zr^{4+} correspond à des $pH < 0,7$ et à des concentrations très faibles en zirconium total ne dépassant pas $5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (Brown et al. 2005). Lorsqu'il s'hydrolyse en solution, il conduit à la formation de diverses espèces monomères, polymères et des complexes de zirconium selon la réaction :



La constante d'hydrolyse associée à cette réaction s'exprime alors comme suit :

$$K_{nm} = \frac{[Zr_n(OH)_m^{(4n-m)+}][H^+]^m}{[Zr^{4+}]^n} \quad \text{eq. I.14}$$

L'étude de la solubilité de la zircone nécessite donc une connaissance approfondie des espèces $Zr_n(OH)_m^{(4n-m)+}$ présentes en solution, à l'équilibre. Ces informations sont disponibles grâce à une banque de données thermodynamiques organisée par la TDB (Thermodynamic Data Base) de l'AEN (Agence pour l'Energie Nucléaire OCDE), qui sélectionne les grandeurs thermodynamiques ainsi que les stœchiométries des complexes solubles et phases solides pouvant contrôler la solubilité de chaque élément. D'après l'OCDE, les constantes

thermodynamiques calculées pour les réactions d'hydrolyse du zirconium sont reportées dans le tableau I.6 (Brown et al. 2005).

Tableau I. 6 : Espèces monomères et polymères hydrolysées de Zr(IV) et les constantes thermodynamiques des réactions d'hydrolyse associées, calculées d'après les travaux de l'OCDE (Brown et al. 2005). β est la constante de réaction d'hydrolyse de Zr(IV) en l'espèce étudiée.

Espèce	Réaction	Log β
$ZrOH^{3+}$	$H_2O(l) + Zr^{4+} \rightleftharpoons H^+ + ZrOH^{3+}$	$0,32 \pm 0,22$
$Zr(OH)_2^{2+}$	$2H_2O(l) + Zr^{4+} \rightleftharpoons 2H^+ + Zr(OH)_2^{2+}$	$0,98 \pm 1,06$
$Zr(OH)_4(am, fres\square)$	$4H_2O(l) + Zr^{4+} \rightleftharpoons 4H^+ + Zr(OH)_4(am, non\ vieilli)$	$3,24 \pm 1,70$
$Zr(OH)_4(aq)$	$4H_2O(l) + Zr^{4+} \rightleftharpoons 4H^+ + Zr(OH)_4(aq)$	$-2,19 \pm 1,70$
$Zr(OH)_6^{2-}$	$6H_2O(l) + Zr^{4+} \rightleftharpoons 6H^+ + Zr(OH)_6^{2-}$	$-29,00 \pm 0,70$
$Zr_3(OH)_4^{8+}$	$4H_2O(l) + 3Zr^{4+} \rightleftharpoons 4H^+ + Zr_3(OH)_4^{8+}$	$0,40 \pm 0,30$
$Zr_3(OH)_9^{3+}$	$9H_2O(l) + 3Zr^{4+} \rightleftharpoons 9H^+ + Zr_3(OH)_9^{3+}$	$12,19 \pm 0,08$
$Zr_4(OH)_8^{8+}$	$8H_2O(l) + 4Zr^{4+} \rightleftharpoons 8H^+ + Zr_4(OH)_8^{8+}$	$6,52 \pm 0,65$
$Zr_4(OH)_{15}^+$	$15H_2O(l) + 4Zr^{4+} \rightleftharpoons 15H^+ + Zr_4(OH)_{15}^+$	$12,58 \pm 0,24$
$Zr_4(OH)_{16}(aq)$	$16H_2O(l) + 4Zr^{4+} \rightleftharpoons 16H^+ + Zr_4(OH)_{16}(aq)$	$8,39 \pm 0,80$

Ce modèle thermodynamique d'hydrolyse de Zr^{4+} en solution aqueuse de Brown et al. (Brown et al. 2005) est construit à partir des données de la littérature qui étaient réinterprétées en déterminant les coefficients d'interactions ionique des espèces présentes.

En utilisant ce modèle thermodynamique d'hydrolyse le diagramme de spéciation peut être obtenu en fonction de la concentration totale en zirconium et le pH (figure I.6).

Figure non libre de droits d'auteur

Figure I. 6 : Domaines de stabilité des espèces monomères et polymères hydrolysées du zirconium, d'après le modèle thermodynamique d'hydrolyse proposé par Brown et al. (Brown et al. 2005)

Ce diagramme obtenu pour un milieu 1M NaClO₄ montre que les espèces polymères hydrolysées du zirconium sont dominantes pour une concentration totale en zirconium supérieure à 10⁻⁵M dans le domaine de pH [0.5-8].

En tenant compte de la distribution de ces espèces en solution et de leurs domaines de stabilité, la concentration totale en zirconium (IV) à l'équilibre est déterminée à partir de l'équation I.15 :

$$[\text{Zr}]_{\text{totale}} = [\text{Zr}^{4+}] + \sum n [\text{Zr}_n(\text{OH})_m]^{(4n-m)+} \quad \text{eq. I.15}$$

Pour pouvoir suivre la variation de la concentration totale en zirconium (IV) en fonction du pH du milieu, l'équation I.15 peut s'écrire alors sous la forme :

$$[\text{Zr}]_{\text{totale}} = (K'_s) [\text{H}^+]^4 + \sum n K'_{nm} [\text{H}^+]^{-m} (K'_s) [\text{H}^+]^{4n} \quad \text{eq. I.16}$$

III.2.b. Relation entre solubilité, énergie interfaciale et taille des particules

La variation d'enthalpie libre d'un système lors de la dissolution peut être exprimée comme suit :

$$\Delta G = \Delta G_{\text{surface}} + \Delta G_{\text{solide}} \quad \text{eq. I.17}$$

Nielsen et Söhnel (Nielsen and Söhnel 1971) proposent que la dissolution se traduit par le passage d'une entité appartenant au cristal vers une entité dans la solution. Au cours de ce processus, ils considèrent que tout ion de la surface du cristal a un ion voisin remplacé par une molécule d'eau et que tout ion relâché en solution a tous ses voisins remplacés par des molécules d'eau.

Si l'on considère la dissolution d'une cellule élémentaire A_s , la variation de l'enthalpie libre du système peut ainsi s'écrire :

$$\Delta G = A_s \gamma_{sl} + kT(\mu_s - \mu_l) \quad \text{eq. I.18}$$

$$\Delta G = A_s \gamma_{sl} + kT \ln(a/a_c) \quad \text{eq. I.19}$$

Où γ_{sl} est l'énergie interfaciale solide liquide ; a_c est l'activité dans la phase cristalline (par convention elle est égale à 1) ; a est l'activité en solution.

A l'équilibre de solubilité, la variation d'enthalpie libre est nulle et $a=s$ dans le cas où l'on considère que les espèces dissoutes ne subissent pas de réactions de polymérisation ni de complexation ou d'hydrolyse. L'énergie interfaciale peut s'écrire :

$$\gamma_{sl} = \frac{kT \ln s}{A_s} \quad \text{eq. I.20}$$

Or, l'aire de la surface de la cellule élémentaire A_s est difficile à évaluer théoriquement. En corrélant les résultats des études expérimentales menées sur plusieurs composés, la relation entre l'énergie interfaciale et la solubilité a pu être déduite (Nielsen 1987; Schindler 1967; Söhnel, Garside, and Jančić 1977) :

$$\frac{4r^2 \gamma_{sl}}{kT} = 4.70 - 0.27 \ln s \quad \text{eq. I.21}$$

Où s est la solubilité (en mol.L⁻¹) et r est le rayon ionique moyen (en m) ; l'énergie interfaciale est exprimée alors en J.m⁻².

L'équation I.21 montre qu'une diminution de la solubilité d'un cristal est liée à une augmentation de l'énergie interfaciale solide liquide.

D'autre part, il a été montré par Schindler (Schindler 1967) et Söhnel et al. (Söhnel, Garside, and Jančić 1977) que la solubilité dépend fortement de la taille des particules. En effet, les particules les plus fines ont tendance à plus se solubiliser que les particules plus grandes. Pour les particules finement divisées, de tailles inférieures à 1 μm , l'énergie de surface devient suffisamment importante pour pouvoir influencer les propriétés de surface. L'enthalpie libre d'un solide dépend ainsi de son hétérogénéité de surface. Elle peut ainsi s'écrire :

$$\Delta G = \frac{2}{3} \bar{\gamma} S \quad \text{eq. I.22}$$

Où S est l'aire d'une particule et $\bar{\gamma}$ est la tension interfaciale moyenne.

Si l'on considère un solide dans les conditions de température et pression constantes et en supposant qu'il existe un seul type moyen de surface à l'équilibre, l'équation I.22 peut s'écrire :

$$dG = \mu_0 dn + \bar{\gamma} ds \quad \text{eq. I.23}$$

Ou encore

$$\mu = \mu_0 + \bar{\gamma} ds/dn \quad \text{eq. I.24}$$

Où μ_0 est le potentiel chimique d'un atome du cristal ; n est son nombre de moles.

Considérant la masse molaire M et la densité ρ , on peut écrire $v/n = M/\rho$. L'équation I.24 devient alors :

$$\mu = \mu_0 + \gamma M/\rho \times ds/dv \quad \text{eq. I.25}$$

Puisque la surface et le volume d'une particule peuvent être écrits sous la forme $s = kd^2$ et $v = ld^3$, alors on peut écrire :

$$\frac{ds}{dv} = \frac{2s}{3v} \quad \text{eq. I.26}$$

Et comme la surface spécifique $S = N s$ et le volume molaire $V = N v = M/\rho$, où N est le nombre de particules par mole, l'équation I.24 peut être écrite :

$$\mu = \mu_0 + 2/3 \bar{\gamma} \bar{S} \quad \text{eq. I.27}$$

Or,
$$\Delta G = RT \ln K_{S,0} \quad \text{eq. I.28}$$

Avec S_0 la constante de solubilité. On en déduit :

$$\frac{d \ln K_{S,0}}{d \bar{S}} = \frac{2 \bar{\gamma}}{3RT} \quad \text{eq. I.29}$$

$$\text{Où} \quad \ln K_{S0}(\bar{S}) = \ln K_{S,0}(\bar{S}=0) + \frac{2\bar{\gamma}}{3RT} \bar{S} \quad \text{eq. I.30}$$

La surface spécifique peut aussi être exprimée en fonction de la géométrie des cristaux et ce, en substituant \bar{S} par $M\alpha/pd$, où α est un facteur de géométrie qui dépend de la forme des cristaux.

La relation I.30 montre que la solubilité est fonction de la surface spécifique d'un solide donné et donc de la taille des particules. Cette relation a été confirmée par plusieurs études (Nielsen and Söhnel 1971; Bundschuh et al. 2000; Morse and Mackenzie 1990), montrant que l'effet de la taille est plus important dans le cas de dissolution de solides formés de nanoparticules de tailles inférieures à 100 nm.

III.2.c. Résultats de solubilité de ZrO_2

La solubilité de l'oxyde de zirconium a été largement étudiée dans la littérature (figure I.7). Cependant, l'incertitude sur les valeurs de solubilité reportées dans la littérature est importante.

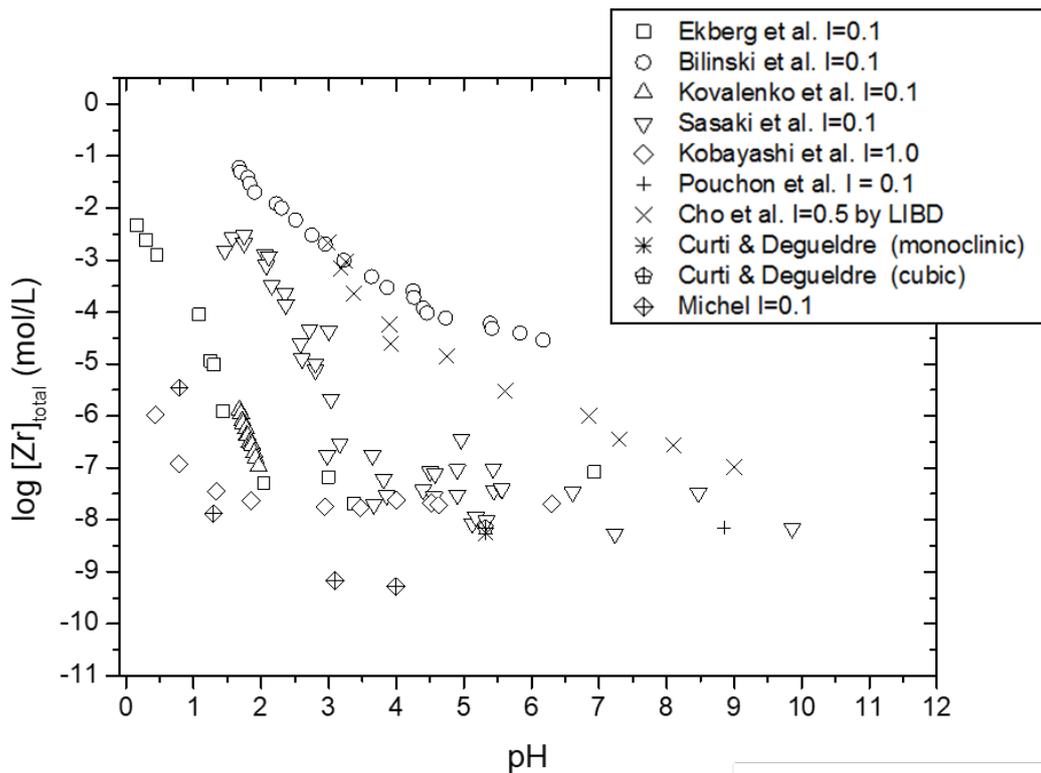


Figure I. 7 : Données bibliographiques des valeurs de solubilité des oxo-hydroxydes de zirconium en solution en fonction du pH.

En affinant l'observation des valeurs de solubilité de Zr(IV), on peut distinguer deux groupes de valeurs. Le premier groupe correspondant aux valeurs de solubilité obtenus à partir de ZrO₂ amorphe (autour de 10⁻⁴ mol.L⁻¹ aux pH neutres). Le second, correspond aux valeurs de solubilité obtenues à partir de la dissolution des solides cristallisés (autour de 10⁻⁷ et 10⁻¹⁰ mol.L⁻¹ aux pH neutres). Un écart de 6 ordres de grandeurs est enregistré entre ces deux groupes de valeurs.

La dispersion des résultats est certainement liée aux protocoles analytiques de mesure de la solubilité et aux propriétés physico-chimiques des solides étudiés. L'étude des paramètres influençant la solubilité ainsi que les caractérisations de ces solides restent pauvres.

IV. Conclusion

La zircone est un solide polymorphique avec des structures monoclinique, quadratique et cubique. La zircone monoclinique est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante. Les structures quadratique et cubique, quant à elles, sont métastables. Cependant, elles peuvent être stabilisées à température ambiante par ajout d'yttrium.

Ce matériau réfractaire utilisé pour diverses applications peut être obtenu à partir des minerais naturels ou par voies de synthèse chimique. Ses propriétés physico-chimiques (nature, morphologie, taille, etc.) peuvent être contrôlées en fonction de la voie et les paramètres de synthèse.

Dans les réacteurs nucléaires, le contact du zirconium avec l'eau de refroidissement conduit à la formation d'une couche d'oxyde de zirconium qui recouvre les gaines. En vue d'un stockage géologique de ces gaines, il est important d'étudier leur dissolution en milieu aqueux. Sous l'effet de contraintes mécaniques et de la pression dans le réacteur, la zircone peut subir des transitions monoclinique-quadratique ou cubique. Ainsi, il serait donc intéressant d'étudier la solubilité de ces différentes formes cristallines de la zircone.

La solubilité est un phénomène qui fait intervenir des réactions à l'interface solide/solution. Pour comprendre les mécanismes de ces processus, il est donc nécessaire d'appréhender les aspects cinétiques et thermodynamiques de la solubilité.

Au vu de ces remarques, une étude précise de la solubilité de ZrO_2 s'impose. Cela nécessite une méthode analytique mesurant au plus précis possible les valeurs de solubilité, une caractérisation de toutes les phases solides mises en équilibre avec la solution et une étude des mécanismes de dissolution régissant l'interface solide/solution.

Chapitre II : Matériels et méthodes

<u>I.</u>	<u>Méthodes expérimentales</u>	35
	<u>I.1. Mise en place des expériences de dissolution de ZrO_2</u>	35
	<u>I.1.a. Préparation des échantillons</u>	35
	<u>I.1.b. Mesure de la solubilité</u>	36
	<u>I.2. Les méthodes de caractérisation des solutions</u>	38
	<u>I.2.a. Laser Induced Breakdown Detection (LIBD)</u>	38
	<u>I.2.b. Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)</u>	39
	<u>I.2.c. Détermination des impuretés</u>	39
	<u>I.3. Les méthodes de caractérisation des solides</u>	40
	<u>I.3.a. Surface spécifique (BET)</u>	40
	<u>I.3.b. Diffraction des rayons X (DRX)</u>	41
	<u>I.3.c. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)</u>	43
	<u>I.3.d. Microscopie électronique en transmission (TEM) et tomographie électronique</u>	46
	<u>I.3.e. Titration potentiométrique</u>	47
<u>II.</u>	<u>Méthodes théoriques</u>	49
	<u>II.1. Equation de Schrödinger</u>	49
	<u>II.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</u>	51
	<u>II.2.a. Théorèmes de Hohenberg et Kohn</u>	51
	<u>II.2.b. Méthode de Kohn-Sham</u>	52
	<u>II.2.c. Les fonctionnelles d'échange-corrélation</u>	52
	<u>II.2.d. Notion d'onde plane</u>	54
	<u>II.3. Le code VASP</u>	56
	<u>II.4. Méthodologie</u>	56

I. Méthodes expérimentales

I.1. Mise en place des expériences de dissolution de ZrO_2

I.1.a. Préparation des échantillons

En vue de la détermination des valeurs de solubilité de ZrO_2 , un protocole de dissolution a été établi en s'inspirant du rapport de Vuorinen et al. (Vuorinen, Jernstrom, and Hakanen 2002) sur l'étude de la dissolution du dioxyde de thorium. Selon ce rapport, l'étude de la solubilité doit répondre à quatre critères : (i) L'atteinte de l'équilibre thermodynamique ; (ii) La détermination précise de la concentration de l'espèce étudiée ; (iii) La caractérisation fine de toutes les phases solides présentes dans la solution ; (iv) La connaissance de la distribution des différentes espèces hydrolysées dans la solution. Une connaissance des conditions physiques (température, pression) et chimiques (pH, force ionique...) qui contrôlent la solubilité est aussi nécessaire.

Afin de remplir la première condition, soit l'atteinte de l'équilibre thermodynamique, la solubilité peut être approchée depuis la sursaturation et la sous-saturation. Des concentrations identiques de l'espèce étudiée en fonction d'un temps d'équilibrage suffisamment long, obtenues par les deux méthodes, montrent que l'état d'équilibre est bien atteint.

La méthode d'approche à l'équilibre dans des conditions initiales de sous-saturation consiste à dissoudre le solide bien caractérisé obtenu dans la solution jusqu'à ce que l'équilibre soit établi. A l'inverse de la méthode d'approche à l'équilibre dans des conditions initiales sursaturées consiste à ajouter, à la solution aqueuse, une quantité en excès de l'élément étudié dans sa forme soluble de sorte que le produit d'activité des espèces en solution soit supérieur au produit de solubilité engendrant ainsi la précipitation d'un solide.

Dans notre étude, seul le premier cas nous intéresse. Nous avons approché l'équilibre depuis des conditions de sous-saturation en étudiant la dissolution de ZrO_2 à différents rapports surface de solide sur volume de solution aqueuse (S/V entre 10^4 m^{-1} et $2 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$). L'état d'équilibre est considéré assuré quand, pour un même solide, les concentrations de zirconium dans la solution sont identiques pour les différentes valeurs de S/V .

Pour répondre aux trois autres critères de la détermination de la solubilité, un protocole analytique a été mis au point pour la détermination, au plus juste possible, des concentrations

du zirconium dans la solution (chapitre III). Une étude bien détaillée sur la caractérisation des solides est présentée dans le chapitre IV.

Les expériences de dissolution ont été menées dans des réacteurs en Teflon™. Dans ces réacteurs, des solutions de 120 mL contenant $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl et $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO₄ ont été préparées. Le pH de ces solutions a été ajusté à 0, 1, 1.5 ou 2 en ajoutant respectivement des solutions concentrées et ultrapures de HCl et HClO₄ aux solutions $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl et $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO₄. Pour ce faire, une électrode de pH combinée (pHC3006 Ag/AgCl, Radiometer) a été utilisée pour mesurer le pH expérimental dans les solutions de NaCl ou NaClO₄ ($I = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et contrôler l'évolution du pH dans le temps. Une déviation non significative par rapport au pH initial a été observée au fil du temps. Le pH était constant à ± 0.1 . A ces solutions, le solide ZrO₂ (monoclinique ou cubique) est ajouté pour la préparation des différentes suspensions avec les différentes valeurs de S/V. Ces différentes conditions expérimentales sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II. 1 : Conditions expérimentales des expériences de dissolution de ZrO₂

<i>Conditions expérimentales</i>		
<i>Volume de la solution aqueuse dans le réacteur (mL)</i>	120	
<i>Force ionique (mol.L⁻¹)</i>	0.01	
<i>Electrolyte</i>	NaCl	NaClO ₄
<i>pH</i>	0, 1, 1.5 et 2	
<i>Acides utilisés</i>	HCl	HClO ₄
<i>Solides étudiés</i>	ZrO ₂ monoclinique et cubique	
<i>Rapport surface sur volume (m⁻¹)</i>	10 ⁴ , 5×10 ³ , 10 ⁵ , 10 ⁶ et 2×10 ⁶	

Les réacteurs ont été agités en continu sur un agitateur orbital à température ambiante et dans les conditions atmosphériques.

I.1.b. Mesure de la solubilité

Au cours des expériences de dissolution de ZrO₂, l'évolution de la concentration de Zr dans la solution en fonction du temps a été suivi. Pour chaque mesure, une quantité de 700 µL est prélevée de chaque réacteur. Ces aliquotes sont ensuite ultrafiltrés en utilisant des ultrafiltres 5kDa (Centrisart® I, Sartorius) afin d'éliminer les fractions labiles et les particules colloïdales.

Les ultrafiltres sont placés dans une centrifugeuse à 4000 rpm pendant 60 minutes. Une quantité de 500 μ L est récupérée de cet aliquote après ultrafiltration. Ces solutions sont ensuite acidifiées dans un mélange de HNO₃ ultra-pure (0.35 mol·L⁻¹) et HF ultra-pure (0.005 mol·L⁻¹) pour être analysés par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS). Les concentrations de zirconium >10⁻⁹ mol·L⁻¹ ont été déterminées par ICP-MS quadripolaire Q-ICP-MS et les concentrations de zirconium plus faibles ont été déterminées par ICP-MS à haute résolution HR-ICP-MS (ELAN 6100, Perkin Elmer).

D'un point de vue expérimental, des études préliminaires réalisées dans le cadre de ces travaux ont montré que la concentration à l'équilibre du ZrO₂ cristallin aux pH supérieurs et égales à 2 est très faible de l'ordre 10⁻¹⁰ mol·L⁻¹. Or, la concentration du zirconium mesurée dans les blancs analytiques (solution contenant l'électrolyte et l'acide concentré à un pH donné) était du même ordre de grandeur que la concentration à l'équilibre avec le ZrO₂. Le premier objectif de ces travaux de thèse a été donc d'améliorer la limite de quantification du zirconium en solution tout en éliminant toute source de contamination avec les traces de Zr venant du matériel avant utilisation. Pour ce, toute éventuelle source de contamination en Zr a été examinée (les produits chimiques, le matériel utilisé, l'ultrafiltration, l'analyse en ICP-MS). Un protocole de mesure fiable avec une meilleure limite de quantification, allant jusqu'à 10⁻¹⁰ mol·L⁻¹ a été obtenu en assurant les critères suivants :

- (i) Utilisation des produits chimiques ultra purs
- (ii) Laver plusieurs fois avec des solutions de HNO₃, HCl et l'eau Milli-Q à 100 °C tous les matériels et consommables avant utilisation pour éliminer toute source de contamination avec les traces de Zr
- (iii) Déterminer le taux de sorption de Zr sur les ultrafiltres
- (iv) Éliminer les incertitudes de mesures de concentrations dues à la sorption du Zr sur les capillaires et les différents éléments de l'ICP-MS. Pour cela, une étude a été menée et les paramètres optimums sont un temps de prélèvement de 120 s au lieu de 30 s permettant de saturer les éléments en Zr avant d'effectuer la mesure puis un temps de rinçage de 240 s avec un mélange d'acides HF /HNO₃ permettant au contraire d'éliminer tout le zirconium avant la mesure suivante et de retrouver un bruit de fond suffisamment bas.

Notre approche diminue la limite de détection de la quantification du zirconium d'environ 10⁻⁸-10⁻⁹ mol·L⁻¹ pour la majorité des études faites dans la littérature à une valeur de 10⁻¹⁰ mol·L⁻¹ par Q-ICP-MS et HR-ICP-MS dans ce travail (littérature: Kobayashi et al. 2007; Sasaki et al.

2006; Curti and Degueldre 2002; Pouchon et al. 2001), et pour le travail de Michel N. (Michel 2005).

L'évolution des concentrations de Zr mesurées, grâce à ce protocole expérimental, en fonction du rapport $S/V \times t$ nous permet d'obtenir les valeurs de solubilité à l'équilibre.

Il est à noter que la valeur de la force ionique et le pH sont sensibles à l'ajout des quantités d'acides dans le domaine du pH très acide [pH 0, pH 2]. Il a été donc tenu compte de la correction de ces valeurs, dans ce travail, que ce soit pour l'étude de la solubilité en fonction du pH ou pour la détermination des valeurs des constantes de solubilité. En mesurant des quantités molaires d'acides ajoutés pour obtenir une valeur de pH cible (mesurée par l'électrode calibrée par des tampons), les activités H^+ ont été transformées en molalité H^+ . Le modèle de la spéciation de Zr en solution et la constante d'équilibre de ZrO_2 obtenus sont également exprimés en unités molales.

I.2. Les méthodes de caractérisation des solutions

I.2.a. *Laser Induced Breakdown Detection (LIBD)*

Ce travail a été fait dans une étude précédente au laboratoire SUBATECH et a été repris pour ces travaux.

Cette technique est très utilisée pour la détection des colloïdes à l'échelle nanométrique à très faibles concentrations dans une solution aqueuse (Walther, Cho, and Fanghänel 2004; Fujimori et al. 1992; Izumida, Onishi, and Saito 1998). Un faisceau laser pulsé (10 Hz, $\lambda = 532$ nm) génère une cascade de plasmas sélectivement sur les particules dans un milieu liquide étudié. L'impulsion de l'énergie est d'environ 10 mJ avec une durée de 6 ns. Les concentrations des colloïdes et la taille des particules sont obtenues à partir du nombre de plasmas et le nombre total d'impulsions laser ainsi que leurs distributions spatiales au foyer du laser. La limite de détection est 5 ng/L (ou 10^5 particules/mL) pour des colloïdes de 10 nm.

Dans ce travail, la technique LIBD a été utilisée pour vérifier l'efficacité de l'ultrafiltration à ne pas laisser passer de nanoparticules de zirconium en solution. Pour ce faire, une suspension de ZrO_2 nanoparticulaires et de l'eau ultrapure (18 M Ω /cm, Millipore) ont été ultrafiltrés à 5, 10 et 20 kD et filtrés sur seringue à 20 μ m pour comparer l'efficacité de la méthode de séparation entre solide et liquide. L'eau ultrapure sert de référence. Les résultats ont montré clairement

que l'ultrafiltration à 5kD permettait d'éliminer significativement les nanoparticules et colloïdes de zirconium d'une part. Et d'autre part, la signature était similaire à celle de l'eau ultrapure.

I.2.b. Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)

L'ICP-MS s'est imposée depuis 15 ans comme une méthode de prédilection pour l'analyse élémentaire et le dosage de la quasi-totalité des éléments simultanément à l'état de traces et d'ultra-traces.

L'échantillon est généralement introduit en solution. Cette solution est amenée à l'aide d'une pompe péristaltique au nébuliseur qui transforme l'échantillon en un fin aérosol. Ces fines particules sont ensuite envoyées dans un plasma à couplage inductif. Ce plasma produit par couplage inductif dans un flux d'argon au sein duquel l'échantillon en solution est introduit sous forme d'aérosol (Gray 1985). La température du plasma varie entre environ 4000 et 10000 K suffisante pour la vaporisation et l'ionisation complète de la plupart des éléments.

L'interface de ce plasma est formée par deux cônes en nickel où règne un vide modéré permettant l'interface entre la torche qui est à pression atmosphérique et le spectromètre de masse dont la pression est de l'ordre de 10^{-5} Pa. Le premier cône permet d'extraire les ions du plasma. Derrière ce cône, un vide de 1 Pa est atteint en utilisant une pompe primaire. Le deuxième cône permet le prélèvement du centre du faisceau d'ion et permet donc le passage vers un vide secondaire de 10^{-5} Pa. Ce système de vide différentiel entre les deux cônes permet l'accélération des ions créés dans le plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un spectromètre de masse qui les sépare en fonction de leur rapport m/z (masse/charge).

Un détecteur multiplicateur est utilisé pour transformer en un signal utilisable la collision des ions avec sa surface. Ces collisions provoquent l'émission d'électrons secondaires. Une série de dynode permet d'amplifier le nombre d'électrons générés et le traduit en nombre de coups.

Pour chaque élément analysé nous traçons une droite d'étalonnage qui nous permet par la suite de convertir le nombre de coups générés par l'échantillon en une concentration.

I.2.c. Détermination des impuretés

Le protocole analytique décrit ici est issu des travaux de Larrea et al. (T. Larrea, Gómez-pinilla, and C. Fariñas 1997). Il consiste en une minéralisation totale de la matière solide sèche, par un

mélange d'acides dans des bombes fermées en Téflon, puis en une analyse du minéralisât par l'ICP-MS en haute résolution.

Une quantité de 0.1g de la poudre brute sèche de ZrO_2 a été minéralisée dans des réacteurs en téflon pendant 9 heures à $120^\circ C$ en utilisant un mélange d'acide 0.5ml 29M HF/0.5ml 15.5M HNO_3 /2.5ml 10M HCl. Tous les acides utilisés sont distillés sauf l'acide fluorhydrique qui est ultrapur (Fisher Chemical).

Le minéralisât obtenu a été ensuite dilué dans une solution acide 1-2% HNO_3 en utilisant l' ^{115}In comme standard interne avec une concentration de 200 ppt pour être analysé en ICP-MS en haute résolution.

La méthode semi-quantitative développée par Thermo Scientific Element XR High HR-ICP-MS a été utilisée pour l'analyse des impuretés présentes dans le minéralisât de ZrO_2 . Les courbes de réponse de toutes les masses détectées en haute résolution ont été obtenues en analysant une solution standard (CMS-5 Inorganic Ventures ICP-MS standard) diluée à 2 ppb et mélangée avec les solutions standards de mono-éléments de calcium et silicium (SCP Science) diluées à 200 ppb. La précision de la méthode a été vérifiée par deux solutions de multi-éléments préparées en utilisant des solutions standards de plasma (SCP Science) THM-TS-1 mélangées avec les solutions standards CMS-3 (Inorganic Ventures standards).

Les données obtenues pour le minéralisât de ZrO_2 dilué sont corrigées par rapport au blanc analytique.

I.3. Les méthodes de caractérisation des solides

I.3.a. Surface spécifique (*BET*)

- Principe

La réactivité d'une poudre est une propriété corrélée à la surface spécifique. La méthode de mesure de la surface spécifique est basée sur le phénomène d'adsorption physique tel que l'isotherme BET (Brunauer, Emmett et Teller) utilisé pour notre étude. En effet, au contact avec la vapeur de gaz susceptible de se condenser (gaz en dessous de sa température critique), l'azote dans notre cas, la surface du solide adsorbe une quantité de cette vapeur. Le volume de gaz adsorbé dépend de la température, la pression du gaz et le potentiel d'interaction E entre la vapeur et la surface. Ainsi, pour une température donnée, le volume de gaz adsorbé n'est fonction que de la pression. L'isotherme d'adsorption est représenté par la courbe de variation

du volume de gaz en fonction de la pression. La surface spécifique est mesurée à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote en utilisant les deux relations suivantes :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{eq. II.1}$$

$$S(\text{BET}) = \frac{V_m N_A A_N}{V_0} \quad \text{eq. II.2}$$

Où P est la pression d'équilibre du gaz. P₀ est la pression de vapeur saturante du gaz; V est le volume de gaz adsorbé; V_m est la capacité d'une monocouche (Le volume d'une couche de molécules adsorbées sur la surface); C est une constante. P/P₀ est la pression relative; N_A est le nombre d'Avogadro; A_N L'aire d'occupation pour la molécule d'azote (généralement 16,2.10⁻²⁰ m² à 77K). V₀ le volume molaire du gaz à température et pression atmosphériques.

La première relation (eq. II.1) est utilisée pour déterminer la capacité d'une monocouche (cm³/g). A partir de cette valeur, la surface spécifique S(BET), exprimée en m²/g, peut être calculée suivant l'équation II.2.

- Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est le Micromeritics ASAP 2010 M. Les surfaces spécifiques des poudres de ZrO₂ monoclinique et cubique ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption de N₂ à 77 K, après avoir dégazé les échantillons sous vide pendant toute une nuit.

I.3.b. Diffraction des rayons X (DRX)

- Principe

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour la caractérisation des matériaux cristallins (Bragg 1934). Elle permet d'identifier les phases présentes dans l'échantillon et de déterminer leurs structures et d'obtenir leurs paramètres de maille.

Chaque structure cristalline est définie par des périodicités de l'arrangement atomiques. Ces périodicités sont dues à l'empilement de plans atomiques identiques dans un cristal. Elles correspondent aux distances entre les plans d'empilement généralement notée d (distances inter-réticulaires). En effet, les rayons X sont les plus employés pour l'étude des systèmes cristallisés car leur longueur d'onde est proche de 1 Å, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des distances inter-réticulaires dans la matière condensée.

Selon la loi de Bragg, un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ rencontre le matériau analysé. Ce faisceau est réfléchi par les plans atomiques rencontrés d'indice de Miller (h,k,l) sous un certain angle 2θ nommé angle de Bragg. La loi de Bragg définie par l'équation II.3 relie la position du pic repéré par θ à la longueur d'onde λ du rayonnement incident et à la distance inter-réticulaire d pour la famille de plans (hkl).

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{eq. II.3}$$

Où n est un entier.

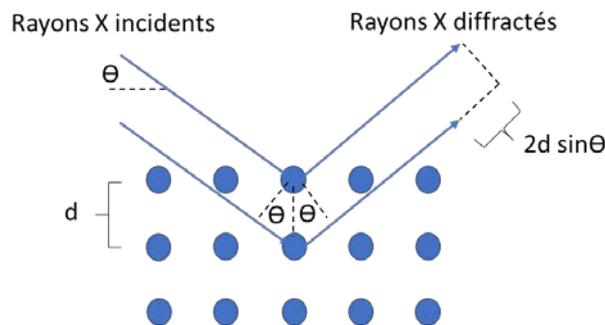


Figure II. 1 : Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X diffractés sont ensuite collectés grâce à un détecteur ponctuel ou spatial de rayons X, permettant d'enregistrer un diffractogramme de l'échantillon. L'analyse du diffractogramme obtenu nous permet d'obtenir des informations sur les paramètres structuraux du matériau étudié ainsi que sur sa microstructure. Et ce, en affinant une structure donnée à partir du profil global d'un diagramme de diffraction des rayons X grâce à la méthode Rietveld (Rietveld 1969).

Le principe de l'affinement Rietveld repose sur la comparaison d'un diagramme de diffraction observé avec un diagramme de diffraction calculé en utilisant simplement les intensités diffractées et montrant la globalité du profil. Le diffractogramme calculé est obtenu grâce à l'algorithme Rietveld permettant un affinement structural en ajustant directement le profil global du diffractogramme expérimental et en utilisant comme variables les paramètres instrumentaux de l'appareil et les paramètres structuraux et microstructuraux de l'échantillon.

- Conditions expérimentales

Deux appareils ont été utilisés.

Le premier appareil utilisé pour la caractérisation des poudres commerciales est un diffractomètre Rigaku MiniFlex600 équipé d'une anticathode tournante de cuivre pour la

production des rayons X et d'un détecteur linéaire D/teX Ultra permettant l'acquisition rapide de diagrammes de diffraction. L'intervalle de mesure est $2\theta = [5^\circ-90^\circ]$ avec un pas de 0.01 degré et une vitesse de scan égale à 10 degrés par minute.

Pour les très faibles quantités de solides utilisées pour l'étude de la solubilité de ZrO_2 , la DRX classique ne peut pas être utilisée pour le suivi de l'évolution des paramètres structuraux du ZrO_2 . Un second appareil a été donc utilisé : le diffractomètre INEL CPS120 équipé d'un tube scellé d'anticathode de cuivre pour la production des rayons X et d'un détecteur CPS120 courbé permettant de suivre les pics en temps réel. Une très faible quantité de poudre de ZrO_2 est suffisante pour effectuer l'analyse et enregistrer le diffractogramme en utilisant un tube capillaire de 0.2 mm de diamètre.

I.3.c. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

- Principe

La diffusion des rayons X aux petits angles est une méthode particulièrement adaptée à l'étude structurale de matériaux de taille nanométrique. Elle est basée sur l'interaction d'un faisceau de rayons X avec l'échantillon, et plus particulièrement avec les électrons qui le composent. Elle consiste donc à mesurer le signal de diffusion provenant d'hétérogénéités de densité électronique présentes dans l'échantillon à l'échelle nanométrique. En effet, une onde plane monochromatique émise par la source de rayons X interagit avec l'échantillon (figure II.2). Il en résulte la diffusion d'une partie de cette onde par les particules formant cet échantillon. La radiation diffusée par toutes les particules est collectée grâce à un détecteur 2D.

Figure non libre de droits d'auteur

Figure II. 2 : Représentation schématique du SAXS (Freychet 2017)

A chaque angle de diffusion 2Θ est associé un vecteur de diffusion q selon l'équation II.4.

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{eq. II.4}$$

Où n est l'indice de réfraction du milieu diffusant et λ_0 la longueur d'onde du rayonnement incident dans le vide.

La mesure de la variation de l'intensité des rayons X diffusée par l'échantillon en fonction de l'angle de diffusion, 2Θ ou q , permet de nous fournir des informations sur la structure, la taille, et la morphologie des particules dispersées dans une matrice.

- Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un diffractomètre Rigaku Smartlab équipé d'une anticathode tournante de cuivre. La puissance du générateur est de 9 kW ($45\text{mV} \times 200\text{mA}$).

Le domaine en q du SAXS est compris entre $2\Theta = [0.06 - 6 \text{ degrés}]$ ($q=0.04 - 4.2 \text{ nm}^{-1}$) avec un pas de 0.02 degré et une vitesse de 0.53 degrés par min. Les échantillons sont analysés à l'aide des capillaires en silicate de bore, de 0.7 et 1.5 mm de diamètre. Le faisceau direct est arrêté avec un beamstop en plomb. L'intensité diffusée est collectée grâce à un détecteur bidimensionnel de type D/teX Ultra.

- Analyse des données

Afin d'interpréter les résultats, une première étape consiste à extraire le blanc analytique des spectres obtenus pour les échantillons analysés. Puis, une représentation simplifiée, en échelle log-log, permet d'accéder aux caractéristiques de l'échantillon (taille, forme et surface des particules), comme illustré sur la figure II.3.

Figure non libre de droits d'auteur

Figure II. 3: Domaine d'information selon le facteur de forme des nanoparticules (H. Schnablegger and Y. Singh 2006).

On distingue trois domaines d'information selon le facteur de forme de la particule :

- (i) **Le domaine de Porod** : Dans ce domaine, l'intensité du signal diffusé exprimée en échelle normée par le contraste et la fraction volumique en particules, suit parfaitement une loi de décroissance de puissance en q^{-4} . Cela indique que l'interface entre la particule et son milieu qui est le solvant est bien définie et est lisse ne présentant pas des rugosités d'interface.
- (ii) **Le domaine de Fourier** : La présence ou l'absence des oscillations nous indique, dans ce cas, si les particules sont mono- ou poly- disperses.
- (iii) **Le domaine de Guinier** : Aux faibles vecteurs d'onde, la pente du régime de Guinier nous donne une information sur la taille des particules (rayon de giration moyen R_g). Les variations de l'intensité en q^{-2} , q^{-1} , q^0 ou en $q^{<-2}$ sont possibles et sont généralement attribuées, respectivement, à une forme lamellaire, cylindrique, sphérique des particules ou indiquent que les particules sont trop grosses (dans le cas de $q^{<-2}$).

I.3.d. Microscopie électronique en transmission (*TEM*) et tomographie électronique

- Principe

La microscopie électronique en transmission est une technique très utilisée pour l'étude des paramètres structuraux et morphologiques des matériaux. Sa résolution couvre une échelle d'observation de quelques nanomètres (en mode classique) jusqu'au dixième de nanomètre (en mode haute résolution). Cette technique de caractérisation est basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons transmis depuis un filament par chauffage et accélérés par une forte tension (≈ 50 jusqu'à 200 kV) avec un échantillon très mince (Reimer and Kohl 2008). Des rayonnements sont émis suite à ces interactions entre les électrons et l'échantillon, donnant naissance à une image à la résolution désirée.

Le développement continu des techniques d'imagerie basées sur la détection des électrons diffusés a donné naissance à la tomographie électronique à partir des années 2000. Parmi ces techniques, on peut citer l'imagerie en champ sombre annulaire à grands angles (HAADF, nommée en anglais High Angle Annular Dark Field) utilisée dans nos travaux. La tomographie en STEM-HAADF (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy) est une technique adaptée à l'étude de la microstructure des échantillons. En effet, la variation de l'intensité des clichés obtenue par cette technique d'analyse est fonction, quasiment linéaire, de l'épaisseur de l'échantillon et est proportionnelle au carré du numéro atomique du matériau.

Par ailleurs, l'acquisition de séries de tilt de ces images en haute résolution en champ clair et en champ sombre permet la reconstruction en 3D

- Conditions expérimentales

Les études ont été réalisées sur un microscope JEOL 2100 FEG S/TEM, avec une tension d'accélération de 200 kV. Pour l'imagerie en haute résolution, les échantillons ont été dispersés dans l'éthanol et déposés sur une grille TEM revêtue de carbone.

La tomographie en mode STEM-HAADF a été réalisée avec un spot de 0.13 nm de taille, une densité de courant de 140 pA et une distance focale de caméra de 8 cm, correspondant aux diamètres intérieur et extérieur du détecteur annulaire d'environ 73 et 194 mrad.

L'acquisition en série d'inclinaisons a été réalisée grâce au logiciel « Digital Micrograph », qui contrôle pas à pas le tilt de l'échantillon, la défocalisation et la dérive de l'échantillon. Les séries de tilt en champ sombre (HAADF) et en champ clair (BF pour Bright Field) ont été obtenues grâce aux détecteurs ADF et BF en tiltant l'échantillon entre $\pm 75^\circ$ avec un pas de 2.5° , donnant ainsi un nombre total d'images égal à 50 pour chaque série. Le rayon interne du détecteur ADF est environ 40 mrad. Cette valeur est relativement importante et nous permet donc de considérer, en première approximation, que l'intensité des images obtenues est proportionnelle au numéro atomique moyen de l'échantillon.

Les images enregistrées sont alignées dans l'espace en corrélant consécutivement les images grâce au logiciel IMOD (Mastrorade 1997). La méthode de reconstruction algébrique (ART pour Algebraic Reconstruction Technique) (Gordon, Bender, and Herman 1970) implémentée dans le *plugin* TomoJ (Messaoudi et al. 2007) du logiciel ImageJ ("[Http://U759.Curie.u-Psud.fr/Softwaresu759.html](http://U759.Curie.u-Psud.fr/Softwaresu759.html)," n.d.) a été utilisée afin de calculer les volumes reconstruits. Enfin, la visualisation et l'analyse des volumes finaux ont été effectuées en utilisant le logiciel Slicer ("[Http://www.Slicer3D.org](http://www.Slicer3D.org)," n.d.).

I.3.e. Titration potentiométrique

- Principe

La réactivité d'une poudre dans un milieu acide ou alcalin peut être corrélée aux réactions acido-basiques qui se produisent à l'interface solide/solution. Le dosage potentiométrique, par exemple, est l'une des méthodes utilisées pour la détermination du nombre de sites protonables sur la surface du matériau étudié. En effet, après l'addition d'une solution titrante acide ou basique, des réactions d'adsorption/désorption des ions H^+ ou OH^- peuvent avoir lieu sur les sites de surface entraînant une variation de la charge de surface. Les quantités d'ions H^+ ou OH^- adsorbées sur la surface du solide sont déterminées par la mesure du pH de la solution.

Deux méthodes de dosages sont disponibles dans la littérature :

(i) La méthode de dosage en continu qui consiste à suivre le pH d'une solution en fonction des ajouts successifs de la solution titrante. Il est à noter que la mesure du pH après chaque ajout se fait lorsque l'équilibre est atteint.

(ii) La méthode de dosage « batch ». Pour cette méthode, chaque suspension représente un point de dosage à un pH donné. Donc un dosage complet est formé, dans ce cas, par le dosage de différentes suspensions sur une gamme de pH donnée.

