



Structure et durabilité de la pérovskite CaTiO_3 dopée par des terres rares

Julie Jonfal

► To cite this version:

Julie Jonfal. Structure et durabilité de la pérovskite CaTiO_3 dopée par des terres rares. Génie chimique. Université Paris-Est, 2022. Français. $\langle \text{NNT} : 2022\text{PESC}2014 \rangle$. $\langle \text{tel-04147741} \rangle$

HAL Id: tel-04147741

<https://theses.hal.science/tel-04147741v1>

Submitted on 1 Jul 2023

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.



HAL Authorization

Thèse de doctorat de l'université Paris-Est

Spécialité Sciences de Matériaux

Ecole doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Thèse présentée par

Julie JONFAL

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est-Sup

Thèse préparée au Laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE) sous la
direction de Stéphanie Rossano

Structure et durabilité de la pérovskite CaTiO_3 dopée par des terres rares

Co-encadrants : Chloé Fourdrin, Ali Bedidi et Martine Tarrida

Soutenue publiquement le 12 décembre 2022

Composition du jury :

Rapporteurs :

Mario Maglione	Directeur de Recherche CNRS, Université Bordeaux 1
Nicolas Clavier	Directeur de Recherche CNRS, ICSM/LIME

Examineurs :

Rita Baddour - Hadjean	Directrice de Recherche CNRS, Université Paris-Est Créteil Val de Marne
François Guyot	Professeur des Universités, Muséum Nationale d'Histoire Naturelle

Directrice de thèse :

Stéphanie Rossano	Professeure des Universités, Université Gustave Eiffel
-------------------	--

Co – encadrants de thèse :

Chloé Fourdrin	Ingénieure de Recherche, Université Gustave Eiffel
Ali Bedidi	Maitre de conférences, Université Gustave Eiffel

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury de thèse pour avoir accepté d'évaluer mon travail, pour vos questions et pour les discussions enrichissantes lors de ma soutenance. Je remercie Rita Baddour-Hadjean pour avoir accepté de présider ce jury. Merci à Nicolas Clavier et Mario Maglione d'avoir donné de leur temps à rapporter ce travail et à François Guyot pour l'avoir examiné.

Je tiens à remercier Stéphanie Rossano, ma directrice de thèse pour sa bienveillance tout au long de ma thèse et qui a toujours été là lors des moments difficiles. J'ai pris un très grand plaisir à travailler au LGE. Merci pour tout.

Un grand merci à mes encadrants de thèse Chloé Fourdrin, Ali Bedidi et Martine Tarrida qui m'ont beaucoup aidé lors de ces 4 années et qui ont été d'un grand soutien lors de la crise sanitaire. Je les remercie pour leur gentillesse, leur conseil, leur confiance et pour les bons moments passés en réunion. Merci à Chloé pour son aide pour les expériences de dissolution et pour son optimisme lors de nos échanges sur les résultats et pour ses précieux conseils lors de la rédaction. Merci beaucoup pour les nombreuses corrections que tu as apporté sur ce manuscrit. Merci Ali pour son aide et son investissement lors des affinements de structure, pour ses explications très détaillées et pour sa rigueur dans ses corrections. Enfin merci Martine pour ta bonne humeur de chaque instant et pour avoir corrigé un grand nombre de fautes d'orthographe. Ça a été 4 années de bonheur d'avoir travaillé avec vous au quotidien.

Je souhaite remercier chaque membre du LGE avec qui j'ai eu la chance de partager de bons moments pendant ces 4 années de thèse. Je vous remercie tous pour nos discussions, votre soutien et pour vos conseils. Un grand merci à Anne Perez pour son aide lors des analyses ICP et pour ses conseils pour mes tests d'altération. Merci à Giliane, Yohan, Clément, Abderrahmane, Nicolas, Bénédicte, Pierre-Louis, Valérie Nihal, Mehmet, David et Laurent. Merci également à Théo d'avoir partagé son bureau avec moi pendant 4 ans et pour ses idées ingénieuses qui m'ont été très précieuses. Un grand merci plus particulièrement à Stéphanie Domise pour sa gentillesse et sa bienveillance tout au long de ma thèse.

Je pense aussi aux autres doctorants que j'ai eu la chance de croiser pendant ma thèse : je pense à Douglas, Hélène, Florian, Jules, Valentina, Maxim, Nabil, Sie et Flavien. Bon courage à ceux qui n'ont pas encore finis ! Un grand merci particulièrement à Camille, Jing et Chloé avec qui j'ai partagé de très bons moments au LGE mais aussi et surtout en dehors. Merci pour ces moments inoubliables !

Cette thèse est le fruit de nombreuses collaborations et d'échanges avec de nombreux chercheurs. Je remercie les personnes avec qui j'ai pu travailler tout au long de ma thèse. Tout d'abord, merci à Baptiste Luzu et Myriam Duc de l'IFSTTAR et à Mohamed Selmane du LCMCP de m'avoir permis d'effectuer des analyses de diffraction de rayon X. Un grand merci à l'équipe CAMPARIS, j'ai nommé Michel Fialin, Nicolas Rividi et Omar Boudouma pour les analyses microsonde et d'imagerie MEB. Je remercie François Guyot du MNHN pour ses conseils et l'aide qui m'a apporté lors des analyses MEB et MET. Merci à Angelina Razafitianamaharavo du LIEC et Issam Nour de l'IFSTTAR pour les analyses BET

ainsi que Nicolas Trcera pour son aide lors des analyses XAS au synchrotron SOLEIL. Merci à Benoit Baptiste de l'IMPMC et Emmanuel Wenger du CMR² pour les analyses de diffraction X sur monocristal et à Denis Sheptyakov du PSI pour les analyses de diffraction de neutrons.

Je tiens à aussi à remercier l'Université Paris Est Sup d'avoir accepté de prolonger ma thèse de 9 mois pour compenser mon retard dû à la crise sanitaire.

Je terminerai en remerciant aussi ma famille qui a été là pour moi durant toutes mes études, qui m'ont toujours soutenu dans mes choix et qui ont toujours été de bon conseil. Je ne saurai jamais assez remercier mes parents pour leur bienveillance et leur confiance et qui ont toujours été là que ce soit durant mes bons et mes mauvais moments.

Résumé

Les pérovskites sont des matériaux très étudiés pour leurs nombreuses propriétés et applications. Elles peuvent être utilisées en tant que catalyseurs, LED, cellules photovoltaïques ou comme matrice de stockage pour les déchets radioactifs. La pérovskite CaTiO_3 est un composant principal du SYNROC, matrice complexe envisagée pour le stockage HA-VL. La phase CaTiO_3 possède une structure dite pérovskite de type ABO_3 et peut incorporer dans sa structure des radioéléments tels que des actinides trivalents et des terres rares. Différents mécanismes d'incorporation permettent d'introduire des terres rares dans les pérovskites en fonction du site d'accueil souhaité et de la compensation de charge.

Un nouveau mécanisme d'incorporation a été mis en évidence récemment lors d'une précédente thèse sur CaSnO_3 , il s'agit d'une substitution hétérovalente couplée impliquant la migration d'une partie du Ca dans le site B et l'incorporation de la terre rare dans le site A.

Dans le cadre de cette thèse, et afin de vérifier si ce mécanisme était observable dans d'autres pérovskites calciques, nous avons choisi de travailler sur des pérovskites CaTiO_3 dopées par des terres rares (La, Pr et Nd), utilisées comme analogues des actinides. Dans l'optique d'une utilisation en tant que matrice de stockage, nos pérovskites ont été altérées à pH 1, 80°C afin d'estimer leur vitesse de lixiviation dans des conditions agressives ; différentes mais plus rapides que celles rencontrées pour le stockage des déchets nucléaires.

Dans un premier temps, l'étude d'incorporation des terres rares La, Pr et Nd dans la pérovskite CaTiO_3 a été menée par diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal, par diffraction de neutrons, par MEB, microsonde électronique et spectroscopie Raman. Les résultats de diffraction de neutrons ont permis de valider le mécanisme d'incorporation pour les terres rares. L'augmentation de la teneur en terre rare (5 à 25 %mol) engendre des modifications structurales importantes qui se traduisent par l'augmentation des distances atomiques et de la distorsion des octaèdres. L'augmentation du rayon ionique quant à lui n'affecte que le site A mais affecte aussi la limite de solubilité de la terre rare dans les pérovskites étudiées.

Dans un deuxième temps, nous avons estimé les vitesses de lixiviation à partir des résultats issus des expériences d'altération. Les solutions d'altération ont été analysées par ICP-OES et la caractérisation des produits d'altération a été effectuée par MEB, MET, diffraction des rayons X sur poudre et spectroscopie Raman. Nous avons observé que le relâchement du Ca et des terres rares contenus dans les pérovskites dopées était congruent. L'augmentation du taux d'incorporation diminue la durabilité des pérovskites dopées. D'après les analyses des poudres résiduelles, les pérovskites détectées/restantes contiendraient toujours des terres rares dans leur structure et le Ti précipiterait en oxydes de titane sous forme d'anatase, de brookite et de rutile.

Table des matières

Introduction.....	17
Chapitre 1. La pérovskite comme matrice pour le stockage des déchets radioactifs : contexte et état de l'art	21
I. Le stockage des déchets radioactifs.....	21
A. Origine et gestion des déchets nucléaires.....	21
1. Classification des déchets nucléaires.....	21
2. La gestion des déchets nucléaires en France.....	22
B. Les déchets MA-VL et HA.....	22
1. Composition des déchets MA-VL et HA.....	22
2. Gestion des déchets MA-VL et HA.....	24
II. Les matrices de stockage et leur durabilité.....	28
A. Matrices de stockage.....	28
1. Le verre nucléaire	30
2. La céramique	32
3. La vitrocéramique.....	35
B. Durabilité sous altération chimique des matrices de stockage	36
1. Durabilité du verre.....	37
2. Durabilité de la SYNROC et de ses minéraux constituants.....	39
3. Comparaison de la durabilité de la SYNROC et des verres nucléaires.....	43
III. La pérovskite	45
A. Généralités sur les pérovskites	45
B. Structure pérovskite	46
C. Dopage aux terres rares	49
D. Durabilité de la pérovskite CaTiO_3 des céramiques dopées par des terres rares	56
Chapitre 2. Matériels et Méthodes.....	61
I. Synthèse des échantillons.....	61
A. Synthèse de la pérovskite CaTiO_3	61
B. Synthèse des échantillons dopés $\text{CaTiO}_3\text{:Tr}$	63
II. Expériences de dissolution de $\text{CaTiO}_3\text{:Tr}$	64
A. Protocole de lavage du matériel expérimental.....	64
B. Protocole de lavage des échantillons.....	64

C.	Protocole expérimental.....	65
1.	Expériences sur poudres.....	65
2.	Expériences sur pastilles.....	67
D.	Analyses des lixiviats : ICP-OES.....	67
1.	Principe.....	67
2.	Paramètres expérimentaux.....	68
3.	Exploitation des résultats d'analyses.....	69
III.	Caractérisations des solides.....	71
A.	Diffraction des rayons X.....	71
1.	Principe.....	71
2.	Diffraction X sur monocristal.....	72
3.	Diffraction X sur poudre.....	73
B.	Diffraction de neutrons.....	75
1.	Principe.....	75
2.	Paramètres d'acquisition.....	76
3.	Préparation des échantillons.....	76
C.	Microscopie électronique à balayage et en transmission, spectroscopie Raman et analyses des compositions chimiques.....	77
1.	Préparation des échantillons pour la microsonde électronique, l'imagerie MEB et la spectroscopie micro-Raman.....	77
2.	Microscopie électronique à balayage.....	77
3.	Microscopie électronique en transmission.....	78
4.	Microsonde électronique.....	78
5.	Spectroscopie Raman.....	79
D.	Mesure de la surface spécifique par adsorption de krypton : méthode BET.....	79
E.	Spectroscopie d'absorption X (XANES/EXAFS).....	80
1.	Principe.....	80
2.	Préparation des échantillons pour la spectroscopie d'absorption.....	81
3.	Paramètres d'acquisition.....	81
Chapitre 3. Etude de la structure de la pérovskite CaTiO_3 dopée au La, Pr ou Nd.....		85
I.	Caractérisation macroscopique.....	85
II.	Caractérisations physico-chimiques.....	86
A.	Diffraction des rayons X sur poudre.....	86
B.	Analyses par microsonde électronique.....	88
C.	Imagerie MEB.....	90

III.	Détermination du mécanisme d'incorporation et étude de la structure cristalline.....	93
A.	Résultats obtenus par diffraction des rayons X	93
B.	Diffraction des rayons X sur monocristal	95
C.	Diffraction de neutrons	99
1.	Résolution de la structure des pérovskites $\text{CaTiO}_3\text{:Tr}$ substituées au La, Nd, Er et Yb	100
2.	Modifications structurales liées à la substitution pour les composés $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$	106
3.	Effets du taux d'incorporation sur la structure de $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$	116
4.	Effets du rayon ionique.....	120
5.	Comparaison de la structure des pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ avec celles issues des autres mécanismes de substitution	121
D.	Spectroscopie d'absorption X : XANES	123
1.	Effets du taux d'incorporation sur la série $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Pr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$	124
2.	Effets du taux d'incorporation sur la série $(\text{Ca}_{1-2x}\text{La}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$	128
3.	Effets du rayon ionique.....	130
IV.	Conclusion.....	132
Chapitre 4. Altération des pérovskites dopées aux terres rares en milie acide : aspects cinétiques		135
I.	Analyses chimiques des lixiviats issus des altérations sur poudre.....	135
A.	Surfaces spécifiques et granulométrie	135
B.	Données expérimentales	138
1.	Variations de pH au cours des expériences de lixiviation	138
2.	Analyse des solutions par ICP-OES	140
3.	Pertes de masses normalisées.....	147
4.	Vitesses de relâchement	161
5.	Discussion.....	164
C.	Comparaison des vitesses de dissolution des pérovskites synthétisées dans cette étude par rapport à celles d'autres matériaux	165
II.	Analyses chimiques des lixiviats issus des expériences sur pastilles	168
A.	Variations de pH au cours des expériences de lixiviation.....	168
B.	Analyse des solutions par ICP-OES.....	169
C.	Pertes de masses normalisées	170
III.	Conclusion.....	171

Chapitre 5. Caractérisations des produits d'altération.....	175
I. Poudres.....	175
A. Identification des phases	175
1. Diffraction X sur les poudres altérées.....	175
2. Spectroscopie Raman	179
3. Récapitulatif des phases identifiées	183
4. Discussion.....	185
B. Imagerie électronique sur les poudres résiduelles	187
1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	187
2. Résultats préliminaires obtenus par microscopie électronique en transmission (MET)	197
3. Conclusion des analyses d'imagerie électronique sur les poudres	200
II. Pastilles.....	200
A. Imagerie MEB.....	200
1. Milieu acide	201
2. pH basique et neutre	204
B. Spectroscopie Raman.....	206
C. Conclusion de l'étude sur les pastilles.....	206
III. Conclusion.....	207
Conclusion générale.....	211
Bibliographie.....	215
Annexes.....	227

Liste des figures

Figure 1. 1. Schéma du stockage des déchets radioactifs en couches géologiques profondes.	25
Figure 1. 2. Représentation schématique de l'évolution de la vitesse d'altération d'un verre silicaté.	38
Figure 1. 3. Taux de relâchements (en log) d'U à 75°C pour les phases zirconolite, pyrochlore, brannerite ; du Ba et du Ca à 90°C pour la hollandite et la pérovskite calculé à différents pH [2 – 12].	41
Figure 1. 4. Taux de relâchements (en log) de Cs et Ca à 95°C, eau déionisée du verre borosilicaté PNL 76–68 de la SYNROC C.	44
Figure 1. 5. Structure idéale cubique de la pérovskite SrTiO_3 .	47
Figure 1. 6. Solutions énergétiques calculées par simulation à l'aide du logiciel GULP pour les pérovskites SrTiO_3 et CaTiO_3 pour quatre mécanismes d'incorporation.	52
Figure 1. 7. Représentation cristallographique de l'échantillon $(\text{Ca}_{0,3}\text{Nd}_{0,35})(\text{Sn}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})\text{O}_3$ synthétisé pour obtenir le composé $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Sn}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ [14,29].	54
Figure 1. 8. Evolution des paramètres de maille de $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Nd}_{2x})(\text{Sn}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$.	55
Figure 1. 9. Spectres Raman de la série $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Nd}_{2x})(\text{Sn}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$.	56
Figure 1. 10. Evolution de la perte de masse normalisée $N_L(\text{Ce})$ déterminé lors de la dissolution de la solution solide de $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ dans une solution contenant 4 M HNO_3 à 60°C pendant 28 jours.	59
Figure 1. 11. Variation de la vitesse de relargage en solution du Ce, $R_L(\text{Ce})$, en fonction du taux d'incorporation de terres rares trivalentes (Nd et Er) pendant la dissolution de la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Tr}_x\text{O}_{2-x/2}$ dans 4 M HNO_3 à 60°C.	59
Figure 2. 1. Schéma de principe de traitement thermique pour la synthèse de CaTiO_3 à 1300°C.	62
Figure 2. 2. Diffractogramme de poudre de l'échantillon CaTiO_3 synthétisé à 1300°C indexé selon la fiche PDF 42-0423.	63
Figure 2. 3. Dispositif expérimental pour les expériences de dissolution sur poudre.	66
Figure 2. 4. Dispositif expérimental pour les expériences de dissolution sur pastille.	67
Figure 2. 5. Intensités de ligne HRPT SING en fonction de la longueur d'onde des neutrons.	76
Figure 2. 6. Spectre d'absorption X au seuil K du Ca.	81
Figure 3. 1. Diffractogrammes X ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$) sur poudre des pérovskites $\text{CaTiO}_3:\text{Tr}$ avec a) série La, b) série Pr et c) série Nd.	88
Figure 3. 2. Images MEB en électrons rétrodiffusés des pérovskites $\text{CaTiO}_3:\text{Tr}$ avec a) série La, b) série Pr et c) série Nd.	91
Figure 3. 3. Images MEB en électrons rétrodiffusés des phases exsolvées de a) Pr20 et b) Nd20.	92
Figure 3. 4. Cartographies chimiques élémentaires de la phase secondaire détectée sur l'échantillon La20.	93
Figure 3. 5. Résultats des affinements Rietveld du diffractogramme X de La10 affiné (a) selon le mécanisme $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ avec la migration du Ca vers le Ti et (b) site B uniquement occupé par Ti.	95
Figure 3. 6. Schéma représentant la superposition des réflexions appartenant à de deux macles de la même espèce chimique.	96
Figure 3. 7. Représentation cristallographique de Pr20.	99
Figure 3. 8. Diffractogrammes de neutrons ($\lambda = 1,494 \text{ \AA}$) des pérovskites $\text{CaTiO}_3:\text{Tr}$ avec a) série La, b) série Nd, c) Er et d) Yb.	102
Figure 3. 9. Affinements Le Bail de CaTiO_3 (a) et La35 (b) selon le groupe d'espace Pbnm .	103
Figure 3. 10. Diffractogrammes de neutrons ($\lambda = 1,494 \text{ \AA}$) des pérovskites $\text{CaTiO}_3:\text{La}$.	104

Figure 3. 11. Diffractogramme et affinement de structure de l'échantillon La10 avec la formule structurale $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$	105
Figure 3. 12. Représentations cristallographiques des échantillons La5 a) et La25 b).	106
Figure 3. 13. Configuration et labélisation de différents atomes de la pérovskite $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$	112
Figure 3. 14. Evolution des paramètres de maille des pérovskites $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$ avec a) série La, b) série Pr et c) série Nd.....	117
Figure 3. 15. Evolution des distances atomiques moyennes A – O et B –O des pérovskites $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$ avec a) série La, b) série Pr et c) série Nd.....	118
Figure 3. 16. Evolution du facteur de distorsion des octaèdres dans les pérovskites $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$ avec le La et le Nd.	119
Figure 3. 17. Evolution des paramètres de maille en fonction des rayons ioniques des pérovskites $(Ca_{0,8}Tr_{0,2})(Ti_{0,9}Ca_{0,1})O_3$ ($x = 0,1$).....	120
Figure 3. 18. Evolution des distances atomiques moyennes A – O et B – O en fonction des rayons ioniques des pérovskites $(Ca_{0,8}Tr_{0,2})(Ti_{0,9}Ca_{0,1})O_3$	121
Figure 3. 19. Evolution des paramètres de maille de pérovskites substituées au La, Ce et au Nd pour le mécanisme d'incorporation a) $Ca_{1-x}Tr_{2x/3}TiO_3$ et pour le mécanisme b) $Ca_{1-x}Tr_xTiO_3$	122
Figure 3. 20. Evolution du volume de la maille de pérovskites substituées au Nd selon trois mécanismes d'incorporation différents : $Ca_{1-x}Nd_{2x/3}TiO_3$ [21], $Ca_{1-x}Nd_xTiO_3$ [20] et $(Ca_{1-2x}Nd_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$	123
Figure 3. 21. Spectres d'absorption X au seuil K du Ca des pérovskite $(Ca_{1-2x}Pr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$	125
Figure 3. 22. Spectres d'absorption X de la partie XANES du seuil K du Ti des pérovskites $(Ca_{1-2x}Pr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$	127
Figure 3. 23. Spectres d'absorption X au seuil L_{III} du Pr des pérovskites $(Ca_{1-2x}Pr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$ avec le spectre de $Pr(OH)_3$ utilisé comme spectre de référence pour le degré d'oxydation.	128
Figure 3. 24. Spectres d'absorption X au seuil K du Ca a) et du Ti b) des pérovskites $(Ca_{1-2x}La_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$	129
Figure 3. 25. Spectres d'absorption X au seuil K du Ca a) et du Ti b) des pérovskites $(Ca_{0,8}Tr_{0,2})(Ti_{0,9}Ca_{0,1})O$ avec $x = 10$ %mol.....	131
Figure 4. 1. Isothermes d'adsorption-désorption des poudres $CaTiO_3$ (a) et de Pr15 (b) ainsi que leur transformée BET (c) et (d).....	137
Figure 4. 2. Evolution des pH des lixiviats au cours des expériences de dissolution à 80°C, pH 1. a) série La ; b) série Pr ; c) série Nd.....	139
Figure 4. 3. Evolution des concentrations de Ca, La, Pr et Nd en (mg/L) mesurées par ICP-OES des pérovskites altérées à pH 1, 80°C. a) $CaTiO_3$ et pérovskites dopées au La ; b) pérovskites dopées au Pr ; c) pérovskites dopées au Nd.	147
Figure 4. 4. Evolution des pertes de masse normalisées (NL) du Ca, La, Pr et Nd en ($g.m^{-2}$) en fonction du temps.	155
Figure 4. 5. Evolution des pertes de masse normalisées (NL) du Ca, La, Pr, Nd par série de terres rares : a) $CaTiO_3$ b) série La, c) série Pr, d) série Nd.	160
Figure 4. 6. Modélisation de la cinétique d'altération des pérovskites $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$ à 80°C, pH 1.	161
Figure 4. 7. Vitesses initiales de dissolution du Ca et du La en ($g.m^{-2}.j^{-1}$) pour La10.....	162
Figure 4. 8. Evolution des vitesses initiales de dissolution du Ca en ($g.m^{-2}.j^{-1}$) des pérovskites $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$ en fonction du taux d'incorporation.....	163
Figure 4. 9. Evolution de la vitesse initiale de relargage du Ca en ($g.m^{-2}.j^{-1}$) des pérovskites $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$ en fonction des distances atomiques moyennes A – O	164
Figure 4. 10. Evolution de la vitesse de relâchement du Ce et des terres rares des céramiques $Ce_{1-x}Tr_xO_{2-x/2}$ altérées à 60°C dans 4 M HNO_3	165

Figure 4. 11. Vitesses d'altération de céramiques altérées à pH acide pour une température comprise entre 60 et 90°C. Les triangles bleus représentent les verres nucléaires, les losanges noirs des pérovskites, les cercles noirs des phases de la SYNROC, les croix vertes diverses céramiques nucléaires et les carrés rouges représentent les vitesses initiales de la série substituée au La étudiée dans cette thèse.	166
Figure 4. 12. Comparaison de l'évolution de la vitesse de lixiviation moyenne en fonction du pH entre une pérovskite non dopée et une dopée an Nd.	171
Figure 5. 1. Diffractogrammes X des résidus d'altération de a) CaTiO_3 et des séries $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ b) La, c) Pr, d) Nd).....	178
Figure 5. 2. Spectres Raman des résidus d'altération de CaTiO_3 et des séries $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ avec b) La c) Pr et d) e) Nd altérées.	182
Figure 5. 3. Images en électrons rétrodiffusés d'un grain de CaTiO_3 pure altérée pendant 266 jours.	188
Figure 5. 4. Image en électrons rétrodiffusés de grains de La5 (a) non altérés et (b) altérés pendant 309 jours.	189
Figure 5. 5. Images en électrons rétrodiffusés et électrons secondaires de grains résiduels de : a) Nd5 b) Nd10 et c) La10 altérés pendant 309 jours.	191
Figure 5. 6. Cartographie chimique élémentaire de Nd10 altéré (Figure 5.5 (b)) pendant 309 jours. Les différents éléments chimiques de chaque image sont contenus dans les vignettes.....	192
Figure 5. 7. Images en électrons rétrodiffusés des couches d'altération de : a) et b) La10 c) Nd10 et d) Nd5 altérés pendant 309 jours.	193
Figure 5. 8. a) Cartographies chimiques élémentaires de Nd5 altéré pendant 309 jours. Les différents éléments chimiques de chaque image sont contenus dans les vignettes. b) Spectres EDS et analyse semi-quantitative de deux grains de TiO_2 (Nd5) pendant 309 jours. c) Tableau des compositions chimiques de TiO_2 (1) et TiO_2 (2)	194
Figure 5. 9. Imageries électronique extraites de l'article de Zhang et al. de la surface d'une pérovskite CaTiO_3 altérée pendant 4 semaines dans une eau déionisée à 150°C.....	195
Figure 5. 10. Images en électrons rétrodiffusés extraites de l'article de Yanagida et al. l'évolution de la morphologie de la pérovskite SrTiO_3 altérée à 90°C dans des solutions acides contenant 0,5 M (anatase, brookite) ; 1 M (anatase, brookite, rutile) ou 4 M (rutile) HNO_3	196
Figure 5. 11. Image MET de grains de TiO_2 présents dans la poudre altérée pendant 309 jours de Nd10.	197
Figure 5. 12. Spectre d'analyse semi-quantitative d'un grain de TiO_2 présents dans la poudre altérée pendant 309 jours de Nd10 de la Figure 5.11.	198
Figure 5. 13. a) Image MET des grains de TiO_2 présents dans la poudre altérée pendant 309 jours de Nd5. b) Diagramme de diffraction monocristal d'une particule de brookite c) Image HRTEM du plan (111) d'une particule de brookite d) Intensité mesurée en unités arbitraires entre 10 rangées atomiques de c).	199
Figure 5. 14. Schéma représentant les coupes transversales analysées au MEB	201
Figure 5. 15. Cartographies chimiques élémentaires de la coupe transversale de la pastille CaTiO_3 altérée pendant 28 jours à pH acide.	201
Figure 5. 16. Cartographies chimie élémentaire de la coupe transversale de la pastille de Nd10 altérée pendant 28 jours à pH acide	202
Figure 5. 17. Images en électrons rétrodiffusés d'une portion de la bordure de la tranche de la pastille Nd10 altérée en milieu acide pendant 28 jours.	203
Figure 5. 18. Cartographies chimiques élémentaires de la coupe transversale de la pastille CaTiO_3 altérée pendant 9 mois à pH 1	204
Figure 5. 19. Cartographies chimiques élémentaires de la coupe transversale de la pastille Nd10 altérée pendant 9 mois à pH 1	204
Figure 5. 20. Cartographies chimiques élémentaires de la coupe transversale de la pastille Nd10 altérée pendant 28 jours à pH neutre.	205

Figure 5. 21. Images en électrons rétrodiffusés d'un grain de La10 altéré en milieu basique pendant 28 jours. L'image b) est un agrandissement de l'image a), elle représente une zone riche en La, Si et P.	206
Figure 5. 22. Schéma décrivant la formation des particules de TiO2 à la surface des pérovskites...	209

Liste des tableaux

Tableau 1. 1. Mode de gestion des différents types de déchets nucléaires adopté par la France.	22
Tableau 1. 2. Composition typique d'un déchet HLW calciné de type (PW-4b).	23
Tableau 1. 3. Stratégie de stockage des déchets MA-VL et HA en couches géologiques profondes selon différents pays.	27
Tableau 1. 4. Composition massique (mg/L) et valeur du pH de l'eau de Callovo-Oxfordien mesurés expérimentalement à différentes températures d'après le BRGM.	28
Tableau 1. 5. Phases potentielles pour l'immobilisation des radioéléments	30
Tableau 1. 6. Composition massique des verres nucléaires R7T7 et PNL 76-68.	31
Tableau 1. 7. Classification et compositions minéralogiques des différentes SYNROC.	33
Tableau 1. 8. Composition minéralogique et répartition des déchets PW-4b dans la céramique SYNROC C.	34
Tableau 1. 9. Liste des cinq tests d'altération standards	37
Tableau 1. 10. Vitesses initiales V_0 de l'altération du verre SON68 en eau du Callovo-Oxfordien (E_{COX}) comparées à celles mesurées en eau pure (EP) à différentes températures pour un débit de solution compris entre 1 et 10 L.j ⁻¹ et des rapports Q/S (Débit de l'eau/Surface du verre) compris entre 0,1 et 1 m.j ⁻¹	39
Tableau 1. 11. Test de dissolution (g.m ⁻² .j ⁻¹) de la SYNROC C d'une durée de 7 jours de type MCC1 (90°C, eau déionisée).	42
Tableau 1. 12. Propriétés physiques des verres nucléaires R7T7 et PNL 76-68 et de la SYNROC C.	43
Tableau 1. 13. Exemples de propriétés et d'applications des composées pérovskites.	46
Tableau 1. 14. Classification des divers types et composants de pérovskites halogénures et oxydes.	47
Tableau 1. 15. Taux de lixiviation (g.m ⁻² .j ⁻¹) des pérovskites CaTiO ₃ , SrTiO ₃ et BaTiO ₃ en eau pure sous différentes températures.	57
Tableau 1. 16. Composition des lixiviats après 1 mois de lixiviation statique à pH 0,82 ; 7,04 ; 12,58 à 90°C et vitesse élémentaire de dissolution.	57
Tableau 2. 1. Liste des poudres utilisées lors de la synthèse des pérovskites.	61
Tableau 2. 2. Valeurs initiales du pH des solutions altérations.	67
Tableau 2. 3. Longueur d'onde utilisé pour chaque élément.	68
Tableau 2. 4. Liste des standards utilisés pour la gamme étalon.	68
Tableau 2. 5. Erreurs relatives (S_{sp}) et écart-types (masses et concentrations) associées aux différentes mesures	71
Tableau 2. 6. Energie de liaison des éléments selon le seuil étudié.	82
Tableau 3. 1. Résultats des analyses de microsonde électronique sur les pérovskites CaTiO ₃ :Tr.	89
Tableau 3. 2. Résultats de l'affinement de Pr20 à partir de la diffraction monocristal.	98
Tableau 3. 3. Résultats des affinements de CaTiO ₃ et des séries La, Nd, Er et Yb (Diffraction de neutrons) et la série Pr (diffraction X sur poudres et monocristal)	111
Tableau 3. 4. Détermination des distances atomiques des liaisons A – O et B – O avec les valeurs des écarts-types entre parenthèses.	114
Tableau 3. 5. Valeurs des facteurs de distorsion des octaèdres et du facteur de tolérance.	115
Tableau 3. 6. Rayons ioniques des terres rares (Å) La, Pr, Nd, Er et Yb en CN VIII ainsi que celui du Ca et Ti.	120
Tableau 4.1. Taille des grains et surfaces spécifiques (S_{sp}) des échantillons sous formes de poudre	136

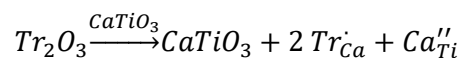
Tableau 4. 2. Valeurs du pH avant et après altération pour tous les tests d'altération réalisés.	138
Tableau 4. 3. Mesures des concentrations ICP-OES en Ca et en terres rares dans les solutions d'altération pour les pérovskites altérées à pH 1, 80°C.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 4. 4. Pertes de masses normalisées (g.m^{-2}) du Ca, La, Pr et Nd des pérovskites altérées à pH 1, 80°C avec R le rapport entre ces deux pertes de masses et le pourcentage de pérovskite altérée au cours de la lixiviation (% alt)	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 4. 5. Vitesses initiales de lixiviation du Ca, La, Pr et Nd en ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) des pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$	162
Tableau 4. 6. Valeurs du pH avant et après altération pour tous les tests d'altération réalisés.....	168
Tableau 4. 7. Concentrations en Ca et en terres rares relâchées en solution lors de l'altération des pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ substituées au La et Nd sous forme de pastilles pendant 28 jours	169
Tableau 4. 8. Pertes de masses en Ca et en terres rares suite à leur relâchement en solution lors de l'altération des pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ sous forme de pastilles pendant 28 jours ...	170
Tableau 5. 1. Phases détectées dans les poudres résiduelles altérées de CaTiO_3 et des séries $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ (Tr = La, Pr, Nd).	184
Tableau 5. 2. Phases cristallines obtenues lors de la dissolution de SrTiO_3 (Yanagida et al.) et BaTiO_3 (Okada et al. [190]) à 90°C pour différentes concentrations en HNO_3	186
Tableau 5. 3. Analyse semi-quantitative de la surface d'un grain de CaTiO_3 altéré.....	189
Tableau 5. 4. Analyse quantitative de la surface des grains altérés La10 et Nd10 pendant 309 jours	192

Introduction

Ce travail s'inscrit dans la problématique du stockage des déchets radioactifs, sujet mondial faisant débat dans la société. Ces déchets nocifs issus principalement des centrales nucléaires sont entreposés en surface dans l'attente d'une solution pérenne. Le stockage en profondeur dans un milieu géologique imperméable permet d'isoler les radioéléments de l'environnement et est une voie actuellement privilégiée. Outre le choix de l'encaissant géologique [1,2], les déchets doivent également être contenus dans un matériau résistant à l'irradiation et à l'altération sur le long terme afin de protéger la biosphère de la nocivité des déchets nucléaires pour des milliers d'années [3-5].

Le stockage en couche géologique profonde est envisagé dans de nombreux pays dont la France. Le choix du site d'enfouissement ainsi que celui de la matrice de stockage varient d'un pays à un autre. La France a opté pour le verre nucléaire R7T7 [3] comme matrice de stockage, car il est facile à produire à l'échelle industrielle et peu coûteux. D'autres matrices de stockage sont utilisées : comme la céramique SYNROC créée par la société ANSTO en Australie [6]. Ce matériau est composé de plusieurs phases minérales qui pourraient à elles seules jouer le rôle de matrice de stockage. Parmi les constituants de la céramique SYNROC, on retrouve la pérovskite CaTiO_3 utilisée pour stocker les actinides trivalents et les terres rares. Matériau très étudié par ailleurs pour ces nombreuses propriétés, la pérovskite, de formule générale ABO_3 peut en effet accepter un grand nombre de cations sur les sites A et B. Dans le cadre de cette thèse, nous travaillerons sur la pérovskite CaTiO_3 et sur sa durabilité après incorporation de terres rares trivalentes dans sa structure.

La première question abordée porte sur le mécanisme de substitution des terres rares dans la pérovskite, à savoir quel est le site d'accueil du dopant et comment les charges sont compensées. Au cours d'un travail de thèse précédent au laboratoire LGE, un nouveau mécanisme de substitution a été mis en évidence pour la pérovskite CaSnO_3 . Il s'agit d'une substitution hétérovalente couplée impliquant la migration d'une partie du Ca dans le site B et l'incorporation de la terre rare (Tr) dans le site A (Goethals *et al.*, 2019 [7]), selon l'équation suivante en notation Kröger-Vink [8] :



Ce précédent résultat a été obtenu par diffraction des rayons X sur monocristal. Dans ce travail, nous chercherons donc à savoir si ce mécanisme est aussi observé dans le cas de la pérovskite CaTiO_3 dopée. Trois terres rares (La, Nd et Pr) utilisées comme analogues des actinides ont été incorporées à différents taux.

En parallèle, dans l'optique d'une utilisation en tant que matrice de stockage, la pérovskite dopée doit conserver une durabilité proche de la pérovskite initiale. D'après les travaux de Ringwood [9], les phases minérales constituant le SYNROC sont plus durables que les verres nucléaires développés actuellement. Cependant, la phase la moins résistante à l'altération est la pérovskite. Cette dernière étant supposée accueillir des actinides et des terres rares dans sa structure en quantité importante (19 wt%) [4], il est essentiel de connaître le taux de lixiviation des terres rares dans les eaux souterraines. Bien que, dans ce travail, les

conditions de stockage n'aient pas pu être respectées au vu des temps d'altération à pH neutre, il reste possible d'étudier l'influence de la quantité et de la taille du rayon ionique de la terre rare incorporée sur la cinétique d'altération dans des conditions plus agressives. Pour cela, l'ensemble de nos pérovskites dopées a été altéré à pH 1 et 80°C. Ces résultats d'altération seront comparés en terme de durabilité à d'autres matériaux considérés comme matrices de stockage potentielles.

En accord avec ces deux questions principales, ce manuscrit se divise en cinq parties : Le chapitre 1 présente en premier lieu le contexte international du stockage des déchets radioactifs de haute activité et les matrices de stockages qui sont à l'étude. La partie suivante est dédiée à un état de l'art sur la structure de la pérovskite CaTiO_3 , les mécanismes de dopage reportés dans la littérature [10–16] et sur sa durabilité face à l'altération chimique [17–19]. Nous comparerons aussi les durabilités des différentes matrices de stockage entre elles. Dans le chapitre 2, les méthodes de synthèse de la pérovskite CaTiO_3 et des pérovskites dopées sont présentées. Puis les protocoles d'altération des échantillons en batch sont détaillés. Enfin, les différentes techniques utilisées au cours de ce travail font l'objet d'une description succincte.

Le chapitre 3 aborde la partie structurale, dans laquelle nous cherchons à mettre en évidence le mécanisme de substitution pour le dopage de la pérovskite CaTiO_3 par les trois terres rares La, Nd et Pr. Pour cela, les échantillons ont tout d'abord été caractérisés par diffraction des rayons X, microsonde électronique et microscopie électronique à balayage. Les premiers résultats suggèrent que le mécanisme observé sur la pérovskite CaSnO_3 peut aussi s'appliquer pour CaTiO_3 et sont donc en accord avec les travaux de Goethals *et al.*, (2019). La détermination de la structure des pérovskites dopées a été obtenue par diffraction de neutrons sur poudre sur l'instrument HRPT (High Resolution Powder diffractometer for Thermal neutrons) en Suisse. Cette technique a permis de séparer le Ca et le Ti qui étaient difficilement distinguables par diffraction des rayons X sur poudre. Les effets de la teneur et de la taille de la terre rare incorporée sur la structure sont discutés et comparés avec d'autres mécanismes de substitution (Hanajiri *et al.*, [20] et Lowndes *et al.*, [21]). Enfin, des mesures XANES ont été réalisées sur la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL sur les seuils K du Ca et du Ti et sur les seuils L_{II} et L_{III} des terres rares. L'objectif de ces mesures est de suivre les modifications éventuelles du degré d'oxydation du titane et les changements structuraux dans l'environnement des éléments sondés.

A partir du chapitre 4, les données présentées concernent les résultats issus des expériences d'altération des pérovskites. Le chapitre 4 se concentre sur la partie analyse des solutions d'altération par ICP-OES afin de déterminer la cinétique d'altération des échantillons. Dans cette optique, des échantillons sous forme de poudre et de pastilles ont été altérés à pH1 et 80°C sur des durées allant jusqu'à 309 jours. Les échantillons sous forme de poudre ont fait l'objet de mesures de surface spécifique afin de pouvoir normaliser les résultats et comparer les échantillons entre eux. Grâce aux mesures ICP-OES et à la normalisation, nous avons pu suivre en solution le Ca, le Ti et les trois terres rares. Ces mesures permettent d'obtenir des informations sur le caractère congruent ou non de la dissolution. Afin d'évaluer l'influence du pH sur la cinétique de dissolution, des tests ont été réalisés sur des pastilles à pH neutre et basique.

Dans le dernier chapitre, nous nous focalisons sur l'analyse des solides issus des expériences d'altération. Les poudres et les pastilles altérées sont analysées par imageries MEB et MET, et par la spectroscopie Raman en vue d'identifier les produits d'altération et d'analyser la couche d'altération le cas échéant. Les observations réalisées montrent, en accord avec les données de la littérature [^{17,22}], une croissance d'oxydes de titane en surface de la pérovskite. La diffraction des rayons X sur poudre a été utilisée pour identifier les différents polymorphes de TiO_2 .

Pour finir, ce manuscrit s'achève par une conclusion générale et par les perspectives de recherches ouvertes par ce travail. Les effets de la taille du rayon ionique et du taux d'incorporation pour trois terres rares sont peu documentés et les données obtenues dans cette thèse permettent d'enrichir la littérature. La démarche expérimentale associant à la fois des études structurales et de durabilité permettent de soulever de nouvelles questions sur les propriétés physico-chimiques des pérovskites dopées utilisées comme matrices de stockage.

Chapitre 1

La pérovskite comme matrice pour le stockage des déchets radioactifs : contexte et état de l'art

I. Le stockage des déchets radioactifs

A. Origine et gestion des déchets nucléaires

1. Classification des déchets nucléaires

En France, la gestion des déchets radioactifs est prise en charge par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) [2]. Les déchets radioactifs produits sont issus de plusieurs secteurs économiques et proviennent principalement de l'industrie de l'électronucléaire qui représente à elle seule 59,6% du volume total. Les autres secteurs d'activité concernés sont la recherche (27,3%), la défense (9%), l'industrie non électronucléaire (3,4%) et le secteur médical (0,7%) [2].

L'ANDRA classe les déchets produits suivant deux critères :

- Le niveau de radioactivité : il dépend de la composition chimique du déchet (quantité et nature des isotopes). On distingue quatre niveaux d'activité : Les déchets de très faible activité (TFA), les déchets de faible activité (FA), les déchets de moyenne activité (MA) et les déchets de haute activité (HA)

- Le temps de demi-vie : c'est le temps nécessaire pour que l'activité du radioisotope soit réduite de moitié. On distingue trois catégories : déchets à vie très courte (période < 100 jours), déchets à vie courte (période $\leq$ 31 ans) et déchets à vie longue (> 31 ans).

A partir de ces deux critères, les déchets radioactifs sont ensuite classés selon six catégories afin de déterminer leur mode de gestion :

- Les déchets à vie très courte (VTC) : période de radioactivité courte associée à un niveau de radioactivité très faible, ces déchets proviennent principalement du secteur de la recherche et du secteur médical.

- Les déchets de très faible activité (TFA) : très faible niveau de radioactivité (<100 Bq/g) ; le temps de demi-vie est de ce fait non important. Il s'agit de déchets inertes, métalliques, plastiques provenant généralement des infrastructures de centrales nucléaires.

- Les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC) : niveau de radioactivité allant de quelques centaines à un million de Bq/g avec une période de radioactivité de 30 ans maximum.

- Les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL) : niveau de radioactivité allant de quelques dizaines à plusieurs milliers de Bq/g avec un temps de vie allant jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années.
- Les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL) : niveau de radioactivité d'un million à un milliard de Bq/g pour une période de radioactivité longue allant jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années.
- Les déchets de haute activité (HA) : activité radioactive très haute de plusieurs milliards de Bq/g avec une période radioactive très longue pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années.

En France, les déchets FMA-VC et TFA représentent à eux seuls 90% du volume de déchets radioactifs pour un niveau d'activité <1% tandis que les déchets MA-VL et HA représentent seulement 3,1% du volume des déchets mais pour un niveau de radioactivité supérieur à 99% [23].

2. La gestion des déchets nucléaires en France

Les déchets doivent être isolés le temps que leur radioactivité atteigne un seuil qui ne présente pas de risque pour l'environnement. Trois types de stockages adaptés au niveau et à la période de radioactivité existent ou sont en cours de développement : le stockage en surface pour les déchets TFA et FMA-VC, le stockage à faible profondeur pour les déchets FA-VL et le stockage en couche géologique profonde destiné aux déchets MA-VL et HA (Tableau 1.1) [23].

Type de déchet	Vie courte (période < 30 ans)	Vie longue (période > 30 ans)
Très faible activité (TFA) < 100 Bq/g	Stockage de surface (Centre industriel de regroupement d'entreposage et de stockage)	
Faible activité (FA) [100 Bq/g ; 1MBq/g]	Stockage de surface Centre de stockage de l'Aube	Stockage à faible profondeur (entre 15 et 200 mètres)
Moyenne activité (MA) [1MBq/g ; 1GBq/g]		
Haute activité (HA) > 1GBq/g	Stockage réversible dans couches géologiques profondes (500 mètres) (Projet Cigéo)	

Tableau 1. 1. Mode de gestion des différents types de déchets nucléaires adopté par la France [23].

B. Les déchets MA-VL et HA

1. Composition des déchets MA-VL et HA

Les déchets MA-VL et HA contiennent des radioéléments qui peuvent émettre des rayonnements alpha, bêta et gamma pendant plus de trente ans et jusqu'à des centaines de milliers d'années. Ces deux catégories de déchets sont constituées d'actinides mineurs et de produits de fission et sont principalement issus de l'industrie nucléaire lors du traitement des combustibles nucléaires usés.

En France, deux types de combustibles sont utilisés dans les réacteurs nucléaires :

- Le combustible UOX (Uranium OXide) composé de dioxyde d'uranium.
- Le combustible MOX (Mixed OXide) composé d'un mélange d'oxydes d'uranium appauvri (91,5%) et de plutonium (autour de 8,5%). Le dioxyde de plutonium est issu du retraitement de combustible usé.

Après une irradiation en réacteur de 3 ans, le combustible nucléaire usé contient 95% d'uranium, 1% de plutonium, 4% de produits de fission et 0,1% d'actinides mineurs. Il existe divers traitements permettant de recycler certains composants [24]. Les déchets MA-VL sont désignés par les appellations Long-lived Intermediate-level Waste (IWL) en Europe et au Canada et TRansuranic Waste (TRW) aux Etats Unis. Les déchets HA sont quant à eux assimilés au terme HLW (High Level radioactive Waste). La composition typique d'un déchet HLW est donnée dans le tableau 1.2.

Actinides (%m)		Produits de fission (%m)	
U ₃ O ₈	3,3	<i>Alcalins</i>	
NpO ₂	2,1	Rb ₂ O	0,9
PuO ₂	0,02	Cs ₂ O	7,1
Am ₂ O ₃ } Cm ₂ O ₃ }	0,5	SrO	2,6
Eléments additionnels (%m)		BaO	3,8
Fe ₂ O ₃	3,7	<i>Terres rares</i>	
Cr ₂ O ₃	0,8	Y ₂ O ₃	1,5
NiO	0,3	La ₂ O ₃	3,6
P ₂ O ₅	1,6	Ce ₂ O ₃	7,7
		Pr ₆ O ₁₁ } Nd ₂ O ₃ } Pm ₂ O ₃ }	15
		Sm ₂ O ₃	2,3
		Eu ₂ O ₃ } Gd ₂ O ₃ }	0,8
		<i>Métaux</i>	
		ZrO ₂	12,1
		MoO ₂	12,7
		TeO ₂	1,8
		Te ₂ O ₇	3,2
		RuO ₂	7,3
		Rh ₂ O ₃	1,3
		PdO	3,6
		Ag ₂ O	0,2
		CdO	0,2

Tableau 1. 2. Composition typique d'un déchet HLW calciné de type PW-4b (Purex Waste) [25].

2. Gestion des déchets MA-VL et HA

Les déchets MA-VL et HA ne peuvent pas être entreposés en surface comme les autres déchets à cause de leur dangerosité pour l'homme et l'environnement. Ces déchets doivent par conséquent être isolés de la biosphère, car la technologie actuelle n'est pas en mesure de pouvoir les traiter. Parmi les différentes stratégies d'isolation, le stockage en couche géologique profonde a été sélectionné par de nombreux pays. Il existe par ailleurs des recherches sur la séparation et la transmutation des déchets afin de réduire leur nocivité et minimiser le volume à entreposer en couche géologique profonde [24].

a) Stockage en couche géologique profonde

Le stockage en couche géologique profonde des déchets radioactifs MA-VL et HA a été envisagé lors d'un consensus international organisé par le comité de l'Académie Nationale des Sciences des Etats Unis en 1957.

L'idée d'utiliser une couche géologique spécifique pour contenir les radioéléments s'inspire de deux sites naturels :

- Le Cigar Lake Mine au Canada qui est une mine naturelle d'uranium très concentrée située à 450m de profondeur dans une couche de sable. L'âge de cette mine est de l'ordre du milliard d'années et aucune trace d'uranium ou de radioéléments n'a été retrouvée à la surface. [26]
- Le site de Oklo au Gabon est une mine d'uranium où des réactions de fission nucléaire en chaîne auraient eu lieu il y a deux milliards d'années. Les radioéléments tels que les produits de fission, les actinides mineurs et le plutonium produits par ces réactions sont restés immobiles dans une couche de grès pendant plusieurs milliards d'années. [27]

Le principe du stockage en couche géologique profonde consiste à enfouir les déchets radioactifs dans une formation géologique imperméable à l'eau et au gaz située à plusieurs centaines de mètres de profondeur. Pour plus de sûreté, le déchet radioactif est séparé de l'environnement par une succession de couches protectrices artificielles ouvragées afin d'éviter les risques de relargage de certains éléments toxiques (Figure 1.1). On distingue généralement quatre couches : La première couche est la matrice de confinement ; elle immobilise les radioéléments. Cette matrice est placée directement dans un conteneur. Un sur-conteneur est ajouté créant ainsi ce qu'on appelle le colis de déchet. Ce dernier sera entouré d'une barrière ouvragée qui sera au contact de la dernière barrière, la couche géologique.



Figure 1. 1. Schéma du stockage des déchets radioactifs en couches géologiques profondes [28,29].

Les différentes barrières du colis vont être dégradées progressivement par l'eau contenue dans la couche géologique. Au bout de quelques milliers d'années, l'eau arrive au contact de la matrice qui sera toujours radioactive. Les radioéléments devront être contenus dans la matrice de stockage le plus longtemps possible jusqu'à arriver à un taux de toxicité faible pour l'homme et pour l'environnement. Les éléments relâchés dans la couche géologique devront également mettre des milliers d'années avant de la traverser. Le milieu géologique sélectionné pour enfouir les déchets doit par conséquent présenter une très faible perméabilité afin de limiter les déplacements des radioéléments dans l'environnement. Les deux couches géologiques les plus adaptées pour le stockage profond sont l'argile et le granite.

La profondeur de la couche a son importance car elle doit être supérieure à la centaine de mètres afin d'être protégée des changements climatiques et des tremblements de terre.

b) Stratégie à l'échelle mondiale

Chaque pays producteur de déchets MA-VL et HA met en place sa propre stratégie de stockage en couche géologique profonde (Tableau 1.3). Pour certains pays comme l'Allemagne, le Royaume-Uni, le Japon et la Chine, le stockage en zone profonde est encore en phase d'étude. La France, la Finlande, la Suède et la Corée du Sud sont les pays les plus avancés au niveau du projet car les sites de construction ont déjà été sélectionnés avec une mise en service prévue dans les dix prochaines années.

Pays	Nom installation	Localisation	Milieu géologique	Profondeur	Barrière ouvragée	Type de conteneur	Matrice de confinement	Statut
Allemagne	Schacht Konrad	Lower Saxony	Roche sédimentaire	800 m	/	/	/	En préparation
Belgique	HADES (High activity disposal expérimentale site)	Mol	Argile	225 m	Bouchon de bentonite	Conteneur en acier inox dans un bloc de béton	Verre borosilicaté pour HLW	En discussion
Canada	OPG DGR Ontario Power Generation	Ontario	Formation marneuse hypersaline du paléozoïque	680 m	/	/	/	Demande de licence/en cours de caractérisation
Etats-Unis	Yucca Mountain nuclear waste repository	Nevada	Tuff volcanique du Yucca Mountain	50 m	/	Conteneur en alliage inoxydable (Alloy 22)	/	1997 - 2008
	Waste isolation Pilot Plant	Nouveau Mexique	Roche saline du bassin du Delaware – formation du Permien	200 – 300 m	/	Conteneur en acier inox dans un bloc de béton	Verre – SYNROC pour déchets contenant des transuraniens provenant des applications militaires	En opération depuis 1999
Finlande	Onkalo	Olkiluoto	Granite	400 m	/	/	Combustible usagé	En opération 2025

France	Cigéo	Bure	Argilites du Callovo-Oxfordien – formation du Jurassique	500 m	Bouchon du bentonite	Conteneur en acier inox dans un bloc béton	Déchet HA provenant du retraitement du combustible usagé contenu dans verre borosilicaté R7T7	En préparation
Japon	NUMO	/	Roche saline ou sédimentaire	>300 m	/	/	Déchets HLW contenu dans déchets vitrifiés	En discussion
Russie	Rosatom	Nizhnekanskiy	Granite et Gneiss du massif du Massif de Nizhnekanskiy	/	Ciment et bentonite	Conteneur en acier	Déchets ILW et HLW contenu dans verre phosphaté	En discussion
Suède	SFR	Formark	Granite saturé en eau de la région de Forsmark	450 m	Bentonite	Conteneur en cuivre	Combustibles usagés (UO ₂) enveloppé dans un insert en fer forgé et déchets L&ILW	En opération pour les combustibles et dépôts de licence pour ILW
Suisse	Mont Terri Rock Laboratory	Mont Terri	Argile à opaline – formation du Jurassique	300 m	Bentonite à base du sodium	Conteneur en acier inox dans un bloc béton	Déchets HA provenant du retraitement du combustible usagé contenu dans verre en borosilicate	En opération depuis 1996

Tableau 1. 3. Stratégie de stockage des déchets MA-VL et HA en couches géologiques profondes selon différents pays [30].

c) *Stratégie en France*

La France fait partie des premiers pays à avoir opté pour le stockage en couche géologique profonde. Le projet CIGEO (Centre Industriel de stockage géologique) [1] est le projet de centre de stockage destiné à l'enfouissement des déchets radioactifs MA-VL et HA. Le site sélectionné par l'ANDRA se situe à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne près de la commune de Bure. Le milieu géologique sélectionné pour le stockage des déchets en France est une couche d'argilites datant du Callovo-Oxfordien (Jurassique, 160 millions d'années) située à environ 500 m de profondeur. Cette roche est composée de minéraux argileux, de carbonates et de quartz et peut contenir environ 7-8% d'eau. En 2008, la composition de cette eau appelée eau porale du Callovo-Oxfordien [2] a été étudiée par le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) à différentes températures. Il a été observé que la concentration en ions varie en fonction de la température. [31] Le Tableau 1.4 présente les différentes compositions en fonction de la température.

T (°C)	Si	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	P _{CO2} (atm)	pH ^T	pH ^{25°C}
25	5,1	994	40,7	131	341	18,4	1453	1412	148	0,001	7,2	7,2
50	9,8	966	39,1	99,6	397	17,5	1453	1345	232	0,05	6,66	6,73
70	15,7	943	38,7	77,8	401	16,6	1453	1153	360	0,16	6,31	6,36
90	23,6	897	37,5	60,8	401	14,9	1453	961	610	0,5	6,01	6,05

Tableau 1. 4. Composition massique (mg/L) et valeur du pH de l'eau de Callovo-Oxfordien mesurés expérimentalement à différentes températures d'après le BRGM [2,31].

La chimie de l'eau souterraine et son pH risquent d'être modifiés lors du stockage par l'action des rayonnements ionisants, pouvant mener à une augmentation du pouvoir corrosif de cette dernière. Avant stockage, la température maximale des déchets ne doit pas dépasser 80°C pour ne pas modifier les composants de la couche géologique mais aussi pour amoindrir la dangerosité du colis lors de son déplacement jusqu'à son lieu d'entreposage profond.

II. Les matrices de stockage et leur durabilité

Pour garantir le confinement des déchets MA-VL et HA pendant des milliers d'années, les éléments radioactifs sont incorporés dans des matrices de stockage. La prochaine partie décrit les différentes matrices de stockage utilisées ou envisagées pour contenir les radioéléments et leurs durabilités.

A. Matrices de stockage

L'eau sera la principale cause de dégradation de la matrice de confinement après les dégâts d'irradiation. Les désintégrations des éléments radioactifs (α , β , γ) contenus dans la matrice relâchent des noyaux d'hélium, des électrons, des positrons et des rayonnements gamma qui vont causer la rupture de liaisons chimiques, des déplacements d'atomes et un échauffement. Le choix du matériau utilisé dépendra en grande partie de la nature des radioéléments que l'on souhaite stocker et de la performance attendue. Au cours de ces dernières années, des recherches ont été menées pour trouver de nouvelles matrices de

confinement adaptées pour certains types de radioéléments, dans le but d'optimiser la capacité d'accueil et la résistance à l'irradiation ainsi qu'à l'altération sur le long terme.

Les trois principales catégories de matrices de confinement capables de contenir les radioéléments sont : les verres, les céramiques et les vitrocéramiques (Tableau 1.5). Les ciments [32–34], les géopolymères [35–37] ainsi que les hydrocéramiques [38–40] sont aussi des candidats potentiels pour contenir les radioéléments tels que le Cs, Sr, I, Tc. L'avantage de ces matériaux est que leur synthèse s'effectue à basse température et donc à moindre coût mais ces matériaux ne peuvent pas accueillir une grande quantité de radioéléments et possèdent une faible résistance à l'altération et à la déformation.

Nature de la matrice	Composition
<u>Céramiques</u>	
	Oxydes
Oxyde simple	ThO_2 ; UO_2 ; PuO_2 ; ZrO_2 ; CeO_2
Pyrochlore	$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$; $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
Zirconolite	$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$
Hollandite	$\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$
Perovskite	CaTiO_3
Murataite	$\text{Zr}(\text{Ca}, \text{Mn})_2(\text{Fe}, \text{Al})_4\text{Ti}_3\text{O}_{16}$
Structure Grenat ferrite	$\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{Al}, \text{Si}, \text{Fe})_3\text{O}_{12}$
Rutile	TiO_2
Basalte	
Zéolite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)_2(\text{Si}_7\text{Al}_2\text{O}_{18}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Brannérite	UTi_2O_6
Oxyapatite / Powellite	CaMoO_4
	Silicates
Zircon	ZrSiO_4
Apatite	$\text{Ca}_{4-x}\text{RE}_6+x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1+0,5x}$
Titanite (sphène)	$\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$
	Phosphates
Monazite	CePO_4 ; LaPO_4
Apatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$
Sodium zirconium phosphate	$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$
Thorium phosphate diphosphate	$\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$
Xenotime	YPO_4
	Multi-phase
SYNROC	
<u>Verres</u>	
	Borosilicates
R7T7 (Fr)	
PAMELA (Belgique-Allemagne)	
PNL 76-78 (USA)	
Magnox Waste (UK)	
LILWK26 (Russie)	
Tokai (Japon)	
	Phosphates
Russie	

Tableau 1. 5. Phases potentielles pour l'immobilisation des radioéléments. Modifié d'après [41,42].

1. Le verre nucléaire

La vitrification des déchets est, pour le moment, la technique de stockage la plus utilisée pour l'immobilisation des radioéléments. Le verre est un solide amorphe obtenu par un refroidissement rapide du liquide dont il est issu (trempe) créant ainsi un désordre structural. La structure apériodique du verre facilite l'incorporation d'une grande partie des radionucléides dans une seule phase vitreuse et résiste bien à l'irradiation et à l'altération. [43,44]

La fabrication des verres est facile à mettre en œuvre au niveau industriel. Les radionucléides ne sont pas seulement incorporés sous forme d'agglomérats dans la phase vitreuse, ils sont aussi liés au réseau du verre par des liaisons chimiques. Le verre le plus durable chimiquement est le verre silicaté mais il se synthétise uniquement à des températures supérieures à 1500°C ce qui entraîne la volatilisation de certains éléments comme le Cs. Les matrices de stockage vitreuses principalement utilisées sont les verres borosilicatés. Toutefois, les verres phosphatés sont aussi envisagés ^[45] car les oxydes de bore et de phosphate permettent de baisser la température de synthèse (< 1200°C) lorsqu'ils sont ajoutés dans un verre silicaté.