- Conditions expérimentales

L'appareil utilisé pour cette étude est le titrimètre « Titrino DMS 716 » (figure II.4). Ce titrimètre permet de réaliser des dosages potentiométriques automatiques grâce au logiciel TiamoTM 1.2 (“Instructions for Use 716 DMS Titrino, English” n.d.).



Figure II. 4 : Titrino DMS 716

Le logiciel TiamoTM 1.2, connecté au titrimètre, permet la création d'une méthode automatique de dosage en modifiant les paramètres et les conditions du dosages. On distingue deux modes de mesure de pH en fonction du volume de la solution titrante ajouté :

- (i) Le mode DET (Dynamic Equivalence point Titration)
- (ii) Le mode MET (Monotonic Equivalence point Titration)

Pour le mode DET, des petites quantités de la solution titrante sont ajoutées pour atteindre une valeur de pH fixe. Si cette valeur varie peu par rapport à la valeur de pH à atteindre, des quantités plus importantes sont ajoutées à la solution titrée. Cependant, le mode de titration MET permet de fixer une quantité d'ajout qui sera la même pendant le dosage. Dans le cas de notre étude, la titration en mode MET est la mieux adaptée car le système peut réagir à chaque ajout de la solution titrante et peut influencer, de façon imprévue, l'équilibre du système.

Une suspension de 27.6 g/L ($s/v = 10^6 \text{ m}^{-1}$) de ZrO_2 monoclinique et de 6.6 g/L de ZrO_2 cubique ($s/v = 10^6 \text{ m}^{-1}$) dans une solution 10^{-2} mol/L NaCl à pH 0 ont été utilisées pour la titration acido-basique. Les suspensions ont été titrées avec une solution de 5 mol.L^{-1} NaOH entre pH 0 et 2, ensuite avec une solution de 10^{-1} mol/L NaOH jusqu'à pH 12. Avant les expériences, les suspensions ont été équilibrées durant plusieurs mois. La solution titrante a été ajoutée par un titrimètre par ajout de volumes constants (mode MET) jusqu'à obtention du pH final 12. Après chaque addition, le pH a été mesuré toutes les 60 secondes par une électrode de verre combinée, connectée à un ordinateur et enregistré avec le logiciel Tiamo (TiamoTM1.2. – titration and more). L'équilibre est supposé établi si les lectures données ne diffèrent pas de plus d'1 mV/min d'unité. Une titration potentiométrique supplémentaire a été effectuée avec la solution d'électrolyte seule (sans solide) dans des conditions expérimentales identiques. La concentration des sites réactifs à la surface de ZrO_2 dispersé a été déterminée en utilisant la fonction de Gran (Gran 1952), définie par ces deux équations :

$$F1_{Gran} = V_{tot} \cdot 10^{-pH} \text{ pour } pH < 7.0 \quad eq. II.5$$

$$F2_{Gran} = V_{tot} \cdot 10^{pH + \log Ke} \text{ pour } pH < 7.0 \quad eq. II.6$$

Avec V_{tot} le volume total dans le réacteur; Ke est le produit ionique de l'eau déterminé pour un milieu donné dans les mêmes conditions expérimentales de température et de force ionique de la solution titrée.

II. Méthodes théoriques

Ici on présente la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthodologie de calcul utilisée pour les résultats présentés dans le chapitre V de ce manuscrit.

II.1. Equation de Schrödinger

En chimie quantique, un système moléculaire est décrit par la fonction d'onde totale $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ donnée par l'équation de Schrödinger (Schrödinger 1926) :

$$H\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad eq. II.7$$

Où \mathbf{R} et \mathbf{r} représentent respectivement l'ensemble des coordonnées des noyaux et des électrons, E est l'énergie totale du système et H l'hamiltonien total indépendant du temps du système.

Cet hamiltonien total, dans ce cas, non-relativiste est donnée par l'équation suivante :

$$H(\mathbf{R},\mathbf{r}) = T_N(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{Ne}(\mathbf{R},\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) \quad eq. II.8$$

Où :

$$T_N(\mathbf{R}) = - \sum_k \frac{1}{2M_k} \nabla_k^2 : \text{l'énergie cinétique des noyaux} \quad eq. II.9$$

$$T_e(\mathbf{r}) = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 : \text{l'énergie cinétique des électrons} \quad eq. II.10$$

$$V_{NN}(\mathbf{R}) = - \sum_k \sum_{l>k} \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} : \text{le potentiel d'interaction noyau-noyau} \quad eq. II.11$$

$$V_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{d_{ik}} : \text{le potentiel d'interaction noyau-électron} \quad eq. II.12$$

$$V_{ee}(\mathbf{r}) = - \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} : \text{le potentiel d'interaction électron-électron} \quad eq. II.13$$

La résolution de l'équation de Schrödinger poly-électronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-électroniques est indispensable pour la résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Il existe deux ensembles d'approches approximatives utilisées en chimie : les méthodes semi-empiriques permettant de modéliser les systèmes moléculaires de grande dimension (ce qui n'est pas le cas de notre étude) et les méthodes ab initio.

Les méthodes de type ab initio permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ou de solvation, en représentant explicitement les électrons. Les calculs sont généralement plus complexes nécessitant de gros moyens informatiques et les paramètres ne sont pas ajustés aux résultats expérimentaux. Ces calculs utilisent soit des méthodes de Hartree Fock (et post-Hartree Fock) basées sur la fonction d'onde pour décrire le système quantique, soit la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory – DFT) qui utilise la densité électronique.

Pour ces travaux, nous avons choisi de modéliser le système des surfaces de ZrO_2 par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette méthode est bien adaptée pour l'étude des systèmes de surfaces car elle est particulièrement bien adaptée à l'étude des systèmes d'oxyde métalliques avec un bon rapport précision/coût.

II.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham (Hohenberg and Kohn 1964; Kohn and Sham 1965). L'idée principale de ces méthodes consiste à déterminer les fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie (Miehlich et al. 1989; Bartolotti and Flurchick 1996; Ziegler 1991; and and Gritsenko 1997).

II.2.a. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la DFT développée en 1964 par Hohenberg et Kohn (Hohenberg and Kohn 1964) repose sur deux théorèmes :

Premier théorème : Pour tout système polyélectronique dont les électrons sont en interaction dans un potentiel externe V_{ext} , le potentiel V_{ext} est, à une constante près, une fonctionnelle de la densité électronique n .

Il existe donc une fonctionnelle qui exprime l'énergie en fonction de la densité électronique pour un potentiel externe donné. Elle est donnée par :

$$E[n(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad eq. II.14$$

Où $\int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}$ présente les interactions électrons-noyaux et $F[n(\vec{r})]$ est une fonctionnelle universelle contenant les contributions électroniques et qui ne dépend ni du nombre d'électrons ni du potentiel externe.

Deuxième théorème (principe variationnel) : L'énergie totale de l'état fondamental d'un système est égale au minimum global de la fonctionnelle pour lequel la densité électronique a atteint sa valeur de l'état fondamental :

$$E_0 = \min_{n(\vec{r}) \rightarrow n_0(\vec{r})} (E [n(\vec{r})]) \quad eq. II.15$$

L'énergie de l'état fondamental d'un système s'obtient donc en minimisant la fonctionnelle de la densité. Ainsi, on peut déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

II.2.b. Méthode de Kohn-Sham

Cette méthode a été développée par Kohn et Sham en 1965 (Kohn and Sham 1965). Toute la difficulté réside, à ce stade, dans l'évaluation de la fonctionnelle $F[n]$ sous une forme valable pour tous les systèmes sachant que ni l'expression de l'énergie cinétique des électrons en interaction ni le terme d'interactions électrons-électrons ne soient connus. Pour pallier à ce problème, Kohn et Sham ont proposé de ne plus traiter le système comme des électrons en interaction mais comme des électrons indépendants qui évoluent dans un potentiel effectif :

$$F[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad eq. II.16$$

Où $T_s[n(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction; $E_H[n(\vec{r})]$ l'énergie d'interaction coulombienne électrons-électrons également appelée énergie de Hartree et $E_{XC}[n(\vec{r})]$ l'énergie d'échange et de corrélation.

Les équations de Kohn-Sham sont alors données par :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad eq. II.17$$

Où V_{eff} est le potentiel effectif dans lequel les électrons évoluent, donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{XC}[n(\vec{r})] + V_H[n(\vec{r})] + V_{ext}(\vec{r}) \quad eq. II.18$$

Où $V_{XC}[n(\vec{r})]$ est le potentiel d'échange et de corrélation et $V_H[n(\vec{r})]$ le potentiel de Hartree.

Le problème réside désormais à exprimer l'énergie d'échange-corrélation dont l'expression exacte n'est pas encore connue. Pour remédier à ce problème, l'introduction d'approximations est encore une fois nécessaire. Pour cela, de nombreuses fonctionnelles décrivant cette énergie ont été développées. Ce sont : l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA)(Dirac 1930), l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA) (Perdew 1986) et les fonctionnelles hybrides.

II.2.c. Les fonctionnelles d'échange-corrélation

i. Approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation ou LSDA, Local Spin-Density Approximation) est la formule la plus simple pour décrire l'énergie d'échange et

corrélation d'un système électronique. Elle repose sur le fait que l'énergie d'échange et corrélation ε_{XC} par électron à une position r d'un gaz d'électrons est égale à l'énergie d'échange et corrélation par électron dans un système de densité électronique homogène n à la même position r (Payne et al. 1992). Cela revient donc à considérer que la densité électronique varie très peu dans un système donné. Dans cette approximation, l'énergie d'échange et corrélation est donnée par:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad eq. II.19$$

Etant donné que cette approximation traite la densité de manière locale, elle s'applique à des systèmes dont la densité est homogène et uniformément répartie tels que les systèmes métalliques. Dans le cas des systèmes à fortes densités électroniques, elle surestime les énergies de cohésion et sous-estime les longueurs de liaison chimique par rapport aux données expérimentales.

ii. Approximation du gradient généralisé GGA

L'approximation des gradients généralisés (GGA, Generalized Gradient Approximation) tient compte de la non homogénéité de la densité électronique en introduisant un gradient de la densité $\nabla n(\vec{r})$. Dans ce cas, on parle de fonctionnelles semilocales.

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f[n(\vec{r}) \nabla n(\vec{r})] d\vec{r} \quad eq. II.20$$

Où f est une fonction de la densité électronique locale et de son gradient.

Cette approximation génère une variété de fonctionnelles. Parmi les fonctionnelles les plus utilisées on peut citer la fonctionnelle d'échange et corrélation de Perdew et Wang GGA-PW91 (Perdew and Wang 1992) et la fonctionnelle GGA-PBE (Perdew, Burke, and Ernzerhof 1996).

D'un point de vue pratique, cette approximation permet d'obtenir des résultats meilleurs que l'approximation LDA du fait qu'elle réduit les erreurs sur le calcul des énergies de cohésion. Parmi les modifications qui sont apportées à ces fonctionnelles en vue d'améliorer les précisions des résultats, on peut citer la fonctionnelle RPBE (Hammer, Hansen, and Nørskov 1999) qui, particulièrement, décrit bien les systèmes de métaux de transition et leur chimisorption et la fonctionnelle PBEsol (Perdew et al. 2008) adaptée à l'étude des solides.

Il est à noter aussi que les fonctionnelles LDA et GGA ne prennent pas en compte les forces de dispersion. Dès lors que des interactions faibles sont mises en jeu, d'autres corrections sont

nécessaires. Plusieurs fonctionnelles GGA ont été donc développées pour décrire mieux les énergies de liaisons dans ce cas. Parmi lesquelles, on peut citer optPBE (Klimeš, Bowler, and Michaelides 2010) et vdWDF2 (Lee et al. 2010).

iii. Fonctionnelles hybrides

La notion de fonctionnelles hybrides est introduite par Becke en 1993 (Becke 1993). Elle est basée sur la combinaison de l'échange de la corrélation obtenu par les méthodes GGA et l'échange décrit par la théorie Hartee-Fock. Ces fonctionnelles sont basées sur la formule de connexion adiabatique. Cette dernière établit un lien entre le système de référence de Kohn-Sham et le système réel en interaction en introduisant un paramètre de couplage qui représente l'amplitude de l'interaction électronique. Parmi ces fonctionnelles hybrides, la B3LYP (W. Kohn, A. D. Becke, and Parr 1996) est la plus utilisée pour décrire les molécules. D'autres ont été développées pour décrire correctement les propriétés structurales et électroniques des solides (Yang et al. 2010; Paier et al. 2006; Heyd, Scuseria, and Ernzerhof 2003) tels que HSE03 (Heyd, Scuseria, and Ernzerhof 2003), HSE06 (Paier et al. 2006) et PBE0 (Adamo and Barone 2002).

II.2.d. Notion d'onde plane

i. Systèmes périodiques

Pour décrire la densité électronique d'un système solide, les ondes planes sont utilisées. Elles sont adaptées à la symétrie cristalline, facile à résoudre, et indépendantes de la géométrie ce qui évite les erreurs de superposition de base (Basis Set Superposition Errors – BSSE).

Afin de simplifier la représentation d'un cristal infini, il est nécessaire de réduire sa taille en un nombre limité de cellules de taille finie. Un cristal réel est donc représenté par une cellule élémentaire répétée dans les trois directions de l'espace. Par ailleurs, après avoir réduit le solide en une (super)cellule, cette dernière est ensuite transformée dans l'espace réciproque, et plus précisément dans la première zone de Brillouin (First Brillouin Zone – FBZ). Cette FBZ est ensuite réduite en une zone encore plus petite qui est la zone de Brillouin irréductible (Irreducible Brillouin Zone – IBZ). Cette zone est ensuite échantillonnée à l'aide d'un nombre discret de points k , et les propriétés du système sont obtenues après intégration.

ii. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch (Bloch 1929) stipule que la fonction d'onde mono-électronique d'un solide périodique peut être écrite comme le produit d'une onde plane et d'une fonction possédant la même périodicité du réseau de Bravais:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{eq. II.21}$$

Avec u_n une fonction périodique telle que $u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$, n est l'indice de la bande et \vec{k} le vecteur de Bloch, appelé aussi vecteur d'onde de la première zone de Brillouin et caractérisant le nombre quantique de translation.

L'avantage du théorème de Bloch c'est qu'il permet de passer d'un problème avec une infinité d'électrons à un problème avec uniquement les électrons d'une maille élémentaire. L'équation qui décrit le système infini peut être écrite désormais sous la forme :

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad \text{eq. II.22}$$

iii. Les pseudo-potentiels

L'application du théorème de Bloch, permet de représenter la fonction d'onde des électrons d'un système par un ensemble d'ondes planes.

Les électrons d'un système sont répartis en deux catégories : Les électrons de cœur ne participant pas aux liaisons chimiques et les électrons de valence qui représentent les propriétés du solide. Le traitement des électrons n'est donc pas le même. Les électrons de cœur sont proches du noyau et sont donc fortement liés nécessitant un très grand nombre d'ondes planes. Alors que la fonction d'onde décrivant les électrons de valence est douce (les potentiels sont représentés, dans ce cas, par un nombre de vecteurs très inférieur à celui nécessité dans le traitement des vraies fonctions d'onde).

L'approximation des pseudo-potentiels tient compte de ces différences de traitement des électrons. Elle repose d'une part sur l'approximation *frozen core*, qui consiste à séparer les électrons de valence de ceux de coeurs et de considérer en première approximation que ces derniers restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. D'autre part, cette approximation consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur, en remplaçant le potentiel de tout électron

par un pseudo-potentiel agissant sur une pseudo-fonction d'onde plutôt que sur la vraie fonction d'onde.

Les pseudo-potentiels les plus célèbres sont les pseudo-potentiels d'ondes augmentées (PAW – Projector Augmented-Wave potentials) développées par Blöchl (Blöchl 1994). De manière générale, ces pseudo-potentiels sont les plus utilisés (Kresse, Hafner, and Pasturel 1999) du fait qu'ils permettent de reconstruire, de manière exacte, la fonction d'onde de valence avec tous les nœuds dans la région du cœur. Ainsi la description de la plupart des systèmes solides est améliorée.

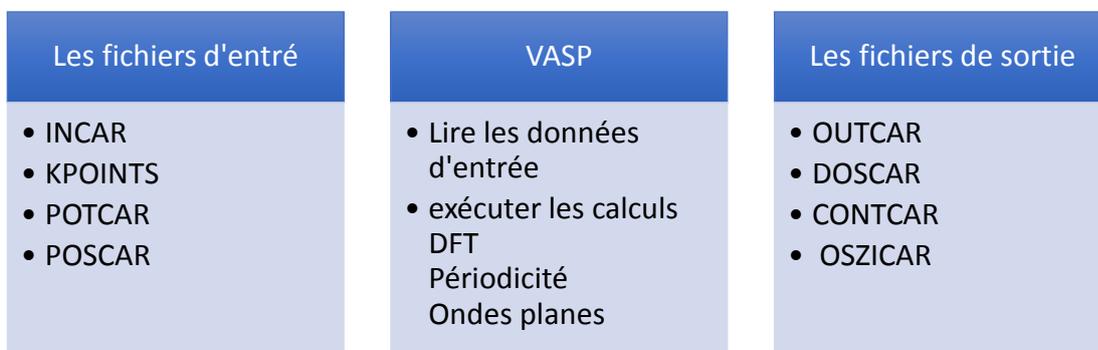
II.3. Le code VASP

Vienna Ab initio Simulation Package, VASP (Kresse and Hafner 1993, 1994, Kresse and Furthmüller 1996a, 1996b), est un logiciel de calcul quantique adapté à l'étude des systèmes périodiques. En effet, VASP permet le calcul sur les systèmes de plus d'une centaine d'atomes grâce à sa bonne parallélisation. C'est ce dont nous aurons besoin pour étudier les surfaces de dioxyde de zirconium en contact avec les solutions aqueuses.

La mise en œuvre du code VASP et la méthodologie de calcul sont détaillées dans le deuxième chapitre de ce manuscrit.

II.4. Méthodologie

Le code Vienna Ab initio Simulation Package, VASP (Kresse and Hafner 1993, 1994, Kresse and Furthmüller 1996b, 1996a), est le logiciel le mieux adapté pour l'étude des systèmes périodiques tels que notre système ZrO_2 . La procédure de calcul est présentée dans le schéma suivant.



- Les fichiers d'entrée

INCAR: Contient les différents mots clés nécessaires pour les calculs.

POSCAR: Représente la géométrie initiale de la structure à optimiser et la position des ions.

POTCAR: Les pseudopotentiels de chaque atome de la structure.

KPOINTS: Représente le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

- Les fichiers de sortie les plus importants

CONTCAR: Contient la géométrie de la structure optimisée.

OUTCAR: Contient les informations enregistrées durant toute l'opération de l'optimisation.

DOSCAR: Liste des densités d'états des atomes de la supercellule.

OSZICAR: Contient l'énergie totale de la supercellule.

Pour exécuter les calculs, de nombreuses fonctionnelles et pseudopotentiels dont VASP dispose dans sa librairie peuvent être utilisées. Dans le but de déterminer la méthode la mieux adaptée, nous avons testé différentes fonctionnelles LDA et GGA et différents pseudopotentiels normaux et doux pour calculer les propriétés structurales, énergétiques et électroniques du cristal ZrO_2 . Les résultats sont présentés dans le chapitre V de ce manuscrit. Ces derniers ont été ensuite comparés avec les données de la littérature. Nous avons opté pour l'utilisation de la fonctionnelle PBEsol (Perdew, Burke, and Ernzerhof 1996), les pseudopotentiels doux (représentés par un nombre de vecteurs très inférieur à celui nécessité dans le traitement des vraies fonctions d'onde), un cutoff de 400 eV, et une distance entre les points k de 0.02 \AA^{-1} (option Auto=20).

Les surfaces stoechiométriques ont été construites en utilisant le logiciel MAPS50 selon des modèles périodiques dits de couche ou slab. Ces modèles sont obtenus en répétant un motif d'une certaine épaisseur dans les 3 directions de l'espace. Afin de limiter la gêne stérique, un vide est nécessairement introduit dans ce motif, comme l'illustre la figure II.5 suivante.

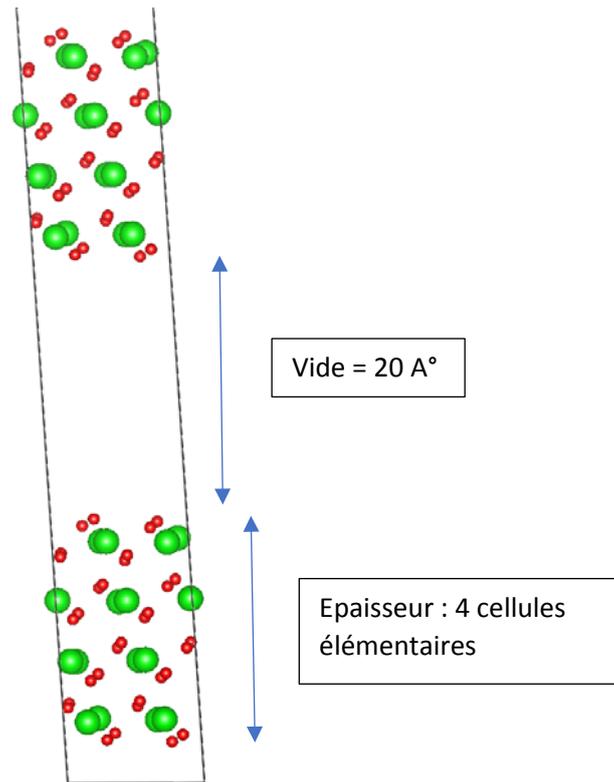


Figure II. 5: Construction de la surface $[\bar{1}\bar{1}1]$ de la structure monoclinique de la zircone à partir de la supercellule $[\bar{1}\bar{1}1]$.

Des tests de convergence ont été effectués sur ces deux paramètres pour les surfaces parfaites. Les résultats sont présentés en annexes. Les paramètres optimaux pour notre étude ont été fixés à une épaisseur des slabs de $4 \times (\text{ZrO}_2)$ séparés par un vide de 20 Å et formés par 16 unités de ZrO_2 pour les surfaces parfaites.

Or, la dissolution de ZrO_2 passe par une meilleure stabilité des atomes hydratés. Comprendre l'interaction molécule-surface est donc crucial pour l'élucidation des mécanismes de la faible dissolution de ZrO_2 . Le nombre de molécules joue un rôle important dans cette étude (on simplifie en considérant « phase gaz ») et les défauts aussi (atomes plus réactifs).

Nous avons donc abordé le cas des surfaces parfaites et des surfaces à marches pour mieux cerner le rôle des défauts dans le processus de dissolution.

Pour les surfaces avec des marches, quant à elles, ont été construites, en première étape, à partir des modèles d'épaisseur $4 \times (\text{ZrO}_2)$ séparés par un vide de 20 Å avec 48 unités de ZrO_2 . En deuxième étape, les slabs ont été tronqués en y supprimant 8 unités de ZrO_2 de la première couche de surface pour créer la marche. Les structures des slabs avec les marches présentées dans ce manuscrit correspondent donc à des surfaces de 40 unités de ZrO_2 .

Les systèmes d'adsorption ont été construits en utilisant le logiciel ModelView développé par B. Diawara. Pour chaque structure, les différentes configurations possibles des deux modes d'adsorption moléculaire et dissociative ont été testées. Seules les plus stables sont présentées dans ce manuscrit.

Toutes les structures présentées dans ce rapport ont été réalisées avec le logiciel de visualisation Vesta51.

Chapitre III : Etude de la solubilité des nanoparticules de la zircone monoclinique et cubique

<u>Résumé</u>	63
<u>I. Introduction</u>	66
<u>II. Experimental</u>	70
<u>II.1. Chemicals</u>	70
<u>II.2. Batch dissolution experiments</u>	70
<u>II.3. Solid phase analytical techniques</u>	71
<u>II.4. Techniques for solution analyzes</u>	72
<u>II.4.a. Solubility measurements</u>	72
<u>II.4.b. Analytical procedure for quantitative analysis of trace levels of zirconium</u>	72
<u>III. Results and Discussion</u>	73
<u>III.1. Assessment of the ultrafiltration efficiency</u>	73
<u>III.2. Solubility of zirconia</u>	76
<u>III.3. Determination of surface sites fraction involved in the dissolution process</u>	80
<u>III.4. Solubility constants</u>	81
<u>IV. Conclusions</u>	86
<u>V. Acknowledgement</u>	87

Résumé

Comme évoqué dans le premier chapitre de ce manuscrit, la solubilité des oxydes et des oxo-hydroxydes de zirconium a été largement étudiée. Néanmoins, pour une même valeur de pH, notamment aux pH acides ($\text{pH} < 2$), il existe plusieurs ordres de grandeurs entre les différentes valeurs de solubilité reportées dans la littérature. Cette dispersion de données est expliquée par la nature du solide étudié (structure cristallographique, taille, morphologie, pureté, etc.), le protocole de dissolution et de mesure de la solubilité.

En l'état actuel de nos connaissances, les valeurs de solubilité reportées par les différents auteurs ont été mesurées par ICP-MS et potentiométrie. Les caractérisations des solides étudiés restent insuffisantes pour une meilleure compréhension de la solubilité du ZrO_2 . Cependant, des modifications cristallines peuvent avoir lieu pendant l'altération entraînant ainsi une augmentation apparente de la solubilité jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Dans ce contexte, les travaux réalisés ici visent à étudier la solubilité de ZrO_2 en portant une attention particulière à la réactivité de surface des solides étudiés. Les résultats de ces études sont présentés dans ce chapitre sous forme d'un article.

La solubilité de l'oxyde de zirconium cristallin est très faible, de l'ordre de 10^{-8} à $10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ aux pH neutres. Or, pour la plupart des études de solubilité reportées dans la littérature, la limite de détection de mesure de Zr(IV) en solution n'est pas assez basse pour pouvoir mesurer avec précision ces concentrations en zirconium.

Le premier objectif de ces travaux a été donc de développer un protocole expérimental robuste pour mesurer les faibles concentrations de Zr(IV) en améliorant la limite de détection d'un facteur 10 par rapport à celles reportées dans la littérature et en réduisant les incertitudes sur les mesures. La limite de quantification est très basse, de l'ordre de $\approx 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en utilisant les techniques Q-ICP-MS et HR-ICP-MS.

La solubilité de ZrO_2 a été étudiée dans le domaine de pH [0-2] en approchant l'équilibre depuis les conditions de sous-saturation. L'effet de la structure a été examiné en étudiant la solubilité des deux phases cristallines monoclinique et cubique du ZrO_2 .

De nouvelles données de solubilité ont été obtenues pour les deux structures cristallines étudiées. En effet, des valeurs de solubilité très faibles ont été mesurées pour la phase

monoclinique à pH 1,5 et 2 ; $(5,9 \pm 4,1) \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 1,5 et $(2,4 \pm 1,9) \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 2. La solubilité de la structure cubique, stabilisée à l'yttrium, est supérieure à celle de la phase monoclinique. La réactivité de surface de ces deux polymorphes est très faible impliquant moins d'une monocouche dans le processus de dissolution.

Afin de connaître précisément les espèces thermodynamiquement stables à l'équilibre, le modèle thermodynamique d'hydrolyse proposé par Brown et al. (Brown et al. 2005) a été utilisé pour modéliser les résultats expérimentaux. Les constantes de solubilité obtenues pour les deux structures cristallines de ZrO_2 sont cohérentes avec les résultats de Brown et al. L'approche expérimentale développée dans ce travail a permis de réduire significativement les incertitudes sur les constantes de solubilité.

Solubility of ZrO₂ nanoparticles applied on monoclinic and yttrium cubic stabilized zirconia phases

W. ZOUARI¹, T. SUZUKI-MURESAN¹, A. ABDELOUAS¹ B., GRAMBOW¹

¹ SUBATECH, Unité Mixte de Recherche 6457, IMT Atlantique, CNRS/IN2P3, Université de Nantes, 4 rue Alfred Kastler, BP 20722, 44307 Nantes cedex 03, France

ABSTRACT. New Zr(IV) dioxide solubility data at pH between 0 and 2 were obtained for two crystalline phases, monoclinic and yttrium stabilized cubic zirconia approaching solubility from under-saturated conditions. Very low solubility was measured for monoclinic phase between pH 1.5 and 2: between $(1.8 \pm 1.2) \times 10^{-10}$ mol·L⁻¹ at pH 2 and $(2.3 \pm 1.0) \times 10^{-10}$ mol·L⁻¹ at pH 1.5. The yttrium stabilized cubic zirconia showed higher solubility. The low reactivity of zirconia and low dissolution rate make the solubility measurements a challenging task. A reliable experimental procedure was developed to measure low concentrations of zirconium. Low quantification limit was obtained at $\approx 10^{-11}$ mol·L⁻¹ by Q-ICP-MS and HR-ICP-MS improving quantification on measurements and reducing their uncertainties. The methodology developed in this paper has focused at each step of the experiments: use of nano-particular materials, cleaning process of each material, cleaning process of the instruments to decrease the background noise, the sampling preparations and conditionings, the conditions of measurements.

KEYWORDS: solubility, zirconia, monoclinic, yttrium cubic stabilized zirconia, surface reactivity, nanoparticles

I. Introduction

Zirconia is a refractory material widely used in bio industries thanks to its strong resistance to corrosion and its outstanding biocompatibility. It is for example used as an implant biomaterial (Beena Tyagi et al. 2006), dental crown (Oetzel and Clasen 2006), femoral heads for total hip replacement (Elshazly, El-Hout, and Ali 2011). But, up to day, there is no clear information about the interactions of zirconia nanoparticles with biological system (Fathima, Pugazhendhi, and Venis 2017). An appropriate knowledge of zirconia solubility in aqueous media may provide clarification on understanding the impact of zirconia nanoparticles on biochemical pathways of human body.

Zirconia is an important material to be considered also in the nuclear domain. It is a promising ceramic for the specific immobilization of actinides in a geological disposal vault. In the field of radioactive waste management, an appropriate knowledge of the solubility of waste form constituents is required for the safety of disposal of nuclear waste in geological repository systems. The solubility of actinide and metallic oxides confining radioactive waste has been studied in these last decades using several analytical methods (Robert GUILLAUMONT 2003). However, the reported values are contradictory, especially for tetravalent oxides. Large differences in measured solubilities are mostly due to changes in the characteristics of the solid phases: crystallinity, composition and particle size, chemical reactions occurring on solid phases during the experiment and the presence of colloids in solution.

Of the tetravalent oxides, crystalline zirconium dioxide is one of the most difficult material to dissolve in alkaline, neutral and acidic media. Its solubility is very low ($<10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) between pH 3 and 12, increasing at more acidic and alkaline pH. Solubility values are reported to differ by more than 6 orders of magnitude comparing results from over and under-saturated conditions. Furthermore, solubility data are influenced by the formation of polynuclear species in solution and by the precipitation reaction occurring even at low pH (Ekberg et al. 2004). Up to date, a wide number of zirconium dioxide solubility studies have been reported in literature as function of pH (Deželić, Bilinski, and Wolf 1971; Cho et al. 2005; Curti and Degueldre 2002; Ekberg et al. 2004; Kobayashi et al. 2007; Kovalenko, P. N.; Bagdasarov 1961; Pouchon et al. 2001; Sasaki et al. 2006; Sheka, I. A.; Pevzner 1960; Veyland 1999; Altmaier, Neck, and Fanghänel 2004), media (Deželić, Bilinski, and Wolf 1971; Curti and Degueldre 2002; Ekberg

et al. 2004; Kovalenko, P. N.; Bagdasarov 1961; Pouchon et al. 2001; Veyland 1999), and crystallographic structure (Curti and Degueldre 2002; Pouchon et al. 2001). It appears that crystalline zirconium dioxide (monoclinic structure, named baddeleyite) is the solubility controlling phase in natural water at low temperature ($T < 1420$ K) (Brown et al. 2005). Solubility values are generally measured by ICP–MS (Curti and Degueldre 2002; Ekberg et al. 2004; Kobayashi et al. 2007; Hellwig, C.; Pouchon, M.; Restani, R.; Ingold, F.; Bart 2006; Sasaki et al. 2006) and by potentiometrie (Ekberg et al. 2004), but only few characterizations by XRD and LIBD are available for the studied solids (Cho et al. 2005; Ekberg et al. 2004; KOBAYASHI et al. 2007). Reversibility of supposed solubility equilibrium values are hardly ever tested. Difficulties in measuring reversibility are due to the fact that precipitated phases might be amorphous while the dissolved one is crystalline. A solubility constant of ($\log K_{s,0}$ (monoclinic ZrO_2 , 298.15K) = $-(7.0 \pm 1.6)$ (Eq. (1)) was selected by Brown et al. in their review focusing on the low-temperature thermodynamics of zirconium and its compounds in aqueous solution (Brown et al. 2005). This constant is obtained from an overall fit of hydrolysis data with a detailed review of hydrolysis of zirconium in the aqueous phase and its ionic strength dependency. The selected solubility constant of the freshly precipitated amorphous hydroxides is $\log K_{s,0}$ (amorphous $Zr(OH)_4$, 298.15K) = $-(3,24 \pm 0.10)$. The lack of detailed characterization of the studied zirconium dioxide materials may impact on the accuracy of the free energy of formation ($\Delta_f G^\circ$) of the aquo–ion Zr^{4+} derived by Brown et al. from the equilibrium (1):



The thermodynamic properties calculated by Brown et al. (Brown et al. 2005) vary with to the degree of crystallinity of the zirconium oxide in equilibrium with Zr^{4+} .

With a detailed regard to the solubility values of Zr(IV) from literature (Deželić, Bilinski, and Wolf 1971; Cho et al. 2005; Curti and Degueldre 2002; Ekberg et al. 2004; Kobayashi et al. 2007; Kovalenko, P. N.; Bagdasarov 1961; Pouchon et al. 2001; Sasaki et al. 2006; Sheka, I. A.; Pevzner 1960; Veyland 1999; Altmaier, Neck, and Fanghänel 2004) (Figure 1), for $pH < 7$ a discrepancy up to 6 orders of magnitude in $\log[Zr]_{total}$ can be observed.

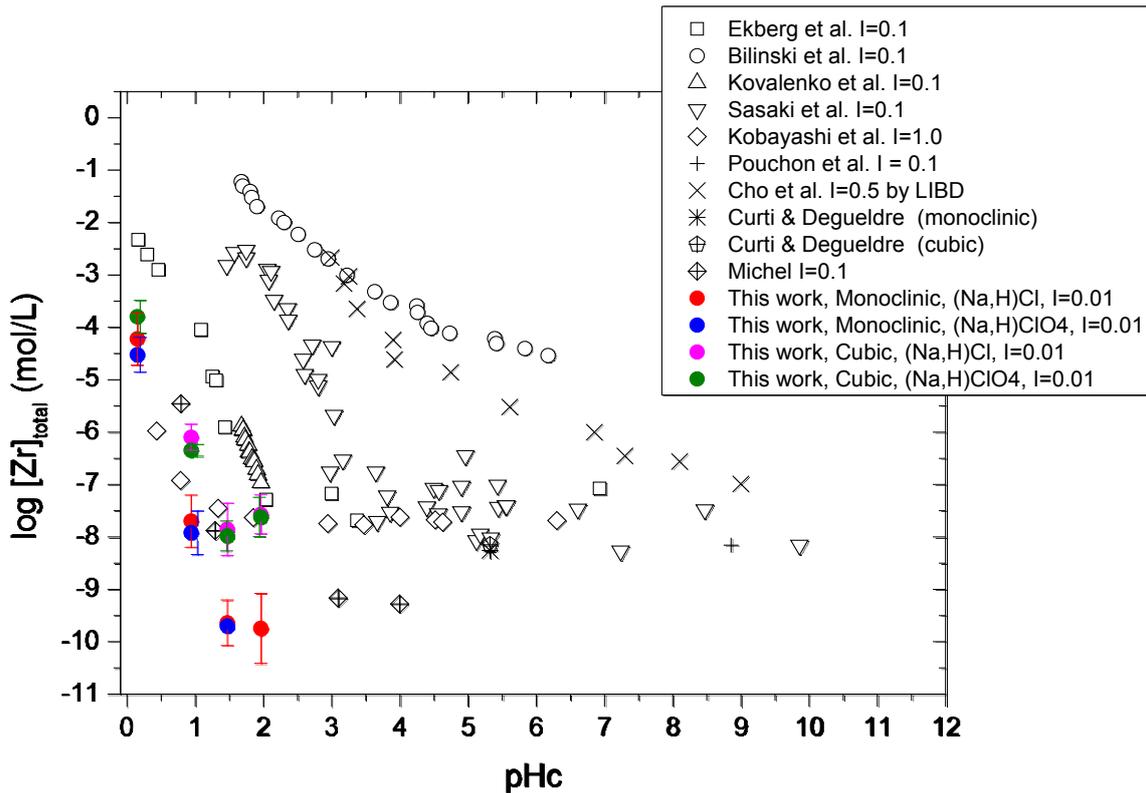


Figure III. 1 : $\log[Zr]_{total} (mol \cdot L^{-1})$ as function of pH and ionic force obtained in our work compared to data sets of literature (Deželić, Bilinski, and Wolf 1971; Cho et al. 2005; Curti and Degueldre 2002; Ekberg et al. 2004; Kobayashi et al. 2007; Kovalenko, P. N.; Bagdasarov 1961; Pouchon et al. 2001; Sasaki et al. 2006; Sheka, I. A.; Pevzner 1960).

Data can be divided into 3 regions:

Region 1: high solubility values are obtained by approaching solubility from over-saturated conditions, leading to the formation of a freshly precipitated $Zr(OH)_4(am)$ (Deželić, Bilinski, and Wolf 1971; Cho et al. 2005) in equilibrium with polynuclear and colloidal zirconium in solution. The origin of the high solubility values resulting from the strongly over-saturated solutions (Deželić, Bilinski, and Wolf 1971) may be (i) the fast precipitation of amorphous and small particle size of the precipitate and (ii) the slow dehydration and recrystallization kinetics to form a crystalline anhydrous oxide (Brown et al. 2005; Curti and Degueldre 2002).

Region 2: intermediate solubility values are obtained from solubility experiments with initially precipitated $Zr(OH)_4(am)$ aged for 3 months (Sasaki et al. 2006). The corresponding aqueous solutions contain monomer, polynuclear and colloidal zirconium. It shall be noticed that the exact stoichiometry of the nominal $Zr(OH)_4$ phase in regions 1 and 2 is not reported. It is an

oxy-hydroxide of non-determined degree of dehydration of the general formula $ZrO_x(OH)_y(H_2O)_z$. For brevity we keep the custom of calling it $Zr(OH)_4$.

Region 3: low solubility values are measured by approaching solubility from under-saturated conditions using well-crystallized monoclinic ZrO_2 (Curti and Degueldre 2002; Kobayashi et al. 2007) and yttrium cubic stabilized ZrO_2 (Curti and Degueldre 2002; Pouchon et al. 2001). The two structures are reported to show similar solubility values, leading to suppose that the crystallographic structure may not influence solubility. However there are only few data to confirm this observation and better understanding is necessary.

By analogy to the solubility of tetravalent actinides oxides or hydroxides of U(IV), Th(IV), similar interpretations in the discrepancy of solubility values are discussed when approaching the solubility equilibrium from under-saturated conditions. Altmaier et al. (Altmaier, Neck, and Fanghänel 2004) explain that the variations reside on the presence of a colloidal fraction in solution which can contribute to raise the solubility up to 1.5 – 3 orders of magnitudes. This disparity can be minimized by centrifugation, ultracentrifugation or even ultrafiltration in the same way as for zirconium. The interpretation of actinide solubility data is not straight forward because of the formation of amorphous solids or polynuclear species and colloids which control the solubility at the equilibrium. Altmaier et al., Rai et al. and Neck et al. (Altmaier, Neck, and Fanghänel 2004; Neck et al. 2003) propose a model to explain the solubility of a crystalline $AnO_2(c)$ actinide dioxide. At very acid pH, the crystallized $AnO_2(c)$ dioxide is thermodynamically stable and constitutes the solid phase limiting the solubility (Rai, Yui, and Moore 2003; Neck et al. 2003). At neutral and alkaline pH, about 6 to 7 orders of magnitude higher experimental values are observed compared to the very low theoretical solubility value of $10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for well crystalline $AnO_2(c)$ (Neck et al. 2003). This has been explained by the authors by the formation of an amorphous surface layer limiting the solubility (Altmaier, Neck, and Fanghänel 2004) in this pH range. Similarly, we may start from the hypothesis that the solubility of tetravalent zirconium is controlled by the crystalline form of ZrO_2 at very acid pH. However in contrast to the actinides, between pH 3 and 8 strong differences between amorphous and crystalline phases are observed. Nevertheless, it cannot be excluded that, also in this case, the presence of amorphous surface configurations increases the solubility value between 2 and 8 orders of magnitude compared with the predicted values as low as $10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Curti and Degueldre 2002).

The aim of the present paper is to assess zirconia solubility of two crystalline polymorphs varieties, the monoclinic and the yttrium stabilized cubic zirconia phases, using high resolution

ICP-MS for the determination of the very low concentrations of zirconium. The purpose is also to assess the surface reactivity of the solid since the reversibility cannot be studied by comparing results of approaching solubility from under and over-saturation due to the different phases.

Finally, the solubility constant ($\log K_{s,0}(298\text{ K})$) obtained at solubility equilibrium on crystalline zirconium oxide will be discussed and compared with solubility constant values of amorphous and hydroxide zirconium.

II. Experimental

II.1. Chemicals

Zirconium (IV) oxide and yttria stabilized zirconium (IV) oxide-yttria stabilized nanopowder were obtained from Sigma-Aldrich. Sodium perchlorate, sodium chloride, hydrochloric acid, perchloric acid, hydrofluoric acid, and nitric acid are ultra-pure chemicals. For further purification from traces of zirconium, hydrochloric and nitric acids were redistilled. All solutions were prepared with ultrapure water from a water purification apparatus (Milli-Q-academic, Millipore).

II.2. Batch dissolution experiments

Batch dissolution experiments were performed in Teflon reactor vessels with 120 mL of 0.01 mol·L⁻¹ NaCl and 0.01 mol·L⁻¹ NaClO₄ solutions. The reactors were cleaned by several washings with HNO₃, HCl and Milli-Q water at 100 °C to avoid the release of Zr traces from material prior to use. The pH was adjusted to either 0, 1, 1.5 or 2 by adding respectively Zr free concentrated HCl and HClO₄ solutions to 0.01 mol·L⁻¹ NaCl and 0.01 mol·L⁻¹ NaClO₄ solutions. A combined pH electrode (pHC3006 Ag/AgCl, radiometer) was used to measure the experimental pH in NaCl or NaClO₄ solutions ($I = 0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and to control the evolution of the pH with time. No significant deviation from the initial pH was observed over time. The pH was constant ± 0.1 .

The reactors were continuously shaken by an orbital stirrer at room temperature and under atmospheric conditions. Solubility experiments were performed from undersaturated conditions with various ratio “nanoparticles surface area/solution volume”, s/v between 10^4 m^{-1} and $2\times 10^6\text{ m}^{-1}$.

II.3. Solid phase analytical techniques

Specific surface area (BET). The specific surface area of monoclinic and yttrium stabilized cubic zirconia samples were determined from N₂ adsorption isotherms at 77 K obtained with a Micromeritics ASAP 2010 M. Prior to analyses, the samples were outgassed in vacuum overnight. Surface areas for monoclinic and yttrium stabilized cubic zirconia are (36.2 ± 0.1) m²/g and (139.4 ± 0.5) m²/g respectively.

Laser Induced Breakdown Detection (LIBD). A pulsed laser beam (10 Hz, $\lambda = 532$ nm) generates plasma events (dielectric breakdowns) selectively on particles in liquid media. The energy impulsion was about 10 mJ with a duration of 6 ns. The number of plasma events per number of total laser pulses and their spatial distribution in the laser focus could give the colloid concentrations and the size particles. The detection limit is 5 ng.L⁻¹ or 10⁵ particles.mL⁻¹ for 10 nm colloids. In this work, this technique was used in the aim to determine the presence of nanoparticles in solution, compared with a solution (ultra-pure deionized water, 18 M Ω /cm, Millipore) free of zirconia particles.

Acid–base titration. Suspension of 27.6 g/L ($s/v = 10^6$ m⁻¹) of monoclinic zirconia and 6.6 g/L of cubic zirconia ($s/v = 10^6$ m⁻¹) prepared in 10⁻² mol/L NaCl at pH 0 were used for the acid–base titration. The suspensions were titrated with 5 mol.L⁻¹ NaOH solution between pH 0 and 2, then with 10⁻¹ mol/L NaOH solution until pH 12. Prior to the experiments, the suspensions were equilibrated for several months. The titrating solution was added by a titrator (Titrino DMS 716, Metrohm) by incremental volumes until a final pH of 12 was obtained. After each addition, the pH was measured every 60 seconds by a combined glass electrode, connected to a computer and recorded with Tiamo software program (TiamoTM1.2. – titration and more). The establishment of the equilibrium was assumed if a given reading does not differ for more than 1 mV.min⁻¹ unit. Additional potentiometric titration was performed with the background electrolyte solution alone (free of solid) with identical experimental conditions. The surface site concentration of the dispersed zirconia was determined by using Gran's function (Gran 1952). The surface sites of density were calculated during the backward titration from pH 2 to pH 12 by addition of NaOH.

II.4. Techniques for solution analyzes

II.4.a. Solubility measurements

All solution aliquots were ultra-filtered prior to analyses at 5 kDa (Centrisart® I, ultrafiltration unit, Sartorius) in order to exclude the presence of colloidal particles. The aliquots are then acidified in ultra-pure HNO₃ (0.35 mol·L⁻¹) – ultra-pure HF (0.005 mol·L⁻¹ for ICP-MS analysis. Zirconium concentrations >10⁻⁹ mol·L⁻¹ were determined by quadrupole Q-ICP-MS, lower zirconium concentrations were determined by High Resolution HR-ICP-MS (ELAN 6100, Perkin Elmer).

Our approach reduces the detection limit of the zirconium quantification of around 10⁻⁸ mol·L⁻¹ for the majority of the studies in the literature (Kobayashi et al. 2007; Sasaki et al. 2006; Curti and Degueldre 2002; Pouchon et al. 2001), and 10⁻⁹ mol·L⁻¹ for Michel's work (Michel 2005) to a value of 10⁻¹⁰ mol·L⁻¹ by Q-ICP-MS and HR-ICP-MS.

II.4.b. Analytical procedure for quantitative analysis of trace levels of zirconium

In the present study, methods for separation of solid/liquid phases and classical method of filtration were not efficient to retain the nanoparticles on filter. Indeed, depending on whether the separation nanoparticles/solution is affected, zirconium concentrations can vary up to 1 order of magnitude (Sasaki et al. 2006; Kobayashi et al. 2007). Here, we present the results comparing the ultrafiltration and ultracentrifugation methods validated by LIBD.

This technique was used to detect the possible presence of nanoparticles in the filtered solution after ultrafiltration or in the supernatant after ultracentrifugation of solutions containing nanoparticles of zirconia. The solutions in contact with zirconia nanoparticles were separated by two modes: ultrafiltration at 5 kDa, 10 kDa and 20 kDa and ultracentrifugation at 49500 g. After each separation, the ultrafiltered solution and supernatant in case of ultracentrifugation were analyzed by LIBD.

III. Results and Discussion

III.1. Assessment of the ultrafiltration efficiency

The results compare the blank solution constituted of same electrolyte composition free of nanoparticles and suspensions of ZrO_2 . The typical LIBD s-curves showing the breakdown probability (or the number of plasma events) recorded for the filtered solutions (ultrafiltration) and supernatant (ultracentrifugation) as function of increasing pulse energy are depicted in Figure 2.

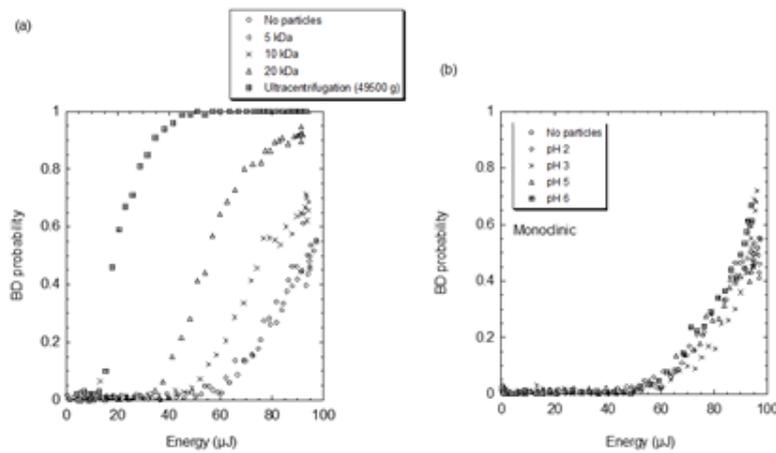


Figure III. 2 : Breakdown probability as function of laser energy obtained by laser-induced breakdown detection (LIBD). (a) Comparison between ultrafiltration and ultracentrifugation methods applied on the separation of ZrO_2 samples. (b) Ultrafiltration by 5 kDa at various pH of monoclinic samples.

The Figure 2-a compares the LIBD s-curves obtained by ultrafiltration and centrifugation for monoclinic zirconia sample. The LIBD s-curve of blank solution exhibits a low pulse energy threshold at 44 μJ corresponding to the presence of trace levels of impurities. As the ultrafilter pore size increases (5kDa, 10 kDa and 20 kDa), the threshold in the s-curves at 5 kDa and 10 kDa does not significantly differ from the blank solution. Thus, the ultrafiltered solutions at 5 kDa and 10 kDa could be considered to be colloid-free. For the ultrafilter pore size of 20 kDa, the threshold shifts to lower pulse energies (38 μJ) implying the presence of nanoparticles of ZrO_2 : the lower is the threshold of the pulse energy, the higher is the probability of presence of nanoparticles in solution. This observation is confirmed with the last s-curves obtained from ultracentrifugation separation method with the lowest threshold pulse energies at 12 μJ (figure 2-b). Therefore, the ultrafiltered solution at 5 kDa from solutions in contact with monoclinic

zirconia at various pH were compared. The LIBD s-curves give similar results to that of blank solution. The absence of nanoparticles in the ultrafiltered solution is a precious information as this solution will then be analyzed by ICP-MS for solubility determination. Indeed, working with nanoparticles required efficient and high-performance separation device to separate them from solution. The size of solid used in this work is in order of magnitude of 50 nm for which typical methods of filtration, such as 0.22 μ m or 0.45 μ m filter membranes, failed. Insisting on the optimization of a suitable and sustainable method of filtration allows a better determination of aqueous Zr concentration in solution and decreases uncertainties of measurement. This effort is enhanced by the data from literature confirming the influence of colloids and solid form on the solubility values.

To gain insight into the degree of zirconium losses during ultrafiltration process, the adsorption loss on the filter was studied. Zirconium adsorption tests were conducted on the 5 kDa ultrafilters. Standard zirconium solutions were prepared at pH 0, 1 and 2 ($I = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and ultrafiltered to be analyzed by Q-ICP-MS. For each standard solution, the total concentration of Zr(IV) was measured before and after ultrafiltration, and the mean amounts of zirconium retention/adsorption as a function of initial concentrations of standard solutions are shown in figure 3.

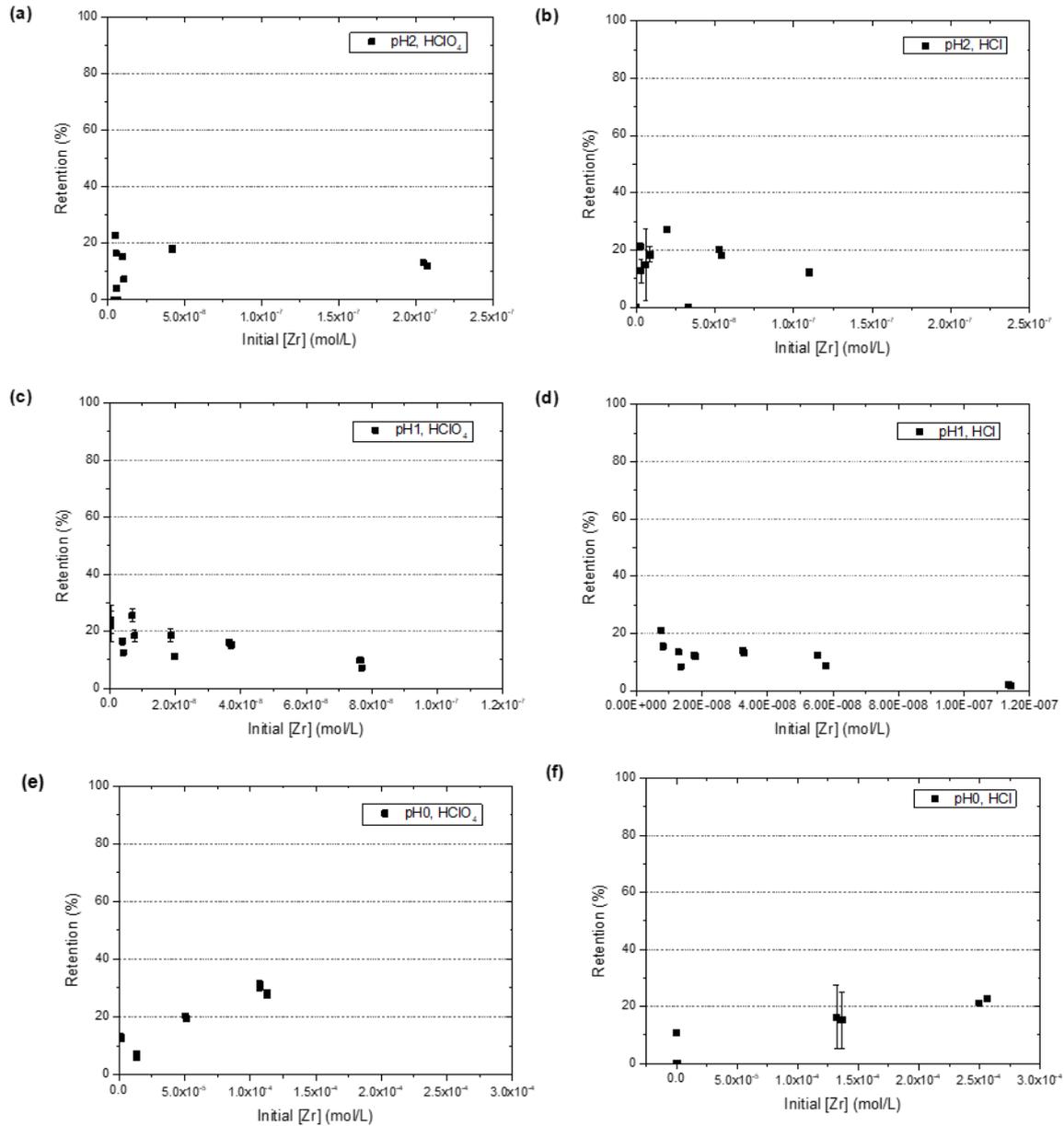


Figure III. 3 : The amount of zirconium adsorption/retention on filter membranes of standard solutions prepared in $I=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a) HClO_4 pH 2, (b) HCl pH 2, (c) HClO_4 pH 1, (d) HCl pH 1, (e) HClO_4 pH 0, (f) HCl pH 0 matrices as function of initial standard solution concentrations.

The amount of adsorbed zirconium is constant in the [0-2] pH range: $(13.7 \pm 0.3) \%$ of zirconium is adsorbed on ultrafiltration membrane.

III.2. Solubility of zirconia

The dissolution kinetics of ZrO_2 was followed by sampling aliquots over more than one year. The total zirconium concentrations measured from 7 days to 400 days of dissolution experiments are plotted as function of pH in Figure 4. Solubility values are reported in table 1.

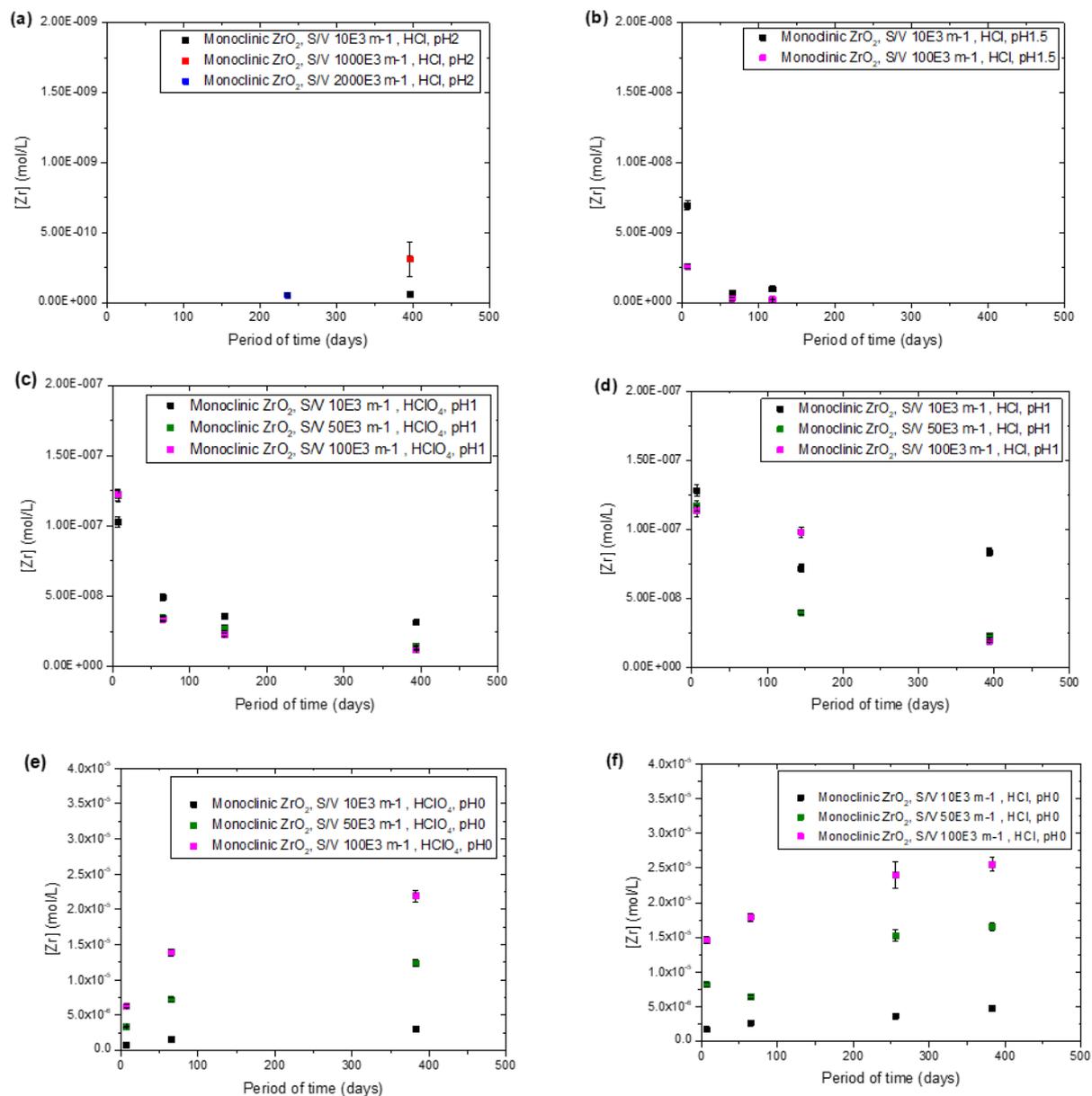


Figure III. 4 : The total zirconium concentrations measured in a period of time ranging from 7 days to 400 days of dissolution experiments of monoclinic zirconia in $I=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a) HCl pH 2, (b) HCl pH 1.5, (c) HClO₄ pH 1, (d) HCl pH 1, (e) HClO₄ pH 0, (f) HCl pH 0 matrices are plotted as function of pH.

Table III. 1 : Concentration values for zirconium released from of monoclinic and Y cubic stabilized zirconia determined based on the formula $s/v \times t$

	Solid phase	[Zr] (mol·L⁻¹)	pH	Media
Curti and Degueldre (Curti and Degueldre 2002)	Monoclinic	$(5.5 \pm 0.4) \times 10^{-9}$	5.32	Deionized water
Curti and Degueldre (Curti and Degueldre 2002)	Cubic	$(7.1 \pm 0.5) \times 10^{-9}$	5.32	Deionized water
This work	Monoclinic	$(1.8 \pm 1.2) \times 10^{-10}$	2 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaCl
This work	Monoclinic	$(2.3 \pm 1.0) \times 10^{-10}$	1.5 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaCl
This work	Monoclinic	$(2.0 \pm 1.0) \times 10^{-8}$	1 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaCl
This work	Monoclinic	$(6.0 \pm 3.0) \times 10^{-5}$	0 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaCl
This work	Monoclinic	< LD ($\approx 10^{-10}$ mol·L ⁻¹)	2 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaClO ₄
This work	Monoclinic	< LD ($\approx 10^{-10}$ mol·L ⁻¹)	1.5 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaClO ₄
This work	Monoclinic	$(1.2 \pm 0.5) \times 10^{-8}$	1 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaClO ₄
This work	Monoclinic	$(3.0 \pm 1.0) \times 10^{-5}$	0 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaClO ₄
This work	Cubic	$(2.4 \pm 0.9) \times 10^{-8}$	2 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaCl
This work	Cubic	$(1.0 \pm 3.0) \times 10^{-8}$	1.5 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaCl
This work	Cubic	$(4.5 \pm 0.5) \times 10^{-7}$	1 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaCl
This work	Cubic	$(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	0 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaCl
This work	Cubic	$(2.7 \pm 1.0) \times 10^{-8}$	2 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaClO ₄
This work	Cubic	$(1.4 \pm 7.0) \times 10^{-8}$	1.5 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaClO ₄
This work	Cubic	$(8.0 \pm 2.0) \times 10^{-7}$	1 ± 0.1	10^{-2} mol·L ⁻¹ NaClO ₄

For monoclinic zirconia, dissolution kinetics were observed only at pH 0. In chloride media, the concentration increases with a decrease of pH revealing two regions (Table 1): (i) between pH 1.5 and 2, solubility varies between $(1.8 \pm 1.2) \times 10^{-10}$ mol·L⁻¹ at pH 2, and $(2.3 \pm 1.0) \times 10^{-10}$ mol·L⁻¹ at pH 1.5, (ii) at pH < 1.5, solubility values show rapid decrease from $(3.0 \pm 1.0) \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹ at pH 0 to $(2.3 \pm 1.0) \times 10^{-10}$ mol·L⁻¹ at pH 1.5. Our measured zirconium concentrations are compared with data from literature for Zr oxide/hydroxide phases (Figure 1). Comparison with literature data shows that solubility values measured by Kobayashi et al. (Kobayashi et al. 2007) for pure zirconia (99%) at pH < 1.5 are close to those measured in this work. At pH > 1.5,

solubility values measured by Kobayashi et al. (Kobayashi et al. 2007) are higher than solubility measured in this work, a discrepancy of 2 orders of magnitude is observed. The detection limit of solubility measurement was about $1 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ which was not sufficient to measure the low concentrations of Zr(IV) in aqueous solutions at $\text{pH} > 1.5$.

To evaluate the effect of chloride complexation on solubility, zirconia solubility was also investigated in HClO_4 ($\text{pH} 0-2$) and $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ solutions. The solubilities of ZrO_2 are given in figure 4. The low Zr(IV) solubilities were also observed in the perchloric media. Concentration of the total zirconium varies from $(3.0 \pm 1.0) \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ at $\text{pH} 0$ to $(1.2 \pm 0.5) \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ at $\text{pH} 1$. Comparison with the earlier results, obtained with chloride media, shows no significant effect of the chloride complexation on zirconia solubility, thus confirming the calculated results at $[0-2]$ pH values.

Solubility of yttrium stabilized cubic zirconia was also investigated in the same pH-range $[0-2]$ as the monoclinic phase to assess the influence of yttrium-stabilized cubic structure on solubility. Results are presented in table III.1 and figure III.5.

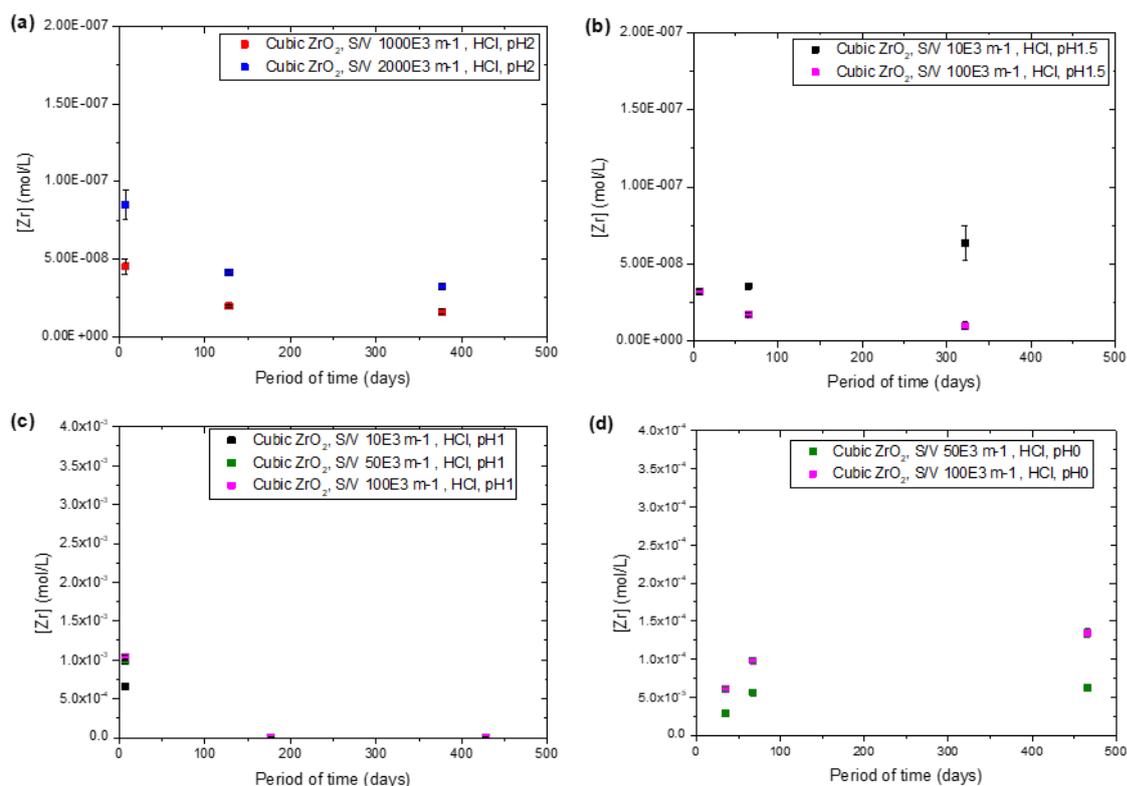


Figure III. 5 : The total zirconium concentrations measured in a period of time ranging from 7 days to 400 days of dissolution experiments of yttria cubic zirconia in $I=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a) HCl pH 2, (b) HCl pH 1.5, (c) HCl pH 1, (d) HCl pH 0 matrices are plotted as function of pH.

Focusing on yttrium stabilized cubic zirconia dissolution, first we can notice that the solubility is higher by one to two orders of magnitude than that of the monoclinic phase in similar conditions (see table III.1). Hence, the effect of structure, of particle size and/or of presence of yttrium may be responsible for the increase in solubility. Similar experiments performed in a previous work (Grambow et al. 2017) assessed the dissolution of yttrium stabilized tetragonal zirconia phase in NaCl 0.01 mol·L⁻¹ at [0-6] pH range. The results showed that for pH between 2 and 6, Zr concentration varied between $(6.2 \pm 0.2) \times 10^{-9}$ mol·L⁻¹ and $(7.2 \pm 0.3) \times 10^{-9}$ mol·L⁻¹, respectively. Yttrium concentration was also measured giving values between $(7.5 \pm 0.3) \times 10^{-8}$ mol·L⁻¹ and $(2.2 \pm 0.1) \times 10^{-9}$ mol·L⁻¹, respectively. Therefore, the release of Y may lead to the release of Zr in the solution

Furthermore, the impact of the size particle on solubility was evaluated using the following equation:

$$\ln K_{S,0}(\bar{S}) = \ln K_{S,0}(\bar{S}_{=0}) + \frac{2\bar{\gamma}}{3RT} \bar{S} \quad (\text{Schindler 1967; Nielsen and Söhnel 1971})$$

$\log K_{S,0}(\bar{S}_{=0})$ was evaluated to -8.74 ± 0.69 for the monoclinic structure and -7.58 ± 0.32 for the cubic structure of zirconia (Costa et al. 2010). Therefore, the variation of solubility values may be due to the effect of particle size. The presence of yttrium within the structure may also contribute to an increase of zirconium concentration in solution at pH < 2. This correlation may be linked more precisely to the chemical bond between Zr and O. In absence of Y (monoclinic phase), the bond Zr-O is characterised as covalent bond with low surface energy. However, in presence of Y, vacancies of O²⁻ are created increasing the ionic conductivity effect. Furthermore, Zr-O bonds become ion bond and polar increasing the dissociation effect (Christensen and Carter 1998). These observations are in agreement with literature data for pH > 2 showing a little dependence of the crystal structure on solubility (Curti and Degueldre 2002). The solubility values obtained by Curti and Degueldre in deionized water between pH 2 and 6 were $((5.5 \pm 0.4) \times 10^{-9}$ mol·L⁻¹) for the monoclinic phase and $((7.1 \pm 0.5) \times 10^{-9}$ mol·L⁻¹) for the cubic one.

III.3. Determination of surface sites fraction involved in the dissolution process

The fraction of surface sites involved in the dissolution process can be determined relating the measured element concentration in solution to the number of crystallographic surface sites per solution volume. Without considering the dominance of crystal planes, the total number of moles at the surface per solution volume may be estimated from the crystallographic site density (in sites·nm⁻²), the specific surface area and the mass/solution volume ratio. The crystallographic site density obtained for the monoclinic and cubic ZrO₂ are respectively 7.46 and 7.63 sites·nm⁻². The protonable surface site density obtained for the higher surface per volume ratio (10⁶ m⁻¹) of monoclinic and cubic ZrO₂ by acid-base titration at pH 0 and 2 are given in Table III.2. For this surface per volume ratio, the number of dissolves monolayers was determined at pH 0 (after 383 days of alteration for the monoclinic zirconia and 466 days of alteration for the cubic zirconia) and pH 2 (after reaching the equilibrium). Results are presented in Table III.2.

Table III. 2 : Number of dissolved monolayers determined from (i)DMSAP and (ii) the crystallographic density, for pH 0 and 2.

<i>Solids</i>	<i>pH</i>	<i>Number of dissolved monolayers (determined from DMSAP)</i>	<i>Number of dissolved monolayers (determined from the crystallographic site density)</i>
<i>Monoclinic ZrO₂</i>	0	0.005	0.001
	2	4×10 ⁻⁸	1.9×10 ⁻⁸
<i>Cubic ZrO₂</i>	0	0.35	0.035
	2	2.3×10 ⁻⁵	2.3×10 ⁻⁶

These results show that the mass of Zr dissolved to reach the solubility equilibrium of ZrO₂ corresponded to very much less than 1 monolayer during this alteration time. This results are consistent with a previous study performed onto monoclinic and yttrium stabilized tetragonal ZrO₂ (Grambow et al. 2017) in which a large set of solid characterization methods were deployed. Among these methods, XPS measurements were performed for both structures before/after alteration on the binding energies (BE) of Zr(3d), Y(3d) and O(1s): BE(Zr(3d_{3/2}))

184.5 eV for monoclinic phase, BE(Zr(3d_{3/2})) 184.7 eV for yttrium stabilized tetragonal phase, BE(Y(3d_{3/2})) 159.1 eV, BE(O(1s), -OH⁻) 532.2-531.3 eV, BE(O(1s), O-Zr) 530.0-529.9 eV. The results have revealed no difference on binding energy values comparing both structures, indicating that (i) surfaces are similar, and (ii) a rearrangement of the surface of the yttrium stabilized cubic zirconia structure once the surface is in contact with a solution may exist. This hypothesis is coherent to the principle of the minimum surface energy and to the optimized calculation of stability degree of the different polymorphs considering the energy by the full-potential linearized augmented plane (FP-LAPW)³⁵: the minimum of energy of the different polymorphs is ordered as follow $E^{\text{monoclinic}} < E^{\text{tetragonal}} < E^{\text{brookite}} < E^{\text{cubic}} < E^{\text{columbite}}$. However, the XPS data shall not be overinterpreted since with a measuring depth of ~3 nm about 20% of the volume of the yttrium tetragonal stabilized zirconia nano-particles were probed: only the surface of the solid is involved in the reaction leaving the bulk intact.

Furthermore, the mass of Zr dissolved to reach the solubility equilibrium determined from either the protonable surface site density or the crystallographic surface site density is approximately the same, suggesting that the protonation of the monoclinic ZrO₂ surface is the limiting step of dissolution.

III.4. Solubility constants

The theoretical distribution of Zr chemical species in solution has been calculated for 10⁻² mol·L⁻¹ NaCl and HCl (pH 0-2) solutions using the thermodynamic data for Zr hydrolysis and chloride complexation (Brown et al. 2005). Solubility constant of log K_s^o where varied to match the experimentally observed total concentration of dissolved Zr. Results are presented in Table III.3.

Table III. 3 : Speciation and concentration values for zirconium released from of monoclinic zirconia in acid media: HCl (pH 0-2) and 10^{-2} mol·L⁻¹ NaCl using the thermodynamic data for Zr hydrolysis and chloride complexation (Brown et al. 2005).

	pH 2	pH 1.5	pH 1	pH 0
Solubility value (mol·L⁻¹)	$(1.8 \pm 1.2) \times 10^{-10}$	$(2.3 \pm 1.0) \times 10^{-10}$	$(2.0 \pm 1.0) \times 10^{-8}$	$(6.0 \pm 3.0) \times 10^{-5}$
log K_s	≈-7.76	≈-8.08	≈-7.31	≈-6.67
Speciation	≈84% Zr(OH) ₄ ≈16% Zr(OH) ₂ ²⁺	≈65% Zr(OH) ₂ ²⁺ ≈34% Zr(OH) ₄ ≈1% Zr(OH) ₃ ⁺	≈92% Zr(OH) ₂ ²⁺ ≈3% Zr(OH) ₃ ⁺ ≈5% Zr(OH) ₄	≈71% Zr ₃ (OH) ₉ ³⁺ ≈5% Zr ⁴⁺ ≈17.5% Zr(OH) ₂ ²⁺ ≈6% Zr(OH) ₃ ⁺

Calculated solution speciation depends strongly on pH and on the solubility of the solid phase. In chloride media and for a solubility constant of log K_{s,0} of -6.67 at pH 0 about 26% ZrCl₂²⁺ and 8% ZrCl₃³⁺ are expected to be formed. Zr⁴⁺ is 21% and Zr(OH)₂²⁺ 42%. Dissolved polymer hydrolysis species are largely absent. For the higher soluble cubic structure (log K_{s,0} -5.8) the contribution of chloride complexes correspond to less than 5% of total dissolved Zr in solution, since at high total dissolved Zr concentrations tetramer Zr species become dominant. The role of Zr⁴⁺ becomes insignificant. Independent on the solubility of the two studied solids, between 60 and 92% of the total Zr is present as Zr(OH)₂²⁺ between pH 1.5 and 1 indicating that this specie is dominant. At neutral pH, Zr(OH)₄ is the dominant specie in solution, 80% of the total Zr is present in this form at pH 2.

Using the hydrolysis model of NEA–TDB (Brown et al. 2005) for aqueous speciation of dissolved zirconium, comparison of experimental and model data is given in Figure III.6.

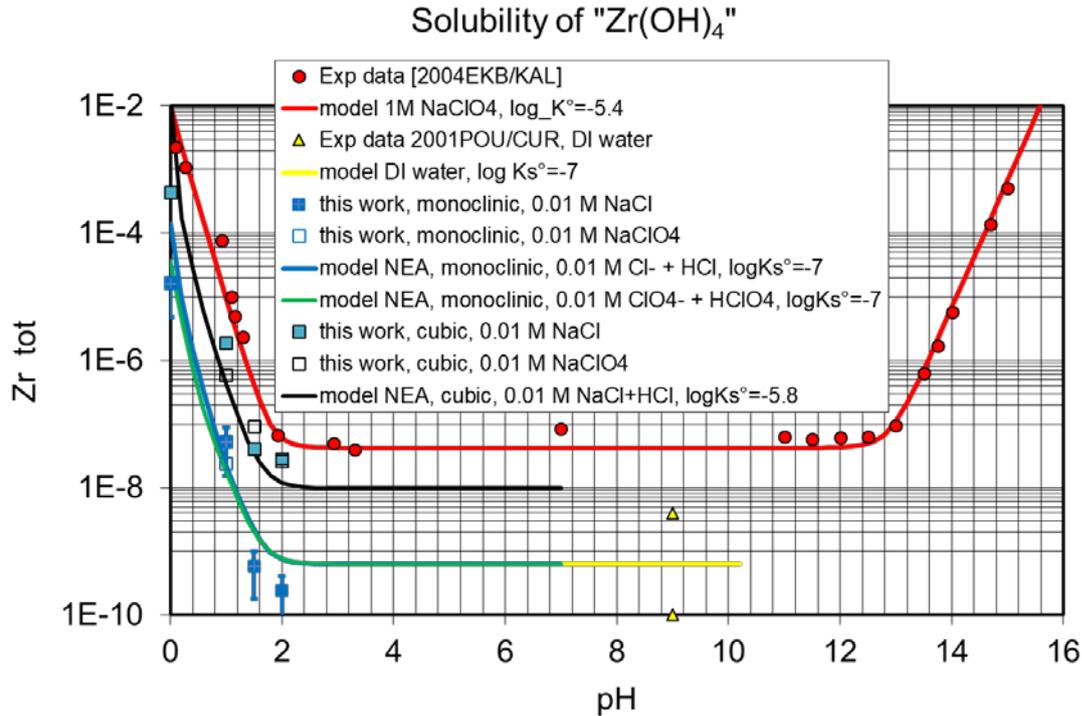


Figure III. 6 : Comparison of NEA-TDS (Brown et al. 2005) model with experimental data in various ionic media, only $\log K_s$ values were fitted.

Good agreement is achieved for different ionic media, fitting only solubility constants of the solid phases. The $\log K_{s,0}^{\circ}$ (298 K) value for the monoclinic ZrO_2 is -7.33 ± 0.68 , lower than the value derived by Brown et al. (2005) by the review of literature data. The uncertainty obtained in this work is also much lower than the value of -7.0 ± 1.6 given by the authors. Brown et al. (2005) explained the high uncertainty by the fact that this value for the monoclinic phase covers even the solubility constant for those phases that can be described broadly as amorphous hydroxides. For the yttrium stabilized cubic ZrO_2 a higher value of -5.86 ± 0.32 is obtained. This value is slightly lower than the value derived from the work of Eckberg et al. (2004) for “ $Zr(OH)_4(s)$ ” of $\log K_{s,0} = -5.5 \pm 0.2$. A similar value of $\log K_{s,0} = -5.55 \pm 0.2$ was reported by Brown et al. (2005). Already noticed by the same authors, that the solubility data of Eckberg et al. (2004) correspond to ZrO_2 rather than to $Zr(OH)_4(s)$.

Beyond uncertainties, the new solubility constant for Y stabilized cubic ZrO_2 is higher than the solubility constant for yttrium stabilized cubic zirconia of $\log K_{s,0} = -7.0 \pm 0.8$, which we calculated from the data of Pouchon et al. (Pouchon et al. 2001) at 298.15 K using the hydrolysis model of Brown et al. (2005) (see Figure III.6). The similarity of the solubility with that of the monoclinic phase confirms the hypotheses of Pouchon et al. (2001) that the surface

of the cubic Y-stabilized phases may have been transformed into a monoclinic one. Such transformation may have been impossible for nano-particles of cubic Y stabilized ZrO_2 .

Knowing that the ionic strength has a strong effect on the solubility at low pH values, predominance of solution species of zirconium in equilibrium with monoclinic and cubic zirconia taking in account the increased ionic strength with HCl and $HClO_4$ addition in the pH range [0-2] was studied using the hydrolysis model of NEA-TDB (Brown et al. 2005). Results are given in Figure III.7.

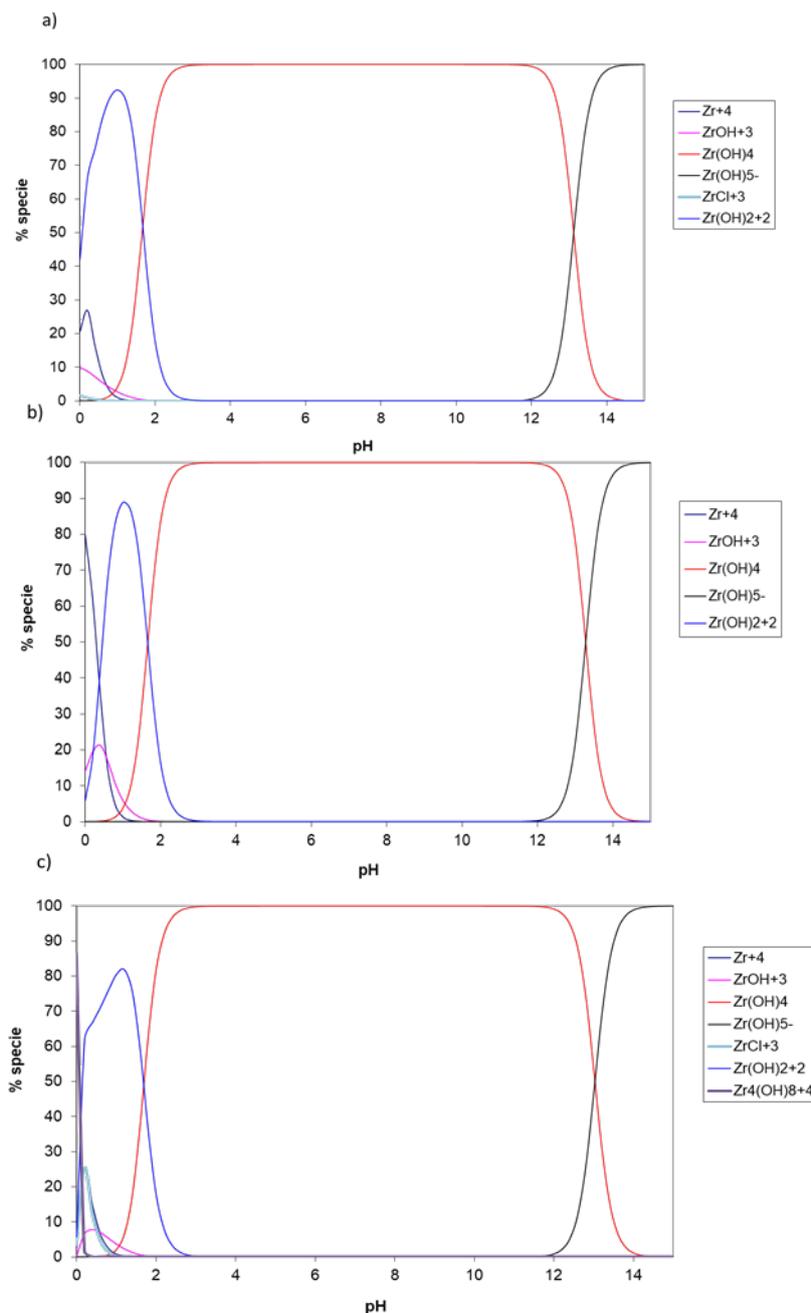


Figure III. 7 : Predominance of solution species of Zr in equilibrium with a) monoclinic zirconia at 0.01M HCl ($pH < 2.5$) and increased I with HCl addition in the pH range [0-2], 25 °C, b) monoclinic zirconia at 0.01M HClO₄ ($pH < 2.5$) and increased I with HClO₄ addition in the pH range [0-2], 25 °C, c) cubic zirconia at 0.01M HCl ($pH < 2.5$) and increased I with HCl addition in the pH range [0-2], 25 °C

Our study of surface reactivity showed that only few surface sites (high energy sites) participate to the solubility equilibrium. In consequence, measured solubility may not be related to bulk but only to surface properties. This surface owns a sufficiently high reactivity to control the solubility of zirconia nanoparticles.

IV. Conclusions

This study has focused on the determination of the solubility of monoclinic and yttrium stabilized cubic zirconia phases. A reliable analytical method was developed to improve the detection limit and the precision for the determination of trace amounts of released zirconium from studied polymorphs. Very low solubility value is measured for the monoclinic zirconia at $\text{pH} > 1.5$. In the pH range between 0 and 1.5 and after more than 12 months of alteration, the zirconium concentrations measured for pure monoclinic zirconia are close to previous works (Kobayashi et al. 2007), but at $\text{pH} > 1.5$, solubility values measured in these works are lower than solubility values reported by Kobayashi and al. (Kobayashi et al. 2007). The reported data corresponding to these previous works were always very close to the detection limits of the authors and may correspond to experimental artefacts. In these current studies, detection limits were decreased by more than a factor of 10 and careful ultrafiltration was carried out to remove colloidal material from solutions.

A consistent set of solubility constants was obtained for y-stabilized cubic and for monoclinic ZrO_2 . The consistency of solubility constants derived from this work and that of Brown et al. (2005) for monoclinic ZrO_2 indicates that nano-particles can be used for solubility assessment if extremely low detection limits are assured and solution are carefully ultrafiltered. Our experimental approach has allowed indeed reducing the uncertainty significantly. This was the condition of being able to distinguish clearly for the first time between the solubility of monoclinic and Y stabilized cubic ZrO_2 .

The dissolution of ZrO_2 has involved less than 1 monolayer during the alteration time and for the two polymorphs studied (monoclinic, cubic). Nevertheless, it remains questionable whether thermodynamic data on bulk phase properties have any bearing on solubility establishment. In the opposite sense it might be questioned whether it is allowed to use solubility data for monoclinic ZrO_2 to derive the Gibbs free energy of formation of the aquo ion Zr^{4+} as proposed by NEA-TDB (Brown et al. 2005).

V. Acknowledgement

A part of this work was financially supported by the ANR SolRad (grant numbers ANR-05-BLAN-0127). We acknowledge Dr Phillippe Deniard from Institut des Matériaux Jean Rouxel - IMN laboratory for discussions, Dr Vincent Fernandez from IMN laboratory (Nantes, France) for the discussion and his help on XPS spectra measurements, Eric Chevrel from Energy Systems and Environment Department of IMT Atlantique for BET measurements and Zhigang Yan from SUBATECH laboratory for the titration experiments.

Chapitre IV : Etude de la réactivité de surface des matériaux étudiés

<u>I.</u>	<u>Introduction</u>	91
<u>II.</u>	<u>Caractérisation des matériaux avant les expériences d'altération</u>	91
	<u>II.1. Détermination de la surface spécifique par BET</u>	91
	<u>II.2. Caractérisation cristallographique par DRX</u>	91
	<u>II.3. Détermination des impuretés</u>	92
	<u>II.4. Caractérisation par TEM</u>	93
<u>III.</u>	<u>Etude de la réactivité de surfaces des matériaux au cours de la dissolution et à l'équilibre thermodynamique</u>	94
	<u>III.1. Evolution de la morphologie par SAXS</u>	94
	<u>III.2. Caractérisation par DRX capillaire</u>	101
	<u>III.3. Etude morphologique des nanoparticules après altération par HR-TEM et STEM</u>	103
	<u>III.5. Effet de la taille des particules sur la solubilité de ZrO₂</u>	110
	<u>III.6. Réactivité de la surface de ZrO₂</u>	111
<u>IV.</u>	<u>Conclusion</u>	118

I. Introduction

La solubilité d'un matériau dépend essentiellement de ses propriétés physico-chimiques. Il est donc fondamental de connaître la phase solide étudiée, sa structure cristallographique, sa composition et sa taille. Pendant les expériences de dissolution, les propriétés de la phase solide pourraient être modifiées. La caractérisation du matériau à l'équilibre est donc indispensable pour l'identification de la phase solide présente en solution. A ce jour, assez peu d'études détaillées se sont intéressées au solide et à la surface de ZrO_2 à l'équilibre (cf. chapitre III).

Dans ce chapitre on va présenter dans un premier temps les différentes propriétés des solides étudiés. Dans un second temps, on va s'intéresser à l'étude de la réactivité de surface de la zirconie en milieux aqueux jusqu'à l'équilibre thermodynamique. Des techniques de caractérisation en haute résolution ont été utilisées pour apporter des réponses sur le matériau, à l'équilibre et sur la surface impliquée dans le processus de dissolution.

II. Caractérisation des matériaux avant les expériences d'altération

II.1. Détermination de la surface spécifique par BET

La surface spécifique des deux solides de ZrO_2 monoclinique et cubique ont été analysés par la technique BET. Leurs surfaces spécifiques sont $36,2 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ et $139,4 \pm 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement.

II.2. Caractérisation cristallographique par DRX

Pour la détermination de la phase cristallographique des échantillons commerciaux bruts, ces derniers ont été analysés par diffraction de rayons X. La figure IV.1 illustre les diffractogrammes de ZrO_2 monoclinique et cubique.

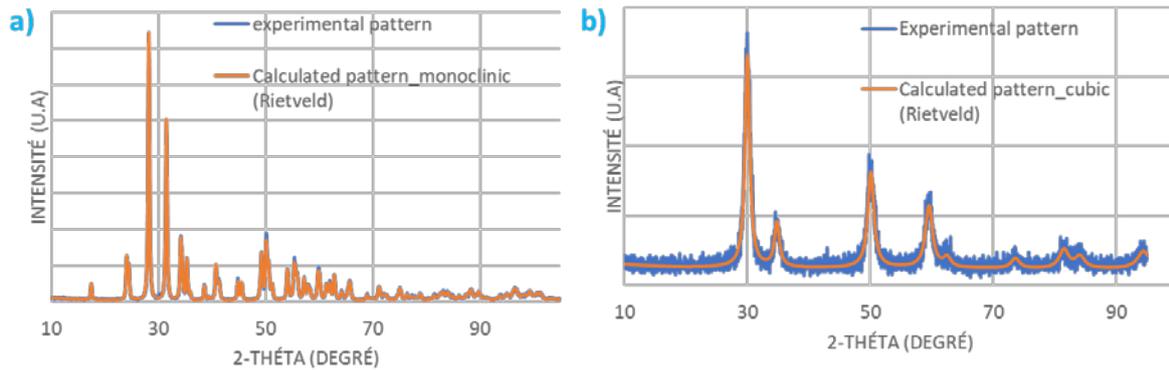


Figure IV. 1 : Diffractogrammes des deux poudres commerciales brutes ZrO_2 monoclinique (a) et cubique (b) et les courbes calculées à partir de l'affinement Rietveld

Ces composés sont bien cristallisés et ont une phase unique sans aucune impureté détectable ou phase supplémentaire, comme le montre l'affinement Rietveld.