Chaque pays ayant opté pour le verre borosilicaté comme matrice de stockage possède sa propre formulation chimique ^[3,46-48].

a) Verre borosilicaté

L'un des verres nucléaires le plus étudié pour conditionner les déchets radioactifs est le verre français R7T7 ^[3] (Tableau 1.6) fabriqué dans les usines ORANO de la Hague depuis les années 60. Il peut contenir jusqu'à 15 %m de déchets radioactifs dans sa structure. Les études expérimentales sur sa résistance à l'altération et à l'irradiation sont effectuées sur un verre analogue non radioactif, le verre SON68. Un autre verre borosilicate très utilisé est le verre PNL 76-68 (Pacific Northwest Laboratories) ^[46] synthétisé par les Etats-Unis depuis les années 70. Ce verre est considéré comme un des plus stables thermiquement.

Composition	R7T7 (%m)	PNL 76-68 (%m)
SiO ₂	54,3	59,4
B ₂ O ₃	16,7	14,3
Na ₂ O	11,8	11,3
ZnO	3,0	7,6
CaO	4,8	2,9
TiO ₂	-	4,5
Li ₂ O	2,4	-
ZrO ₂	1,2	-
Al ₂ O ₃	5,8	-

Tableau 1. 6. Composition massique des verres nucléaires R7T7 et PNL 76-68 ^[3,46].

b) Verre phosphaté

Les verres phosphatés sont des verres composés de métaphosphates de divers métaux. Contrairement aux verres silicatés où le silicium tient le rôle de formateur de réseau, dans les verres phosphatés c'est le phosphate qui joue ce rôle. Les verres en phosphate de fer et en phosphate de fer et de plomb peuvent être une alternative aux verres borosilicatés pour l'immobilisation des radionucléides ^[45]. Ils peuvent contenir jusqu'à 20 %m de radionucléides dans leurs structures.

2. La céramique

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu que les verres nucléaires sont les matrices de stockage actuellement utilisées industriellement pour le confinement des radioéléments. Cependant, des études ont démontré l'existence de matériaux plus durables dans le temps et plus stables thermodynamiquement [49] : les céramiques.

Les céramiques sont des matériaux qui s'obtiennent par chauffage à haute température et par un refroidissement lent. Dans le cadre du stockage, la présence d'oxyde de Ti et Zr permet d'obtenir des matrices plus durables [6]. Les céramiques ainsi formées peuvent accueillir des teneurs en actinides élevées dans leur structure. Les phases minérales composant les céramiques sont généralement des minéraux qui existent à l'état naturel et qui peuvent contenir naturellement des radioéléments pendant des millions ou des milliards d'années (par exemple, l'uranium dans le zircon). La préservation de ces matériaux naturels dans différents milieux géologiques sur le long terme est un bon argument quant à l'utilisation des céramiques en tant que matrice de stockage. Les céramiques de stockage peuvent être composées de plusieurs phases cristallines ou des phases indépendantes. Ces dernières étant plutôt utilisées pour un stockage sélectif des radioéléments obtenus par séparation chimique.

Il existe deux approches pour immobiliser les déchets nucléaires dans une structure cristalline :

- La première consiste à incorporer les radionucléides dans une structure cristalline d'une phase minérale. Chaque radioélément occupe individuellement un site spécifique dans la structure en fonction du rayon atomique et de la charge. Pour le stockage de multi éléments radioactifs, il est nécessaire d'utiliser des matrices complexes contenant plusieurs sites cationiques.
- La seconde approche est de recouvrir la surface d'une phase contenant les radioéléments d'une phase n'en contenant pas. Les matrices dépourvues de radioéléments sont généralement des couches de TiO_2 ou de ZrO_2 qui possèdent une haute résistance à l'altération. L'utilisation de ces couches de protection permettent aussi d'augmenter la durabilité de certaines matrices (exemple : SYNROC)

a) La céramique SYNROC

La céramique SYNROC (SYNthetic ROCK) est une céramique contenant plusieurs phases cristallines pour immobiliser les déchets radioactifs. Cette matrice a été développée en 1979 par la société ANSTO en Australie [6]. Ses principaux constituants sont des titanates, phases qui existent sous forme naturelle et que l'on retrouve intactes dans des milieux géologiques datant de plusieurs millions d'années. La SYNROC est composée de zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$), hollandite ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), pérovskite (CaTiO_3), pyrochlore ($(\text{Ca,U})\text{Ti}_2\text{O}_7$) et de rutil (TiO_2) [50]. Chacune de ces phases a la particularité de pouvoir contenir et d'immobiliser un radioélément particulier selon une certaine gamme de concentration. En conséquence, elles sont étudiées individuellement afin d'évaluer leurs structures, leurs résistances à l'irradiation et à l'altération.

Il existe diverses céramiques SYNROC : SYNROC A, B, C, D, E et F (Tableau 1.7) dont les constitutions varient en fonction de la nature des déchets que l'on souhaite y stocker. Les matrices SYNROC ont été conçues pour avoir une meilleure résistance à l'altération que les verres nucléaires borosilicatés [28,29].

Type de SYNROC	Phase dominante	Taux d'immobilisation
SYNROC A : chargé à 10 %m de déchets Titanates, Ba-hollandite, zirconolite, pérovskite, silicates, Ba-feldspath, kalsilite, leucite	Phase dominante : Hollandite	10 %m
SYNROC B : aucun déchet ; SYNROC de référence ; composition du matériau hôte (phases principales) Titanates, Ba-hollandite, zirconolite, pérovskite, rutile	Phase dominante : Hollandite	
SYNROC C : idem B + 10 – 20 %m de déchets Titanates, Ba-hollandite, zirconolite, pérovskite, rutile, alliages	Phase dominante : Hollandite	10 - 20 %m
SYNROC D : composition spécifique déchets US defense contenant Fe, Na Titanates, zirconolite, néphéline, spinelles	Phase dominante : Zirconolite	60 - 70 %m
SYNROC E : même phases que SYNROC C mais proportions différentes pour micro-encapsulation dans TiO ₂ , titanates, Ba-hollandite, zirconolite, pérovskite, rutile	Phase dominante : Rutile	5 - 7 %m
SYNROC F : confinement du combustible irradié non traité en vue d'un entreposage direct – 50% déchets Titanates, rutile, Ba-hollandite, pyrochlore	Phase dominante : Pyrochlore	50 %m

Tableau 1. 7. Classification et compositions minéralogiques des différentes SYNROC [51].

b) La céramique SYNROC C

La céramique SYNROC C est la matrice développée dans le but de contenir les déchets provenant de l'industrie nucléaire. Le Tableau 1.8 indique la constitution et la proportion des phases présentes.

Phase	%m	Radionucléides
Hollandite $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	33	Cs, Rb, Ba, K, Cr
Zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$	28	Th, U, Pu, Zr, actinides tétravalents
Pérovskite CaTiO_3	19	Sr, Na, actinides trivalents, lanthanides
Rutile TiO_2	15	-
Alliages	5	Mo, Tc, Pd, Te, Rh

Tableau 1. 8. Composition minéralogique et répartition des déchets HLW de type PW-4b dans la céramique SYNROC C. Le rutile ne contient pas de radionucléides car il joue un rôle de tampon chimique. Les phases hollandite, zirconolite, pérovskite sont des minéraux thermodynamiquement compatibles [51].

La SYNROC C est constituée des phases suivantes :

- La hollandite ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$) [50,52–58] phase majeure des SYNROC C mais aussi des SYNROC A et B.

Son rôle dans la céramique SYNROC est d'immobiliser les éléments Cs et Ba. La structure $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_{8-y}\text{O}_{16}$ peut incorporer divers éléments. Le site A peut contenir les cations monovalents et divalents (Ba, Cs, Rb...). Les sites B et C peuvent accueillir divers cations qui peuvent être bi-, tri-, tétra- et pentavalents.

- La zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) phase majeure de la céramique SYNROC de type D (20 %m).

Cette phase, dérivée de la structure fluorite, est très étudiée en tant que matrice de confinement car elle peut incorporer dans sa structure des actinides comme l'uranium, le plutonium, le neptunium ainsi que des lanthanides trivalents et tétravalents. Plus précisément, des études sur des zirconolites naturelles ont permis de démontrer que la phase pouvait contenir 24 %m d' UO_2 , 22 %m de ThO_2 et 32 %m de Tr_2O_3 [59]. Les éléments tétravalents (M) tels que Ce, U, Np et Pu peuvent être incorporés dans le site du Zr ($\text{CaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$) tandis que les éléments trivalents sont incorporés dans le site du Ca ($\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{ZrTi}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$). La différence de charge est alors compensée par l'incorporation de l'Al dans le site du Ti. La zirconolite présente une bonne résistance aux radiations [60–62] : la dose d'irradiation aux ions Kr^+ (1 MeV) nécessaire à l'amorphisation de $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ à 300 K est de 10×10^{-18} ions. m^{-2} [62]. Elle est aussi résistante à la chaleur et à l'altération et peut contenir jusqu'à 40 %m [63–65] d'éléments tétravalents avant la formation d'une nouvelle phase, le pyrochlore.

- Le pyrochlore ($\text{Ca,U})\text{Ti}_2\text{O}_7$ phase dominante de la céramique SYNROC F.

Cette phase est, comme pour la zirconolite, une structure dérivée de la fluorite. Les études sur les échantillons naturels ont montré que les pyrochlores pouvaient contenir 30 %m d' UO_2 , 9 %m de ThO_2 et 16 %m de Tr_2O_3 [66]. Cette phase est considérée comme une phase améliorée de la zirconolite car elle peut contenir en plus grande quantité des terres rares et des actinides. Dans la structure zirconolite $\text{A}_2\text{B}_{2x}\text{C}_6\text{Y}$, le site A est un site cationique de coordinence VIII qui peut notamment contenir des éléments suivants : Ca, Na, Y ainsi que les actinides et les lanthanides. Le site B est quant à lui un site cationique de coordinence VI qui peut contenir les éléments suivants : Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, Sn et W. Les sites X et Y sont tous les deux des sites anioniques de coordinence (CN) IV [67,68]. Cette matrice peut contenir dans sa structure une

grande partie du tableau périodique des éléments. La forme synthétique la plus commune est $(\text{Na,Ca,Tr,U})_2(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6(\text{F,OH,O})$. Les études réalisées sur les pyrochlores naturels et synthétiques ont montré que cette matrice possédait une bonne résistance à l'irradiation et à l'altération sur le long terme [62,69,70]. La dose critique pour rendre le pyrochlore $\text{Ca}_{1,25}\text{U}_{0,75}\text{Zr}_{0,12}\text{Ti}_{1,86}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{6,67}$ à l'état amorphe sous irradiation avec 1 MeV Kr^+ à 300 K est de $2,4 \times 10^{-18} \text{ ions.m}^{-2}$ [62].

- La pérovskite (CaTiO_3) est une phase capable de contenir 18 %m de ThO_2 (Mitchell *et al.*) [71] et une grande variété d'éléments.

Elle est utilisée dans le cadre du stockage des terres rares et actinides trivalents. Le site A est un site cationique pouvant contenir les éléments suivants : Na, Ca, Sr, Ba et les terres rares mais peut aussi contenir de faibles quantités d'U [72]. Le site B peut quant à lui contenir du Ti, Fe, Nb, Zr, Ta, Al... La pérovskite est préférentiellement utilisée pour contenir les éléments trivalents par rapport à la zirconolite où les tétravalents sont privilégiés. Cette phase possède une meilleure résistance à l'irradiation que les autres phases SYNROC en effet la dose d'irradiation nécessaire pour rendre le matériau amorphe à 300 K est de $9,2 \times 10^{-18} \text{ m}^{-2}$ pour 1,5 MeV Kr^+ [62,73]. Cependant, les expériences d'altération réalisées sur la pérovskite CaTiO_3 montrent que c'est la moins résistante pour une gamme de pH compris entre 2 et 12 à 75°C [52,74].

- Le rutile (TiO_2) dans la SYNROC ne stocke pas les radioéléments mais il apporte une certaine stabilité dans le composé et apporte une protection chimique. Cependant dans certaines céramiques SYNROC, l'incorporation de radioéléments comme le ruthénium et le technétium dans le rutile est envisagée [75].

Les céramiques sont des matrices qui possèdent une meilleure durabilité que les verres et qui peuvent contenir une plus grande teneur en radioéléments. Néanmoins, la présence de phases secondaires non désirées dans les céramiques peut avoir un impact au niveau de la durabilité si ces phases sont facilement altérables. Le processus de synthèse des céramiques est nettement plus coûteux à l'échelle industrielle que celui des verres. Il existe cependant un matériau - la vitrocéramique - capable de coupler la durabilité et la capacité d'accueil de radionucléides des céramiques au processus de synthèse des verres.

3. La vitrocéramique

La vitrocéramique [76-79] est une céramique contenant des matériaux polycristallins contenus dans une phase vitreuse. Elle est obtenue par cristallisation contrôlée d'un verre dit parent d'une composition donnée. L'utilisation de ce matériau permet de bénéficier à la fois de certaines propriétés du verre (fabrication, mise en forme et porosité) et des phases cristallines. Le composant majeur est sous la forme cristalline dispersée dans une matrice de verre.

Ce matériau est un bon compromis entre le verre et la céramique car plus facile et moins coûteux à mettre en œuvre que les céramiques et possède une durabilité plus élevée que le verre. L'utilisation de la vitrocéramique permet l'immobilisation ciblée de radioéléments.

Nous venons de voir, que d'un point de vue structural un radioélément peut être incorporé dans plusieurs matrices de stockage. Au cours de l'enfouissement, la matrice sera endommagée par la radioactivité des déchets (auto-irradiation) et par l'action de l'eau. C'est

l'action de cette dernière qui aura un impact considérable sur la libération des radionucléides dans l'environnement. Chaque phase réagit différemment à l'altération, le taux de relargage d'un élément va donc dépendre de la matrice dans lequel il est contenu. Une étude réalisée sur la durabilité (90°C, pH 7) d'une vitrocéramique composée d'un mélange de pyrochlore et de verre borosilicaté a permis de mettre en évidence que les vitesses de relâchement de la vitrocéramique ($2,6 \times 10^{-4} - 2,5 \times 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) [76] sont légèrement plus faibles que celles des verres borosilicatés ($10^{-4} - 10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) [80-82].

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'altération des verres et des constituants de la céramique SYNROC.

B. Durabilité sous altération chimique des matrices de stockage

Il est important de noter que les matériaux utilisés dans les conditions de stockage ne seront pas tous soumis aux mêmes conditions d'altération. En conséquence, les protocoles expérimentaux utilisés pour étudier la durabilité chimique d'un matériau varient souvent d'une étude à une autre. Il en résulte que la comparaison de la résistance à l'altération de deux matériaux est donc parfois complexe voire impossible dans certains cas car les paramètres expérimentaux sont différents.

Les facteurs expérimentaux affectant les vitesses de dissolution sont listés ci-dessous :

- Le mode d'altération : statique ou dynamique (respectivement : sans et avec renouvellement du lixiviat)
- Les conditions expérimentales (température, pH, flux, agitation)
- Mise en forme du matériau (monolithe/poudre)
- Nature du solvant (par exemple pour des milieux acides : HCl, HNO₃, H₂SO₄)
- Rapport surface réactive de l'échantillon/volume de la solution altérante (S/V)

Afin de limiter les divergences dans les paramètres expérimentaux, the Nuclear Waste Materials Characterization Center a développé en 1979, cinq tests d'altération standards (MCC) pour étudier le comportement des matrices de stockage face à l'altération (Tableau 1.9) [83]. Parmi ces tests MCC, trois d'entre eux sont en mode statique et deux en dynamique avec un rapport S/V fixé à 0,1 cm⁻¹.

Test	Forme échantillon	Modes	Conditions expérimentales
MCC1	Monolithe	Statique	Température < 100°C
MCC2	Monolithe	Statique	Température comprise entre 100 – 200°C
MCC3	Poudre	Statique	Température < 200°C
MCC4	Monolithe/Poudre	Dynamique	90°C Flux 0,001 – 0,1 ml/min
MCC5	Monolithe	Dynamique	150 – 300°C Soxhlet

Tableau 1. 9. Liste des cinq tests d'altération standards d'après [83].

En général, les tests d'altération sont, dans un premier temps, effectués dans des solvants tels que l'eau déionisée, NaOH, ou encore HNO₃ selon le pH souhaité puis dans un second temps, dans des milieux complexes comme par exemple des milieux de composition chimique proche d'une eau souterraine [84]. Une solution altérante riche en différents ions peut également avoir un impact sur les mécanismes et cinétiques d'altération.

1. Durabilité du verre

Les verres et les céramiques ne possèdent pas la même résistance à l'altération. Le verre nucléaire est dans la plupart des cas moins résistant et, contrairement aux céramiques, il ne contient pas de phases secondaires, non désirées, hydrosolubles que l'on peut retrouver dans les céramiques. La partie qui suit décrit la cinétique d'altération des verres afin de pouvoir la comparer par la suite avec celles des céramiques et plus précisément avec celle de la SYNROC C.

La cinétique de l'altération des verres est maintenant bien documentée car elle est très étudiée [85]. Elle est caractérisée par cinq processus dont la succession dans le temps est décrite dans la Figure 1.2 :

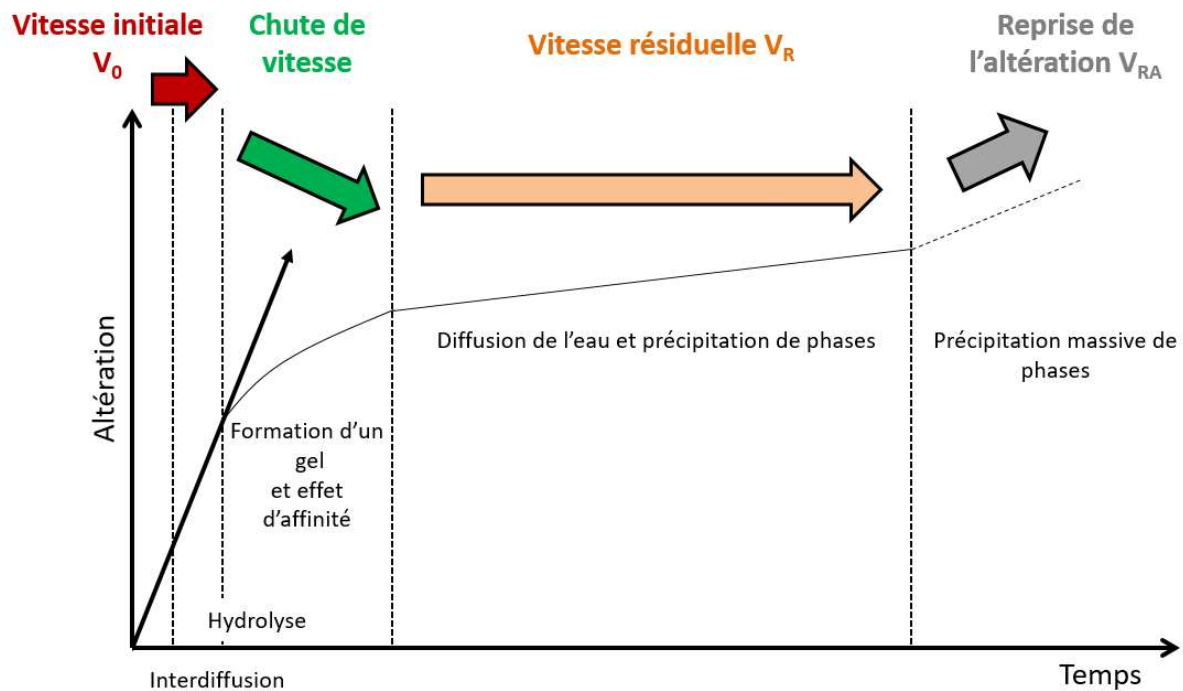


Figure 1. 2. Représentation schématique de l'évolution de la vitesse d'altération d'un verre silicaté [85,86].

- Lorsque le verre entre en contact avec de l'eau, le solvant pénètre dans le matériau amenant à des échanges ioniques entre la solution et les espèces mobiles telles que les alcalins et le bore contenu dans le verre par un mécanisme d'interdiffusion.
- L'action du solvant sur le matériau hydrolyse par la suite certaines liaisons covalentes libérant ainsi Al, Na, Ba, Li, Sr, Si, Fe, Ca dans la solution, la surface du matériau devient alors désorganisée et appauvrie. Les mécanismes d'interdiffusion et d'hydrolyse agissent simultanément au début de la réaction mais pas dans les mêmes proportions. L'interdiffusion est plus importante en début de réaction avant de diminuer au cours du temps. L'hydrolyse déjà présente en début de réaction augmente progressivement jusqu'à devenir le mécanisme dominant.
- Les concentrations des éléments en solution augmentent durant la dissolution et lorsque leur teneur arrive à saturation, les éléments peuvent précipiter sous la forme de phases secondaires au niveau de la surface du matériau pour former une couche amorphe protectrice que l'on peut appeler « gel ».
- Durant l'avancement de la dissolution, la couche protectrice augmente en épaisseur provoquant un ralentissement des échanges ioniques et la précipitation des phases secondaires telles que des phyllosilicates et des phosphates de terres rares jusqu'à arriver à un état stationnaire de l'altération.
- Après la diminution de la vitesse initiale, la cinétique d'altération arrive à un état presque stationnaire. La concentration d'éléments dissous dans la solution continue d'augmenter progressivement jusqu'à arriver à saturation provoquant la précipitation de

certaines phases secondaires entraînant une reprise de l'altération et une augmentation des vitesses.

La couche d'altération a non seulement un rôle protecteur dans la dissolution du verre mais elle ralentit aussi la libération des radioéléments dans la solution. Lors de l'altération d'un verre borosilicaté dopé aux terres rares [87], il a été observé que les terres rares se concentrent dans la couche d'altération.

Par ailleurs, la vitesse de l'altération du verre augmente avec la température. La chimie de la solution altérante a un impact prononcé sur la vitesse d'altération. Une comparaison des vitesses d'altération du verre SON68 (analogue du verre R7T7) en eau pure et en eau Callovo-Oxfordien (voir composition chimique Tableau 1.4) a été effectuée par Jollivet *et al.* [84]. Les résultats obtenus indiquent que la vitesse d'altération du verre SON68 est plus importante en eau souterraine par rapport à l'eau pure (Tableau 1.10) quelle que soit la température.

Température °C	30	50	70	90
V_0 EP (g.m ⁻² .j ⁻¹)	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$7,9 \times 10^{-2}$	0,33
V_0 E _{cox} (g.m ⁻² .j ⁻¹)	$1,1 \times 10^{-2}$	$9,3 \times 10^{-2}$	0,47	1,7
V_0 E _{cox} / V_0 EP	4,4	5,2	5,9	5,2

Tableau 1. 10. Vitesses initiales V_0 de l'altération du verre SON68 en eau du Callovo-Oxfordien (E_{cox}) comparées à celles mesurées en eau pure (EP) à différentes températures pour un débit de solution compris entre 1 et 10 L.j⁻¹ et des rapports Q/S (Débit de l'eau/Surface du verre) compris entre 0,1 et 1 m.j⁻¹ [84,88].

2. Durabilité de la SYNROC et de ses minéraux constituants

L'association des phases hollandite, zirconolite, pyrochlore et pérovskite permet d'obtenir une céramique de stockage SYNROC résistante à l'altération car ces phases cristallines peuvent individuellement incorporer dans leur structure des actinides et des produits de fission. La partie qui va suivre va s'intéresser à la durabilité de la céramique SYNROC C mais aussi à celles de ces différentes monophases.

a) Durabilité des différentes phases du SYNROC

L'étude de la résistance à l'altération des différentes phases de la SYNROC permet d'évaluer la qualité de la phase en tant que matrice de stockage. Ainsi, cela peut apporter une meilleure compréhension de l'altération des céramiques polyphasées SYNROC.

Hollandite ($BaAl_2Ti_6O_{16}$) : des études de lixiviation réalisées sur une hollandite dopée au césium dans une eau déionisée ont permis de déterminer les vitesses de relâchement du baryum au bout de 56 jours à 90°C (1×10^{-3} g.m⁻².j⁻¹) et 150°C (1×10^{-2} g.m⁻².j⁻¹) [54]. La hollandite est donc moins résistante à haute température. Des expériences réalisées à différents pH (2,5 à 12,9) ont permis de mettre en évidence une dépendance au pH. En effet, le taux de relâchement du Ba décroît de façon linéaire avec l'augmentation du pH : 2×10^{-3} g.m⁻².j⁻¹ (pH =

2,5) et $4 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (pH = 12,9). Lors de ces tests de lixiviation, il a été constaté que la dissolution du Ba était congruente avec celle du Cs et qu'elle avait tendance à ralentir au cours du temps. Ce ralentissement du taux de dissolution est corrélé avec l'apparition d'une couche protectrice riche en Al et Ti qui se forme à l'interface solide/liquide et qui se développe lors de l'altération du matériau [54].

Pyrochlore ($\text{Ca,U})\text{Ti}_2\text{O}_7$: plusieurs types de pyrochlores ont été étudiés afin d'évaluer leurs comportements face à l'altération en fonction de l'élément incorporé. Des tests de lixiviation ont été réalisés par Roberts *et al.* [89] et Zhang *et al.* [90] sur un pyrochlore de type $(\text{Ca, Gd, Ce, Hf, U})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dopé à l'uranium pour différentes températures (25 - 75°C) et pH (2 - 12). Pour toutes les conditions expérimentales, le taux de relâchement de l'uranium varie entre $6 \times 10^{-7} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et $7 \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et il dépend du pH car il suit un motif en forme de « V » peu profond au niveau du pH neutre (Figure 1.3).

Une étude réalisée par Zhang *et al.* [90] sur le pyrochlore $\text{CaGd}_{0,21}\text{Hf}_{0,21}\text{Pu}_{0,21}\text{U}_{0,37}\text{Ti}_2\text{O}_7$ à 70°C et pH = 5,6 a mis en évidence que la dissolution du pyrochlore est incongruente avec un relâchement préférentiel du Ca et Gd suivi d'un relâchement presque stœchiométrique du Ti et de l'U et des relâchements faibles en Pu et Hf. Lors de l'altération, une phase secondaire de TiO_2 se forme contenant du Hf et des proportions variées de Gd et de Pu.

Zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) : les expériences d'altération effectuées par Roberts *et al.* et Zhang *et al.* [89,90] sur la zirconolite dopée en U ont permis de déterminer la cinétique de dissolution de cette dernière. L'uranium est préférentiellement libéré en solution les 20 premiers jours avant d'être relargué de façon congruente avec le titane. Les taux de relâchement de l'uranium ($6,4 \times 10^{-7}$ à $1,3 \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) ont été déterminés pour des expériences réalisées pour des températures comprises entre 25-75°C et pour une gamme de pH comprise entre 2 à 12. L'évolution du taux de dissolution de l'uranium en fonction du pH est caractérisée par un motif en forme de « V » avec un minimum près de la valeur pH 8.

Des études effectuées par Malmstrom *et al.* [91] ont démontré que les zirconolites étaient très résistantes à l'altération. Lors d'expériences menées dans des conditions hydrothermales (150 – 700°C, 50 – 200 MPa), les premières traces de couches d'altération (entre 2 – 10 μm) apparaissent à des températures supérieures à 500°C. Les produits d'altération obtenus sont composés en grande partie de pérovskite et en calzirite, ZrO_2 (50 MPa) ou de baddeleite, ZrO_2 (200 MPa).

Pérovskite (CaTiO_3) : des études d'altération réalisées pour déterminer l'effet du pH sur le taux de relâchement de la pérovskite CaTiO_3 ont été réalisées par McGlinn *et al.* [17]. Les résultats de ces expériences menées à 90°C dans une gamme de pH allant de 2,1 à 12,9 montrent que le taux de dissolution du Ca diminue avec le pH ($4 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{j}$ à pH 2,1 et $2 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{j}$ à pH 12,9). D'autres études réalisées par Pham *et al.* 1998 [92] et Zhang *et al.* [22] ont permis d'observer la formation d'une couche de Ti-O-H lorsque la pérovskite est altérée avec une température inférieure à 100°C et la formation d'une couche d'anatase TiO_2 par croissance épitaxiale pour une température supérieure à 100°C.

La vitesse de dissolution de CaTiO_3 est impactée par les ions présents dans la solution altérante. Une étude effectuée par Myhra *et al.* [93] en conditions hydrothermales (150-250°C) a démontré que la présence de silice ou de CO_2 dans la solution n'avait pas d'influence sur la cinétique d'altération et sur la vitesse de dissolution du Ca. Les résultats montrent que la

dissolution de CaTiO_3 est homogène et au cours du temps une couche de TiO_2 se développe à la surface du minéral. Une autre étude réalisée par Zhang *et al.* [22] indique que la vitesse de relargage du Ca est ralentie lorsque l'altération se produit dans milieu riche en Ca.

Lors d'un test de dissolution réalisé par Shrivastava *et al.* [94] sur CaTiO_3 dopé au Sr pendant 90 jours à 25°C dans un milieu neutre, les résultats indiquent que 86% du Sr est encore dans la matrice.

Une étude réalisée par Begg *et al.* [95] s'intéresse à l'effet de l'état de valence de Pu (Pu^{3+} et Pu^{4+}) lors de l'altération de CaTiO_3 à 90°C, pH 2 pendant 21 jours. Le Pu^{3+} peut facilement être incorporé dans CaTiO_3 car son rayon ionique (CN VI 1,00 Å) est proche de celui du Ca (CN VI 1,00 Å) mais dans le cas de Pu^{4+} (CN VI 0,86 Å), le rayon ionique est beaucoup plus faible que celui du Ca ce qui rend la structure instable et crée un trouble local autour de l'atome Pu [96]. L'étude indique l'absence d'un effet significatif sur le taux de libération du Pu selon son état de valence.

b) Comparaison de la durabilité des différentes phases du SYNROC

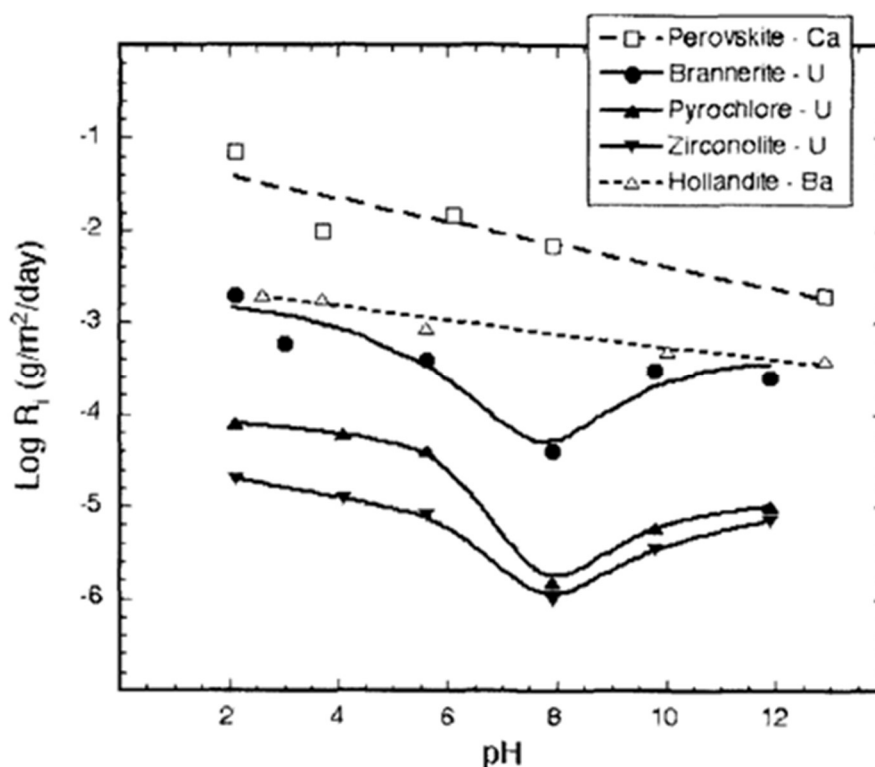


Figure 1. 3. Taux de relâchements (en log) d'U à 75°C pour les phases zirconolite (triangle inversé), pyrochlore (triangle noir), brannerite (point) ; du Ba et du Ca à 90°C pour la hollandite (triangle blanc) et la pérovskite (carré blanc) calculé à différents pH [2 – 12] [52,74].

La Figure 1.3 illustre les taux de relâchement de zirconolite, pyrochlore, brannerite dopés à l'uranium calculés à différents pH (2 – 12) à 75°C [90], ainsi que le taux de relâchement de Ba de la hollandite dopée au Cs à 90°C [54] et le taux de relâchement de Ca de la pérovskite dopée aux Sr et Nd à 90°C [17].

Ces expériences menées sur ces différentes phases ont démontré que la pérovskite CaTiO_3 était la phase la moins résistante à l'altération. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que la pérovskite contient 20% de Ca, élément bivalent, dans sa structure tandis que des phases comme la zirconolite et la hollandite contiennent dans leur structure seulement 16% d'éléments bivalents (Ca^{2+} et Ba^{2+}) [50]. La zirconolite serait quant à elle la phase la plus résistante de la SYNROC par rapport au pyrochlore et à la brannerite.

c) Durabilité de la céramique SYNROC

La SYNROC doit sa résistance à la formation de couches de TiO_2 et de ZrO_2 présentes à la surface des matériaux, qui se sont formées lors du relargage des éléments bivalents [50]. Les couches TiO_2 et ZrO_2 possèdent une porosité plus faible que les autres phases et ces deux oxydes sont extrêmement insolubles dans les eaux souterraines [49]. Des expériences effectuées à 90°C sur la SYNROC C révèlent que la dissolution du matériau polycristallin à une faible dépendance au pH (Tableau 1. 11) [51].

Elément	Vitesse de lixiviation ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	Elément	Vitesse de lixiviation ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)
Mo	0,4	Al	< 0,4
Cs	0,1	Zr	< 8×10^{-4}
Tc	0,05	Ti	< 2×10^{-4}
Ru	0,03	Terres rares	$10^{-4} - 10^{-3}$
Sr	0,02	Actinides	$2 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4}$
Ca	0,02		

Tableau 1. 11. Test de dissolution ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) de la SYNROC C d'une durée de 7 jours de type MCC1 (90°C, eau déionisée) [51].

Des altérations de longues durées ont été effectuées par Smith *et al.* sur des SYNROC dopées avec 10 %m de déchets analogues à PW-4b-D (532 jours) [97] et avec 20 %m de ces mêmes déchets (365 jours) [98] à 150°C dans une solution aqueuse. Les résultats ICP-MS et MET montrent que les SYNROC sont résistantes sur le long terme. Au bout de 365 jours, une couche de 250 nm a été altérée sur la SYNROC dopée à 20 %m [98].

Pour des températures en dessous de 90°C, les produits d'altérations identifiés à la surface de la SYNROC sont une fine couche de Ti-O-H amorphe ou polycristallin dérivée de l'altération de la pérovskite [92,99–103].

A 150°C, les observations au microscope électronique montrent l'altération de la pérovskite en anatase et en brookite, cristaux de TiO_2 éparpillés à la surface de la hollandite, et la dissolution d'une phase mineure riche en aluminium [99]. La monazite apparaît en tant que phase d'altération secondaire, elle a incorporé dans sa structure des terres rares contenues dans la pérovskite. Des observations MET révèlent la présence d'une fine couche de 40 nm d'épaisseur dépourvue de Ca et de Sr à la surface de la pérovskite [102]. Le taux de relâchement des actinides contenus dans la SYNROC est approximativement 2 fois plus faible que ceux des éléments solubles tels que le Ca, Sr, Mo, Cs et le Ba.

3. Comparaison de la durabilité de la SYNROC et des verres nucléaires

On a vu précédemment le comportement face à l'altération des verres borosilicatés et de la SYNROC C. Lors de l'altération de ces deux matrices, une couche protectrice amorphe ou sous forme de gel se forme au niveau de l'interface matériau/solvant. La formation de cette couche ralentit l'altération. La partie suivante compare dans un premier temps les différentes propriétés physiques des deux matrices puis compare les vitesses de relâchement de deux éléments Cs et Ca contenus dans les deux matrices afin d'évaluer la résistance à l'altération des deux phases et l'effet de la couche protectrice.

a) Propriétés physiques

Les verres borosilicatés sont les matrices de stockage les plus utilisées et les plus étudiées de nos jours pour l'immobilisation des déchets HA. Les matrices en céramique telles que les SYNROC ont été développées et étudiées dans le but de proposer un matériau possédant de meilleures propriétés et pouvant être une solution alternative au verre. Le Tableau 1.12 compare les différentes propriétés physiques entre deux verres R7T7 et PNL 76-68 et la céramique SYNROC.

	R7T7	PNL 76-68	SYNROC C
Densité (g/cm³)	2,75	2,6	4,35
Conductivité thermique (W/mK)	1,09	1,1	2,1
Teneur en radioéléments (%m)	15%	35%	20%
Expansion thermique (K⁻¹)	8,3 x 10 ⁻⁶	8,1 x 10 ⁻⁶	10,5 x 10 ⁻⁶

Tableau 1. 12. Propriétés physiques des verres nucléaires R7T7 et PNL 76–68 et de la SYNROC C [3,104].

Le fait que la densité soit plus importante dans le SYNROC est un atout, en effet, à teneur égale en radioéléments, le volume de la céramique occupe 60% de celui du verre. Le volume des déchets à stocker est donc plus faible. Cependant le verre PNL 76 - 68 peut incorporer une plus grande quantité de radioéléments mais dans la plupart des études effectuées sur le verre, la teneur en déchets ne dépasse pas 20 %m.

b) Durabilité

Lorsque le verre est altéré, les alcalins et le bore présents en surface sont libérés en solution laissant une surface enrichie en silicium qui joue un rôle protecteur. Pour la SYNROC, sa surface est appauvrie en cations monovalents et bivalents (Cs⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺...) qui ont été libérés en solution. La surface du SYNROC est enrichie en TiO₂ qui est un composé très insoluble en solution aqueuse. La couche surfacique en TiO₂ semble apporter une meilleure protection à la SYNROC que la couche riche en Si du verre borosilicaté comme on peut le constater dans la Figure 1.4 qui montre les taux de relargage du Cs et du Ca lors de l'altération

du verre PNL 76-68 et de la SYNROC C dans une eau déionisée à 95°C. Les taux de lixiviation du Ca et du Cs sont plus faibles (d'un facteur 10) pour la céramique SYNROC.

Des expériences de lixiviation ont été effectuées sur la céramique SYNROC C et les verres borosilicatés PNL 76-88 à 95°C, 200°C et 300°C afin de comparer les différents taux de relargage. Les résultats montrent que la SYNROC a une meilleure résistance sous haute température et résiste mieux à l'irradiation que le verre PNL 76-88. En terme de quantité d'éléments relâchés en solution à 95°C, le taux de lixiviation des éléments trivalents et tétravalents de type Nd^{3+} , U^{4+} , Zr^{4+} et Ti^{4+} est 10 000 fois plus faible pour la céramique SYNROC que pour le verre [9,49,50].

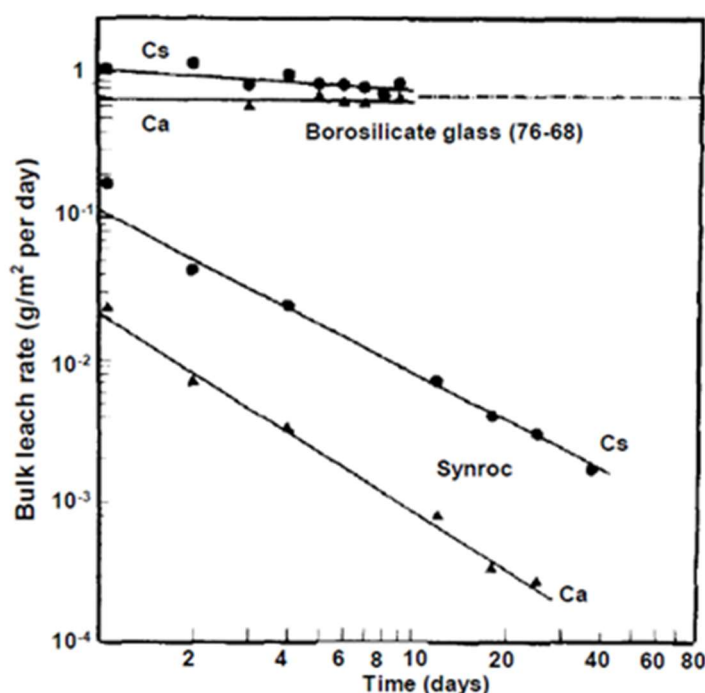


Figure 1. 4. Taux de relâchements (en log) de Cs et Ca à 95°C, eau déionisée du verre borosilicaté PNL 76-68 de la SYNROC C. Adapté d'après Ringwood et al. et la thèse de Hsieh [50,105].

En terme de durabilité, les SYNROC montrent donc une meilleure résistance à l'altération que les verres quelles que soient les conditions (basses et hautes températures, eau souterraine). Les céramiques sont donc des matériaux plus résistants à l'altération que les verres nucléaires.

Le travail de thèse, présenté ici, se focalise sur une céramique contenue dans la SYNROC, la pérovskite CaTiO_3 . Cette phase qui peut accueillir les actinides trivalents, les terres rares, le Sr et le Na dans sa structure possède une durabilité assez faible en comparaison des autres phases de la SYNROC. La pérovskite est un matériau très étudié par ailleurs car elle possède une multitude de propriétés qui dépendent de sa composition chimique [106]. Lors de ces recherches, il a été démontré que certains éléments comme les terres rares peuvent s'incorporer dans la structure selon différents mécanismes de substitution. Le choix du mécanisme peut modifier les propriétés des pérovskites. L'objectif de cette thèse est d'étudier un mécanisme d'incorporation de terres rares récemment mis en

évidence lors des travaux réalisés sur la pérovskite CaSnO_3 [14] et d'évaluer la durabilité du composé synthétisé. L'étude de la durabilité de CaTiO_3 dopée par des terres rares est assez peu documentée [18] tout comme l'influence du mode d'incorporation qui pourrait jouer un rôle sur la résistance à l'altération.

La partie suivante porte sur les pérovskites en général puis se focalise plus particulièrement sur la pérovskite CaTiO_3 et sur les différents mécanismes de substitution des terres rares.

III. La pérovskite

A. Généralités sur les pérovskites

Le nom pérovskite a, dans un premier temps, été donné au minéral CaTiO_3 en hommage au minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski mais ce nom est aussi utilisé pour désigner les roches silicatées $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ présentes dans le manteau inférieur terrestre.

Aujourd'hui, le nom pérovskite désigne aussi la structure cristallographique ABX_3 et ses dérivées $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$, $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$, A_2BX_6 ... A partir de la composition structurale, on peut séparer les pérovskites en deux groupes, les pérovskites oxydes et les halogénures. Elles sont constituées de deux cations A et B de rayons ioniques différents avec $r_A > r_B$ et d'un anion X qui peut être soit un oxygène soit un halogène. Les composés pérovskites possèdent une grande variété de propriétés en raison de la diversité des éléments A, B et X qu'elles peuvent contenir. En effet, une grande partie des éléments présents dans le tableau périodique peuvent être incorporés dans la structure. Matériaux très étudiés, les pérovskites sont très utilisées dans les domaines de l'optique, du photovoltaïque, de l'électronique, du magnétisme, de la catalyse, ou encore pour la détection de gaz... Le Tableau 1.13 liste quelques exemples de pérovskites et de leurs applications.

Composés	Propriétés	Applications	Références
BaTiO ₃	Ferroélectricité	Condensateurs	[107–110]
PbTiO ₃	Pyroélectricité	Transducteurs	
Pb(Zr,Ti)O ₃	Piézoélectricité	Capteurs	
Ba(Pb,Bi)O ₃	Supraconductivité	Supraconducteur	
MgSiO ₃	Structure	Pérovskite du manteau terrestre	[111]
CaTiO ₃	Durabilité	Matrice de stockage	[6]
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Semi-conducteur	Panneau solaire	[106]
LaFeO ₃	Photocatalyseurs pour le fractionnement de l'eau	Dégradations des polluants organiques et ionorganiques	
YMnO ₃ GdFeO ₃ DyFeO ₃	Optique et électrique	Détection de NO ₂ , NO et H ₂ S	
CsPbBr ₃ :Ce	Luminescence	LED	

Tableau 1. 13. Exemples de propriétés et d'applications des composées pérovskites.

B. Structure pérovskite

Dans un premier temps, il a été considéré que toutes les pérovskites possédaient une structure cubique. Des recherches ont, par la suite, démontré que les pérovskites ne possédaient pas toutes la même structure cristallographique. Il existe des pérovskites à structure rhomboédrique, quadratique ou orthorhombique et elles sont capables d'intégrer dans leur structure des ions possédant des degrés d'oxydation variés comme par exemple $A^{2+}B^{4+}O_3$; $A^{3+}B^{3+}O_3$; $A^{1+}B^{5+}O_3$ pour les pérovskites oxydes et $A^+B^{2+}X_3$; $A^{3+}_2B^{3+}_2X_6$ pour les pérovskites halogénures. Des travaux ont aussi mis en évidence des structures complexes de

pérovskites doubles permettant d'accueillir des mélanges cationiques dans un même site : $A(B'yB''_{1-y})O_3$ ou $(A'_xA''_{1-x})BO_3$ [112] (Tableau 1.14).

Pérovskites	Halogénure	$A^+B^{2+}X_3^-$ $A^{2/3/4}B^{4/3/2+}X_6^-$ $A^3_3B^{3+}_2X_9^-$ $A^2_2B^+B^{3+}X_6^-$	$A^+ = K, Rb, Cs...$ $B^+ = K, Cu, Ag, Tl...$ $B^{2+} = Mg, Fe, Eu, Yb...$ $B^{3+} = Bi, In, Fe, La, Y...$ $B^{4+} = Pb, Sn, Ce...$ $X^- = F, Cl, Br, I...$
	Oxyde	$A^+B^{5+}X^{2-}_3$ $A^{2+}B^{4+}X^{2-}_3$ $A^{3+}B^{3+}X^{2-}_3$ $A^{3+}B^{2/3+}B'^{4/3+}X^{2-}_6$ $A^{2+}_2B^{2/4/6+}B'^{6/4/2+}X^{2-}_6$ $A^+A'^3_3B^{2+}B'^6_6X^{2-}_6$	$A^+ = Na, K, Rb, Cs...$ $A^{2+} = Ca, Sr, Ba...$ $A^{3+} = La, Ce, Nd...$ $B^{2+} = Ca, Ni, Cu, Yb...$ $B^{3+} = Sc, Y, Al, Fe, La...$ $B^{4+} = Ce, Ti, Hf, Zr...$ $B^{5/6+} = Nb, Mo, W...$ $X^{2-} = O, S, Se$

Tableau 1. 14. Classification des divers types et composants de pérovskites halogénures et oxydes [106].

1. Structure cubique idéale

La structure pérovskite dite idéale est une structure qui possède la plus haute symétrie (holoèdre) : la symétrie cubique qui cristallise dans le système $Pm-3m$. La Figure 1.5 représente une structure pérovskite idéale. Dans cette structure, les cations A sont en coordinence 12 et se situent au centre du cube entouré par les cations B de coordinence 6 situés sur chaque sommet du cube et formant avec les anions X un réseau tridimensionnel d'octaèdres reliés entre eux par leurs sommets.

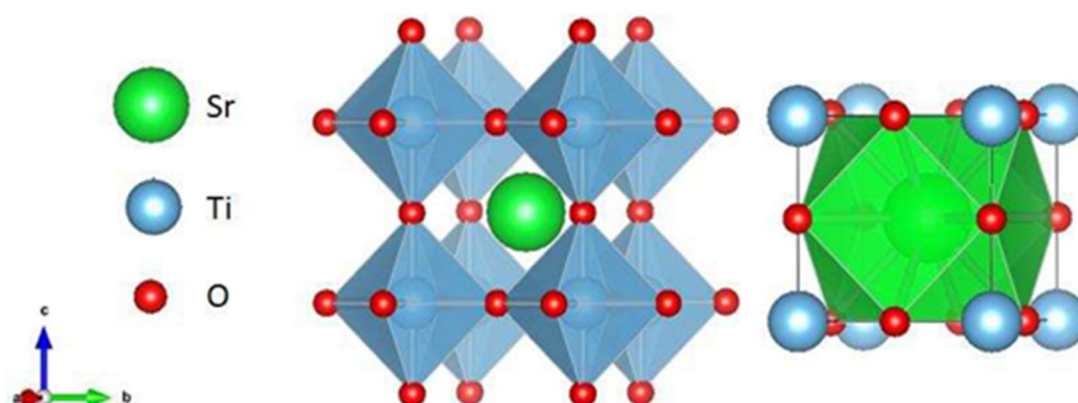


Figure 1. 5. Structure idéale cubique de la pérovskite $SrTiO_3$.

Dans cette structure idéale, les atomes sont en contact les uns les autres et suivent la relation suivante :

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$$

r_A , r_B , r_X , représentent les rayons ioniques des atomes A, B, X.

2. Structures dérivées

Les pérovskites ne possèdent pas toutes la structure idéale. En effet, selon les choix des cations A et B, il existe une grande variété de symétries différentes. Le facteur de tolérance de Goldschmidt [113], t , mesure la déviation par rapport à la structure idéale et permet de déterminer la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons A, B et X :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

Le facteur de tolérance t vaut 1 lorsque la structure est idéale. La pérovskite est dite stable pour $0,81 < t < 1,11$. Lorsque le facteur t est différent de 1, les pérovskites sont de plus basses symétries ce qui peut ainsi entraîner la diminution de la coordinence des sites A et B.

Les modifications structurales responsables de la baisse de symétrie résultent par exemple d'une distorsion du cuboctaèdre ou/et de l'octaèdre, d'un basculement des octaèdres, d'une rotation des octaèdres autour d'un axe ou d'une distorsion de l'ensemble de la maille.

Par exemple, dans le cas des pérovskites BaTiO_3 et PbTiO_3 , la valeur de t est supérieure à 1. Les rayons ioniques du Ba (1,6 Å) et du Pb (1,49 Å) sont plus importants que le rayon ionique du Sr (1,44 Å) [96] de la structure idéale SrTiO_3 . La taille des cations A est trop importante pour réaliser un empilement parfait et il en résulte, un gonflement du site A accompagné d'un déplacement des atomes A et B.

Dans le cas contraire, la valeur de t est inférieure à 1 lorsque le rayon ionique du site A est moins important créant une contraction au niveau du site A qui s'accompagne d'un basculement des octaèdres et d'un déplacement du cation A. En général, une faible valeur de t donne des structures orthorhombiques ou quadratiques.

Des études structurales effectuées par Glazer *et al.* [114] et Howard et Stokes [115] ont permis de dénombrer, de caractériser et de classer les différentes combinaisons possibles de basculements des octaèdres en fonction des groupes d'espaces. La pérovskite CaTiO_3 , étudiée dans ce travail, possède une symétrie orthorhombique à température ambiante ($t = 0,96$).

3. Transition de phases / changement de symétrie

Les propriétés physiques des pérovskites dépendent de la nature des cations A et B mais aussi de leur structure cristallographique [106,107]. Une modification de cette dernière même si elle est très légère peut entraîner un changement de propriétés physiques. Les facteurs pouvant influencer cette transformation sont la température, la pression et aussi la substitution des sites A et/ou B. Ils peuvent être responsables d'un changement de symétrie

en engendrant un basculement des octaèdres ou encore du déplacement des cations A et/ou B de leur position initiale.

4. Effets de la température

Des travaux ont mis en évidence que la température avait une incidence sur la structure. Par exemple, dans une étude effectuée sur des pérovskites orthorhombiques à température ambiante de type CaTiO_3 , SrZrO_3 et CaZrO_3 , celles-ci subissent des transitions structurales à haute température ($> 1100^\circ\text{C}$) avant d'atteindre la structure cubique [116]. Les effets de la température influent sur l'inclinaison ou la distorsion des octaèdres. Lorsqu'elle augmente, l'angle de distorsion diminue et les pérovskites tendent vers une structure cubique.

La pérovskite CaTiO_3 , orthorhombique $Pbnm$ à température ambiante subirait tout d'abord une transition de phase de première ordre pour devenir orthorhombique $Cmcm$ avant de subir une seconde transition de phase du second ordre. La structure deviendrait alors quadratique $I4/mcm$ et elle passerait ensuite à la structure cubique à haute température [116–119].

5. Effets de la substitution

La substitution des atomes dans le site A et/ou B a également un effet sur la structure des pérovskites. En effet, le remplacement d'un ion par un autre possédant un rayon ionique plus grand ou plus petit crée une modification du site dans lequel il est incorporé et peut, par exemple, avoir une incidence sur l'angle d'inclinaison des octaèdres BO_6 .

Des études menées dans des solutions solides telles que $\text{SrTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$ effectuées par Ball *et al.* [120] ont démontré que la substitution du Sr par du Ca dans le système $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ entraînait une transition de phase allant de cubique $Pm-3m$ à orthorhombique $Pbnm$ en passant par du quadratique $I4/mcm$ lors de l'augmentation de la quantité de Ca. Les mêmes résultats sont observés dans le système $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ [121] où l'augmentation de la teneur en Ti dans le site B conduit à une phase cubique $Pm-3m$. Dans la solution solide $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [122], l'angle d'inclinaison des octaèdres diminue lorsque la quantité de Ti augmente. Dans ces substitutions, l'atome est remplacé par un atome possédant la même charge (Ca^{2+} - Sr^{2+} , Ti^{4+} - Zr^{4+}).

L'immobilisation des terres rares Pr et Nd dans la pérovskite CaTiO_3 est envisagée [123–125], et d'après les études des phases $\text{Pr}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{TiO}_3$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$, la substitution des terres rares en petite quantité n'entraîne pas de changement de groupe d'espace. La structure orthorhombique $Pbnm$ est conservée [20,123].

C. Dopage aux terres rares

La pérovskite a pour rôle, au sein de la SYNROC, de confiner les actinides mineurs et les terres rares issus des produits de fission [51]. L'utilisation des actinides entraîne des contraintes à cause de la toxicité de ces dernières. En effet, pour des raisons de sécurité, la manipulation d'éléments radioactifs nécessite l'utilisation de matériels particuliers comme des enceintes étanches pour protéger l'être humain. Dans cette étude, les lanthanides sont utilisés comme analogues aux actinides trivalents. Les terres rares trivalentes (Ce^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+})

possèdent des rayons ioniques similaires à ceux des actinides trivalents (Am^{3+} , Pu^{3+} , Cm^{3+}) que l'on retrouve dans les déchets radioactifs.

Les terres rares regroupent 17 métaux : le scandium, l'yttrium et les 15 lanthanides et confèrent de nombreuses propriétés physiques telles que la photoluminescence ou la modification de la valeur de la permittivité électrique lorsqu'elles sont incorporées dans les pérovskites. Les terres rares occupent le site A ou le site B dans le cas des pérovskites oxydes mais elles ne s'incorporent que dans le site B dans le cas des pérovskites halogénures [106]. L'efficacité de ces propriétés est influencée par la nature et le taux de terre rare incorporé dans la structure mais aussi par le site d'accueil dans lequel la terre rare s'est incorporée.

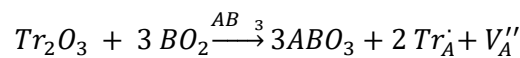
Il existe différents mécanismes permettant d'incorporer des terres rares dans les pérovskites. Il a été démontré, dans certaines études, pour optimiser la photoluminescence, que l'efficacité du phénomène physique dépendait du mécanisme d'incorporation utilisé. Les défauts structuraux ou les déformations dépendent du site dans lequel la terre rare est substituée [10].

1. Mécanisme d'incorporation

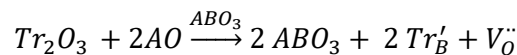
Huit différents mécanismes d'incorporation de terres rares trivalentes dans les pérovskites $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ sont répertoriés dans la littérature [15,16,126]. Parmi ces mécanismes, seulement six ont été vérifiés expérimentalement. La terre rare (Tr) dans les pérovskites peut s'incorporer dans le site A et/ou B mais l'ajout d'un élément chargé 3+ à la place d'éléments chargés 2+ (site A) ou 4+ (site B) entraîne des différences de charge qui seront compensées par création de lacunes, de changement de degré oxydation ou par auto-compensation.

Les six premiers mécanismes de substitution présentés ci-dessous correspondent aux mécanismes vérifiés expérimentalement. Ils sont décrits en notation Kröger-Vink [8] où $\text{Tr}_X^\bullet$ correspond au site d'accueil de la terre rare et V_X correspond au site contenant des lacunes :

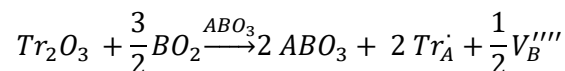
(1) Incorporation de la terre rare trivalente en site A avec lacunes en site A pour compenser les charges [10-13,21,127,128] :



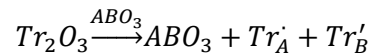
(2) Incorporation de la terre rare trivalente en site B avec lacunes d'oxygènes pour compenser les charges [10-12].



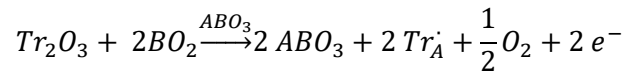
(3) Incorporation de la terre rare trivalente en site A avec lacunes de cations B pour compenser les charges [13,127] :



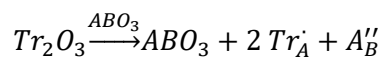
(4) Incorporation équivalente de la terre rare trivalente en site A et B avec auto-compensation de charge [10,12,127] :



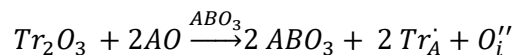
(5) Incorporation de la terre rare en site A avec compensation par électrons de conduction (réduction de l'élément B⁴⁺ en B³⁺) [11] :



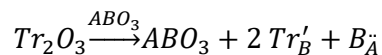
(6) Incorporation de la terre rare trivalente en site A avec migration des cations A vers le site B pour compenser les charges [14] :



(7) Incorporation de la terre rare trivalente en site A avec interstitiels d'oxygène pour compenser les charges [126] :



(8) Incorporation de la terre rare trivalente en site B avec migration des cations B vers le site A pour compenser les charges [126] :



Les mécanismes de substitution ne s'appliquent pas à toutes les terres rares et peuvent être différents d'une pérovskite à une autre. Lors de l'élaboration d'une pérovskite substituée, certains paramètres expérimentaux peuvent favoriser un mécanisme d'incorporation à un autre.

Ces paramètres sont :

a) Les rayons ioniques des terres rares et des constituants de la pérovskite substituée.

Nous avons vu précédemment que la taille des sites A et B d'une pérovskite dépend des rayons ioniques des éléments la constituant et a un effet important sur la symétrie. Les terres rares possèdent un rayon ionique qui décroît avec le numéro atomique. Les terres rares peuvent être réparties en trois groupes en fonction de leur rayon ionique : les grandes terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Pm) ; les moyennes (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) ; les petites terres rares (Ho, Er, Tm, Yb, Lu) [96] .