La taille des nanoparticules formant la poudre de ZrO_2 a été déterminée en se basant sur l'équation de Scherrer (eq. IV.1)

$$d = \frac{0,94 \lambda}{(\beta - \beta') \cos \theta_B} \quad \text{eq. IV.1}$$

Où $\lambda = 0,154$ nm, B représente la largeur totale à mi-hauteur du maximum du pic FWHM et β' la largeur totale à mi-hauteur du maximum FWHM du monocristal référence (ici nous avons utilisé la poudre de Si); θ_B est l'angle de Bragg. Des tailles de 28 nm et 5,9 nm ont été obtenues, respectivement, pour les nanoparticules de ZrO_2 monoclinique et cubique.

II.3. Détermination des impuretés

Les échantillons étudiés sont des poudres commerciales ultra-pures de ZrO_2 monoclinique et de ZrO_2 cubique (dopé avec 8% en yttrium). Pour vérifier la pureté de ces échantillons, le ZrO_2 monoclinique a été dissoute dans un mélange d'acides ultra-pures HF/ HNO_3 / HCl (T. Larrea, Gómez-pinilla, and C. Fariñas 1997) selon le protocole introduit dans le chapitre II, puis dilué et analysé par HR-ICP-MS. L'analyse semi-quantitative de cet échantillon montre que la poudre est pure, les impuretés sont présentes en très faible quantité (3% de Hf et <1% pour tous le reste des éléments).

II.4. Caractérisation par TEM

La figure IV.2 montre les images des échantillons de ZrO_2 monoclinique et cubique obtenues par microscopie électronique en transmission (TEM) en haute résolution.

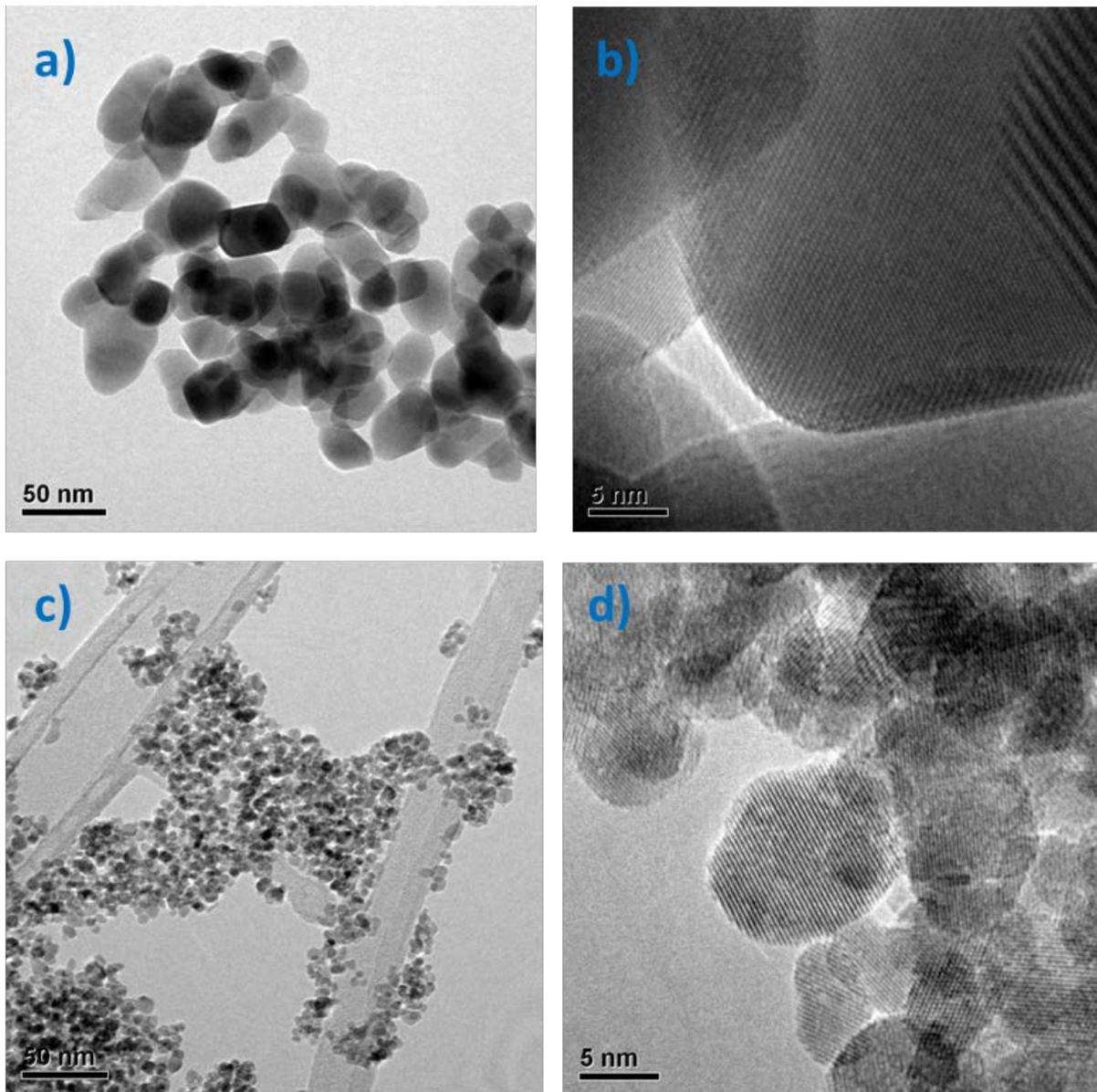


Figure IV. 2 : Images TEM en haute résolution focalisées sur les nanoparticules de ZrO_2 a) et b) Monoclinique, c) et d) Cubique.

Sur les deux clichés (figures IV.2.a) et c)), on voit clairement que les échantillons étudiés se présentent sous la forme de cristaux de taille nanométrique (nanocristaux). Ces nanocristaux ont une forte tendance à l'agglomération, plus ou moins tridimensionnelle. Les figures IV.2 b) et d) montrent par ailleurs que les particules sont bien cristallisées et qu'on voit distinctement les plans des rangées atomiques. Aucune couche amorphe n'est visible sur les particules.

Cette analyse microscopique par MET-HR est venue donc corroborer les observations faites lors de l'étude structurale des nanocristaux par diffraction de rayons X. En effet, les phases cristallisées détectées en DRX pour les deux échantillons de ZrO_2 étudiés correspondent bien aux poudres pures de ZrO_2 monoclinique et cubique nano-cristallisées.

III. Etude de la réactivité de surfaces des matériaux au cours de la dissolution et à l'équilibre thermodynamique

III.1. Evolution de la morphologie par SAXS

Une première étude a été menée sur les échantillons de ZrO_2 par la diffusion des rayons X aux petits angles SAXS. Cette technique nous permet de fournir des données physico-chimiques quantitatives moyennées sur l'ensemble de l'échantillon, en particulier sur la forme, la taille et la surface du solide, à plusieurs échelles allant du nanomètre au micromètre (Pilz, Glatter, and Kratky 1979; Katz 1964).

La figure IV.3 illustre les spectres (SAXS) obtenus pour les poudres brutes, et les échantillons de ZrO_2 monoclinique et cubique aux pH 0 et 2 (HCl et $HClO_4$) après plus de 12 mois d'altération avec un rapport $S_{ZrO_2}/V_{solution} = 10^6 \text{ m}^{-1}$. Il est à noter qu'il était impossible d'analyser les échantillons S3, S4, S5, S6 et S8 ((S3) $NaClO_4$ 0,01M, $HClO_4$ pH 2, ZrO_2 cubique, (S4) $NaCl$ 0.01M, HCl pH 2, ZrO_2 cubique, (S5) $NaClO_4$ 0.01M, $HClO_4$ pH 0, ZrO_2 monoclinique, (S6) $NaCl$ 0,01M, HCl pH 0, ZrO_2 monoclinique, (S8) $NaCl$ 0,01M, HCl pH 0, ZrO_2 cubique) en utilisant un capillaire de 1,5 mm de diamètre car le solide sédimente au fond du capillaire durant l'analyse. L'analyse de ces échantillons a été reconduite en utilisant un capillaire de 0,7mm de diamètre.

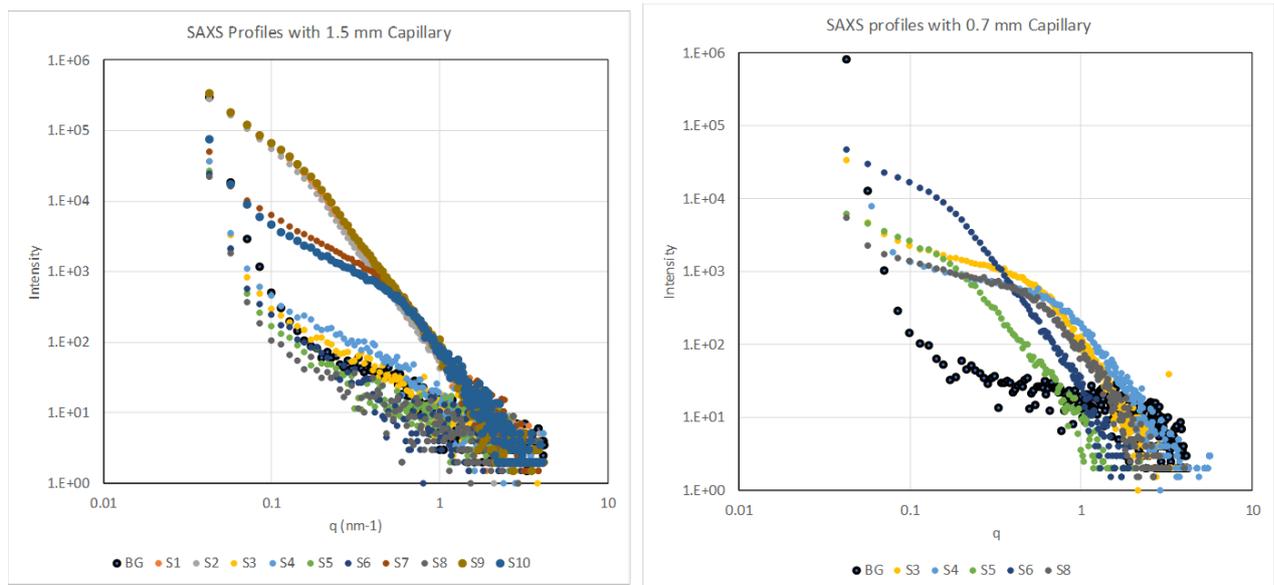


Figure IV. 3 : Spectres SAXS représentant l'évolution de l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion de : (S1) NaCl 0,01M, HCl pH2, ZrO₂ monoclinique, (S2) NaClO₄ 0,01M, HClO₄ pH2, ZrO₂ monoclinique, (S3) NaClO₄ 0,01M, HClO₄ pH2, ZrO₂ cubique, (S4) NaCl 0.01M, HCl pH2, ZrO₂ cubique, (S5) NaClO₄ 0.01M, HClO₄ pH0, ZrO₂ monoclinique, (S6) NaCl 0,01M, HCl pH0, ZrO₂ monoclinique, (S7) NaClO₄ 0,01M, HClO₄ pH0, ZrO₂ cubique, (S8) NaCl 0,01M, HCl pH0, ZrO₂ cubique, (S9) ZrO₂ monoclinique, poudre de référence, (S10) ZrO₂ cubique, poudre de référence. (BG) est le spectre de référence de l'eau pure. Les échantillons analysés ont un s/v 10^6 m⁻¹.

L'analyse de ces spectres nous permet d'accéder aux caractéristiques de ces échantillons avant (les poudres brutes commerciales), en cours de la dissolution (les échantillons à pH 0) et à l'équilibre (les échantillons à pH 2). Pour cela, la première étape est de présenter d'une manière simplifiée à partir des données présentées sur la figure IV.3, en échelle normée par le contraste de densité électronique et la fraction volumique en particules, les profils SAXS des échantillons de ZrO₂ monoclinique et cubique après avoir extrait le blanc analytique (BG) (figure IV.5). Cette représentation nous permet de déterminer le facteur de forme des nanoparticules en se basant sur les domaines d'information cités dans la section I.3.c du chapitre II (H. Schnablegger and Y. Singh 2006). Il est caractéristique de la diffusion de la particule et nous fournit une information sur l'interaction entre toutes les ondes envoyées par tous les atomes de la particule.

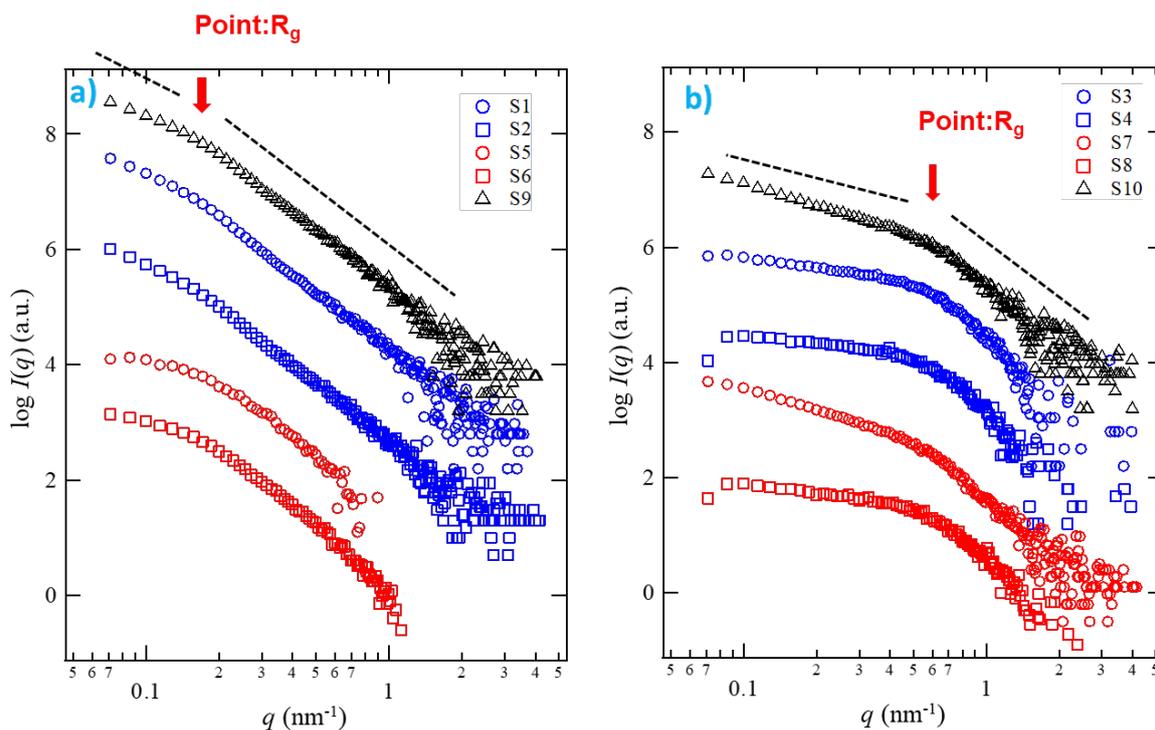


Figure IV. 4: Représentation simplifiée des spectres SAXS des échantillons de ZrO₂ a) monoclinique et b) cubique présentés sur la figure IV.3. Les spectres ont été décalés verticalement afin d'éviter le chevauchement lors de l'analyse de ces spectres.

Les spectres SAXS enregistrés pour tous les échantillons de ZrO₂ monoclinique et cubique ne présentent pas d'oscillations (figure IV.4). Cela indique que les particules ne sont pas monodisperses. Pour des valeurs de vecteur de diffusion q comprises entre $q \approx 0,1$ nm⁻¹ et $q \approx 1$ nm⁻¹, soit dans le domaine allant de 1 à 10 nm, l'intensité diffusée par les particules suit une loi de décroissance en puissance q^{-p} . Le point correspondant au changement de la pente est caractéristique de la taille des particules (R_g).

Pour les échantillons de ZrO₂ monoclinique (figure IV.4.a), le point caractéristique a été obtenu à $q \approx 0,2$ nm⁻¹ (R_g). Cela suppose que le solide est formé de particules d'environ 30 nm de taille, calculée à partir de l'intervalle d'observation spatiale D ($D=2\pi/q$). Par ailleurs, le point caractéristique des échantillons de ZrO₂ monoclinique avant, au cours et à l'équilibre est pratiquement le même indiquant qu'une très faible quantité de la surface des nanoparticules de ZrO₂ monoclinique contribue au processus de dissolution, d'où la faible solubilité de ce matériau. Pour des valeurs de vecteur d'onde inférieures à $0,2$ nm⁻¹, l'intensité $I(q)$ continue à augmenter avec la diminution de q . Pour les plus faibles valeurs de q , on n'observe pas une pente nulle pour la plupart des spectres. Cela signifie que, en plus de la présence des particules

individuelles, les particules forment des agrégats de taille supérieure à 90 nm, calculée à partir de la limite de l'intervalle de q ($0,07 < q$).

Pour les échantillons de ZrO_2 cubique (figure IV.4.b), le point caractéristique a été obtenu à $q \approx 0,6 \text{ nm}^{-1}$ (Rg). Cela suppose que le solide est formé de particules d'environ 10 nm de taille, calculée à partir de l'intervalle d'observation spatiale D . Similairement aux échantillons de ZrO_2 monoclinique, le point caractéristique des échantillons de ZrO_2 cubique est presque le même avant, au cours et à l'équilibre. Pour des valeurs de vecteur d'onde inférieures à $0,6 \text{ nm}^{-1}$, l'intensité $I(q)$ continue à augmenter avec la diminution de q . Cela signifie que les particules forment des agrégats de taille supérieure à 90 nm, calculée à partir de la limite de l'intervalle de q ($0,07 \text{ nm}^{-1} < q$).

La variation de l'intensité des particules diffusantes $I(q)$ en fonction de q peut être divisée en deux régions : La région des faibles valeurs de q ($q < 0,2 \text{ nm}^{-1}$ pour ZrO_2 monoclinique et $q < 0,6 \text{ nm}^{-1}$ pour ZrO_2 cubique) et les valeurs élevées de q ($q > 0,2 \text{ nm}^{-1}$ pour ZrO_2 monoclinique et $q > 0,6 \text{ nm}^{-1}$ pour ZrO_2 cubique). Cette variation de l'intensité en q est corrélée au facteur de structure $S(q)$ et au facteur de forme $P_{\text{sphère}}(q)$, tout en tenant compte de la polydispersité de la taille des nanoparticules.

La fonction de diffusion $I(q)$ est donnée par un multiple du produit de $P_{\text{sphère}}(q)$ et $S(q)$. $F(r)$ étant la distribution gaussienne corrélée au rayon moyen des particules (R) et l'écart type (σ_r).

$$I(q) = n\Delta B^2 P_{\text{sphère}}(q)S(q) \quad \text{eq. IV.2}$$

$$P_{\text{sphère}}(q) = \int_0^\infty V^2 \left[\frac{3(\sin qr - qr \cos qr)}{(qr)^3} \right]^2 F(r) dr \quad \text{eq. IV.3}$$

$$F(r) dr = \exp \left[\frac{-(r-R)^2}{2\sigma_r^2} \right] / \int_0^\infty \exp \left[\frac{-(r-R)^2}{2\sigma_r^2} \right] dr \quad \text{eq. IV.4}$$

Où n est le nombre de particules par unité de volume dans la suspension; ΔB est la différence du contraste de diffusion entre la particule et la solution; V est le volume de la particule.

En raison de la complexité de la résolution des équations, des approximations ont été faites pour simplifier l'analyse. Le facteur de structure $S(q)$ a été considéré comme une constante et le terme $(n \Delta B^2 V^2)S(q)$ a été aussi traité comme une constante A . Il est à noter aussi que la diffusion des particules de ZrO_2 monoclinique et cubique a été considérée comme une diffusion sphérique pour toutes les particules.

Les spectres SAXS expérimentaux, dans l'intervalle $0,07 \text{ nm}^{-1} < q < 1,0 \text{ nm}^{-1}$, ont été analysés par la méthode des moindres carrés en se basant sur les équations ci-dessus en vue de déterminer la taille moyenne des particules solides (R), l'écart type associé (σ_r) et la constante A . Les résultats sont illustrés sur les figures IV.5 et IV.6 et les tableaux IV.1 et IV.2.

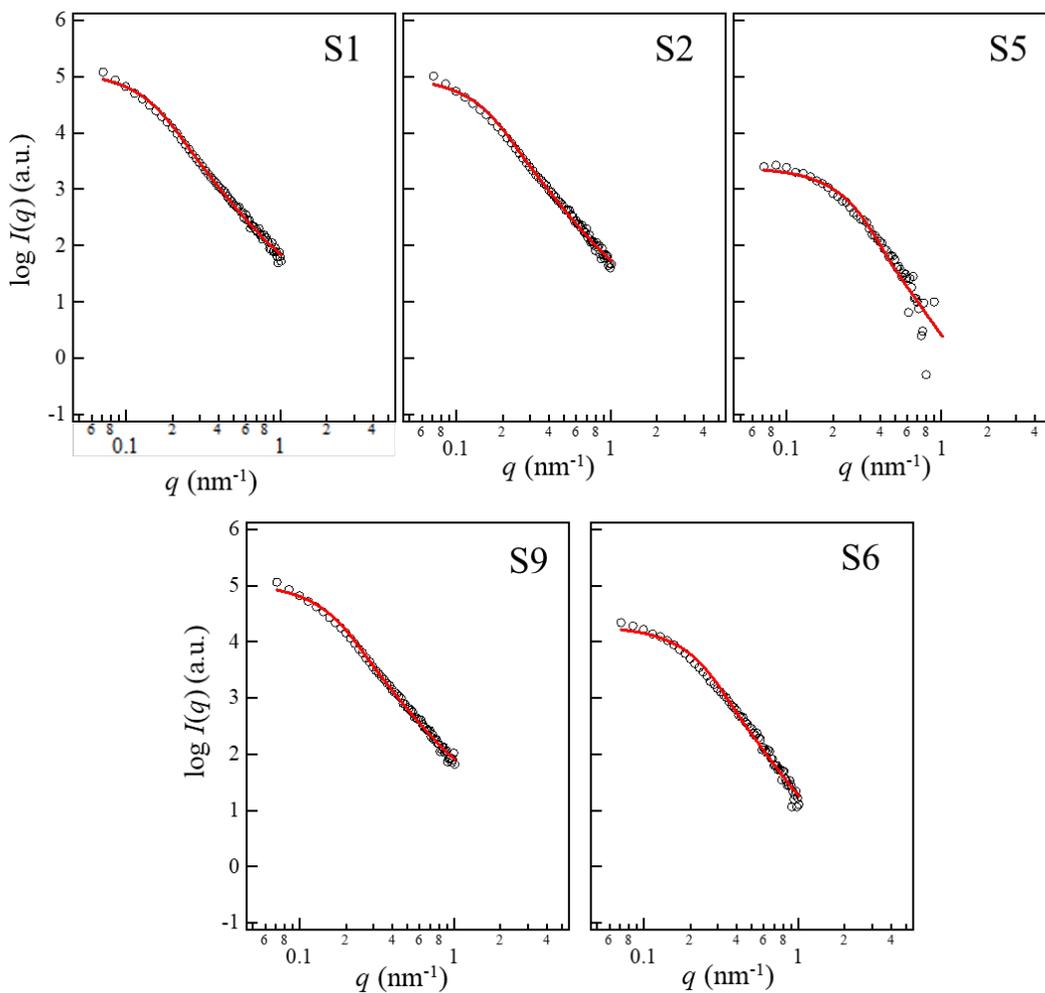


Figure IV. 5: Analyse des spectres SAXS des échantillons de ZrO_2 monoclinique. Les courbes noires représentent les données expérimentales et les courbes rouges représentent les courbes de fit.
 (S1) NaCl $0,01\text{M}$, HCl $\text{pH}2$, ZrO_2 monoclinique, (S2) NaClO_4 $0,01\text{M}$, HClO_4 $\text{pH}2$, ZrO_2 monoclinique, (S5) NaClO_4 $0,01\text{M}$, HClO_4 $\text{pH}0$, ZrO_2 monoclinique, (S6) NaCl $0,01\text{M}$, HCl $\text{pH}0$, ZrO_2 monoclinique, (S9) ZrO_2 monoclinique, poudre de référence.

Tableau IV. 1 : Les paramètres obtenus en analysant les spectres SAXS des échantillons ZrO₂ monoclinique ($A=(n \Delta B^2 V^2)S(q)$). (S1) NaCl 0,01M, HCl pH2, ZrO₂ monoclinique, (S2) NaClO₄ 0,01M, HClO₄ pH2, ZrO₂ monoclinique, (S5) NaClO₄ 0.01M, HClO₄ pH0, ZrO₂ monoclinique, (S6) NaCl 0,01M, HCl pH0, ZrO₂ monoclinique, (S9) ZrO₂ monoclinique, poudre de référence.

Echantillon	Constante A		Rayon moyen des particules solides (nm)		Ecart type (nm)	
	valeur	erreur	valeur	erreur	valeur	erreur
S1	6,24 ×10 ⁴	4,79 ×10 ³	17,52	0,42	4,64	0,12
S2	4,98 ×10 ⁴	4,31 ×10 ³	17,01	0,47	4,47	0,13
S5	1,23 ×10 ³	2,53 ×10 ²	10,42	0,87	2,34	0,36
S6	9,55 ×10 ³	8,77 ×10 ²	11,87	0,39	2,90	0,13
S9	5,54 ×10 ⁴	3,92 ×10 ³	16,04	0,37	4,29	0,11

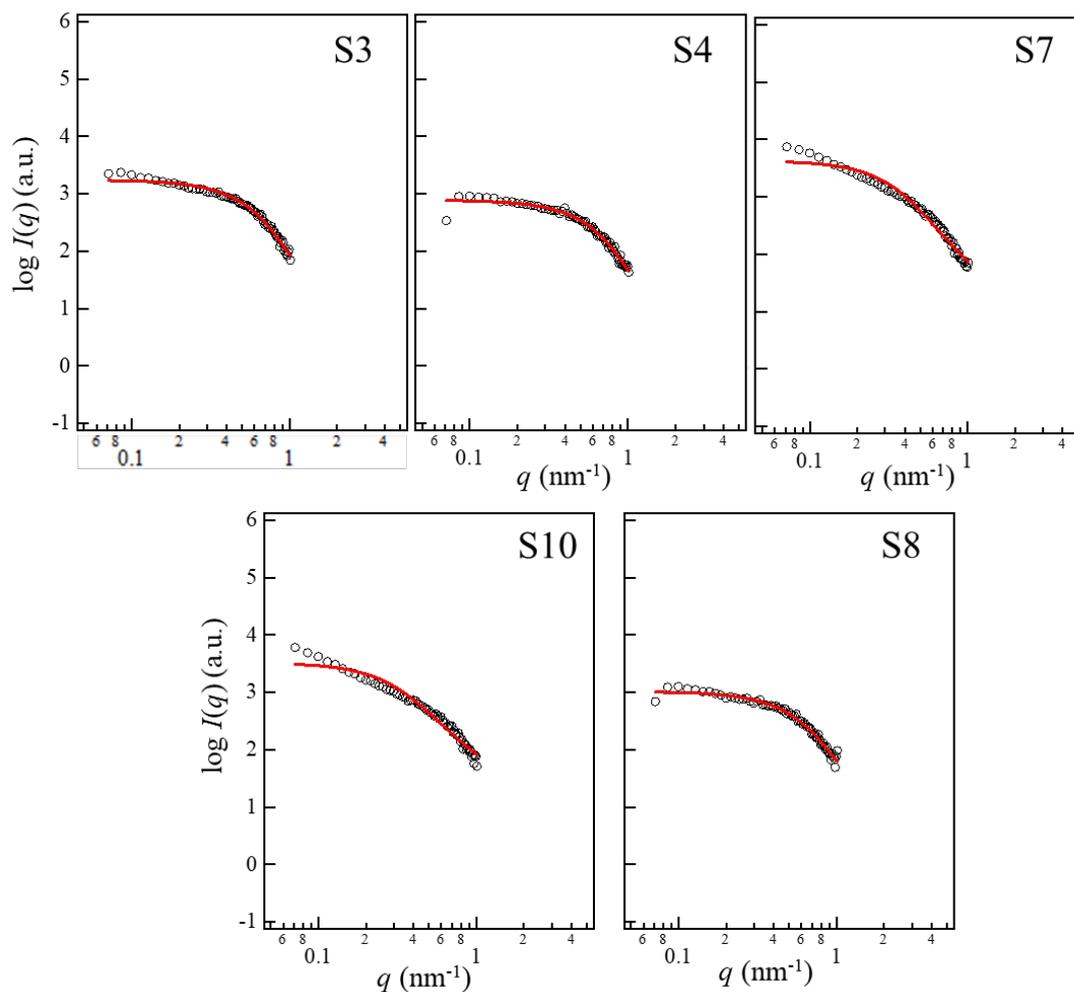


Figure IV. 6: Analyse des spectres SAXS des échantillons de ZrO_2 cubique. Les courbes noires représentent les données expérimentales et les courbes rouges représentent les courbes de fit.
 (S3) $NaClO_4$ 0,01M, $HClO_4$ pH2, ZrO_2 cubique, (S4) $NaCl$ 0.01M, HCl pH2, ZrO_2 cubique, (S7) $NaClO_4$ 0,01M, $HClO_4$ pH0, ZrO_2 cubique, (S8) $NaCl$ 0,01M, HCl pH0, ZrO_2 cubique, (S10) ZrO_2 cubique, poudre de référence.

Tableau IV. 2 : Les paramètres obtenus en analysant les spectres SAXS des échantillons ZrO_2 cubique ($A=(n \Delta B^2 V^2)S(q)$). (S3) $NaClO_4$ 0,01M, $HClO_4$ pH2, ZrO_2 cubique, (S4) $NaCl$ 0.01M, HCl pH2, ZrO_2 cubique, (S7) $NaClO_4$ 0,01M, $HClO_4$ pH0, ZrO_2 cubique, (S8) $NaCl$ 0,01M, HCl pH0, ZrO_2 cubique, (S10) ZrO_2 cubique, poudre de référence.

Echantillon	Constante A		Rayon moyen des particules solides (nm)		Ecart type (nm)	
	valeur	erreur	valeur	erreur	valeur	erreur
S3	864,85	24,88	4,23	0,09	1,08	0,07
S4	388,23	13,33	3,98	0,10	0,98	0,09
S7	2135,08	142,73	6,85	0,26	2,13	0,13
S8	515,39	16,40	4,18	0,10	1,18	0,08
S10	1117,14	84,18	6,09	0,26	1,98	0,15

La taille moyenne des particules de ZrO_2 , avant contact avec une solution aqueuse, obtenue par cette méthode est respectivement d'environ 32 nm et 12 nm pour les deux phases monoclinique et cubique. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par la diffraction de rayons X classique (section II.2). Les résultats d'analyse des spectres SAXS montrent que les tailles moyennes des nanoparticules dans les différentes conditions étudiées (pH 0 et 2, milieux HCl et $HClO_4$) sont comparables pour les deux solides étudiés. Cela suppose que le processus de dissolution de ZrO_2 n'a pas induit une précipitation ou la formation d'une nouvelle phase solide dans l'échantillon.

III.2. Caractérisation par DRX capillaire

Afin de suivre l'évolution structurale des solides étudiés, nous avons examiné la signature cristallographique des phases solides des deux échantillons de ZrO_2 monoclinique et cubique après environ 11 mois de contact avec une solution aqueuse.

L'analyse par la diffraction de rayons X classique utilisée pour la caractérisation des échantillons commerciaux bruts (section II.2) nécessite une quantité minimum de quelques grammes de poudre de ZrO_2 . Ceci est impossible pour les échantillons altérés. L'alternative, dans notre cas, est la diffraction de rayons X capillaire appliquée sur les échantillons altérés.

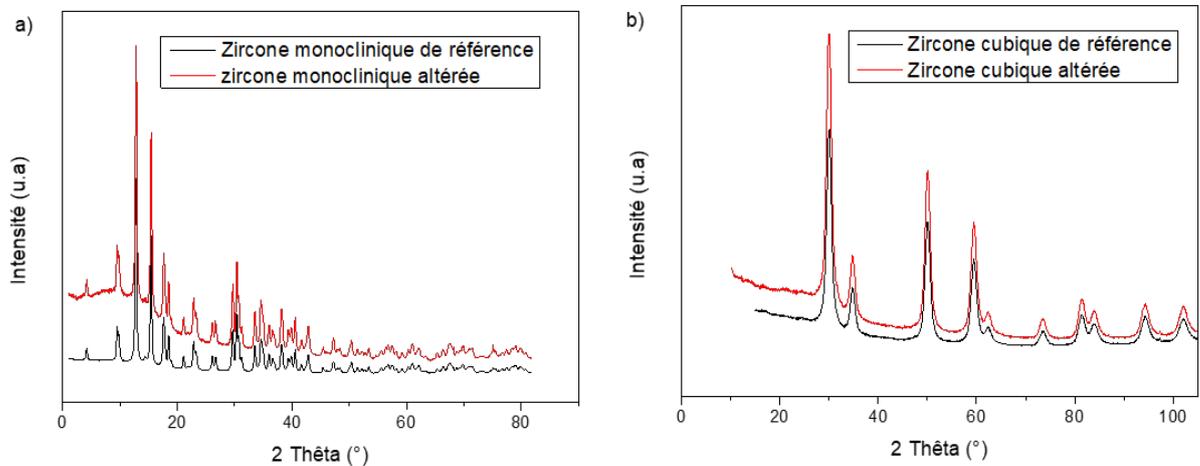


Figure IV. 7: DRX capillaire des échantillons ZrO_2 a) monoclinique et b) cubique, altérés avec $S/V = 10^6 m^{-1}$, HCl pH 0, comparés avec les échantillons de référence

La figure IV.7 présente les diffractogrammes des échantillons monoclinique et cubique altérés comparés aux poudres de référence. Pour les zircons monoclinique et cubique, une comparaison des diffractogrammes obtenus avant et après le contact du matériau avec la solution aqueuse montre que les pics sont similaires. Le fond continu des deux diffractogrammes est quasiment le même et est dû au capillaire. Il est plus écrasé dans le cas du matériau de départ car le volume d'échantillon est bien supérieur à celui du matériau altéré. Il subsiste, cependant, une petite différence de fond continu pour la zircon monoclinique aux alentours de $2\theta = 23^\circ$ et qui pourrait être due à une petite contribution amorphe supplémentaire formée lors des expériences de dissolution.

L'analyse par la technique de diffraction de rayons X étant semi quantitative, les techniques de microscopie en haute résolution tels que la STEM et MET-HR offrent un accès à la résolution atomique et sont utilisées pour imager les surfaces des matériaux. Elles pourraient donc apporter des éléments de réponse sur l'évolution de surface des matériaux altérés. Ces études sont exposées dans les sections III.3 et III.4 suivantes de ce chapitre.

III.3. Etude morphologique des nanoparticules après altération par HR-TEM et STEM

Afin d'examiner l'évolution de la surface pendant les expériences d'altération, une analyse par la microscopie électronique en transmission en haute résolution des échantillons de ZrO_2 altérés dans un milieu acide à pH 0, présentant la réactivité la plus importante, a été conduite.

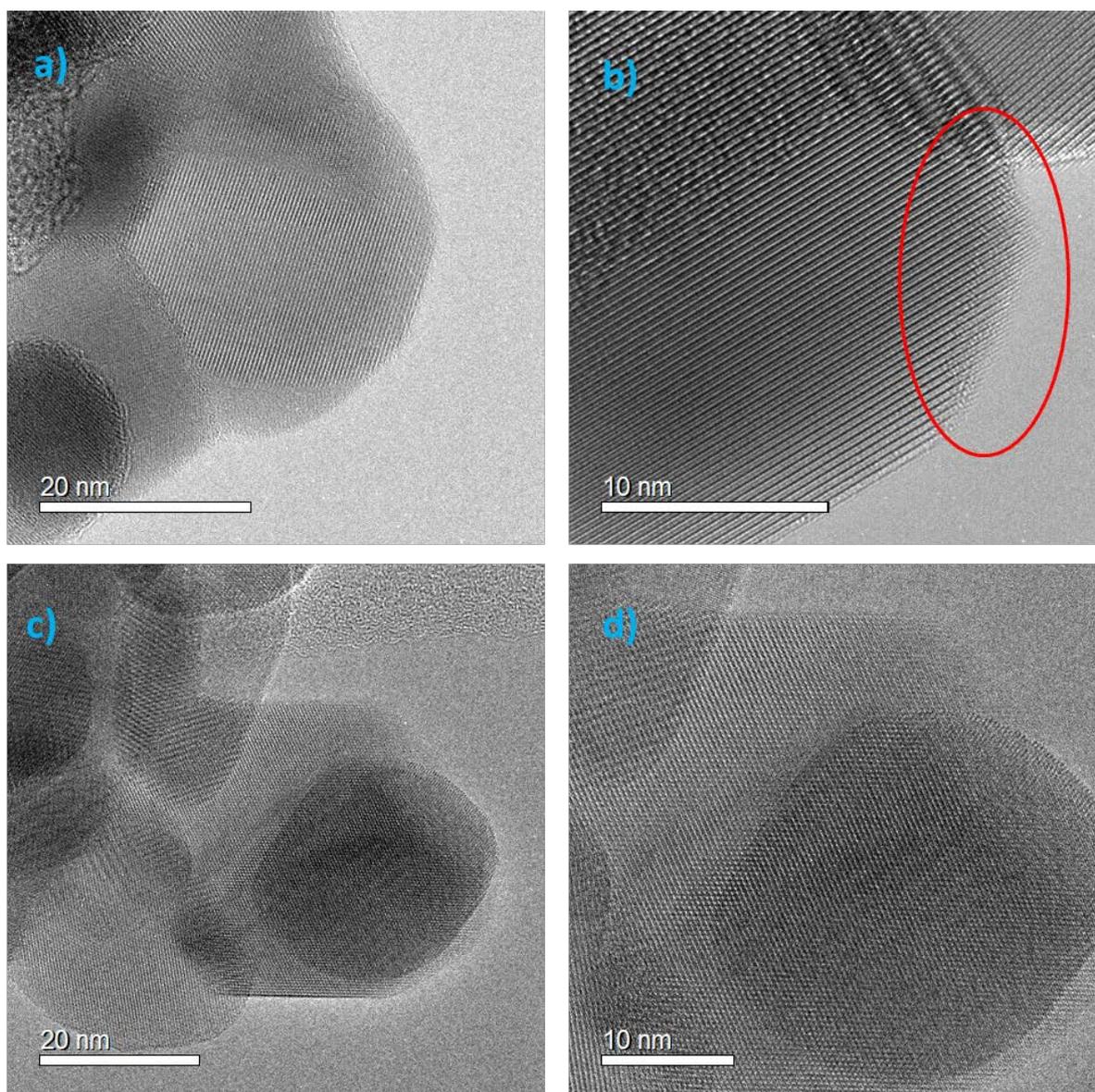


Figure IV. 8: Images MET en haute résolution focalisées sur les nanoparticules de ZrO_2 monoclinique altérés à pH 0 dans un milieu a) et b) chlorhydrique, c) et d) perchlorique

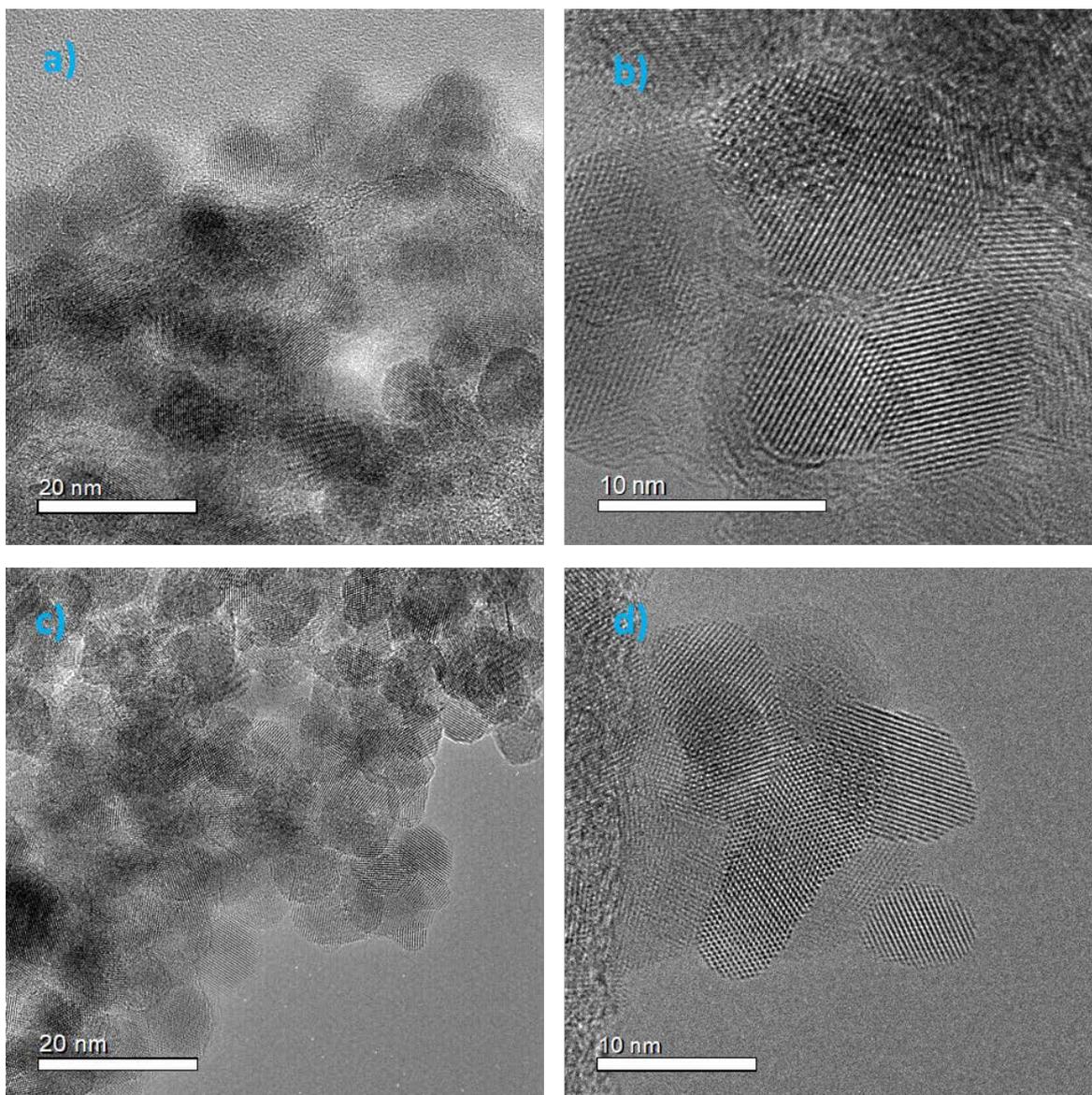


Figure IV. 9: Images MET en haute résolution focalisées sur les nanoparticules de ZrO_2 cubique altérées à pH 0 dans un milieu a) et b) chlorhydrique c) et d) perchlorique

Sur les figure IV.8 et VI.9, on voit que les nanoparticules de ZrO_2 , monoclinique et cubique, restent bien cristallisées. En effet, on voit distinctement les plans atomiques comme dans le cas de la poudre non altérée. Aucun effet d'altération morphologique par les deux acides chlorhydrique et perchlorique n'est observé sur ces clichés. En revanche, des zones hétérogènes sont observées sur les bords de quelques nanoparticules, présentées par un cercle rouge sur la figure IV.8. Elles pourraient être attribuées au changement de plans atomiques engendré par le processus de dissolution ou à la formation d'une faible quantité d'amorphe sur les bords.

Afin de mieux illustrer ces observations, des informations additionnelles permettant de résoudre en 3D les caractéristiques de la surface s'avèrent indispensables. Dans le cas des nanoparticules cristallisées, la tomographie électronique basée sur un mode d'imagerie incohérent, tels que le

mode STEM-HAADF introduit dans le chapitre II de ce manuscrit, est la technique la mieux adaptée. Ce mode d'analyse permet de réduire les artefacts de reconstruction dûs à la présence du contraste de diffraction dans les images TEM classiques.

Pour ce faire, une étude par la tomographie électronique en mode STEM avec une acquisition en champ clair BF et en champ sombre annulaire à grand angle HAADF permettant de bénéficier d'une meilleure résolution a été menée. Les figures IV.10, IV.11 et IV.12 présentent des images à haute résolution d'un agrégat de ZrO_2 et deux séries d'inclinaisons en champ clair et en champ sombre annulaire à grand angle HAADF pour les trois échantillons: ZrO_2 brut, ZrO_2 en équilibre avec une solution aqueuse à pH 1 dans un milieu chlorhydrique et ZrO_2 en équilibre avec une solution aqueuse à pH 1 dans un milieu perchlorique, respectivement. Comme expliqué dans le chapitre II, les deux séries d'inclinaisons sont complémentaires. La série en champ clair nous donne une information sur les interfaces délimitant l'objet et la série en champ sombre annulaire à grand angle est une série sensible à la variation du numéro atomique à l'intérieur de l'objet. L'alignement de ces deux séries d'images nous permet de reconstruire en 3D l'agrégat.

La figure IV.10 montre que les nanoparticules sont bien cristallisées et sont présentes sous la forme d'agrégats. Ces observations confirment les résultats de la diffraction de rayons X et l'imagerie MET-HR.

Pour avoir une information sur l'évolution surfacique de ces nanoparticules, nous avons mené la même étude sur les nanoparticules en équilibre avec une solution aqueuse. Pour cette étude, nous avons choisi d'analyser les échantillons les plus réactifs (S/V le plus faible), à pH1 et ayant atteint l'équilibre (après plus de 12 mois d'altération).

Les images TEM typiques extraites des séries d'inclinaisons illustrés sur les figures IV.11.a et IV.12.a donnent une vue globale de la forme des agrégats à l'équilibre. En les comparant avec les images de la figure IV.10, on en déduit que la morphologie des agrégats n'est pas modifiée par le processus de dissolution. L'analyse des images MET-HR des figures IV.11.b et IV.12.b donne une deuxième information sur la structure cristalline de ces nanoparticules. En effet, les plans atomiques sont bien orientés dans les deux milieux, on n'observe pas de zones très contrastées par rapport à d'autres. Ceci indique que les nanoparticules restent bien cristallisées et qu'il n'y a pas d'effet d'altération de surface dû à l'acide même à l'échelle de la monocouche.

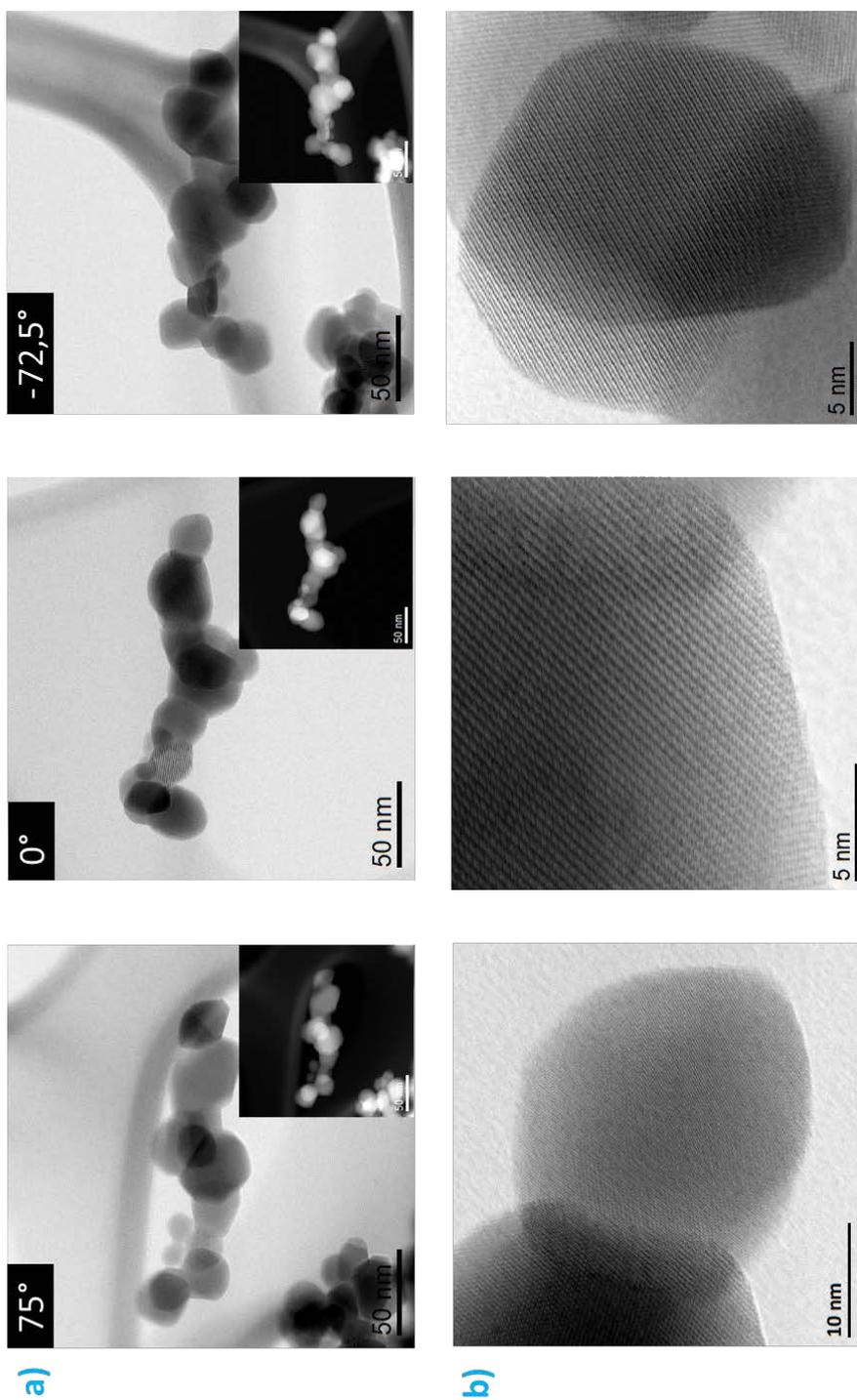


Figure IV. 10: a) Images MET typiques extraites de la série d'inclinaisons utilisée pour la reconstruction 3D d'un agrégat de ZrO₂ monoclinique brut. Les images correspondent aux différents angles d'inclinaison : +75°, 0° et -72,5°. b) Images MET en haute résolution focalisées sur ce même agrégat.

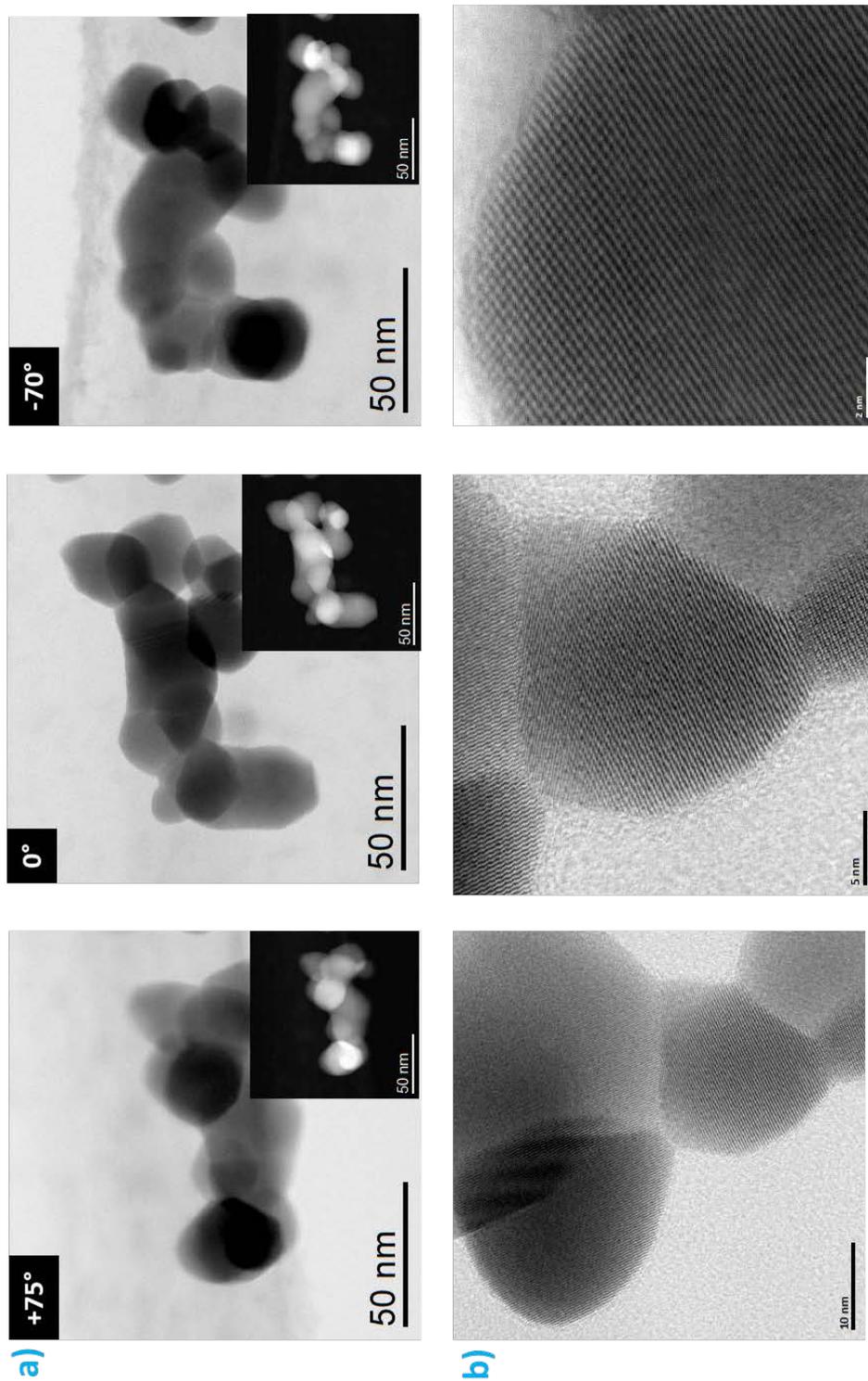


Figure IV. 11: a) Images MET typiques extraites de la série d'inclinaisons utilisée pour la reconstruction 3D d'un agrégat de ZrO_2 monoclinique en équilibre avec une solution aqueuse à pH1 (HCl). Les images correspondent aux différents angles d'inclinaison : +75°, 0° et -70°. b) Images TEM en haute résolution focalisées sur ce même agrégat.

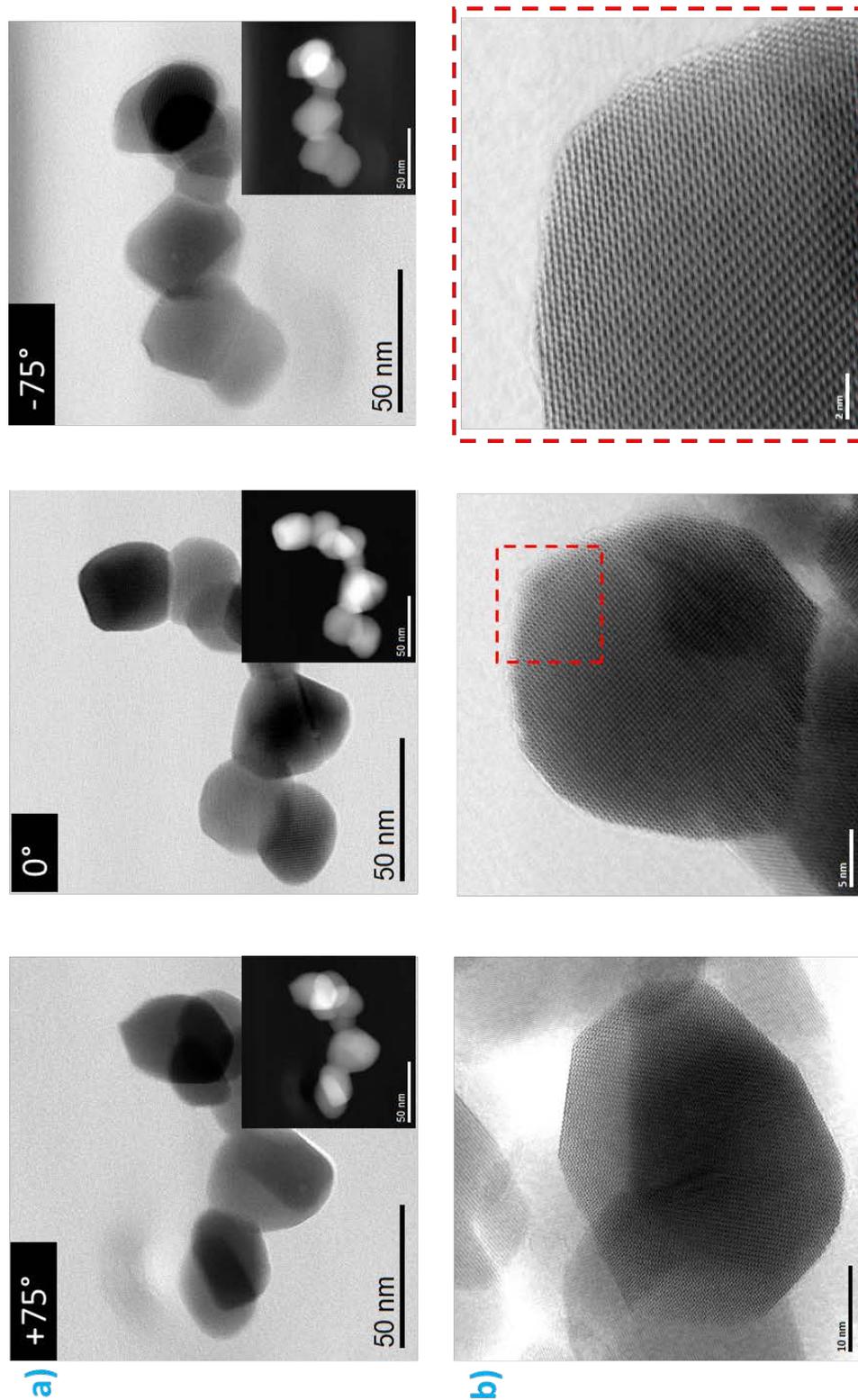


Figure IV. 12: a) Images MET typiques extraites de la série d'inclinaisons utilisée pour la reconstruction 3D d'un agrégat de ZrO₂ monoclinique en équilibre avec une solution aqueuse à pH1 (HClO₄). Les images correspondent aux différents angles d'inclinaison : +75°, 0° et -70°. b) Images TEM en haute résolution focalisées sur ce même agrégat.

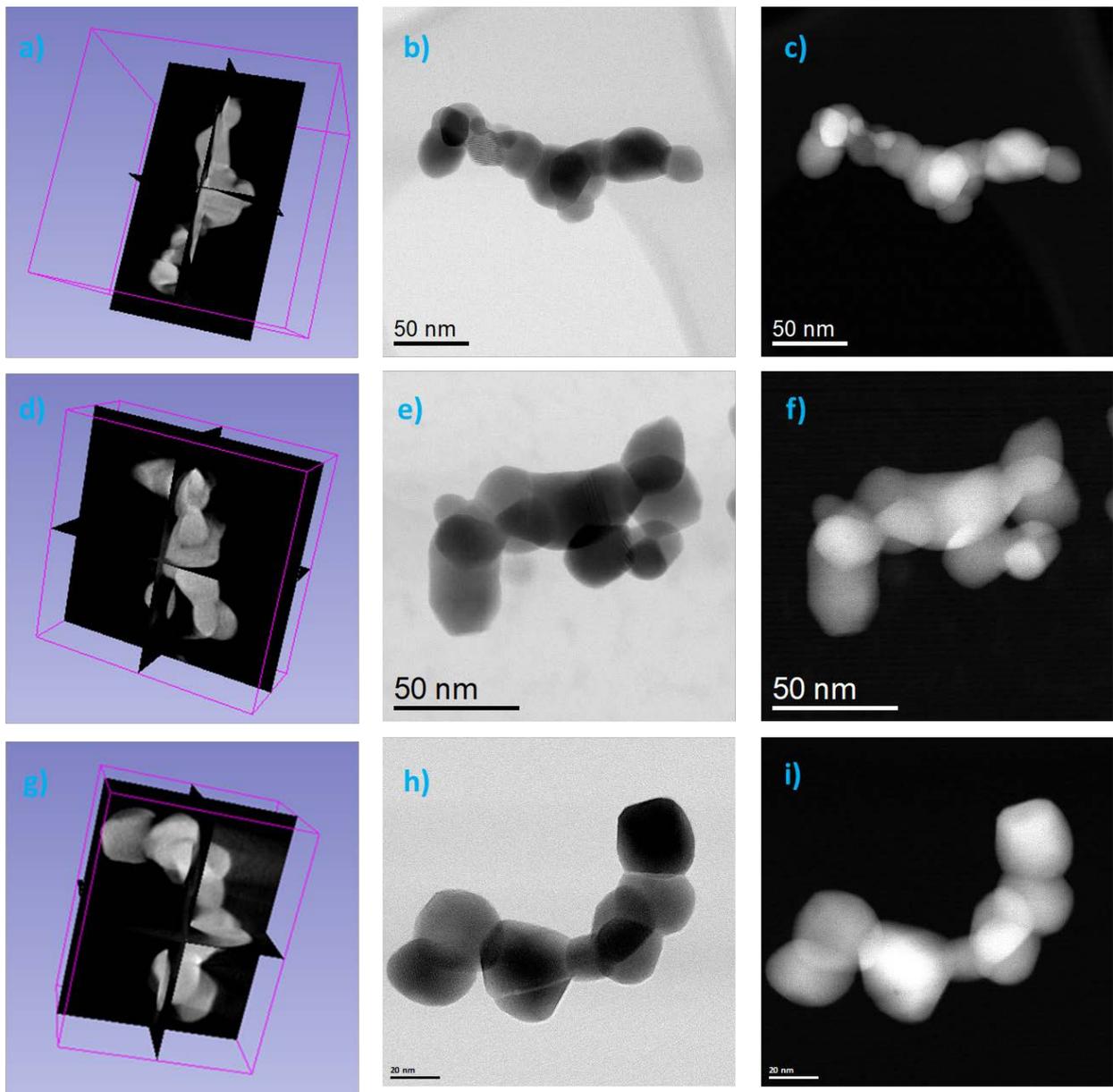


Figure IV. 13: Représentation de la reconstruction en 3D des agrégats de ZrO_2 monoclinique a), b) et c) brut, d), e) et f) en équilibre avec une solution aqueuse à pH1 HCl, g), h) et i) en équilibre avec une solution aqueuse à pH1 $HClO_4$.

La visualisation de la reconstruction en 3D, illustrée dans la figure IV.13, fournit une vue globale de la morphologie et l'état de surface d'un agrégat de ZrO_2 à l'équilibre avec une solution aqueuse à pH 1. L'analyse de ces modèles montre que la morphologie et la structure des nanoparticules à l'état brut et après avoir atteint l'équilibre avec une solution aqueuse sont similaires. En examinant les images de la série d'inclinaisons utilisée pour la reconstruction de ces modèles 3D, nous n'avons pas observé d'évolution de la morphologie interfaciale au cours de la dissolution à l'échelle de la monocouche.

La constante de solubilité obtenue pour ZrO_2 monoclinique, combinée aux résultats de suivi de l'évolution de surface des nanoparticules, montre que les valeurs de solubilité obtenues ne correspondent pas à la solubilité d'une phase amorphe mais plutôt à la solubilité de ZrO_2 cristallin. Ceci dit que nous avons réussi à déterminer la solubilité de l'oxyde de zirconium cristallin en suivant une approche minutieuse pour la mesure de la faible solubilité de ZrO_2 . Néanmoins, les échantillons que nous étudions sont formés de nanoparticules très fines. Or, la solubilité est influencée par la taille des particules. L'effet de la taille des particules sur la solubilité doit être donc évalué.

III.5. Effet de la taille des particules sur la solubilité de ZrO_2

Comme évoqué dans le chapitre I de ce manuscrit, la solubilité est influencée par la taille des particules. Afin d'examiner si la taille des particules est à l'origine des différences de solubilité, nous allons reprendre l'équation I.30 qui relie la solubilité à la taille des particules (voir Chapitre I) :

$$\ln K_S(\bar{S}) = \ln K_{S,0}(\bar{S}=0) + \frac{2\bar{\gamma}}{3RT} \bar{S} \quad \text{eq. I.30}$$

Où S_0 est la constante de solubilité ; $\bar{\gamma}$ est l'énergie interfaciale moyenne des particules ; K_s est la constante conditionnelle de solubilité donnée par $K_s = [Zr]_{\text{totale}}$ et \bar{S} est la surface spécifique.

La solubilité des solides formés de taille de particules très grande est calculée à partir de l'équation I.30. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.3.

Tableau IV. 3 : Résultats de solubilité des solides formés de particules de taille très grande, calculés à partir de l'équation IV.5.

Solide	pH	Surface spécifique (m^2/g)	$\ln K_S(\bar{S})$	Energie de surface $\bar{\gamma}$ (J/m^2)	$\log K_{S,0}(\bar{S}=0)$
ZrO_2 monoclinique	2	$36,2 \pm 0,1$	$-16,1 \pm 0,4$	$2,86 \pm 0,31$ (Costa et al. 2010)	$-8,74 \pm 0,69$
ZrO_2 cubique	2	$139,4 \pm 0,5$	$-13,3 \pm 0,4$	$0,85 \pm 0,07$ (Costa et al. 2010)	$-7,58 \pm 0,32$

La valeur du $\log K_{SO}(\bar{S}_{=0})$ obtenue pour la zirconite monoclinique, calculée à partir des valeurs de l'énergie de surface de ces solides hydratés publiées par Costa et al. (Costa et al. 2010) pour des nanoparticules du même ordre de grandeur que celles étudiées dans nos travaux, est légèrement supérieure à celle obtenue pour la zirconite cubique. Les différences de taille des particules de ZrO_2 et des énergies interfaciales entre la zirconite monoclinique et cubique qui possèdent des surfaces spécifiques différentes sont, en partie, à l'origine des variations de solubilité. Néanmoins, on ne peut exclure l'effet de la structure cristalline sur la solubilité. En effet, des études antérieures ont montré que la présence de l'yttrium dans la structure peut induire des lacunes en oxygènes, en plus de la transformation des liaisons Zr-O covalentes (structure monoclinique) en liaisons ioniques et polaires favorisant la dissociation (Christensen and Carter 1998).

III.6. Réactivité de la surface de ZrO_2

Les faibles valeurs de solubilité de ZrO_2 cristallin et les mécanismes de dissolution sont directement liés à la réactivité de la surface de ce solide lors de la dissolution et à l'équilibre. L'exploration de la réactivité de surface à l'interface solide/liquide s'avère cruciale pour la compréhension de ce processus de dissolution. La courbe de solubilité de ZrO_2 en fonction du pH montre que ce matériau est plus soluble aux pH acides ou alcalins (Brown et al. 2005). Cela suppose que la réactivité de surface de ZrO_2 est corrélée au nombre de sites de surface réactifs à la protonation/déprotonation. Un paramètre nécessaire à cette étude est donc la détermination de la densité minimale de sites actifs aux protons (DMSAP).

Des protocoles de dosages potentiométriques, introduits dans le chapitre II de ce manuscrit, ont été développés et réalisés pour la détermination de ce paramètre (Claire Mayant 2009). A partir de ces dosages, deux méthodes peuvent être utilisées pour la détermination de la DMSAP :

- (i) Méthode de calcul direct : Cette méthode est généralement utilisée dans le cas des dosages « batch ». La DMSAP, exprimée en sites par nm^2 , est déterminée à partir de la quantité d'ions H^+ adsorbés sur la surface des nanoparticules qui a réagi avec la solution de HCl ajoutée ($[HCl]_{aj} - [H^+]_{finale}$) et la quantité d'ions OH^- adsorbés sur la surface des nanoparticules qui a réagi avec la solution de NaOH ajoutée ($[NaOH]_{aj} - [OH^-]_{finale}$). Cette méthode tient compte aussi de la quantité de zirconium dissout dans la suspension titrée. La formule de calcul de la DMSAP est donc donnée par :

$$DMSAP = 0.5 \frac{([HCl]_{aj} - [H^+]_{finale} - 4[Zr^{4+}]) + ([NaOH]_{aj} - [OH^-]_{finale}) \times V \times N_A}{m \times S \times 10^{18}} \quad eq. IV.6$$

- (ii) Méthode de calcul avec la fonction de Gran : Cette méthode est utilisée pour la détermination du nombre de sites de surface actifs aux protons pour les dosages en continu. La fonction de Gran est donnée par les deux équations suivantes :

$$F1_{Gran} = V_{tot} \cdot 10^{-pH} \quad \text{pour } pH < 7,0 \quad eq. IV.7$$

$$F2_{Gran} = V_{tot} \cdot 10^{pH + \log Ke} \quad \text{pour } pH > 7,0 \quad eq. IV.8$$

Avec V_{tot} le volume total dans le réacteur. Ke est le produit ionique de l'eau déterminé pour un milieu donné dans les mêmes conditions expérimentales de température et de force ionique de la solution titrée. A 25°C et pour une force ionique de 0,01 mol.L⁻¹, Ke vaut 13,93.

Cette fonction de Gran permet de déterminer les points d'équivalence et d'en déduire la densité de sites de surfaces protonables/déprotonables. Il est à noter que cette fonction est une représentation simplifiée et globale des réactions qui ont lieu à la surface du solide suite aux interactions du solide avec la solution. Elle ne représente pas les vraies réactions à cette interface. L'analyse de la variation de la fonction du volume ajouté nous donne une information sur les réactions des ions ajoutés à la suspension (H^+ est OH^-) avec la surface du solide. En affinant l'analyse de la fonction de Gran en fonction du volume, on distingue trois régions caractéristiques de chaque dosage :

- Une première portion de droite descendante jusqu'au volume $V1$. Cette droite représente la neutralisation de l'excès des ions H^+ dans la suspension par les ions hydroxyles ajoutés.
- Le palier entre $V1$ et $V2$, où la fonction de Gran est nulle. Cette portion de la courbe est caractéristique des interactions des ions hydroxyles avec la surface du solide.
- Une deuxième portion de droite ascendante à partir du volume $V2$. Cette droite représente l'excès des ions hydroxyles en solution.

La DMSAP (en sites par nm²) peut être déduite dans ce cas à partir de la concentration de la solution titrante, la différence entre les volumes de début et de fin de réaction résultant de l'extrapolation des droites acides (V1) et basiques (V2) de chacune des fonctions de Gran obtenues en fonction du volume ajouté, la masse et la surface spécifique du solide étudié :

$$DMSAP = \frac{C_{titrant} \times (V_2 - V_1) \times N_A}{m \times S \times 10^{18}} \quad eq. IV.9$$

Ce protocole de détermination de la densité de sites acido-basiques a été appliqué sur les échantillons de ZrO₂ monoclinique et cubique en contact avec une solution aqueuse pendant plus de 12 mois d'altération. Pour cette étude, nous nous sommes intéressés aux échantillons dissouts dans les milieux acides aux deux valeurs de pH extrêmes (pH 0 et pH 2) de l'intervalle de pH de notre étude. Une méthode de titration « en continu », introduite en annexes, a été optimisée pour la titration des suspensions du pH 2 jusqu'à pH 12. Pour les échantillons de ZrO₂ à pH 0, le pH de la suspension a été ajusté au préalable avec une solution de soude concentrée (5 mol.L⁻¹). Les résultats des dosages acido-basiques sont présentés sur la figure IV.14.

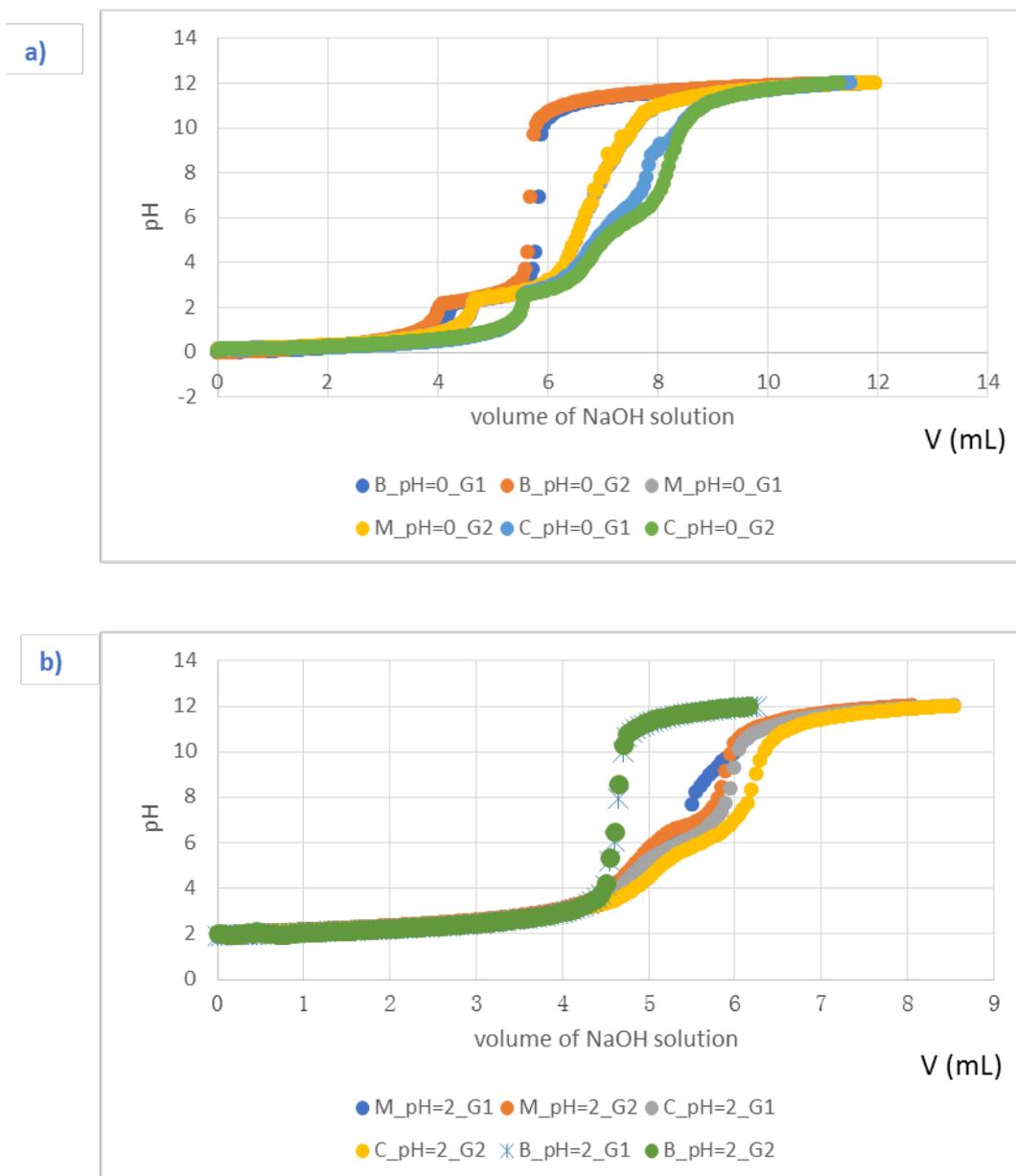


Figure IV. 14: La variation du pH en fonction du volume de NaOH ajouté pour les échantillons de ZrO_2 en contact avec une solution aqueuse a) à pH 0 et b) à pH 2. M désigne la phase monoclinique et C la phase cubique. B est le blanc analytique. G1 et G2 sont des duplicatas de dosage.

L'écart entre les courbes de dosage des suspensions ZrO_2 et la blanc analytique (la solution de NaCl) représente la réactivité de la surface du solide avec les ions H^+ et OH^- .

L'allure des courbes de dosage des suspensions de ZrO_2 est différente de celle du blanc. En effet, l'évolution de la charge de surface se fait plutôt en deux étapes dans le domaine de réactivité de la surface avec les ions H^+ et OH^- . Etant donné que la présence des impuretés peut influencer la mesure de la charge de surface, cet effet pourrait être expliqué par la formation des espèces carbonatées à la surface du solide.

Les dosages illustrés dans la figure IV.14 ont été interprétés avec la fonction de Gran. Un exemple de fonction de Gran obtenue à partir du dosage de deux duplicatas de la suspension de ZrO_2 monoclinique à pH 0 est illustré dans la figure IV.15.

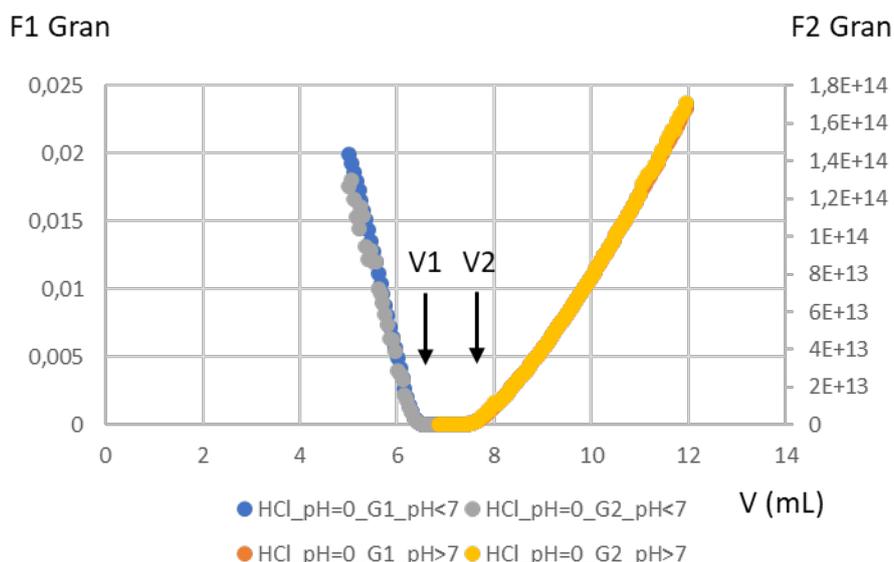


Figure IV. 15: Fonction de Gran pour les deux groupes de dosages G1 et G2 pour la suspension de ZrO_2 monoclinique à pH 0.

Pour chaque courbe, les deux points d'intersection de la fonction de Gran avec l'axe des abscisses représentent les volumes V_1 et V_2 nécessaires pour le calcul de la densité de sites de surface. Les valeurs de la DMSAP calculées pour les dosages effectués sont présentées dans les tableaux IV.3 et IV.4.

Tableau IV. 4 : Détermination de V_1 et V_2 à partir de la fonction de Gran et le calcul de la DMSAP qui en découle. Cas des échantillons de ZrO_2 altéré à pH 0 (HCl) dans $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl. G_1 et G_2 sont respectivement les échantillons titrés et leurs dupliques.

	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_2-V_1 de G1(mL)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_2-V_1 de G2(mL)
Blanc NaCl	5,85	5,85	0	5,70	5,70	0
ZrO_2 monoclinique	6,47	7,5	1,03	7,5	6,51	0,99
ZrO_2 cubique	6,58	8,33	1,75	6,86	8	1,14

	DMSAP de G1 (sites.nm ⁻²)	DMSAP de G2 (sites.nm ⁻²)	Valeur moyenne (sites.nm ⁻²)
Blanc NaCl	0	0	0
ZrO_2 monoclinique	2,07	1,98	2,02
ZrO_2 cubique	0,91	0,59	0,75

Tableau IV. 5 : Détermination de V_1 et V_2 à partir de la fonction de Gran. Le calcul de la DMSAP qui en découle. Cas des échantillons de ZrO_2 altéré à pH 2 (HCl) dans $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl. G_1 et G_2 sont respectivement les échantillons titrés et leurs dupliques.

	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_2-V_1 de G_1 (mL)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_2-V_1 de G_2 (mL)
Blanc	4,62	4,62	0	4,61	4,61	0
ZrO_2 monoclinique	4,76	6,25	1,49	4,63	6,62	2,05
ZrO_2 cubique	4,77	6	1,23	5,02	6,67	1,65

	DMSAP de G_1 (sites.nm ⁻²)	DMSAP de G_2 (sites.nm ⁻²)	Valeur moyenne (sites.nm ⁻²)
Blanc	0	0	0
ZrO_2 monoclinique	2,99	4,10	3,55
ZrO_2 cubique	0,64	0,86	0,75

Le nombre de sites de surfaces calculé pour le ZrO_2 monoclinique est $\approx 2,02 \pm 0,04$ sites/nm² à pH 0 et $\approx 3,55 \pm 0,56$ sites/nm² à pH 2. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues pour le ZrO_2 cubique : $0,75 \pm 0,16$ sites/nm² pour les deux valeurs de pH. D'un point de vue pratique, une détermination exacte du nombre de sites protonables à la surface du solide nécessite un dosage très acide ou très basique. En revanche, dans ces domaines de pH l'incertitude des dosages est très importante et la dissolution du solide est forte. La DMSAP nous permet donc de déterminer, à partir des réactions globales qui ont lieu entre les suspensions dosées et les ions H^+ et OH^- ajoutés, un ordre de grandeur moyenne de sites protonables et déprotonables à la surface. Elle peut donc être sous-estimée (Lützenkirchen et al. 2002) ou surestimée (en comparant par exemple les données obtenues par le dosage potentiométrique et les données cristallographique pour l'étude de la magnétite (Wesolowski et al. 2000; Missana, García-Gutiérrez, and Fernández 2003; Marmier, Delisée, and Fromage 1999; Philippini et al. 2006)).

Au vu de la faible solubilité de ZrO_2 et donc de la faible concentration surfacique en zirconium impliquée dans le processus de la dissolution, nous nous sommes particulièrement intéressés à la quantification des sites de surface réactifs impliqués dans le processus de dissolution.

Nous commençons tout d'abord par l'estimation du nombre total de sites par monocouche de ZrO_2 . Les deux échantillons de ZrO_2 monoclinique et cubique ont des surfaces spécifiques respectives $(36,2 \pm 0,1) \text{ m}^2/\text{g}$ et $(139,4 \pm 0,5) \text{ m}^2/\text{g}$. En se basant sur les paramètres de mailles de ZrO_2 monoclinique et cubique (Terblanche 1989a; Howard, Hill, and Reichert 1988; Zhang, Ji, and Xu 2013), on retrouve que les surface de ZrO_2 monoclinique et cubique sont respectivement formées de 7,46 et 7,63 atomes/nm².

La détermination du nombre de monocouches impliquées dans le processus de dissolution peut être déterminée à partir de la relation suivante :

$$\text{Nombre de monocouches dissoutes(cristallo)} = \frac{[\text{Zr}] \times V_{\text{sol}}}{\frac{N}{N_A} \times \frac{1}{10^{-18}} \times m \times S} \quad \text{eq. IV.10}$$

Où N est le nombre d'atomes par nm² calculé à partir des données cristallographiques ; [Zr] est la concentration du zirconium mesurée en solution (chapitre III) ; V_{sol} est le volume de la suspension ; N_A est le nombre d'Avogadro ; m est la masse du solide (en gramme) et S (en m²/g) est sa surface spécifique. Si l'on considère la réactivité de surface de ZrO₂ la plus élevée dans le domaine de pH étudié, soit à pH 0 et pour un rapport de surface_{ZrO₂}/volume_{solution} égale à 10⁶ m⁻¹, le nombre de monocouches dissoutes calculé, respectivement après 383 jours de dissolution pour la poudre monoclinique et 466 jours pour la poudre cubique, est égale à 0,001 et 0,036 monocouches. Cela indique que le processus de dissolution implique moins d'une monocouche de ZrO₂ pour des valeurs de solubilité de l'ordre de 10⁻⁵ et 10⁻⁴ mol/L (à pH 0). Ces résultats sont en accord avec la littérature (Grambow et al. 2017) et les résultats de caractérisation détaillés dans ce chapitre montrant la très faible quantité de surface réactive contribuant à la solubilité du ZrO₂.

Par ailleurs, la densité de sites réactifs est corrélée au nombre de sites protonables à la surface du ZrO₂. Il peut être déterminé à partir de la relation suivante :

$$\text{Nombre de monocouches dissoutes (DMSAP)} = \frac{[\text{Zr}] \times V_{\text{sol}}}{\frac{\text{DMSAP}}{N_A} \times \frac{1}{10^{-18}} \times m \times S} \quad \text{eq. IV.11}$$

Où [Zr] la DMSAP est la densité minimale de sites actifs aux protons déterminée dans la première partie de cette section. A pH 0, la DMSAP calculée pour le rapport S/V le plus élevé (10⁶ m⁻¹) est 2,02 ± 0,04 sites/nm² et ≈ 3,55 ± 0,56 sites/nm² respectivement pour ZrO₂ monoclinique et cubique. Le nombre de monocouches dissoutes calculé, respectivement après 383 jours de dissolution pour la poudre monoclinique et 466 jours pour la poudre cubique, est égale à 0,005 et 0,35 monocouches.

Le nombre de monocouches impliquées dans le processus de dissolution a été aussi déterminé à partir des deux relations (eq. IV.12 et eq. IV.13), pour les échantillons de ZrO₂ monoclinique et cubique ayant atteint l'équilibre après plus de 12 mois de contact avec le milieu aqueux à pH2. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.6 suivant :

Tableau IV. 6 : Détermination du nombre de monocouches impliquées dans le processus de dissolution

<i>Solide</i>	<i>pH</i>	<i>Nombre de monocouches dissoutes (DMSAP)</i>	<i>Nombre de monocouches dissoutes (cristallo)</i>
<i>ZrO₂ monoclinique</i>	0	5×10^{-3}	1×10^{-3}
	2	4×10^{-8}	$1,9 \times 10^{-8}$
<i>ZrO₂ cubique</i>	0	0,35	0,035
	2	$2,3 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-6}$

Le nombre de monocouches dissoutes a été calculé à partir du (i) nombre de sites déterminé à partir des données cristallographiques et (ii) nombre de sites protonables déterminé par la titration potentiométrique. Les résultats montrent que le processus de dissolution, pour tous les cas étudiés, implique moins d'une monocouche de ZrO₂. Pour la zircone monoclinique, le nombre de monocouches déterminé en considérant tous les sites de surface et celui déterminé en ne considérant que le nombre de sites de surface protonables sont du même ordre de grandeur. Dans ce cas, la protonation semble être l'étape limitante de la dissolution. Pour la zircone cubique, le nombre de monocouches déterminé en considérant tous les sites de surface est inférieur d'un ordre de grandeur à celui déterminé à partir du nombre de sites de surface protonables. Cela suppose que 0,002 % des sites de surface peuvent se protoner/déprotoner sans être impliqué dans les mécanismes de dissolution.

IV. Conclusion

La solubilité de ZrO₂ dépend du solide étudié et de ses propriétés. La modification de la structure cristalline du solide peut induire une augmentation de la valeur de la solubilité. Il est donc nécessaire de suivre l'évolution du solide et de sa surface jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Dans ce chapitre, nous avons donc présenté un suivi de la structure cristalline du solide ainsi que l'évolution de la taille et de la surface des nanoparticules par des techniques en haute résolution.

L'ensemble des résultats de caractérisation des solides étudiés montrent que les échantillons de ZrO₂, monoclinique et cubique sont formés de particules de taille nanométrique avec une forte tendance à l'agrégation. Ces nanoparticules sont bien cristallisées et leurs tailles sont similaires

avant et à l'équilibre thermodynamique. Les résultats de l'étude de la réactivité de surface de ces nanoparticules viennent corroborer les observations de caractérisation et montrent qu'une très faible quantité de surface (inférieure à une monocouche) est impliquée dans le processus de dissolution.

Pour compléter et valider ces observations macroscopiques et mieux comprendre les mécanismes de la faible dissolution de ZrO_2 , une étude de ce système à l'échelle atomique s'avère nécessaire. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'étude du système ZrO_2 /solution par les méthodes théoriques de calcul. Le chapitre V suivant est consacré à cette étude.

Chapitre V : Compréhension des mécanismes de la faible dissolution du dioxyde de zirconium

<u>I.</u>	<u>Introduction</u>	123
<u>II.</u>	<u>Bulk</u>	123
	<u>II.1. Structure</u>	123
	<u>II.2. Paramètres de maille</u>	124
<u>III.</u>	<u>Surfaces stoechiométriques parfaites (111) et (101) de la zircone monoclinique</u>	125
	<u>III.1. Les supercellules</u>	126
	<u>III.2. Structure des deux terminaisons considérées (111) et (101)</u>	127
	<u>III.3. Réactivité des deux surfaces parfaites (111) et (101)</u>	129
<u>IV.</u>	<u>Surfaces stoechiométriques à marches (111) et (101) de la zircone monoclinique</u>	133
	<u>IV.1. Structure des deux terminaisons à marches (111) et (101)</u>	133
	<u>IV.2. Réactivité des deux terminaisons à marches (111) et (101)</u>	135
	<u>IV.2.a. Adsorption de l'eau</u>	135
	<u>IV.2.b. Hydratation des surfaces à marches (111) et (101)</u>	139
	<u>IV.2.c. Adsorption de Zr(OH)₄</u>	150
<u>V.</u>	<u>Conclusion</u>	152

I. Introduction

A cause de sa très faible solubilité la cinétique de dissolution du dioxyde de zirconium est très lente et ses mécanismes restent méconnus. Une meilleure compréhension de la réactivité de surface du ZrO_2 en milieux aqueux peut être appréhendée par la modélisation théorique combinée avec les données expérimentales. Ainsi, pour une meilleure interprétation des résultats expérimentaux présentés dans les chapitres III et IV, nous allons nous intéresser dans ce chapitre à l'étude du système zircone/milieux aqueux par des méthodes théoriques de calcul. Cela nous permettra d'élucider les mécanismes réactionnels de la faible dissolution de la zircone.

II. Bulk

II.1. Structure

Comme évoqué précédemment dans le premier chapitre de ce manuscrit, la zircone peut exister sous trois structures cristallines. Du point de vue cristallographique, ces trois structures sont proches les unes des autres (figure V.1). Leur stabilité dépend de la température à pression atmosphérique et de la taille des cristaux. La température de fusion de la zircone est proche de 2980 K. En dessous de cette température jusqu'à 2640 K, la phase cubique stœchiométrique de structure type fluorine appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ est la plus stable (Kisi and Howard 1998). Lorsque la température décroît en dessous de 2640 K, des distorsions de la maille dues aux déplacements des atomes peuvent avoir lieu (Kisi and Howard 1998). Ils ont pour effet de stabiliser respectivement la phase tétragonale appartenant au groupe d'espace $P4_2/nmc$ jusqu'à 1440 K, puis la phase monoclinique appartenant au groupe d'espace $P2_1/c$ pour les températures en dessous de 1440 K.