Des simulations atomistiques effectuées à l'aide du logiciel GULP (General Utility Lattice Program) par Dawson *et al.* [15] et Davies *et al.* [129] sur les pérovskites CaTiO₃, SrTiO₃ et CaZrO₃ ont permis de calculer l'énergie de liaison nécessaire pour chaque mécanisme

d'incorporation en fonction de la terre rare. Ces calculs ont pour objectif de déterminer le mécanisme d'incorporation privilégié énergétiquement par la terre rare selon la pérovskite substituée. Dans la Figure 28, quatre mécanismes de substitution : (1) $Tr_A + V_A$ (2) $Tr_B + V_O$ (3) $Tr_A + V_B$ (4) $Tr_A + Tr_B$ sont représentés selon les énergies calculées pour les pérovskites CaTiO_3 et SrTiO_3 qui ne possèdent pas la même symétrie ($Pbnm$ (CaTiO_3) / $Pm3m$ (SrTiO_3)) et pas le même rayon ionique pour le cation A (CN VI : 1,0 Å (Ca) / 1,28 Å (Sr) [96]). Pour une terre rare donnée, le mécanisme possédant la plus basse énergie est celui qui est dominant. Dans le cas du lanthane, la terre rare ne s'incorpore pas de la même façon dans CaTiO_3 et SrTiO_3 . En effet dans CaTiO_3 , la terre rare s'incorpore simultanément dans les sites A et B avec une auto-compensation de charge tandis que pour SrTiO_3 elle substitue le site A avec formation de lacunes dans le site A. Certains mécanismes d'incorporation dépendent fortement du rayon ionique, c'est notamment le cas des mécanismes (1), (2), et (3) dans SrTiO_3 pour lesquels les variations d'énergie sont importantes entre les grandes et les petites terres rares. Dans CaTiO_3 , seul le mécanisme (2) a une importante variation d'énergie. Le mécanisme (5) absent dans la Figure 1.6 mais calculé dans l'article de Dawson, possède une énergie nettement supérieure par rapport aux quatre autres mécanismes (entre 12 et 14 eV pour les deux pérovskites).

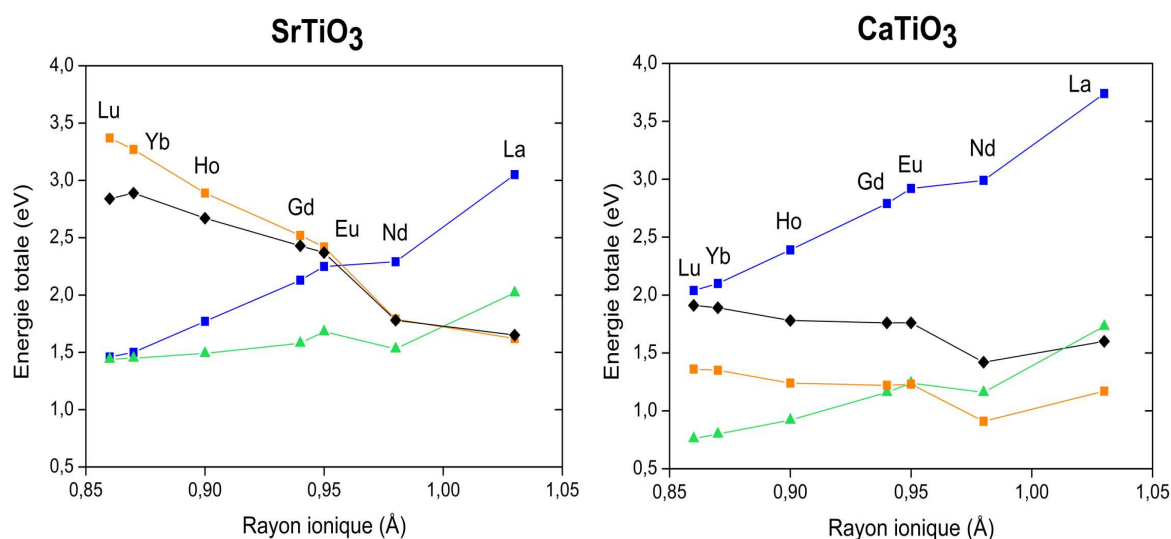


Figure 1. 6. Solutions énergétiques calculées par simulation à l'aide du logiciel GULP pour les pérovskites SrTiO_3 (à gauche) et CaTiO_3 (à droite) pour quatre mécanismes d'incorporation. La ligne orange représente le mécanisme (1), la bleue le mécanisme (2), la noire le mécanisme (3) et la verte le mécanisme (4) [129].

L'autre étude réalisée sur la pérovskite CaZrO_3 [129] montre aussi un effet du rayon ionique sur le mécanisme d'incorporation des terres rares. Les grandes et les moyennes terres rares telles que La, Nd, Eu, Gd et Ho s'incorporent plus facilement dans le site A tandis que les petites terres rares Y, Yb, Lu et Sc préfèrent le site B.

En général, les grandes et les moyennes terres rares s'incorporent préférentiellement dans le site A mais avec des compensations de charge différentes. Les petites terres rares ont tendance à favoriser le site B ou les deux sites A et B.

b) Le rapport A/B

Le rapport entre le cation A et le cation B a une grande influence sur le site d'accueil de la terre rare. D'après plusieurs travaux, le rapport cationique A/B est désigné comme l'un des paramètres majeurs qui contrôlent le mécanisme de substitution. En général lorsque le ratio est inférieur à 1, la terre rare est incorporée dans le site A [^{10,12,13,21,127,128}] et inversement lorsque le ratio est supérieur à 1, la terre rare est intégrée dans le site B [^{10-13,127}]. Dans une étude effectuée par Huang *et al.* [¹⁰] sur l'incorporation de Eu dans la pérovskite CaTiO₃, l'influence du rapport A/B sur le mécanisme de substitution est mise en évidence. Les auteurs observent que lorsque le rapport Ca/Ti est inférieur à 1, le mécanisme (1) est privilégié. Pour un rapport Ca/Ti supérieur à 1, le mécanisme (4) et pour un rapport Ca/Ti égal à 1 le mécanisme (5). Cependant ces observations sont beaucoup discutées car lors des recherches effectuées sur CaTiO₃ dopée à l'euporium à différents ratios de Ca/Ti par Chi *et al.* [¹²], la terre rare se substitue uniquement dans le site A.

c) La concentration de terres rares

La quantité de terre rare incorporée dans les pérovskites peut influencer l'efficacité de certaines propriétés physiques. Par exemple, le phénomène de photoluminescence dans les pérovskites CaTiO₃ dopée aux terres rares est plus efficace pour de faibles teneurs en terres rares. Des exsolutions riches en terres rares peuvent aussi se former lorsque la teneur en terre rare atteint une certaine valeur, et il arrive aussi parfois que la symétrie soit modifiée lorsqu'une certaine quantité est incorporée [^{14,130}].

Dans l'étude de Goethals *et al.* [¹⁴] sur CaSnO₃, l'augmentation de la concentration du Nd a modifié la symétrie. Pour un taux x inférieur à 28% mol, le groupe d'espace de la pérovskite est *Pbnm* tandis que pour un taux x supérieur à 28% mol le groupe d'espace devient *P2₁/n*.

2. Nouveau mécanisme

Le mécanisme (6) a été mis en évidence lors de l'étude de la pérovskite CaSnO₃ dopée au Nd [^{14,29}]. La terre rare Nd substitue le Ca dans le site A. La différence de charge est compensée par la migration d'une partie du Ca dans le site B du Sn.

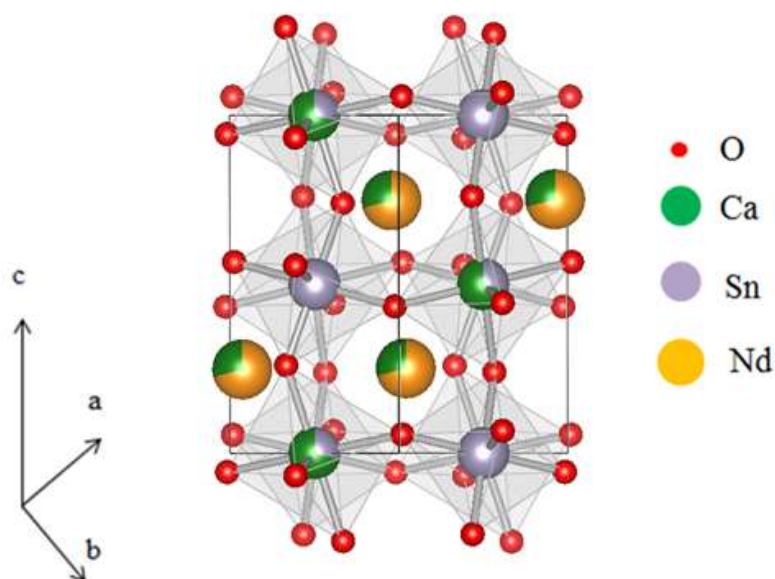


Figure 1. 7. Représentation cristallographique de l'échantillon $(Ca_{0,3}Nd_{0,35})(Sn_{0,65}Ca_{0,35})O_3$ synthétisé pour obtenir le composé $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Sn_{1-x}Ca_x)O_3$ [14,29].

L'incorporation de la terre rare Nd dans $CaSnO_3$ a été effectuée par frittage à 1550°C avec un rapport stœchiométrique Ca/Sn très proche de 1. L'étude cristallographique de cette pérovskite substituée a été menée par diffraction des rayons X sur poudre et monocristal, par spectroscopie Raman et par microsonde électronique. Le mécanisme a été mis en évidence par diffraction des rayons X sur des monocristaux de $CaSnO_3$ dopés à environ 35% mol de Nd. Les résultats ont montré que le Nd s'était incorporé dans le site A et qu'une partie du Ca présent dans le site A avait migré dans le site B (Figure 1.7). En corrélant ces résultats aux autres techniques analytiques et en les comparant avec les autres échantillons de la gamme $CaSnO_3 - Nd_2O_3$, il a été observé que le mécanisme d'incorporation s'applique sur toute la gamme de composition. Les analyses microsonde ont montré que pour tous les échantillons, le rapport Ca/Sn était égal à 1 [14,29].

Les analyses par diffraction des rayons X ont permis de montrer une évolution linéaire des paramètres de maille du composé $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Sn_{1-x}Ca_x)O_3$ en fonction de la teneur en Nd. A $x = 0,28$ la symétrie passe de $Pbnm$ à $P2_1/n$ (Figure 1.8).

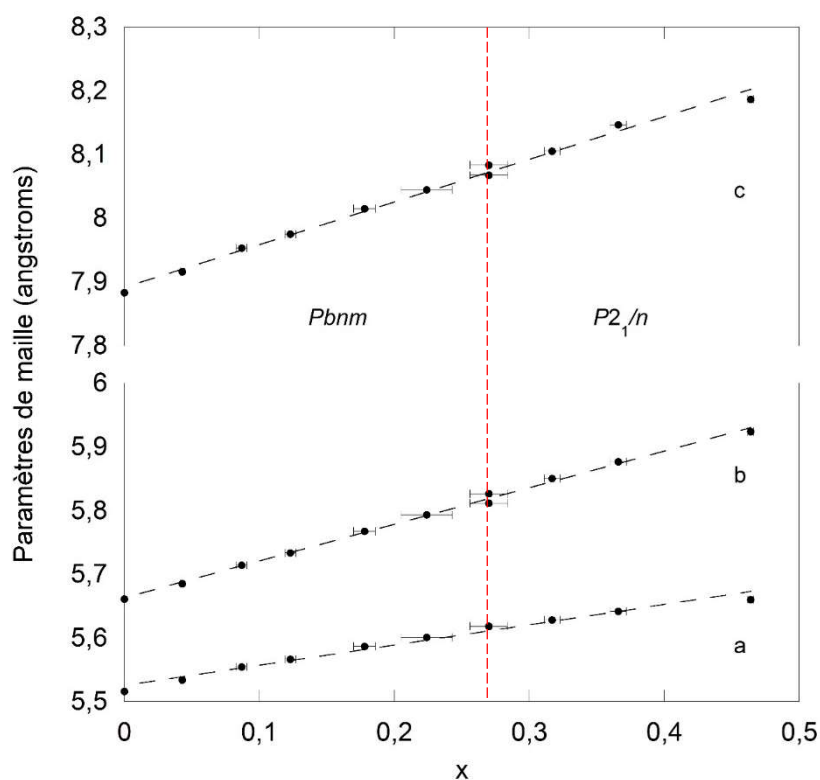


Figure 1. 8. Evolution des paramètres de maille de $(Ca_{1-2x}Nd_{2x})(Sn_{1-x}Ca_x)O_3$ [29].

La spectroscopie Raman (Figure 1.9) a aussi montré l'évolution des fréquences de vibration en fonction du taux d'incorporation. L'apparition du massif du mode A_{1g} est une preuve que le Nd s'est incorporé dans le site A de $CaSnO_3$. Ce mode A_{1g} correspond à la respiration des octaèdres $[Ca-O_6]$ $[Sn-O_6]$ et l'observation de l'évolution de ce mode en spectroscopie Raman a permis de confirmer ce mécanisme d'incorporation.

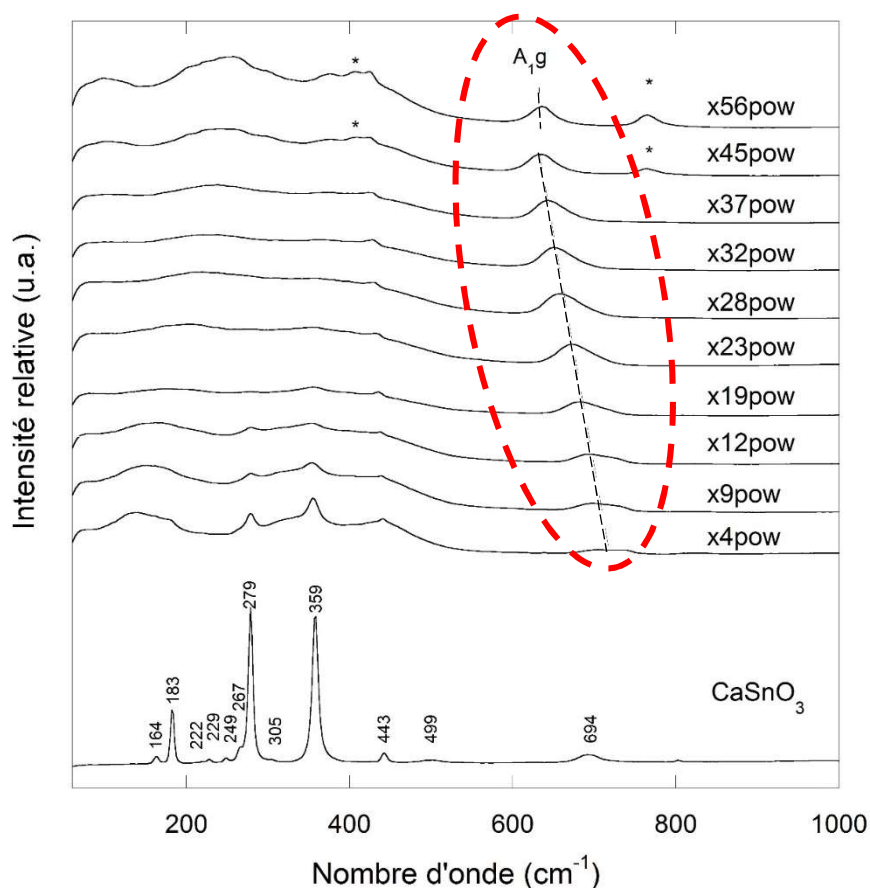


Figure 1. 9. Spectres Raman de la série $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Nd}_{2x})(\text{Sn}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$. Les bandes indexées avec une étoile représentent des phases d'exsolution [29]. Dans cette étude les échantillons sont dénommés $x(\text{valeur})\text{pow}$ avec pow pour powder (poudre).

D. Durabilité de la pérovskite CaTiO_3 des céramiques dopées par des terres rares

1. Durabilité de la pérovskite CaTiO_3

La pérovskite CaTiO_3 est une des matrices les plus stables en termes de durabilité dans la famille des pérovskites. D'autres pérovskites telles BaTiO_3 , SrTiO_3 et CaZrO_3 possèdent une certaine résistance à l'altération mais inférieure à celle de CaTiO_3 .

Une étude réalisée par Nesbitt *et al.* [19] a comparé la durabilité des pérovskites CaTiO_3 , SrTiO_3 et BaTiO_3 dans une série d'expériences réalisées entre 25°C et 300°C à pH neutre. Les taux de relargage du Ca, Sr et Ba mesurés sont proches pour les trois pérovskites mais le taux de relargage du Ca de CaTiO_3 est plus faible à presque toutes les températures (Tableau 1.15).

	25°C	100°C	200°C	300°C
CaTiO ₃	$8,6 \times 10^{-4}$	$8,6 \times 10^{-3}$	-	$8,6 \times 10^{-4}$
SrTiO ₃	$2,0 \times 10^{-1}$	$3,2 \times 10^{-1}$	$6,1 \times 10^{-2}$	$4,3 \times 10^{-2}$
BaTiO ₃	$9,5 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-1}$	8×10^{-2}	1,3

Tableau 1. 15. Taux de lixiviation ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) des pérovskites CaTiO₃, SrTiO₃ et BaTiO₃ en eau pure sous différentes températures [19].

Au cours d'un précédent travail de doctorat réalisé au LGE (Larguem, 2006 [131]) la durabilité des pérovskites CaTiO₃ et CaZrO₃ à 90°C a été comparée, pour 3 valeurs de pH : 0,82 ; 7,04 ; 12,58 selon deux méthodes de dissolution: statique et dynamique. Les analyses ICP-AES montrent que l'altération de CaZrO₃ est plus importante que celle du CaTiO₃ quelle que soit la valeur du pH et du mode d'altération. Les taux de relargage du Ca et du Ti diminuent entre le milieu acide et le milieu neutre avec une légère augmentation en milieu basique. Dans le cas de CaZrO₃, le milieu neutre est légèrement plus agressif que le milieu basique à 90°C (Tableau 1.16).

CaTiO ₃	Ca (µg/L)	V _{Ca} (g.cm ⁻² .j ⁻¹)	Ti (µg/L)	V _{Ti} (g.cm ⁻² .j ⁻¹)
pH 0,82	66614,92	$2,54 \times 10^{-5}$	6029,24	$2,30 \times 10^{-6}$
pH 7,04	966,11	$3,68 \times 10^{-7}$	0,17	$6,48 \times 10^{-11}$
pH 12,58	1310,01	$4,99 \times 10^{-7}$	2,36	$8,99 \times 10^{-10}$
CaZrO ₃	Ca (µg/L)	V _{Ca} (g.cm ⁻² .j ⁻¹)	Zr (µg/L)	V _{Zr} (g.cm ⁻² .j ⁻¹)
pH 0,82	138136,50	$5,26 \times 10^{-5}$	5968,06	$2,27 \times 10^{-6}$
pH 7,04	11535,38	$4,39 \times 10^{-6}$	2,83	$1,08 \times 10^{-9}$
pH 12,58	1164,36	$4,44 \times 10^{-7}$	46,16	$1,76 \times 10^{-8}$

Tableau 1. 16. Composition des lixiviats après 1 mois de lixiviation statique à pH 0,82 ; 7,04 ; 12,58 à 90°C et vitesse élémentaire de dissolution [131].

Ces deux dernières études nous indiquent que la pérovskite CaTiO₃ est la matrice la plus stable parmi les quatre proposées. Cependant, CaTiO₃ va aussi voir sa structure se modifier lors de l'incorporation d'une terre rare. Comme décrit précédemment, la substitution peut distordre l'environnement du site d'accueil et entraîner un changement de symétrie. Cette modification dépend de la manière dans laquelle la terre rare est incorporée et elle peut jouer un rôle lors de l'altération. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'incorporation des terres rares dans la structure et de tester sa résistance à l'altération.

Bien que la pérovskite soit une des phases principales de la SYNROC pour stocker les terres rares contenues dans les produits de fission, très peu d'études existent sur l'altération de CaTiO₃ dopée par des terres rares. La partie qui va suivre s'intéresse à la lixiviation de matériaux dopés aux terres rares.

2. Durabilité de la pérovskite CaTiO₃ dopées par des terres rares

Des travaux effectués par Hanajiri *et al.* [18] sur la lixiviation de CaTiO_3 dopée au Ce et au Nd à pH 1 et 363 K montrent que la nature des terres rares peut influencer les vitesses de lixiviation. La pérovskite contenant le Ce (chargé 3+ et 4+) s'altère plus rapidement que celle substituée au Nd. La mesure des distances Ti – O et Tr – O mesurées par spectroscopie d'absorption des rayons X sur les pérovskites $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ et $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{TiO}_3$ permettent en partie d'expliquer la différence. Les résultats EXAFS montrent que dans le cas de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$, l'augmentation de la quantité de Nd diminue les distances Ti – O mais augmente les distances Nd – O alors que dans le cas $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{TiO}_3$, on retrouve l'augmentation des distances Ce – O mais en revanche les distances Ti – O augmentent avec la quantité de Ce incorporée. Les distances cations – O étant inversement proportionnelles à l'énergie de liaison, le taux de lixiviation du Ce est plus important que ceux de CaTiO_3 et de CaTiO_3 substituée au Nd. Il est aussi observé que les pérovskites dopées s'altèrent plus rapidement que la pérovskite non dopée. Les produits d'altération identifiés sur la pérovskite $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{TiO}_3$ résiduelle sont de la fluorite (CeO_2) et du rutile (TiO_2).

3. L'influence des terres rares sur la durabilité de céramiques dopées

Les expériences de Hanajiri *et al.* [18] montrent que la pérovskite CaTiO_3 dopée s'altère pour former du TiO_2 comme la phase non dopée [22] et que la nature de la terre rare semble avoir un effet au niveau des vitesses de lixiviation. L'objectif de ce travail de thèse sera d'étudier les effets du taux d'incorporation et de la nature des terres rares lors de la dissolution des pérovskites dopées.

En effet, des études effectuées sur d'autres phases minérales dopées aux terres rares mettent en évidence que la dissolution est contrôlée par la nature de la terre rare et son taux d'incorporation :

- Influence de la nature de la terre rare :

Comme pour les pérovskites $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ et $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{TiO}_3$ [18], une étude réalisée sur les céramiques $\text{Ce}_{0,70}\text{Tr}_{0,30}\text{O}_{1,85}$ et $\text{Ce}_{0,40}\text{Tr}_{0,60}\text{O}_{1,70}$ (Tr = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) [130] indique que la nature de la terre rare a un impact sur la vitesse de dissolution. Pour ces expériences à 60°C dans une solution contenant 4 M HNO_3 , les vitesses de lixiviation du Ce et des terres rares sont dans le même ordre de grandeur pour le même taux d'incorporation ($10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour $\text{Ce}_{0,70}\text{Tr}_{0,30}\text{O}_{1,85}$ et $10^1 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour $\text{Ce}_{0,40}\text{Tr}_{0,60}\text{O}_{1,70}$) avec cependant une vitesse légèrement plus importante pour les grandes et moyennes terres rares. Pour chaque phase dopée, la vitesse de relâchement du Ce est égale à la vitesse de relâchement de la terre rare ($R_L(\text{Ce})/R_L(\text{Tr}) \approx 1$).

- Taux d'incorporation :

Le taux d'incorporation a un effet prononcé sur la vitesse de dissolution des céramiques. Des études effectuées sur $\text{Zr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$, $\text{Zr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SiO}_{4-x/2}$, $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ [130,132,133] ont démontré que l'augmentation de la concentration en terre rare augmentait la vitesse de dissolution de la céramique. Dans la Figure 1.10 de $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$, la perte de masse pour $x_{\text{Nd}} = 0,10$ au bout de quatre semaines est de seulement 4% tandis qu'elle a atteint 54% pour $x_{\text{Nd}} = 0,34$. Les phases dopées s'altèrent plus rapidement que la phase non dopée. Cette augmentation de

vitesse de dissolution peut être associée à un affaiblissement de la structure cristalline créée par l'incorporation d'éléments trivalents dans la structure.

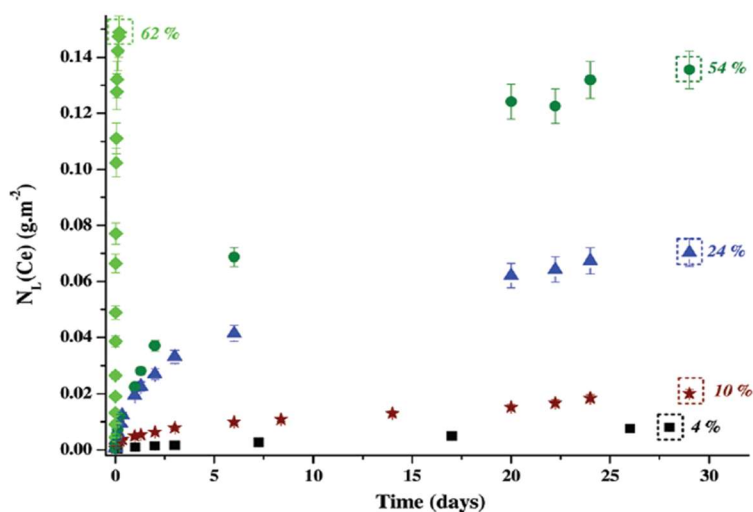


Figure 1. 10. Evolution de la perte de masse normalisée $N_L(\text{Ce})$ déterminé lors de la dissolution de la solution solide de $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ dans une solution contenant 4 M HNO_3 à 60°C pendant 28 jours : taux incorporation $x_{\text{Nd}} = 0,10$ (carré noir) ; 0,20 (étoile rouge) ; 0,29 (triangle bleu) ; 0,34 (cercle vert foncé) et 0,54 (losange vert clair) [130].

Les recherches d'Horlait *et al.* [130] sur les solutions solides $\text{Ce}_{1-x}\text{Tr}_x\text{O}_{2-x/2}$ prennent aussi en compte l'effet du changement de symétrie causé par l'augmentation de la teneur en terres rares. La Figure 1.11 montre l'évolution des vitesses de dissolution de $\text{Ce}_{1-x}\text{Tr}_x\text{O}_{2-x/2}$ dopée au Nd (Figure 1.11 a) et au Er (Figure 1.11 b) en fonction du taux d'incorporation. Pour les deux séries, la structure cristalline *Fm-3m* devient *Ia-3* à partir d'une certaine teneur en terre rare. Dans les deux cas, l'augmentation des vitesses de dissolution reste linéaire. L'absence de modification peut être expliquée par le fait qu'il y ait peu de différence entre les deux structures. Pour les phases où le taux $x_{\text{Nd}} > 0,7$, la présence de Nd_2O_3 en tant que phase secondaire ne modifie pas la vitesse de lixiviation.

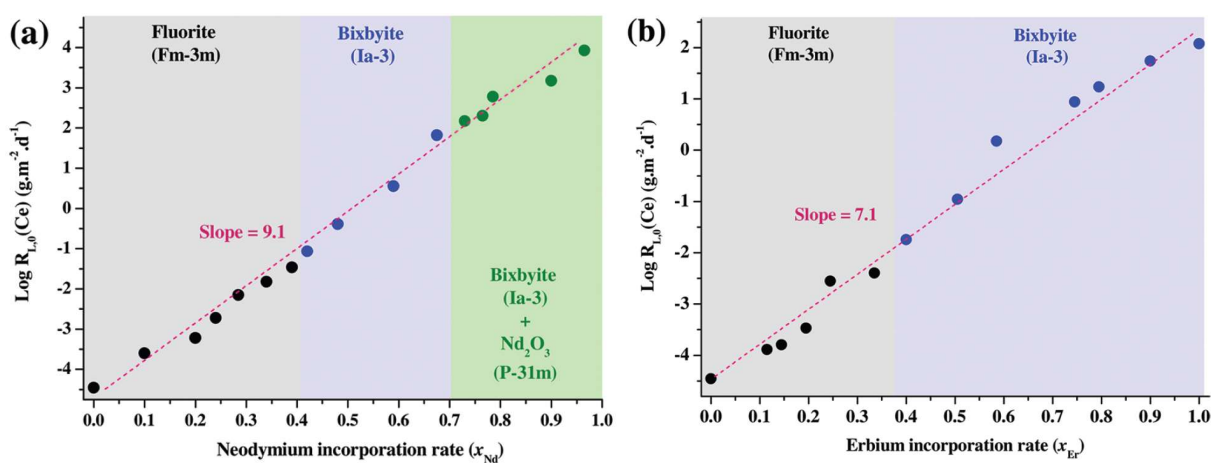


Figure 1. 11. Variation de la vitesse de relargage en solution du Ce, $R_L(\text{Ce})$, en fonction du taux d'incorporation de terres rares trivalentes (Nd à gauche ; Er à droite) pendant la dissolution de la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Tr}_x\text{O}_{2-x/2}$ dans 4 M HNO_3 à 60°C [130].

Chapitre 2

Matériaux et Méthodes

I. Synthèse des échantillons

La synthèse des pérovskites dopées a été effectuée par voie solide et se déroule en deux temps : a) la synthèse de CaTiO_3 suivie de b) l'incorporation des terres rares dans CaTiO_3 [7]. Les précurseurs utilisés lors des synthèses ont été répertoriés dans le Tableau 2.1.

Nom du précurseur	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Carbonate de calcium	CaCO_3	Alfa Aesar	99%
Dioxyde de titane (anatase)	TiO_2	Sigma Aldrich	99,6%
Oxyde de lanthane (III)	La_2O_3	Alfa Aesar	99,9%
Oxyde de Praséodyme (III)	Pr_2O_3	Alfa Aesar	99,9%
Oxyde de néodyme (III)	Nd_2O_3	Alfa Aesar	99,9%

Tableau 2. 1. Liste des poudres utilisées lors de la synthèse des pérovskites.

A. Synthèse de la pérovskite CaTiO_3

La pérovskite CaTiO_3 est issue d'un mélange de deux précurseurs sous la forme de poudre d'oxydes : CaCO_3 (Alfa Aesar 99%) et TiO_2 (Sigma Aldrich 99,6%). Ces poudres ont été au préalable séchées à 105°C pendant au moins 24h avant d'être pesées suivant un rapport stœchiométrique $\text{Ca/Ti} = 1$. Ces dernières ont par la suite été broyées et homogénéisées à l'aide d'un broyeur à billes en agate (Pulvérisette 0®) pendant 45 min. Le mélange a ensuite été placé dans des creusets en alumine avant d'être chauffé dans un four Carbolite®. La formation de CaTiO_3 comprend deux procédés thermiques : la calcination qui permet de décomposer le CaCO_3 en $\text{CaO} + \text{CO}_2$ et le frittage qui permet de synthétiser la pérovskite par un processus de diffusion à l'état solide. La calcination s'effectue à 900°C pendant 3h tandis que le frittage s'opère à 1300°C pendant 24h (Figure 2.1). Entre les deux étapes de chauffage, la poudre est de nouveau broyée pendant 45 min à l'aide du broyeur afin de l'homogénéiser et de favoriser le frittage.

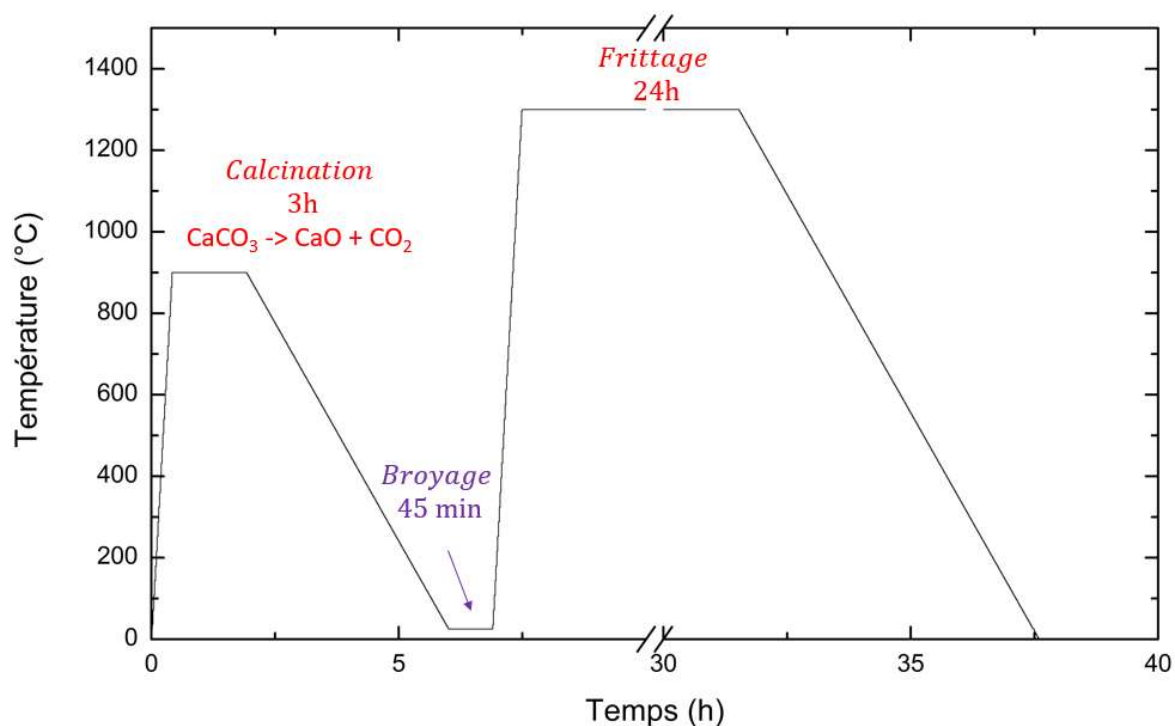


Figure 2. 1. Schéma de principe de traitement thermique pour la synthèse de CaTiO_3 à 1300°C .

Le CaTiO_3 obtenu est broyé pendant 2h afin d'obtenir une poudre pour l'analyse par diffraction des rayons X (Figure 2.2). Tous les pics du diffractogramme sont attribuables à ceux de la phase CaTiO_3 de la fiche PDF 42 – 0423 [134], aucune phase secondaire n'est donc détectée par DRX. Un échantillon de CaTiO_3 non dopé a été synthétisé à une température de 1500°C afin d'obtenir un étalon synthétisé dans les mêmes conditions que les pérovskites substituées.

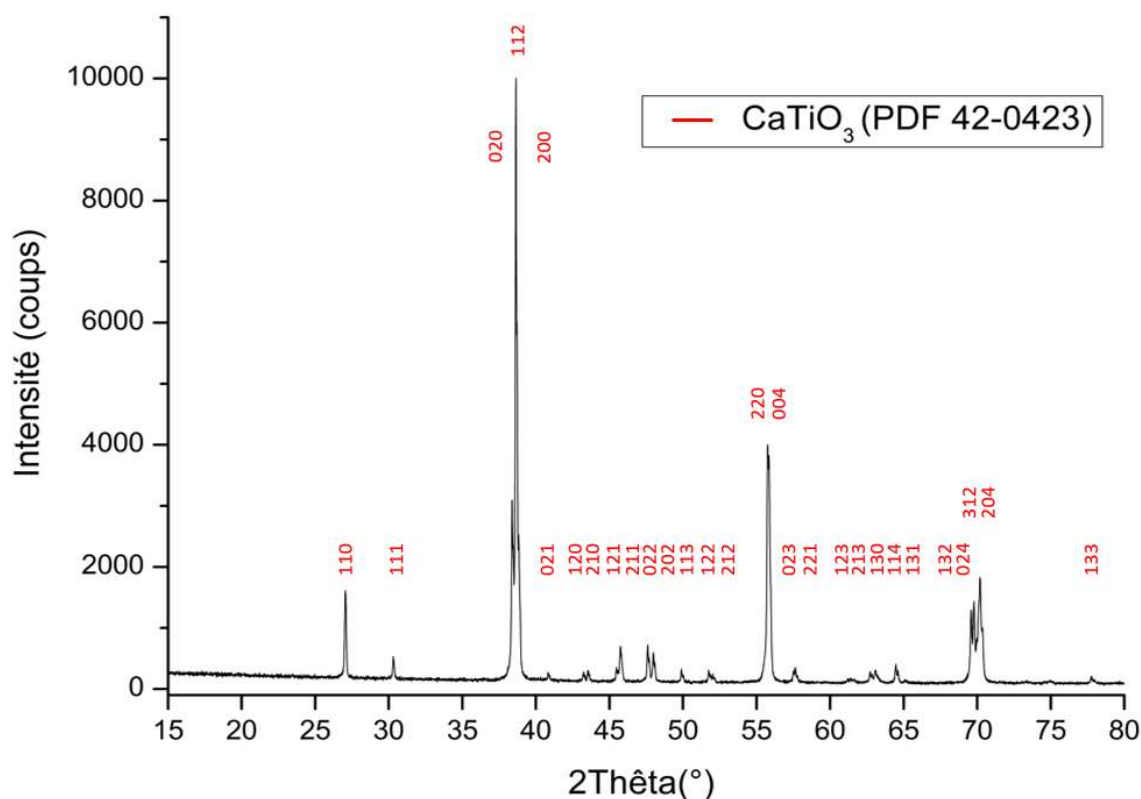


Figure 2. 2. Diffractogramme de poudre de l'échantillon CaTiO_3 synthétisé à 1300°C indexé selon la fiche PDF 42-0423 [134].

B. Synthèse des échantillons dopés $\text{CaTiO}_3:\text{Tr}$

L'incorporation des terres rares dans CaTiO_3 pour obtenir le composé $\text{CaTiO}_3:\text{Tr}$ a été réalisée à partir de la poudre de CaTiO_3 synthétisée par nos soins (cf. paragraphe précédent) et d'hydroxydes de terres rares séchés à 105°C . En effet, les oxydes de terres rares étant des substances hygroscopiques, elles vont absorber l'humidité de l'air et s'hydrater. Mais on ne peut être sûr de leur transformation complète en hydroxyde. Afin de nous affranchir de ce problème, les poudres d'oxydes de terres rares Tr_2O_3 ($\text{Tr} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ Alfa Aesar 99,9%) ont été hydratées avec de l'eau ultra pure, puis séchées à 105°C pendant 24h pour éliminer l'eau non structurale. Ensuite, les précurseurs CaTiO_3 et $\text{Tr}(\text{OH})_3$ ont été pesés selon la stœchiométrie désirée et mélangés dans un broyeur pendant 45 min avant d'être placés dans des creusets en Pt-Rh et chauffés pendant 3h à 900°C dans le four Carbolite®. Cette étape de calcination permet de décomposer l'hydroxyde de terre rare en oxyde de terre rare et en vapeur d'eau [135]. La poudre obtenue a été de nouveau broyée pendant 45 min afin de bien homogénéiser le mélange avant le frittage à 1500°C pendant 24h. Après synthèse, les échantillons obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X et microsonde électronique de façon à vérifier la structure de la phase obtenue et afin de déterminer la proportion exacte de terres rares incorporées dans la phase pérovskite.

Les échantillons CaTiO_3 substitués obtenus ont été nommés de la manière suivante : TrX , avec Tr pour CaTiO_3 : La, Pr ou Nd et X pour le taux d'incorporation en pourcentage molaire attendu.

II. Expériences de dissolution de $\text{CaTiO}_3\text{:Tr}$

Les expériences de dissolution sur les pérovskites dopées se sont déroulées de deux façons. Pour déterminer les vitesses de dissolution en fonction de la terre rare et du taux d'incorporation, les échantillons sont altérés sous la forme de poudre et afin de pouvoir mieux étudier l'interface surface altérée/pérovskite, les échantillons ont été altérés sous la forme de pastilles.

A. Protocole de lavage du matériel expérimental

Le matériel utilisé pour les expériences d'altération en milieu aqueux doit subir un lavage strict afin de s'assurer que les éléments mesurés en solution proviennent du relargage des éléments contenus dans les pérovskites et non d'une contamination du matériel. Le protocole de lavage utilisé a été appliqué avant chaque expérience d'altération. La première étape est un nettoyage à l'eau courante et au liquide vaisselle suivi d'un rinçage à l'eau osmosée. La deuxième étape est un bain contenant un mélange d'eau osmosée et d'une solution décontaminante (Décon®) d'une durée de 24h. La troisième étape est un bain d'acide HNO_3 10% durant 2-3 jours. Entre les deux bains, le matériel est rincé à l'eau osmosée. La dernière étape consiste à rincer à l'eau osmosée puis à l'eau ultra pure (18,2 MΩ.cm de résistivité) avant de le laisser sécher dans un espace fermé afin d'éviter au maximum des contaminations.

B. Protocole de lavage des échantillons

Les échantillons utilisés pour l'altération doivent être lavés à l'acétone afin d'éliminer les fines particules de taille inférieure à 5 μm qui se sont agglomérées à la surface des grains lors du broyage. D'après la loi de Stokes, la vitesse de chute d'une particule dans un liquide dépend de sa densité et de son diamètre. L'application de ce principe permet de déterminer le temps nécessaire pour séparer les fines particules des poudres dont la granulométrie est supérieure à 5 μm. Le surnageant contenant les fines particules est ensuite éliminé. Le protocole de lavage utilisé s'inspire d'un procédé décrit dans un article de Mcglinn *et al.* [17]. L'acétone contenant la poudre est agitée pendant 30 min dans un bain ultrasonique puis elle est laissée au repos le temps de la séparation des particules. Le surnageant est ensuite éliminé. L'acétone est renouvelée pour un second cycle de lavage de 15 min. Le dépôt de poudre restant est séché pendant 24h avant l'altération et les analyses BET et au microscope optique pour déterminer la surface spécifique et la taille des grains.

Loi de Stokes :

$$v = \frac{2r^2 g \Delta(\rho)}{9\mu}$$

v la vitesse limite de chute (en m.s^{-1})

r le rayon de la particule (en m)

g l'accélération de la pesanteur (m.s^{-2})

$\Delta(\rho)$ la différence de masse volumique entre la particule et le fluide (en kg.m^{-3})

μ la viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

La masse volumique ρ des échantillons a été calculée de manière théorique à partir de la formule suivante :

$$\rho = \frac{Z \times M}{V \times N_A}$$

ρ la masse volumique de l'échantillon (kg.m^{-3})

Z le nombre d'atome par formule unitaire (ici $Z = 4$ pour la pérovskite CaTiO_3)

M la masse molaire de la pérovskite (en kg.mol^{-1})

V le volume de la maille (m^3)

N_A le nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ moles}^{-1}$)

C. Protocole expérimental

Seules les pérovskites ne présentant pas de phases d'exsolution ont été altérées. Les expériences de dissolution ont été réalisées en mode statique (sans renouvellement de la solution) dans des vial Savillex® de 80 mL en PFA (perfluoroalkoxy). Les conditions d'altération ont été fixées à 80°C, pH 1 avec une agitation orbitale de 160 rpm.

1. Expériences sur poudres

a) Dimensionnement du test

Pour les altérations réalisées sans renouvellement de solution, il y a un risque de saturation des espèces en solution lorsque le volume prélevé devient trop important. La saturation d'un élément entraîne un ralentissement des vitesses de dissolution. Idéalement, afin d'éviter la surconcentration d'un élément, les tests d'altération ont été dimensionnés de façon à ce que la variation du volume maximal prélevée ne dépasse pas rapidement les 10% pour les expériences de longues durées. Les expériences d'altération se dimensionnent généralement à partir du rapport surface réactive de l'échantillon / volume de la solution altérante (S/V [¹³⁶]). Ce paramètre ne doit pas être trop élevé afin d'éviter d'éventuels effets de saturation de la solution et doit rester dans le même ordre de grandeur tout au long de l'altération. Plusieurs tests d'altération ont été réalisés au préalable afin de définir le volume de solution à prélever et la quantité de poudre à altérer. En effet, les concentrations mesurées à l'ICP-OES doivent être supérieures à la limite de détection (30 ppb) et comprises dans la gamme d'étalonnage (100 ppb – 10 ppm).

Le rapport S/V a été fixé à $0,8 \text{ cm}^{-1}$ en utilisant la surface géométrique estimée à partir de la taille des grains mesurée au microscope (Keyence®). Les analyses BET permettant de déterminer les surfaces réactives normalement utilisées lors du calcul de ce rapport n'avaient pas encore été effectuées lors des premières altérations.

Selon la taille de grains des échantillons, 25 à 40 mg de poudre ont été immergés dans 60 mL d'eau ultra pure acidifiée à l'acide nitrique (HNO_3) afin d'obtenir un pH égal à 1. Ces poudres ont été altérées à 80°C dans un agitateur-secoueur à incubation IKA KS 4000i control® avec une vitesse de rotation de 160 rpm. Un barreau magnétique a été placé dans chaque savillex afin de brasser la poudre. Les Savillex ont été entourés d'un ruban de téflon pour les rendre un peu plus hermétiques (Figure 2.3). Les évolutions de concentration et de

pH au cours de l'altération sont comparées à un échantillon blanc qui ne contient que la solution altérante et un barreau magnétique. Le blanc permet de soustraire les concentrations d'éléments liés à une éventuelle pollution de la solution altérante initiale et/ou de l'altération des Savillex.

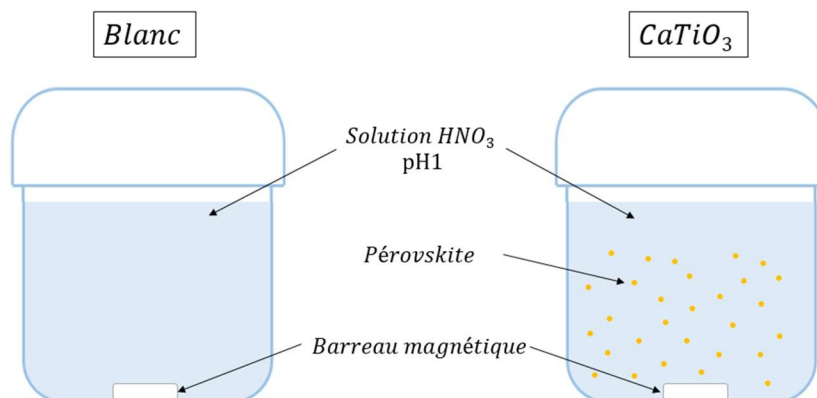


Figure 2. 3. Dispositif expérimental pour les expériences de dissolution sur poudre.

b) Protocole de prélèvement du lixiviat pour le suivi de l'altération

Des prélèvements à intervalle optimisé sont nécessaires pour le suivi de l'évolution des vitesses d'altération. C'est au début de l'altération que la vitesse de dissolution est maximale [6]. Ainsi lors du premier mois, des prélèvements ont été réalisés deux fois par semaine puis une fois par semaine lors du deuxième mois pour finir par un prélèvement par mois.

Lors des prélèvements et de la mesure du pH, les Savillex sont placés sur une plaque d'agitation afin de s'assurer que la solution altérante soit homogène. A l'aide d'une pipette, 0,25 mL de lixiviat est collecté puis filtré avec un filtre en acétate de cellulose de 0,45 μm . Le prélèvement est ensuite acidifié dans une solution de HNO_3 à 1% afin d'éviter que les éléments présents en solution précipitent. Le volume de HNO_3 à 1% ajouté permet d'obtenir un volume suffisant pour pouvoir être analysé à l'ICP-OES mais il permet aussi de diluer les concentrations de façon à ce qu'elles soient comprises dans la gamme étalon de l'ICP-OES.

c) Récupération des poudres altérées

Les séries avec les échantillons CaTiO_3 dopés au La et au Nd ont été altérées pendant 309 jours tandis que la série avec les échantillons CaTiO_3 dopés au Pr ont été altérés pendant 188 jours. A la fin des tests d'altérations, les Savillex sont retirés de l'incubateur et laissés au repos pendant 24h afin de récupérer par décantation les fines particules contenues dans le lixiviat. La solution altérante est ensuite éliminée et les poudres sont séchées sous une hotte pendant 24h avant d'être analysées en DRX, spectroscopie Raman et MEB pour identifier les phases d'altération.

2. Expériences sur pastilles

Afin de pouvoir étudier plus en détail la surface d'altération, des expériences ont été menées sur des pastilles de 13 mm de diamètre et 12-15 mm de hauteur (Figure 2.4), à 80°C pendant 28 jours, dans trois milieux différents : acide, eau ultra pure avec tampon et eau ultra pure sans tampon. Les altérations en milieux acide et neutre ont été effectuées dans de l'eau ultra pure dans laquelle ont été ajoutées une solution d'acide nitrique (HNO_3) ou un tampon de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) pour garder un pH fixe. Les valeurs des pH sont reportées dans la Tableau 2.2.

Acide	Eau ultra pure	Eau ultra pure avec tampon NaHCO_3
0,95	6,86	7,22

Tableau 2. 2. Valeurs initiales du pH des solutions altérations.

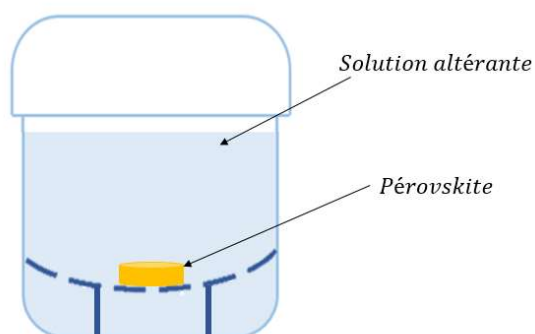


Figure 2. 4. Dispositif expérimental pour les expériences de dissolution sur pastille.

D. Analyses des lixiviats : ICP-OES

1. Principe

La spectrométrie Optique d'Emission à Plasma Induit (ICP-OES) permet d'identifier et de quantifier les éléments inorganiques présents dans une solution donnée. Cette technique résulte du couplage entre un plasma d'argon induit par haute fréquence et un spectromètre d'émission optique. Une partie du volume de la solution étudiée est prélevée par l'appareillage et est rendue à l'état d'aérosol lors d'un passage dans un nébuliseur. Seules les fines particules nébulisées sont injectées dans le plasma d'argon. Les atomes et les ions contenus dans les particules sont excités thermiquement et émettent un rayonnement à leurs longueurs d'onde caractéristiques. Les mesures d'intensité sont converties en concentrations élémentaires à partir d'une courbe d'étalonnage. Dans cette étude, pour une meilleure précision, la concentration d'un échantillon est obtenue à partir de la moyenne de 5 mesures d'intensité.

2. Paramètres expérimentaux

Les mesures de concentration ont été réalisées sur un ICP-OES Optima 8300 de la marque PerkinElmer au LGE. L'étalonnage de la machine a été réalisé à partir de standards de différentes concentrations (100 ppb à 10 ppm) dilués à partir de solutions standards de concentration initiale de 1000 ppm acidifiées dans une solution de HNO₃ à 1%. La longueur d'onde utilisée pour chaque élément est répertoriée dans le Tableau 2.3. Ces longueurs d'onde sont celles proposées par Perkin Elmer car elles possèdent un bon rapport signal/bruit et elles ne saturent pas dans notre gamme de concentration.

Elément	Ca	Ti	La	Pr	Nd
λ (nm)	317,933	336,121	379,478	390,844	406,109

Tableau 2. 3. Longueur d'onde utilisée pour chaque élément.

Les standards du calcium et du titane sont issus de solutions standards multiéléments, tandis que les solutions standards des terres rares proviennent de standards à élément unique. Lors d'une analyse ICP-OES, trois standards sont mesurés de nouveau tous les 10 échantillons afin de vérifier la stabilité de la machine. La composition des solutions standards est listée dans le Tableau 2.4. A la fin des mesures, toutes les solutions standards sont mesurées à nouveau pour vérifier l'étalonnage.

Nom du standard	Éléments	Concentration	Matrice	Fournisseur
ICP multi-element standard solution IV	Ca	1000 mg/L	6% HNO ₃	Merck
Alternate Interferents A	Ti	1000 mg/L	5% HNO ₃ , traces HF	PerkinElmer
Lanthanum atomic absorption standard solution	La	1000 mg/L	2% HNO ₃	Acros Organics
Praseodymium pure Standard	Pr	1000 mg/L	2% HNO ₃	PerkinElmer
Neodymium atomic absorption standard solution	Nd	1000 mg/L	2% HNO ₃	Acros Organics

Tableau 2. 4. Liste des standards utilisés pour la gamme étalon.

Les concentrations mesurées à l'ICP doivent être corrigées par un facteur de dilution afin d'obtenir les concentrations relâchées en solution. La densité de la solution altérante est de l'ordre de 1,003. A partir de cette valeur, on peut faire l'approximation suivante :

$$\begin{aligned} \text{Masse du liquide} &= \text{densité du liquide} \times \text{Volume du liquide} \\ \text{Masse du liquide} &\sim \text{Volume du liquide} \end{aligned}$$

La valeur du volume de HNO_3 à 1% ajouté au volume prélevé a été estimée en faisant la différence de la masse du récipient vide et de la masse totale du récipient en considérant que le volume prélevé est toujours égal à 0,25 mL.

La concentration de l'élément présent dans le prélèvement peut alors être estimée à partir du calcul suivant :

$$C_i = C_{ICP} \times \frac{V_T}{V_P}$$

C_i concentration de l'élément i présent dans le volume prélevé et filtré (mg.L^{-1})

C_{ICP} concentration de l'élément i présent dans la solution diluée mesuré par ICP-OES (mg.L^{-1})

V_T volume total du prélèvement (lixiviat prélevé dilué dans l'acide nitrique) (L)

V_P volume de lixiviat prélevé (ici 0,25 mL) (L)

3. Exploitation des résultats d'analyses

a) Perte de masse normalisée

L'évolution de l'altération au cours du temps peut être déterminée en utilisant la perte de masse normalisée (NL) et la vitesse de dissolution d'un élément i présent en solution. La perte de masse normalisée tient compte de la surface spécifique de l'échantillon et de la fraction massique de l'élément considéré.

L'équation générale pour calculer la perte de masse normalisée dans le cas d'une altération en condition statique (absence de renouvellement de la solution) est la suivante :

$$NL_i = \frac{[i]}{S/V \times x_i}$$

NL_i perte de masse normalisée (g.m^{-2})

$[i]$ concentration de l'élément i en solution (g.m^{-3})

S surface réactive de l'échantillon (m^2)

V volume du lixiviat (m^3)

x_i fraction massique de l'élément i dans l'échantillon

Pour suivre l'altération d'un matériau, les pertes de masse normalisées sont calculées à chaque prélèvement t du lixiviat en prenant en compte la diminution du volume au cours du temps.

$$NL_i = \frac{[i]_t \times V_t}{S_{Sp} \times m \times x_i}$$

$[i]_t$ concentration de l'élément i en solution à l'instant t (g.m^{-3})

V_t volume du lixiviat à l'instant t (m^3)

S_{Sp} surface spécifique de l'échantillon ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)

m masse initiale de l'échantillon (g)

x_i fraction massique de l'élément i dans l'échantillon

b) Vitesse de dissolution initiale

La vitesse de dissolution initiale d'un élément i peut quant à elle être calculée à partir de la pente de la perte de masse en fonction du temps :

$$V_i = \frac{dNL_i}{dt}$$

V_i vitesse initiale de dissolution ($\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$)

c) Stœchiométrie de dissolution

Dans une expérience de dissolution, il est possible d'étudier la stœchiométrie de dissolution pour comparer le relâchement d'un élément i par rapport à un autre élément j tous les deux présents dans le matériau.

$$R = \frac{NL_i}{NL_j}$$

Ce ratio permet de déterminer si la dissolution est de type congruente ou incongruente. Une dissolution est dite congruente lorsque tous les éléments i sont relâchés avec la même vitesse de dissolution. Une dissolution est incongruente lorsqu'un des éléments possède une vitesse de relargage différente des autres. En général, elle résulte de la précipitation d'au moins un des éléments.

La valeur de tous les ratios doit être comprise entre environ 0,7 et 1,3 pour pouvoir qualifier la dissolution de congruente [137,138]. Si le rapport entre deux éléments est compris entre ces deux valeurs, ces relâchements seront dit équivalents.

d) Erreurs expérimentales

Dans la littérature, l'estimation d'une vitesse de dissolution est calculée à partir de 3 réplicats. Dans ce travail de thèse, les vitesses de dissolution sont estimées à partir d'un seul réplicat, en raison de la longue durée de nos tests d'altération (188 – 300 jours) et des contraintes matériels (nombre de Savillex, place dans l'incubateur). Il est alors important de déterminer les erreurs expérimentales associées aux prélèvements.

Pour rappel, le volume de lixiviat prélevé ainsi que le volume de HNO_3 ajouté pour le diluer ont été estimés à partir des différentes mesures de masse du récipient lors des étapes de prélèvements. Chaque valeur obtenue contient une erreur instrumentale liée à la précision de la balance. Les différentes erreurs instrumentales affectant les vitesses de dissolution sont listées dans le tableau 2.5. La quantification des erreurs a été effectuée à l'aide d'un programme développé qui, pour chaque mesure (masse ou concentration), va générer 10 000 valeurs aléatoires à partir des erreurs types instrumentales, en supposant des erreurs

normales. L'incertitude de la concentration d'un élément i dans le lixiviat dans cette étude est déterminée à partir des 10 000 valeurs générées pour chaque masse et concentration utilisée.

Mesures	Appareil	Erreurs relatives
Surfaces spécifiques (S_{sp})	Absorbomètre	- négligeable si $S_{sp} > 0,8 \text{ m}^2$ - 1 – 5% si S_{sp} est comprise entre 0,5 m^2 et 0,8 m^2 - 10 – 15% si S_{sp} est comprise entre 0,05 m^2 et 0,5 m^2 - 30% si S_{sp} est $< 0,05 \text{ m}^2$
		Erreurs types
Masses	Balances de précision Mettler AE 166	- 0,001 g si $m < 10 \text{ g}$
Concentrations des éléments en solution	ICP-OES	- 0,005 mg/L si $C < 200\text{ppb}$ - 0,01 mg/L si $C < 1\text{ppm}$ - 0,03 mg/L si $C < 5\text{ppm}$ - 0,1 mg/L si $C < 10\text{ppm}$

Tableau 2. 5. Erreurs relatives (S_{sp}) et erreurs types (masses et concentrations) associées aux différentes mesures. Les erreurs types ont été obtenus à partir de nos propres mesures.

III. Caractérisations des solides

Cette partie décrit les différentes techniques analytiques utilisées pour caractériser les échantillons de pérovskites dopées avant et après les expériences de lixiviation ainsi que les différents prélèvements récoltés au cours des tests de lixiviation. Etant donné le nombre important de techniques utilisées, nous introduirons brièvement les différentes méthodes utilisées et donnerons les paramètres expérimentaux choisis.

Les échantillons non altérés ont été analysés par diffraction X sur monocristal et sur poudre, diffraction de neutrons, microsonde électronique, imagerie MEB, spectroscopie Raman, spectroscopie d'absorption X et BET.

Les échantillons altérés ont quant à eux été caractérisés par diffraction X sur poudre, imagerie MEB et MET et spectroscopie Raman.

Pour finir, les échantillons liquides ont été analysés par ICP-OES.

A. Diffraction des rayons X

1. Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un solide et de déterminer les positions des atomes dans un cristal. Le principe est le suivant : un faisceau de rayons X interagit avec les atomes d'un cristal qui

sont répartis selon des familles de plans cristallographiques et qui dans certaines conditions peuvent diffracter les rayons X. Les conditions de diffraction sont données par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

n ordre de diffraction

λ longueur d'onde des rayons X incidents

d la distance interréticulaire (distance entre 2 plans cristallographiques)

θ demi-angle de diffraction (°)

L'arrangement des atomes dans l'espace peut être déduit à partir de la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

L'utilisation de cette méthode est appliquée sur :

Les échantillons non altérés : afin de vérifier que la terre rare s'est bien incorporée dans la pérovskite CaTiO_3 et de s'assurer de l'absence de phases secondaires. La diffraction des rayons X permet de déterminer les paramètres de maille et d'étudier leur évolution en fonction de la teneur en terre rare, mais elle permet aussi dans certains cas la détermination du groupe d'espace et la résolution de structure afin de vérifier le mécanisme d'incorporation.

Les échantillons altérés : pour permettre l'identification des différentes phases d'altération formées lors de la lixiviation des pérovskites dopées telles que les polymorphes de TiO_2 comme observés dans les articles sur l'altération de CaTiO_3 [22].

2. Diffraction X sur monocristal

a) Préparation des échantillons

Les échantillons choisis pour la diffraction monocristal proviennent directement de fragments de poudre agglomérée. Parmi ces morceaux, les grains monocristaux sont sélectionnés sous la loupe binoculaire pour séparer les cristaux, détecter les défauts et les macles afin de les éviter autant que possible. Le monocristal est ensuite fixé sur un capillaire en verre à l'aide de vernis. Une pré-mesure est nécessaire avant chaque acquisition pour vérifier que l'échantillon est bien un monocristal.

b) Paramètres d'acquisition

Les analyses de diffraction des rayons X sur monocristal effectuées sur les échantillons Pr20 et La20 ont été réalisées à l'IMPMC (Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie), Sorbonne Université par Benoit Baptiste sur un diffractomètre Rigaku (Agilent) Xcalibur S à température ambiante, avec une source radiative au molybdène (Mo) et détecteur CCD Sapphire 3. Les échantillons Nd10 et Nd15 ont quant à eux été analysés au Laboratoire CMR² (Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations), Université de Nancy par Emmanuel Wenger sur un diffractomètre Rigaku Oxford Diffraction à 230K, avec une source radiative au cuivre (Cu) $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ et un détecteur CCD Atlas. Ces

échantillons (La20, Pr20, Nd10 et Nd15) ont été sélectionnés pour l'analyse monocristal car ils contenaient le plus de terres rares dans leur série respective.

c) Détermination des paramètres de maille et de la structure

Les clichés de diffraction obtenus sont analysés avec le logiciel CrysalisPro [139] qui permet de déterminer le groupe d'espace et les paramètres de maille à partir de la position des pics de diffraction. Lorsque l'indexation des pics est inférieure à 85% [140], cela signifie que le cristal est maclé.