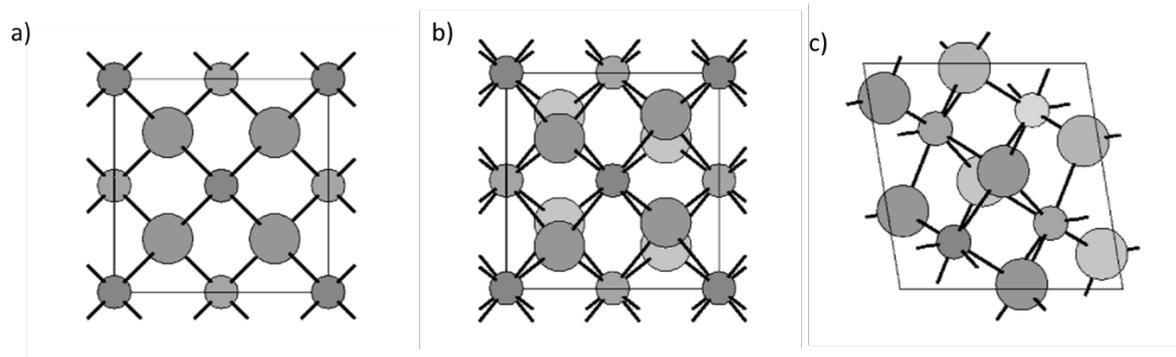


Figure V. 1: Structure de la zircone (a) cubique à haute température, (b) tétragonale à haute température et (c) monoclinique à température ambiante (Christensen and Carter 1998).

Le tableau V.1 ci-dessous résume les caractéristiques structurales des trois phases de la zircone.

Tableau V. 1: Les caractéristiques structurales des trois phases de la zircone, obtenues expérimentalement.

Phase	Paramètres de maille (Å)				Positions des atomes				Groupe d'espace
	a	b	c	β	Atomes	x	y	z	
Cubique (Terblanche 1989b)	5,117	5,117	5,117	90°	Zr	0	0	0	Fm $\bar{3}m$
					O	0,25	0,25	0,25	
Tétragonale (LANG 1964)	3,594	3,594	5,182	90°	Zr ₁	0	0	0	P4 ₂ /nmc
					Zr ₂	0,5	0,5	0,5	
					O ₁	0	0,5	0,193	
					O ₂	0,5	0	0,807	
					O ₃	0	0,5	0,693	
					O ₄	0,5	0	0,307	
Monoclinique (Howard, Hill, and Reichert 1988)	5,1507	5,2028	5,3156	99,194°	Zr	0,2754	0,0395	0,2083	P2 ₁ /c
					O ₁	0,070	0,3317	0,3477	
					O ₂	0,4416	0,7569	0,4792	

Sous les conditions normales de température et de pression, seule la zircone monoclinique est thermodynamiquement stable. Le dopage de la zircone ZrO_2 en Y_2O_3 , en vue de stabiliser la phase cubique à température ambiante, génère des défauts de structure (Parkes et al. 2015). La modification de sa structure peut influencer sa réactivité et dans notre cas, il est intéressant de comprendre d'abord les mécanismes de la faible dissolution de la zircone monoclinique sans tenir compte de sa transformation polymorphique. Dans la suite de ce chapitre, nous allons donc nous intéresser qu'à l'étude de cette phase cristalline.

II.2. Paramètres de maille

Il a été d'abord nécessaire de déterminer les paramètres de maille pour la phase monoclinique de la zircone en optimisant le bulk avec les fonctionnelles LDA et GGA. Les valeurs les plus proches des valeurs expérimentales sont reportées sur le tableau V.2.

Tableau V. 2 : Les valeurs calculées théoriquement des paramètres de maille a , b et c (en Å) et β en degré obtenues avec les fonctionnelles LDA et GGA (le cutoff est de 300, o_s est le pseudopotentiel doux pour l'atome d'oxygène).

	<i>PS (zr.o_s)</i>	<i>PBE_D2 (zr.o_s)</i>	<i>OPT_PBE (zr.o_s)</i>
a (Å)	5,15029	5,14648	5,20145
b (Å)	5,23425	5,25064	5,27924
c (Å)	5,30918	5,32167	5,37523
β °	99,7019	99,0777	99,3899

Les valeurs de maille obtenues avec la fonctionnelle PBEsol et les pseudopotentiels doux (s pour soft) sont en excellent accord avec les données expérimentales publiées dans la littérature (Howard, Hill, and Reichert 1988). Le motif est composé de quatre atomes de zirconium et huit atomes d'oxygène (figure V.2).

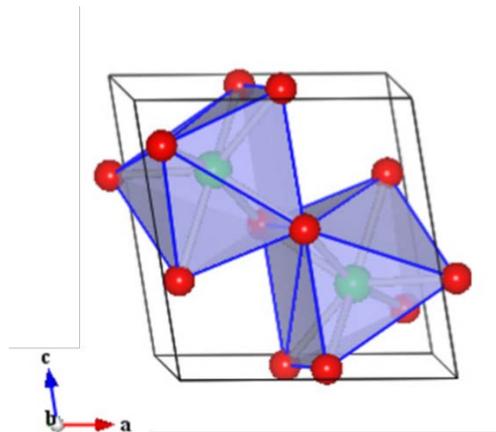


Figure V. 2 : Structure optimisée de ZrO_2 monoclinique. Les atomes de Zr sont en vert ; les atomes d'oxygène sont en rouge (Zhang, Ji, and Xu 2013).

Les cations de zirconium ont une coordinence sept. Les oxygènes, quant à eux, peuvent avoir une coordinence trois ou quatre (Jomard et al. 1999; Zhang, Ji, and Xu 2013).

III. Surfaces stoechiométriques parfaites $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}01)$ de la zircone monoclinique

La zircone monoclinique est la structure la plus complexe des trois phases cristallines de la zircone. Elle présente sept directions non-équivalentes : (001), (010), (100), (110), (101), (011), ($\bar{1}01$), (111) et ($\bar{1}11$) (Christensen and Carter 1998). Les faces les plus stables théoriquement sont respectivement ($\bar{1}11$) et ($\bar{1}01$) (Christensen and Carter 1998).

III.1. Les supercellules

Le fait de travailler avec des systèmes périodiques implique la projection du bulk dans les trois directions de l'espace. Dans le cadre d'une étude sur la réactivité de surface, il est nécessaire de rompre la périodicité dans la direction de la surface considérée en introduisant une couche de vide suffisamment épaisse afin d'éviter les interactions entre deux surfaces consécutives.

D'autre part, l'étude de phénomènes d'adsorption de molécules sur une surface ou encore lors de l'étude d'une surface avec des défauts nécessite la construction des supercellules. En effet, cela permet d'étudier l'hydratation de la surface à différents taux de recouvrement en eau tout en évitant que les molécules à la surface ne soient trop proches et limiter ainsi la gêne stérique.

La figure V.3 illustre la construction de la surface ($\bar{1}11$).

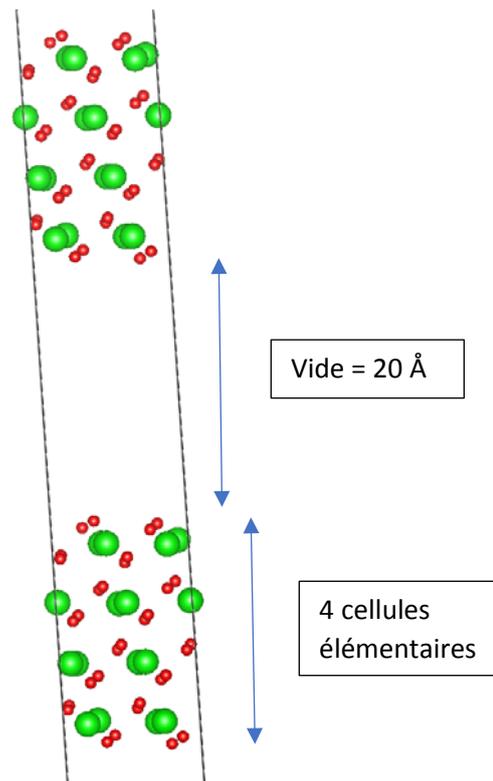


Figure V. 3 : Construction de la surface $(\bar{1}\bar{1}1)$ de la structure monoclinique de la zircone à partir de la supercellule $(\bar{1}\bar{1}1)$.

La supercellule $(\bar{1}\bar{1}1)$ est formée de 4 cellules élémentaires de ZrO_2 et un vide de 20 Å. La surface $(\bar{1}\bar{1}1)$ est obtenue en répétant la supercellule $(\bar{1}\bar{1}1)$ dans les trois directions de l'espace.

De la même manière, la surface $(\bar{1}01)$ a été construite avec 4 cellules élémentaires de ZrO_2 et un vide de 20 Å également.

III.2. Structure des deux terminaisons considérées $(\bar{1}\bar{1}1)$ et $(\bar{1}01)$

La figure V.4 présente la vue de dessus et en perspectives de ces deux terminaisons, obtenues à partir du bulk optimisé de la zircone monoclinique.

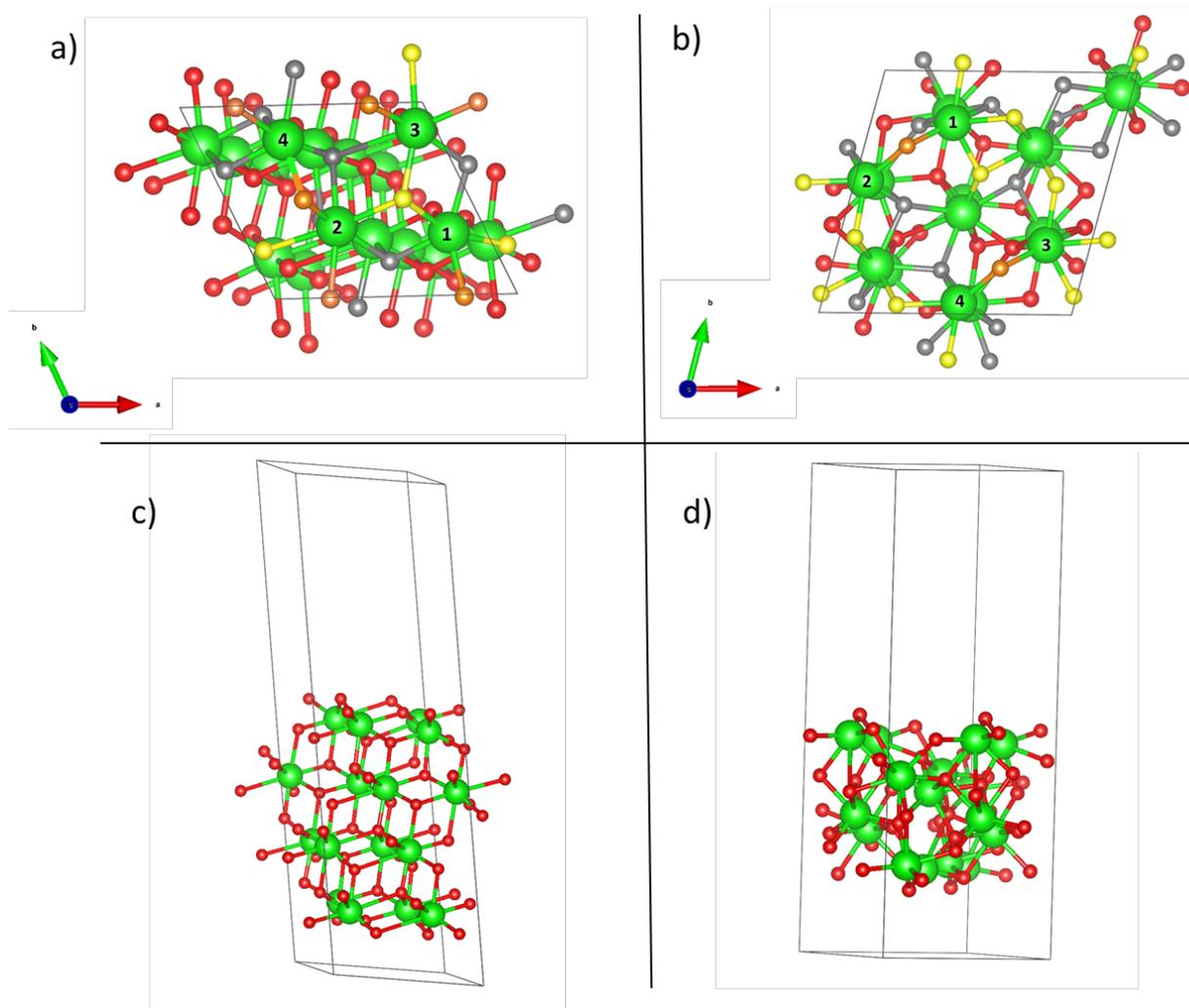


Figure V. 4 : Vue de dessus des terminaison a) $(\bar{1}\bar{1}1)$ et b) $(\bar{1}\bar{1}01)$ et en perspective des terminaison c) $(\bar{1}\bar{1}1)$ et d) $(\bar{1}\bar{1}01)$ de la structure ZrO_2 monoclinique. Les atomes de zirconium sont présentés en vert. Les oxygènes du bulk sont en rouge, les oxygènes de surface deux-fois coordonnés sont en orangé, trois-fois coordonnés sont en jaune et quatre-fois coordonnés sont en gris.

Les atomes de surface sont caractérisés par une coordinnce plus faible comparés aux atomes du bulk (figure V.4).

Sur la surface $(\bar{1}\bar{1}1)$, on retrouve quatre atomes de zirconium non-équivalents. Ils sont présentés sur la figure V.4.a). Les atomes Zr 1, 3 et 4 sont six-fois coordonnés (6-c) alors que le Zr 2 est sept-fois coordonné (7-c). Les atomes d'oxygène de surface, quant à eux, peuvent avoir une coordinnce inférieure ou égale à celle du bulk. Dans cette surface $(\bar{1}\bar{1}1)$, on retrouve les oxygènes deux-fois coordonnés (2-c) pointant vers le haut de la surface présentés en orangé sur la figure V.4.a). Les atomes d'oxygène peuvent être aussi trois-fois coordonnés (3-c), présentés en jaune sur cette même figure et quatre-fois coordonnés (4-c) et qui pointent vers le bas de la surface comme dans le bulk, ils sont représentés par la couleur grise.

La surface ($\bar{1}01$), quant à elle, présente une symétrie de couches d'atomes. Deux atomes de Zr non-équivalents sont présents à la surface (figure V.4.b) : Zr 1 et Zr 2 symétriques aux Zr 3 et Zr 4. Les atomes Zr 2 et Zr 4 sont cinq-fois coordonnés (5-c) alors que les atomes Zr 1 et Zr 3 sont six-fois coordonnés (6-c). Similairement à la surface ($\bar{1}11$), les atomes d'oxygène de la surface ($\bar{1}01$) peuvent avoir une coordinence deux, trois et quatre. Le même code de couleurs utilisé pour identifier les atomes d'oxygène dans la surface ($\bar{1}11$) est respecté pour la surface ($\bar{1}01$) (figure V.4.b). Ces deux structures sont en accord avec les données de la littérature (Korhonen, Calatayud, and Krause 2008).

L'énergie de surface de ces deux terminaisons peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$E_{surface} = \frac{E_{slab} - E_{bulk}}{2 A}$$

Elle est définie comme étant la différence entre l'énergie du slab (E_{slab}) et l'énergie du bulk (E_{bulk}) pour le même nombre d'atomes, le tout divisé par deux fois l'aire de la surface étudiée (A). Cette énergie, correspond à l'énergie requise pour construire la surface considérée par unité d'aire. Ou plus explicitement, elle correspond à l'énergie à fournir pour couper les liaisons du bulk pour former la surface. Une faible énergie de surface signifie donc que la surface est stable. L'énergie de surface permet donc de comparer la stabilité des différentes terminaisons, et de valider les modèles de slab choisis par rapport à leur épaisseur et au vide nécessaire dans le calcul pour éviter les interactions entre couches successives. On retrouve une valeur de 1.10 J.m⁻² pour ($\bar{1}11$) et 1.27 J.m⁻² pour ($\bar{1}01$). Ces valeurs sont proches de celles reportées par Christiansen et Carter (Christensen and Carter 1998). L'énergie de la surface ($\bar{1}11$) est inférieure à l'énergie de la surface ($\bar{1}01$) confirmant que la surface ($\bar{1}11$) est la plus stable.

III.3. Réactivité des deux surfaces parfaites ($\bar{1}11$) et ($\bar{1}01$)

La réactivité de ces deux surfaces parfaites a été étudiée dans la littérature (Korhonen, Calatayud, and Krause 2008; Ignatchenko et al. 2006; Ushakov and Navrotsky 2005) en étudiant l'adsorption de l'eau sur ces deux surfaces parfaites ($\bar{1}11$) et ($\bar{1}01$).

L'énergie d'adsorption est définie comme la différence entre l'énergie du système (surface + adsorbat) et la somme de l'énergie de la surface et de l'adsorbat :

$$E_{ads} = E_{surface+adsorbat} - (E_{surface} + E_{adsorbat})$$

L'adsorption d'une à quatre molécules d'eau par cellule élémentaire, c'est-à-dire un taux de recouvrement de 0.25 à 1 en eau, a été examinée pour les deux terminaisons ($\bar{1}11$) et ($\bar{1}01$) de la zircone monoclinique. Pour cette étude, les deux modes d'adsorption moléculaire et dissociatif ont été considérés. Toutes les combinaisons d'adsorptions possibles ont été testées. Seules les résultats des structures les plus stables sont présentées dans ce manuscrit.

Les valeurs des énergies d'adsorption d'une à quatre molécules d'eau par cellule élémentaire calculées pour les surfaces ($\bar{1}11$) et ($\bar{1}01$) sont présentés dans les deux tableaux V.3 et V.4 suivants.

Tableau V. 3 : Les énergies d'adsorption (en eV et en kJ/mol) de l'eau pour un recouvrement en eau (N_{H_2O}) de 1 à 4 molécules d'eau par cellule élémentaire. Les énergies libres de la surface ($\bar{1}11$) et la molécule d'eau en phase gaz sont -449,09 et -13,57 eV respectivement (M pour moléculaire et D pour dissociatif).

Recouvrement en eau $N_{H_2O}/$ cellule élémentaire	Adsorption	Energie libre (eV)	E_{ads}/N_{H_2O} (eV)	E_{ads}/N_{H_2O} (KJ/mol)	Référence(Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) E_{ads}/N_{H_2O} (eV)
1	D	-463,87	-1,20	-115,37	-1,20 D
2	D+M	-478,96	-1,36	-130,12	-1,05 D+M
3	D+M	-493,45	-1,21	-116,09	-0,93 D+M
4	D+M	-508,09	-1,17	-112,58	-0,83 D+M

L'adsorption d'une molécule d'eau sur la cellule élémentaire ZrO_2 est dissociative. Un groupement hydroxyle est fixé sur l'atome Zr1. L'hydrogène est fixé sur l'oxygène voisin 2-c. Une légère reconstruction de la surface a eu lieu durant le processus d'adsorption. L'énergie d'adsorption calculée pour cette molécule d'eau est -1.20 eV. Une structure similaire a été obtenue dans la littérature avec des énergies d'adsorption -1.20 eV avec un slab de 4 couches de ZrO_2 (Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) et -1.25 eV avec un slab de 3 couches de ZrO_2 (Ignatchenko et al. 2006) pour la surface [$\bar{1}11$] du ZrO_2 monoclinique.

L'adsorption de deux molécules d'eau par cellule élémentaire, c'est-à-dire 50% de taux de recouvrement, est une combinaison d'adsorption moléculaire et dissociative. Dans la structure la plus stable, la deuxième molécule d'eau reste fixée sur le Zr2. Elle est stabilisée par des liaisons hydrogènes avec l'oxygène de la première molécule d'eau. Une énergie d'adsorption de -1,36 eV a été calculée pour cette structure. Cette valeur est en accord avec celle trouvée par Korhen et al. (-1,20 eV) (Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) pour la même surface. Ushakov et Navrotsky ont reporté aussi des enthalpies d'adsorption entre -110 et -170 kJ/mol (-1.1 et -1.8 eV) pour un taux de recouvrement de 50% en eau pour la zircone monoclinique (Ushakov and Navrotsky 2005).

L'adsorption de trois molécules d'eau par cellule élémentaire est aussi une combinaison d'adsorption moléculaire est dissociative. Sur la structure la plus stable, la troisième molécule d'eau est stabilisée sur le Zr3. L'énergie d'adsorption calculée pour cette structure est -1.21 eV. Pour un taux de recouvrement de 75% en eau, Korhonen et al. (Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) ont reporté une énergie d'adsorption -0,93 eV avec une structure différente pour cette surface. Dans leurs travaux, l'adsorption de trois molécules d'eau est une combinaison de deux molécules d'eau dissociées et une molécule d'eau moléculaire avec la stabilisation de la structure avec des liaisons hydrogènes. Cette différence de structure est à l'origine de cette différence d'énergie d'adsorption.

L'ajout d'une quatrième molécule d'eau sur cette surface se fait plus haut que la première couche d'hydratation. Elle est stabilisée avec une liaison hydrogène. L'énergie d'adsorption calculée pour cette structure est -1,17 eV.

Similairement à la surface ($\bar{1}11$), les valeurs des énergies d'adsorption d'une à quatre molécules d'eau par cellule élémentaire ont été aussi calculées pour la surface ($\bar{1}01$). Les résultats sont présentés dans le tableau V.4.

Tableau V. 4 : Les énergies d'adsorption (en eV et en kJ/mol) de l'eau pour un recouvrement en eau (N_{H_2O}) de 1 à 4 molécules d'eau par cellule élémentaire. Les énergies libres de la surface $[\bar{1}01]$ et la molécule d'eau en phase gaz sont -444,20 et -13,57 eV respectivement (M pour moléculaire et D pour dissociatif).

Recouvrement en eau $N_{H_2O}/\text{cellule}$ élémentaire	Adsorption	Energie libre (eV)	E_{ads}/N_{H_2O} (eV)	E_{ads}/N_{H_2O} (KJ/mol)	Référence(Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) E_{ads}/N_{H_2O} (eV)
1	M	-458,55	-0,76	-73,30	-1,50 D (-0,88 pour M)
2	M	-473,30	-0,97	-93,00	-1,45 D
3	M	-487,58	-0,88	-84,50	-1,21 D+M
4	M	-502,47	-0,99	-94,89	-1,21 D+M

Les travaux de Korhonen et al. (Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) ont été choisis comme référence car ces travaux se rapprochent des nôtres. Ils ont étudié l'adsorption d'une à 4 molécules d'eau sur les surfaces parfaites $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}01)$ avec une cellule élémentaire formée de 4 couches. Cependant, pour leurs calculs, ils ont opté pour la fonctionnelle PBE avec un cutoff de 400 (au lieu de 300 dans notre cas). Une comparaison des résultats d'adsorption d'une à quatre molécules d'eau obtenus dans ces travaux avec ceux publiés dans les travaux de Korhonen et al. montre une différence sur deux niveaux : les modes et les énergies d'adsorption. L'adsorption d'une première molécule d'eau, par exemple, sur le Zr1 de la cellule élémentaire est moléculaire et stabilisée avec des liaisons hydrogènes. Une énergie d'adsorption de -0,76 eV a été calculée pour la structure la plus stable. Une valeur d'énergie d'adsorption moléculaire -0,88 eV a été reporté par Korhonen et al. (Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) mais c'est l'adsorption dissociative qui était favorable dans leurs travaux avec une énergie d'adsorption -1,50 eV.

Pareillement, une adsorption moléculaire est favorisée pour la deuxième, troisième et la quatrième molécule d'eau, respectivement, sur les atomes Zr2, Zr3 et Zr4 avec la stabilisation de la structure avec des liaisons hydrogènes. Le nombre de liaisons hydrogène augmente ainsi avec le nombre de molécule d'eau par cellule élémentaire. Cependant, contrairement à ce qui a

été publié dans la littérature, nous trouvons que l'adsorption de l'eau sur la surface $(\bar{1}01)$ est moins exothermique que sur la surface $(\bar{1}11)$: les valeurs d'énergie d'adsorption par cellule élémentaire oscillent entre -0,76 eV et -0,99 eV pour $(\bar{1}01)$, indiquant une plus faible réactivité pour cette terminaison comparé à $(\bar{1}11)$.

IV. Surfaces stœchiométriques à marches $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}01)$ de la zircone monoclinique

En tenant compte du fait que la surface des particules de l'oxyde de zirconium n'est pas lisse, des modèles de surfaces à marches ont été construits à partir des surfaces parfaites $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}01)$ décrites dans la section III de ce chapitre. Ils permettent de tenir compte des imperfections structurelles.

IV.1. Structure des deux terminaisons à marches $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}01)$

Les surfaces à marches $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}01)$ ont été construites avec le logiciel MAPS à partir des supercellules $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}01)$ étudiées dans la section III de ce chapitre. Pour ce faire, la première étape consiste à former la supercellule de douze cellules élémentaires avec un vide de 20Å. Dans cette supercellule, on retrouve 48 atomes de Zr dont douze forment la première couche. Pour former la marche sur cette surface, la deuxième étape consiste à supprimer 8 unités de ZrO_2 de la surface de cette supercellule. On se retrouve donc avec une supercellule formée de 40 atomes de Zr et 80 atomes d'oxygène. La figure V.5 illustre la structure de ces deux surfaces.

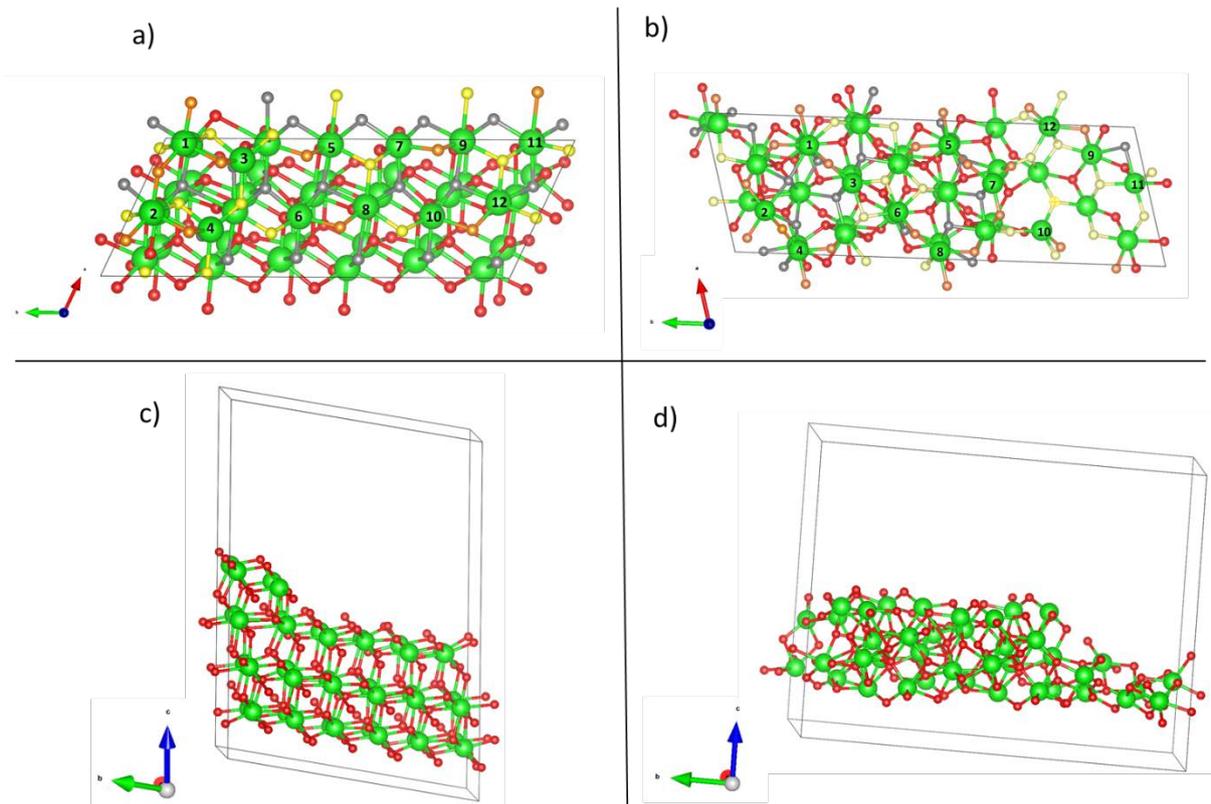


Figure V. 5 : Vue de dessus des terminaisons à marches a) $[\bar{1}11]$ et b) $[\bar{1}01]$ et en perspective des terminaisons à marches c) $[\bar{1}11]$ et d) $[\bar{1}01]$ de la structure ZrO_2 monoclinique. Les atomes de zirconium sont présentés en vert. Les oxygènes du bulk sont en rouge, les oxygènes de surface deux-fois coordonnés sont en orangé, trois-fois coordonnés sont en jaune et quatre-fois coordonnés sont en gris.

Dans la surface $(\bar{1}11)$, on retrouve comme dans la surface parfaite $(\bar{1}11)$ des atomes de Zr sept-fois coordonnés (Zr 5, 8, 9 et 11) et des Zr six-fois coordonnés (Zr 6, 7, 10 et 12) mais aussi des atomes de Zr cinq-fois-coordinés sur la marche (Zr 1, 2, 3 et 4). Les atomes d’oxygène de surface, comme dans la surface parfaite $(\bar{1}11)$, peuvent avoir une coordinence inférieure ou égale à celle du bulk. Ils peuvent être deux-fois coordonnés (2-c) pointant vers le haut de la surface présentés en orangé sur la figure V.5.a. Ils peuvent être aussi trois-fois coordonnés (3-c), présentés en jaune sur cette même figure et quatre-fois coordonnés (4-c) et qui pointent vers le bas de la surface comme dans le bulk, ils sont représentés par la couleur grise.

La surface à marches $(\bar{1}01)$ est formée également d’une terrasse et d’une marche. Sur la marche on retrouve la structure de la surface parfaite $(\bar{1}01)$ avec une symétrie de couches d’atomes. En revanche, la coordinence des atomes sur la marche est différente de celle de la surface parfaite $(\bar{1}01)$. On retrouve les atomes Zr 1 et Zr 2 (6-c) symétriques aux Zr 3 et Zr 4 (5-c). Les atomes de zirconium de la marche Zr 5 et 7 ont une coordinence inférieure à celle de la surface parfaite $(\bar{1}01)$ (5-c et 4-c respectivement). L’atome Zr 9 est 7 fois coordonné, Zr 10 est 5 fois-coordiné

et les atomes Zr11 et Zr12 sont 6-fois coordinées. Similairement à la surface à marches ($\bar{1}11$), les atomes d'oxygène de la surface ($\bar{1}01$) peuvent avoir une coordinance deux, trois ou quatre, le même code de couleurs utilisé pour identifier les atomes d'oxygène dans la surface à marches ($\bar{1}11$) est respecté pour la surface à marches ($\bar{1}01$) (figure V.5.b).

Le tableau V.5 résume les atomes de zirconium de surface et leur coordinance.

Tableau V. 5 : Coordinance des atomes de zirconium sur les surfaces ($\bar{1}11$) et ($\bar{1}01$) du ZrO_2 monoclinique.

<i>Surface</i>	<i>Coordinance</i>	<i>Numéro de l'atome de zirconium (figure V.5)</i>
$(\bar{1}11)$	7	5, 8, 9, 11
	6	6, 7, 10, 12
	5	1, 2, 3, 4
$(\bar{1}01)$	7	9
	6	1, 2, 11, 12
	5	3, 4, 5, 10
	4	7

IV.2. Réactivité des deux terminaisons à marches ($\bar{1}11$) et ($\bar{1}01$)

La réactivité des deux terminaisons à marches ($\bar{1}11$) et ($\bar{1}01$) de la zircone monoclinique a été explorée en étudiant l'adsorption d'une molécule d'eau dans trois différentes positions possibles : (i) Sur la marche, (ii) Proche de la marche et (iii) sur la terrasse. Pour cette étude, les deux modes d'adsorption moléculaire et dissociatif ont été considérés. Toutes les combinaisons d'adsorption possibles ont été testées. Seules les structures les plus stables sont présentées.

IV.2.a. Adsorption de l'eau

- La surface à marches ($\bar{1}11$)

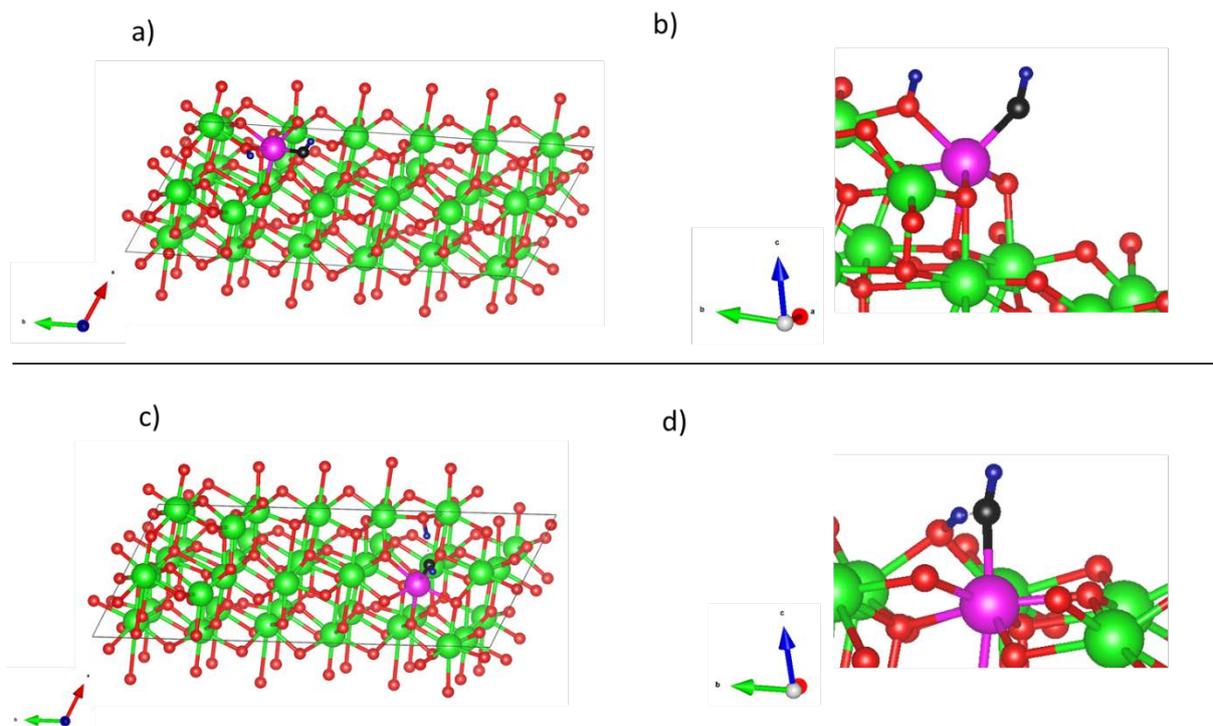


Figure V. 6: Vue de dessus et en perspective des structures les plus stables présentant la réactivité d'une molécule d'eau avec la surface de ZrO_2 monoclinique à marches $\bar{1}11$ a) et b) sur la marche et c) et d) sur la terrasse. L'atome de Zirconium sur lequel est positionnée la molécule d'eau est présenté en violet. Le reste des atomes de zirconium sont présentés en vert. Les oxygènes du bulk sont en rouge. Les oxygènes de la molécule d'eau sont en noir et les hydrogènes de la molécule d'eau sont en bleu.

L'adsorption d'une molécule d'eau sur l'atome de zirconium de la marche et qui a une coordinence 5 est dissociative. Dans la structure la plus stable présentée dans la figure V.6.a et b, le groupe hydroxyle de la molécule d'eau est lié au Zr 3 de la marche et le deuxième hydrogène est lié à l'atome d'oxygène voisin 2-fois coordiné. L'énergie calculée pour l'adsorption de cette molécule d'eau sur cet atome de Zr de la marche est de -1.59 eV.

L'adsorption d'une molécule sur un atome Zr proche de la marche (Zr 5) n'est pas possible. L'atome de Zr 5, ayant une coordinence 7 n'accepte pas une huitième liaison. Aucune structure stable n'est obtenue dans ce cas.

L'adsorption d'une molécule d'eau sur l'atome de zirconium de la terrasse (Zr 10) présentant une coordinence 6 est dissociative (figure V.6.c et d). Elle se fait entre le Zr 10 et l'oxygène voisin 2-fois coordiné, avec la présence d'une liaison hydrogène entre le groupe hydroxyle et l'hydrogène de la molécule d'eau. La structure est légèrement distordue. L'énergie d'adsorption calculée pour cette molécule d'eau sur la surface de ZrO_2 à marches $\bar{1}11$ est de -1.63 eV.

L'énergie d'adsorption d'une molécule d'eau sur la surface à marches ($\bar{1}11$), dans ces différentes positions, est plus exothermique que celle pour la surface parfaite ($\bar{1}11$) (-1.20 eV) montrant que la surface à marches est plus réactive lors du contact avec une première molécule d'eau. Il est intéressant de noter que les atomes de Zr de la marche se réorganisent en fonction de la présence d'eau : ils forment de nouvelles liaisons Zr-OH avec les hydroxyles provenant de la molécule d'eau, et augmentent ainsi leur coordinence.

- La surface à marches ($\bar{1}01$)

La réactivité de la surface à marches ($\bar{1}01$) de la zircone monoclinique a été aussi étudiée de la même manière que la surface ($\bar{1}11$) : l'adsorption d'une molécule d'eau a été étudiée sur la terrasse (figure V.7.a et b), sur la marche (figure V.7.c et d) et proche de la marche (figure V.7.e et f).

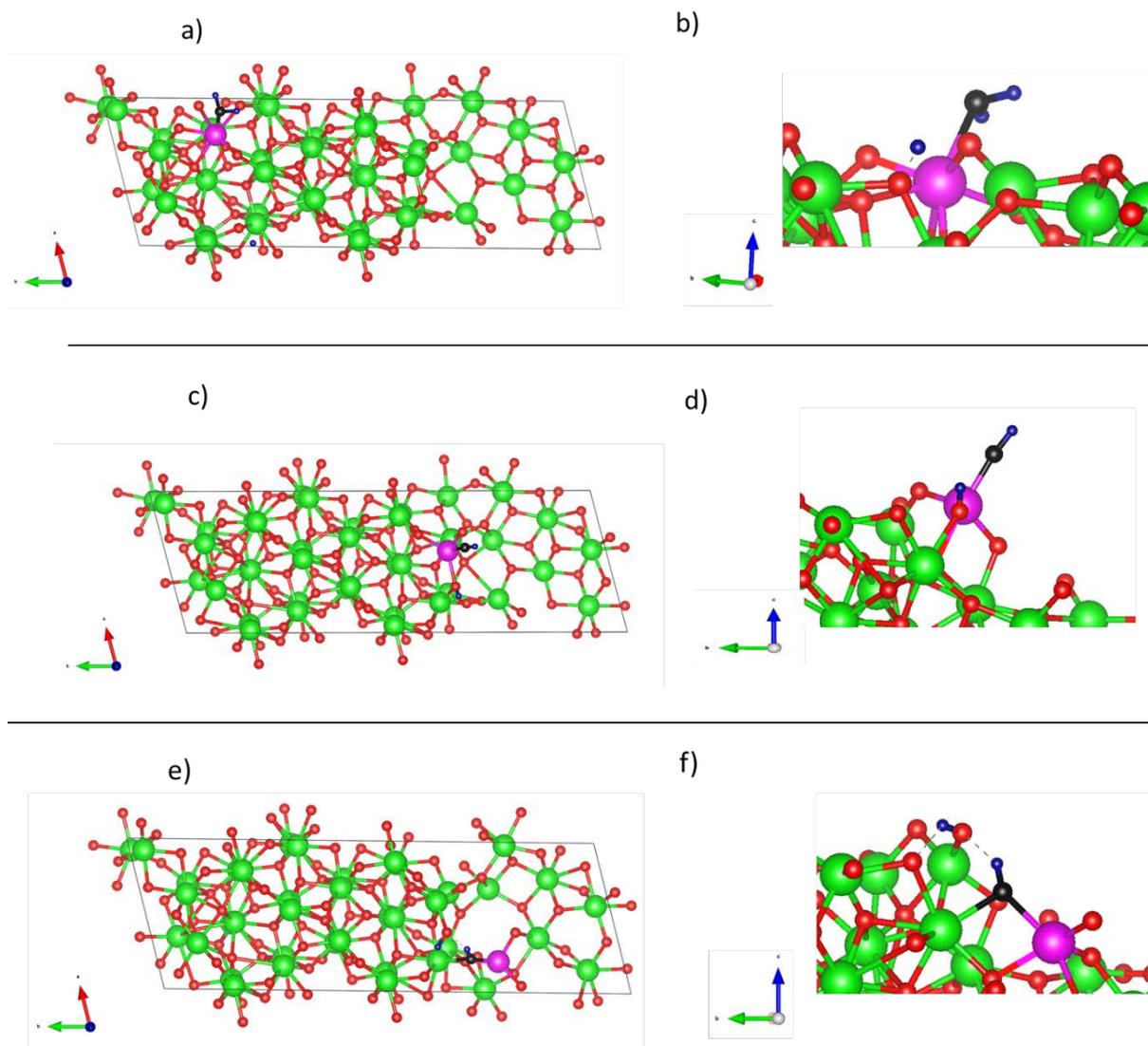


Figure V. 7: Vue de dessus et en perspective des structures les plus stables présentant la réactivité d'une molécule d'eau avec la surface de ZrO_2 monoclinique à marches $[\bar{1}01]$ a) et b) sur la marche, c) et d) proche de la marche et e) et f) sur la terrasse. L'atome de Zirconium sur lequel est positionnée la molécule d'eau est présenté en violet. Le reste des atomes de zirconium sont présentés en vert. Les oxygènes du bulk sont en rouge. Les oxygènes de la molécule d'eau sont en noir et les hydrogènes de la molécule d'eau sont en bleu.

L'adsorption d'une molécule d'eau sur l'atome de zirconium de la terrasse (Zr 1) de coordination 6 est moléculaire. L'énergie calculée pour l'adsorption de cette molécule d'eau sur cet atome de Zr de la terrasse est de -1.14 eV.

L'adsorption d'une molécule d'eau sur l'atome de zirconium de la marche (Zr 7) de coordination 4 est dissociative. Dans la structure la plus stable présentée dans la figure V.6.c et d, le groupe hydroxyle de la molécule d'eau est lié au Zr 7 de la marche et le deuxième hydrogène est lié à l'atome d'oxygène voisin de la marche aussi et qui est 2-fois coordonné. L'énergie calculée pour l'adsorption de cette molécule d'eau sur cet atome de Zr de la marche est de -2,27 eV.

L'adsorption d'une molécule d'eau sur l'atome de zirconium proche de la marche (Zr 10) 5-fois coordonné se fait entre le Zr 10, son atome Zr voisin 6-fois coordonné (Cet atome de Zr a perdu une coordinence suite à la troncature de la surface ($\bar{1}01$)) et l'oxygène voisin 2-fois coordonné (figure V.7.e et f. En effet, l'oxygène du groupe hydroxyle forme un pont avec le Zr voisin 6-fois coordonné. La structure est stabilisée avec des liaisons hydrogène. L'énergie d'adsorption de cette molécule d'eau dans cette configuration qui est la plus stable est égale à -2,61 eV.

Les énergies d'adsorption d'une molécule d'eau sur la surface ($\bar{1}01$) dans les trois différentes positions sont classées comme suit : $E_{\text{ads}}(\text{Terrasse}) > E_{\text{ads}}(\text{Marche}) > E_{\text{ads}}(\text{proche de la marche})$. La réaction d'adsorption d'une molécule d'eau est plus exothermique sur un Zr proche de la marche, puis sur la marche que sur la terrasse. En comparant ces résultats avec la surface parfaite, -0.76 eV, la surface à marches apparaît comme plus réactive. La formation d'espèces Zr-OH près de la marche est observée.

IV.2.b. Hydratation des surfaces à marches ($\bar{1}11$) et ($\bar{1}01$)

L'objectif de ce travail étant d'étudier la réactivité de surface de la zircone en milieux aqueux, l'étude de l'hydratation de la surface est donc indispensable pour apporter des éléments de compréhension de la faible dissolution de ce matériau en milieux aqueux. Très peu de travaux sont disponibles dans la littérature en ce qui concerne l'étude détaillée de la structure atomique de la surface hydratée de la zircone monoclinique. Ignatchenko et al. (Ignatchenko et al. 2006) et Korhonen et al. (Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) ont étudié l'hydratation des deux surfaces parfaites ($\bar{1}11$) et ($\bar{1}01$) de la zircone monoclinique. Ignatchenko et al. avaient observé que l'adsorption de l'eau est dissociative surtout à des taux de recouvrement en eau faibles, sans avoir détaillé les structures atomiques des surfaces hydratées. Korhonen et al. avaient rapporté d'une manière détaillée les structures atomiques des surfaces hydratées formées de quatre atomes de zirconium par couche (taux de recouvrement en eau = 0,25, 0,5, 0,75 et 1) avec les énergies d'adsorption correspondantes à ces structures.

Dans cette section, nous envisageons donc d'étudier l'hydratation des surfaces à marches ($\bar{1}11$) et ($\bar{1}01$), de présenter les structures les plus stables et de calculer les énergies d'adsorption pour chaque structure en fonction du taux de recouvrement de la surface en eau. Cette étude présente deux complications par rapport aux travaux existants dans la littérature pour ces deux surfaces : (i) les surfaces qu'on propose d'étudier ne sont pas parfaites. On y a apporté une troncation et

(ii) les systèmes sont plus larges et constitués de 40 unités de ZrO_2 . La couche de surface est formée par 12 atomes de zirconium de surface.

- La surface à marches ($\bar{1}11$)

L'adsorption d'une à 10 molécules d'eau sur la surface à marches ($\bar{1}11$) a été étudiée. Les molécules d'eau ont été ajoutées une à une sur les atomes de zirconium de surface (Zr 1 à Zr 10, figure V.5). La surface étant formée de 12 atomes de zirconium de surface, cela correspond à des taux de recouvrement en eau = 0,08, 0,16, 0,25, 0,33, 0,41, 0,5, 0,58, 0,66, 0,75 et 0,83, 0,91 et 1. Les deux modes d'adsorption moléculaire et dissociatif ont été étudiés. Plusieurs configurations possibles ont été testées. Seules les structures les plus stables sont présentées sur la figure V.8. Leurs énergies et modes d'adsorption sont résumés dans le tableau V.6.

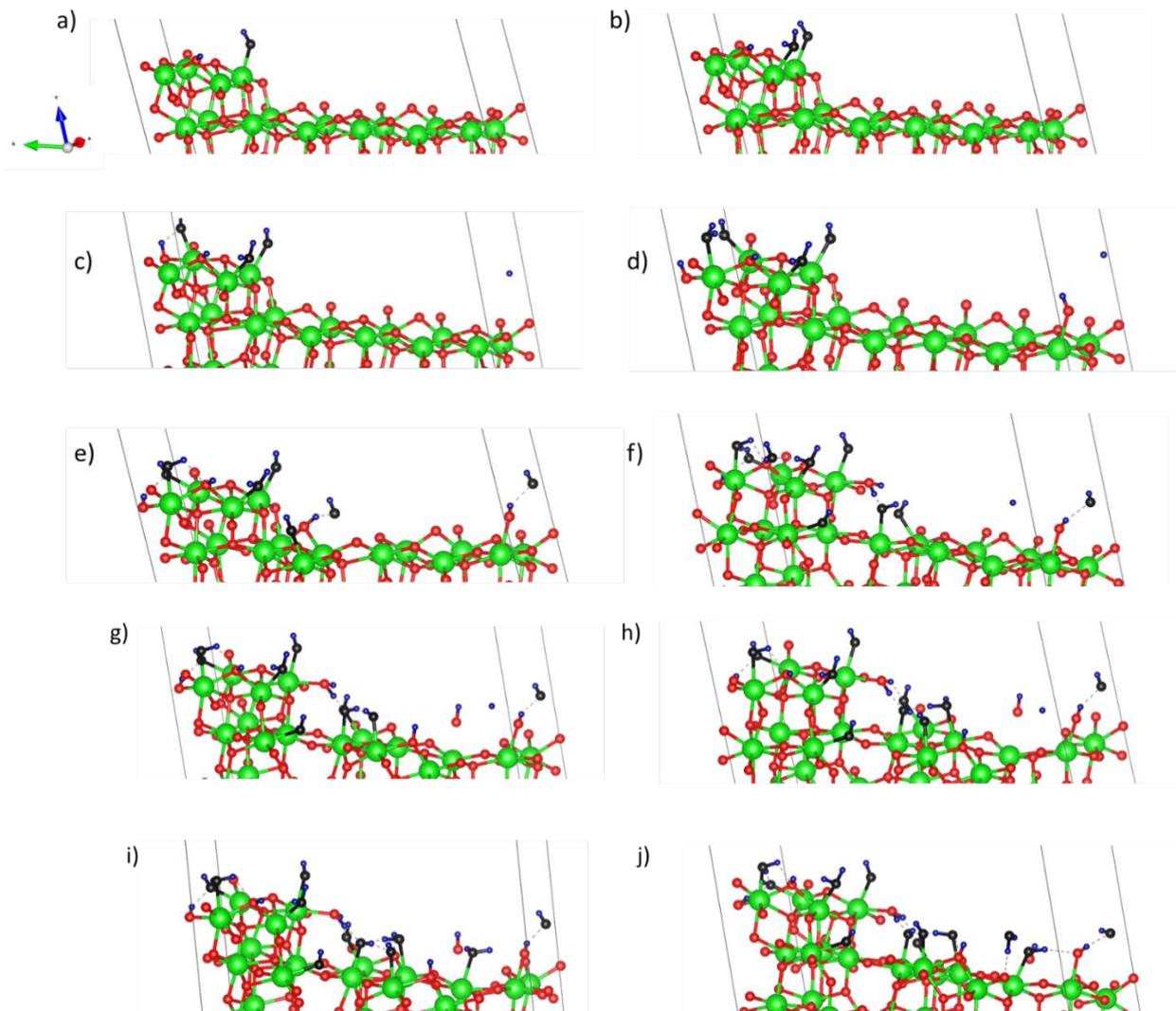


Figure V. 8 : Vue en perspective de la structure la plus stable de la surface à marches de ZrO_2 monoclinique $(\bar{1}11)$, hydratée avec a) une, b) deux, c) trois, d) quatre, e) cinq, f) six, g) sept, h) huit, i) neuf et j) dix molécules d'eau. Les atomes de zirconium sont présentés en vert. Les oxygènes du bulk sont en rouge. Les oxygènes de la molécule d'eau sont en noir et les hydrogènes de la molécule d'eau sont en bleu. Ça serait plus simple de mettre $1\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}_2\text{O}$ au lieu de a, b, c...

La figure V.9 présente la vue de dessus de la surface hydratée $(\bar{1}11)$. Avec un taux de recouvrement en eau égal à 0,83.

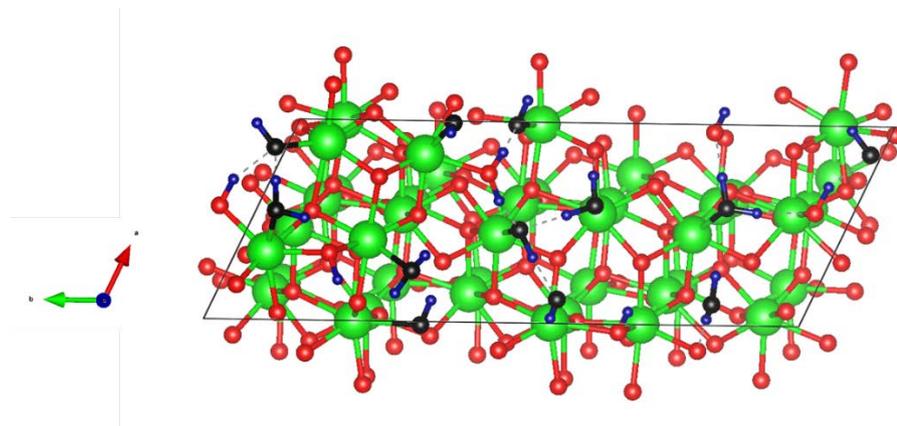


Figure V. 9: Vue de dessus de la structure la plus stable de la surface à marches de ZrO₂ monoclinique ($\bar{1}11$), hydratée avec dix molécules d'eau. Les atomes de zirconium sont présentés en vert. Les oxygènes du bulk sont en rouge. Les oxygènes de la molécule d'eau sont en noir et les hydrogènes de la molécule d'eau sont en bleu.

La figure V.9 montre qu'à partir de l'adsorption de la cinquième molécule d'eau sur la surface à marches ($\bar{1}11$), une distorsion de la structure est observée. La structure est distordue et est stabilisée par des liaisons hydrogènes. Les sites de Zr procs de la marche forment des liaisons Zr-OH avec l'eau en cassant des liaisons Zr-O avec le substrat : c'est un premier pas vers la dissolution.

L'ajout de la dixième molécule d'eau se fait au-dessus de la première couche d'hydratation. La molécule d'eau est liée à la surface par une liaison hydrogène. Cette structure est similaire à celle reportée dans ces travaux et par Korhonen et al. (Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) pour un taux de recouvrement de 100% dans le cas de l'hydratation de la surface parfaite ($\bar{1}11$) formée par quatre atomes de Zr de surface.

Tableau V. 6 : Energies d'adsorption d'une à dix molécules d'eau par cellule élémentaire. L'énergie totale de la surface à marches ($\bar{1}11$) et de la molécule d'eau sont -1113,66 eV et -13,57 eV respectivement (M pour moléculaire et D pour dissociatif).

Recouvrement en eau $N_{H_2O}/$ cellule élémentaire	Adsorption	Energie libre (eV)	E_{ads}/N_{H_2O} (eV) et (KJ/mol)	Comparaison avec la surface parfaite ($\bar{1}11$) : E_{ads}/N_{H_2O} (eV) et mode d'adsorption
1 (FigureV.8.a)	D	-1128,87	-1,63 -156,12	-1,20 / D(Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) -1,25 (Ignatchenko et al. 2006) -1,20 Ces travaux
2 (FigureV.8.b)	M+D	-1143,76	-1,47 -141,08	-1,05 / D+M(Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) -1,20 / D (Ignatchenko et al. 2006) -1,36 Ces travaux
3 (FigureV.8.c)	M+D	-1158,54	-1,38 -132,55	-0,93 / D+M(Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) -1,21 Ces travaux
4 (FigureV.8.d)	M+D	-1174,00	-1,51 -144,60	-0,83 / D+M(Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) -1,17 Ces travaux
5 (FigureV.8.e)	M+D	-1188,68	-1,43 -136,86	-
6 (FigureV.8.f)	M+D	-1204,65	-1,59 -152,34	[entre -1,1 et -1,8] 50% de recouvrement(Ushakov and Navrotsky 2005)
7 (FigureV.8.g)	M+D	-1220,42	-1,67 -160,65	-
8 (FigureV.8.h)	M+D	-1235,23	-1,62 -155,37	-
9 (FigureV.8.i)	M+D	-1250,22	-1,60 -153,18	-
10 (FigureV.8.j)	M+D M+D	-1264,34	-1,49 -143,07	-

Les énergies d'adsorption d'une à dix molécules d'eau sur la surface à marches ($\bar{1}11$) sont, d'une manière générale, plus exothermique que celles reportées pour la surface parfaite ($\bar{1}\bar{1}1$) (Ignatchenko et al. 2006; Korhonen, Calatayud, and Krause 2008). Ceci pourrait être expliqué par le fait que la surface à marches ($\bar{1}11$) est moins stable et donc plus réactive que la surface parfaite ($\bar{1}\bar{1}1$) de la zircone monoclinique.

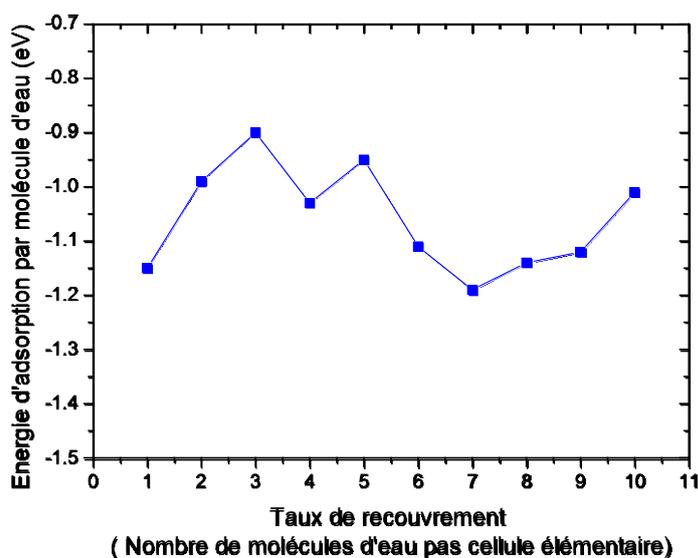


Figure V. 10: Adsorption d'énergie par molécule d'eau (en eV) en fonction du recouvrement en eau de la surface à marches de ZrO₂ monoclinique ($\bar{1}11$).

La figure V.10 présente les énergies d'adsorption par molécule d'eau des structures les plus stables en fonction du nombre de molécules d'eau par cellule élémentaire. Les valeurs d'énergie d'adsorption d'une à dix molécules d'eau sur la surface à marches ($\bar{1}11$) oscille entre -1,38 eV et -1,67eV montrant une forte réactivité de cette surface. Proche de la marche, une augmentation de l'énergie d'adsorption a été observée en fonction du taux de recouvrement en eau. L'adsorption des molécules d'eau sur ces sites réactifs a engendré une distorsion de la structure et une restructuration de la surface. Sur la terrasse, l'énergie d'adsorption diminue en fonction du taux de recouvrement. Ce comportement a été observé sur des systèmes similaires par des méthodes théoriques (Korhonen, Calatayud, and Krause 2008; Digne et al. 2002; Hofmann and Sauer 2004) et expérimentales (Ushakov and Navrotsky 2005).

- La surface à marches ($\bar{1}01$)

L'hydratation de la surface à marches de la zircone monoclinique ($\bar{1}01$) a été aussi explorée en étudiant l'adsorption d'une à onze molécules d'eau sur la surface. Pareillement à l'étude faite sur la surface ($\bar{1}11$), les molécules d'eau ont été ajoutées une à une sur les atomes de zirconium de surface (Zr 1 à Zr 11, figure V.5). La surface étant formée de 12 atomes de zirconium de surface, ainsi correspondant à des taux de recouvrement en eau = 0,08, 0,16, 0,25, 0,33, 0,41, 0,5, 0,58, 0,66, 0,75, 0,83, 0,91 et 1. Les deux modes d'adsorption moléculaire et dissociatif ont été étudiés. Plusieurs configurations possibles ont été testées. Seules les structures les plus stables sont présentées sur la figure V.11. Leurs énergies d'adsorption sont présentées dans le tableau V.7.

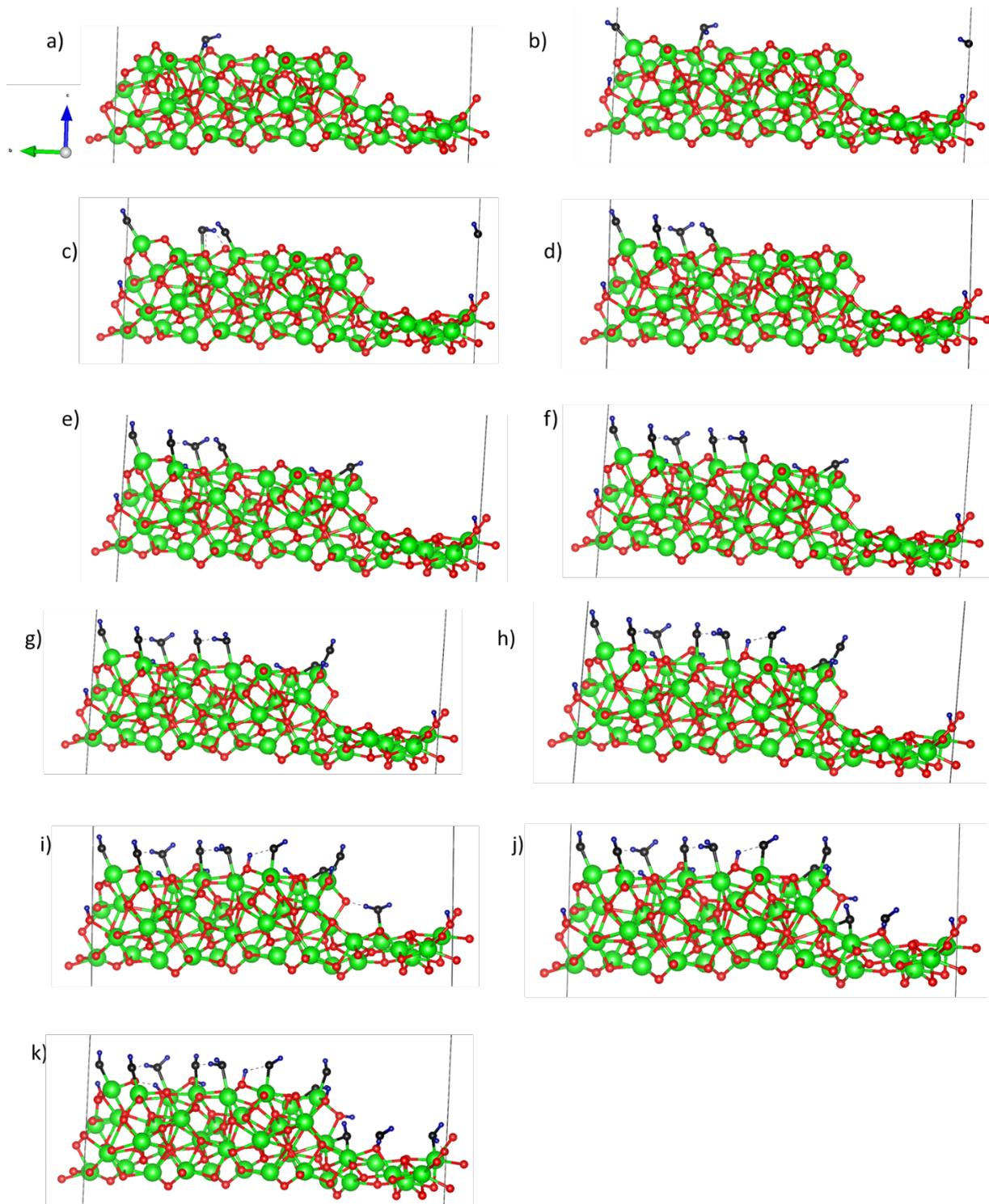


Figure V. 11: Vue en perspective de la structure la plus stable de la surface à marches de ZrO_2 monoclinique ($\bar{1}01$), hydratée avec a) une, b) deux, c) trois, d) quatre, e) cinq, f) six, g) sept, h) huit, i) neuf, j) dix et k) onze molécules d'eau. Les atomes de zirconium sont présentés en vert. Les oxygènes du bulk sont en rouge. Les oxygènes de la molécule d'eau sont en noir et les hydrogènes de la molécule d'eau sont en bleu. N H₂O au lieu de a, b, c...

La figure V.12 présente la vue de dessus de la surface hydratée ($\bar{1}01$) avec un taux de recouvrement en eau égal à 0.91.

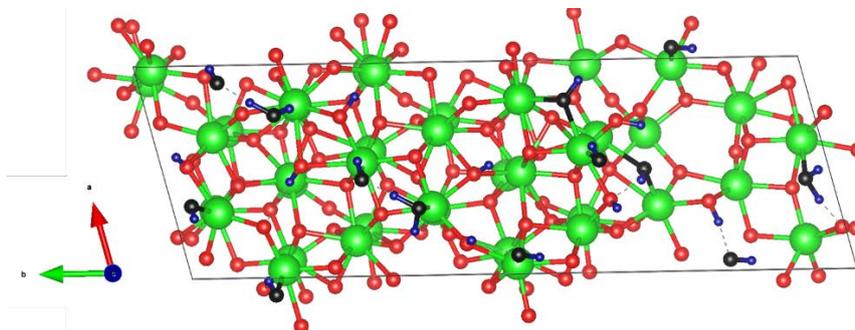


Figure V. 12: Vue de dessus de la structure la plus stable de la surface à marches de ZrO_2 monoclinique $[\bar{1}01]$, hydratée avec onze molécules d'eau. Les atomes de zirconium sont présentés en vert. Les oxygènes du bulk sont en rouge. Les oxygènes de la molécule d'eau sont en noir et les hydrogènes de la molécule d'eau sont en bleu.

On observe que, contrairement à la surface ($\bar{1}11$), l'adsorption de la dixième molécule d'eau sur l'atome Zr 10 se fait sur la première couche d'hydratation (figure V.11.j). Elle se fait entre le Zr 10 et son atome Zr voisin de la surface à marches ($\bar{1}01$). L'oxygène du groupe hydroxyle forme un pont entre ces deux atomes de zirconium. L'hydrogène de la molécule d'eau est lié à l'oxygène voisin (2-c). Cette structure est stabilisée par des liaisons hydrogènes et une restructuration de la surface entraînant la dissociation de la neuvième molécule d'eau et une distorsion de la structure sont dues à l'ajout de la dixième molécule d'eau.

Tableau V. 7: Energies d'adsorption d'une à onze molécules d'eau par cellule élémentaire. L'énergie totale de la surface à marches ($\bar{1}01$) et de la molécule d'eau sont -1100,1513 eV et -13,57 respectivement (M pour moléculaire et D pour dissociatif).

Recouvrement en eau $N_{H_2O}/$ cellule élémentaire	Adsorption	Energie libre (eV)	E_{ads}/N_{H_2O} (eV) et (KJ/mol)	Comparaison avec la surface parfaite($\bar{1}11$) : E_{ads}/N_{H_2O} (eV) et mode d'adsorption
1 (FigureV.11.a)	M	-1114,87	-1,14 -109,60	-1,50 / D -0,88 /M(Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) -0,76 Ces travaux
2 (FigureV.11.b)	M+D	-1129,79	-1,24 -119,26	-1,45 / D(Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) -0,97 Ces travaux
3 (FigureV.11.c)	M+D	-1144,87	-1,33 -127,60	-1,21 / D+M(Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) -0,88 Ces travaux
4 (FigureV.11.d)	M+D	-1159,87	-1,35 -129,85	-1,21 / D+M(Korhonen, Calatayud, and Krause 2008) -0,99 Ces travaux
5 (FigureV.11.e)	M+D	-1175,18	-1,43 -137,15	-
6 (FigureV.11.f)	M+D	-1189,89	-1,38 -132,42	-
7 (FigureV.11.g)	M+D	-1205,14	-1,42 -136,45	-
8 (FigureV.11.h)	M+D	-1220,02	-1,41 -153,03	-
9 (FigureV.11.i)	M+D	-1235,02	-1,41 -153,20	-
10 (FigureV.11.j)	M+D M+D	-1249,90	-1,40 -134,19	-
11 (FigureV.11.k)	M+D	-1265,02	-1,41 -135,46	-

L'adsorption d'une et deux molécules d'eau sur la surface à marches ($\bar{1}01$) sont moins exothermiques que celles reportées pour la surface parfaite ($\bar{1}01$). Les atomes de zirconium liés à la première et la deuxième molécule d'eau sont proches de la marche. Ceci pourrait expliquer cette différence d'énergie. Les énergies d'adsorption de trois à onze molécules d'eau sont proches des données de la littérature et dans la plupart des cas l'adsorption est plus exothermique que dans le cas de la surface parfaite ($\bar{1}01$) (Korhonen, Calatayud, and Krause 2008).

L'hydratation de la surface à marches ($\bar{1}01$) par une à onze molécules d'eau est généralement suivie par une restructuration de la surface. Les liaisons hydrogènes augmentent avec le taux de recouvrement en eau.

L'adsorption de l'eau pour les différents taux de recouvrement en eau est, d'une manière générale, plus exothermique pour la surface à marches ($\bar{1}01$) que pour la surface à marches ($\bar{1}11$).

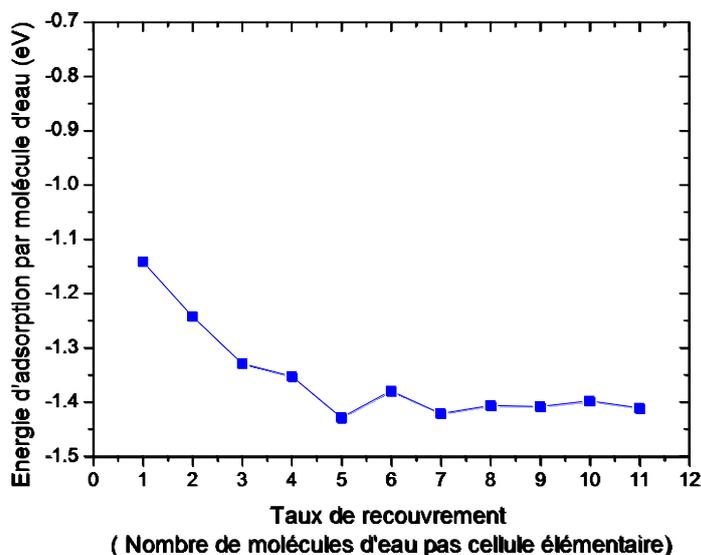


Figure V. 13: Adsorption d'énergie par molécule d'eau (en eV) en fonction du recouvrement en eau de la surface à marches de ZrO₂ monoclinique ($\bar{1}01$)

La figure V.13 présente les énergies d'adsorption par molécule d'eau des structures les plus stables en fonction du nombre de molécules d'eau par cellule élémentaire. L'énergie d'adsorption augmente en fonction du nombre de molécules d'eau par cellule élémentaire puis atteint un palier autour de -1,40 eV. Ce comportement est différent de celui observé pour la terminaison ($\bar{1}11$).

IV.2.c. Adsorption de $Zr(OH)_4$

L'objectif ultime étant d'élucider les mécanismes de la faible dissolution du ZrO_2 . Pour ce faire, l'étude du détachement des atomes de zirconium de la surface a été explorée. Si l'on considère la dissolution du ZrO_2 dans les milieux aqueux à des pH plutôt neutres, la solubilité est contrôlée par l'espèce $Zr(OH)_4$ (cf. chapitres III et IV). D'un point de vue théorique, le détachement d'une molécule $Zr(OH)_4$ de la surface ZrO_2 à marches et hydratée s'avère difficile. Cette réaction est coûteuse en énergie, nécessitant plus que 20 eV pour la coupure des liaisons covalentes Zr-O et la formation de la molécule $Zr(OH)_4$. Ces résultats viennent corroborer les résultats des études expérimentales (la section III.6 du chapitre IV) qui montrent que la réactivité de surface de ZrO_2 est très faible impliquant moins d'une monocouche dans le processus de dissolution. Pour la zircone monoclinique à pH 2 par exemple, il a été montré que 2×10^{-6} % de sites de surfaces participent aux mécanismes de dissolution. Cela suppose que les molécules $Zr(OH)_4$ détachées de la surface sont fort probablement formées à partir de l'hydroxylation des atomes de zirconium de surface présentant une forte capacité d'adsorption d'eau.

Pour apporter des éléments de clarification aux mécanismes de détachement $Zr(OH)_4$, nous avons donc considéré que cette molécule est déjà formée à la surface du ZrO_2 . Nous avons ainsi ensuite opté pour l'étude du détachement de cette molécule $Zr(OH)_4$ de la surface ZrO_2 . Les figures V.14 et V.15 présentent les états initiaux et finaux du détachement d'une molécule $Zr(OH)_4$ des surfaces à marches $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}01)$ respectivement. Deux cas ont été considérés pour chaque surface : étude de la réactivité de surface par l'attachement et le détachement d'une molécule $Zr(OH)_4$ sur (i) la terrasse et (ii) la marche. Pour chaque cas, l'état initial est présenté par la surface à marches étudiée, la molécule $Zr(OH)_4$ attachée à la surface par une liaison Zr-O et une molécule d'eau qui va engendrer la cassure de cette liaison Zr-O. l'Etat final sera par conséquent présenté par la surface considérée, la molécule $Zr(OH)_4$ détachée de la surface et la molécule d'eau. La réaction est endothermique.

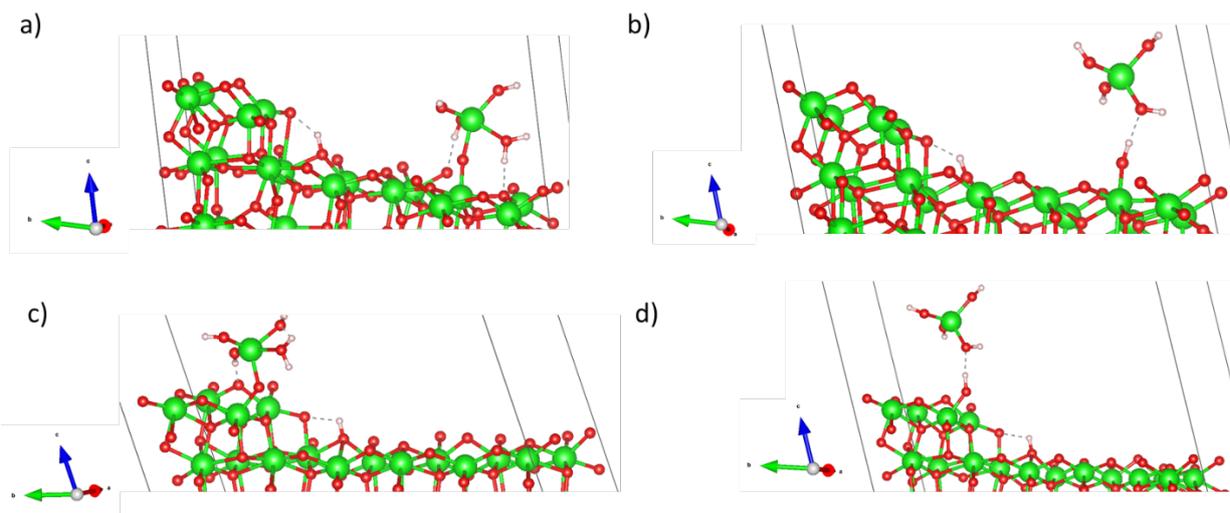


Figure V. 14 : Vue en perspective de la structure la plus stable des états a) et c) initiaux et b) et d) finaux de l'adsorption de la molécule de $Zr(OH)_4$ sur la surface à marches de ZrO_2 monoclinique $\bar{1}\bar{1}1$ (en position 1 : a et b, position 2 : c et d). Les atomes de zirconium sont présentés en vert. Les oxygènes du bulk sont en rouge et les atomes d'hydrogène sont en blanc.

L'énergie de détachement de la molécule $Zr(OH)_4$ peut être définie comme la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final. Elle est égale à 1,17 eV pour le détachement d'une molécule $Zr(OH)_4$ de la terrasse et 0,87 eV pour le détachement d'une molécule $Zr(OH)_4$ de la marche de la surface ($\bar{1}\bar{1}1$).

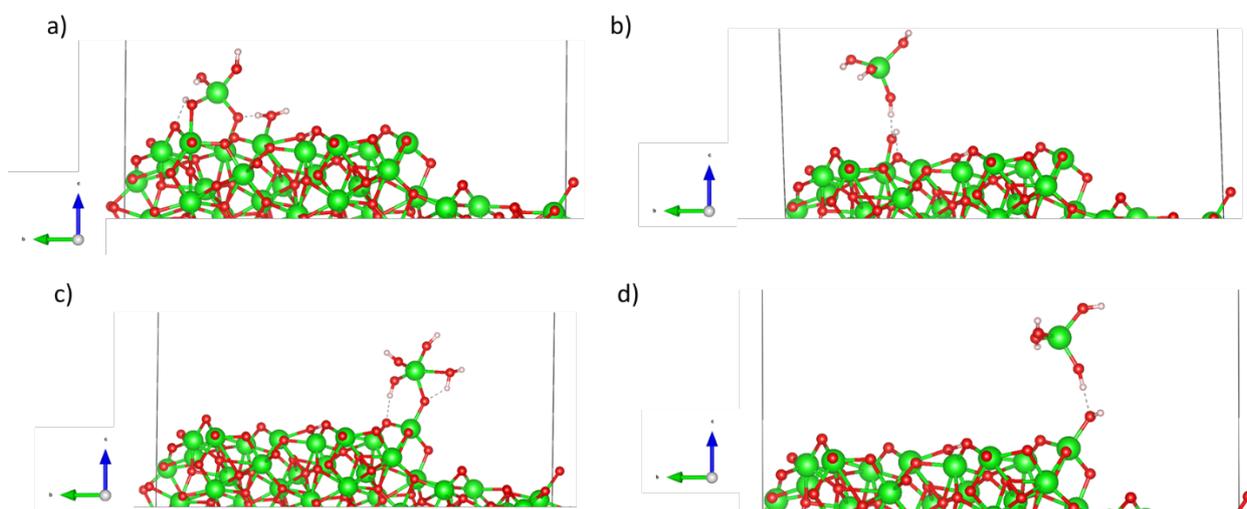


Figure V. 15: Vue en perspective de la structure la plus stable des états a) et c) initiaux et b) et d) finaux de l'adsorption de la molécule de $Zr(OH)_4$ sur la surface à marches de ZrO_2 monoclinique $\bar{1}\bar{1}01$ (en position 1 : a et b, position 2 : c et d). Les atomes de zirconium sont présentés en vert. Les oxygènes du bulk sont en rouge et les atomes d'hydrogène sont en blanc.

Pour la surface à marches ($\bar{1}01$), la structure la plus stable de l'état initial présente deux liaisons Zr-O. L'énergie de détachement d'une molécule $Zr(OH)_4$ de la terrasse est égale à 1,90 eV. Elle correspond à la cassure de deux liaisons Zr-O. La valeur de cette énergie est de 0,42 eV, suffisante pour la cassure d'une liaison Zr-O pour le détachement de la molécule de la marche de cette surface.

Pour les deux surfaces, le détachement d'une molécule $Zr(OH)_4$ est plus favorisé (moins endothermique) au niveau de la marche. Ces résultats sont en accord avec les résultats précédents prouvant que la marche est plus réactive que la terrasse. En plus, le détachement d'une molécule $Zr(OH)_4$ de la surface ($\bar{1}01$) est moins endothermique que son détachement de la surface ($\bar{1}11$) et donc plus favorisé dans le cas de la surface ($\bar{1}01$).

V. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité, sa mise en œuvre à l'aide du code de calcul VASP.

Nous avons ensuite évalué la réactivité de surface du dioxyde de zirconium en milieux aqueux. Dans cette partie nous avons considéré deux surfaces à marches les plus stables ($\bar{1}11$) et ($\bar{1}01$) respectivement. Nous avons exposé l'étude de trois étapes proposées dans les mécanismes de dissolution de ce matériau pour comprendre les mécanismes de sa faible solubilité :

- (i) L'étude de la réactivité d'une molécule d'eau sur la surface à marches montre que les sites de surfaces de la marche sont plus réactifs que les sites de terrasse. L'adsorption d'une molécule d'eau sur la surface à marches est plus exothermique que son adsorption sur les surfaces parfaites. Les molécules d'eau près de la marche se dissocient et forment des liaisons Zr-OH avec les Zr de la marche. Ces sites Zr verraient leur interaction avec le substrat affaiblie.
- (ii) Nous avons exposé aussi les différentes étapes d'hydratation de la surface à différents taux de recouvrement. Nous avons montré que la surface à marches ($\bar{1}11$) présente des énergies d'hydratation moins exothermiques que la surface à marches ($\bar{1}01$) de la zircone monoclinique. Ce comportement est opposé à celui observé pour les surfaces parfaites. La surface à marches ($\bar{1}01$) serait la surface la plus réactive en milieux aqueux.

- (iii) La réactivité d'une molécule $Zr(OH)_4$ sur la surface a été étudiée aussi dans ce chapitre. Le détachement d'une molécule $Zr(OH)_4$ de la surface hydratée n'est pas facilement atteint et requière une énergie importante (20 eV pour la coupure des liaisons Zr-O). La réaction de désorption est moins coûteuse énergétiquement pour les surface à marches que les terrasses, et sur la $(\bar{1}01)$ que sur la $(\bar{1}11)$. L'hydratation de la surface du ZrO_2 pour la formation des complexes activés semble être l'étape limitante. Cela pourrait expliquer la faible dissolution du ZrO_2 en milieux aqueux.

Conclusions générales et perspectives

L'oxyde de zirconium est un matériau très utilisé dans le domaine du nucléaire. Il est par exemple considéré comme une matrice inerte prometteuse pour le stockage des déchets nucléaires, tels que les combustibles irradiés et les gaines compactées issues du retraitement du combustible usés, dans les milieux géologiques profonds. Il est donc important d'étudier le comportement de ce matériau dans les milieux naturels. La détermination de la solubilité, en milieux aqueux, de l'oxyde de zirconium est ainsi indispensable pour l'évaluation des risques de contamination à long terme.

Dans un premier temps, un protocole analytique robuste a été développé pour mesurer, au plus précis possible, les faibles concentrations du zirconium en solution. En réduisant les sources de contaminations de nos échantillons avec le zirconium provenant des produits chimiques, du matériel utilisé, des appareils de mesure et de l'étape de l'ultrafiltration, nous avons pu réduire les incertitudes sur la mesure des très faibles concentrations du Zr(IV) en solution avec une limite de quantification très basse, de l'ordre de $\approx 10^{-11}$ mol·L⁻¹.

Dans un second temps, des mesures de solubilités ont été effectuées sur deux formes cristallographiques du ZrO₂ : monoclinique et cubique. L'équilibre a été approché depuis les conditions de sous-saturation, dans un domaine de pH [0-2], avec différents rapports $S_{\text{ZrO}_2}/V_{\text{solution}}$ (10^4 , 5×10^3 , 10^5 , 10^6 et 2×10^6 m⁻¹) en milieux NaCl/NaClO₄ de concentration égale à 0,01 mol·L⁻¹.

De nouvelles données de solubilité ont été obtenues pour les deux structures cristallines étudiées. En effet, les valeurs de solubilité mesurées pour l'oxyde de zirconium monoclinique bien cristallisé, pour des pH > 1.5 sont plus faibles que celles publiées dans la littérature ; entre $(5,9 \pm 4,1) \times 10^{-10}$ mol·L⁻¹ à pH 1,5 et $(2,4 \pm 1,9) \times 10^{-10}$ mol·L⁻¹ à pH 2. Les valeurs de solubilité de l'oxyde de zirconium de structure cubique, stabilisée à l'yttrium, est supérieure de deux ordres de grandeur à celle de la phase monoclinique. Cette différence est attribuée à l'effet de la taille des particules ainsi qu'une contribution de l'effet de la structure cristalline sur la solubilité.

En outre, la solubilité est contrôlée par les espèces thermodynamiquement stables à l'équilibre. Le modèle thermodynamique d'hydrolyse proposé par Brown et al. (Brown et al. 2005) nous a

permis de déterminer la distribution de ces à l'équilibre ainsi que de déterminer les constantes de solubilité pour les deux structures cristallines de ZrO_2 . Notre approche expérimentale a permis de réduire significativement les incertitudes sur les constantes de solubilité et de supposer que les valeurs de solubilité obtenues pour les deux solides correspondent à la solubilité des solides bien cristallisés. Cette première étude a permis de mettre en évidence la relation entre les valeurs de solubilité et les propriétés du solide étudié, en particulier la structure cristalline, la composition de l'échantillon et la taille des nanoparticules.

Compte tenu de l'effet des modifications cristallines sur la solubilité, l'effet de la modification de structure dû à l'altération a été examiné jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Pour ce, les échantillons ont été tout d'abord caractérisés tant du point de vue morphologique que chimique afin de les connaître avant leur mise en contact avec les solutions aqueuses. Les échantillons étudiés sont bien cristallisés ne contenant pas d'amorphe ni d'impuretés. Ces échantillons sont formés d'un mélange de particules nanométriques individuelles de taille égale à de 28 nm et 5,9 nm respectivement pour ZrO_2 monoclinique et cubique, et agglomérées (≈ 90 nm). Les techniques de caractérisations fines ont été ensuite utilisées pour suivre l'évolution de la surface de ZrO_2 en milieux aqueux. Les résultats des caractérisations par DRX, SAXS et les techniques de microscopie en haute résolution ont montré que, au contact avec les milieux aqueux et à l'équilibre, les échantillons étudiés restent bien cristallisés. Aucun effet d'altération de surface n'a été observé, même à l'échelle de la monocouche de surface de ZrO_2 .

De plus, les faibles valeurs de solubilité de ZrO_2 cristallin ont été reliées à la faible réactivité de la surface de ces solides lors de la dissolution et à l'équilibre. L'étude de la réactivité de surface à l'interface ZrO_2 /solution aqueuse nous a permis d'évaluer la densité de surface impliquée dans le processus de dissolution : elle est très faible et inférieure à une monocouche pour les deux polymorphes.

La complexité des mécanismes mis en jeu lors de la dissolution de l'oxyde de zirconium rend difficile l'étude de celle-ci, à l'échelle nanométriques, par les études expérimentales seules. L'un des objectifs de cette thèse était donc de contribuer à la compréhension des mécanismes de la faible dissolution en couplant la modélisation théorique du système ZrO_2 /solution aqueuse aux résultats expérimentaux. Pour ce, nous avons étudié la réactivité de surface de deux terminaisons les plus stables (et $\bar{1}01$) du ZrO_2 monoclinique en milieux aqueux. Les énergies d'adsorption de l'eau sur les surfaces étudiées pourraient être différentes selon la position du site de surface réactif (sites de coins, de marches ou de terrasse). Cette étude a été donc réalisée

en tenant compte des différents sites de surfaces et nous a permis de déduire que les sites de surfaces de la marche sont plus réactifs que les sites de terrasse et sont probablement les sites les plus réactifs qui contrôlent la solubilité de la zirconite monoclinique.

Par ailleurs, la dissolution du ZrO_2 dans les milieux aqueux à des pH plutôt neutres est contrôlée par l'espèce thermodynamiquement stable $Zr(OH)_4$. Or, dans ce domaine de pH nous avons montré que (i) l'hydratation et la protonation de la surface de la zirconite monoclinique semblent être l'étape limitante de la dissolution, (ii) la formation d'un complexe activé à la surface du solide, favorisant la dissociation, s'avère difficile et requière une énergie importante et (iii) seulement une très faible densité de sites de surface est impliquée dans le processus de dissolution, de l'ordre de 2×10^{-6} % de la surface. Ces faits sont à l'origine de la faible dissolution de la zirconite monoclinique en milieux aqueux. De plus, l'étude de la réactivité d'une molécule $Zr(OH)_4$ sur la surface de la zirconite nous a permis de conclure que la formation de cette molécule sur les marches est favorisée, impliquant les sites de surfaces les plus énergétiques, et facilitant ainsi la dissociation.

L'un des objectifs de ce travail a consisté à la détermination précise des concentrations de zirconium en solution avec une caractérisation fine des matériaux étudiés pour suivre l'évolution morphologique et structurale lors de l'altération. Cette méthode analytique peut être étendue à l'étude des oxydes tétravalents présentant des faibles valeurs de solubilité.

L'objectif ultime de cette thèse étant de comprendre les réactions mises en jeu dans le processus de dissolution en mettant au point un modèle capable de reproduire l'ensemble des réactions intervenant à la surface du solide lors de la dissolution, pour la prédiction du comportement mécanique et chimique du solide à long terme. Nous avons étudié, dans ces travaux, la réactivité de la surface de la zirconite dans l'eau avec une molécule $Zr(OH)_4$ sur quelques sites de surface. Le challenge est de pouvoir étudier la réactivité de la surface avec toutes les molécules thermodynamiquement stables, à l'équilibre, en considérant tous les sites énergétiques. Il pourrait être ainsi envisagé d'étudier la probabilité de dissolution de chaque site par les méthodes *Kinetic Monte Carlo* (KMC) en se basant sur le modèle de dissolution des minéraux présenté et détaillé par Lasaga and Luttge (Lasaga and Lüttge 2003).

Références bibliographiques

- Aagaard, P., and H. C. Helgeson. 1982. "Thermodynamic and Kinetic Constraints on Reaction Rates among Minerals and Aqueous Solutions; I, Theoretical Considerations." *American Journal of Science* 282 (3): 237–85. <https://doi.org/10.2475/ajs.282.3.237>.
- Adamo, Carlo, and Vincenzo Barone. 2002. "Physically Motivated Density Functionals with Improved Performances: The Modified Perdew–Burke–Ernzerhof Model." *The Journal of Chemical Physics* 116 (14). American Institute of Physics: 5933–40. <https://doi.org/10.1063/1.1458927>.
- Altmaier, M., Volker Neck, and Thomas Fanghänel. 2004. "Solubility and Colloid Formation of Th(IV) in Concentrated NaCl and MgCl₂ Solution." *Radiochimica Acta* 92 (9–11). <https://doi.org/10.1524/ract.92.9.537.54983>.
- Amberg, Marcel, and John R. Günter. 1996. "Metastable Cubic and Tetragonal Zirconium Dioxide, Prepared by Thermal Oxidation of the Dichalcogenides." *Solid State Ionics* 84 (3–4). Elsevier: 313–21. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00020-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00020-3).
- and, E. J. Baerends, and O. V. Gritsenko. 1997. "A Quantum Chemical View of Density Functional Theory." American Chemical Society . <https://doi.org/10.1021/JP9703768>.
- Baldinozzi, G., D. Simeone, D. Gosset, and M. Dutheil. 2003. "Neutron Diffraction Study of the Size-Induced Tetragonal to Monoclinic Phase Transition in Zirconia Nanocrystals." *Physical Review Letters* 90 (21). American Physical Society: 216103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.216103>.
- Bartolotti, J. L., and K. Flurchick. 1996. "An Introduction to Computational Chemistry." *Rev. Comput. Chem.* 7: 187.
- Becke, Axel D. 1993. "A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-functional Theories." *The Journal of Chemical Physics* 98 (2). American Institute of Physics: 1372–77. <https://doi.org/10.1063/1.464304>.
- Beena Tyagi, Kalpesh Sidhpuria, and Basha Shaik, and Raksh Vir Jasra. 2006. "Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Using Sol–Gel and Precipitation Techniques." American Chemical Society . <https://doi.org/10.1021/IE060519P>.
- Beie, H. J. , A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann and H. J. Sell. 1994. "Examination of the Corrosion Mechanism of Zirconium Alloy." In , In A.M. Ga, 615.
- Bellon, K., D. Chaumont, and D. Stuerger. 2001. "Flash Synthesis of Zirconia Nanoparticles by Microwave Forced Hydrolysis." *Journal of Materials Research* 16 (09). Cambridge University Press: 2619–22. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0360>.
- Bertrand, G., and R. Mévrel. 1997. "Zirconia Coatings Realized by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapordeposition." *Thin Solid Films* 292 (1–2). Elsevier: 241–46. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09099-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09099-2).
- Biber, Madeleine V., Maria dos Santos Afonso, and Werner Stumm. 1994. "The Coordination Chemistry of Weathering: IV. Inhibition of the Dissolution of Oxide Minerals." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (9). Pergamon: 1999–2010. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90280-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90280-1).