L'affinement de structures cristallines s'effectue à l'aide du logiciel Olex² [141] en association avec SHELXT [142] pour la résolution et ShelXL [143] pour l'affinement. ShelXT propose une structure préliminaire selon les paramètres de maille et le groupe d'espace fourni par CrysalisPro. Les atomes sont attribués en fonction des densités électroniques et de la formule structurale. Le programme d'affinement par moindres carrés ShelXL permet de modifier certains paramètres comme l'occupation des atomes qui peut être calculée à partir des compositions chimiques issues des analyses microsonde. L'affinement de l'échantillon Pr20 a été effectué en collaboration avec B. Baptiste.

3. Diffraction X sur poudre

a) Préparation des échantillons

Les échantillons obtenus après frittage ont été broyés pendant 2h à la pulvérisette 0[®] pour obtenir une poudre uniforme et homogène. Ces poudres sont ensuite placées sur des porte-échantillons de la marque Bruker[®] et la surface est lissée plusieurs fois à l'aide d'une lame de verre afin d'orienter les grains de façon aléatoire pour éviter les orientations préférentielles.

Les poudres altérées ont quant à elles été placées sur un support en Si en raison de la faible quantité de poudres restantes après altération.

b) Paramètres expérimentaux

Les diffractogrammes ont été mesurés à température ambiante sur des diffractomètres Bruker D8 advance munis du détecteur CCD Lynx Eye. L'acquisition des diffractogrammes des pérovskites non altérées a été effectuée au laboratoire SRO (Sols, Roches et Ouvrages géotechniques) à l'IFSTTAR, Université Gustave Eiffel avec Myriam Duc. La source est au cobalt (Co) de longueur d'onde $\lambda = 1,77897 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été collectés à 35 keV et 40 mA sur une gamme 2θ de 3 à 90° pour un pas de 0,009°, avec des fentes fixes.

L'acquisition des diffractogrammes des pérovskites altérées a été effectuée au laboratoire LCMCP (Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris), Sorbonne Université avec Mohamed Selmane avec des sources radiatives au cuivre (Cu) $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été collectés à 40 keV et 30 mA sur une gamme 2θ de 3 à 90° pour un pas de 0,020°, avec des fentes variables pour pallier la faible quantité d'échantillon disponible.

c) Détermination des paramètres de maille et de la structure

Les méthodes d'affinements de Le Bail [144] et de Rietveld [145] ont permis de déterminer les structures cristallographiques des pérovskites dopées. La technique Le Bail permet de déterminer les paramètres de maille à partir de la position des pics et la méthode Rietveld permet ensuite de déterminer la position de chaque atome au sein de la structure. Ces méthodes consistent à simuler un diffractogramme pour qu'il soit le plus proche possible du diffractogramme obtenu expérimentalement. Le programme Fullprof [146] permet d'ajuster les paramètres du modèle simulé (paramètres de maille, position atomique...) en utilisant la méthode des moindres carrés afin de minimiser l'écart entre les intensités calculées et les intensités mesurées. Lors des calculs, la position des pics est déterminée par les paramètres de maille et des paramètres instrumentaux de la machine. L'intensité des raies dépend notamment de la position des atomes dans la maille élémentaire caractérisés par leur facteur de diffusion atomique et des facteurs d'agitation thermique. La forme des pics est simulée dans cette étude à partir de la fonction Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (TCH). Les affinements des positions atomiques dans le cas des pérovskites dopées de type $\text{CaTiO}_3:\text{Tr}$ ont été réalisés à partir du fichier CIF (Crystallographic Information File) de CaTiO_3 modifié pour correspondre à la structure étudiée. La qualité d'un affinement peut ensuite être évaluée à partir de facteurs d'accord. Plus ces facteurs sont bas, plus l'affinement est de bonne qualité [147].

Facteurs d'accord affinement sur DRX monocristal [148] :

$$R_1 = \frac{\sum_i |F_{i,obs} - F_{i,calc}|}{\sum_i F_{i,obs}}$$

$$R_1 \text{ total} = \frac{F_{i,obs} - F_{i,calc}}{\sigma(F_{i,obs})}$$

$$wR_2 = \left[\frac{\sum_i \omega \times (F_{i,obs}^2 - F_{i,calc}^2)^2}{\sum_i \omega (F_{i,obs}^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$S = \text{goodness of fit} = \left(\frac{1}{N - P} \sum_i \omega (F_{i,obs}^2 - F_{i,calc}^2)^2 \right)^{1/2}$$

$F_{i,calc}$ module du facteur de structure calculé

$F_{i,obs}$ module du facteur de structure « observé »

N nombre de points de relevé

P nombre de paramètres affinés

Facteurs d'accord affinement DRX sur poudres [149] :

$$\text{R-profil } R_p = \frac{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,calc}|}{\sum_i y_{i,obs}}$$

$$\text{R-profil pondéré } R_{wp} = \left[\frac{\sum_i \omega_i \times |y_{i,obs} - y_{i,calc}|}{\sum_i \omega_i y_{i,obs}^2} \right]^{1/2}$$

$$\text{R-profil pondéré attendu } R_{exp} = \frac{R_{wp}}{\sqrt{\chi^2}}$$

$$\chi^2 (\chi^2) = \frac{S}{N-P+C}$$

$$\text{Bragg factor} = \frac{\sum_i |I_{k,obs} - I_{k,calc}|}{\sum_k I_{k,obs}}$$

i numéro du pas de mesure

$y_{i,c}$ nombre de coups calculé au pas « i »

$y_{i,obs}$ nombre de coups observé au pas « i »

k numéro de la « réflexion » considérée

$I_{k,calc}$ intensité calculée de la raie k (surface du pic théorique k)

$I_{k,obs}$ intensité « observée » estimée de la raie k

S fonction de coût

N nombre de points de relevé

P nombre de paramètres affinés

C nombre de contraintes

L'identification des phases altérées a été réalisée à partir du logiciel Jade 6.5 [150] et de la base de donnée PDF2-2004 [151].

B. Diffraction de neutrons

1. Principe

La diffraction de neutrons est une technique utilisée dans la détermination de la structure d'un matériau. Cette méthode est similaire à celle de la diffraction de rayon X mais les modes d'interaction des rayons X et des neutrons avec la matière sont différents. En effet les rayons X interagissent uniquement avec les nuages électroniques des atomes du cristal tandis que les neutrons interagissent avec le noyau des atomes. La contribution de l'intensité des rayons X diffractés dépend des numéros atomiques des atomes tandis que l'intensité des neutrons diffractés dépend de la longueur de diffusion des neutrons de chaque élément ou isotope. Contrairement aux rayons X où le facteur de diffusion d'un atome croît avec le numéro atomique, la longueur de diffusion des neutrons varie fortement d'un atome à un autre. Par exemple le calcium et le titane qui possèdent des numéros atomiques proches (20 et 22), ont des longueurs de diffusion de neutrons différentes (4,8 fm et -3,438 fm). Ils seront difficilement dissociables aux rayons X mais pas aux neutrons.

Cependant les longueurs de diffusion des neutrons du calcium (4,8 fm) et du praséodyme (4,58 fm) sont très proches. Ainsi, seule la série dopée au Pr n'a pas été analysée par cette méthode. Deux autres terres rares ont aussi été analysées afin de savoir si le mécanisme de substitution pouvait aussi être observé sur des terres rares possédant des rayons plus petits ($R_{Er} = 1,004 \text{ \AA}$ et $R_{Yb} = 0,985 \text{ \AA}$) que ceux des terres rares étudiées dans cette thèse (1,109 – 1,160 $\text{\AA}$). Des affinements Rietveld ont été réalisés sur l'ensemble des diffractogrammes acquis.

2. Paramètres d'acquisition

Les analyses de diffraction de neutrons ont été effectuées sur le diffractomètre multi-détecteur sur la ligne HRPT (High-Resolution Powder Diffractometer for Thermal Neutrons) à la SINQ Facility à l'institut Paul Scherrer, Suisse avec l'aide de Denis Sheptyakov. L'acquisition des diagrammes de diffraction a été effectuée dans le mode haute intensité selon les deux longueurs d'onde les plus intense de la ligne SINQ (Figure 2.5) : 1,15 nm et 1,49 nm à température ambiante. Ces deux longueurs d'onde sont complémentaires : les diffractogrammes obtenus avec la longueur d'onde 1,49 nm ont une intensité plus importante que ceux obtenus à 1,15 nm cependant il y a plus de raies dans les diffractogrammes de 1,15 nm que dans ceux acquis à 1,49 nm. Les diagrammes de diffraction de nos échantillons exprimés en 2θ (avec une résolution de $0,1^\circ$) présentent de larges pics de diffraction.

3. Préparation des échantillons

Les échantillons sous forme de poudre sont placés dans des portes échantillons en vanadium, matériau qui diffracte peu les neutrons. Les portes échantillons sont des tubes de 6 et 8 mm de diamètre et 5 cm de hauteur. La dimension du tube dépend de la quantité d'échantillon à analyser.

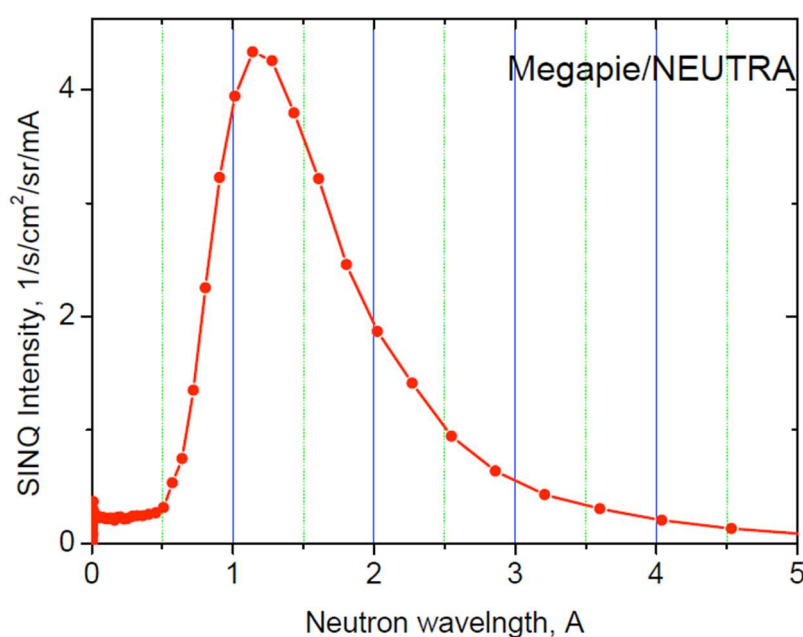


Figure 2. 5. Intensité de ligne HRPT SINQ en fonction de la longueur d'onde des neutrons [152].

Lors de l'acquisition, les porte-échantillons tournent sur eux même afin de minimiser la contribution due à l'orientation préférentielle.

Le traitement de données est le même que pour la diffraction X.

C. Microscopie électronique à balayage et en transmission, spectroscopie Raman et analyses des compositions chimiques

1. Préparation des échantillons pour la microsonde électronique, l'imagerie MEB et la spectroscopie micro-Raman

Les poudres des échantillons non altérés ont été compactées pour réaliser des pastilles de 13 mm de diamètre. Ces pastilles ont été mises en résine (EPOXI, Struers) dans des moules de 2,5 cm de diamètre. Les plots obtenus ont été polis à l'aide de papier SiC de grades 800, 1200, 2400 et 4000 puis à la poudre diamantée 6 μm . Pour les analyses en imagerie MEB et microsonde électronique, la surface des plots a été recouverte d'une fine couche de carbone afin d'améliorer la conductivité électrique et l'écoulement des charges des électrons.

Pour la caractérisation des poudres altérées en imagerie MEB, les poudres ont été placées sur des scotchs carbone collés sur des stubs puis recouvertes d'une couche de carbone.

2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de haute résolution à partir de l'interaction électron-matière. Un faisceau d'électron accéléré est envoyé sur la surface de l'échantillon. Il existe deux modes de détection : la détection des électrons secondaires qui permet d'imager la topographie et la détection des électrons rétrodiffusés qui permet de visualiser les contrastes chimiques. L'imagerie MEB peut être couplée à de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) qui permet d'obtenir une analyse semi-quantitative d'une zone souhaitée et de réaliser des cartographies de la composition élémentaire.

L'imagerie MEB a permis sur :

Les échantillons non altérés de vérifier l'homogénéité chimique de l'échantillon à savoir si le dopage est homogène au sein d'un grain de pérovskite dopée. Elle permet aussi d'observer et d'identifier la présence ou non de phases secondaires.

Les échantillons altérés d'étudier la morphologie des grains de pérovskites dopées résiduelles ainsi que celles des phases d'altération.

Les images MEB des pérovskites non altérées ont été acquises sur un MEB Zeiss supra 55 au service CAMPARIS, Sorbonne Université avec Omar Boudouma. Les clichés MEB des pérovskites altérées ont été observés avec un MEB Zeiss Ultra 55 à l'IMPMC avec François Guyot. Ces appareils sont équipés d'une sonde EDS Bruker qui permet d'obtenir des cartographies de la répartition des éléments chimiques au sein des échantillons.

3. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'obtenir des images de très haute résolution à partir de l'interaction électron-matière. Contrairement au MEB, le faisceau d'électron de haute énergie traverse l'échantillon de fine épaisseur. L'image obtenue résulte de l'interaction des électrons transmis avec la matière. Les différences de contraste observées sur les clichés dépendent de l'épaisseur, de la densité et de la composition chimique de l'échantillon traversé. Un des intérêts de cette technique est de pouvoir associer l'image de l'échantillon de haute résolution à un cliché de diffraction électronique.

L'imagerie MET peut être combinée à de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) qui permet d'obtenir une analyse semi-quantitative d'une zone souhaitée et de réaliser des cartographies de la composition élémentaire (STEM).

L'objectif de cette technique analytique dans le cadre de ce travail est de différencier les polymorphes de TiO_2 qui peuvent s'être formés lors de l'altération des pérovskites et d'essayer d'étudier l'interface pérovskite/ TiO_2 .

Les images MET et les clichés de diffraction ont été obtenus sur un microscope électronique à transmission JEOL 2100F à 200 keV à l'IMPMC avec la collaboration de François Guyot. Les échantillons sous forme de poudre ont été dispersés dans de l'eau ultra pure et placés dans un bain ultrasonique pendant 5 minutes. A l'aide d'une pipette de 200 μL , une goutte a été versée sur une grille MET en or. La grille est ensuite analysée au microscope optique afin de vérifier si le dépôt de grains est suffisant.

4. Microsonde électronique

La microsonde électronique permet d'avoir une analyse chimique quantitative d'un échantillon à un point donné (résolution de 1 μm). Un faisceau d'électron accéléré est envoyé sur la surface de l'échantillon. Les atomes constituant le solide sont dans un état excité et émettent des photons X. L'énergie et la longueur d'onde d'un photon sont caractéristiques de l'atome qui l'émet. Pour quantifier la concentration des atomes dans l'échantillon, il faut compter les rayons X émis pour un pic d'énergie donné. Chaque pic est associé à une hauteur qui correspond au nombre de coups émis par seconde. L'intensité est par la suite convertie en concentration en utilisant des standards qui possèdent des compositions connues. La microsonde utilise un détecteur WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) pour la quantification chimique contrairement au MEB qui utilise le détecteur EDS.

Cette technique permet de déterminer la composition chimique des pérovskites dopées et de vérifier que l'échantillon est chimiquement homogène. Les résultats permettront aussi de calculer le rapport Ca/Ti des pérovskites dopées. Les échantillons altérés n'ont pas été analysés avec cette méthode.

Les analyses chimiques ont été collectées avec une microsonde électronique CAMECA SX-FIVE située au service CAMPARIS, Sorbonne Université avec la collaboration de Michel Fialin et Nicolas Rividi. Une tension d'accélération de 15 KeV et un ampérage de 40 nA ont été utilisés pour les analyses. Les éléments majeurs analysés sont le Ca, Ti, La, Pr et

le Nd ainsi que le Si, Al en éléments traces. Pour chaque échantillon, dix à quinze mesures ont été réalisées pour en avoir au moins dix pour lesquelles le total des pourcentages massiques d'oxyde est supérieur à 98%. L'écart-type calculé à partir de ces dix mesures nous renseignera sur l'homogénéité chimique de l'échantillon et dans ce cas de calculer l'erreur type de la mesure.

5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'identifier les phases présentes dans un échantillon et d'étudier les modifications de structure. Le principe de cette technique analytique est d'éclairer l'échantillon à l'aide d'une lumière monochromatique (un laser) qui provoque une transition d'énergie E_0 , entre un état initial et un état virtuel. La désexcitation peut se faire vers différents états vibrationnels en émettant des photons d'énergie E . Un capteur CCD va mesurer l'intensité du rayonnement émis en fonction de l'énergie E . La donnée de l'intensité du rayonnement émis en fonction de la différence d'énergie $E-E_0$ s'appelle un spectre Raman. Un spectre est constitué de pics qui sont associés à des modes de vibration. Lorsqu'une liaison chimique est modifiée (distance, nature des atomes, ...), la position des pics propres aux modes de vibrations concernés se déplace vers les hautes ou les basses fréquences en fonction de la modification appliquée.

La spectroscopie Raman permet sur

Les échantillons non altérés : de confirmer l'incorporation de la terre rare dans la pérovskite dopée et d'étudier l'évolution des pics correspondant à des modes de vibrations dont notamment celles du mode A_{1g} vers 800 cm^{-1} .

Les échantillons altérés : d'identifier les différentes phases secondaires formées lors de l'altération telles que les polymorphes de TiO_2 [22].

L'acquisition des spectres a été effectuée au laboratoire LGE avec le micro-Raman Renishaw Invia équipé d'un microscope Leica DM2700M, d'un laser Nd :YAG, alimenté à 5 mW, produisant une source monochromatique ($\lambda = 532\text{ nm}$), d'un réseau de 1800 traits/mm et d'un détecteur CCD. Pour chaque échantillon, 10 à 15 spectres Raman ont été enregistrés. Les spectres sont collectés 30 fois pendant 2s à l'objectif x100 avec une puissance laser de 5%. Les spectres Raman peuvent être mesurés point par point ou par cartographie.

D. Mesure de la surface spécifique par adsorption de krypton : méthode BET

La méthode BET permet de mesurer la surface spécifique d'un solide en poudre. Cette technique se base sur la théorie Brunauer, Emmett et Teller [153] qui modélise l'adsorption physique des molécules de gaz (Azote, Krypton...) à la surface d'un solide. Les mesures sont effectuées sur un absorbomètre qui permet la réalisation d'une isotherme d'adsorption/désorption du gaz choisi en mode point par point par introductions successives (adsorption) ou de pompage (désorption) du gaz à 77K dans le domaine des pressions relatives 0 – 0,98. Les isothermes d'adsorption/désorption sont des tracés de points qui représentent les quantités de gaz adsorbé/désorbé sur la surface du solide en fonction de la

pression relative P/P_0 dans l'ampoule contenant l'échantillon. La surface spécifique est déterminée à l'aide de l'équation BET [153] en modélisant la portion d'isotherme qui correspond à la fin de l'adsorption de la première couche de gaz ($0,05 < P/P_0 < 0,3$) par une isotherme théorique d'adsorption multicouche linéarisée.

Les isothermes dépendent de la nature de l'adsorbat (Azote, Krypton...), du solide et des interactions entre le gaz et la surface de l'adsorbant. Les mesures ont été effectuées sur un absorbomètre Belsorp-Max II de MicrotacBEL Corp et le gaz Krypton est utilisé comme adsorbat car les échantillons étudiés possèdent des surfaces spécifiques extrêmement faibles ($\ll 1 \text{ m}^2/\text{g}$). Ces mesures ont été réalisées au LIEC (Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux), Université de Lorraine par A. Razafitianamaharavo.

E. Spectroscopie d'absorption X (XANES/EXAFS)

1. Principe

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique utilisée pour déterminer l'environnement local et l'état redox d'un élément au sein d'un matériau. La source des rayons X est généralement le rayonnement synchrotron. Lorsqu'un rayonnement X entre en contact avec un atome, celui-ci absorbe son énergie ce qui permet le déplacement d'un électron d'une couche inférieure vers une couche supérieure ou dans le continuum.

L'absorption peut se mesurer de deux façons : par transmission ou par fluorescence. La première méthode consiste à mesurer le flux transmis à travers l'échantillon et la deuxième mesure la fluorescence émise par les photons éjectés.

Un spectre d'absorption se divise en trois parties : le pré-seuil, le seuil et l'après seuil dans lesquelles se distinguent deux zones d'études : le XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) qui commence au niveau du pré-seuil et qui va jusqu'à 50 eV au-delà du seuil et l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) qui commence environ 50 eV après le seuil et qui se termine à environ 1000 eV après le seuil (voir Figure 2.6). La zone XANES apporte des informations sur le degré d'oxydation et sur la coordinence de l'atome tandis que l'EXAFS nous renseigne sur les distances avec les plus proches voisins [154].

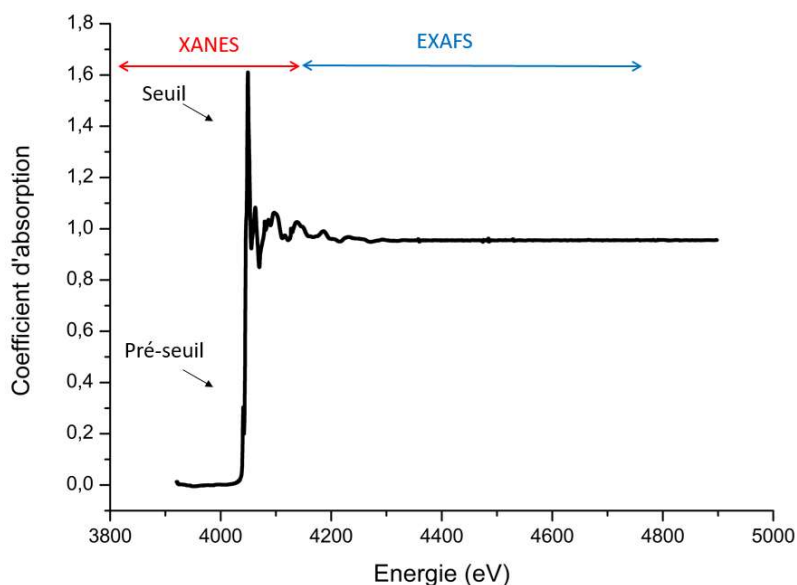


Figure 2. 6. Spectre d'absorption X au seuil K du Ca.

2. Préparation des échantillons pour la spectroscopie d'absorption

Les échantillons ont été mis sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre contenant un mélange de cellulose et de pérovskites. La quantité de matière nécessaire pour la mesure d'un spectre d'absorption des rayons X dépend du seuil étudié et de la proportion de l'élément dans le matériau. Elle peut être calculée à partir du logiciel Absorbix [155] qui détermine à partir de la formule chimique du matériau, la masse d'échantillon par cm^2 nécessaire pour obtenir un saut d'absorbance de 1 entre le pré-seuil et l'après-seuil des spectres en fonction du seuil de l'élément étudié. Pour chaque échantillon, trois pastilles différentes ont été réalisées pour les mesures aux différents seuils des éléments étudiés : Ca, Ti et Tr. De la cellulose microcristalline a été utilisée comme liant lors de la fabrication des pastilles. La poudre doit être répartie de façon homogène dans la pastille et doit avoir une granulométrie assez fine.

3. Paramètres d'acquisition

Les spectres d'absorption X pour les seuils du Ca, Ti et des terres rares ont été mesurés à température ambiante par rayonnement synchrotron sur la ligne LUCIA, au synchrotron SOLEIL à St Aubin avec la collaboration de Nicolas Trcera. Les paramètres d'acquisition sont listés dans le tableau 2.6. Le spectre d'absorption du lanthane a été mesuré au seuil L_{II} contrairement aux autres terres rares qui ont été mesurés au seuil L_{III} car l'énergie du seuil L_{III} du lanthane (5483 eV) est trop proche de l'énergie d'absorption du seuil K du titane (4966 eV). Le temps d'acquisition au seuil du titane varie entre 1h-1h30 car selon l'échantillon étudié, le spectre d'absorption s'arrête avant 6000 eV car le signal de la terre rare interfère. Les spectres d'absorption ont été mesurés simultanément en transmission et en fluorescence.

Elément	Seuil	Energie de liaison (eV)	Gamme (eV)	Temps
Calcium	K	4039	3920 - 4900	2h33
Titane	K	4966	4900 - 6000	1h - 1h30
Lanthane	L _{II}	5891	5830 – 6250	40 min
Praséodyme	L _{III}	5964	5910 – 6400	1h20
Néodyme	L _{III}	6208	6150 - 6680	1h11

Tableau 2. 6. Energie de liaison des éléments selon le seuil étudié. [156]

Le traitement de la partie XANES consiste à normaliser le spectre à l'aide du logiciel Athéna [157]. Pour la partie EXAFS, un traitement des spectres (logiciel Athena et Artemis) permet de déduire la coordinence de l'atome étudié ainsi que les distances atomiques entre cet atome et ses plus proches voisins.

Chapitre 3

Etude de la structure de la pérovskite CaTiO_3 dopée au La, Pr ou Nd

L'incorporation de terres rares dans les pérovskites est un sujet très étudié en cristallographie car les propriétés développées par les pérovskites substituées sont nombreuses et utilisées dans un large domaine d'application comme par exemple en électronique [21,127], en phosphorescence [10,12,124], pour l'énergie photovoltaïque, ou pour le stockage des radioéléments [17,18,20]. Bien que les propriétés des pérovskites dopées aient été largement étudiées, le mécanisme de dopage reste moins documenté. Comme mentionné précédemment, il en existe six dont un récemment mis en évidence sur la pérovskite CaSnO_3 substituée au Nd [14]. La spécificité de ce mécanisme est que, contrairement à la majorité des mécanismes, le surplus de charge créé par l'incorporation de la terre rare dans le site A du calcium n'est pas compensé par la formation de lacunes mais par la migration du calcium vers le site B de l'étain. Si ce nouveau mode de substitution est applicable sur d'autres pérovskites que CaSnO_3 , cela pourrait permettre de mieux comprendre les conséquences de la substitution sur leurs propriétés.

L'objectif de ce chapitre est de vérifier que le nouveau mode de substitution n'est pas seulement observable sur CaSnO_3 . La phase sélectionnée est la pérovskite CaTiO_3 qui est utilisée notamment dans le stockage des déchets nucléaires. L'étude de l'incorporation des terres rares La, Pr ou Nd dans la pérovskite CaTiO_3 a été réalisée en couplant plusieurs techniques analytiques : la diffraction de rayons X sur poudre et sur monocristal, la diffraction de neutrons, la spectroscopie Raman [7], la spectroscopie d'absorption X et la microsonde électronique. La connaissance sur la structure pourrait permettre de mieux comprendre la durabilité de ces pérovskites. La diffraction des rayons X sur poudre a seulement été utilisée afin de déterminer les limites de solubilité de nos trois séries (La, Pr et Nd) de pérovskites synthétisées. Les caractérisations structurales ont été réalisées à partir des diffractogrammes de neutrons.

I. Caractérisation macroscopique

Les effets du taux de substitution et de la nature de la terre rare peuvent s'observer à l'œil nu. En effet, la pérovskite CaTiO_3 de couleur brune après un premier frittage à 1300°C change de couleur en fonction de la terre rare incorporée. Les pérovskites substituées au lanthane ont une teinte de couleur blanche tandis que celles substituées au néodyme et au praséodyme sont respectivement d'une couleur bleue et verte. L'augmentation du taux de substitution intensifie la coloration provoquée par la terre rare. Ces couleurs sont caractéristiques de l'état d'oxydation 3+ du lanthane, du praséodyme [158] et du néodyme [159]. Dans cette thèse, la couleur des échantillons est altérée par la formation d'une fine croûte de couleur brune qui s'est développée à la surface des poudres lors du frittage à 1500°C . Cette couche est sensiblement de la même composition chimique que l'échantillon mais elle contient des traces de platine et de rhodium. Selon Knapton [160], l'apparition de ces couches est fréquente lorsque les creusets utilisés ont subi de nombreux cycles de chauffe. Des fines

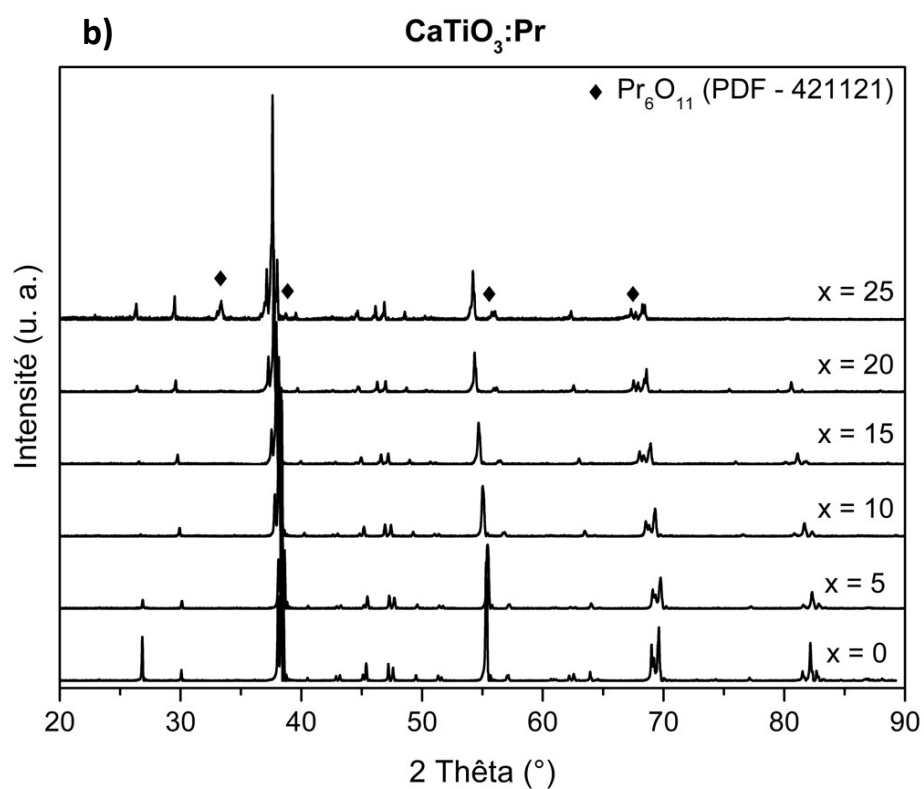
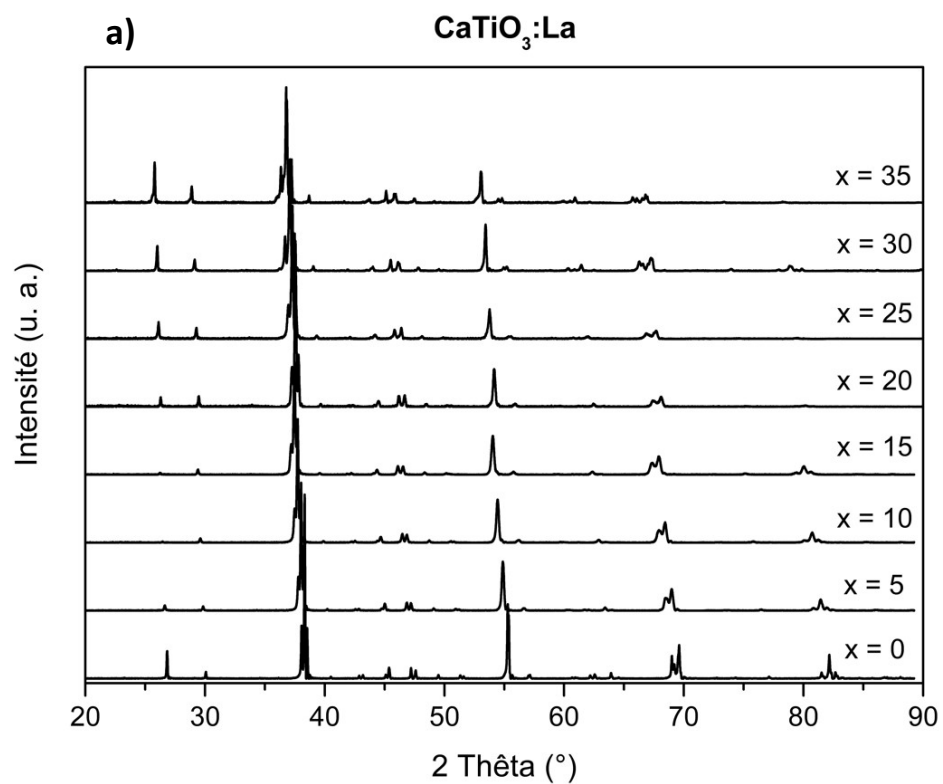
particules se détachent alors lors du chauffage et réagissent avec la surface de l'échantillon. Par ailleurs, des synthèses ont été réalisées ultérieurement avec des creusets Pt-Au plus récents et aucune couche brune à la surface des poudres n'a été observée.

II. Caractérisations physico-chimiques

Les pérovskites synthétisées sous la forme de poudre ont été analysées par diffraction des rayons X, puis par microsonde et par imagerie MEB, après avoir été fixées dans de la résine époxy. Ces analyses nous ont permis de déterminer la composition chimique des échantillons, leur homogénéité ainsi que la présence éventuelle de phases secondaires.

A. Diffraction des rayons X sur poudre

Un des objectifs de cette étude est de déterminer la limite de solubilité pour chaque série afin de connaître la proportion maximale de chaque terre rare pouvant être contenue dans la structure de la pérovskite CaTiO_3 . Les diffractogrammes des $\text{CaTiO}_3\text{:Tr}$ ont été collectés à l'IFSTTAR (Université Gustave Eiffel) avec la longueur d'onde du Co ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$) et sont représentés dans la Figure 3.1. Tous les pics présents dans les diffractogrammes peuvent être indexés dans le groupe d'espace $Pbnm$. On observe pour toutes les terres rares, un déplacement des pics vers les angles 2θ (2 Thêta dans les figures) plus faibles lorsque le taux de substitution augmente. Ce décalage des raies de diffraction s'explique par l'augmentation des paramètres de maille a , b et c correspondant à une augmentation du volume de la maille cristalline. La présence de phases secondaires n'a pas été détectée hormis pour les échantillons Pr25 et Nd20 où l'on peut observer des phases d'exsolution riches en terres rares. L'apparition de ces phases signifie que la limite de solubilité des pérovskites substituées a été atteinte pour les séries Pr et Nd mais pas pour la série La, pour laquelle aucune phase secondaire n'a été détectée pour un taux inférieur ou égal à 35% molaire. Dans cette étude, les diffractogrammes X obtenus sur les poudres non altérées ne sont pas utilisés pour de la résolution de structure mais ils ont permis de déterminer les limites de solubilité et les phases secondaires. En effet, Ca et Ti ayant des numéros atomiques voisins, $Z = 20$ et $Z = 22$ respectivement, la diffraction X ne permet pas de distinguer ces deux éléments, et, par conséquent la migration éventuelle du Ca du site A vers le site B. L'étude des paramètres de maille est détaillée plus loin dans ce chapitre en utilisant les diffractogrammes obtenus par diffraction de neutrons (cf. III. C).



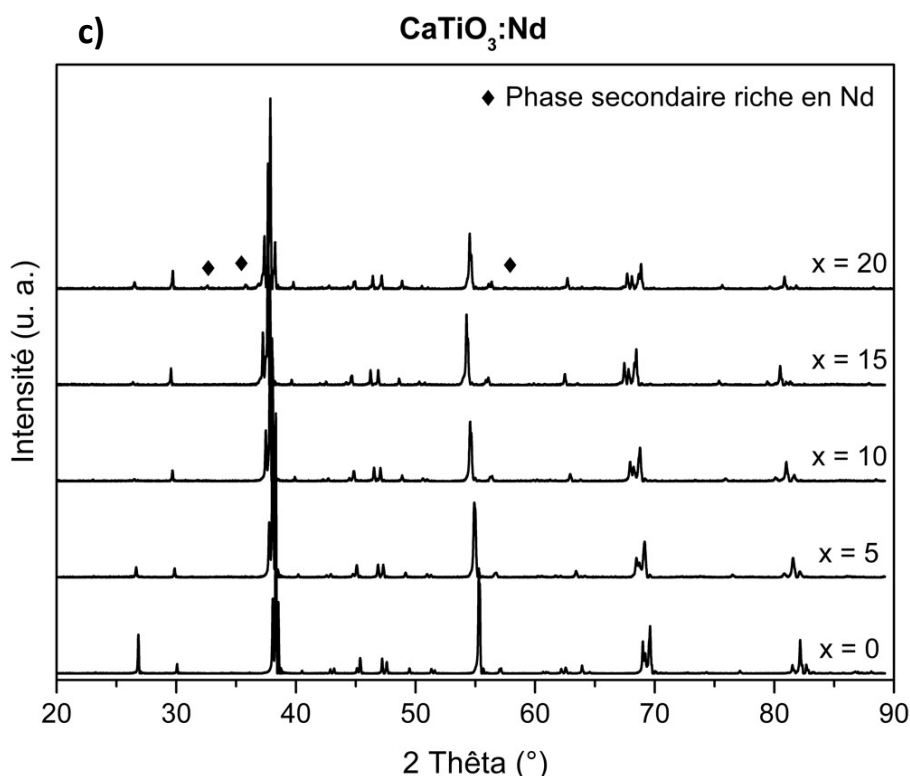


Figure 3. 1. Diffractogrammes X ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$) sur poudre des pérovskites $\text{CaTiO}_3:\text{Tr}$ avec a) série La, b) série Pr et c) série Nd. La valeur de x représente le % mol théorique de terre rare. Les losanges correspondent à la phase secondaire riche en Pr ou Nd.

A partir des diffractogrammes X, on peut observer que la limite de solubilité du Nd est située pour une valeur de x située entre 15 et 20 %mol soit entre 30 et 40 %mol de taux de dopage sur le site A avec le mécanisme d'incorporation $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Nd}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$. Cette limite est supérieure à celle observée dans l'étude de Hanajiri *et al.* [20] sur la pérovskite $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$ (limite de solubilité en taux de dopage : 20 – 30 %mol). La pérovskite substituée par le mécanisme $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$ étudiée par Lowndes *et al.* [21] ne possède pas de limite de solubilité et il a été observé un changement de symétrie ($Pbnm$ à $C2/m$) pour $x = 0,48$ %mol.

B. Analyses par microsonde électronique

Le Tableau 3.1 répertorie les compositions chimiques des différentes phases synthétisées. Les analyses par microsonde électronique ont été réalisées à la plateforme Camparis (Sorbonne Université). En général, les concentrations de Ca et Ti dans les échantillons sont relativement homogènes. Par ailleurs, la concentration des terres rares est plus variable au sein d'une poudre d'un même échantillon, notamment dans la série substituée au lanthane, cette inhomogénéité pourrait être réduite avec des temps de frittage plus longs. De faibles quantités de silicium ont été mesurées dans les échantillons. Quelques grains analysés contiennent des traces de Pt et de Rh, permettant ainsi de supposer que la croûte formée lors du frittage résulte de l'interaction entre la poudre et les fines particules de Pt-Rh qui se sont détachées du creuset lors du frittage à 1500°C .

Pour tous les échantillons, le rapport Ca/Ti est proche de 1 quels que soient la nature de la terre rare et le taux d'incorporation. Cette observation est un premier indicateur qui suggère que le mécanisme de substitution est similaire à celui observé dans la pérovskite CaSnO_3 dans l'étude de Goethals *et al.* [14]. Selon les études théoriques et expérimentales de Bassoli *et al.* et Chi *et al.* [12,127], l'incorporation de la terre rare dans le site A s'accompagne par une diminution du rapport Ca/Ti avec l'augmentation du taux d'incorporation. Dans le cas contraire, si la terre rare s'incorpore dans le site B, le rapport Ca/Ti augmente avec le taux d'incorporation.

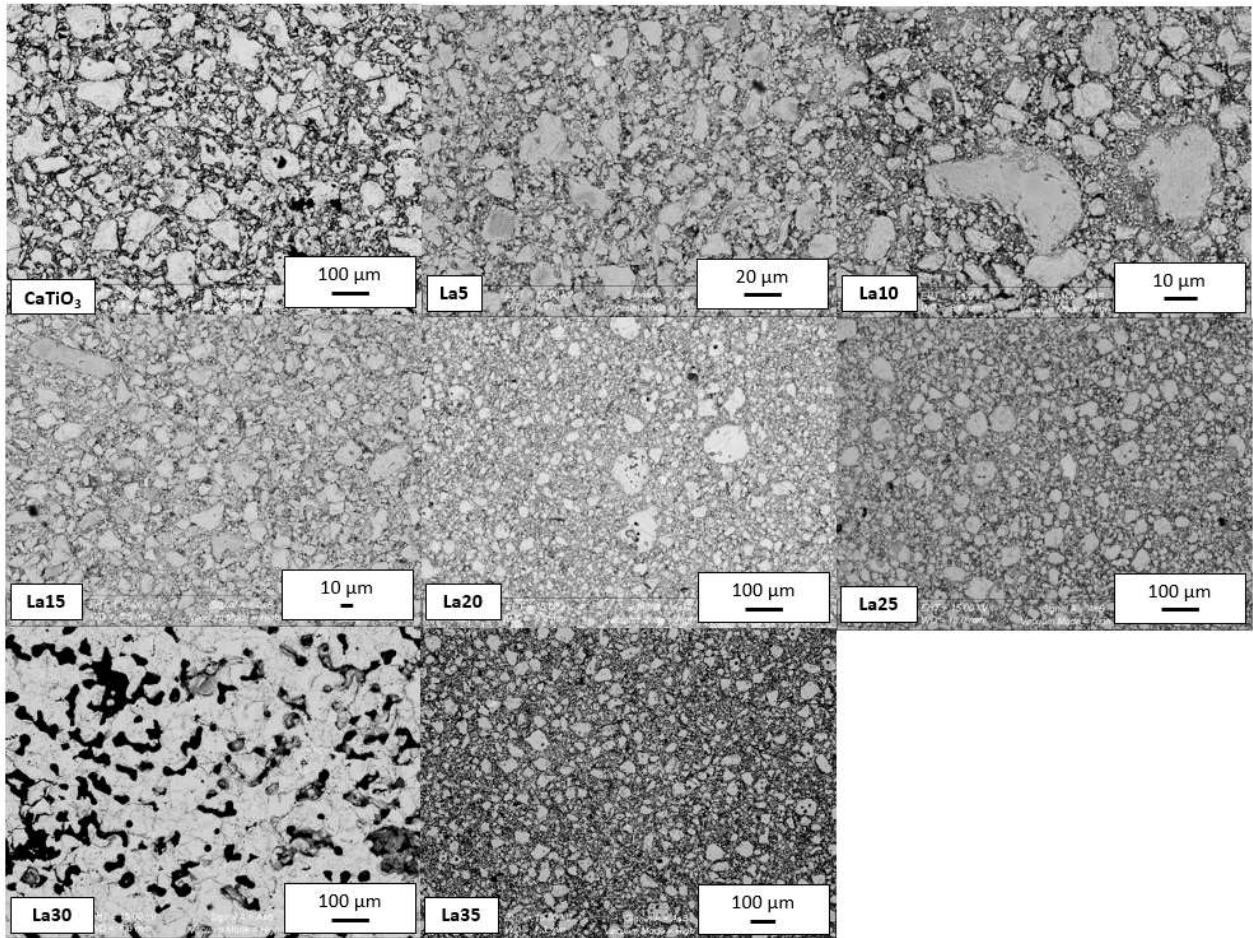
Echantillon	x (%mol)	Ca (%at)	Ti (%at)	Tr (%at)	Si (%at)	Ca / Ti
CaTiO_3		19,76 (5)	20,12 (3)	0	0,01 (1)	0,982 (4)
La5	4,60 (63)	18,71 (18)	19,25 (14)	1,84 (25)	0,05 (1)	0,972 (8)
La10	9,09 (24)	17,84 (22)	18,29 (25)	3,63 (36)	0,07 (6)	0,98 (1)
La15	14,57 (40)	16,73 (32)	17,16 (24)	5,82 (39)	0,09 (14)	0,98 (2)
La20	19,55 (36)	15,80 (9)	16,12 (9)	7,82 (14)	0,05 (6)	0,980 (7)
La25	23,72 (25)	14,97 (15)	15,26 (17)	9,48 (29)	0,03 (2)	0,980 (5)
La30	29,35 (30)	14,06 (16)	14,03 (23)	11,81 (38)	0,01 (1)	1,001 (8)
La35	34,18 (32)	13,12 (12)	13,17 (8)	13,65 (14)	0,01 (1)	0,997 (8)
Pr5	5,33 (47)	18,64 (6)	19,06 (12)	2,13 (19)	0,04 (6)	0,978 (8)
Pr10	10,9 (36)	17,55 (12)	17,94 (7)	4,36 (15)	0,02 (2)	0,978 (7)
Pr15	15,54 (10)	16,70 (6)	16,96 (3)	6,22 (4)	0,02 (1)	0,984 (5)
Pr20	20,00 (26)	15,85 (7)	16,04 (8)	8,00 (11)	0,01 (2)	0,988 (6)
Pr25	20,58 (23)	15,81 (8)	15,75 (7)	8,23 (9)	/	1,00 (1)
Nd5	4,56 (35)	18,77 (27)	19,18 (23)	1,82 (14)	0,08 (9)	0,98 (3)
Nd10	9,67 (17)	17,68 (17)	18,17 (8)	3,87 (7)	0,04 (4)	0,97 (1)
Nd15	13,87 (25)	16,89 (8)	17,31 (6)	5,54 (10)	0,02 (1)	0,975 (6)
Nd20	18,23 (38)	16,14 (14)	16,12 (25)	7,29 (30)	0,16 (5)	1,00 (1)

Tableau 3. 1. Résultats des analyses de microsonde électronique sur les pérovskites CaTiO_3 :Tr. Les différentes concentrations ainsi que leur écarts-types sont donnés en %at et ont été estimées à partir de 10 mesures.

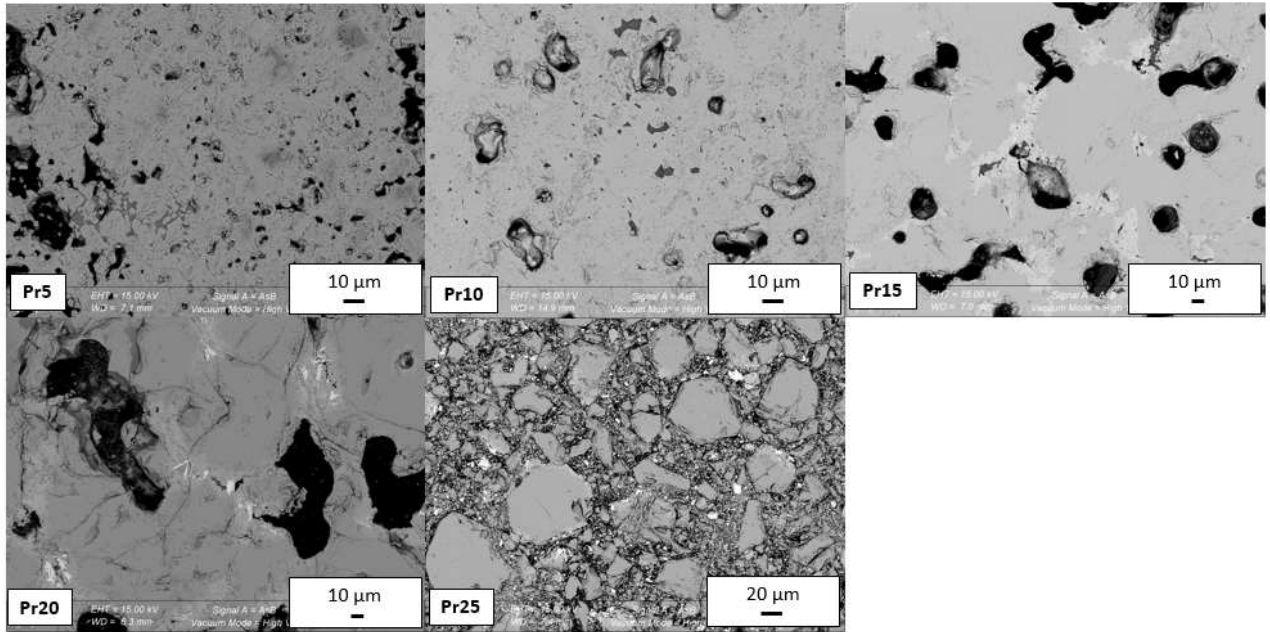
C. Imagerie MEB

Les images MEB en électrons rétrodiffusés (AsB = Angle Selective Backscatter) des pérovskites $\text{CaTiO}_3:\text{Tr}$ sont montrées dans la Figure 3.2. Les analyses ont été effectuées à la plateforme Camparis (Sorbonne Université). Elles permettent d'étudier l'homogénéité des divers échantillons ainsi que la détection d'éventuelles phases secondaires non observées en diffraction.

a)



b)



c)

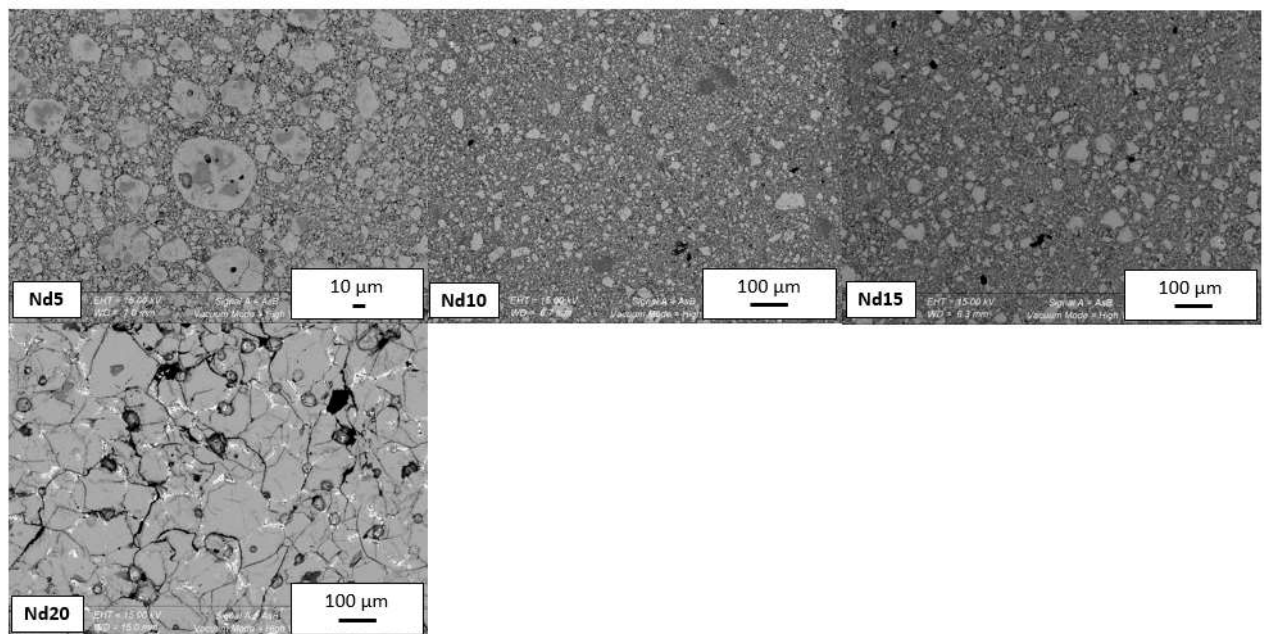


Figure 3. 2. Images MEB en électrons rétrodiffusés des pérovskites $\text{CaTiO}_3:\text{Tr}$ avec a) série La, b) série Pr et c) série Nd. Les images ne sont pas toutes de la même échelle. La valeur de x représente le %mol théorique de terre rare.

Les résultats montrent que pour les échantillons faiblement dopés (5%) et pour Pr15, les pérovskites ne sont pas chimiquement homogènes, en effet, on observe une différence de contraste entre la bordure des grains (partie claire) qui est plus enrichie en terre rare que le cœur (partie sombre). Des phases secondaires riches en terres rares sont observées dans les

pérovskites Pr20, Pr25 et Nd20 et sont représentées dans la Figure 3.3. Elles se développent au niveau des joints de grains sous la forme de baguettes.

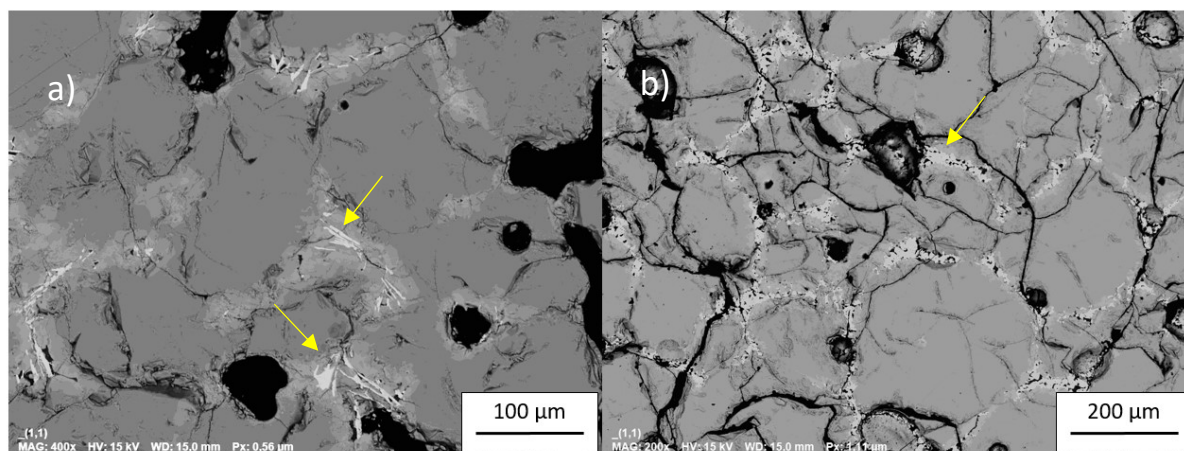


Figure 3. 3. Images MEB en électrons rétrodiffusés des phases exsolvées (flèches jaunes) de a) Pr20 et b) Nd20. Le contraste a été augmenté sur l'image de gauche afin de mettre en évidence les phases d'exsolution.

La présence d'une phase mineure riche en phosphore et en calcium est aussi observée dans toutes les poudres synthétisées. Cette phase secondaire montrée dans la Figure 3.4 ressemble fortement à de l'apatite, elle ne contient pas ou peu de terre rare dans sa structure. L'origine de cette phase est inconnue mais il est supposé que le phosphore provient de la poudre de départ CaCO_3 qui n'est pure qu'à 99%. On constate que dans certaines images, cette calco-apatite est d'aspect vitreux. Il est difficile d'expliquer l'aspect vitreux dans nos échantillons, car l'apatite a une température de fusion supérieure à 1500°C [161]. La présence de cette phase dans nos échantillons est faible d'ailleurs elle n'a pas été détectée en diffraction X ni au Raman. On observe aussi des phases de contamination dans certains échantillons comme quelques grains riches en sodium et en silice provenant certainement du sable utilisé pour nettoyer le bol en agate entre chaque synthèse.

Les échantillons synthétisés dans cette étude sont généralement chimiquement homogènes avec un rapport Ca/Ti très proche de 1. Des phases d'exsolutions contenant du Pr et du Nd ont été détectées en diffraction X sur poudre dans les séries Pr ($x = 20 \text{ \%mol}$) et Nd ($15 - 20 \text{ \%mol}$). Une phase minoritaire, riche en Ca, P et Si, a été observée au MEB mais pas en diffraction X ni en Raman, son origine est encore indéterminée.

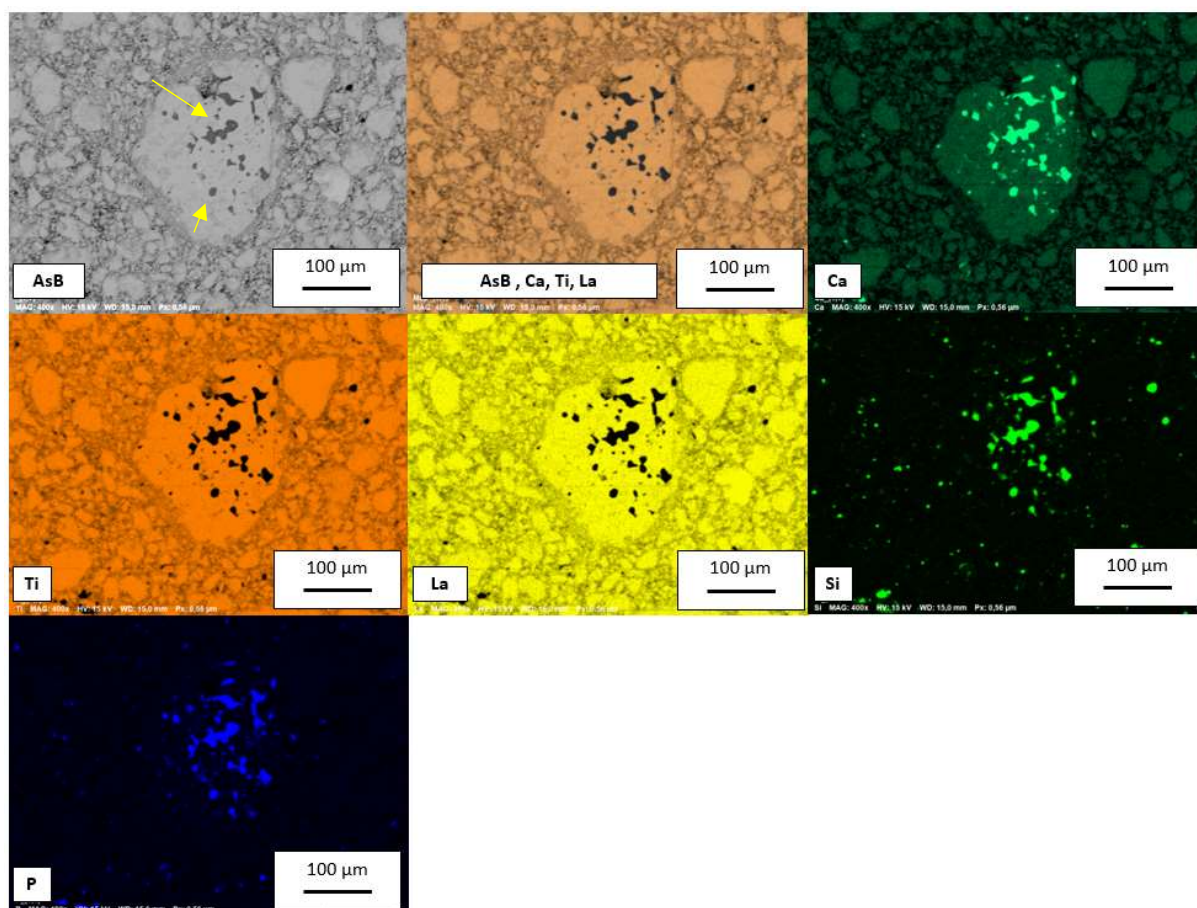


Figure 3. 4. Cartographies chimiques élémentaires de la phase secondaire (flèches jaunes) détectée sur l'échantillon La20. Les différents éléments chimiques de chaque image sont contenus dans les vignettes. AsB = Angle Selective Backscatter.