- Bloch, Felix. 1929. "Über Die Quantenmechanik Der Elektronen in Kristallgittern." *Zeitschrift Fur Physik* 52 (7–8). Springer-Verlag: 555–600. <https://doi.org/10.1007/BF01339455>.
- Blöchl, P. E. 1994. "Projector Augmented-Wave Method." *Physical Review B* 50 (24). American Physical Society: 17953–79. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- Bouvier, P. 2000. "Etude Raman Des Distributions de Phase et de Contrainte Dans Des Couches d'oxydation d'alliages de Zirconium."
- Brachet, G.C., J. Pelchat, D. Hamon, R. Maury, P. Jacques, and J.-P. Mardon. 2002. "Mechanical Behaviour at Room Temperature and Metallurgical Study Op Low-Tin Zy-4 and M5TM (Zr-NbO) Alloys after Oxidation at 1100 Deg. C and Quenching." https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:34014770.
- Bragg, William. 1934. *The Crystalline State*,. New York: Macmillan. <http://www.worldcat.org/title/crystalline-state/oclc/8012953>.
- Brown, Paul L., Federico J. Mompean, Jane. Perrone, Myriam. Illemassène, and OECD Nuclear Energy Agency. 2005. *Chemical Thermodynamics of Zirconium*. Elsevier. <https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=E-2CAg6Mhc4C&oi=fnd&pg=PP1&dq=Brown+Curti+Grambow&ots=zTz9DeNnuc&sig=IJhdHFFN8cRdgy1paq885rNDM#v=onepage&q=Brown+Curti+Grambow&f=false>.
- Bryner, J.S. 1979. "The Cyclic Nature of Corrosion of Zircaloy-4 in 633 K Water." *Journal of Nuclear Materials* 82 (1). North-Holland: 84–101. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(79\)90042-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90042-4).
- Bundschuh, T., R. Knopp, R. Müller, J. I. Kim, Volker Neck, and Thomas Fanghänel. 2000. "Application of LIBD to the Determination of the Solubility Product of Thorium(IV)-Colloids." *Radiochimica Acta* 88 (9–11). De Gruyter Oldenbourg: 625–32. <https://doi.org/10.1524/ract.2000.88.9-11.625>.
- Cho, Hye-Ryun, Clemens Walther, Jörg Rothe, Volker Neck, Melissa A. Denecke, Kathy Dardenne, and Thomas Fanghänel. 2005. "Combined LIBD and XAFS Investigation of the Formation and Structure of Zr(IV) Colloids." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 383 (1): 28–40. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3354-6>.
- Christensen, A., and Emily A. Carter. 1998. "First-Principles Study of the Surfaces of Zirconia." *Physical Review B* 58 (12): 8050–64. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.8050>.
- Claire Mayant. 2009. "Etude Des Propriétés de Rétention et de Transport de La Magnétite Dans Un État Compacté.", Thèse.
- Costa, Gustavo C. C., Sergey V. Ushakov, Ricardo H. R. Castro, Alexandra Navrotsky, and Reginaldo Muccillo. 2010. "Calorimetric Measurement of Surface and Interface Enthalpies of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ)." *Chemistry of Materials* 22 (9). American Chemical Society: 2937–45. <https://doi.org/10.1021/cm100255u>.
- Curti, E., and C. Degueldre. 2002. "Solubility and Hydrolysis of Zr Oxides: A Review and Supplemental Data." *Radiochimica Acta* 90 (9–11). https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.801.
- Desgreniers, Serge, and Ken Lagarec. 1999. "High-Density ZrO₂ and HfO₂ : Crystalline Structures and Equations of State." *Physical Review B* 59 (13). American Physical Society: 8467–72. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.8467>.
- Deželić, N., H. Bilinski, and R.H.H. Wolf. 1971. "Precipitation and Hydrolysis of Metallic Ions—IV: Studies on the Solubility of Aluminum Hydroxide in Aqueous Solution." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 33 (3). Pergamon: 791–98. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80479-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80479-7).

- Digne, M., P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H. Toulhoat. 2002. "Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces: A DFT Study." *Journal of Catalysis* 211 (1). Academic Press: 1–5. <https://doi.org/10.1006/JCAT.2002.3741>.
- Dirac, P. A. M. 1930. "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom." *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26 (03). Cambridge University Press: 376. <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>.
- Ekberg, Christian, Göran Källvenius, Yngve Albinsson, and Paul L. Brown. 2004. "Studies on the Hydrolytic Behavior of Zirconium(IV)." *Journal of Solution Chemistry* 33 (1): 47–79. <https://doi.org/10.1023/B:JOSL.0000026645.41309.d3>.
- Elshazly, Ezzat S., S.M. El-Hout, and M. El-Sayed Ali. 2011. "Yttria Tetragonal Zirconia Biomaterials: Kinetic Investigation." *Journal of Materials Science & Technology* 27 (4). Elsevier: 332–37. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60070-4](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60070-4).
- Emsley, John. 1989. *The Elements*. 2. ed. Oxford: Clarendon Press. <http://www.worldcat.org/title/elements/oclc/909355703>.
- Fathima, John Bani, Arivalagan Pugazhendhi, and Rose Venis. 2017. "Synthesis and Characterization of ZrO₂ Nanoparticles-Antimicrobial Activity and Their Prospective Role in Dental Care." *Microbial Pathogenesis* 110 (September): 245–51. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2017.06.039>.
- Favergeon, J. 2001. "Anisotropie Dans l'oxydation Du Zirconium et de Ses Alliages - Conséquences Cinétiques, Texturales et Mécaniques - Apports Expérimentaux et de Modélisation."
- Freychet, Guillaume. 2017. "Analyses Morphologiques et Dimensionnelles de Nanostructures Organisées Par Diffusion Centrale Des Rayons X."
- Fujimori, Haruo, Tetsuya Matsui, Taiko Ajiro, Kenji Yokose, Yu-Ming Hsueh, and Shigeru Izumi. 1992. "Detection of Fine Particles in Liquids by Laser Breakdown Method." *Japanese Journal of Applied Physics* 31 (Part 1, No. 5A). IOP Publishing: 1514–18. <https://doi.org/10.1143/JJAP.31.1514>.
- Furrer, Gerhard, and Werner Stumm. 1986. "The Coordination Chemistry of Weathering: I. Dissolution Kinetics of δ -Al₂O₃ and BeO." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50 (9). Pergamon: 1847–60. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90243-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90243-7).
- Garcia, E.A., and G. Béranger. 1999. "Diffusion Model for the Oxidation of Zircaloy-4 at 400°C in Steam. The Influence of Metallurgical Structure (Precipitates and Grain Size)." *Journal of Nuclear Materials* 273 (2). North-Holland: 221–27. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00691-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00691-6).
- Garvie, R. C. 1978. "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals." *The Journal of Physical Chemistry* 82 (2). American Chemical Society: 218–24. <https://doi.org/10.1021/j100491a016>.
- Gibert, C. 1998. "Influence de l'irradiation et de La Présence de Lithium Sur La Nature Cristallographique de La Zircone Dans Le Cadre de l'étude de La Corrosion Du Zircalloy – 4 En Milieu Réacteur à Eau Pressurisée."
- Godlewski, J. 1990. "Oxydation d'alliages de Zirconium En Vapeur d'eau : Influence de La Zircone Tétragonale Sur Le Mécanisme de Croissance de l'oxyde."
1994. "How the Tetragonal Zirconia Is Stabilized in the Oxide Scale That Is Formed on a Zirconium Alloy Corroded at 400 °C in Steam." In , 663.Thèse.

- Goldak, J., L. T. Lloyd, and C. S. Barrett. 1966. "Lattice Parameters, Thermal Expansions, and Grüneisen Coefficients of Zirconium, 4.2 to 1130°K." *Physical Review* 144 (2). American Physical Society: 478–84. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.144.478>.
- Gordon, Richard, Robert Bender, and Gabor T. Herman. 1970. "Algebraic Reconstruction Techniques (ART) for Three-Dimensional Electron Microscopy and X-Ray Photography." *Journal of Theoretical Biology* 29 (3). Academic Press: 471–81. [https://doi.org/10.1016/0022-5193\(70\)90109-8](https://doi.org/10.1016/0022-5193(70)90109-8).
- Gosmain, L, C Valot, D Ciosmak, and O Sicardy. 2001. "Study of Stress Effects in the Oxidation of Zircaloy-4." *Solid State Ionics* 141–142 (May). Elsevier: 633–40. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00790-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00790-1).
- Grambow, Bernd, Johan Vandenborre, Tomo Suzuki-Muresan, Violaine Philippini, Abdesselam Abdelouas, Philippe Deniard, and Stéphane Jobic. 2017. "Solubility Equilibrium and Surface Reactivity at Solid/Liquid Interfaces of Relevance to Disposal of Nuclear Waste." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 114 (November). Academic Press: 172–81. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2017.05.038>.
- Gran, Gunnar. 1952. "Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations. Part II." *The Analyst* 77 (920). The Royal Society of Chemistry: 661. <https://doi.org/10.1039/an9527700661>.
- Gray, Alan L. 1985. "The ICP as an Ion Source—origins, Achievements and Prospects." *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 40 (10–12). Elsevier: 1525–37. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(85\)80176-2](https://doi.org/10.1016/0584-8547(85)80176-2).
- Gremillard, Laurent. 2009. "Biocéramiques: Des Monolithes Aux Composites."
- H. Schnablegger and Y. Singh. 2006. *A Practical Guide to SAXS*. Ed Anton Paar, Autriche.
- Hammer, B., L. B. Hansen, and J. K. Nørskov. 1999. "Improved Adsorption Energetics within Density-Functional Theory Using Revised Perdew-Burke-Ernzerhof Functionals." *Physical Review B* 59 (11). American Physical Society: 7413–21. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7413>.
- Hannink, Richard H. J., Patrick M. Kelly, and Barry C. Muddle. 2004. "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics." *Journal of the American Ceramic Society* 83 (3). Wiley/Blackwell (10.1111): 461–87. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>.
- Hattori, Masatoshi, Yasuo Takeda, Yoshinori Sakaki, Akihiro Nakanishi, Satoshi Ohara, Kazuo Mukai, Jin-Ho Lee, and Takehisa Fukui. 2004. "Effect of Aging on Conductivity of Yttria Stabilized Zirconia." *Journal of Power Sources* 126 (1–2). Elsevier: 23–27. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2003.08.018>.
- Heimann, Robert B., and T. T. Vandergraaf. 1988a. "Cubic Zirconia as a Candidate Waste Form for Actinides: Dissolution Studies." *Journal of Materials Science Letters* 7 (6): 583–86. <https://doi.org/10.1007/BF01730301>.
- Heimann, Robert B., and T.T. Vandergraaf. 1988b. "Cubic Zirconia as Candidate Waste Form for Actinides:Dissolution Studies." *Journal of Materials Science Letters* 7, 583–86.
- Helgeson, Harold C., William M. Murphy, and Per Aagaard. 1984. "Thermodynamic and Kinetic Constraints on Reaction Rates among Minerals and Aqueous Solutions. II. Rate Constants, Effective Surface Area, and the Hydrolysis of Feldspar." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (12). Pergamon: 2405–32. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90294-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90294-1).

- Hellwig, C.; Pouchon, M.; Restani, R.; Ingold, F.; Bart, G. 2006. "Fabrication and Microstructure Characterization of Inert Matrix Fuel Based on Yttria Stabilized Zirconia." *Fuel and Energy Abstracts* 47 (5): 327. [https://doi.org/10.1016/S0140-6701\(06\)82129-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6701(06)82129-6).
- Heyd, Jochen, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. 2003. "Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential." *The Journal of Chemical Physics* 118 (18). American Institute of Physics: 8207–15. <https://doi.org/10.1063/1.1564060>.
- Hofmann, Alexander, and Joachim Sauer. 2004. "Surface Structure of Hydroxylated and Sulfated Zirconia. A Periodic Density-Functional Study [†]." *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (38): 14652–62. <https://doi.org/10.1021/jp049220f>.
- Hohenberg, P., and W. Kohn. 1964. "Inhomogeneous Electron Gas." *Physical Review* 136 (3B). American Physical Society: B864–71. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- Howard, C. J., R. J. Hill, and B. E. Reichert. 1988. "Structures of ZrO₂ Polymorphs at Room Temperature by High-Resolution Neutron Powder Diffraction." *Acta Crystallographica Section B Structural Science* 44 (2): 116–20. <https://doi.org/10.1107/S0108768187010279>.
- "[Http://U759.Curie.u-Psud.Fr/Softwaresu759.Html](http://U759.Curie.u-Psud.Fr/Softwaresu759.Html)."
- "[Http://Www.Slicer3D.Org](http://Www.Slicer3D.Org)."
- "IAEA Annual Report for 2004 | IAEA." Accessed October 9, 2018. <https://www.iaea.org/publications/reports/annual-report-2004>.
- Ignatchenko, Alexey, Donald G. Nealon, Roy Dushane, and Keith Humphries. 2006. "Interaction of Water with Titania and Zirconia Surfaces." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 256 (1–2): 57–74. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.04.031>.
- "Instructions for Use 716 DMS Titrino, English." n.d. Accessed October 5, 2018. <https://www.metrohm.com/en/documents/87161013>.
- Izumida, Shin-ya, Kin-ya Onishi, and Mitsunori Saito. 1998. "Estimation of Laser-Induced Breakdown Threshold of Microparticles in Water." *Japanese Journal of Applied Physics* 37 (Part 1, No. 4A). IOP Publishing: 2039–42. <https://doi.org/10.1143/JJAP.37.2039>.
- Jolivet, Jean-Pierre. 1994. *De La Solution à l'oxyde*.
- Jomard, G., T. Petit, A. Pasturel, L. Magaud, G. Kresse, and J. Hafner. 1999. "First-Principles Calculations to Describe Zirconia Pseudopolymorphs." *Physical Review B* 59 (6): 4044–52. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.4044>.
- Katz, Lewis. 1964. "X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies (Guinier, A.)." *Journal of Chemical Education* 41 (5). Division of Chemical Education : 292. <https://doi.org/10.1021/ed041p292.2>.
- Kawai, Takeshi, Atushi Fujino, and Kijiro Kon-No. 1996. "Synthesis of Monodisperse ZrO₂ Particles in Polyoxyethylated Nonionic Reversed Micelles." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 109 (April). Elsevier: 245–53. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(96\)03458-9](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03458-9).
- Kim, Eui-Tae, and Soon-Gil Yoon. 1993. "Characterization of Zirconium Dioxide Film Formed by Plasma Enhanced Metal-Organic Chemical Vapor Deposition." *Thin Solid Films* 227 (1): 7–12. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90179-S](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90179-S).

- Kisi, Erich H., and C.J. Howard. 1998. "Crystal Structures of Zirconia Phases and Their Inter-Relation." *Key Engineering Materials* 153–154 (February): 1–36.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.153-154.1>.
- Klimeš, Jiří, David R Bowler, and Angelos Michaelides. 2010. "Chemical Accuracy for the van Der Waals Density Functional." *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2): 022201.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/2/022201>.
- Kobayashi, Taishi, Takayuki Sasaki, Ikuji Takagi, and Hirotake Moriyama. 2007. "Solubility of Zirconium (IV) Hydrous Oxides." *Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY* 44 (February 2014): 90–94. <https://doi.org/10.3327/jnst.44.90>.
- KOBAYASHI, Taishi, Takayuki SASAKI, Ikuji TAKAGI, and Hirotake MORIYAMA. 2007. "Solubility of Zirconium(IV) Hydrous Oxides." *Journal of Nuclear Science and Technology* 44 (1): 90–94.
<https://doi.org/10.1080/18811248.2007.9711260>.
- Kohn, W., and L. J. Sham. 1965. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects." *Physical Review* 140 (4A). American Physical Society: A1133–38.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- Korhonen, Satu T., Monica Calatayud, and A. Outi I. Krause. 2008. "Stability of Hydroxylated (111) and (101) Surfaces of Monoclinic Zirconia: A Combined Study by DFT and Infrared Spectroscopy." *Journal of Physical Chemistry C*. <https://doi.org/10.1021/jp8008546>.
- Kovalenko, P. N.; Bagdasarov, K. N. 1961. *Determination of Zirconium Hydroxide Dissolution Rate. Zhur. Neorg. Khim.*; Vol. 6.
- Kresse, G., and J. Furthmüller. 1996a. "Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set." *Computational Materials Science* 6 (1). Elsevier: 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- 1996b. "Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set." *Physical Review B* 54 (16). American Physical Society: 11169–86.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- Kresse, G., and J. Hafner. 1993. "*Ab Initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals." *Physical Review B* 47 (1). American Physical Society: 558–61. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
1994. "*Ab Initio* Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal–amorphous-Semiconductor Transition in Germanium." *Physical Review B* 49 (20). American Physical Society: 14251–69.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>.
- Kresse, G., J. Hafner, and A. Pasturel. 1999. "First-Principles Calculations to Describe Zirconia Pseudopolymorphs." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.4044>.
- Lagache, M. 1965. "Contribution ç l'étude de l'altération Des Feldspaths Dans l'eau Entre 100° et 200°, Sous Diverses Pressions de CO₂ et Application à La Synthèse Des Minéraux Argileux." *Bull. Soc. Fr. Min.Crist.*, no. 88: 223–53.
- Lagache, M., J. Wyart, and J. Sabatier. 1961a. "Dissolution Des Feldspars Alcalins Dans l'eau Pure Ou Chargée de CO₂ à 200°C." *CRASP*, no. 253: 2019–22.
- 1961b. "Mécanisme de La Dissolution Des Feldspaths Alcalins Dans l'eau Pure Ou Chargée de CO₂ à 200°C." *CRASP*, no. 253: 2296–99.

- LANG, S. M. 1964. "Axial Thermal Expansion of Tetragonal ZrO, Between 1150° and 1700°C." *Journal of the American Ceramic Society* 47 (12). Wiley/Blackwell (10.1111): 641–44. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb13125.x>.
- Lasaga, Antonio C. 1984. "Chemical Kinetics of Water-Rock Interactions." *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 89 (B6). Wiley-Blackwell: 4009–25. <https://doi.org/10.1029/JB089iB06p04009>.
- Lasaga, Antonio C., and Andreas Lüttge. 2003. "A Model for Crystal Dissolution." *European Journal of Mineralogy* 15 (4): 603–15. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-0603>.
- Lee, Kyuho, Éamonn D. Murray, Lingzhu Kong, Bengt I. Lundqvist, and David C. Langreth. 2010. "A Higher-Accuracy van Der Waals Density Functional," March. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.081101>.
- Lemaignan, Clément, and Arthur T. Motta. 2006. "Zirconium Alloys in Nuclear Applications." In *Materials Science and Technology*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0111>.
- Levin, Ernest M., Carl R. Robbins, Howard F. McMurdie, and American Ceramic Society. 1964. *Phase Diagrams for Ceramists*. Columbus Ohio: American Ceramic Society. <http://www.worldcat.org/title/phase-diagrams-for-ceramists/oclc/1989950>.
- Li, Ping, Chen, I-Wei. 1994. "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-Ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants." *J.Am.Ceram.Soc.* 77 ([1]): 118–28.
- Li, Chen, and Penner-Hahn. 1993. "X-Ray-Absorption Studies of Zirconia Polymorphs. I. Characteristic Local Structures." *Physical Review. B, Condensed Matter* 48 (14): 10063–73. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10007279>.
- Li, X., C.-K. Loong, P. Thiyagarajan, G.A. Lager, and R. Miranda. 2000. "Small-Angle Neutron Scattering Study of Nanophase Zirconia in a Reverse Micelle Synthesis." *Journal of Applied Crystallography* 33 (3): 628–31. <https://doi.org/10.1107/S0021889899012777>.
- Lo, S.-H., D.A. Buchanan, Y. Taur, and W. Wang. 1997. "Quantum-Mechanical Modeling of Electron Tunneling Current from the Inversion Layer of Ultra-Thin-Oxide NMOSFET's." *IEEE Electron Device Letters* 18 (5): 209–11. <https://doi.org/10.1109/55.568766>.
- Lubig, A., Ch. Buchal, D. Guggi, C.L. Jia, and B. Stritzker. 1992. "Epitaxial Growth of Monoclinic and Cubic ZrO₂ on Si(100) without Prior Removal of the Native SiO₂." *Thin Solid Films* 217 (1–2). Elsevier: 125–28. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90617-K](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90617-K).
- Lützenkirchen, Johannes, Jean-François Boily, Lars Lövgren, and Staffan Sjöberg. 2002. "Limitations of the Potentiometric Titration Technique in Determining the Proton Active Site Density of Goethite Surfaces." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (19). Pergamon: 3389–96. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00948-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00948-1).
- Marmier, Nicolas, Annie Delisée, and Francine Fromage. 1999. "Surface Complexation Modeling of Yb(III), Ni(II), and Cs(I) Sorption on Magnetite." *Journal of Colloid and Interface Science* 211 (1). Academic Press: 54–60. <https://doi.org/10.1006/JCIS.1998.5968>.
- Mastrorarde, David N. 1997. "Dual-Axis Tomography: An Approach with Alignment Methods That Preserve Resolution." *Journal of Structural Biology* 120 (3): 343–52. <https://doi.org/10.1006/jsbi.1997.3919>.

- Messaoudil, Cédric, Thomas Boudier, Carlos Sorzano, and Sergio Marco. 2007. "Tomo: Tomography Software for Three-Dimensional Reconstruction in Transmission Electron Microscopy." *BMC Bioinformatics* 8 (1): 288. <https://doi.org/10.1186/1471-2105-8-288>.
- Michel, Nathalie. 2005. "Étude de La Solubilité Des Oxydes et Oxohydroxydes de Zirconium Caractérisés : Effets Des Propriétés Du Solide et de Sa Surface." *Http://Www.Theses.Fr*, January. Nantes. <http://www.theses.fr/2005NANT2075>.
- Miehlich, Burkhard, Andreas Savin, Hermann Stoll, and Heinzwerner Preuss. 1989. "Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr." *Chemical Physics Letters* 157 (3). North-Holland: 200–206. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87234-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87234-3).
- Missana, Tiziana, Miguel García-Gutiérrez, and Victor Fernández. 2003. "Uranium (VI) Sorption on Colloidal Magnetite under Anoxic Environment: Experimental Study and Surface Complexation Modelling." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (14). Pergamon: 2543–50. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01350-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01350-9).
- Moon, Young Tae, Do Kyung Kim, and Chong Hee Kim. 1995. "Preparation of Monodisperse ZrO₂ by the Microwave Heating of Zirconyl Chloride Solutions." *Journal of the American Ceramic Society* 78 (4). Wiley/Blackwell (10.1111): 1103–6. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08448.x>.
- Morse, John W., and Fred T. Mackenzie. 1990. *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Elsevier. https://books.google.fr/books/about/Geochemistry_of_Sedimentary_Carbonates.html?id=3Cvk2lkukgEC&redir_esc=y.
- Moya, J.S, M Diaz, J.F Bartolomé, E Roman, J.L Sacedon, and J Izquierdo. 2000. "Zirconium Oxide Film Formation on Zircaloy by Water Corrosion." *Acta Materialia* 48 (18–19). Pergamon: 4749–54. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00267-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00267-6).
- Muccillo, E.N.S, and D.M Ávila. 2002. "Impedance Spectroscopy of Tetragonal Zirconia Polycrystals Doped with Ceria." *Materials Letters* 56 (4). North-Holland: 454–59. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00527-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00527-X).
- Neck, V., M. Altmaier, R. Müller, A. Bauer, Th. Fanghänel, and Jae-II Kim. 2003. "Solubility of Crystalline Thorium Dioxide." *Radiochimica Acta* 91 (5). <https://doi.org/10.1524/ract.91.5.253.20306>.
- Nielsen, Arne E. 1987. "Mechanisms and Rate Laws in Electrolyte Crystal Growth from Aqueous Solution." 600–614. <https://doi.org/10.1021/bk-1987-0323.ch029>.
- Nielsen, Arne E., and O. Söhnle. 1971. "Interfacial Tensions Electrolyte Crystal-Aqueous Solution, from Nucleation Data." *Journal of Crystal Growth* 11 (3): 233–42. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(71\)90090-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(71)90090-X).
- Nishizawa, Kaori, Takeshi Miki, Haruhiko Fukaya, Yoshitake Masuda, Kazuyuki Suzuki, and Kazumi Kato. 2008. "Surface Morphology Control of Zirconia Thin Films Prepared Using Novel Photochromic Molecules." *Thin Solid Films* 516 (9). Elsevier: 2635–38. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2007.04.088>.
- Oetzel, Christian, and Rolf Clasen. 2006. "Preparation of Zirconia Dental Crowns via Electrophoretic Deposition." *Journal of Materials Science* 41 (24). Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers: 8130–37. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0621-7>.

- Ohtaka, O., H. Fukui, T. Kunisada, T. Fujisawa, K. Funakoshi, W. Utsumi, T. Irifune, K. Kuroda, and T. Kikegawa. 2001. "Phase Relations and Equations of State of ZrO₂ under High Temperature and High Pressure." *Physical Review B* 63 (17). American Physical Society: 174108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.174108>.
- Ohtaka, Osarnu, Takamitsu Yamanaka, Shoichi Kume, Eiji Ito, and Alexandra Navrotsky. 1991. "Stability of Monoclinic and Orthorhombic Zirconia: Studies by High-Pressure Phase Equilibria and Calorimetry." *Journal of the American Ceramic Society* 74 (3). Wiley/Blackwell (10.1111): 505–9. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04051.x>.
- Ondik, Helen M., Howard F. McMurdie, American Ceramic Society., and Phase Equilibria Diagrams Data Center (U.S.). 1998. *Phase Diagrams for Zirconium and Zirconia Systems*. American Ceramic Society.
- Paier, J., M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán. 2006. "Screened Hybrid Density Functionals Applied to Solids." *The Journal of Chemical Physics* 124 (15): 154709. <https://doi.org/10.1063/1.2187006>.
- Panda, A.B., J.C. Roy, and P. Pramanik. 2003. "Thorium (IV) or Titanium (IV) Stabilized Tetragonal Zirconia Nanocrystalline Powders Processed by Chemical Synthesis." *Journal of the European Ceramic Society* 23 (16). Elsevier: 3043–47. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00091-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00091-8).
- Parkes, Michael A., Keith Refson, Mayeul d’Avezac, Gregory J. Offer, Nigel P. Brandon, and Nicholas M. Harrison. 2015. "Chemical Descriptors of Ytria-Stabilized Zirconia at Low Defect Concentration: An *Ab Initio* Study." *The Journal of Physical Chemistry A* 119 (24): 6412–20. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b02031>.
- Payne, M. C., M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. 1992. "Iterative Minimization Techniques for *Ab Initio* Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients." *Reviews of Modern Physics* 64 (4). American Physical Society: 1045–97. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>.
- Perdew, John P. 1986. "Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas." *Physical Review B* 33 (12). American Physical Society: 8822–24. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>.
- Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. 1996. "Generalized Gradient Approximation Made Simple." *Physical Review Letters* 77 (18). American Physical Society: 3865–68. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- Perdew, John P., Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. 2008. "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces." *Physical Review Letters* 100 (13). American Physical Society: 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- Perdew, John P., and Yue Wang. 1992. "Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy." *Physical Review B* 45 (23). American Physical Society: 13244–49. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- Philippini, Violaine, Aude Naveau, Hubert Catalette, and Stéphanie Leclercq. 2006. "Sorption of Silicon on Magnetite and Other Corrosion Products of Iron." *Journal of Nuclear Materials* 348 (1–2). North-Holland: 60–69. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2005.09.002>.
- Pilz, Ingrid, Otto Glatter, and Otto Kratky. 1979. "[11] Small-Angle x-Ray Scattering." *Methods in Enzymology* 61 (January). Academic Press: 148–249. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(79\)61013-3](https://doi.org/10.1016/0076-6879(79)61013-3).

- Pouchon, M.A., E. Curti, C. Degueldre, and L. Tobler. 2001. "The Influence of Carbonate Complexes on the Solubility of Zirconia: New Experimental Data." *Progress in Nuclear Energy* 38 (3–4): 443–46. [https://doi.org/10.1016/S0149-1970\(00\)00155-4](https://doi.org/10.1016/S0149-1970(00)00155-4).
- Rai, Dhanpat, Mikazu Yui, and Dean A. Moore. 2003. "Solubility and Solubility Product at 22°C of UO₂(c) Precipitated from Aqueous U(IV) Solutions." *Journal of Solution Chemistry* 32 (1). Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers: 1–17. <https://doi.org/10.1023/A:1022671530250>.
- Reimer, Ludwig, and H. (Helmut) Kohl. 2008. *Transmission Electron Microscopy : Physics of Image Formation*. Springer.
- Rietveld, H. M. 1969. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures." *Journal of Applied Crystallography* 2 (2): 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- Robert GUILLAUMONT. 2003. *UPDATE ON THE CHEMICAL THERMODYNAMICS OF URANIUM, NEPTUNIUM, PLUTONIUM, AMERICIUM AND TECHNETIUM*. Edited by Katy BEN SAID Federico J. MOMPEAN, Myriam ILLEMASSENE, Cristina DOMENECH-ORTI. Palaiseau, France.
- Rojas -Cervantes, M. L., R. M. Martin -Aranda, A. J. Lopez -Peinado, and J. De D. Lopez -Gonzalez. 1994. "ZrO₂ Obtained by the Sol-Gel Method: Influence of Synthesis Parameters on Physical and Structural Characteristics." *Journal of Materials Science* 29 (14). Kluwer Academic Publishers: 3743–48. <https://doi.org/10.1007/BF00357343>.
- Roy, C., and B. Burgess. 1970. "A Study of the Stresses Generated in Zirconia Films during the Oxidation of Zirconium Alloys." *Oxidation of Metals* 2 (3). Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers: 235–61. <https://doi.org/10.1007/BF00614620>.
- Rudling, Peter, and Gunnar Wikmark. 1999. "A Unified Model of Zircaloy BWR Corrosion and Hydriding Mechanisms." *Journal of Nuclear Materials* 265 (1–2): 44–59. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00613-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00613-8).
- Sasaki, Takayuki, T. Kobayashi, I. Takagi, and Hirotake Moriyama. 2006. "Solubility Measurement of Zirconium(IV) Hydrous Oxide." *Radiochimica Acta* 94 (9–11). <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.9-11.489>.
- Schindler. 1967. *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*. Edited by Werner Stumm. Vol. 67. Advances in Chemistry. WASHINGTON, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. <https://doi.org/10.1021/ba-1967-0067>.
- Schott, J., O. S. Pokrovsky, and E. H. Oelkers. 2009. "The Link Between Mineral Dissolution/Precipitation Kinetics and Solution Chemistry." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 70 (1). GeoScienceWorld: 207–58. <https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.6>.
- Schrödinger, E. 1926. "Quantisierung Als Eigenwertproblem." *Annalen Der Physik* 384 (4): 361–76. <https://doi.org/10.1002/andp.19263840404>.
- Seitz, Frederick, and David Turnbull. 1956. *Solid State Physics : Advances in Research and Applications. Volume 3*. Academic Press. <https://www.sciencedirect.com/bookseries/solid-state-physics/vol/3>.
- Sheka, I. A.; Pevzner, T. V. 1960. "Interaction of Zirconium and Hafnium Hydroxides with Sodium Hydroxide." *Dopovidi Akad. Nauk Ukr. R.S.R.* 8: 1090–94.
- Shorrock, N. M., Stephen G. Porter, Roger W. Whatmore, Andy D. Parsons, J. N. Gooding, and David J. Pedder. 1990. "Uncooled Infrared Thermal Detector Arrays." In , edited by Alan H. Lettington, 1320:88. International Society for Optics and Photonics. <https://doi.org/10.1117/12.22315>.

- Söhnel, O., J. Garside, and S.J. Jančić. 1977. "Crystallization from Solution and the Thermodynamics of Electrolytes." *Journal of Crystal Growth* 39 (2). North-Holland: 307–14. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(77\)90280-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(77)90280-9).
- Stachs, O., Th. Gerber, and V. Petkov. 1999. "The Structure Formation of Zirconium Oxide Gels in Alcoholic Solution." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 15 (1). Kluwer Academic Publishers: 23–30. <https://doi.org/10.1023/A:1008767720995>.
- Stumm, W, G Furrer, and B Kunz. 1983. "The Role of Surface Coordination in Precipitation and Dissolution of Mineral Phases." *Croatica Chemica Acta* 56 (4): 593–611.
- T. Larrea, María, Isabel Gómez-pinilla, and Juan C. Fariñas. 1997. "Microwave-Assisted Acid Dissolution of Sintered Advanced Ceramics for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry." *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (11). The Royal Society of Chemistry: 1323–32. <https://doi.org/10.1039/A702875J>.
- Terblanche, S. P. 1989a. "Thermal-Expansion Coefficients of Yttria-Stabilized Cubic Zirconias." *Journal of Applied Crystallography* 22 (3). International Union of Crystallography: 283–84. <https://doi.org/10.1107/S0021889888013937>.
- 1989b. "Thermal-Expansion Coefficients of Yttria-Stabilized Cubic Zirconias." *Journal of Applied Crystallography* 22 (3): 283–84. <https://doi.org/10.1107/S0021889888013937>.
- Teterycz, Helena, Roman Klimkiewicz, and Marek Łaniecki. 2003. "The Role of Lewis Acidic Centers in Stabilized Zirconium Dioxide." *Applied Catalysis A: General* 249 (2). Elsevier: 313–26. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00231-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00231-X).
- Torres-Huerta, A.M., M.A. Domínguez-Crespo, E. Ramírez-Meneses, and J.R. Vargas-García. 2009. "MOCVD of Zirconium Oxide Thin Films: Synthesis and Characterization." *Applied Surface Science* 255 (9). North-Holland: 4792–95. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2008.11.059>.
- Trolliard, G., R. Benmechta, and D. Mercurio. 2007. "Pure Orthorhombic Zirconia Islands Grown on Single-Crystal Sapphire Substrates." *Acta Materialia* 55 (17). Pergamon: 6011–18. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2007.07.009>.
- Turlay, R. 1997. "Les Déchets Nucléaires, Un Dossier Scientifique." Société Française de Physique, les éditions de Physique.
- Ushakov, Sergey V., and Alexandra Navrotsky. 2005. "Direct Measurements of Water Adsorption Enthalpy on Hafnia and Zirconia." *Applied Physics Letters* 87 (16): 164103. <https://doi.org/10.1063/1.2108113>.
- Valmalette, J. Ch., and M. Isa. 2002. "Size Effects on the Stabilization of Ultrafine Zirconia Nanoparticles." *Chemistry of Materials* 14 (12): 5098–5102. <https://doi.org/10.1021/cm021233n>.
- VEYLAND, ANNE. 1999. "Propriétés Thermodynamiques, Cinétiques et Structurales de Complexes Simples et Mixtes Du Zirconium(IV) Avec Les Ions Hydroxyle et Carbonate. Etude Par Potentiométrie, Spectrométrie Raman et Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire." [Http://Www.Theses.Fr](http://www.theses.fr), January. Reims. <http://www.theses.fr/1999REIMS025>.
- Vuorinen, Ulla, Jussi Jernstrom, and Martti Hakanen. 2002. "Solubility of Thorium in 0.1 M NaCl Solution and in Saline and Fresh Anoxic Reference Groundwater." Vol. 31.
- W. Kohn, and A. D. Becke, and R. G. Parr. 1996. "Density Functional Theory of Electronic Structure." American Chemical Society . <https://doi.org/10.1021/JP960669L>.

- Walther, C., H. R. Cho, and Th. Fanghänel. 2004. "Measuring Multimodal Size Distributions of Aquatic Colloids at Trace Concentrations." *Applied Physics Letters* 85 (26). American Institute of Physics: 6329–31. <https://doi.org/10.1063/1.1842359>.
- Wesolowski, David J., Michael L. Machesky, Donald A. Palmer, and Lawrence M. Anovitz. 2000. "Magnetite Surface Charge Studies to 290°C from in Situ PH Titrations." *Chemical Geology* 167 (1–2). Elsevier: 193–229. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00209-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00209-0).
- White, Art F., and Susan Louise. Brantley. 1995. *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineralogical Society of America. https://books.google.fr/books/about/Chemical_Weathering_Rates_of_Silicate_Mi.html?id=PrgSAQAIAAJ&redir_esc=y.
- Wollast, Roland, and Lei Chou. 1985. "Kinetic Study of The Dissolution of Albite with a Continuous Flow-Through Fluidized Bed Reactor." In *The Chemistry of Weathering*, 75–96. Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5333-8_5.
- Yang, Ke, Jingjing Zheng, Yan Zhao, and Donald G. Truhlar. 2010. "Tests of the RPBE, RevPBE, τ -HCTHhyb, Ω B97X-D, and MOHLYP Density Functional Approximations and 29 Others against Representative Databases for Diverse Bond Energies and Barrier Heights in Catalysis." *The Journal of Chemical Physics* 132 (16): 164117. <https://doi.org/10.1063/1.3382342>.
- Youssef, Mostafa, and Bilge Yildiz. 2014. "Hydrogen Defects in Tetragonal ZrO₂ Studied Using Density Functional Theory." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (4). The Royal Society of Chemistry: 1354–65. <https://doi.org/10.1039/C3CP54153C>.
- Zhang, Yan, Vincent Ji, and Ke-Wei Xu. 2013. "The Detailed Geometrical and Electronic Structures of Monoclinic Zirconia." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (3): 518–23. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.11.021>.
- Zhao, Min, and Wan Qiang Cao. 2009. "The Effects of Deposition Temperature on Structure and Dielectric Properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ Thin Films Produced by Pulsed Laser Deposition." *Ceramics International* 35 (6). Elsevier: 2283–87. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2009.01.004>.
- Zhu, J., and Z.G. Liu. 2003. "Dielectric Properties of YSZ High-k Thin Films Fabricated at Low Temperature by Pulsed Laser Deposition." *Materials Letters* 57 (26–27). North-Holland: 4297–4301. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00306-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00306-9).
- Ziegler, Tom. 1991. "Approximate Density Functional Theory as a Practical Tool in Molecular Energetics and Dynamics." *Chemical Reviews* 91 (5). American Chemical Society: 651–67. <https://doi.org/10.1021/cr00005a001>.

Annexes

I. Titration potentiométrique

Les paramètres optimaux de la méthode de dosage potentiométrique sont résumés dans le tableau récapitulatif suivant.

Tableau 1 : Paramètres de la méthode de dosage potentiométrique

pH range		0-2	1-2	2-12
Start condition	Start volume(ml)	0	0	0
	Dosing rate(ml/min)	max	max	max
	Pause(s)	60	60	60
Titration condition	Signal drift(mV/min)	1	1	1
	Max. waiting time(s)	60	60	60
	Volume increment(ml)	0.01	0.05	0.05
	Dosing rate(ml/min)	0.3	0.5	0.5
	Temperature(°C)	22	25	25
Stop condition	Stop volume(ml)	45	30	30
	Stop. pH	12	12	12
	Stop EP	off	off	off
	Filling rate(ml/min)	max	max	max

II. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Des tests de convergence ont été effectués sur la surface parfaite $[\bar{1}11]$ afin d'optimiser l'épaisseur du modèle et du vide séparant les surfaces. Les résultats sont présentés sur les figures 1 et 2.

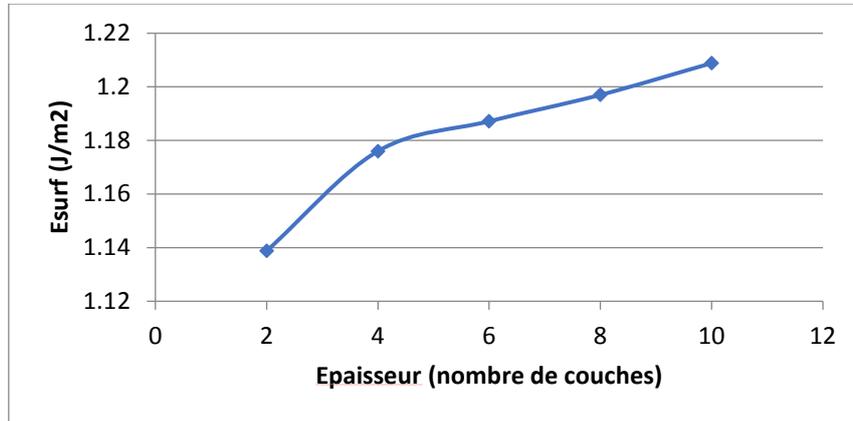


Figure 1 : Energie de surface en fonction de l'épaisseur du modèle.

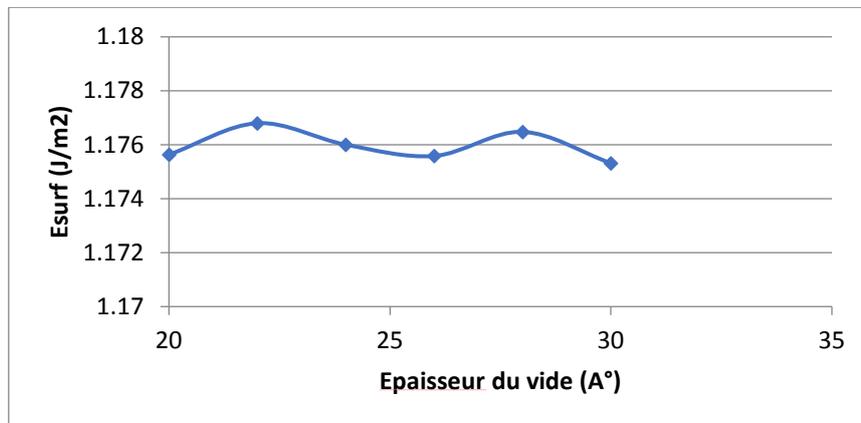


Figure 2 :Energie de surface en fonction de l'épaisseur du vide

En se basant sur ces résultats, les paramètres optimaux pour notre étude ont été fixés à une épaisseur des slabs de $4 \times (\text{ZrO}_2)$ séparés par un vide de 20 Å et formés par 16 unités de ZrO_2 pour les surfaces parfaites.

Titre : Étude de la solubilité de l'oxyde de zirconium et de sa réactivité de surface en milieux aqueux.

Mots clés : Solubilité – Oxyde de zirconium – Réactivité de surface

Résumé : L'oxyde de zirconium est un matériau prometteur pour le stockage des actinides en formation géologique profonde. Pour la sûreté de stockage, la stabilité de ces matrices dans les milieux géologiques doit être examinée. Une connaissance approfondie de la solubilité des phases solides de confinement des déchets radioactifs s'avère donc nécessaire. La solubilité de ZrO_2 est très faible aux pH neutres ($<10^{-8}M$), et augmente aux pH acides et alcalins. Cependant, les valeurs de solubilités publiées varient de plus de 6 ordres de grandeurs. L'objectif de ces travaux de thèse est de comprendre les processus ayant lieu, à l'équilibre, à l'interface ZrO_2 /solution et d'étudier la réactivité de surface de ce matériau en contact avec des solutions aqueuses. La solubilité de ZrO_2 monoclinique et cubique a été explorée en approchant l'équilibre depuis les conditions de sous-saturation.

Un protocole expérimental robuste a été développé permettant de mesurer, au plus précis possible, les très faibles concentrations de zirconium en solution (limite de quantification $[Zr] \sim 10^{-11}M$). Les phases solides ont été caractérisées par BET, XRD, SAXS, HR-TEM and STEM-HAADF avant et après l'atteinte de l'équilibre afin d'étudier la réactivité de surface des matériaux mis en contact avec les solutions aqueuses. En vue de comprendre les mécanismes se déroulant à l'interface aussi bien que la faible solubilité dans les milieux aqueux, l'hydrolyse des liaisons Zr-O-Zr par les molécules d'eau a été étudiée par la méthode DFT en utilisant le code VASP. Cette étude nous a permis de proposer un mécanisme de dissolution dont l'étape limitante, aux pH neutres, est la difficulté de former un complexe activé à l'interface ZrO_2 /solution.

Title : Study of zirconium oxide solubility and its surface reactivity in aqueous media.

Keywords : Solubility – Zirconium oxide – Surface reactivity

Abstract : Zirconium dioxide is a promising ceramic for the specific immobilization of actinides in a geological disposal vault. An appropriate knowledge of the solubility controlling solid phases confining radioactive waste is necessary if one wants to assess the stability of ZrO_2 in a disposal environmental conditions. The solubility of zirconium oxide is very low at neutral pH ($<10^{-8}M$), but increases at highly acidic and alkaline pH. Solubility values may differ by more than 6 orders of magnitude at a given pH, indicating high uncertainties. The objective of this work is to understand processes governing the equilibrium between zirconium oxide and water, and to study the surface reactivity of the material in contact with aqueous solutions. The solubility of monoclinic and of cubic ZrO_2 in aqueous solutions were investigated, approaching equilibrium from under-saturated conditions.

The low solubility of zirconia makes its measurement a challenging task. A reliable experimental procedure was developed to measure low concentrations of zirconium (limit of quantitation $[Zr] \sim 10^{-11}M$). In order to examine the surface reactivity, solid phases were further characterized by BET, XRD, SAXS, HR-TEM and STEM-HAADF before and after reaching equilibrium. In order to understand the reaction mechanism taking place at the zirconia/water interface as well as the low solubility in aqueous phase, hydrolysis of Zr-O-Zr bonds by a single and multiple water molecule were studied using the periodic DFT code, with Vienna ab initio simulation package (VASP). This study led to the proposal of a dissolution mechanism whose limiting step, in the neutral pH range, is the difficulty of formation of an activated complex.