III. Détermination du mécanisme d'incorporation et étude de la structure cristalline

A. Résultats obtenus par diffraction des rayons X

La détermination du mécanisme de substitution dans la pérovskite CaTiO_3 dopée aux terres rares est assez complexe. Dans cette étude, la résolution de structure des trois systèmes a été réalisée à partir de trois techniques : la diffraction de neutrons, la diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre.

Dans le cas de CaTiO_3 , l'utilisation de la diffraction X est limitée car la densité électronique des atomes du calcium et du titane ont des numéros atomiques proches (20 et 22). Cette proximité en temps normal permet les affinements de structure [21]. Cependant dans le mécanisme d'incorporation étudié dans cette thèse, la compensation de charge s'effectue par migration du Ca vers le site du Ti. Lors d'affinements Rietveld [145] effectués sur des diffractogrammes X des pérovskites synthétisées avec le logiciel Fullprof [146], le site A est bien identifié comme site incorporant les terres rares mais la migration du Ca vers le site du Ti ne

peut pas être prouvée en utilisant la diffraction X. En effet, les facteurs d'accord obtenus avec du Ti seul en site B ou du Ti et du Ca tendent vers les mêmes valeurs. Par exemple, la Figure 3.5 contient des résultats d'affinements de l'échantillon La10 obtenus en simulant le composé $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ avec et sans la migration du Ca vers le Ti. On peut observer que les diffractogrammes simulés dans les deux cas sont presque identiques et les facteurs d'accords sont proches.

Le mode de compensation de charge ne peut pas par conséquent être confirmé à partir d'affinement Rietveld sur des diffractogrammes X sur la pérovskite CaTiO_3 . Dans le cas de la pérovskite CaSnO_3 , la densité électronique du Ca ($Z = 20$) est très éloignée de celle de Sn ($Z = 50$) permettant ainsi d'identifier le mécanisme de substitution. Par ailleurs, la longueur d'onde de la source qui a pu être utilisée pour l'acquisition des données est le Co ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$). Cette longueur d'onde n'est pas adaptée pour réaliser des affinements Rietveld car le nombre de pics observés sur un même domaine angulaire est plus faible que lors de l'utilisation d'une cathode de cuivre.

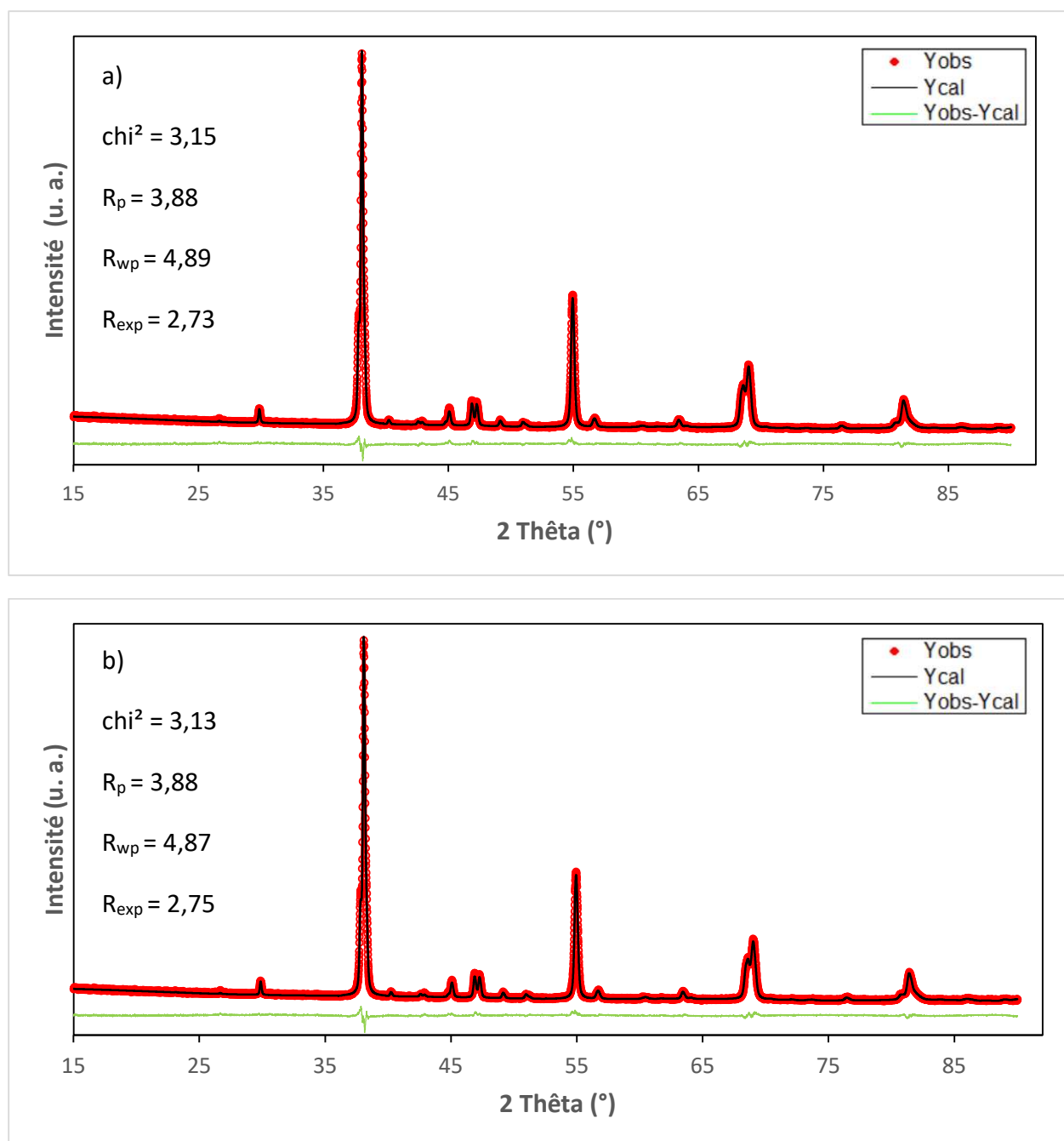


Figure 3. 5. Résultats des affinements Rietveld du diffractogramme X de La10 affiné (a) selon le mécanisme $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$ avec la migration du Ca vers le Ti et (b) site B uniquement occupé par Ti. Les facteurs d'accords sont indiqués sur chaque affinement.

B. Diffraction des rayons X sur monocristal

La diffraction des rayons X sur monocristal a été réalisée sur les échantillons suivants : La15, La20 et Pr20 à l'IMPMC (Sorbonne Université) ainsi que Nd10 et Nd15 au CMR², (Université de Nancy). Les analyses ont été effectuées sur des grains de taille suffisante dont l'aspect macroscopique ne révèle pas de défauts. Les grains sélectionnés ont par la suite été analysés par diffraction sur monocristal. Parmi les résultats obtenus, seuls ceux du grain Pr20

ont pu être exploités. En effet, les grains des échantillons Nd10, Nd15, La20 et La15 présentent plusieurs macles empêchant d'obtenir un affinement correct (au vu du nombre de paramètres à ajuster). La présence de macles dans la pérovskite CaTiO_3 a été mise en évidence dans de nombreuses études [21,119,162].

Les macles sont des édifices cristallins composés de plusieurs cristaux appartenant à la même espèce minérale dont les différentes orientations sont reliées par une opération de groupe ponctuel. La présence de macles en diffraction monocristal est détectée lorsque le pourcentage d'indexation des réflexions contenues dans les clichés de diffraction est inférieur à 85% [140].

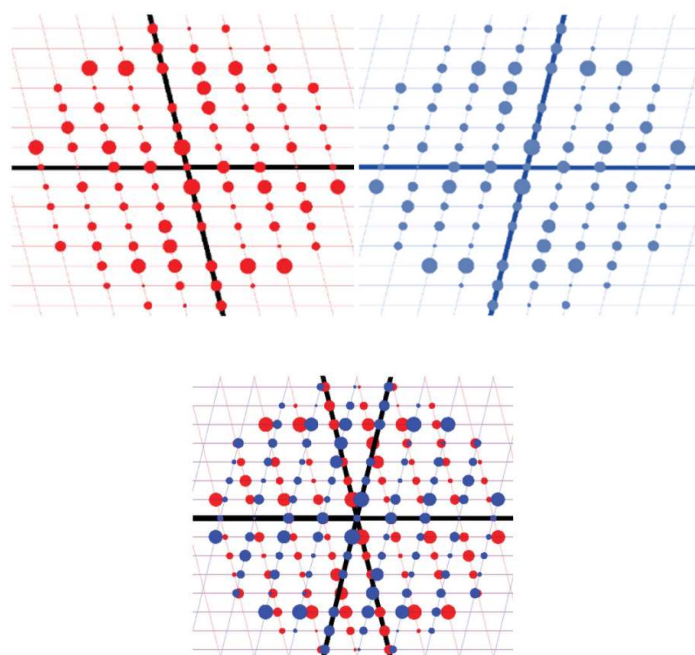


Figure 3. 6. Schéma représentant la superposition des réflexions appartenant à de deux macles de la même espèce chimique. Modifié d'après [163].

Si les réflexions restantes peuvent être indexées selon une autre orientation alternative à la première maille identifiée, cela signifie que le monocristal est maclé (Figure 3.6). L'intégration de données est difficile en présence de macles car certaines réflexions se superposent ou sont partiellement superposées mais dans la majorité des cas, l'omission de ces réflexions ne permet pas d'obtenir suffisamment de données pour obtenir un résultat. Certains programmes comme CrysAlisPro [139] permettent de déterminer la proportion de chaque macle à partir de leur intensité mais cette technique est complexe et n'est pas toujours efficace. Les données contenues dans une seule macle ne sont pas suffisantes ce qui ne permet pas d'obtenir des résultats lors du traitement de données. Dans notre étude pour l'échantillon Nd15, nous avons obtenu une maille cubique $a = 7,7378 \text{ \AA}$ et $P4_232$ comme groupe d'espace à partir de l'indexation d'une seule macle. La présence des deux macles a modifié la distribution des intensités donnant une symétrie du cristal plus haute.

Parmi les monocristaux analysés, seul l'échantillon Pr20 ne contient pas de macles. Son groupe d'espace *Pnma* (*Pbnm*) ainsi que ses paramètres de maille ont été déduits à partir des clichés de diffraction en utilisant CrysAlisPro. La structure de Pr20 a été affinée avec l'aide de Benoit Baptiste de l'IMPMC avec le logiciel Olex² [141] en utilisant les programmes SHELXS [142] et SHELXL [143] à partir du groupe d'espace et des paramètres de maille obtenus précédemment. Au début de l'affinement, la proportion de Pr incorporée dans le site A a été déterminée à partir des résultats microsonde de l'échantillon tandis que la proportion de Ca dans le site B a été déterminé à partir de la proportion de Ca observée à la microsonde moins la proportion de Ca contenue dans le site A.

x (% mol)		20
Groupe espace		$P n m a$
a (Å)		5,6064 (27)
b (Å)		7,8284 (42)
c (Å)		5,4889 (36)
V (Å ³)		240,90 (2)
Ca (site A)	x	0,457 (2)
	y	0,75
	z	0,009 (1)
	Occupation	0,295 (0)
	B iso	0,026 (4)
La (site A)	x	0,457 (2)
	y	0,75
	z	0,009 (1)
	Occupation	0,205 (0)
	B iso	0,026 (4)
Ti (site B)	x	0
	y	0,5
	z	0
	Occupation	0,397 (0)
	B iso	0,02 (2)
Ca (site B)	x	0
	y	0,5
	z	0
	Occupation	0,103 (0)
	B iso	0,02 (2)
O1	x	0,206 (2)
	y	0,545 (11)
	z	0,295 (2)
	Occupation	1
	B iso	0,035 (4)
O2	x	0,028 (3)
	y	0,75
	z	-0,255
	Occupation	0,5
	B iso	0,035 (4)
Facteurs d'accords		
$R_1 (F_0 < 2(F_0))$		4,55
$R_1 (\text{total})$		4,74
wR_2		13,21
S (goodness of fit)		1,13

Tableau 3. 2. Résultats de l'affinement de Pr_{20} à partir de la diffraction monocristal. Les paramètres de mailles, les positions atomiques (x, y, z), l'occupation atomique et le coefficient d'agitation thermique isotrope de l'atome (B iso) sont reportés dans le tableau.

Le résultat de l'affinement de structure est reporté dans le Tableau 3.2. Les facteurs d'accord R_1 , wR_2 et S déterminent si l'affinement est correct [147]. Des affinements ont été réalisés avec seulement du Ti dans le site B sans Ca, les facteurs d'accord obtenus suite à ces affinements sont moins bons que ceux obtenus avec le mécanisme étudié ($R_1(F_0 < 2(F_0)) = 5,8$; $R_1(\text{total}) = 6,55$; $wR_2 = 16,79$; $S = 1,225$). De plus, les résultats de la microsonde ne sont pas compatibles avec l'hypothèse que le site B est seulement occupé par Ti.

Les résultats obtenus avec Pr20 permettent de déduire que le mécanisme de substitution $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Sn}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ observé sur CaSnO_3 s'applique aussi sur la pérovskite CaTiO_3 lorsqu'elle est dopée avec du praséodyme. La structure obtenue est représentée sur la Figure 3.7. Le praséodyme est incorporé dans le site A du calcium et une partie de ce dernier a migré dans le site B du titane pour compenser les charges ioniques.

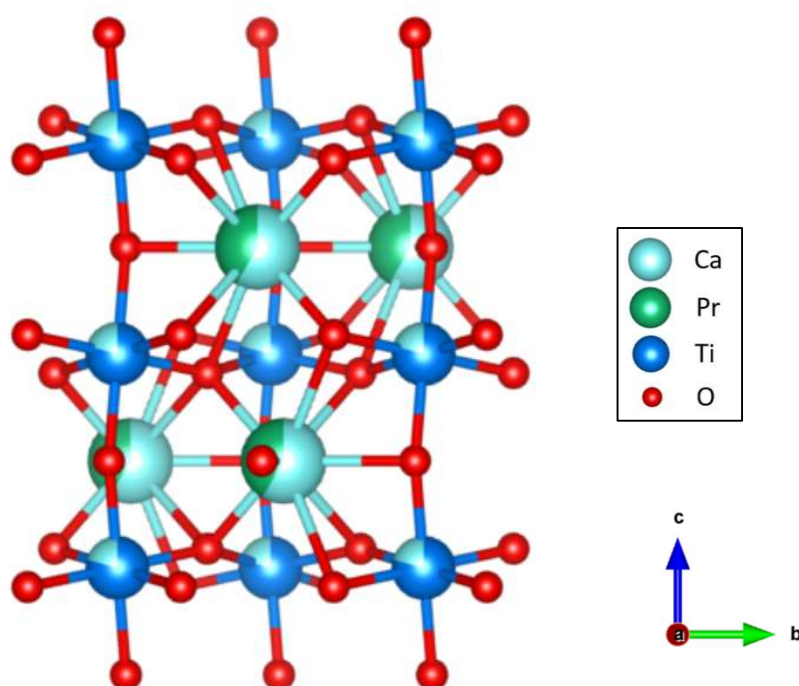


Figure 3. 7. Représentation cristallographique de Pr20.

C. Diffraction de neutrons

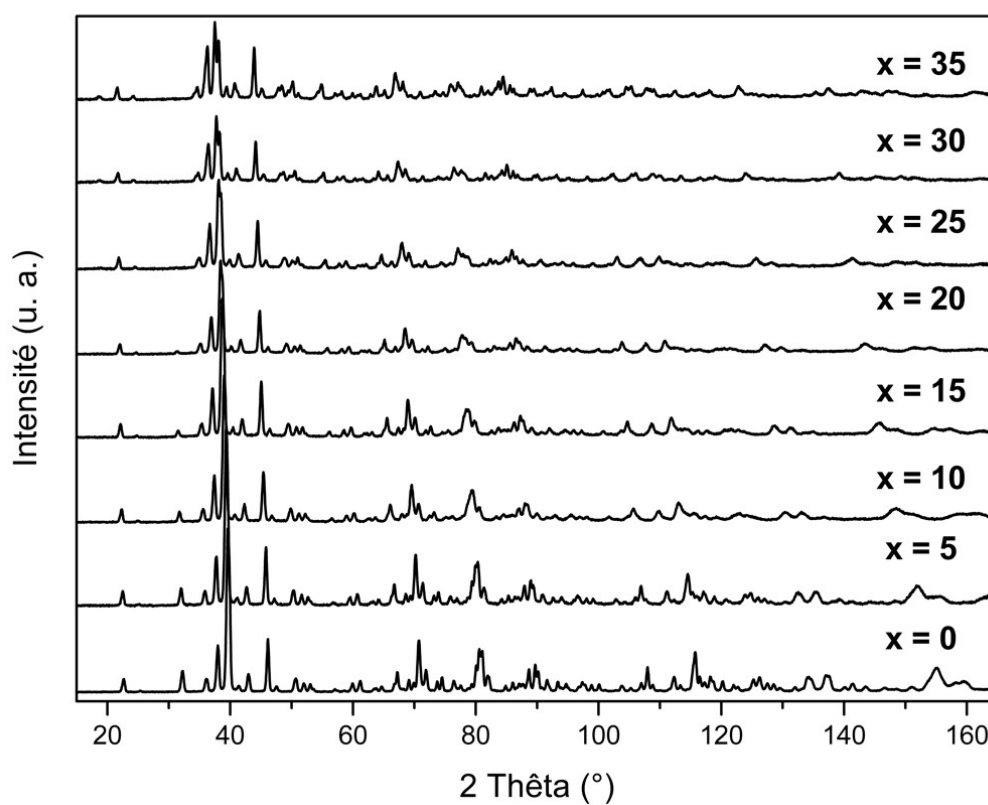
Les limitations rencontrées en diffraction des rayons X sur poudre ou sur monocristal ont mis en évidence qu'il n'était pas possible d'affirmer que la substitution hétérogène couplée avait bien lieu dans nos échantillons par ces techniques. Afin de pouvoir élucider avec certitude le mécanisme de substitution, un projet a été soumis à l'Institut Paul Scherrer (PSI) pour effectuer de la diffraction de neutrons sur les échantillons sous forme de poudre. Les analyses en diffraction de neutrons peuvent nous permettre de déterminer si ce mécanisme s'applique aussi aux pérovskites dopées au La et au Nd. Par ailleurs la diffraction de neutrons n'est pas possible sur les échantillons dopés au Pr en raison de la longueur de diffusion de neutrons du Pr qui est similaire à celle du Ca (cf. chapitre 2 – III. B.).

1. Résolution de la structure des pérovskites CaTiO_3 :Tr substituées au La, Nd, Er et Yb

Les diffractogrammes de neutrons ont été collectés sur l'instrument HRPT (High-Resolution Powder Diffractometer for Thermal Neutrons) au PSI en Suisse avec l'aide de Denis Sheptyakov. Pour chaque échantillon, deux longueurs d'onde ($\lambda = 1,154 \text{ \AA}$ et $1,494 \text{ \AA}$) ont été sélectionnées afin de pouvoir effectuer des affinements à partir de deux diffractogrammes. Les deux systèmes La et Nd ont été analysés ainsi que deux pérovskites CaTiO_3 substituées avec 2% de Er et Yb (la limite de solubilité dans le site A est inférieure à 3%) [7] dans le but d'observer si le mécanisme d'incorporation peut s'appliquer aux petites terres rares (Er, Yb). La Figure 3.8 contient les diffractogrammes de neutrons des séries La, Nd, Er et Yb collectés à la longueur d'onde $1,494 \text{ \AA}$.

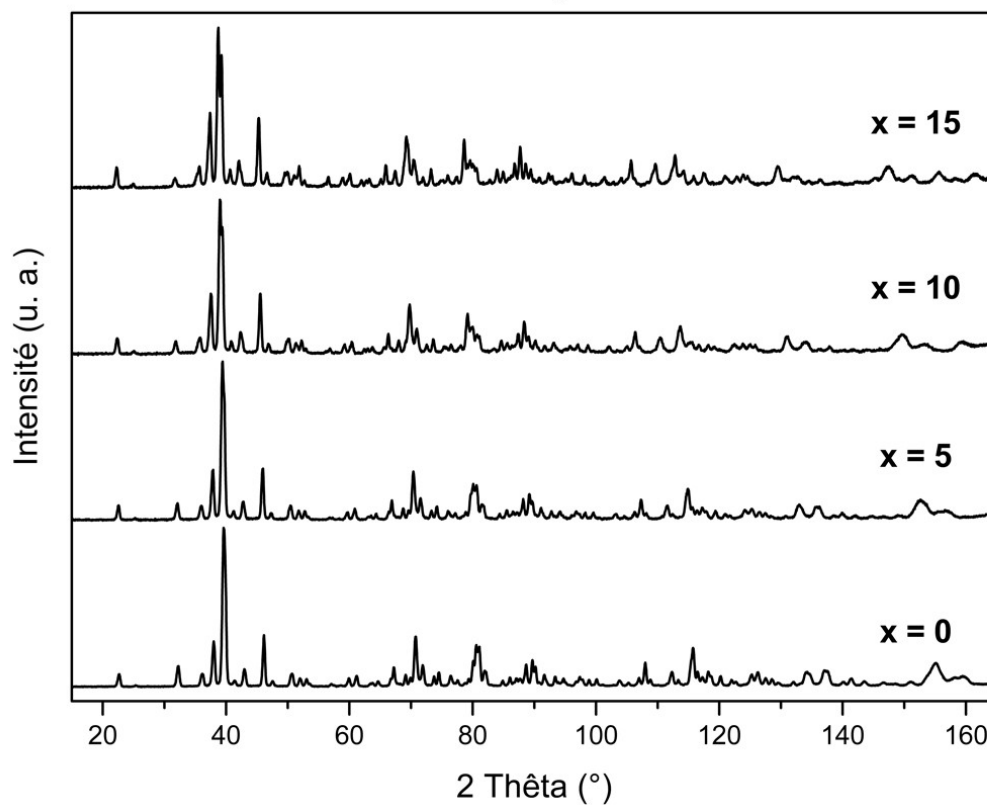
a)

$\text{CaTiO}_3\text{:La}$



b)

$\text{CaTiO}_3\text{:Nd}$



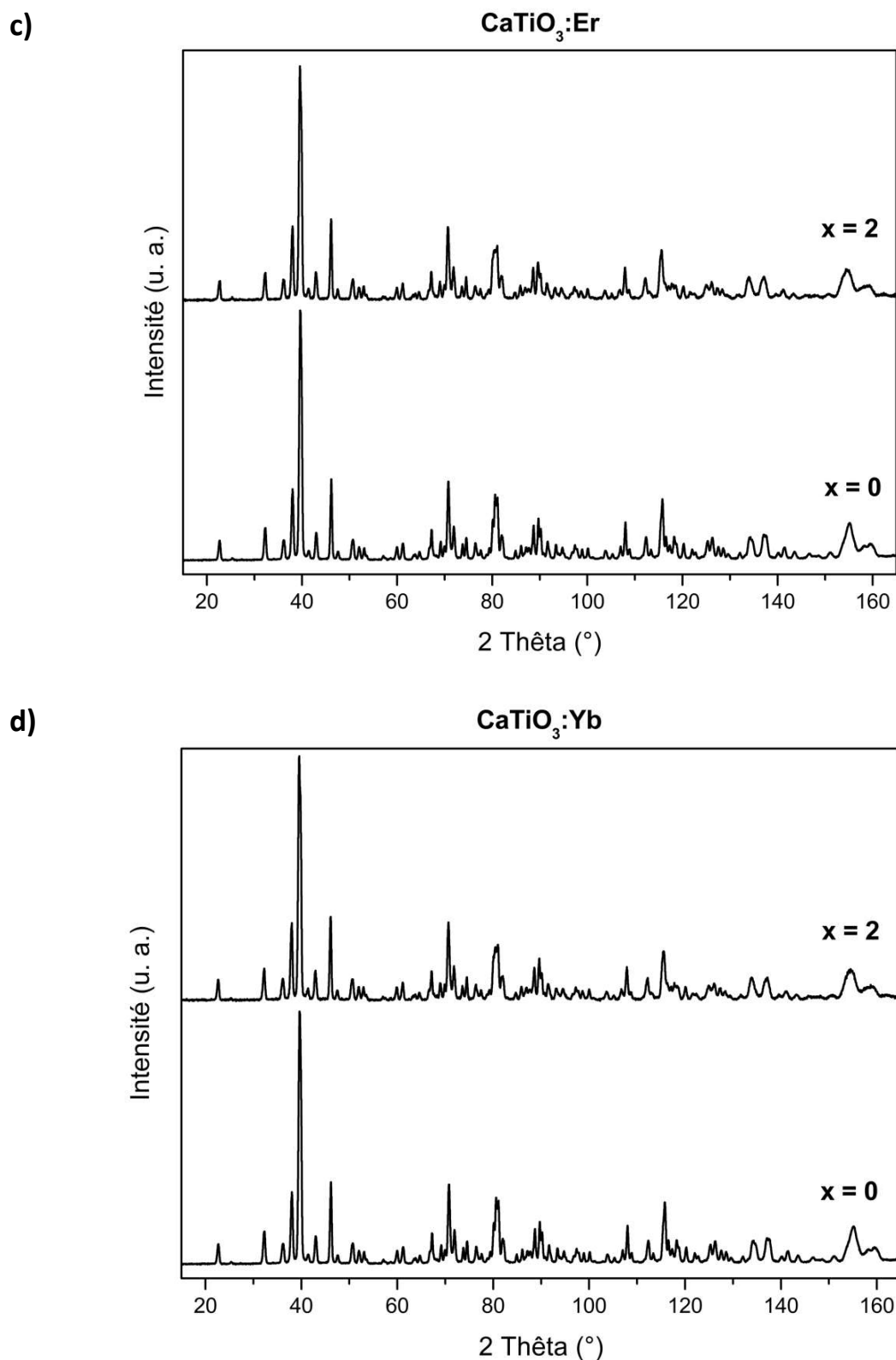


Figure 3. 8. Diffractogrammes de neutrons ($\lambda = 1,494 \text{ \AA}$) des pérovskites $\text{CaTiO}_3:\text{Tr}$ avec a) série La, b) série Nd, c) Er et d) Yb. La valeur de x représente le % mol théorique de terre rare.

Dans les diffractogrammes de rayons X (Figure 3.1) et de neutrons (Figure 3.8), on observe pour toutes les terres rares, un déplacement des pics vers les angles 2θ plus faibles lorsque le taux de substitution augmente. Ce décalage des raies de diffraction s'explique par l'augmentation des paramètres de maille a , b et c (Tableau 3.3) correspondant à une augmentation du volume de la maille cristalline.

Les structures des échantillons de pérovskites substituées peuvent être indexées en structure orthorhombique $Pbnm$ (Figure 3.9) sauf dans le cas des pérovskites dopées au La où le taux d'incorporation est supérieur à 20% mol. En effet, on observe sur les diffractogrammes des échantillons La20, La25, La30 et La35 un dédoublement de pics dans la zone 2θ située entre 40° et $60^\circ 2\theta$ (Figure 3.10). Cette apparition suggère la présence de deux phases au sein de l'échantillon ($Pbnm$ et une autre symétrie).

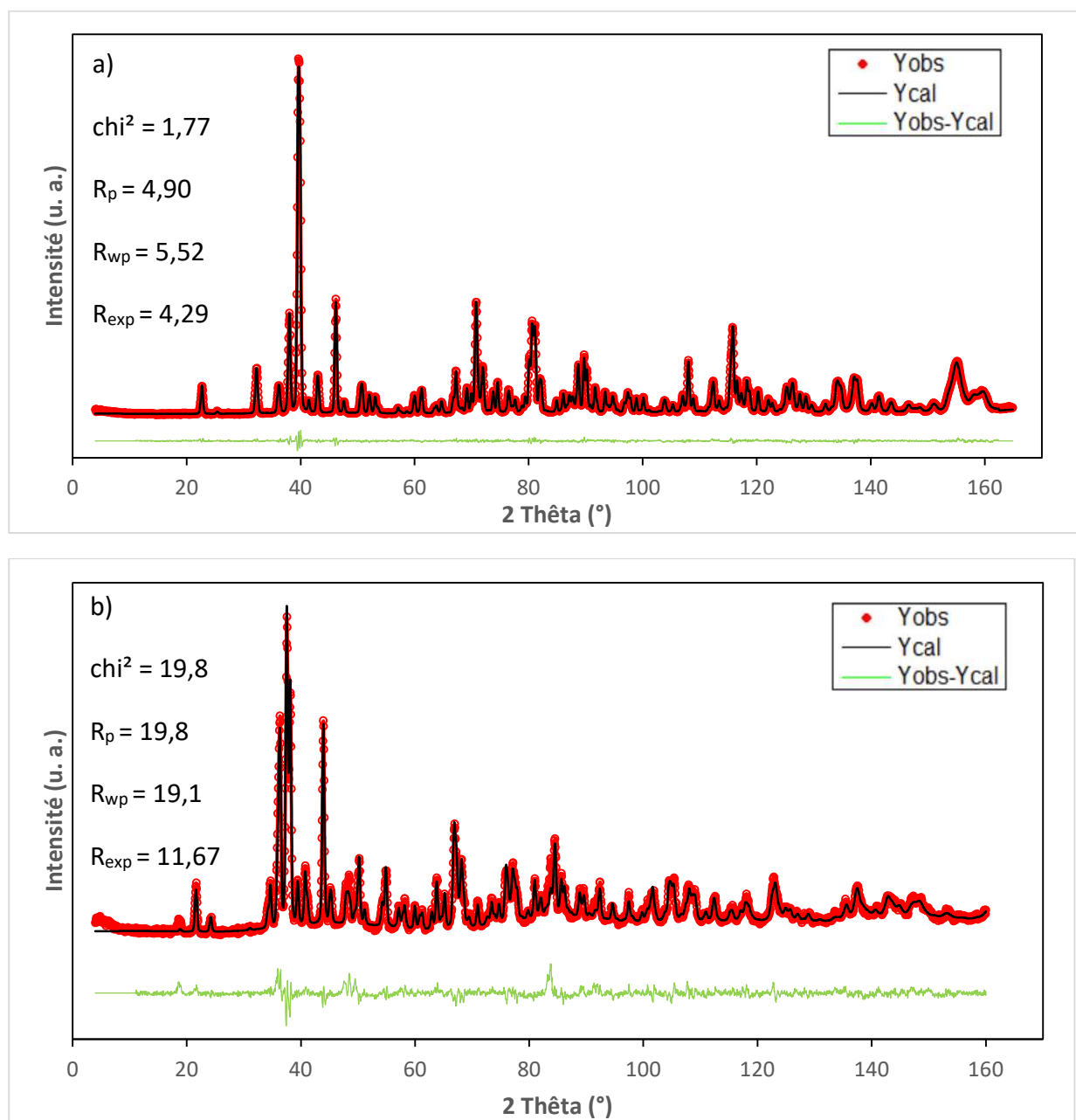


Figure 3. 9. Affinements Le Bail de CaTiO_3 (a) et La_{35} (b) selon le groupe d'espace $Pbnm$.

Ces dédoublements de pics ne peuvent pas être associés à un changement de symétrie vers les sous groupes de $Pbnm$ car ces pics ne s'indexent pas selon les groupes d'espace 11, 14, 19, 26, 31, 33 et des groupes d'espaces observés dans des études d'incorporation de terres rares dans les pérovskites [14,20,21,164]. Ces pics ne peuvent pas être associés à l'apparition d'une phase secondaire car les images MEB collectées sur ces échantillons montrent qu'ils ne contiennent que des pérovskites substituées. L'origine du dédoublement de pics est à l'heure actuelle non identifiée.

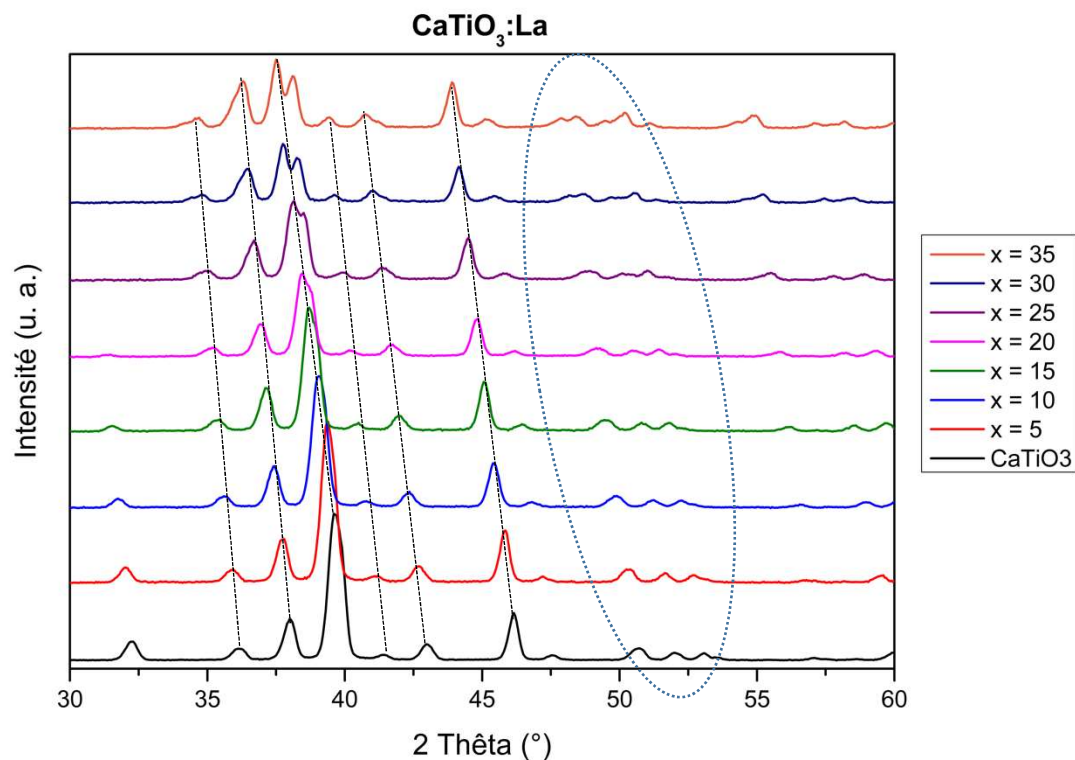


Figure 3. 10. Diffractogrammes de neutrons ($\lambda = 1,494 \text{ \AA}$) des pérovskites $\text{CaTiO}_3:\text{La}$. La valeur de x représente le % mol théorique de terre rare.

Les structures cristallographiques des échantillons ont été déterminées à partir de la méthode Rietveld en indexant les occupations des sites avec une répartition des atomes selon la formule structurale suivante $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ dans le groupe d'espace $Pbnm$. Les affinements des données en se basant sur ce mode d'incorporation fonctionnent et les facteurs d'accords obtenus sont bons (Figure 3.11). Il est à noter ici que les affinements réalisés avec la terre rare dans le site A et des lacunes dans le site B ne fonctionnent pas ; ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par microsonde électronique.

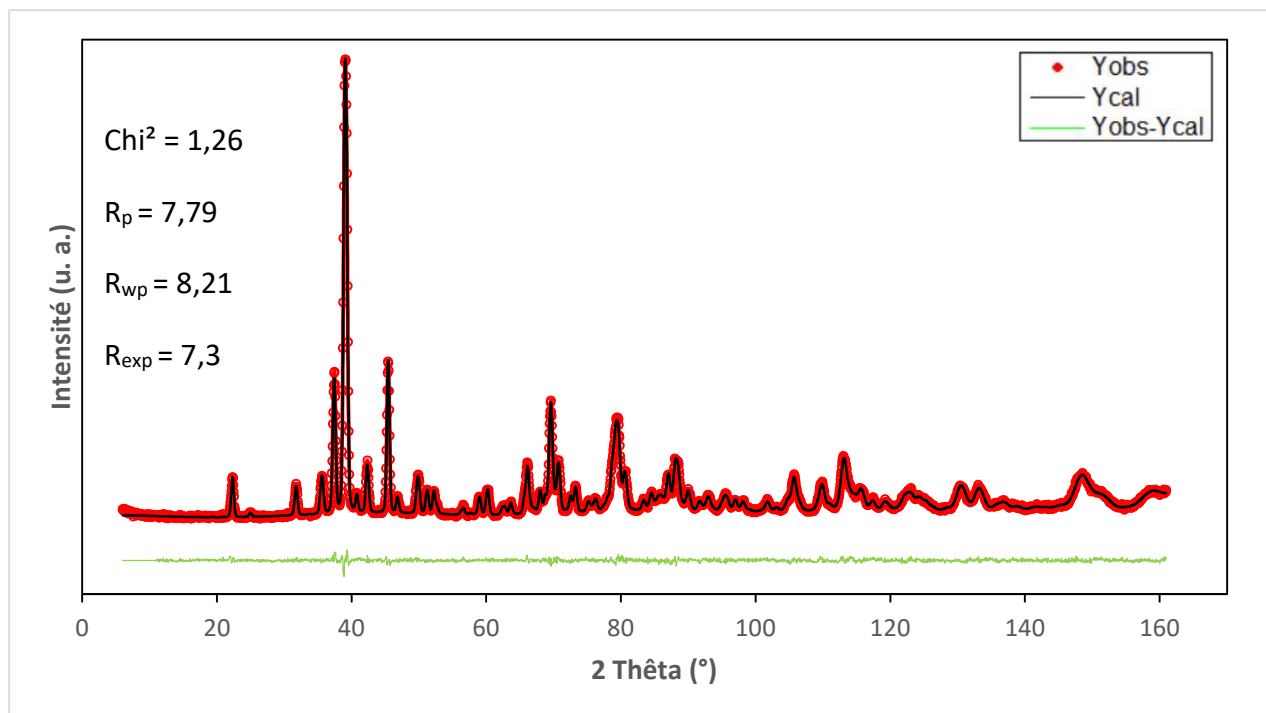
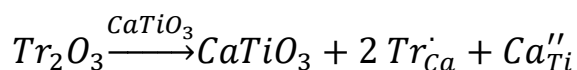


Figure 3. 11. Diffractogramme et affinement de structure de l'échantillon La10 avec la formule structurale $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$.

Grâce à la diffraction de neutrons, nous avons pu identifier le mécanisme de substitution et prouver que la substitution hétérovalente couplée menant au composé $(Ca_{1-2x}, Tr_{2x})(Sn_{1-x}, Ca_x)O_3$ observé sur la pérovskite $CaTiO_3$ est le même que celui observé sur la pérovskite $CaSnO_3$. Cette structure cristallographique est représentée dans la Figure 3.12 et le mécanisme de substitution dans $CaTiO_3$ est rappelé ci-dessous :



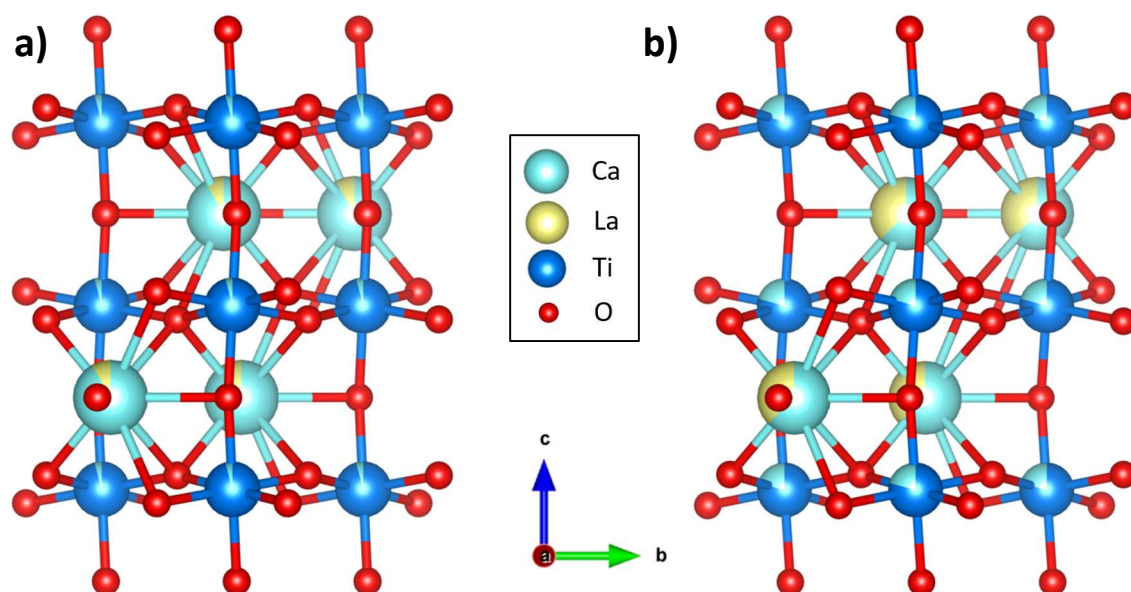


Figure 3. 12. Représentations cristallographiques des échantillons La5 a) et La25 b).

Dans ces représentations, le site A du Ca est occupé par la terre rare La dont la concentration augmente avec le taux d'incorporation. On observe le même phénomène dans le site du Ti où la concentration de Ca augmente entre La5 et La20.

Maintenant que le mécanisme de substitution a été identifié, nous pouvons étudier plus en détail les modifications de la structure cristallographique CaTiO_3 générées par l'incorporation de terres rares de rayons ioniques différents avec différents taux de substitution.

2. Modifications structurales liées à la substitution pour les composés $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$

Les affinements de structure permettent d'étudier les modifications structurales observées avec l'incorporation de terres rares. Les résultats des affinements (Tableau 3.3) rendent possibles le suivi de l'évolution de certains éléments tels que les paramètres de maille, des distorsions des octaèdres, les distances atomiques... selon l'augmentation du taux de substitution pour une terre rare donnée.

x (% mol)		0	5	10	15
Nom		CaTiO ₃	La5	La10	La15
Groupe espace		<i>P b n m</i>			
a (Å)		5,3814 (8)	5,4185 (18)	5,4616 (28)	5,4975 (27)
b (Å)		5,4432 (8)	5,4765 (19)	5,5222 (27)	5,5667 (27)
c (Å)		7,6436 (11)	7,6930 (26)	7,7561 (39)	7,8149 (39)
V (Å ³)		223,898 (6)	228,285 (14)	233,928 (20)	239,161 (21)
Ca (site A)	x	0,993 (29)	0,994 (27)	0,993 (54)	0,993 (49)
	y	0,035 (17)	0,034 (27)	0,034 (31)	0,035 (31)
	z	0,25	0,25	0,25	0,25
	Occupation	0,5	0,454 (3)	0,405 (3)	0,358 (3)
	B iso	0,571 (12)	0,715 (23)	0,774 (36)	0,857 (29)
La (site A)	x	-	0,994 (27)	0,993 (54)	0,993 (49)
	y	-	0,034 (27)	0,034 (31)	0,035 (31)
	z	-	0,25	0,25	0,25
	Occupation	-	0,046 (3)	0,095 (3)	0,142 (3)
	B iso	-	0,715 (23)	0,774 (36)	0,857 (29)
Ti (site B)	x	0,5	0,5	0,5	0,5
	y	0	0	0	0
	z	0	0	0	0
	Occupation	0,5	0,481 (1)	0,453 (1)	0,43 (1)
	B iso	0,306 (15)	0,405 (33)	0,410 (50)	0,532 (55)
Ca (site B)	x	-	0,5	0,5	0,5
	y	-	0	0	0
	z	-	0	0	0
	Occupation	-	0,019 (1)	0,047 (1)	0,07 (1)
	B iso	-	0,405 (33)	0,410 (50)	0,532 (55)
O1	x	0,072 (17)	0,071 (31)	0,074 (41)	0,077 (40)
	y	0,484 (14)	0,483 (25)	0,481 (31)	0,479 (33)
	z	0,25	0,25	0,25	0,25
	Occupation	0,5	0,5	0,5	0,5
	B iso	0,488 (12)	0,792 (21)	1,106 (37)	1,380 (32)
O2	x	0,710 (11)	0,711 (18)	0,710 (23)	0,709 (24)
	y	0,289 (9)	0,288 (16)	0,289 (21)	0,291 (22)
	z	0,037 (8)	0,038 (14)	0,039 (18)	0,041 (18)
	Occupation	1	1	1	1
	B iso	0,476 (8)	0,741 (15)	1,025 (28)	1,294 (24)
Facteurs accords pour la longueur d'onde ($\lambda = 1,494$ Å)					
chi ²		1,68	1,25	1,26	1,26
R _p		4,83	8,86	7,8	8,59
R _{wp}		5,48	9,41	8,21	8,67
R _{exp}		4,22	8,42	7,3	7,72
Bragg factor		1,55	1,85	1,48	2,72
Facteurs accords pour la longueur d'onde ($\lambda = 1,154$ Å)					
chi ²		1,77	1,25	1,41	1,47
R _p		6,37	8,86	10,9	12,5
R _{wp}		7,19	9,41	11,3	12,2
R _{exp}		5,4	8,42	9,5	10,08
Bragg factor		1,54	2,84	4,13	5,6

x (%mol)		20	25	30	35
Nom		La20	La25	La30	La35
Groupe espace		<i>P b n m</i>			
a (Å)		5,5274 (37)	5,5568 (54)	5,5834 (62)	5,6112 (69)
b (Å)		5,6044 (36)	5,6494 (53)	5,6995 (61)	5,7422 (68)
c (Å)		7,8638 (54)	7,9198 (90)	7,9737 (89)	8,0180 (99)
V (Å ³)		243,604 (28)	248,626 (42)	253,743 (5)	258,321 (6)
Ca (site A)	x	0,993 (51)	0,992 (56)		
	y	0,036 (33)	0,039 (39)		
	z	0,25	0,25		
	Occupation	0,312 (4)	0,276 (6)		
	B iso	0,914 (32)	0,979 (41)		
La (site A)	x	0,993 (51)	0,992 (56)		
	y	0,036 (33)	0,039 (39)		
	z	0,25	0,25		
	Occupation	0,188 (4)	0,224 (6)		
	B iso	0,914 (32)	0,979 (41)		
Ti (site B)	x	0,5	0,5		
	y	0	0		
	z	0	0		
	Occupation	0,405 (1)	0,378 (1)		
	B iso	0,460 (73)	0,314 (117)		
Ca (site B)	x	0,5	0,5		
	y	0	0		
	z	0	0		
	Occupation	0,095 (1)	0,122 (1)		
	B iso	0,460 (73)	0,314 (117)		
O1	x	0,079 (45)	0,084 (53)		
	y	0,478 (38)	0,475 (47)		
	z	0,25	0,25		
	Occupation	0,5	0,5		
	B iso	1,550 (38)	1,768 (50)		
O2	x	0,709 (27)	0,708 (34)		
	y	0,292 (25)	0,293 (32)		
	z	0,042 (20)	0,044 (24)		
	Occupation	1	1		
	B iso	1,452 (28)	1,707 (39)		
Facteurs accords pour la longueur d'onde ($\lambda = 1,494$ Å)					
chi ²		1,29	1,29		
R _p		9,86	12		
R _{wp}		9,68	11,7		
R _{exp}		8,53	10,3		
Bragg factor		3,04	4,25		
Facteurs accords pour la longueur d'onde ($\lambda = 1,154$ Å)					
chi ²		1,52	1,43		
R _p		12,7	15		
R _{wp}		12,1	14		
R _{exp}		9,77	11,76		
Bragg factor		6,18	7		

x (%mol)		5	10	15
Nom		Nd5	Nd10	Nd15
Groupe espace		<i>P b n m</i>	<i>P b n m</i>	<i>P b n m</i>
a (Å)		5,4044 (16)	5,4361 (19)	5,4545 (19)
b (Å)		5,4725 (16)	5,5231 (18)	5,5640 (18)
c (Å)		7,6780 (22)	7,7342 (27)	7,7725 (27)
V (Å ³)		227,081 (11)	233,283 (14)	239,119 (14)
Ca (site A)	x	0,992 (41)	0,992 (47)	0,993 (43)
	y	0,037 (26)	0,040 (32)	0,043 (32)
	z	0,25	0,25	0,25
	Occupation	0,458 (3)	0,401 (4)	0,348 (5)
	B iso	0,623 (23)	0,788 (37)	0,812 (32)
Nd (site A)	x	0,993 (41)	0,992 (47)	0,993 (43)
	y	0,037 (26)	0,040 (32)	0,043 (32)
	z	0,25	0,25	0,25
	Occupation	0,042 (3)	0,099 (4)	0,152 (5)
	B iso	0,623 (23)	0,788 (37)	0,812 (32)
Ti (site B)	x	0,5	0,5	0,5
	y	0	0	0
	z	0	0	0
	Occupation	0,483 (1)	0,452 (1)	0,427 (1)
	B iso	0,399 (33)	0,435 (53)	0,418 (59)
Ca (site B)	x	0,5	0,5	0,5
	y	0	0	0
	z	0	0	0
	Occupation	0,017 (1)	0,048 (1)	0,073 (1)
	B iso	0,399 (33)	0,435 (53)	0,418 (59)
O1	x	0,074 (27)	0,079 (35)	0,082 (34)
	y	0,483 (22)	0,478 (29)	0,475 (31)
	z	0,25	0,25	0,25
	Occupation	0,5	0,5	0,5
	B iso	0,695 (20)	1,113 (35)	1,191 (30)
O2	x	0,710 (17)	0,707 (22)	0,706 (23)
	y	0,289 (16)	0,292 (21)	0,294 (23)
	z	0,039 (13)	0,041 (16)	0,043 (16)
	Occupation	1	1	1
	B iso	0,674 (14)	1,016 (28)	1,165 (24)
Facteurs accords pour la longueur d'onde ($\lambda = 1,494$ Å)				
chi ²		1,32	1,4	1,55
R _p		7,61	8,8	9,76
R _{wp}		7,93	8,99	9,68
R _{exp}		6,9	7,6	7,78
Bragg factor		1,89	2,38	3,15
Facteurs accords pour la longueur d'onde ($\lambda = 1,154$ Å)				
chi ²		1,25	1,5	1,44
R _p		9,39	12,1	12,8
R _{wp}		9,89	12,1	12,4
R _{exp}		8,85	9,91	10,38
Bragg factor		2,55	2,82	3,63

x (%mol)		5	10	15	20
Nom		Pr5	Pr10	Pr15	Pr20
Groupe espace		<i>P b n m</i>			
a (Å)		5,4109 (18)	5,4405 (81)	5,4670 (78)	5,4889 (48)
b (Å)		5,4783 (18)	5,5213 (81)	5,5650 (78)	5,6026 (48)
c (Å)		7,6863 (13)	7,7352 (31)	7,7842 (93)	7,8284 (33)
V (Å ³)		227,842 (3)	232,357 (6)	236,822 (5)	240,90 (2)
Ca (site A)	x	0,990 (32)	0,991 (54)	0,989	0,009 (9)
	y	0,037 (16)	0,038 (26)	0,039 (19)	0,457 (2)
	z	0,25	0,25	0,25	0,75
	Occupation	0,448 (4)	0,399 (5)	0,347 (4)	0,295 (0)
	B iso	0,5	0,5	0,5	0,026 (3)
Pr (site A)	x	0,990 (32)	0,991 (54)	0,99	0,009 (9)
	y	0,037 (16)	0,038 (26)	0,039 (19)	0,457 (2)
	z	0,25	0,25	0,25	0,75
	Occupation	0,052 (4)	0,101 (5)	0,153 (4)	0,205 (0)
	B iso	0,5	0,5	0,5	0,026 (3)
Ti (site B)	x	0,5	0,5	0,5	0,5
	y	0	0	0	0
	z	0	0	0	0
	Occupation	0,475 (3)	0,468 (2)	0,465 (3)	0,397 (0)
	B iso	0,5	0,5	0,5	0,02 (2)
Ca (site B)	x	0,5	0,5	0,5	0,5
	y	0	0	0	0
	z	0	0	0	0
	Occupation	0,025 (3)	0,032 (2)	0,035 (3)	0,103 (0)
	B iso	0,5	0,5	0,5	0,02 (2)
O1	x	0,079 (68)	0,082	0,087 (96)	0,109 (140)
	y	0,484 (59)	0,481 (112)	0,476 (94)	0,474 (127)
	z	0,25	0,25	0,25	0,25
	Occupation	0,5	0,5	0,5	0,5
	B iso	0,5	0,5	0,5	0,5
O2	x	0,712 (53)	0,711 (10)	0,722 (105)	0,722 (139)
	y	0,287 (49)	0,289 (26)	0,292 (78)	0,297 (105)
	z	0,039 (38)	0,042 (72)	0,043 (60)	0,040 (85)
	Occupation	1	1	1	1
	B iso	0,5	0,5	0,5	0,5
Facteurs accords pour la longueur d'onde ($\lambda = 1,7889$ Å)					
chi ²		2,57	5,88	2,48	
R _p		12,1	17,4	17,7	
R _{wp}		10,1	16,8	12,5	
R _{exp}		6,28	6,94	7,95	
Bragg factor		5	5,18	4,47	

x (%mol)		2	2
Nom		Er2	Yb2
Groupe espace		<i>P b n m</i>	<i>P b n m</i>
a (Å)		5,3832 (15)	5,3849 (15)
b (Å)		5,4530 (15)	5,4540 (15)
c (Å)		7,6497 (21)	7,6519 (21)
V (Å ³)		224,554 (11)	224,733 (11)
Ca (site A)	x	0,993 (44)	0,993 (43)
	y	0,038 (27)	0,037 (26)
	z	0,25	0,25
	Occupation	0,49	0,482 (1)
	B iso	0,585 (24)	0,601 (23)
Er ou Yb (site A)	x		0,993 (43)
	y		0,037 (26)
	z		0,25
	Occupation	0,01	0,018 (1)
	B iso	0,585 (24)	0,601 (23)
Ti (site B)	x	0,5	0,5
	y	0	0
	z	0	0
	Occupation	0,486 (1)	0,489 (1)
	B iso	0,302 (33)	0,306 (31)
Ca (site B)	x	0,5	0,5
	y	0	0
	z	0	0
	Occupation	0,014 (1)	0,011 (1)
	B iso	0,302 (33)	0,306 (31)
O1	x	0,073 (27)	0,073 (26)
	y	0,483 (22)	0,483 (21)
	z	0,25	0,25
	Occupation	0,5	0,5
	B iso	0,559 (19)	0,579 (19)
O2	x	0,709 (17)	0,706 (16)
	y	0,290 (15)	0,290 (15)
	z	0,038 (13)	0,038 (12)
	Occupation	1	1
	B iso	0,531 (14)	0,564 (14)
Facteurs accords pour la longueur d'onde ($\lambda = 1,494 \text{ Å}$)			
χ^2		1,75	1,71
R_p		7,77	7,69
R_{wp}		8,4	8,24
R_{exp}		6,36	6,29
Bragg factor		2,02	1,48
Facteurs accords pour la longueur d'onde ($\lambda = 1,154 \text{ Å}$)			
χ^2		1,49	1,4
R_p		3,67	8,77
R_{wp}		4,64	9,56
R_{exp}		3,8	8,07
Bragg factor		2,75	1,78

Tableau 3. 3. Résultats des affinements de CaTiO_3 et des séries La, Nd, Er et Yb (Diffraction de neutrons) et la série Pr (diffraction X sur poudres et monocristal). Les paramètres de mailles, les positions atomiques (x, y, z), l'occupation atomique et le coefficient agitation thermique isotrope de l'atome (B iso) et les facteurs d'accord (cf. chapitre 2) sont reportés dans ces tableaux. Les paramètres de maille de La30 et La25 ont été déterminés à partir du groupe d'espace *Pbnm*.

Les composés des séries La, Nd, Er et Yb ont pu être affinés par diffraction de neutrons hormis les échantillons La30 et La35 en raison du groupe d'espace non déterminé. Pour les mesures de diffraction de neutrons, de nouveaux échantillons ont dû être synthétisés car une quantité importante de poudre est nécessaire. Ces nouveaux échantillons n'ont pas pu être analysés à la microsonde électronique mais les étapes de synthèse sont identiques. Nous avons pu comparer les occupations obtenues par affinement Rietveld aux analyses chimiques reportées dans le tableau 3.2. Les compositions chimiques estimées à partir des affinements sont proches de celles obtenues par microsonde.

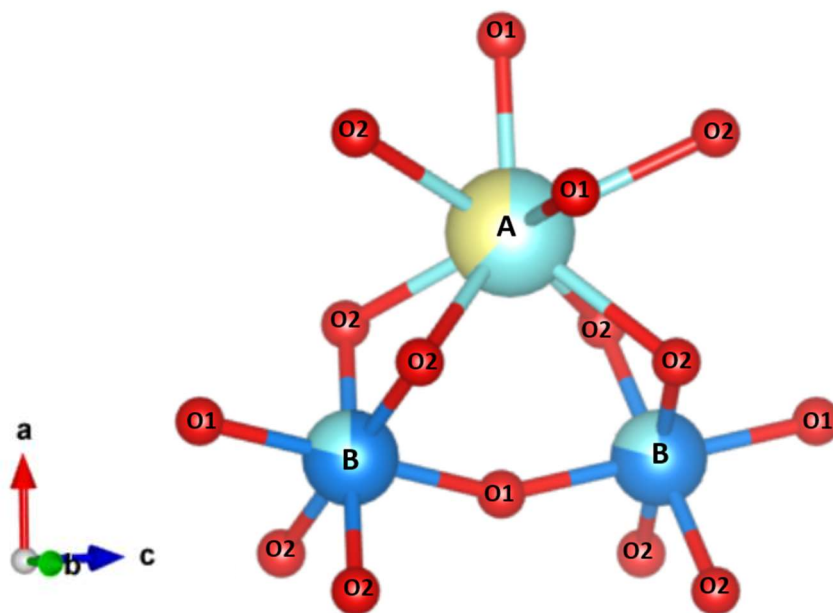


Figure 3. 13. Configuration et labélisation de différents atomes de la pérovskite $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$.

Les distances atomiques des liaisons A – O et B – O de chaque pérovskite substituée ont été calculées à partir des structures cristallographiques (Figure 3.13) obtenues via les affinements Rietveld à l'aide du logiciel VESTA [165]. Ces distances ont été répertoriées dans le Tableau 3.4.

	CaTiO ₃	La5	La10	La15	La20	La25	Nd5	Nd10	Nd15	Er2	Yb2
A-O1	2,356 (19)	2,372 (3)	2,382 (3)	2,387 (4)	2,387 (3)	2,379 (4)	2,367 (3)	2,361 (4)	2,348 (3)	2,466 (2)	2,351 (3)
A-O1	2,477 (13)	2,498 (4)	2,506 (4)	2,518 (3)	2,518 (4)	2,513 (5)	2,481 (3)	2,467 (3)	2,455 (3)	2,352 (3)	2,469 (2)
A-O2	2,375 (11)	2,387 (19)	2,395 (3)	2,402 (3)	2,406 (3)	2,415 (3)	2,374 (17)	2,378 (2)	2,381 (19)	2,374 (17)	2,374 (17)
A-O2	2,375 (11)	2,387 (19)	2,395 (3)	2,402 (3)	2,406 (3)	2,415 (3)	2,374 (17)	2,378 (2)	2,381 (19)	2,374 (17)	2,374 (17)
A-O2	2,622 (13)	2,640 (3)	2,657 (3)	2,672 (3)	2,682 (3)	2,684 (3)	2,623 (19)	2,636 (3)	2,641 (2)	2,619 (7)	2,621 (18)
A-O2	2,622 (13)	2,640 (3)	2,657 (3)	2,672 (3)	2,682 (3)	2,684 (3)	2,623 (19)	2,636 (3)	2,641 (2)	2,619 (7)	2,621 (18)
A-O2	2,665 (10)	2,688 (18)	2,715 (2)	2,740 (2)	2,761 (3)	2,787 (3)	2,685 (15)	2,700 (18)	2,716 (17)	2,664 (15)	2,667 (15)
A-O2	2,665 (10)	2,688 (18)	2,715 (2)	2,740 (2)	2,731 (3)	2,787 (3)	2,685 (15)	2,700 (18)	2,716 (17)	2,664 (15)	2,667 (15)
moyenne	2,520 (14)	2,537 (14)	2,553 (15)	2,567 (16)	2,572 (16)	2,583 (17)	2,527 (14)	2,532 (15)	2,534 (16)	2,542 (18)	2,542 (18)
B-O1	1,951 (19)	1,964 (4)	1,983 (5)	2,002 (5)	2,014 (17)	2,029 (17)	1,963 (4)	1,987 (11)	1,999 (4)	1,955 (4)	1,956 (4)
B-O1	1,951 (19)	1,964 (4)	1,983 (5)	2,002 (5)	2,014 (17)	2,029 (17)	1,963 (4)	1,987 (11)	1,999 (4)	1,955 (4)	1,956 (4)
B-O2	1,956 (6)	1,969 (11)	1,987 (12)	2,003 (12)	2,019 (7)	2,040 (7)	1,968 (10)	1,984 (5)	2,000 (12)	1,959 (10)	1,96 (9)
B-O2	1,956 (6)	1,969 (11)	1,987 (12)	2,003 (12)	2,019 (7)	2,040 (7)	1,968 (10)	1,984 (5)	2,000 (12)	1,959 (10)	1,96 (9)
B-O2	1,956 (6)	1,973 (10)	1,992 (12)	2,010 (12)	2,031 (17)	2,050 (17)	1,972 (10)	1,994 (12)	2,013 (12)	1,965 (9)	1,967 (9)
B-O2	1,956 (6)	1,973 (10)	1,992 (12)	2,010 (12)	2,031 (17)	2,050 (17)	1,972 (10)	1,994 (12)	2,013 (12)	1,965 (9)	1,967 (9)
moyenne	1,956 (4)	1,969 (4)	1,987 (4)	2,005 (4)	2,021 (8)	2,040 (10)	1,968 (4)	1,988 (4)	2,004 (7)	1,959 (5)	1,961 (5)

	Pr5	Pr10	Pr15	Pr20
A-O1	2,358 (5)	2,345 (5)	2,324 (4)	2,356 (6)
A-O1	2,495 (6)	2,345 (5)	2,478 (6)	2,464 (6)
A-O2	2,361 (5)	2,371 (5)	2,392 (4)	2,385 (4)
A-O2	2,361 (5)	2,371 (5)	2,392 (4)	2,385 (4)
A-O2	2,622 (4)	2,629 (6)	2,613 (5)	2,652 (4)
A-O2	2,622 (4)	2,629 (6)	2,613 (5)	2,652 (4)
A-O2	2,699 (4)	2,724 (7)	2,763 (14)	2,747 (4)
A-O2	2,699 (4)	2,724 (7)	2,763 (14)	2,747 (4)
moyenne	2,526 (15)	2,536 (16)	2,542 (17)	2,543 (2)
B-O1	1,967 (4)	1,985 (15)	1,951 (5)	2,021 (4)
B-O1	1,967 (4)	1,985 (15)	1,951 (5)	2,021 (4)
B-O2	1,974 (13)	1,986 (5)	2,009 (13)	2,019 (14)
B-O2	1,974 (13)	1,986 (5)	2,009 (13)	2,019 (14)
B-O2	1,978 (13)	1,997 (13)	2,057 (8)	2,024 (4)
B-O2	1,978 (13)	1,997 (13)	2,057 (8)	2,024 (4)
moyenne	1,973 (5)	1,989 (6)	2,005 (5)	2,025 (6)

Tableau 3. 4. Détermination des distances atomiques des liaisons A – O et B – O avec les valeurs des écarts-types entre parenthèses.

A partir des différentes longueurs des liaisons atomiques présentées dans le tableau 3.4, le facteur de distorsion des octaèdres (Δ), a pu être estimé à partir de l'équation suivante [21,166] :

$$\Delta = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left(\frac{R_i - \bar{R}}{\bar{R}} \right)^2$$

n = nombre de liaison atomique (ici 6 pour BO_6)

R_i = distance atomique i

$\bar{R}$ = moyenne de toutes les distances atomiques dans l'octaèdre BO_6

Le facteur de distorsion des octaèdres est un paramètre qui permet d'étudier les variations des distances atomiques moyennes B - O. Ces valeurs sont données dans le tableau 3.5 pour chaque groupe d'échantillons. Les facteurs de tolérance calculés à partir des rayons ioniques (cf. chapitre 1 – III. A.) sont aussi répertoriés dans ce tableau.

	Facteur de distorsion des octaèdres (10^{-6})	Facteur de tolérance (t)
CaTiO ₃	3,18 (2)	0,966
La5	3,72 (3)	0,881
La10	3,09 (2)	0,874
La15	3,47 (3)	0,867
La20	13,0 (1)	0,860
La25	18,7 (1)	0,854
Pr5	4,59 (4)	0,880
Pr10	7,90 (6)	0,872
Pr15	4,69 (6)	0,864
Pr20	1,03 (8)	0,856
Nd5	3,61 (3)	0,880
Nd10	4,27 (3)	0,871
Nd15	9,33 (7)	0,862
Er2	5,37 (4)	0,883
Yb2	5,37 (4)	0,884

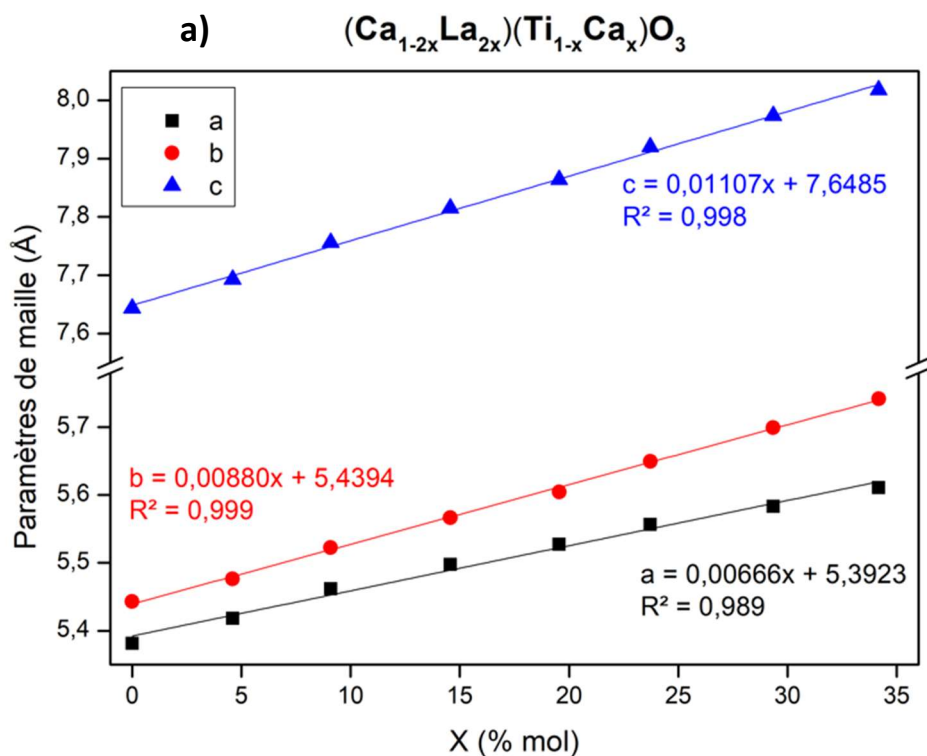
Tableau 3. 5. Valeurs des facteurs de distorsion des octaèdres avec les valeurs de leurs écarts-types entre parenthèses et du facteur de tolérance. Les indices de distorsions calculés pour Pr5, Pr10 et Pr15 ont été obtenus à partir des résultats de diffraction X sur poudre tandis que celle de Pr20 par diffraction X sur monocristal.

A partir de ces différentes données, on peut étudier les modifications structurales observées avec l'incorporation des terres rares notamment les effets de la concentration et du rayon ionique des terres rares.

Les évolutions de ces différents paramètres compris dans les Tableaux 3.3, 3.4 et 3.5. sont décrites dans la partie suivante.

3. Effets du taux d'incorporation sur la structure de $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$

L'évolution des paramètres de maille a , b et c de chaque série est croissante et linéaire et suivent donc une loi de Végard (Figure 3.14). Les paramètres de maille de chaque série évoluent de manière similaire quelle que soit la terre rare incorporée. On remarque que $\Delta a/a = \Delta b/b = \Delta c/c$; suggérant que les gonflements du site A sont isotropes.



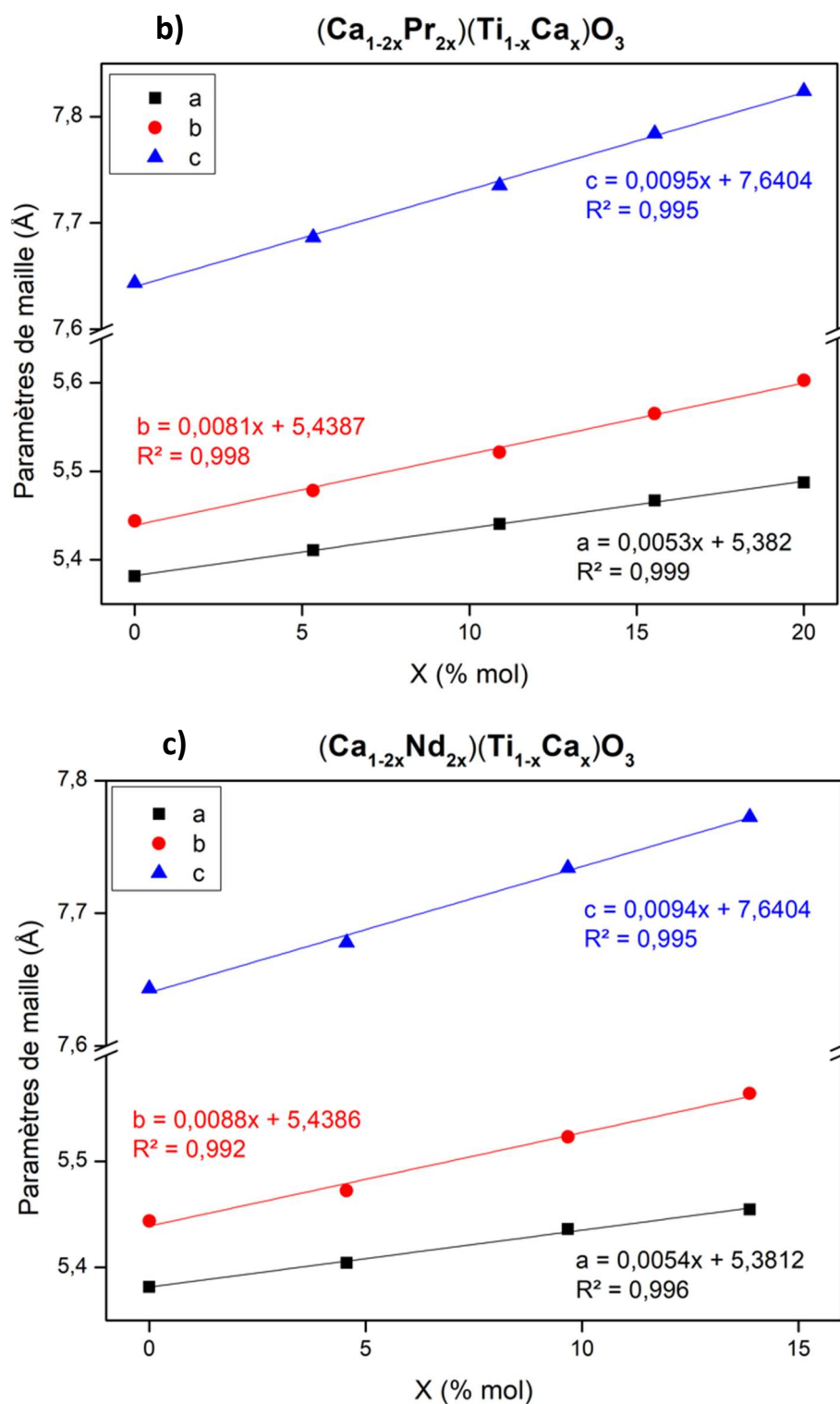


Figure 3. 14. Evolution des paramètres de maille des pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ avec a) série La, b) série Pr et c) série Nd. La valeur de x représente le % mol mesuré à la microsonde de la terre rare. Les paramètres de maille de La30 et La25 ont été déterminés à partir du groupe d'espace Pbnm . Les incertitudes des mesures sont comprises dans les points.

Les distances atomiques moyennes reliant les atomes A – O et B – O augmentent également de façon linéaire (Figure 3.15) en fonction du taux d'incorporation modifiant ainsi les sites octaédriques.

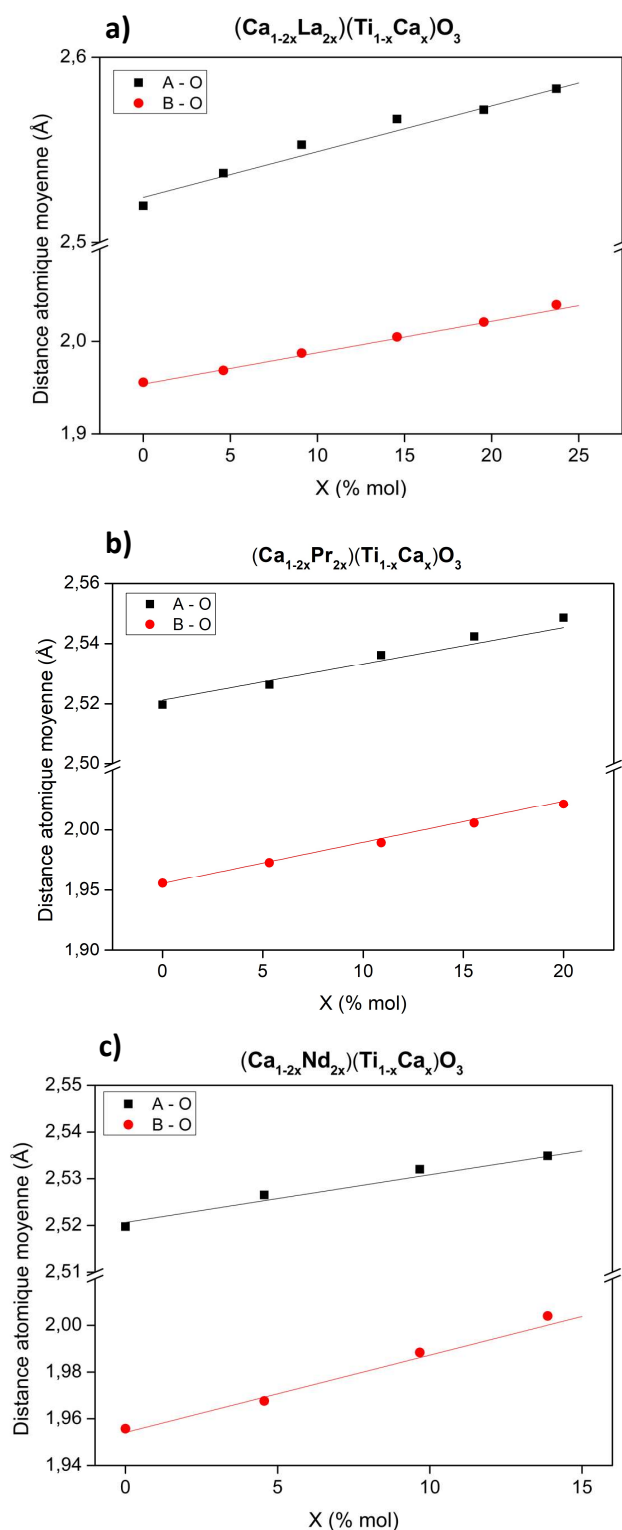


Figure 3. 15. Evolution des distances atomiques moyennes A – O et B –O des pérovskites $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$ avec a) série La, b) série Pr et c) série Nd. La valeur de x représente le % mol mesuré à la microsonde de la terre rare. Les incertitudes des mesures sont comprises dans les points.

L'évolution des facteurs de distorsion des octaèdres pour chaque série est observable sur la Figure 3.16. On remarque que l'accroissement des facteurs de distorsion n'est pas linéaire pour les séries La et Nd. Cette augmentation est due à la différence de charge et de taille des éléments Ca, Ti et Tr. Selon plusieurs études [166,167], la présence de distorsions dans les octaèdres peut être liée quantitativement au facteur de tolérance. Ce dernier peut estimer la distorsion octaédrique créée par les deux substitutions atomiques sur les sites A et B pour chaque pérovskite substituée. Pour rappel, la structure cubique de SrTiO_3 qui ne contient ni distorsion ni basculement des octaèdres possède un facteur de tolérance égal à 1. Plus on s'éloigne de cette valeur, plus la structure devient instable. Dans cette étude, les facteurs de tolérance diminuent linéairement de 0,96 à 0,85 alors que la distorsion augmente exponentiellement. Ces modifications ne suivent donc pas la même tendance mais le facteur de tolérance s'éloigne de 1 et continue de diminuer avec le taux d'incorporation. Lors des études sur les pérovskites $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$ [21], on observe aussi une augmentation du facteur de distorsion des octaèdres et une diminution linéaire de tolérance d'accord en fonction du taux d'incorporation du Nd.

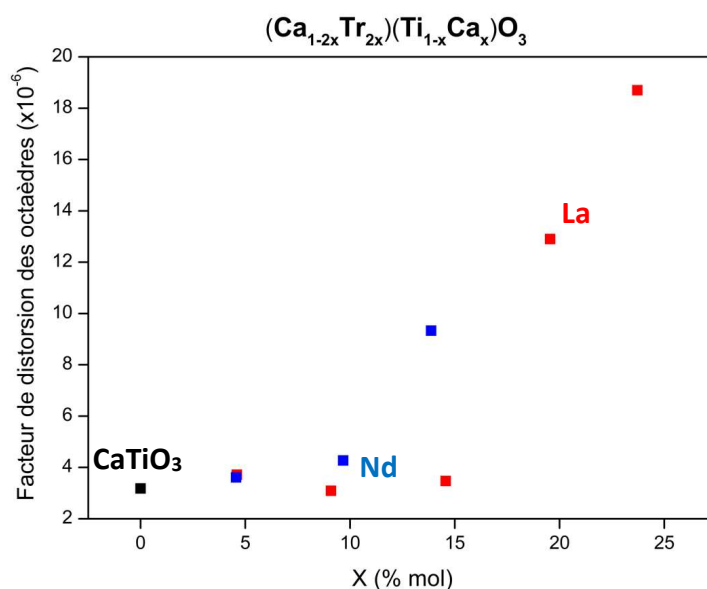


Figure 3. 16. Evolution du facteur de distorsion des octaèdres dans les pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ avec le La en rouge et le Nd en bleu. La série Pr n'est pas représentée dans cette figure car les facteurs de distorsion ont été estimées à partir des analyses de diffraction X sur poudre et sur monocristal. La valeur de x représente le % mol mesuré à la microsonde de la terre rare. Les incertitudes des mesures sont comprises dans les points.

Selon Lowndes [21], un changement de symétrie peut être responsable de l'évolution non linéaire de la distorsion octaédrique. Dans notre étude, un changement de symétrie non identifié a été observé uniquement dans la série La à partir de l'échantillon La30. L'augmentation brutale du facteur de distorsion dans la série La se produit entre La15 et La20. Par ailleurs, les facteurs de distorsion des octaèdres estimées dans nos composés dopés au La sont plus faibles d'un ordre de grandeur que celles observées dans l'étude de Lowndes. En effet, entre 20% et 26% de taux de dopage de Nd sur le site A, Lowndes *et al.* [21] observe une variation d'un ordre de grandeur au niveau de la distorsion qui n'est pas observé avec nos composés La20 et La25.

Par contre, les facteurs de distorsion de la série Pr ne suivent pas la même évolution que celles de La et Nd. Ces différences peuvent être liées au fait que ces résultats ne sont pas issus de la diffraction de neutron mais de la diffraction X sur poudre (Pr5, Pr10 et Pr15) et sur monocristal (Pr20). Pour rappel, la diffraction monocristal est limitée sur les pérovskites de type $\text{CaTiO}_3:\text{Tr}$ à cause de la présence de macles et des valeurs de Z proches pour Ca et Ti. De plus, la structure de la pérovskite Pr20 a été résolue à partir d'un seul grain non maculé.

4. Effets du rayon ionique

Nous avons vu que l'augmentation du taux d'incorporation pour les trois séries de pérovskites substituées au La, Pr, Nd augmente le volume de la maille et le facteur de distorsion des octaèdres. Nous allons maintenant évaluer l'effet du rayon ionique sur l'évolution de la structure cristallographique. Le tableau 3.6 contient les rayons ioniques en coordinence VIII des terres rares étudiées ainsi que celui du calcium [96].

	Ca	Ti	La	Pr	Nd	Er	Yb
Rayon ionique (CN VIII) (Å)	1,12	0,74	1,16	1,126	1,109	1,004	0,985

Tableau 3. 6. Rayons ioniques des terres rares (Å) La, Pr, Nd, Er et Yb en CN VIII ainsi que celui du Ca et Ti [96].

L'évolution des paramètres de maille et des distances atomiques en fonction du rayon ionique pour un taux d'incorporation de 10% mol est représentée dans la Figure 3.17.

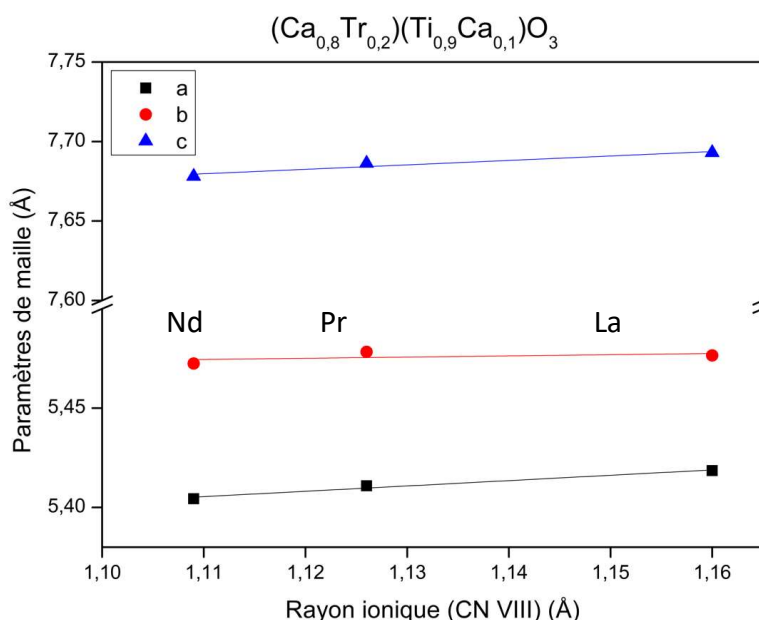


Figure 3. 17. Evolution des paramètres de maille en fonction des rayons ioniques des pérovskites $(\text{Ca}_{0,8}\text{Tr}_{0,2})(\text{Ti}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})\text{O}_3$ ($x = 0,1$). Les incertitudes des mesures sont comprises dans les points.

On observe que les paramètres de maille a et c augmentent légèrement avec le rayon ionique de la terre rare de façon linéaire tandis que le paramètre b semble rester stable. Au niveau des distances atomiques, les distances A – O augmentent avec le rayon ionique tandis que les distances B – O restent stables (Figure 3.18). Dans la Figure 3.16, on constate que le facteur de distorsion des octaèdres augmente avec la diminution du rayon ionique comme dans une étude sur la pérovskite RMnO_3 où $R = \text{La, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Y, Er}$ [166].

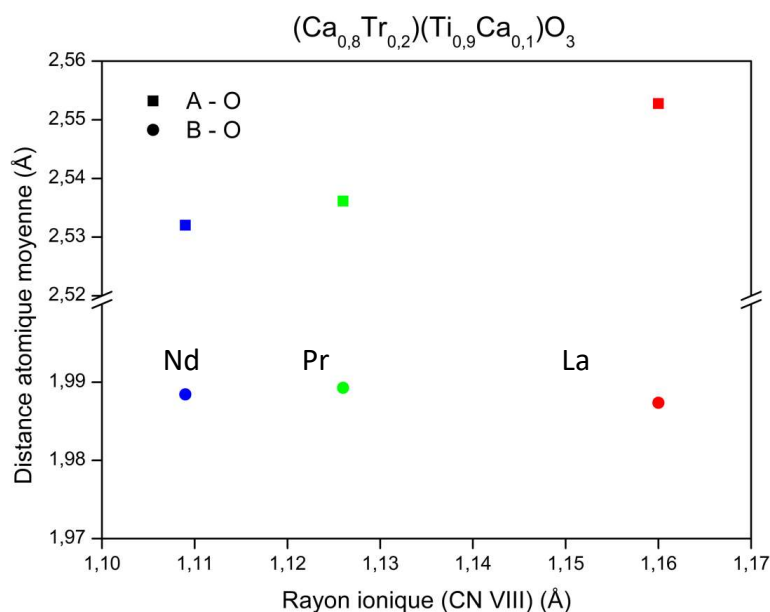


Figure 3. 18. Evolution des distances atomiques moyennes A – O et B – O en fonction des rayons ioniques des pérovskites $(\text{Ca}_{0,8}\text{Tr}_{0,2})(\text{Ti}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})\text{O}_3$. Les incertitudes des mesures sont comprises dans les points.

La substitution du calcium avec un élément de charge supérieure et/ou d'un rayon ionique plus grand génère un gonflement au niveau du site A que l'on peut observer avec l'augmentation des paramètres a et c ainsi qu'avec l'évolution des distances atomiques A – O (Figure 3.18). La modification du site B ne dépend pas du rayon ionique de la terre rare car seul le calcium est incorporé dans le site B et sa concentration est identique pour les trois pérovskites La10, Pr10 et Nd10 substituées à 10%.

La taille du site A des pérovskites substituées augmente avec le taux de substitution, cette augmentation est encore plus importante si le rayon ionique de la terre rare est plus grand que celui du calcium. La taille du site B augmente seulement avec le taux d'incorporation (Figure 3.15). En effet, seule la migration du Ca dans le site B afin de compenser l'excès de charges semble avoir un impact au niveau de l'augmentation des distances atomiques B – O. La différence de rayon ionique entre le Ca (1 Å en CN VI) et le Ti (0,605 Å en CN VI) est considérable.

5. Comparaison de la structure des pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ avec celles issues des autres mécanismes de substitution

La Figure 3.19 répertorie l'évolution de paramètres de maille des pérovskites substituées par deux mécanismes autres que celui étudié dans cette thèse à titre comparatif.

Les pérovskites $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3-y}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{TiO}_{3-y}$ ont été étudiées par Hanajiri *et al.* [18,20] et les pérovskites $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{TiO}_3$ ont été respectivement étudiées par Lowndes *et al.* [21] et Zhang *et al.* [164]. Pour les deux mécanismes, la terre rare est incorporée dans le site A et l'excès de charge est compensé par la création de lacunes sur le site A. L'évolution des paramètres de maille des composés issus de ces deux mécanismes est non linéaire en particulier avec le mécanisme $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_{2x/3}\text{TiO}_3$ où l'effet du rayon ionique semble impacter fortement les paramètres ainsi que la symétrie de la structure.

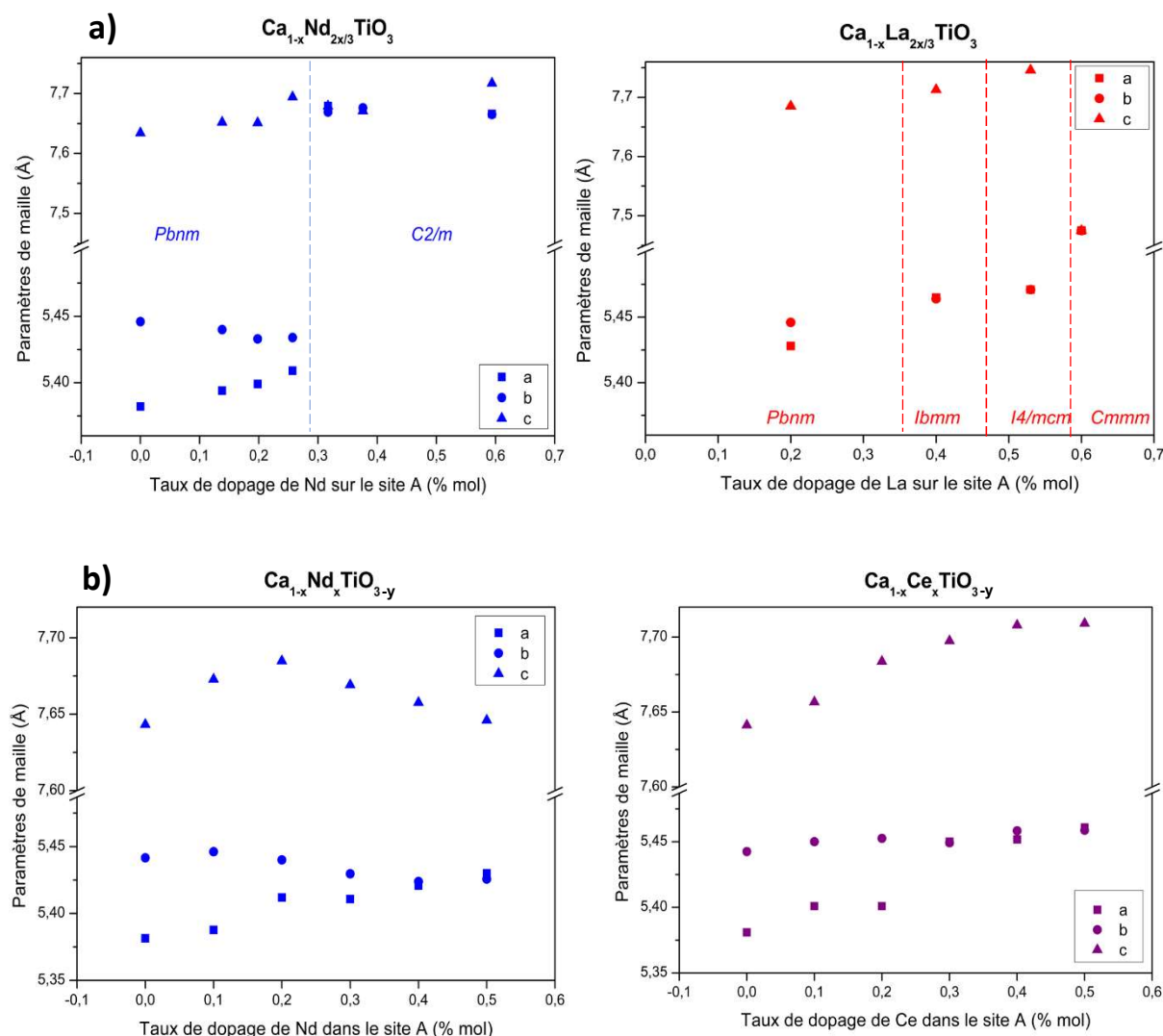


Figure 3. 19. Evolution des paramètres de maille de pérovskites substituées au La (en rouge), Ce (en violet) et au Nd (en bleu) pour le mécanisme d'incorporation a) $\text{Ca}_{1-x}\text{Tr}_{2x/3}\text{TiO}_3$ [21] [164] et pour le mécanisme b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Tr}_x\text{TiO}_{3-y}$ Hanajiri *et al.* [18,20]. Pour ces deux mécanismes, la terre rare est incorporée dans le site du Ca et l'excès de charge est compensé par la création de lacunes sur le site A. (le rayon ionique de Ce en CN VIII) = 1,143 Å)

L'évolution des volumes de maille des trois mécanismes : $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3-y}$ et $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Nd}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ est observable dans la Figure 3.20. Malgré des paramètres de maille évoluant irrégulièrement en fonction de la concentration en Nd, les volumes de maille des pérovskites $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$ sont assez stables en comparaison à la pérovskite $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Nd}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$. La formation de lacunes à la place de la

migration du Ca dans le site B en tant que mécanisme de compensation de charge a donc moins d'impact sur le volume.

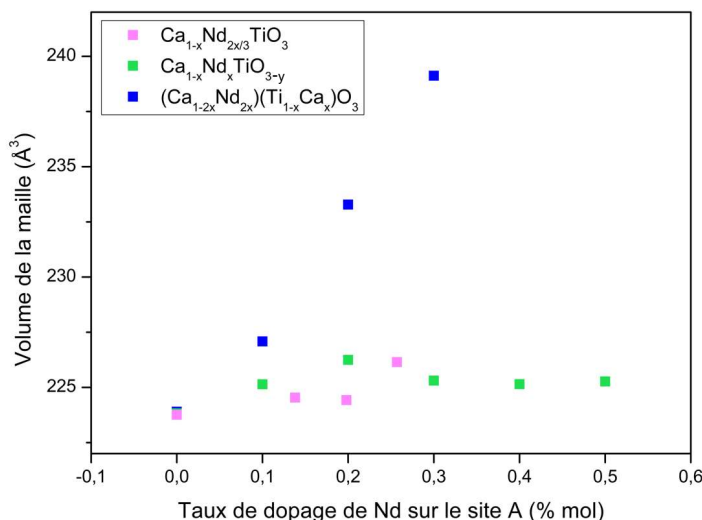


Figure 3. 20. Evolution du volume de la maille de pérovskites substituées au Nd selon trois mécanismes d'incorporation différents : $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$ [21], $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3-y}$ [20] et $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Nd}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$. Pour les deux premiers mécanismes la terre rare est incorporée dans le site A et l'excès de charge est compensé par la création de lacunes sur le site A. Pour le dernier mécanisme, la terre rare est incorporée dans le site A avec une migration du cation A afin de compenser les charges.

D. Spectroscopie d'absorption X : XANES

Dans ce travail, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption X avec pour but l'étude des modifications de l'environnement local autour des trois cations constituant le composé $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Nd}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ ainsi que leurs modifications éventuelles de degrés d'oxydation. Pour cela, nous avons déposé un projet sur la ligne LUCIA à Soleil, et comme ce projet a eu lieu en amont de la diffraction de neutrons, il visait donc aussi à étudier les modifications structurales créées par l'incorporation de la terre rare. Les seuils étudiés dans cette thèse sont les seuils K du calcium et du titane, les seuils L_{III} du praséodyme et du néodyme et le seuil L_{II} du lanthane pour plusieurs taux de substitution allant de 5 à 30%. Les spectres au seuil du Ti en EXAFS n'ont pas été mesurés pour la série du lanthane en raison de la présence des seuils L_{III} et L_{II} du La qui se situent dans la partie EXAFS du spectre d'absorption de Ti. L'acquisition des différents spectres a été réalisée avec l'aide de Nicolas Trcera de la ligne LUCIA au synchrotron SOLEIL.

Par ailleurs, nous avons été confrontés à plusieurs difficultés avec l'exploitation des spectres EXAFS, le nombre de paramètres à affiner étant très important. De plus, il est aussi probable que la taille de grains des pérovskites n'était pas suffisamment petite et pour obtenir un bon signal en transmission et en fluorescence. En effectuant des simulations des spectres en utilisant le logiciel Athéna, de l'auto-absorption significative a été vue dans certains spectres. Les premiers traitements sur le spectre EXAFS de l'échantillon de référence CaTiO_3 se sont en effet révélés peu concluants. En effet, lors du traitement de notre échantillon de référence CaTiO_3 au seuil K du Ca avec le logiciel Athena [157], un pic à une distance inférieure

à 2 Å est apparue sur le spectre $\chi(R)$. Une telle distance interatomique n'est pas censée exister et n'a pas été observée ni par la diffraction de neutrons ou dans la littérature.

Par conséquent, dans cette thèse, seules les parties pré-seuil et XANES des spectres des séries La et Pr obtenues par transmission ont donc été discutées. Les résultats de cette partie se basent uniquement sur des comparaisons avec des données de la littérature et sont donc à consolider (par des calculs ou des acquisitions de spectres de références pertinentes). Les données issues de la série Pr seront plus détaillées que ceux de la série La car la série Pr est celle où l'on a mesuré le plus grand nombre de spectres selon les trois différents seuils d'énergie (Ca, Ti, Tr). Les spectres XANES ont été normalisés afin de pouvoir les comparer entre eux avec le logiciel Athéna.

1. Effets du taux d'incorporation sur la série $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Pr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$

a) Seuil K du Ca

La Figure 3.21 représente les spectres d'absorption X aux seuils K du Ca et du Ti de la série substituée au Pr. On observe, dans la partie après le seuil, autour de 4060 eV, un décalage général des pics vers les basses énergies avec l'augmentation du taux de substitution du Pr dans la structure. Ce décalage correspondrait à une augmentation des distances atomiques A – O liée au gonflement du site A provoqué par l'incorporation de terres rares dans ce dernier d'après une communication personnelle avec N. Trcera. Par ailleurs, un élargissement des pics est aussi observé. Selon les études de Moreira *et al.* [168] cet élargissement suggère un désordre au niveau du site du Ca, pour des pérovskite CaTiO_3 synthétisées dans différentes conditions. D'après ces auteurs et également selon Lazaro *et al.* [169], le pic dans le pré-seuil du spectre CaTiO_3 situé à 4041 eV (Figure 3.21 b) est caractéristique de la coordinence CN XII du site A, et la modification de ce pic avec la substitution témoigne d'un changement de coordinence de CN XII à une coordinence plus faible. Toujours d'après Lazaro *et al.* [169], ce pic est communément attribué à la transition des états 1s du Ca vers les états 3d du Ca ou vers des orbitales moléculaires 2p de l'oxygène. Sur nos échantillons, au niveau du pré-seuil vers 4041 eV (Figure 3.21 b.), ce pic voit sa position, son intensité et sa largeur modifiés avec l'incorporation de la terre rare (Figure 3.21 c. et d.). Il est à noter également que l'on observe une modification d'une autre composante du pré-seuil aux alentours de 4045 eV. Ce changement est également observé par Krayzamn *et al.* [170] avec l'incorporation de Ba dans la pérovskite CaTiO_3 et attribué à une hybridation des états p du Ca avec les 5d du Ba.

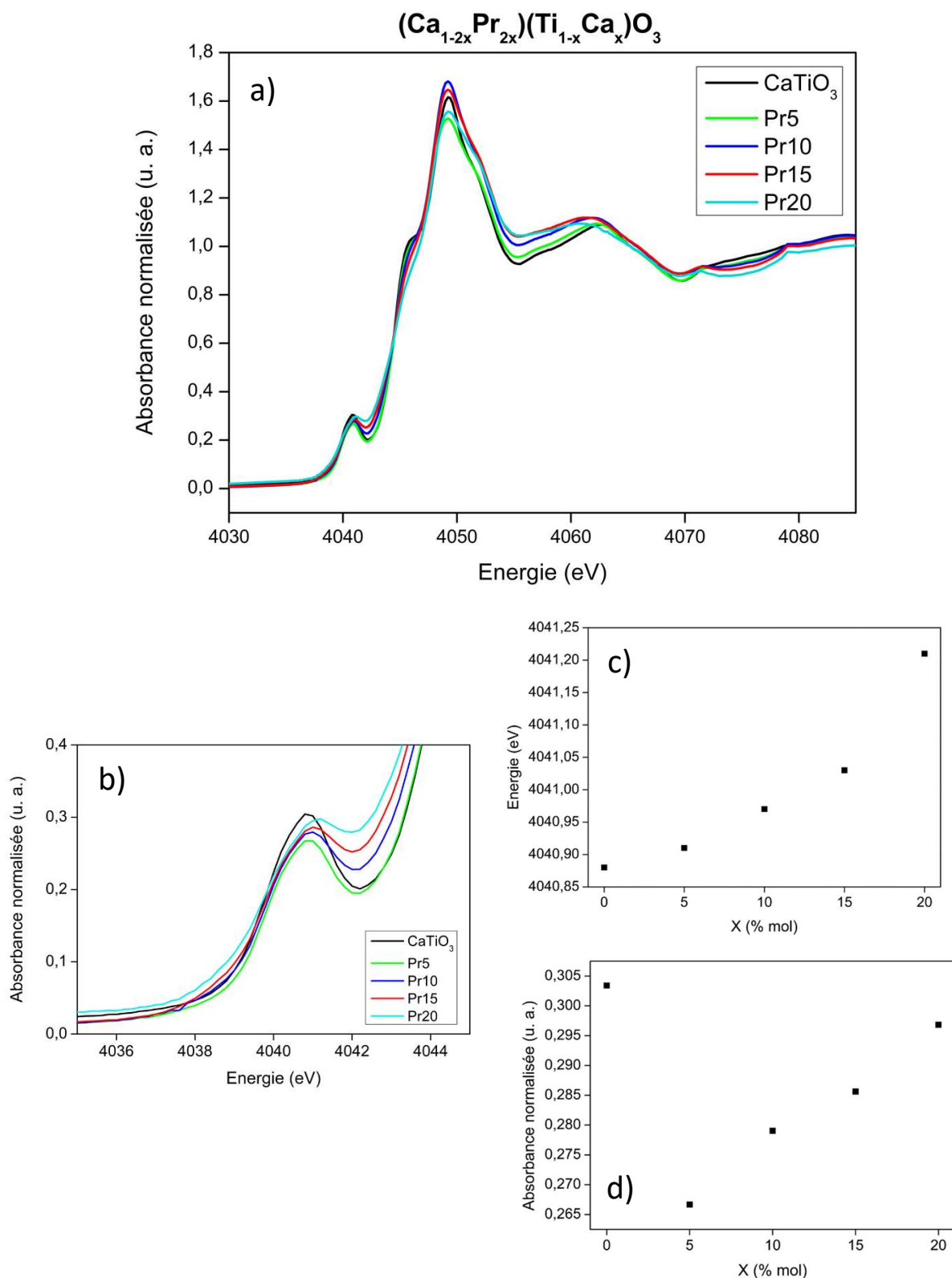


Figure 3. 21. a) Spectres d'absorption X au seuil K du Ca des pérovskite $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Pr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$. b) Pré-seuil c) évolution de la position du pic du pré-seuil en fonction du taux d'incorporation d) évolution de l'intensité du pic du pré-seuil en fonction du taux d'incorporation. Ces mesures ont été effectuées avec le logiciel Fityk, pour cela, une ligne de base créée manuellement a été soustraite.

b) Seuil K du Ti

L'évolution des spectres XANES des pérovskites dopées au Pr est représentée dans la Figure 3.22. La position des pics du pré-seuil n'évolue pas avec le taux de substitution, seules les intensités fluctuent. Cependant après le seuil les pics sont décalés vers les basses énergies dans la zone située entre 5000 à 5100 eV suggérant comme précédemment une augmentation des distances Ti – O avec le taux d'incorporation comme observé en diffraction X (communication N. Trcera).

Le pic A situé vers 4972 eV augmente en intensité avec le taux d'incorporation suggérant selon Neves *et al.* [171] et d'autres auteurs (Moreira *et al.* [168], Ribeiro *et al.* [172], Akosan *et al.* [173]) un accroissement du désordre et de l'asymétrie dans le site du Ti et cette augmentation serait proportionnelle à l'amplitude de la distorsion [171]. D'après Ravel et Stern [174], l'origine physique de ce pic serait une transition des états 1s du Ti vers des états 3d vides. Pour nos échantillons, l'évolution de l'intensité de ce pic avec le taux de Pr est quasi linéaire (Figure 3.22 d.).

L'intensité du pic noté B dans les spectres d'absorption des pérovskites varie significativement lorsqu'un atome de Zr ayant une dernière couche électronique 4d s'incorpore dans le site du Ti comme on peut l'observer dans la pérovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [171]. D'après Vedrinski *et al.* [175], l'aire sous ce pic est corrélée au déplacement du Ti au centre de l'octaèdre dans le système $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Les auteurs n'excluent pas un rôle du caractère ferroélectrique de la pérovskite. Bien que pour nos échantillons, la dernière couche électronique du Ca soit 4s, il est possible que l'augmentation de l'amplitude du pic observée (Figure 3.22 d.) corresponde ici à un changement d'environnement du Ti provoqué par la migration du Ca dans le site B.

Enfin selon une étude de Vance *et al.* [11] sur l'incorporation du Gd dans CaTiO_3 , un changement d'état d'oxydation est visible sur le spectre vers 4988 – 4992 eV. Cependant cette zone selon Vance *et al.* [11] est très affectée par l'évolution de la distorsion des octaèdres. Un changement d'état de valence de Ti^{4+} en Ti^{3+} ne peut pas être totalement exclu pour le moment, mais serait peu cohérent avec le mécanisme obtenu par diffraction de neutrons.

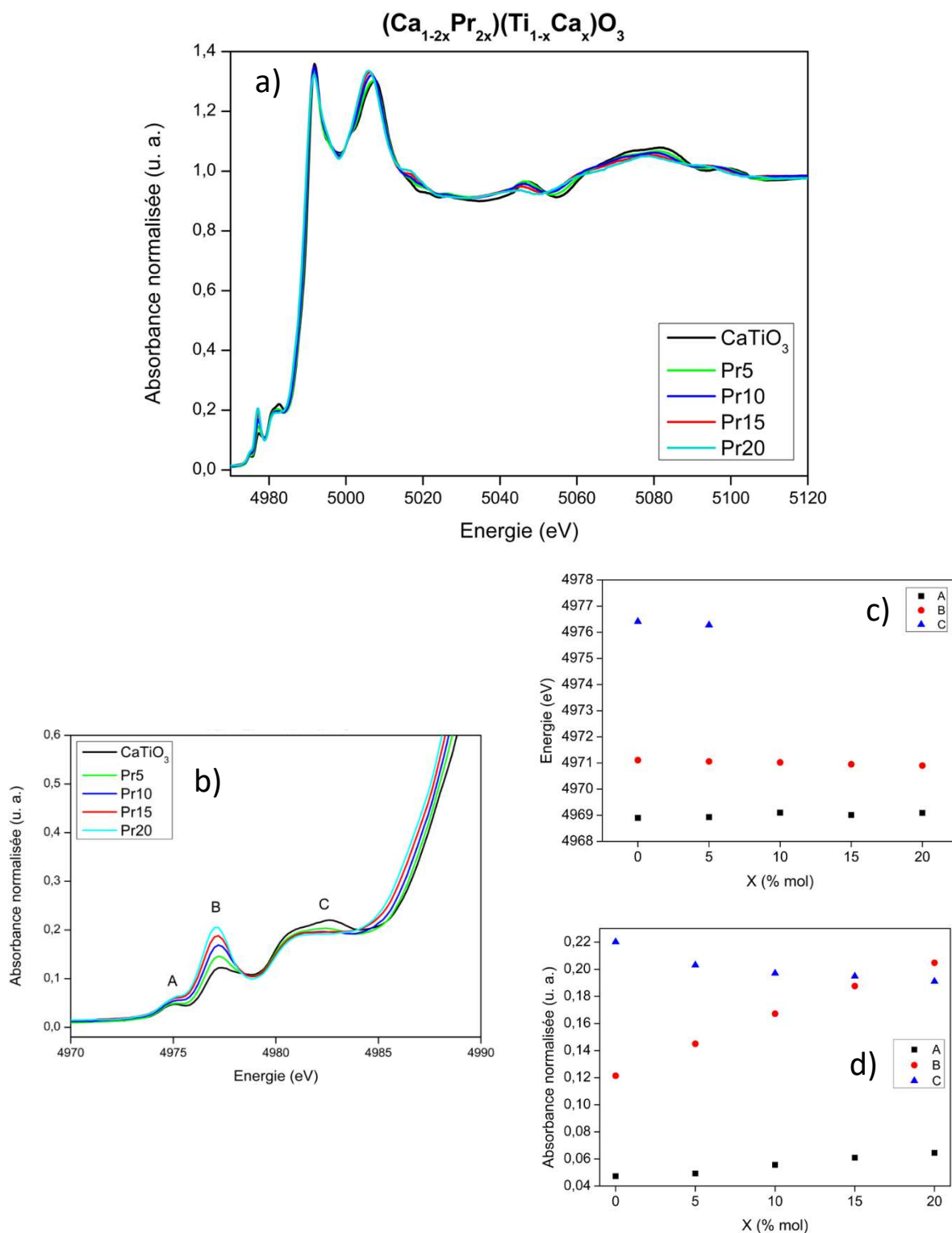


Figure 3. 22. a) Spectres d'absorption X de la partie XANES du seuil K du Ti des pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Pr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$. b) Région du pré-seuil composée ici de trois bandes notées A, B, C. Le suivi du point C s'arrête à $x = 5\%$ car il est difficile par la suite de mesurer la position exacte de ce point c) évolution de la position des trois bandes en fonction du taux d'incorporation. d) évolution de l'intensité des trois bandes en fonction du taux d'incorporation. Ces mesures ont été effectuées avec le logiciel Fityk, pour cela, une ligne de base créée manuellement a été soustraite.

c) Seuil L_{III} Pr

Selon les études de Asakura *et al.* (2015 et 2019) [176,177], le pic principal du seuil L_{III} des terres rares appelé « White line » est un indicateur pour l'étude de la configuration locale (distorsion, CN) des lanthanides en solution. Une augmentation de la largeur du pic correspondrait selon Asakura *et al.* à une augmentation de la coordinance. L'augmentation de l'intensité du pic quant à elle correspondrait à une augmentation de la symétrie locale. Les spectres d'absorption du seuil L_{III} du Pr sont presque identiques ce qui nous laisse supposer que le Pr s'incorpore toujours dans le même site et que l'environnement local n'est pas modifié. En revanche, l'intensité du pic principal décroît avec l'augmentation du taux de substitution (Figure 3.23), cette variation peut provenir de la normalisation mais peut aussi signifier que le site A où le Pr s'est incorporé est modifié. Cette modification pourrait correspondre au gonflement du site A avec le taux d'incorporation que l'on a observé à partir des résultats de diffraction X. En comparant ces spectres à celui de référence $\text{Pr}(\text{OH})_3$, on peut supposer que le degré d'oxydation du Pr reste inchangé.

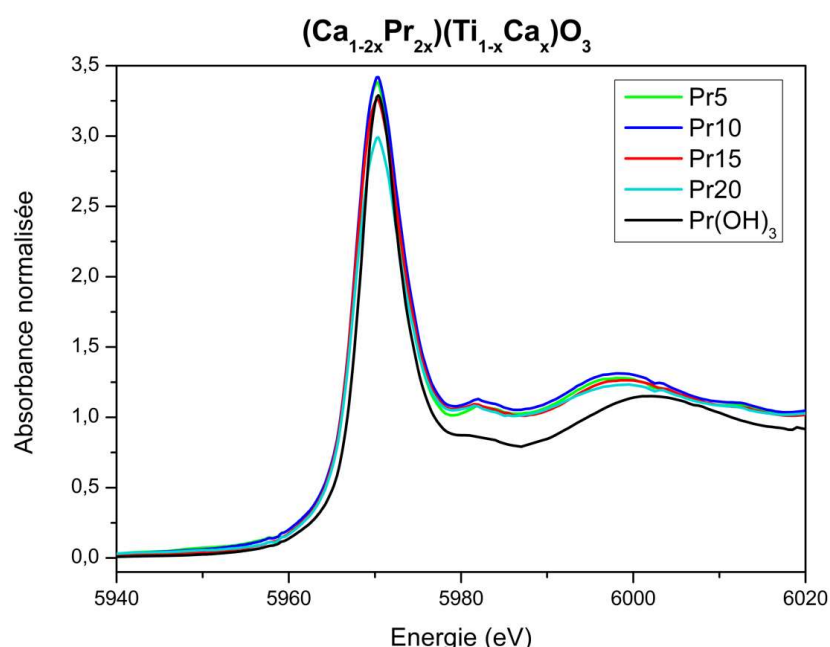


Figure 3. 23. Spectres d'absorption X au seuil L_{III} du Pr des pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Pr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ avec le spectre de $\text{Pr}(\text{OH})_3$ utilisé comme spectre de référence pour le degré d'oxydation.

2. Effets du taux d'incorporation sur la série $(\text{Ca}_{1-2x}\text{La}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$

La normalisation des spectres XANES La20 et La30 n'est pas de très bonne qualité car la partie EXAFS n'a pas été enregistrée pour cette série, ce qui ne permet pas la mesure de l'intensité des différents pics. Cependant on peut observer une différence importante entre les spectres CaTiO_3 et La10 et les spectres La20 et La30 au niveau de la forme des pics et de leur position (Figure 3.24). Le décalage des pics vers 4065 eV de La20 et La30 vers les basses énergies correspondrait à une augmentation des distances atomiques (N. Trcera) L'élargissement ainsi que la forme des pics de La20 et La30 sont différents de ceux observés sur Pr20. Par ailleurs, la modification des spectres avec l'augmentation du taux d'incorporation

peut correspondre au changement de symétrie observé mais non identifié présents dans les diffractogrammes de La_{30} .

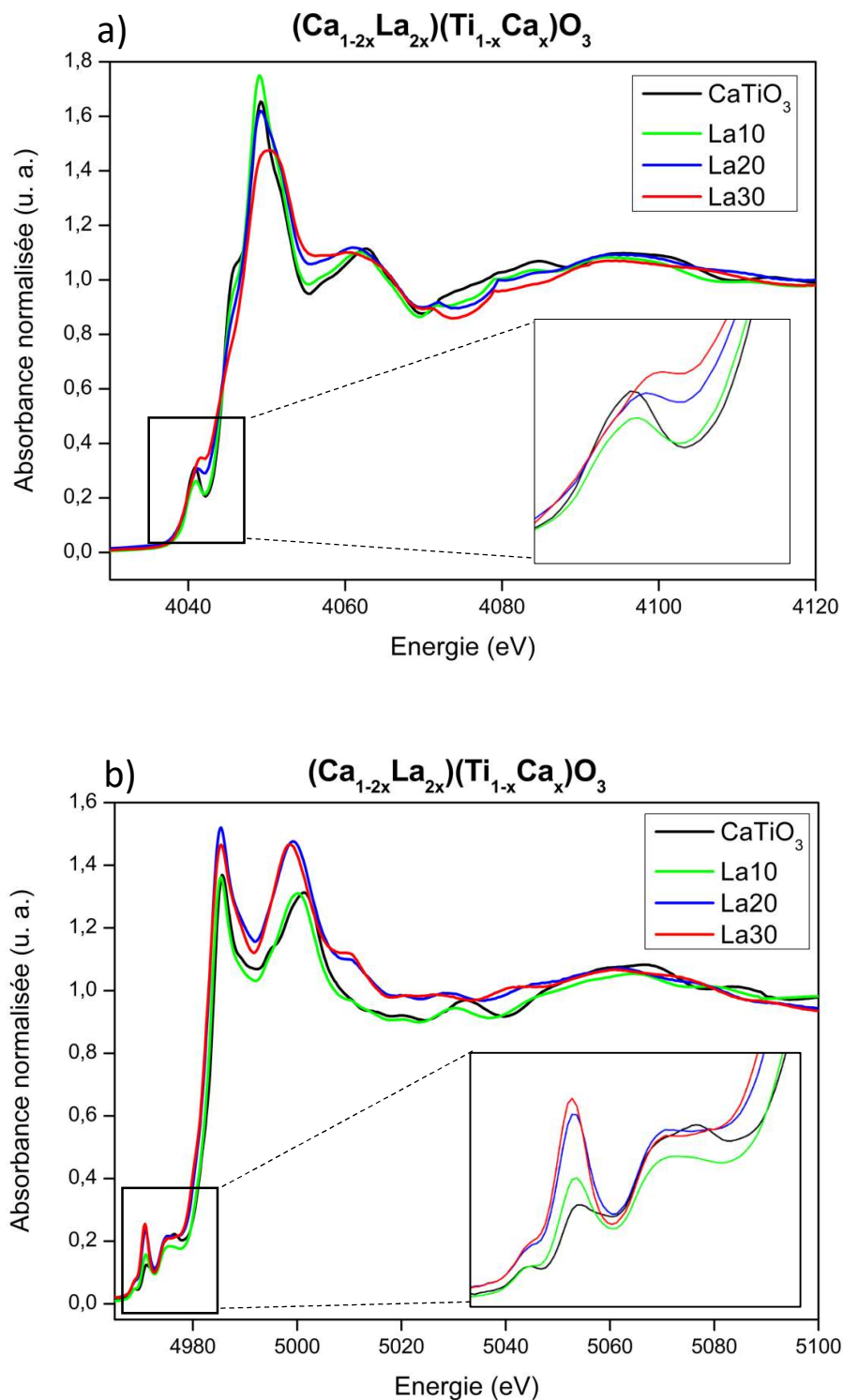


Figure 3. 24. Spectres d'absorption X au seuil K du Ca a) et du Ti b) des pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{La}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$.

3. Effets du rayon ionique

Les spectres XANES des seuils K du Ca et du Ti des échantillons La, Pr, Nd dopés à 10% sont représentés dans la Figure 3.25. L'intensité des spectres des pérovskites dopées est plus faible que celle de CaTiO_3 au niveau du pré-seuil au seuil K du Ca. On peut supposer que cette diminution soit liée à la baisse de la coordinence due à l'incorporation des terres rares dans la structure [168].

En ce qui concerne le seuil K du Ti, l'intensité des pics A et B de CaTiO_3 sont plus faibles que ceux des pérovskites dopées tandis que le pic C est plus intense. On retrouve donc le même comportement que pour la série au Pr. Il est important de noter que les spectres des pérovskites dopées à 10% sont quasiment identiques entre eux ce qui signifierait *à priori* que l'environnement local est le même quel que soit la terre rare incorporée. Ce résultat est cohérent avec les conclusions obtenues par diffraction de neutrons : les différents rayons ioniques des terres rares ont très peu d'effets au niveau de la modification des distances moyennes B - O des pérovskites dopées. Pour rappel, les distances atomiques B – O sont seulement modifiées lorsque la teneur en Ca dans le site B augmente.

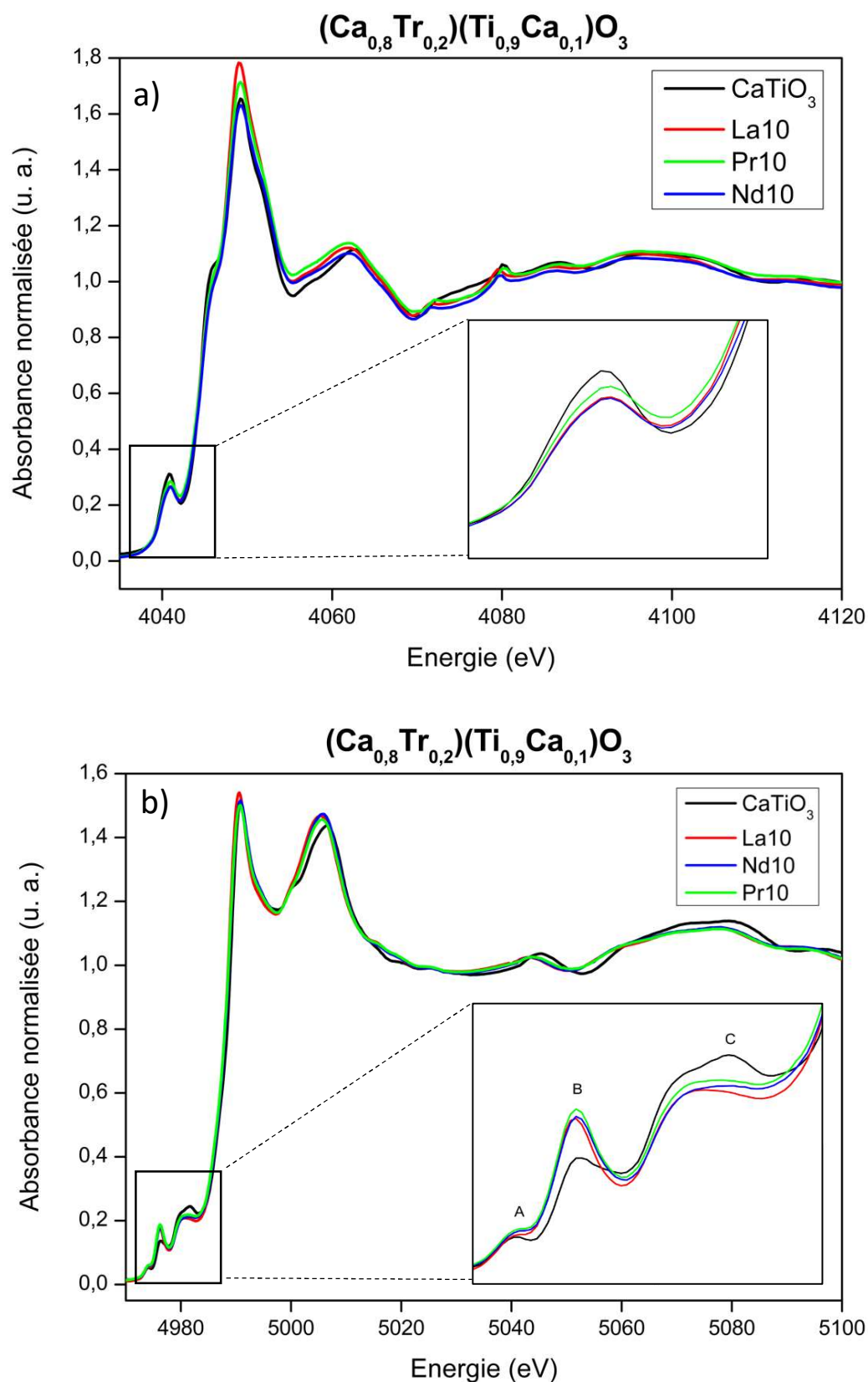


Figure 3. 25. Spectres d'absorption X au seuil K du Ca a) et du Ti b) des pérovskites $(\text{Ca}_{0,8}\text{Tr}_{0,2})(\text{Ti}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})\text{O}$ avec $x = 10 \text{ \%mol.}$

Les résultats de spectroscopie d'absorption sont en accord avec ceux de la diffraction X et de neutrons. On retrouve des augmentations au niveau des distances atomiques qui ont pour effets d'accroître le gonflement du site A et de modifier la géométrie des sites octaédriques par l'intégration du Ca dans le site B. Une augmentation du désordre au niveau de l'environnement local est aussi observée dans les spectres des seuils K de Ca et Ti avec l'augmentation de la teneur en terres rares. Comme pour la diffraction, l'effet des rayons ioniques est moindre par rapport au taux de substitution qui joue un rôle important dans les modifications structurales.

IV. Conclusion

La diffraction de neutrons a permis d'identifier le mécanisme d'incorporation des composés $\text{CaTiO}_3:\text{Tr}$ à savoir : incorporation de la terre rare dans le site A du calcium et migration de ce dernier dans le site B du Ti afin de compenser le surplus de charge. L'utilisation d'autres techniques analytiques telles que la microsonde électronique (rapport $\text{Ca}/\text{Ti} = 1$), la spectroscopie d'absorption X et la diffraction X sur monocristal permettent de conforter les résultats obtenus en diffraction de neutrons. Ce mode d'incorporation avait été confirmé seulement dans la pérovskite CaSnO_3 dopée au Nd. Nous savons maintenant que le mécanisme peut s'appliquer sur la pérovskite CaTiO_3 et probablement sur d'autres pérovskites.

L'incorporation des terres rares selon le mode $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ modifie fortement les structures cristallographiques des pérovskites dopées. Ces modifications sont assez faibles entre 5 à 10% mol de terres rares incorporées par rapport à la pérovskite d'origine CaTiO_3 , mais deviennent importantes pour des fortes concentrations. L'intégration d'un élément de charge et/ou de rayon ionique plus important que ceux du Ca entraîne un gonflement du site A que l'on peut observer par l'augmentation des distances A – O et des paramètres de maille. Le site octaédrique du site B est quant à lui est modifié par la migration d'une partie du calcium vers ce site. L'augmentation de la teneur en terre rare incorporée entraîne une augmentation de la distorsion des octaèdres. Néanmoins cette augmentation semble moins importante (d'un facteur 10) que celle que l'on peut observer sur les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$ [21].

L'augmentation du rayon ionique des terres rares a un effet sur le gonflement du site A mais affecte peu la distorsion du site B. En effet pour un même taux d'incorporation donné, la concentration de Ca dans le site B reste la même mais il semblerait que la diminution du rayon ionique augmente la distorsion des octaèdres. Pour vérifier l'influence du rayon sur la distorsion des octaèdres, des études structurales sont nécessaires avec d'autres terres rares.

Il semblerait que l'augmentation de la taille du rayon ionique influencerait aussi la limite de solubilité des composé $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$. En effet, la limite de solubilité pour le Nd est située entre 15 et 20 %mol. Pour le Pr, la limite se situe vers 20 %mol et pour le La, elle n'a pas été atteinte mais les résultats de diffraction de neutrons indiquent la présence d'une autre phase possédant une symétrie autre que $Pbnm$ pour la pérovskite dopée au La. La limite de solubilité du Nd pour le mécanisme $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Nd}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ semble être légèrement plus élevée (30 – 40 %mol) que celle des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$ (20 – 30 %mol) [20]. Un

changement de symétrie au niveau des composés La25, La30 et La35 est aussi observable avec le mécanisme $\text{Ca}_{1-x}\text{Tr}_{2x/3}\text{TiO}_3$ avec $\text{Tr} = \text{La}$ et Nd [21,164].

Les effets du taux d'incorporation et de la taille du rayon ionique des terres sur les composés $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ semblent être identiques à ceux observés dans la littérature. Néanmoins, l'influence de ces deux paramètres est différente d'un mécanisme à un autre pour une terre rare donnée.

Chapitre 4

Altération des pérovskites dopées aux terres rares en milieu acide : aspects cinétiques

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les terres rares La, Pr et Nd s'incorporaient dans la pérovskite CaTiO_3 par une substitution hétérovalente couplée. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer la résistance des échantillons synthétisés à une altération chimique. Des expériences de lixiviation ont été réalisées sur des pérovskites sous forme de poudre en milieu acide afin d'obtenir les vitesses de dissolution des pérovskites substituées et ainsi de déterminer les effets du taux d'incorporation et des rayons ioniques sur leur durabilité. Pour ce travail, nous avons dû choisir un milieu à $\text{pH} = 1$ par contrainte de temps car le régime stationnaire est atteint en 266 jours pour la pérovskite CaTiO_3 . Bien que ce pH ne soit pas représentatif de ceux attendus dans le SYNROC en milieu de stockage ($\text{pH} 7$), la durabilité des différents composés synthétisés sera comparée à celle de la pérovskite CaTiO_3 mais aussi à celles d'autres matrices de stockage comme les verres nucléaires, altérés dans des conditions expérimentales (pH , température) similaires. En parallèle, des pastilles ont été altérées à diverses valeurs de pH afin d'évaluer l'influence du pH sur l'altération mais aussi pour sonder l'interface pérovskite/lixiviat et étudier une éventuelle couche d'altération.

Ce chapitre est par conséquent divisé en deux parties, la première porte sur l'altération des poudres et la seconde sur les pastilles. Dans la première partie, afin de pouvoir normaliser les résultats obtenus par ICP-OES, nous avons également inclus les données obtenues sur la surface spécifique des échantillons.

I. Analyses chimiques des lixiviats issus des altérations sur poudre

A. Surfaces spécifiques et granulométrie

Les différentes poudres de pérovskites synthétisées ont été broyées après le frittage à 1500°C afin de séparer les agglomérats. Après une étape de nettoyage à l'acétone pour éliminer les fines particules, la taille de grains des échantillons a été mesurée à l'aide du microscope optique Keyence© (Annexes 1). Les différentes mesures sont reportées dans le Tableau 4.1. On n'observe pas de corrélation entre le taux de substitution et la taille des grains de la poudre résultante du frittage à 1500°C car même si le temps de broyage est identique pour chaque échantillon, l'amplitude du broyage est plus difficile à contrôler causant ainsi des disparités de taille de grains d'un échantillon à un autre.

Echantillon	Taille moyenne des grains (μm)	S_{SP} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	$S_{\text{géométrique}}$ ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
CaTiO ₃	10,47 (15)	0,13 (1)	0,021
La5	3,78 (38)	0,27 (3)	0,137
La10	8,47 (82)	0,79 (1)	0,046
La15	5,84 (38)	0,24 (3)	0,111
La20	8,96 (72)	0,21 (3)	0,057
La25	11,28 (12)	0,13 (1)	0,033
La30*	4,34 (14)	/	/
La35*	6,33 (13)	/	/
Pr5	11,67 (11)	0,32 (4)	0,035
Pr10	7,88 (12)	0,31 (4)	0,027
Pr15	10,05 (56)	0,06 (18)	0,040
Pr20	6,27 (56)	0,11 (1)	0,063
Pr25*	5,83 (19)	/	/
Nd5	8,91 (79)	0,28 (4)	0,049
Nd10	6,61 (48)	0,52 (1)	0,071
Nd15	7,3 (43)	0,24 (3)	0,094
Nd20*	7,84 (20)	/	/

Tableau 4.1. Taille des grains, surfaces spécifiques (S_{SP}) et surfaces géométriques ($S_{\text{géométrique}}$) des échantillons sous formes de poudre. Les valeurs entre parenthèses représentent l'écart-type de ces différentes mesures.

*Mesure sur poudre non lavée à l'acétone (non utilisée pour l'altération).

Les surfaces spécifiques des échantillons utilisés pour l'altération ont été déterminées à partir de la méthode BET et sont reportées dans le Tableau 4.1. Lors des mesures BET, le Krypton a été utilisé comme gaz adsorbant car des premières analyses réalisées avec de l'azote ont révélé que nos échantillons possèdent des surfaces spécifiques très faibles ($< 1\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). L'allure des isothermes d'adsorption-désorption est quasiment identique pour l'ensemble des échantillons quelles que soit la teneur du dopant et sa nature. Pour déduire la surface spécifique, les isothermes d'adsorption-désorption du Krypton de chaque échantillon

sont transformées en droite par application de la méthode BET [¹⁵³] (Figure 4.1). La détermination de l'équation de cette droite permet d'extraire la valeur de la surface spécifique. Comme les échantillons ont été broyés, la surface spécifique, à l'instar de la taille des grains ne présente pas une évolution particulière. Les valeurs servent juste à normaliser les mesures de concentration dans les lixiviats.

A partir de la taille de grains des échantillons, on peut déduire la surface géométrique en faisant l'hypothèse que la forme des grains est sphérique. On constate que les surfaces géométriques sont différentes d'un ordre de grandeur par rapport à la surface BET. Ces observations nous indiquent que la surface de nos grains est lisse et de faible rugosité.

Cependant, il est à noter ici que la valeur de la surface spécifique de l'échantillon Pr15 est incertaine car la surface totale de la poudre contenue dans la cellule lors de la mesure était très faible par rapport aux autres pérovskites synthétisées. En effet la surface totale de l'échantillon dans l'appareil est un facteur déterminant pour obtenir des valeurs précises. La transformée BET pour l'évaluation de la surface spécifique de l'échantillon Pr15 ne permet pas de déterminer une valeur exacte à cause de la dispersion des points expérimentaux (Figure 4.1).

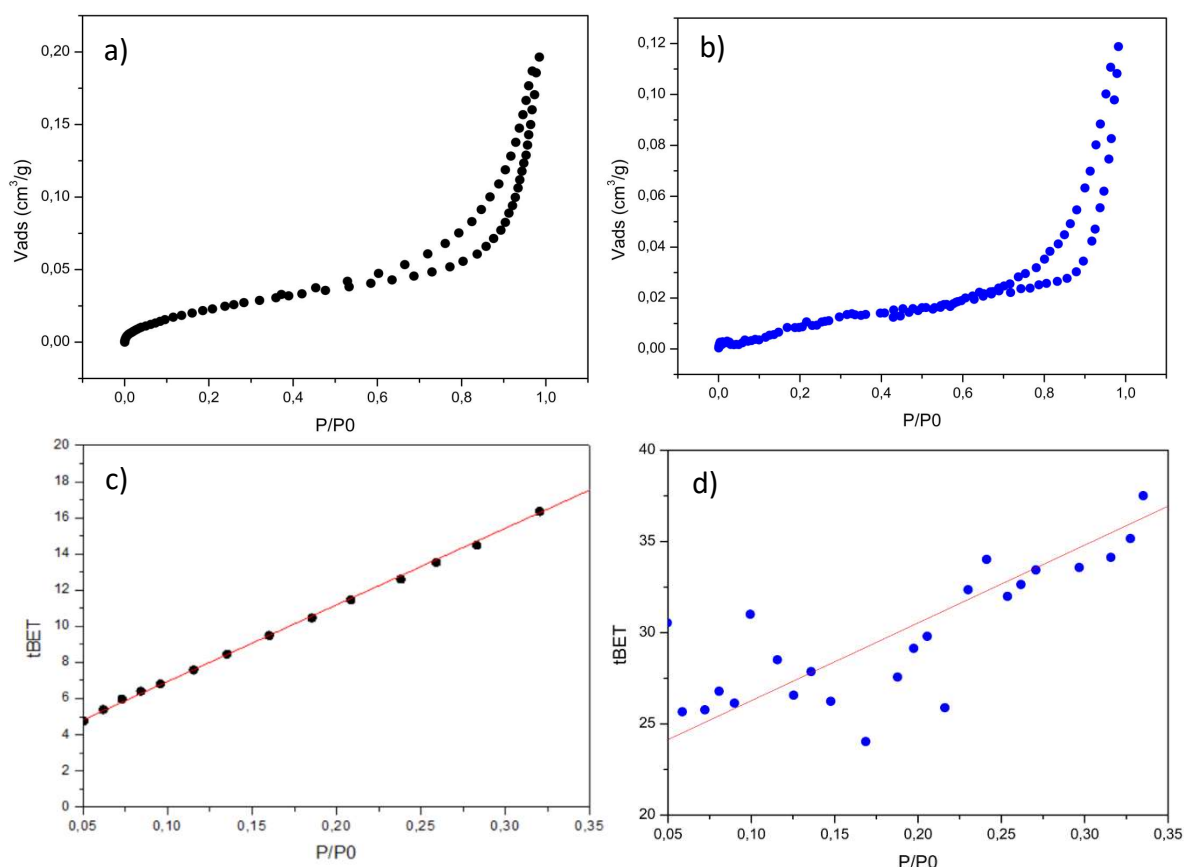


Figure 4. 1. Isothermes d'adsorption-désorption des poudres CaTiO_3 (a) et de Pr15 (b) ainsi que leur transformée BET (c) et (d) respectivement. P : pression partielle de l'adsorbat (Krypton), P_0 : pression de saturation de l'adsorbat, V_{ads} : volume de la couche du gaz adsorbé, $\text{BET} = \frac{1}{V_{\text{ads}}} \times \frac{P}{P_0}$ et t_{BET} correspond à la transformée de Fourier de l'équation BET.

B. Données expérimentales

Les expériences de dissolution effectuées sur les poudres de pérovskites dopées avec du La, du Pr ou du Nd à différents taux de substitution ont été menées à 80°C, pH 1 sous agitation (160 rpm) et sans renouvellement de solution. Les conditions d'altération appliquées sont différentes de celles des sites de stockages en couche géologique profonde ($\leq 80^\circ\text{C}$, pH 7-8) dans le but d'accélérer l'altération de nos échantillons pour un suivi sur le long terme entre 250-300 jours. Au vu des temps d'altération et du nombre d'échantillons, les résultats présentés ici proviennent d'un unique test d'altération. En effet, la durée des expériences ainsi que la capacité de l'incubateur à accueillir des Savillex n'ont pas permis d'effectuer des réplicats.

1. Variations de pH au cours des expériences de lixiviation

Les expériences ont été effectuées avec un pH initial compris entre 0,98 et 1,01 ($\pm 0,10$). Pour tous les tests, le pH évolue vers des valeurs plus élevées (Tableau 4.2), ces évolutions au cours du temps sont représentées dans la Figure 4.2. On observe principalement que l'évolution du pH est différente en fonction des échantillons lors des premiers mois d'altération : les échantillons ayant un taux d'incorporation plus élevé présentent une évolution plus forte pour se stabiliser au bout d'environ 100 jours tandis que échantillons à faibles taux de substitution ont une évolution moins marquée du pH avec un ralentissement au bout d'environ 100 jours. Seuls les pH des composés Pr20, Nd5 et Nd15 ne suivent pas cette évolution ; les valeurs de pH continuent d'augmenter au cours du temps. En général, cette augmentation est de l'ordre de 0,4 – 0,6. Par ailleurs, l'échantillon CaTiO_3 non dopé est celui qui présente la plus petite variation de pH.

	CaTiO_3	La5	La10	La15	La20	La25	Pr5	Pr10	Pr15	Pr20	Nd5	Nd10	Nd15
Durée test (jours)	266	309	309	309	309	309	188	266	188	266	309	309	279
pH initial	0,98	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	0,98	0,98	0,98	0,98	1,01	1,01	1,01
pH final	1,17	1,62	1,36	1,45	1,5	1,6	1,44	1,67	1,42	2,54	2,29	1,63	2,73
ΔpH	0,19	0,61	0,35	0,44	0,49	0,59	0,46	0,69	0,44	1,56	1,28	0,62	1,72

Tableau 4. 2. Valeurs du pH avant et après altération pour tous les tests d'altération réalisés. L'erreur instrumentale du pH mètre est de l'ordre de $\pm 0,10$. Les valeurs de pH ont été mesurées à température ambiante.

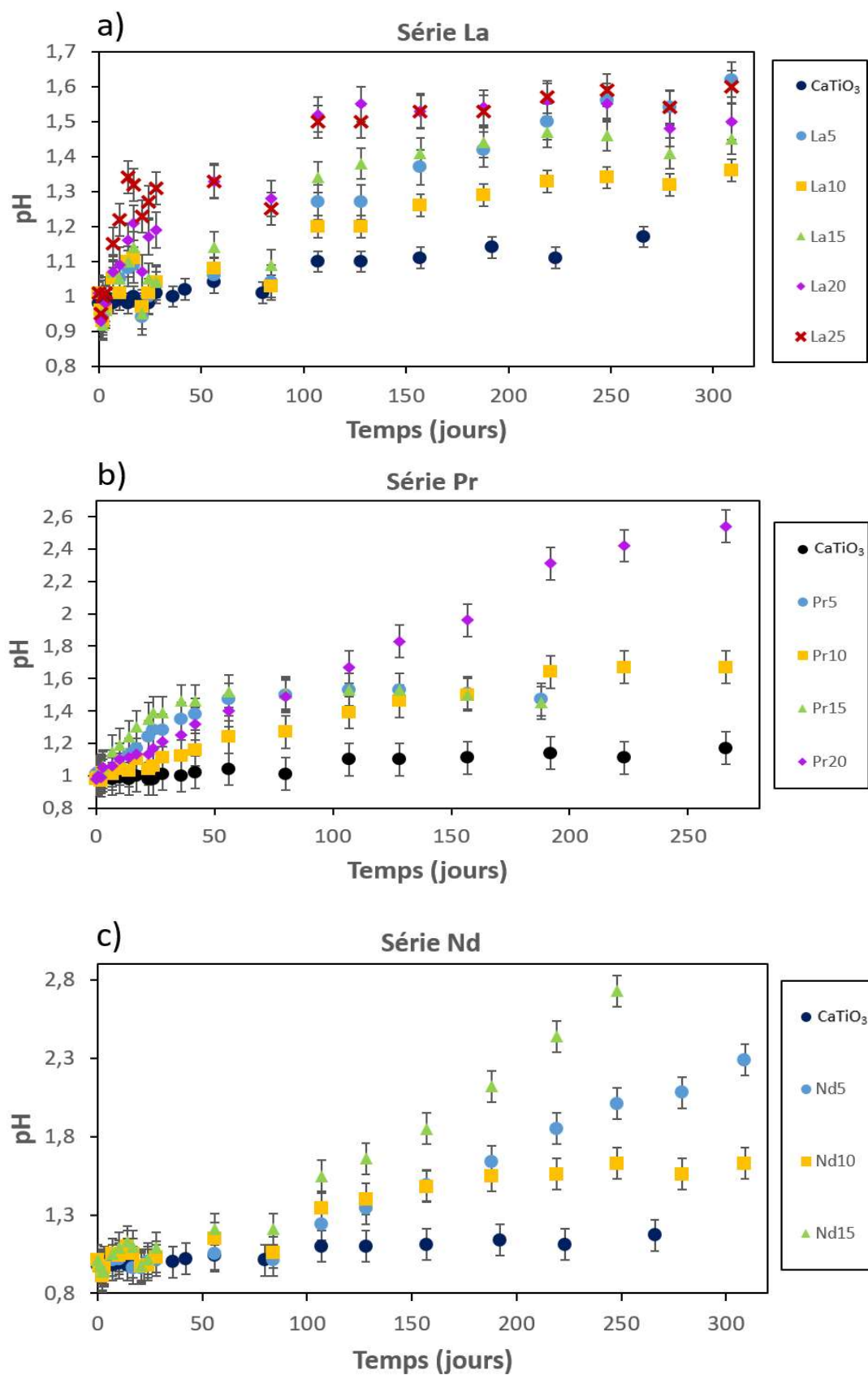


Figure 4. 2. Evolution des pH des lixiviats au cours des expériences de dissolution à 80°C, pH 1. a) série La ; b) série Pr ; c) série Nd.

2. Analyse des solutions par ICP-OES

Les concentrations de Ca, Ti, La, Pr et Nd relâchées au cours des différents tests ont été mesurées par ICP-OES afin d'étudier leurs évolutions au cours du temps. Comme les analyses microsonde et l'imagerie MEB ont révélé la présence d'une phase silico-phosphatée ainsi qu'une faible concentration de silicium dans les échantillons synthétisés, les concentrations de Si et de P ont aussi été mesurées lors de ces analyses afin de vérifier que même si cette phase est présente en faible quantité, elle n'aurait pas d'impact sur la dissolution des pérovskites.

Lors des analyses ICP-OES, seules les concentrations de Ca et des terres rares ont été détectées dans la gamme étalon ; elles sont reportées dans le Tableau 4.3. En effet, les concentrations de Ti, Si et P n'ont pas été détectées par l'ICP, les valeurs étant en dessous du seuil de quantification des différents éléments (0,18 mg/L pour Ti à 336,1 nm ; 0,4 mg/L pour Si à 251,6 nm ; 2,56 mg/L pour P à 213,6 nm). Lors des dix premiers jours, certains échantillons ont des valeurs de concentrations fluctuantes. Ces variations sont probablement corrélées à l'altération des petites particules qui n'ont pas été complètement éliminées lors du lavage des poudres. L'évolution des concentrations mesurées en calcium et en terres rares dans les solutions sont représentées dans la Figure 4.3. Les échantillons des séries Pr et CaTiO_3 semblent atteindre un état stationnaire sur un temps plus court au vu des mesures. L'altération de l'échantillon Nd15 a été interrompue au bout 279 jours car la valeur du rapport S/V final ($4,31 \text{ cm}^{-1}$) était très éloignée du rapport initial ($1,86 \text{ cm}^{-1}$).

A partir de ces données, on observe, comme attendu, que les concentrations de Ca et des terres rares augmentent au cours du temps ce qui signifie que les pérovskites s'altèrent lors de nos tests de dissolution. La pérovskite CaTiO_3 non dopée reste assez stable durant les 100 premiers jours avant de s'altérer fortement pendant la centaine de jours suivants. On retrouve approximativement la même évolution avec les composés La5 et Nd5. Les pérovskites les plus substituées sont celles qui ont plus relâché du calcium et des terres rares dans le lixiviat. Pour l'altération d'une pérovskite substituée, l'évolution du relâchement du Ca est semblable à celle de la terre rare, on observe les mêmes fluctuations de concentrations. Par ailleurs, les différentes concentrations n'ont pas été mesurées lors de la même session ICP-OES ce qui peut être responsable de certaines petites fluctuations.

CaTiO ₃		La5			La10			La15		
Jours	[Ca] (mg/L)	Jours	[Ca] (mg/L)	[La] (mg/L)	Jours	[Ca] (mg/L)	[La] (mg/L)	Jours	[Ca] (mg/L)	[La] (mg/L)
1	0,71 ± 0,02	1	1,12 ± 0,80	0,17 ± 0,16	1	1,04 ± 0,70	0,70 ± 0,35	1	0,53 ± 0,57	0,65 ± 0,33
2	3,98 ± 0,06	2	1,20 ± 0,59	0,23 ± 0,05	2	1,95 ± 1,08	1,15 ± 0,47	2	1,20 ± 0,25	1,33 ± 0,25
3	1,08 ± 0,01	3	1,99 ± 0,48	0,35 ± 0,07	3	2,79 ± 1,36	1,75 ± 0,36	3	2,18 ± 0,36	2,05 ± 0,26
7	1,01 ± 0,01	7	1,99 ± 0,87	0,54 ± 0,16	7	7,83 ± 2,19	6,03 ± 1,36	7	4,90 ± 1,86	6,14 ± 2,34
10	1,05 ± 0,01	10	2,64 ± 1,35	0,70 ± 0,40	10	11,8 ± 2,3	8,99 ± 1,40	10	11,0 ± 2,4	12,5 ± 2,8
14	1,72 ± 0,03	14	4,66 ± 1,11	1,74 ± 0,39	14	12,8 ± 4,5	9,14 ± 3,26	14	14,0 ± 12,7	15,1 ± 4,2
17	1,35 ± 0,02	17	9,78 ± 2,19	1,96 ± 0,44	17	18,6 ± 4,7	12,3 ± 3,5	17	25,5 ± 10,7	23,6 ± 5,1
21	1,47 ± 0,07	21	10,2 ± 2,7	2,62 ± 0,50	21	24,3 ± 6,3	15,3 ± 3,5	21	25,8 ± 8,4	25,9 ± 6,3
24	2,34 ± 0,03	24	12,6 ± 4,3	3,43 ± 0,94	24	26,7 ± 9,7	16,0 ± 4,2	24	31,1 ± 11,2	32,5 ± 11,1
28	3,03 ± 0,00	28	24,2 ± 4,7	5,16 ± 1,02	28	31,3 ± 7,4	21,1 ± 3,4	28	33,1 ± 8,4	36,7 ± 8,9
36	3,10 ± 0,05	36	24,2 ± 6,6	6,41 ± 2,08	36	42,6 ± 11,0	23,7 ± 7,3	36	52,3 ± 28,7	50,3 ± 17,7
42	3,45 ± 0,08	42	33,5 ± 10,6	9,38 ± 2,58	42	45,0 ± 17,4	29,0 ± 9,4	42	52,4 ± 31,4	51,1 ± 22,6
56	4,53 ± 0,08	56	52,8 ± 8,6	15,0 ± 2,1	56	54,5 ± 28,1	30,5 ± 10,9	56	61,4 ± 61,7	54,9 ± 29,1
80	7,14 ± 0,14	80	73,1 ± 28,0	22,5 ± 8,9	80	77,5 ± 26,5	49,0 ± 14,3	80	83,3 ± 32,3	84,9 ± 37,4
107	16,0 ± 0,2	107	104 ± 22	39,1 ± 8,4	107	83,5 ± 14,1	65,0 ± 11,8	107	85,9 ± 18,3	106 ± 27
128	44,7 ± 0,7	128	128 ± 25	47,9 ± 10,4	128	97,9 ± 27,1	81,9 ± 23,4	128	80,0 ± 27,9	98,4 ± 38,9
157	67,6 ± 0,5	157	144 ± 31	54,0 ± 12,4	157	108 ± 31	84,9 ± 24,4	157	102 ± 34	123 ± 45
192	94,1 ± 0,8	188	193 ± 40	71,4 ± 15,1	188	146 ± 34	112 ± 28,3	188	117 ± 46	143 ± 62
223	102 ± 2	219	158 ± 99	59,1 ± 39,7	219	112 ± 99	89,5 ± 79,1	219	99,1 ± 68,1	121 ± 76
266	94,9 ± 0,8	248	225 ± 117	76,7 ± 46,0	248	145 ± 85	108 ± 69	248	123 ± 110	139 ± 71
		279	207 ± 113	74,9 ± 44,7	279	168 ± 84	127 ± 60	279	139 ± 51	165 ± 61
		309	248 ± 61	90,6 ± 40,4	309	185 ± 38	139 ± 29	309	166 ± 47	195 ± 54

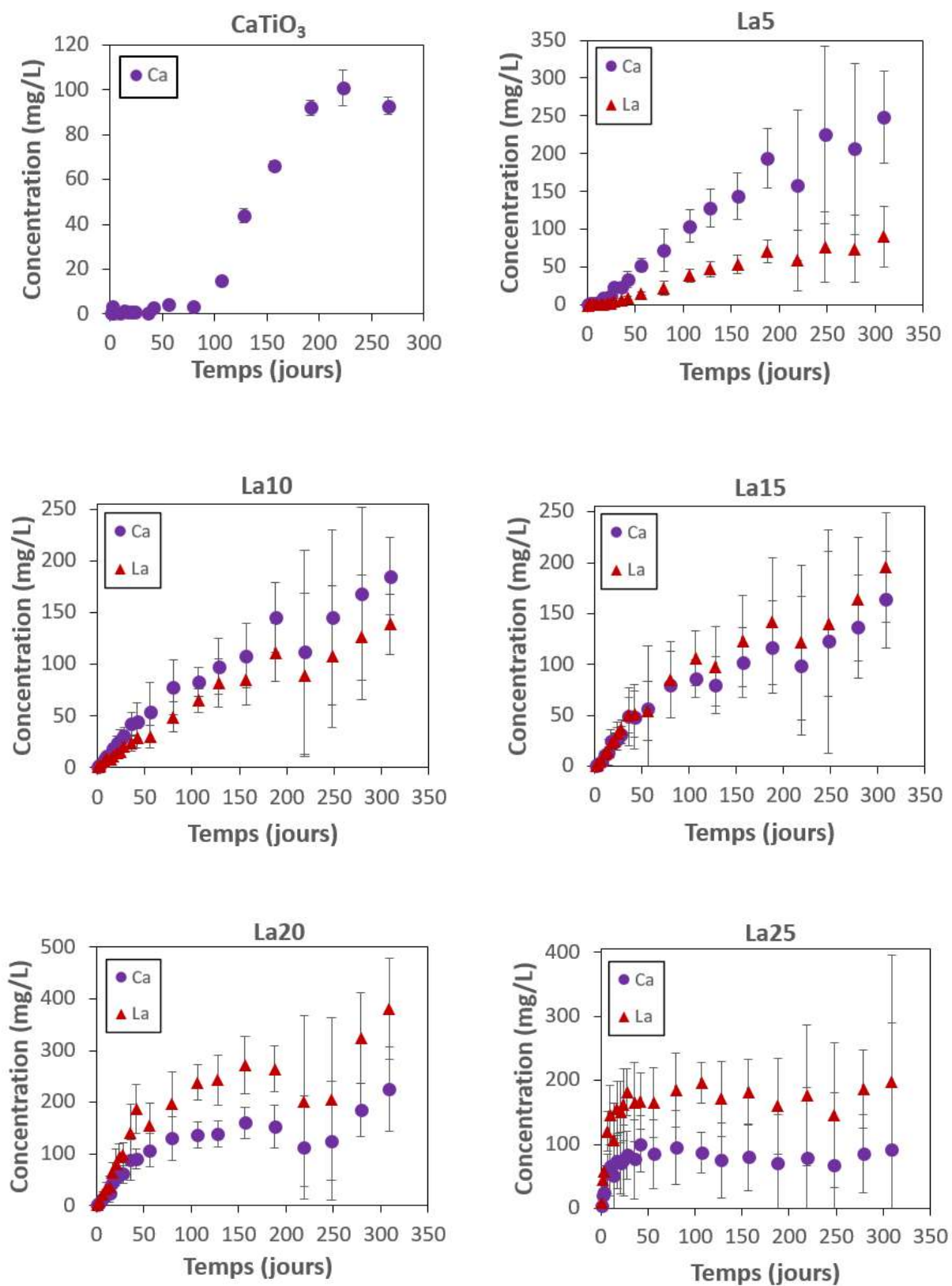
La20			La25		
Jours	[Ca] (mg/L)	[La] (mg/L)	Jours	[Ca] (mg/L)	[La] (mg/L)
1	1,70 ± 0,98	2,40 ± 1,05	1	3,53 ± 2,23	9,30 ± 6,1
2	2,91 ± 0,36	5,80 ± 0,48	2	19,7 ± 1,5	44,3 ± 7,2
3	5,46 ± 0,93	9,90 ± 1,16	3	25,6 ± 4,6	57,3 ± 8,9
7	16,3 ± 2,8	22,7 ± 4,4	7	54,2 ± 11,4	120 ± 31
10	26,5 ± 5,2	32,9 ± 12,3	10	66,3 ± 15,0	146 ± 47
14	42,4 ± 16,9	36,9 ± 21,2	14	51,9 ± 24,9	107 ± 58
17	54,8 ± 11,2	65,0 ± 19,7	17	74,4 ± 19,8	156 ± 43
21	72,0 ± 15,4	81,0 ± 29,7	21	73,1 ± 26,7	152 ± 48
24	75,0 ± 11,4	96,0 ± 23,8	24	78,7 ± 32,7	163 ± 56
28	79,4 ± 20,3	100 ± 22	28	85,7 ± 17,7	182 ± 37
36	111,5 ± 38,8	140 ± 56	36	80,2 ± 21,5	166 ± 62
42	110 ± 20	187 ± 47	42	105 ± 30	168 ± 44
56	143 ± 33	155 ± 44	56	89,2 ± 41,0	165 ± 54
80	170 ± 42	197 ± 61	80	97,7 ± 27,3	185 ± 58
107	155 ± 26	238 ± 34	107	87,6 ± 13,9	197 ± 32
128	155 ± 26	243 ± 48	128	75,2 ± 21,1	171 ± 59
157	180 ± 30	272 ± 55	157	80,0 ± 22,8	182 ± 52
188	170 ± 42	265 ± 45	188	70,9 ± 38,2	160 ± 75
219	113 ± 101	202 ± 165	219	78,7 ± 51,8	177 ± 110
248	124 ± 115	206 ± 157	248	67,2 ± 59,6	145 ± 113
279	186 ± 51	325 ± 88	279	85,6 ± 25,4	187 ± 61
309	225 ± 81	381 ± 97	309	91,7 ± 73,6	198 ± 199

Pr5			Pr10			Pr15			Pr20		
Jours	[Ca] (mg/L)	[Pr] (mg/L)	Jours	[Ca] (mg/L)	[Pr] (mg/L)	Jours	[Ca] (mg/L)	[Pr] (mg/L)	Jours	[Ca] (mg/L)	[Pr] (mg/L)
1	2,10 ± 0,88	0,02 ± 0,15	1	3,04 ± 1,10	0,65 ± 0,63	1	1,06 ± 0,72	0,95 ± 0,39	1	2,60 ± 5,76	4,15 ± 7,63
2	2,70 ± 0,72	0,33 ± 0,16	2	3,56 ± 5,57	0,93 ± 2,07	2	4,47 ± 1,38	6,47 ± 2,03	2	4,27 ± 9,89	5,83 ± 7,23
3	3,10 ± 1,53	0,45 ± 1,01	3	5,41 ± 2,13	1,81 ± 0,96	3	19,3 ± 7,7	24,9 ± 8,22	3	8,52 ± 2,18	13,9 ± 4,6
7	10,3 ± 4,5	3,80 ± 1,18	7	6,29 ± 7,56	3,10 ± 4,08	7	38,1 ± 14,8	56,9 ± 23,3	7	15,5 ± 11,1	27,3 ± 16,4
10	28,4 ± 9,6	12,1 ± 3,9	10	12,0 ± 10,1	7,01 ± 4,19	10	55,6 ± 20,3	85,0 ± 27,8	10	12,4 ± 30,2	22,0 ± 57,3
14	59,6 ± 13,2	28,1 ± 7,3	14	15,6 ± 30,8	6,53 ± 12,7	14	63,8 ± 20,4	99,2 ± 31,8	14	21,5 ± 28,3	31,6 ± 41,1
17	61,4 ± 18,3	28,2 ± 8,4	17	15,3 ± 26,1	10,2 ± 14,4	17	65,7 ± 91,3	95,9 ± 80,7	17	18,4 ± 61,1	31,9 ± 99,0
22	78,3 ± 46,2	37,1 ± 11,3	21	16,5 ± 34,9	8,09 ± 50,7	22	79,1 ± 31,4	120 ± 45	21	24,6 ± 60,9	39,5 ± 105,0
24	86,1 ± 18,0	42,4 ± 9,6	24	16,7 ± 33,7	11,4 ± 26,0	24	92,4 ± 25,2	136 ± 41	24	22,7 ± 77,4	36,8 ± 127,2
28	111 ± 50	50,8 ± 22,0	28	28,5 ± 33,6	19,4 ± 18,4	28	79,2 ± 36,0	115 ± 54	28	28,9 ± 50,4	49,1 ± 90,8
36	134 ± 25	59,0 ± 10,5	36	31,7 ± 44,2	21,0 ± 33,4	36	105 ± 31	159 ± 41	36	49,3 ± 77,0	76,2 ± 137,0
42	141 ± 53	62,6 ± 18,3	42	35,3 ± 38,1	25,1 ± 31,0	42	103 ± 28	158 ± 38	42	54,5 ± 64,1	88,2 ± 102,2
56	150 ± 32	65,9 ± 22,5	56	54,1 ± 56,9	39,5 ± 38,7	56	110 ± 28	166 ± 44	56	80,6 ± 63,0	132 ± 108
80	160 ± 35	55,3 ± 12,5	80	79,5 ± 43,9	58,7 ± 31,9	80	89,6 ± 32,1	107 ± 42	80	99,8 ± 60,1	168 ± 90
107	148 ± 47	50,9 ± 17,2	107	103 ± 56	78,3 ± 44,8	107	77,8 ± 44,5	93,2 ± 51,8	107	104 ± 116	176 ± 183
128	165 ± 79	54,4 ± 27,4	128	255 ± 143	182 ± 98	128	126 ± 50	142 ± 61	128	134 ± 101	227 ± 180
157	160 ± 114	54,4 ± 40,0	157	135 ± 30,4	103 ± 24	157	123 ± 26	146 ± 32	157	170 ± 63	286 ± 97
188	174 ± 68	63,6 ± 23,1	192	152 ± 110	115 ± 82	188	137 ± 40	160 ± 42	192	142 ± 130	240 ± 206
			223	148 ± 97	112 ± 75				223	152 ± 144	258 ± 243
			266	147 ± 69	113 ± 62				266	166 ± 105	279 ± 183

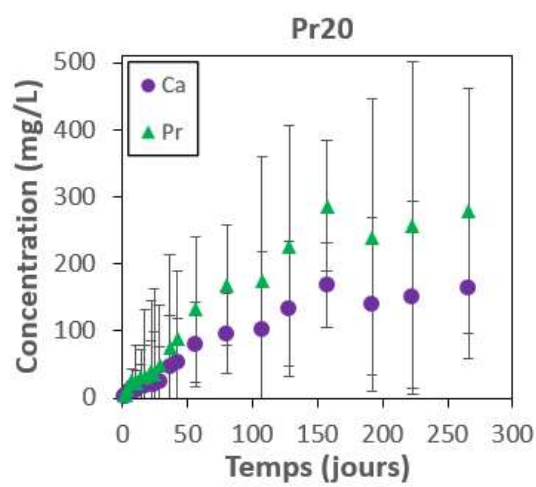
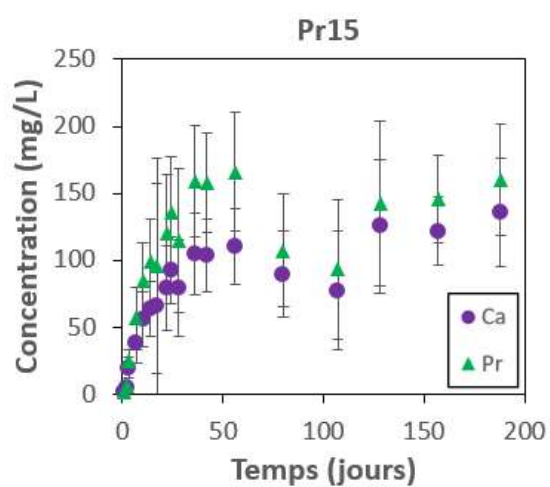
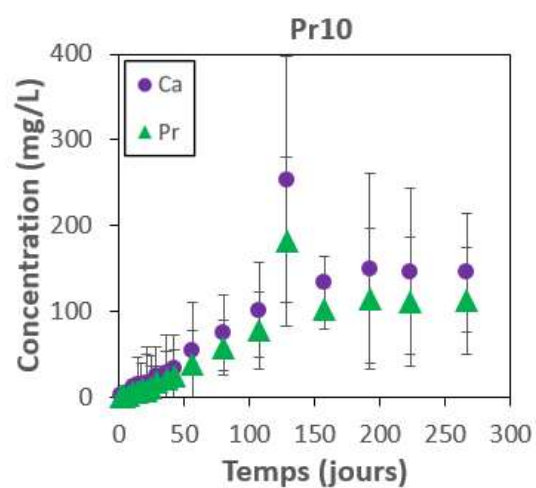
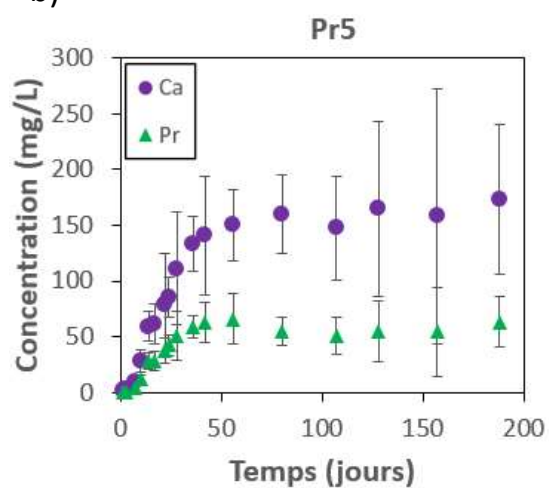
Nd5			Nd10			Nd15		
Jours	[Ca] (mg/L)	[Nd] (mg/L)	Jours	[Ca] (mg/L)	[Nd] (mg/L)	Jours	[Ca] (mg/L)	[Nd] (mg/L)
1	0,89 ± 0,96	0,21 ± 0,34	1	1,06 ± 0,54	0,52 ± 0,27	1	1,04 ± 0,91	1,16 ± 0,66
2	1,04 ± 1,01	0,22 ± 0,48	2	1,90 ± 0,43	0,84 ± 0,22	2	2,04 ± 0,65	1,78 ± 0,47
3	2,27 ± 0,42	0,49 ± 0,15	3	2,47 ± 0,56	1,23 ± 0,28	3	2,43 ± 0,66	2,52 ± 0,52
7	2,45 ± 1,03	0,78 ± 0,28	7	4,31 ± 1,36	2,87 ± 1,11	7	7,46 ± 2,21	9,87 ± 4,51
10	3,98 ± 2,26	1,01 ± 0,50	10	6,66 ± 2,35	4,41 ± 1,69	10	14,4 ± 3,3	18,3 ± 3,9
14	5,58 ± 2,68	1,51 ± 0,99	14	10,8 ± 4,2	7,27 ± 3,80	14	17,6 ± 7,7	22,6 ± 7,7
17	7,77 ± 1,81	2,14 ± 0,65	17	19,3 ± 3,3	11,6 ± 2,0	17	24,9 ± 5,8	29,0 ± 8,2
21	10,6 ± 5,2	2,42 ± 1,21	21	20,1 ± 6,5	13,9 ± 5,1	21	25,7 ± 12,2	30,9 ± 14,4
24	15,4 ± 7,3	3,91 ± 1,36	24	22,9 ± 9,2	17,0 ± 6,8	24	34,2 ± 9,1	45,0 ± 9,5
28	19,8 ± 3,5	5,50 ± 1,53	28	30,4 ± 7,3	22,4 ± 5,3	28	49,3 ± 7,2	58,4 ± 12,4
36	29,9 ± 5,9	8,60 ± 2,06	36	31,2 ± 19,9	22,3 ± 16,4	36	57,7 ± 16,7	65,7 ± 22,5
42	27,2 ± 22,8	7,98 ± 7,45	42	37,2 ± 23,2	28,0 ± 15,1	42	72,9 ± 26,8	91,7 ± 24,2
56	34,6 ± 20,4	9,94 ± 6,02	56	48,9 ± 28,7	32,6 ± 21,3	56	93,6 ± 25,1	105 ± 38
80	57,1 ± 22,1	20,3 ± 9,2	80	64,2 ± 34,5	50,7 ± 25,8	80	139 ± 28	177 ± 33
107	74,4 ± 18,0	30,3 ± 9,1	107	75,4 ± 22,1	65,5 ± 22,2	107	127 ± 26	178 ± 45
128	91,3 ± 29,1	38,7 ± 12,5	128	86,1 ± 29,4	76,8 ± 23,1	128	173 ± 31	248 ± 56
157	99,0 ± 53,0	44,3 ± 26,5	157	84,8 ± 40,1	79,5 ± 47,0	157	183 ± 78	273 ± 72
188	151 ± 88	66,0 ± 36,0	188	108 ± 37	100 ± 35	188	266 ± 50	390 ± 57
219	130 ± 120	48,1 ± 53,4	219	106 ± 78	82,3 ± 63,2	219	210 ± 87	263 ± 124
248	150 ± 190	52,6 ± 77,1	248	117 ± 132	89,0 ± 104,2	248	256 ± 124	313 ± 144
279	214 ± 70	89,6 ± 49,3	279	156 ± 68	133 ± 39	279	633 ± 166	831 ± 192
309	226 ± 107	92,0 ± 37,4	309	165 ± 50	139 ± 39			

Tableau 4. 3. Mesures des concentrations ICP-OES en Ca et en terres rares dans les solutions d'altération pour les pérovskites altérées à pH 1, 80°C. Les erreur-types expérimentales ont été calculées selon la méthode présentée dans le chapitre 2.

a)



b)



c)

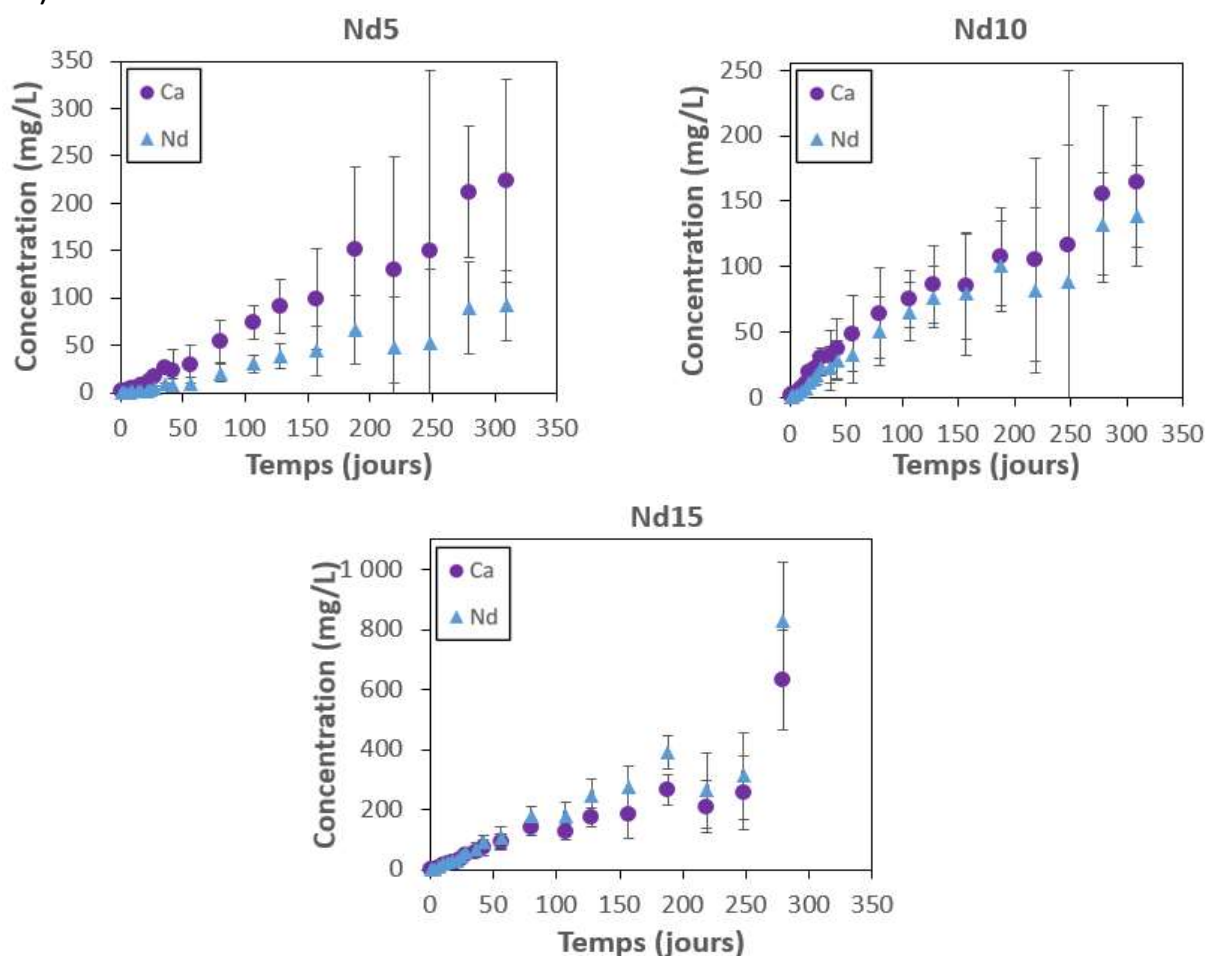


Figure 4. 3. Evolution des concentrations de Ca, La, Pr et Nd en (mg/L) mesurées par ICP-OES des pérovskites altérées à pH 1, 80°C. a) CaTiO_3 et pérovskites dopées au La ; b) pérovskites dopées au Pr ; c) pérovskites dopées au Nd. Les barres d'erreurs ont été calculées selon la méthode présentée dans le chapitre 2 afin de simuler une erreur-type expérimentale.

3. Pertes de masses normalisées

Afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux, les différentes valeurs de concentrations de Ca et de terres rares obtenues par ICP-OES sont normalisées (cf. chapitre 2 – II. D.). Les variations de surfaces spécifiques ne sont pas prises en compte dans nos calculs de pertes de masse normalisée.

Quel que soit le taux d'incorporation ou la nature de la terre rare, on observe que l'évolution de la perte de masse normalisée (NL) du Ca au cours du temps est identique à celle de la terre rare (Figure 4.4). Les valeurs du rapport entre les NL du Ca et de la terre rare sont comprises entre 0,5 et 2 à l'exception des valeurs des premiers jours des tests de dissolution qui sont perturbées par l'altération des fines particules. Par conséquent, les relâchements du Ca et de la terre rare dans la solution peuvent être considérés comme équivalents ^[130,137,138,178]. L'ensemble des pertes de masse des pérovskites altérées à 80°C, pH1 sont listées dans le Tableau 4.4.

CaTiO ₃				La5						La10												
Jours	NL [Ca] (g.m ⁻²)			% alt	Jours	NL [Ca] (g.m ⁻²)			NL [La] (g.m ⁻²)		R	% alt	Jours	NL [Ca] (g.m ⁻²)			NL [La] (g.m ⁻²)		R	% alt		
1	0,01	±	0,08	0,15	1	0,03	±	0,02	0,01	±	0,01	2,68	0,7	1	0,01	±	0,01	0,01	±	0,01	1,09	0,9
2	0,17	±	0,34	2,15	2	0,03	±	0,01	0,02	±	0,00	1,65	0,7	2	0,02	±	0,01	0,02	±	0,01	1,18	1,7
3	0,02	±	0,06	0,30	3	0,04	±	0,01	0,02	±	0,01	1,87	1,2	3	0,03	±	0,01	0,03	±	0,01	1,12	2,4
7	0,00	±	0,05	0,00	7	0,04	±	0,02	0,04	±	0,01	1,20	1,2	7	0,08	±	0,02	0,09	±	0,02	0,91	6,7
10	0,02	±	0,04	0,30	10	0,06	±	0,03	0,04	±	0,03	1,26	1,5	10	0,13	±	0,02	0,14	±	0,02	0,92	9,9
14	0,08	±	0,12	1,03	14	0,10	±	0,03	0,07	±	0,03	1,41	2,7	14	0,14	±	0,05	0,13	±	0,05	1,06	10,7
17	0,03	±	0,10	0,45	17	0,20	±	0,06	0,09	±	0,03	2,41	5,5	17	0,19	±	0,05	0,17	±	0,05	1,12	15,0
21	0,05	±	0,36	0,61	21	0,21	±	0,07	0,12	±	0,04	1,75	5,7	21	0,24	±	0,06	0,21	±	0,05	1,17	19,3
24	0,04	±	0,15	0,53	24	0,26	±	0,10	0,17	±	0,06	1,51	6,9	24	0,26	±	0,10	0,22	±	0,06	1,22	20,9
28	0,00	±	0,02	0,00	28	0,49	±	0,12	0,27	±	0,07	1,80	13,2	28	0,31	±	0,07	0,28	±	0,05	1,08	24,1
36	0,01	±	0,23	0,15	36	0,48	±	0,16	0,37	±	0,14	1,29	13,0	36	0,41	±	0,11	0,32	±	0,10	1,27	32,3
42	0,13	±	0,35	1,72	42	0,65	±	0,23	0,53	±	0,17	1,23	17,5	42	0,41	±	0,16	0,37	±	0,12	1,10	32,2
56	0,21	±	0,36	2,72	56	1,01	±	0,21	0,83	±	0,16	1,22	27,2	56	0,47	±	0,24	0,37	±	0,13	1,27	37,1
80	0,16	±	0,64	2,03	80	1,32	±	0,56	1,19	±	0,52	1,11	35,6	80	0,63	±	0,22	0,57	±	0,17	1,11	50,0
107	0,72	±	0,72	9,31	107	1,62	±	0,41	1,78	±	0,46	0,91	43,7	107	0,64	±	0,11	0,71	±	0,13	0,91	50,7
128	2,11	±	3,26	27,4	128	1,90	±	0,47	2,07	±	0,55	0,92	51,3	128	0,72	±	0,20	0,86	±	0,25	0,84	57,2
157	3,16	±	2,28	41,1	157	2,12	±	0,57	2,32	±	0,65	0,91	57,2	157	0,79	±	0,23	0,88	±	0,25	0,90	62,7
192	4,32	±	3,20	56,2	188	2,82	±	0,71	3,04	±	0,79	0,93	76,1	188	1,06	±	0,24	1,15	±	0,29	0,92	83,9
223	4,70	±	8,07	61,1	219	2,27	±	1,50	2,49	±	1,75	0,91	61,4	219	0,80	±	0,71	0,91	±	0,81	0,88	63,5
266	4,30	±	3,97	55,9	248	3,21	±	1,76	3,21	±	2,00	1,00	86,6	248	1,04	±	0,61	1,09	±	0,69	0,95	81,8
					279	2,92	±	1,68	3,09	±	1,93	0,95	79,0	279	1,19	±	0,59	1,27	±	0,60	0,94	94,0
					309	3,48	±	1,00	3,73	±	1,76	0,93	94,1	309	1,30	±	0,26	1,38	±	0,29	0,94	103

La15					La20					La25							
Jours	NL [Ca] (g.m ⁻²)		NL [La] (g.m ⁻²)	R	% alt	Jours	NL [Ca] (g.m ⁻²)		NL [La] (g.m ⁻²)	R	% alt	Jours	NL [Ca] (g.m ⁻²)		NL [La] (g.m ⁻²)	R	% alt
1	0,02	± 0,02	0,02 ± 0,01	1,03	0,5	1	0,05	± 0,05	0,07 ± 0,03	0,80	1,4	1	0,29	± 0,19	0,35 ± 0,24	1,19	3,8
2	0,04	± 0,01	0,04 ± 0,01	1,07	1,1	2	0,15	± 0,02	0,16 ± 0,02	0,96	3,4	2	1,63	± 0,19	1,68 ± 0,31	1,03	21,2
3	0,08	± 0,02	0,06 ± 0,01	1,28	1,9	3	0,27	± 0,05	0,27 ± 0,05	0,98	5,7	3	2,11	± 0,44	2,15 ± 0,40	1,02	27,4
7	0,18	± 0,07	0,19 ± 0,08	0,96	4,3	7	0,61	± 0,16	0,62 ± 0,15	0,99	13,0	7	4,38	± 1,07	4,43 ± 1,28	1,01	57,0
10	0,39	± 0,11	0,37 ± 0,10	1,06	9,4	10	0,88	± 0,28	0,88 ± 0,36	1,00	18,5	10	5,31	± 1,36	5,32 ± 1,82	1,00	69,0
14	0,48	± 0,46	0,42 ± 0,15	1,12	11,4	14	1,11	± 0,80	0,96 ± 0,60	1,16	20,2	14	4,08	± 2,08	3,86 ± 2,18	0,95	53,0
17	0,88	± 0,40	0,66 ± 0,18	1,32	21,0	17	1,78	± 0,54	1,55 ± 0,53	1,15	32,5	17	5,81	± 1,72	5,57 ± 1,69	0,96	75,5
21	0,83	± 0,32	0,72 ± 0,22	1,15	19,8	21	2,07	± 0,68	1,81 ± 0,73	1,15	38,0	21	5,51	± 2,19	5,31 ± 1,84	0,96	71,6
24	0,92	± 0,41	0,89 ± 0,34	1,04	22,0	24	2,32	± 0,54	2,08 ± 0,61	1,12	43,6	24	5,72	± 2,60	5,64 ± 2,08	0,99	74,4
28	1,02	± 0,33	0,99 ± 0,29	1,03	24,4	28	2,30	± 0,82	2,13 ± 0,58	1,08	44,7	28	6,29	± 1,52	6,23 ± 1,47	0,99	81,8
36	1,59	± 0,97	1,35 ± 0,53	1,17	38,1	36	3,19	± 1,48	2,95 ± 1,26	1,08	62,0	36	5,73	± 1,79	5,63 ± 2,25	0,98	74,5
42	1,54	± 1,04	1,34 ± 0,65	1,15	37,0	42	3,21	± 0,84	3,86 ± 1,13	0,83	81,1	42	7,45	± 2,42	5,63 ± 1,64	0,76	96,8
56	1,78	± 1,96	1,41 ± 0,81	1,26	42,6	56	3,75	± 1,29	3,14 ± 1,04	1,19	66,0	56	6,21	± 3,13	5,51 ± 1,97	0,89	80,7
80	2,44	± 1,07	2,15 ± 1,01	1,14	58,7	80	4,33	± 1,56	3,84 ± 1,33	1,13	80,6	80	6,84	± 2,16	6,11 ± 2,06	0,89	88,9
107	2,55	± 0,67	2,61 ± 0,77	0,98	61,3	107	3,95	± 0,93	4,01 ± 0,81	0,98	84,3	107	6,20	± 1,20	6,34 ± 1,25	1,02	80,6
128	2,29	± 0,91	2,33 ± 1,03	0,98	54,8	128	3,89	± 0,90	3,96 ± 0,96	0,98	83,1	128	5,20	± 1,63	5,39 ± 2,00	1,04	67,6
157	2,89	± 1,11	2,89 ± 1,19	1,00	69,3	157	4,43	± 1,04	4,37 ± 1,08	1,01	91,8	157	5,50	± 1,74	5,70 ± 1,80	1,04	71,5
188	3,30	± 1,39	3,33 ± 1,56	0,99	79,2	188	4,19	± 1,28	4,22 ± 0,92	0,99	88,6	188	4,85	± 2,71	4,97 ± 2,46	1,03	63,0
219	2,76	± 1,99	2,81 ± 1,86	0,98	66,2	219	3,04	± 2,79	3,17 ± 2,68	0,96	66,5	219	5,33	± 3,61	5,44 ± 3,52	1,02	69,2
248	3,40	± 3,12	3,21 ± 1,77	1,06	81,7	248	3,35	± 3,16	3,21 ± 2,55	1,04	67,4	248	4,53	± 4,10	4,46 ± 3,57	0,98	58,9
279	3,78	± 1,55	3,75 ± 1,54	1,01	90,7	279	4,94	± 1,56	5,02 ± 1,57	0,98	105	279	5,73	± 1,87	5,69 ± 2,01	0,99	74,5
309	4,48	± 1,48	4,43 ± 1,42	1,01	108	309	5,92	± 2,27	5,83 ± 1,69	1,02	123	309	6,11	± 4,96	6,00 ± 6,07	0,98	79,4

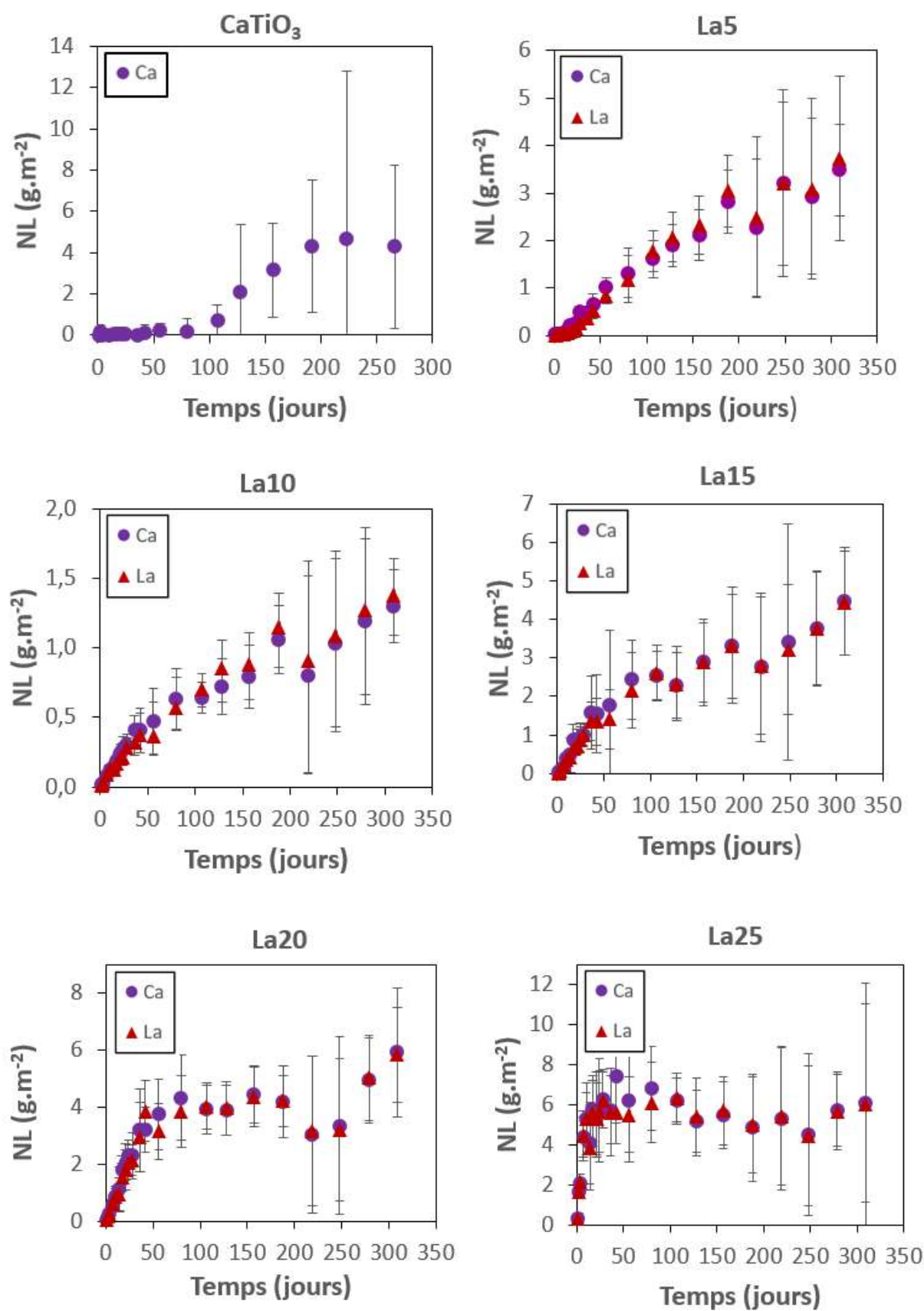
Pr5								Pr10							Pr15											
Jours	NL [Ca] (g.m ⁻²)			NL [Pr] (g.m ⁻²)			R	% alt	Jours	NL [Ca] (g.m ⁻²)			NL [Pr] (g.m ⁻²)			R	% alt	Jours	NL [Ca] (g.m ⁻²)			NL [Pr] (g.m ⁻²)			R	% alt
1	0,04	±	0,02	0,00	±	0,01	41,0	0,0	1	0,05	±	0,02	0,02	±	0,02	3,42	0,5	1	0,14	±	0,11	0,10	±	0,05	1,47	0,6
2	0,05	±	0,02	0,02	±	0,01	3,31	0,5	2	0,06	±	0,12	0,02	±	0,05	2,48	0,7	2	0,59	±	0,31	0,65	±	0,35	0,90	3,9
3	0,06	±	0,03	0,02	±	0,05	2,79	0,7	3	0,10	±	0,05	0,04	±	0,02	2,30	1,3	3	2,54	±	1,36	2,50	±	1,22	1,02	15,0
7	0,19	±	0,09	0,17	±	0,06	1,09	5,5	7	0,11	±	0,16	0,07	±	0,10	1,44	2,3	7	4,96	±	2,83	5,67	±	3,32	0,88	34,0
10	0,52	±	0,19	0,55	±	0,20	0,94	17,6	10	0,23	±	0,21	0,17	±	0,10	1,42	5,1	10	7,20	±	3,97	8,40	±	4,42	0,86	50,4
14	1,07	±	0,28	1,26	±	0,37	0,85	40,4	14	0,32	±	0,64	0,15	±	0,30	2,06	4,8	14	8,20	±	4,10	9,74	±	4,88	0,84	58,4
17	1,10	±	0,38	1,26	±	0,44	0,87	40,3	17	0,30	±	0,54	0,24	±	0,34	1,25	7,4	17	8,40	±	12,22	9,36	±	8,85	0,90	56,2
22	1,39	±	0,85	1,64	±	0,57	0,85	52,5	21	0,33	±	0,72	0,19	±	1,18	1,75	5,7	22	10,0	±	5,8	11,6	±	6,5	0,86	69,7
24	1,52	±	0,40	1,86	±	0,51	0,82	59,5	24	0,31	±	0,69	0,25	±	0,61	1,22	7,8	24	11,7	±	5,4	13,1	±	6,3	0,89	78,7
28	1,95	±	0,92	2,21	±	1,01	0,88	70,8	28	0,50	±	0,69	0,44	±	0,44	1,15	13,5	28	9,92	±	6,40	11,0	±	7,2	0,90	65,9
36	2,33	±	0,55	2,56	±	0,58	0,91	81,8	36	0,58	±	0,90	0,49	±	0,78	1,19	15,0	36	13,0	±	6,4	15,1	±	7,1	0,86	90,7
42	2,42	±	0,98	2,66	±	0,88	0,91	85,3	42	0,69	±	0,77	0,57	±	0,72	1,20	17,8	42	12,8	±	6,0	14,9	±	6,7	0,86	89,4
56	2,55	±	0,67	2,79	±	1,04	0,92	89,1	56	1,06	±	1,14	0,90	±	0,89	1,18	27,9	56	13,5	±	6,4	15,6	±	7,5	0,87	93,3
80	2,67	±	0,70	2,30	±	0,62	1,16	73,7	80	1,48	±	0,90	1,32	±	0,75	1,12	40,9	80	10,8	±	6,2	9,93	±	5,91	1,09	59,6
107	2,45	±	0,89	2,10	±	0,80	1,17	67,3	107	1,99	±	1,14	1,75	±	1,04	1,14	54,2	107	9,2	±	7,1	8,53	±	6,42	1,08	51,2
128	2,73	±	1,40	2,24	±	1,20	1,22	71,6	128	4,92	±	2,91	4,03	±	2,30	1,22	125,0	128	14,9	±	8,6	12,9	±	7,8	1,15	77,4
157	2,60	±	1,94	2,22	±	1,68	1,17	71,1	157	2,57	±	0,72	2,27	±	0,65	1,13	70,5	157	14,3	±	6,0	13,2	±	5,6	1,09	78,9
188	2,82	±	1,20	2,58	±	1,03	1,10	82,5	192	2,87	±	2,16	2,51	±	1,84	1,14	77,8	188	15,9	±	7,7	14,3	±	6,6	1,12	85,6
									223	2,78	±	1,89	2,42	±	1,67	1,15	75,1									
									266	2,74	±	1,38	2,42	±	1,40	1,13	75,2									

Pr20					
Jours	NL [Ca] (g.m ⁻²)	NL [Pr] (g.m ⁻²)	R	% alt	
1	0,10 ± 0,28	0,11 ± 0,21	0,90	1,2	
2	0,16 ± 0,47	0,16 ± 0,20	1,03	1,7	
3	0,37 ± 0,11	0,37 ± 0,13	1,01	4,1	
7	0,67 ± 0,53	0,72 ± 0,45	0,94	7,9	
10	0,55 ± 1,42	0,58 ± 1,52	0,96	6,4	
14	0,99 ± 1,34	0,83 ± 1,10	1,20	9,1	
17	0,82 ± 2,84	0,83 ± 2,59	0,98	9,2	
22	1,10 ± 2,80	1,01 ± 2,72	1,09	11,2	
24	0,97 ± 3,56	0,94 ± 3,30	1,04	10,3	
28	1,16 ± 2,33	1,25 ± 2,36	0,93	13,8	
36	2,09 ± 3,49	1,93 ± 3,50	1,08	21,2	
42	2,40 ± 2,91	2,22 ± 2,62	1,08	24,4	
56	3,57 ± 2,86	3,31 ± 2,76	1,08	36,4	
80	4,21 ± 2,74	4,16 ± 2,33	1,01	45,7	
107	4,48 ± 5,12	4,33 ± 4,56	1,03	47,7	
128	5,75 ± 4,51	5,52 ± 4,50	1,04	60,8	
157	7,24 ± 2,87	6,93 ± 2,55	1,04	76,2	
192	5,99 ± 5,64	5,78 ± 5,07	1,03	63,6	
223	6,39 ± 6,20	6,17 ± 5,92	1,04	67,8	
266	6,93 ± 4,60	6,64 ± 4,51	1,04	73,0	

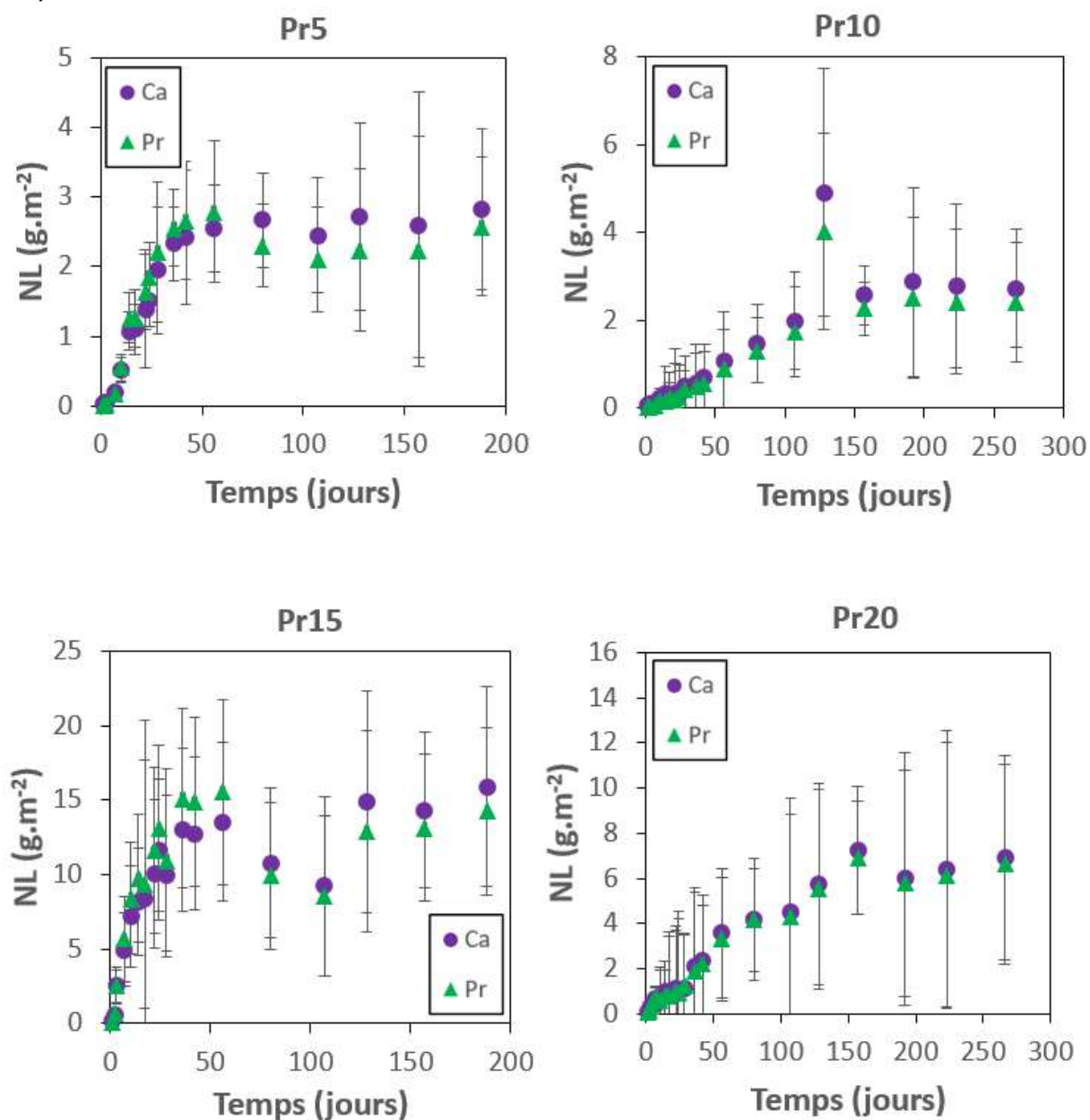
Nd5					Nd10					Nd15			151		
Jours	NL [Ca] (g.m ⁻²)	NL [Nd] (g.m ⁻²)	R	% alt	Jours	NL [Ca] (g.m ⁻²)	NL [Nd] (g.m ⁻²)	R	% alt	Jours	NL [Ca] (g.m ⁻²)	NL [Nd] (g.m ⁻²)	R	% alt	
1	0,02 ± 0,02	0,01 ± 0,02	1,50	0,3	1	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,00	1,62	0,5	1	0,03 ± 0,02	0,03 ± 0,02	1,05	0,6	
2	0,02 ± 0,02	0,01 ± 0,02	1,68	0,3	2	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,00	1,78	0,8	2	0,05 ± 0,02	0,04 ± 0,01	1,36	0,9	
3	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01	1,61	0,7	3	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01	1,58	1,2	3	0,06 ± 0,02	0,05 ± 0,01	1,14	1,3	
7	0,04 ± 0,02	0,04 ± 0,02	1,10	1,1	7	0,06 ± 0,02	0,05 ± 0,02	1,18	2,7	7	0,19 ± 0,06	0,21 ± 0,10	0,89	5,0	
10	0,07 ± 0,04	0,05 ± 0,03	1,37	1,4	10	0,09 ± 0,03	0,08 ± 0,03	1,19	4,1	10	0,36 ± 0,10	0,38 ± 0,10	0,93	9,2	
14	0,09 ± 0,05	0,07 ± 0,05	1,18	2,0	14	0,15 ± 0,06	0,13 ± 0,07	1,17	6,7	14	0,43 ± 0,20	0,47 ± 0,18	0,92	11,2	
17	0,12 ± 0,04	0,10 ± 0,04	1,20	2,9	17	0,27 ± 0,05	0,20 ± 0,04	1,31	10,5	17	0,60 ± 0,17	0,59 ± 0,19	1,02	14,1	
21	0,15 ± 0,09	0,11 ± 0,06	1,28	3,2	21	0,27 ± 0,09	0,24 ± 0,09	1,14	12,3	21	0,58 ± 0,30	0,59 ± 0,30	0,98	14,1	
24	0,19 ± 0,12	0,18 ± 0,07	1,04	5,1	24	0,30 ± 0,12	0,28 ± 0,11	1,06	14,8	24	0,75 ± 0,23	0,84 ± 0,22	0,90	20,2	
28	0,26 ± 0,06	0,23 ± 0,07	1,11	6,5	28	0,39 ± 0,10	0,37 ± 0,09	1,07	19,2	28	0,77 ± 0,16	0,78 ± 0,20	1,00	18,6	
36	0,36 ± 0,10	0,33 ± 0,09	1,08	9,3	36	0,40 ± 0,26	0,36 ± 0,27	1,10	18,8	36	0,88 ± 0,30	0,85 ± 0,32	1,04	20,3	
42	0,31 ± 0,31	0,30 ± 0,29	1,02	8,4	42	0,47 ± 0,29	0,45 ± 0,24	1,05	23,4	42	1,07 ± 0,43	1,14 ± 0,35	0,94	27,4	
56	0,39 ± 0,28	0,37 ± 0,24	1,06	10,4	56	0,62 ± 0,36	0,52 ± 0,34	1,18	27,0	56	1,34 ± 0,41	1,27 ± 0,50	1,05	30,6	
80	0,70 ± 0,31	0,75 ± 0,37	0,93	21,0	80	0,80 ± 0,43	0,80 ± 0,41	1,00	41,7	80	1,90 ± 0,46	2,05 ± 0,47	0,93	49,2	
107	0,93 ± 0,26	1,09 ± 0,37	0,86	30,5	107	0,93 ± 0,27	1,02 ± 0,35	0,91	53,2	107	1,62 ± 0,42	1,93 ± 0,57	0,84	46,3	
128	1,13 ± 0,40	1,37 ± 0,50	0,82	38,3	128	1,04 ± 0,36	1,18 ± 0,36	0,88	61,2	128	2,06 ± 0,47	2,50 ± 0,66	0,82	60,1	
157	1,21 ± 0,69	1,56 ± 0,98	0,78	43,5	157	1,02 ± 0,48	1,21 ± 0,72	0,84	63,0	157	2,16 ± 0,99	2,73 ± 0,85	0,79	65,4	
188	1,84 ± 1,11	2,30 ± 1,31	0,80	64,4	188	1,28 ± 0,44	1,52 ± 0,53	0,84	79,2	188	3,10 ± 0,71	3,85 ± 0,75	0,81	92,4	
219	1,56 ± 1,48	1,66 ± 1,87	0,94	46,4	219	1,25 ± 0,92	1,23 ± 0,95	1,01	64,2	219	2,39 ± 1,09	2,54 ± 1,29	0,94	61,0	
248	1,79 ± 2,31	1,80 ± 2,67	0,99	50,4	248	1,37 ± 1,56	1,33 ± 1,56	1,03	69,0	248	2,98 ± 1,56	3,09 ± 1,56	0,96	74,2	
279	2,52 ± 0,93	3,05 ± 1,75	0,83	85,4	279	1,82 ± 0,79	1,97 ± 0,58	0,92	102	279	7,08 ± 2,19	7,88 ± 2,22	0,90	189	
309	2,64 ± 1,34	3,11 ± 1,38	0,85	87,1	309	1,91 ± 0,58	2,05 ± 0,57	0,93	107						

Tableau 4. 4. Pertes de masses normalisées (g.m⁻²) du Ca, La, Pr et Nd des pérovskites altérées à pH 1, 80°C avec R le rapport entre ces deux pertes de masses et le pourcentage de pérovskite altérée au cours de la lixiviation (% alt). Les erreurs-types expérimentales ont été calculées selon la méthode présentée dans le chapitre.

a)



b)



c)

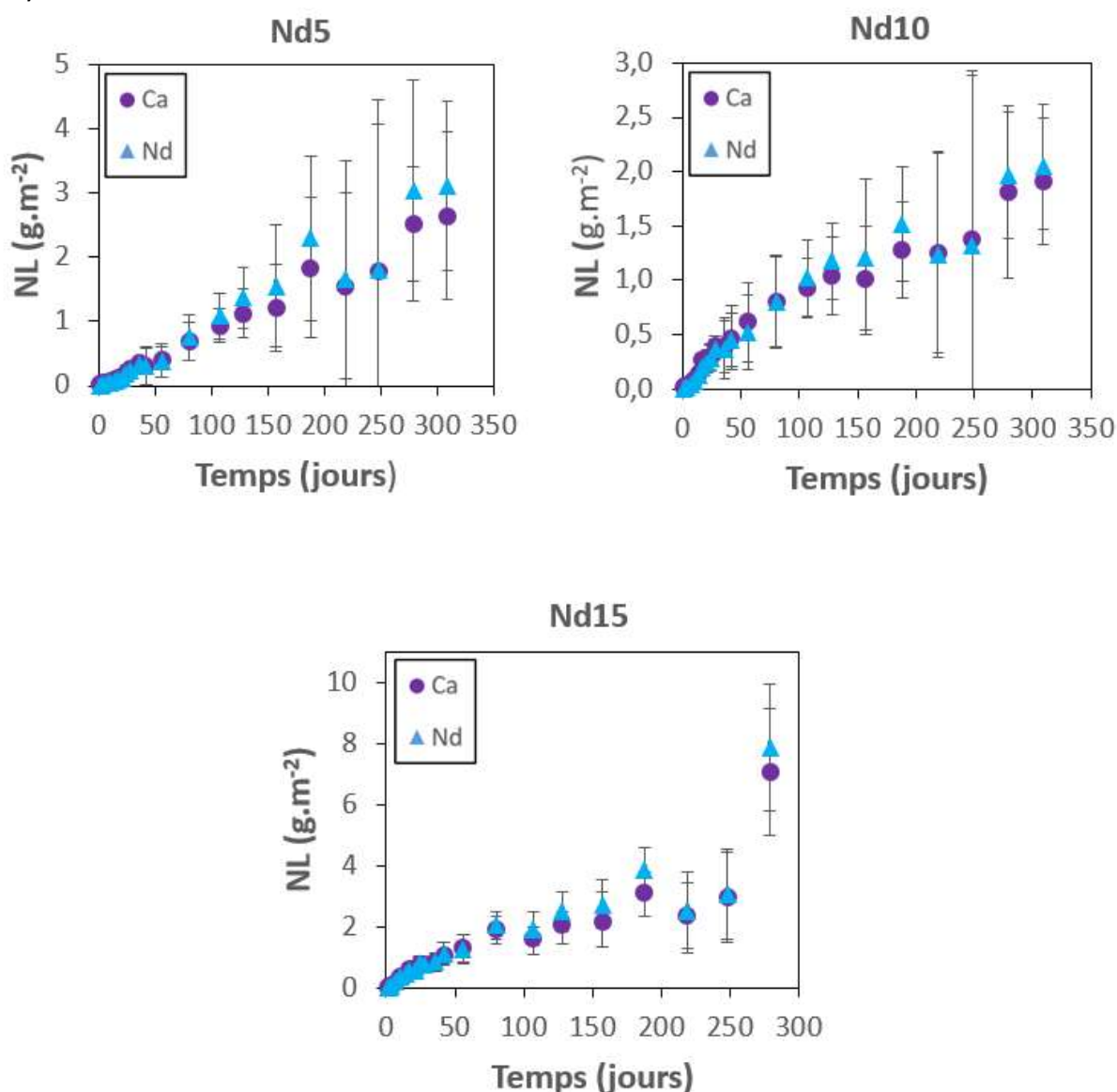


Figure 4. 4. Evolution des pertes de masse normalisées (NL) du Ca, La, Pr et Nd en (g.m^{-2}) en fonction du temps, déterminées à partir des concentrations mesurées par ICP-OES des tests d'altération des pérovskites dopées. Les barres d'erreurs ont été calculées selon la méthode présentée dans le chapitre 2 afin de simuler une erreur-type expérimentale.

La Figure 4.5 regroupe les NL par terres rares afin d'étudier l'effet du taux de substitution. Dans ces figures sont représentées l'évolution des NL sur les 28 premiers jours lorsque les rapports S/V sont inférieurs à 10 et sur la durée totale de l'expérience (jusqu'à 309 jours). L'évolution de la perte de masse de CaTiO_3 est la plus lente de tous les échantillons cependant, cette dernière accélère fortement au cours de l'altération après 100 jours (de $0,72 \text{ g.m}^{-2}$ à $4,7 \text{ g.m}^{-2}$). Cette augmentation de perte de masse pourrait correspondre à une reprise d'altération. Les composés La5 et Nd5 présentent eux aussi une évolution lente de pertes de masse mais sur des temps plus courts. Les pertes de masse augmentent fortement lors du premier mois de l'altération de manière linéaire puis cette augmentation est plus lente. Par

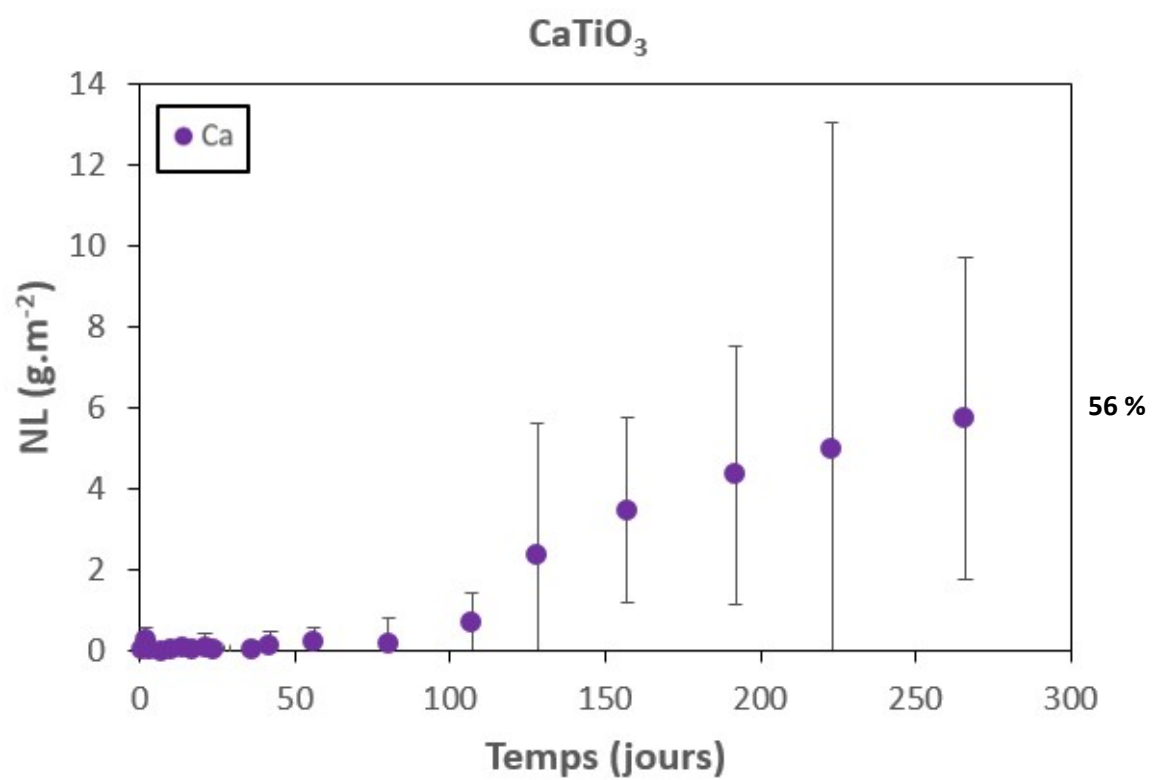
exemple dans le cas de La10, les 80 premiers jours, la perte de masse augmente d'environ $0,01 \text{ g/m}^2$ par jour tandis qu'entre 80 et 309 jours elle augmente de $0,004 \text{ g/m}^2$. Les échantillons les plus substitués de la série La sont les premiers à observer une stabilisation de la perte de masse qui se traduit soit par l'altération totale de la pérovskite, soit par l'atteinte d'une situation d'équilibre dans la dissolution des pérovskites.

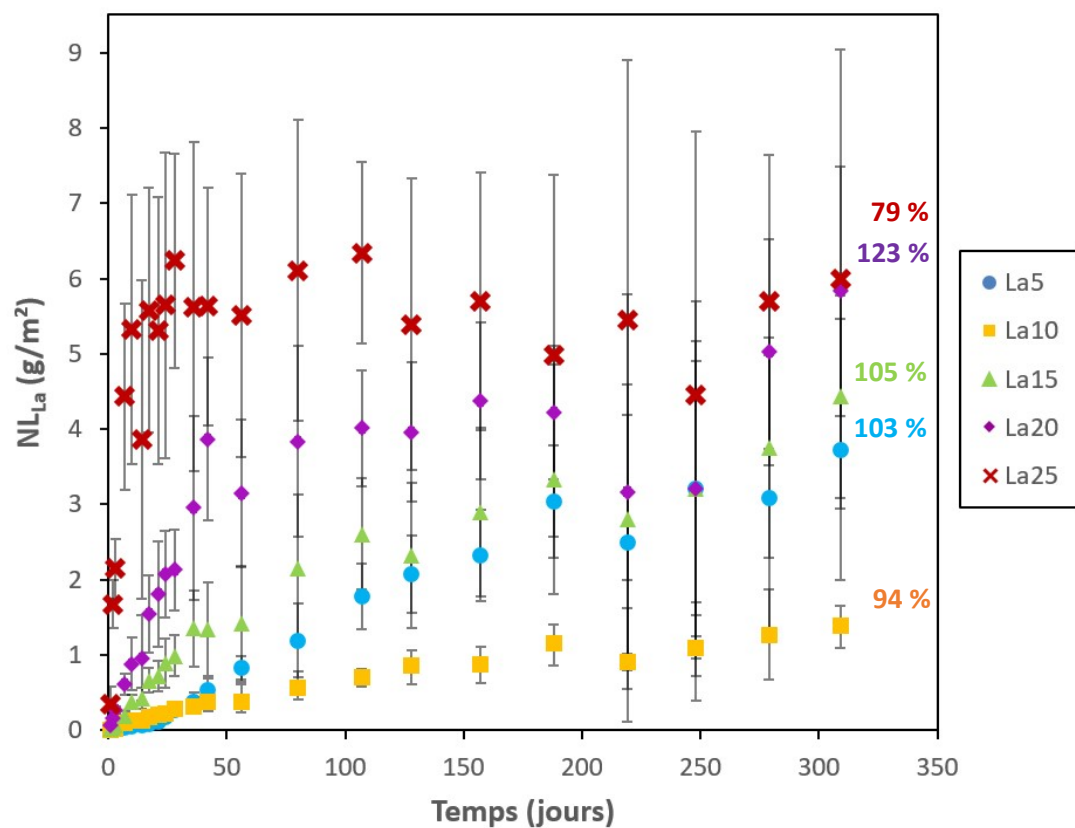
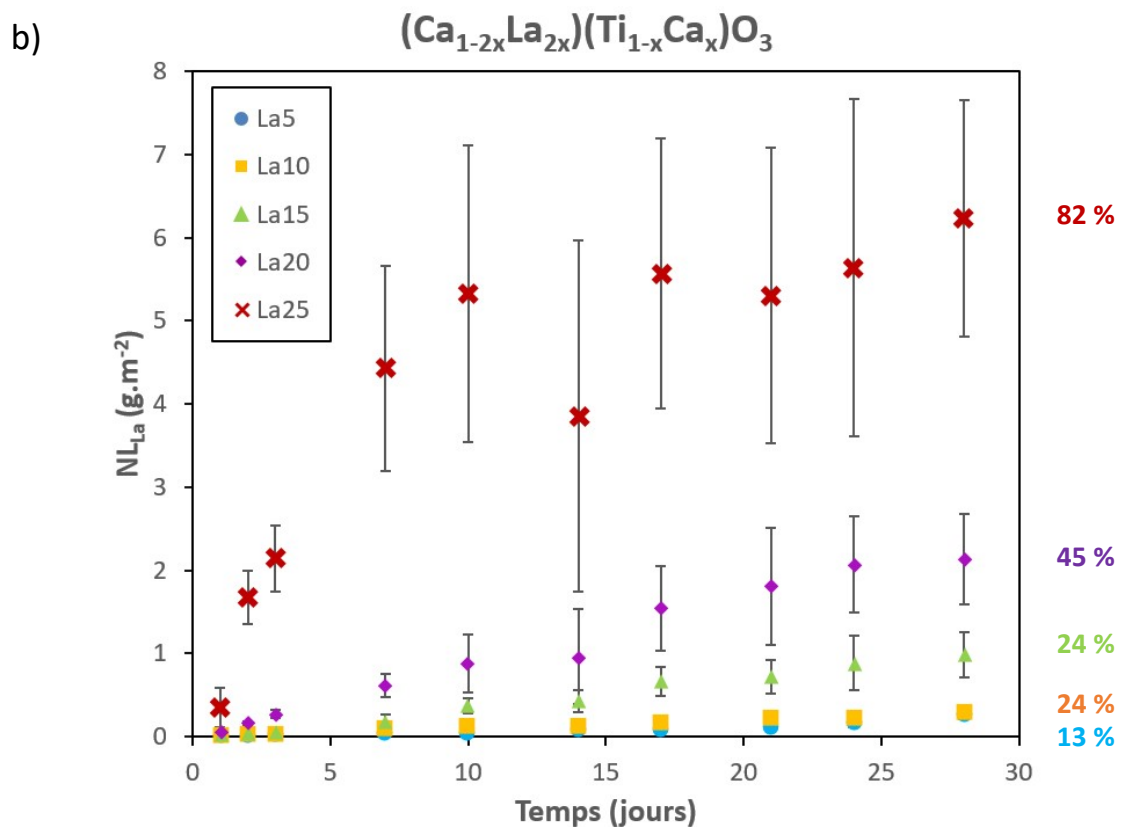
Les pertes de masse normalisée de Pr5 et Pr15 sont fortement supérieures à celles des autres échantillons. Ces valeurs sont néanmoins soumises à des réserves, la masse utilisée pour la mesure BET étant très faible, l'erreur de mesure peut être importante (la valeur mesurée est faible par rapport à celle des autres échantillons ($0,06 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)). A la fin du test de dissolution du composé Nd15, la valeur de la perte de masse est importante et elle correspond à 189% de pérovskite altérée. Cette valeur a été surestimée car le volume final de la solution altérante était seulement de 26 mL à cause d'une forte évaporation. Si la dernière valeur de perte de masse de Nd15 n'est pas prise en compte, le pourcentage de pérovskite altérée est d'environ 74%.

En omettant les valeurs de ces deux dernières pérovskites, on constate qu'au bout de 28 jours de dissolution : entre 7 - 15% des masses initiales des pérovskites Tr5, entre 18 - 24% pour Tr10, entre 18 - 24% pour Tr15, 45% pour Tr20 et 82% pour celle substituée à Tr25. Pour les séries La et Nd, les pertes de masse des composés Tr10 sont similaires de celles à Tr15 au bout de 28 jours. On observe aussi que lors du premier mois, les différentes valeurs de NL des séries La et Nd évoluent en fonction du taux d'incorporation. En effet, les NL des composés dopés Tr5 sont plus faibles que ceux des composés dopés Tr10 qui sont eux même plus faibles que ceux des composés à Tr15.

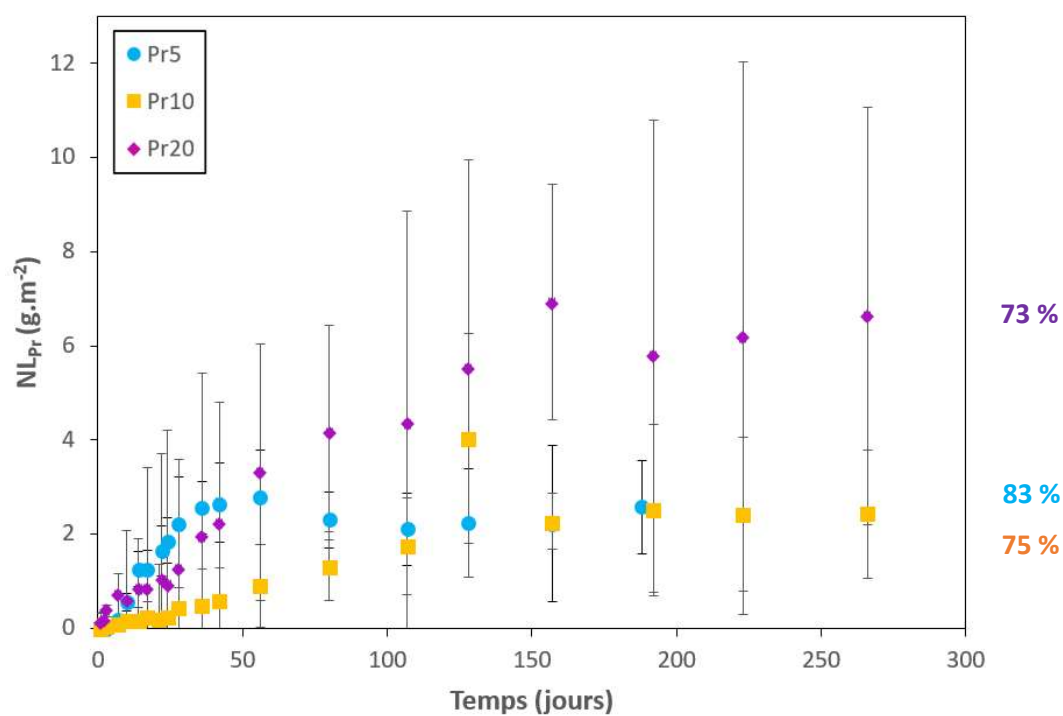
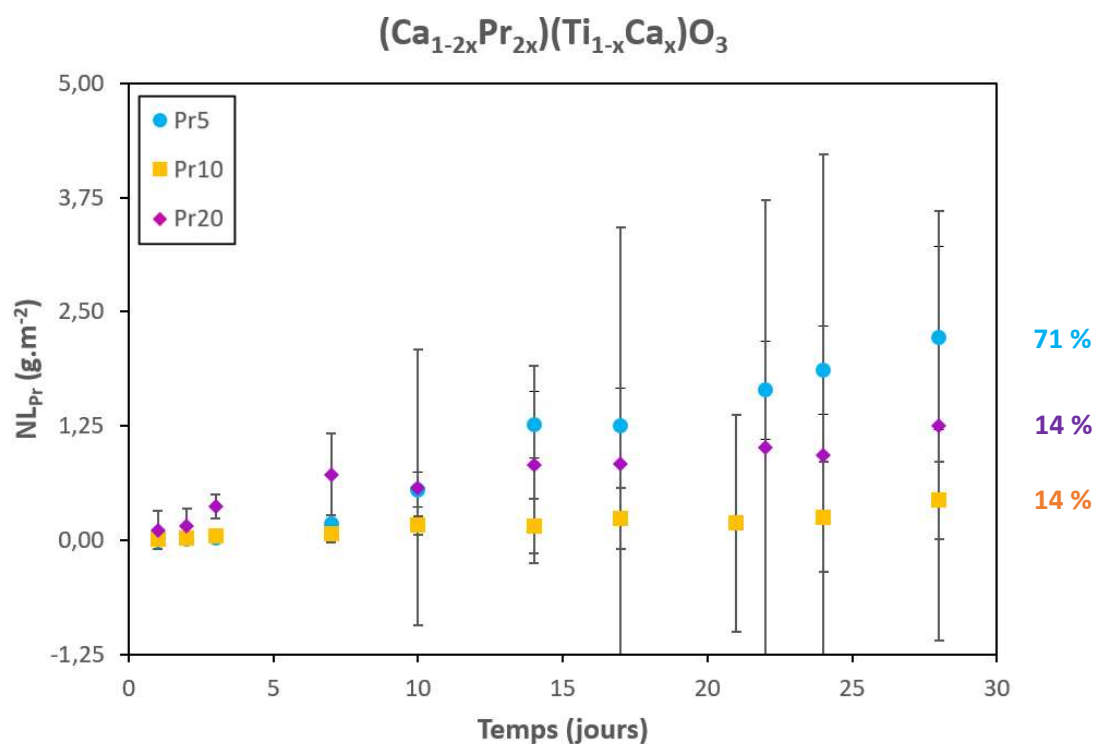
Les pourcentages de pérovskite altérée en fin des tests d'altération sont pour certaines poudres supérieurs à 100% ; cependant les écart-types des pertes de masse en fin de dissolution sont assez importants. Pour l'échantillon La20 par exemple, sa perte de masse finale est de $5,83 \text{ g.m}^{-2}$ (123% de pérovskite altérée) mais l'erreur sur cette valeur est de $1,69 \text{ g.m}^{-2}$. Il est possible que les valeurs finales de concentration aient été affectées par la diminution des volumes des lixiviats au cours du temps causé par l'évaporation. En général, au cours des expériences de lixiviation, le rapport S/V ne doit pas varier de plus de 10% de sa valeur initiale. Dans notre étude, ce ratio n'est plus respecté au bout de 28 jours de tests. On sait que nos rapports S/V ont généralement variés de 50% à la fin des tests de dissolution en prenant compte de la diminution des volumes des lixiviats. Cependant, nous ne connaissons pas les variations des surfaces spécifiques de nos poudres au cours de la dissolution ; ni les effets qu'elles ont sur la variation du rapport S/V.

a)





c)



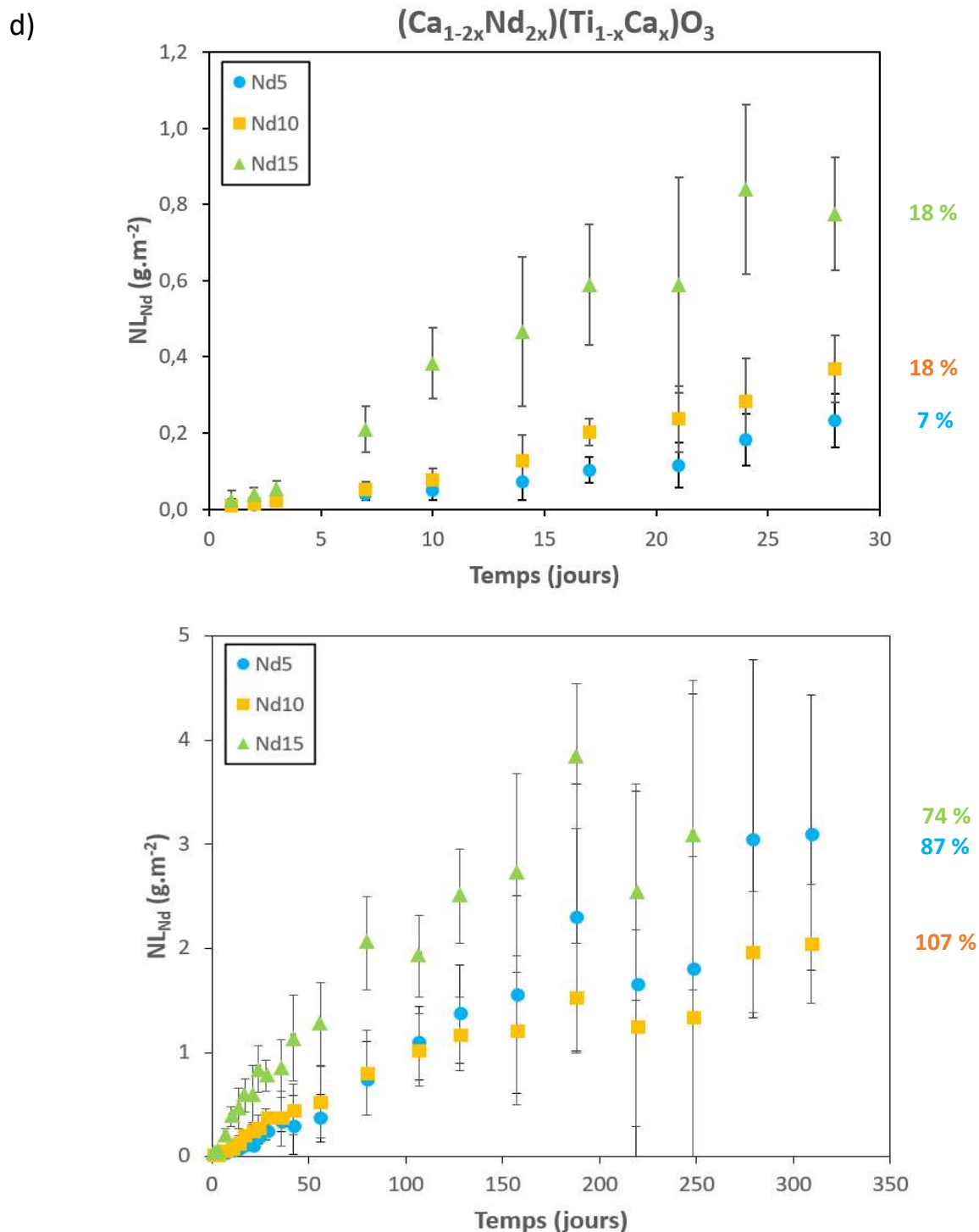


Figure 4. 5. Evolution des pertes de masse normalisées (NL) du Ca, La, Pr, Nd par série de terres rares : a) CaTiO_3 b) série La, c) série Pr, d) série Nd. Pour chaque terre rare, on a représenté l'évolution des NL sur les 28 premiers jours et sur la durée totale de l'expérience (jusqu'à 309 jours). Les valeurs de NL sont déterminées à partir des concentrations mesurées par ICP-OES des tests d'altération des pérovskites dopées. Le pourcentage de pérovskite altérée est indiqué pour chaque composé. La dissolution étant stœchiométrique entre le Ca et les terres rares, seules les NL des terres rares sont représentés. Les barres d'erreurs ont été calculées à partir des incertitudes sur la mesure des concentrations et de la mesure BET.

4. Vitesses de relâchement

La cinétique de dissolution des pérovskites est schématisée dans la Figure 4.6. On constate, qu'au cours de la dissolution, les concentrations de Ca et des terres rares se stabilisent seulement dans 2 cas : lorsque la totalité de la pérovskite a été altérée ou lorsque les concentrations arrivent à un certain équilibre. A partir de nos résultats, on ne peut pas affirmer la présence ou non de couche d'altération ni son caractère passivant. En effet, l'épaisseur de cette couche peut être insuffisante pour empêcher le relâchement des éléments en solution et/ou il est aussi possible que cette dernière ait été endommagée par le barreau aimanté présent dans le Savillex.

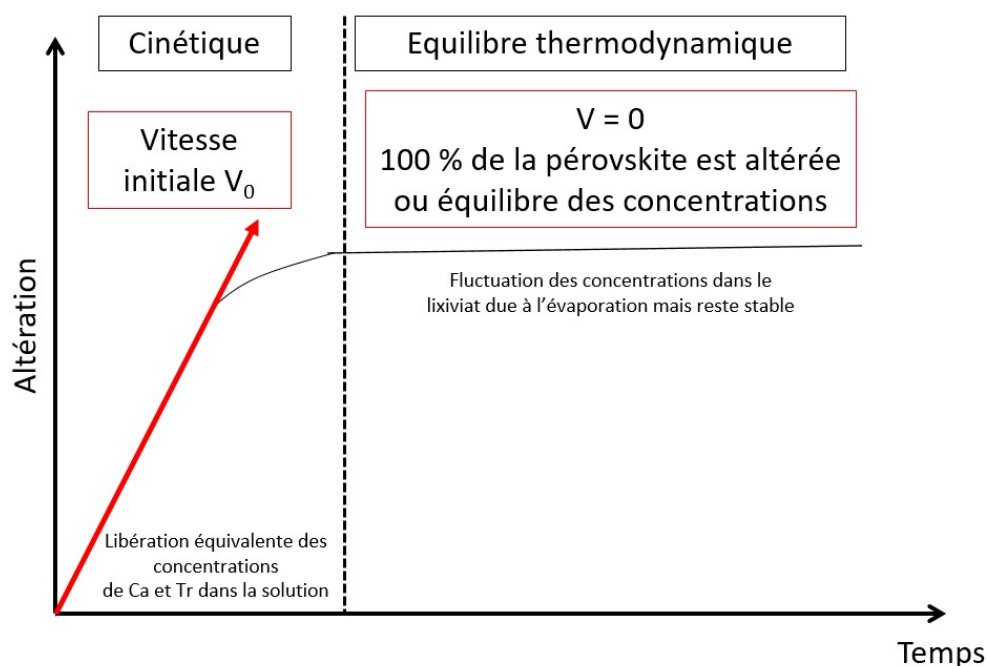


Figure 4. 6. Modélisation de la cinétique d'altération des pérovskites $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$ à 80°C, pH 1.

Les vitesses de relâchement initiales du Ca et des terres rares sont calculées à partir des premières valeurs de pertes de masse normalisées. Au début de l'altération, la dissolution est rapide et peut-être en première hypothèse considérée comme linéaire. La vitesse de lixiviation va par la suite diminuer avant de se stabiliser dans certains cas.

Pour certains échantillons, les concentrations de Ca et de terres rares mesurées les 3 premiers jours ne sont pas linéaires contrairement aux concentrations des jours d'après. Cette anomalie est liée à la présence d'une faible quantité de fines particules qui n'ont pas été éliminées lors du lavage. Néanmoins, cette perturbation, en début d'altération, peut créer une erreur lors du calcul des vitesses initiales. Les vitesses initiales sont estimées à partir des données des 24 premiers jours de l'altération pour lesquels la variation du ratio S/V ne dépasse pas les 10% (Figure 4.7).

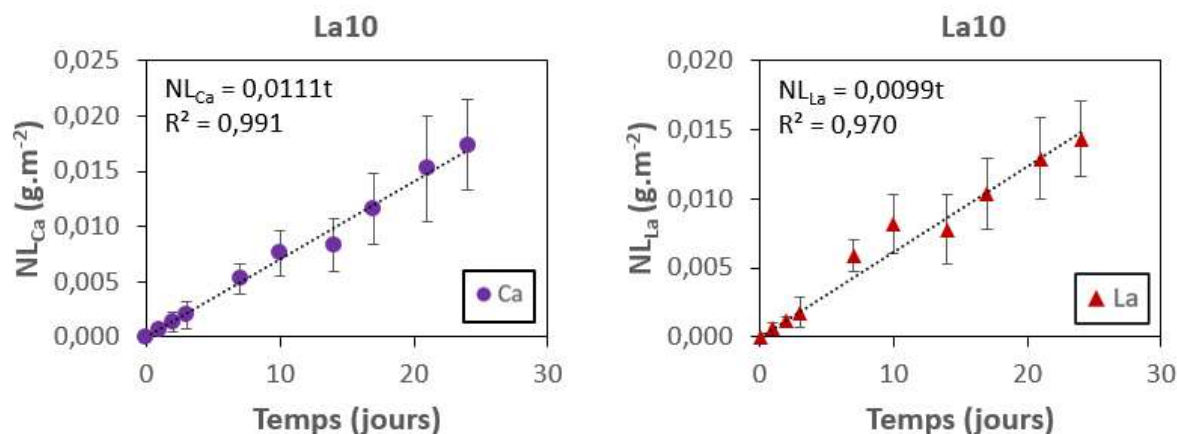


Figure 4. 7. Vitesses initiales de dissolution du Ca (à gauche) et du La (à droite) en ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) pour La10 calculées à partir des dix premiers points de la perte de masse normalisées issues des tests de lixiviation des pérovskites dopées aux terres rares.

Les vitesses de dissolution initiales obtenues à partir des pertes de masse normalisées sont listées dans le Tableau 4.5.

	$V_{\text{Ca}} \times 10^{-2} (\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$	$V_{\text{Tr}} \times 10^{-2} (\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$	Rapport $V_{\text{Ca}} / V_{\text{Tr}}$	$V_{\text{Ca}} / V_{\text{Ca CaTiO}_3}$
CaTiO ₃	0,22	/	/	/
La5	0,99	0,59	1,68	4,50
La10	1,12	0,99	1,13	5,09
La15	3,99	3,53	1,13	18,1
La20	9,58	8,59	1,12	43,5
La25	64,3	65,3	0,99	292
Pr5	5,66	6,32	0,89	28,3
Pr10	1,74	1,42	1,23	8,0
Pr15	33,6	38,6	0,87	162
Pr20	5,70	5,37	1,06	24,9
Nd5	0,73	0,63	1,16	3,32
Nd10	1,26	1,10	1,15	5,73
Nd15	3,10	3,28	0,94	14,1

Tableau 4. 5. Vitesses initiales de lixiviation du Ca, La, Pr et Nd en ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) des pérovskites ($\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x}(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$). Le rapport des vitesses de relâchement de Ca/Tr est aussi présent dans ce tableau ainsi que la normalisation des vitesses de relâchement du Ca des pérovskites dopées par celle de la pérovskite non dopée.

La pérovskite CaTiO₃ non dopée est la plus stable lors de nos expériences d'altération. Sa vitesse d'altération est au minimum 3 à 4 fois moins importante que celles des échantillons dopés. En général, les vitesses de lixiviation augmentent avec le taux de substitution sauf dans le cas du Pr avec Pr15 (point sur lequel la mesure BET est peu fiable). La nature de la terre rare ne semble pas avoir un fort impact sur les vitesses de dissolution pour les pérovskites

légèrement dopées (5 – 15%) néanmoins la série substituée au La semble s'altérer plus vite que la série dopée au Nd.

Les relargages du Ca et des terres rares sont équivalents car les valeurs du rapport V_{Ca} / V_{Tr} sont comprises entre 0,7 et 1,3 [137,138]. Seul La5 possède un rapport qui n'est pas compris entre ces valeurs. Dans le tableau 4.4, les rapports des NL de La5 sont aussi supérieurs à 1,3 lors du premier mois du test d'altération, pour par la suite, diminuer pour être compris entre 0,7 et 1,3. Des erreurs au niveau des mesures des concentrations sont peut-être à l'origine de ces forts ratios car les incertitudes des mesures de concentrations de Ca et de La sont non négligeables en début de dissolution dans le cas de La5.

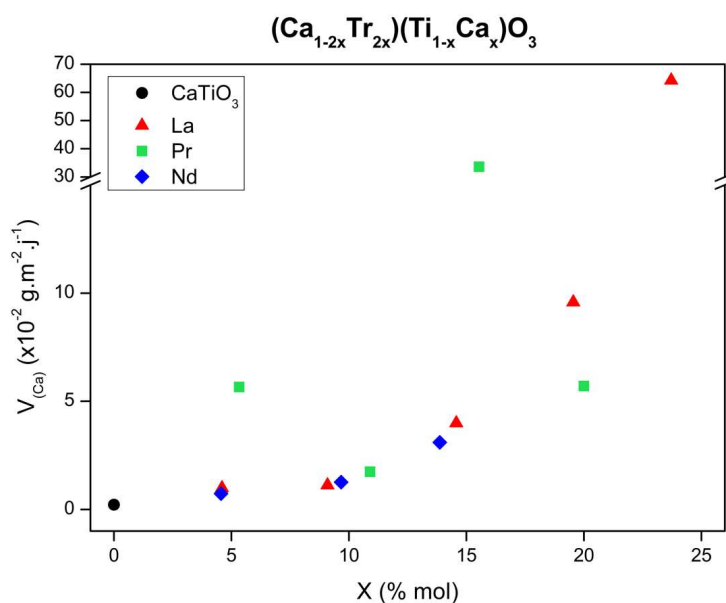


Figure 4. 8. Evolution des vitesses initiales de dissolution du Ca en ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) des pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ en fonction du taux d'incorporation. La valeur de x représente le % mol mesuré à la microsonde de la terre rare.

Sur la Figure 4.8, on observe que les vitesses initiales de dissolution augmentent en fonction du taux d'incorporation à tendance exponentielle dans le cas des séries dopées au La et au Nd. Les vitesses de dissolution du Nd et du La sont similaires pour un taux de substitution compris entre 5 et 15% indiquant que pour ces deux terres rares, les rayons ioniques ont peu d'effets sur les vitesses calculées.

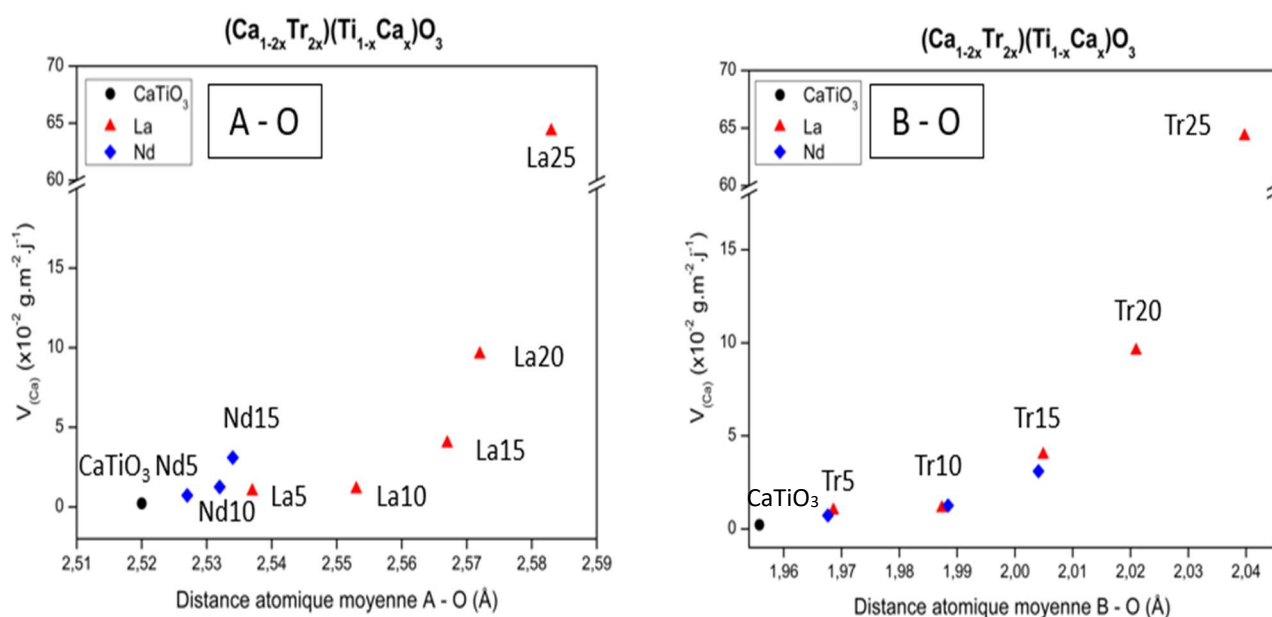


Figure 4. 9. Evolution de la vitesse initiale de relargage du Ca en ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) des pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ en fonction des distances atomiques moyennes A – O (à gauche) et B – O (à droite). La série Pr n'est pas représentée en raison des incertitudes concernant les vitesses initiales de Pr5 et Pr15.

Les vitesses de dissolution des pérovskites substituées sont liées aux distances atomiques moyennes des atomes A – O, comme l'on peut l'observer dans la Figure 4.9. L'augmentation des distances atomiques avec le taux d'incorporation diminue les énergies de liaison et accroît les vitesses de dissolution [18]. La longueur de la liaison atomique étant inversement proportionnelle à l'énergie de liaison, cette dernière est plus forte si la distance séparant deux atomes est courte.

L'augmentation du taux de substitution déstabilise donc fortement la structure cristalline ce qui facilite son altération. Par ailleurs, l'évolution exponentielle des vitesses de dissolution est similaire à l'évolution du facteur de distorsion des octaèdres des pérovskites en fonction du taux de substitution (cf. chapitre 3 – III. C.). Les pérovskites substituées au La sont celles où l'on observe le plus de distorsions dans les octaèdres et c'est justement la série qui a des vitesses de relâchement les plus élevées. Les rayons ioniques des terres rares semblent aussi avoir un effet sur la vitesse de lixiviation.

La série Pr n'est pas représentée dans la Figure 4.9 en raison de l'incertitude de la mesure du composé Pr15.

5. Discussion

Il existe assez peu d'études sur l'altération des pérovskites dopées. L'effet du rayon ionique des terres rares a été abordé dans l'étude de Hanajiri *et al.* [18], mais l'effet du taux de substitution n'a à notre connaissance pas été mise en évidence pour la pérovskite CaTiO_3 .

On retrouve des similitudes entre l'altération de nos pérovskites et des céramiques $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ altérés à 60°C dans 4 M HNO_3 . En effet, dans leurs expériences d'altération, Horlait *et al.* [130], cherchent à déterminer l'effet du taux d'incorporation ainsi que la nature de la terre rare (La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) incorporée sur la cinétique de dissolution de ces céramiques. Les résultats obtenus indiquent que, comme dans notre étude, l'augmentation du taux d'incorporation accroît la vitesse de dissolution. Par ailleurs dans ces expériences à pH acide, les vitesses de dissolution du Ce ainsi que des terres rares sont identiques pour chaque céramique quelque soient le taux d'incorporation ou la terre rare incorporée. Néanmoins, bien que les vitesses restent environ du même ordre de grandeurs (10^{-3}) pour un dopage à 30%, il semblerait que la nature de la terre rare (donc le rayon ionique) joue un rôle dans la vitesse de dissolution. L'augmentation du rayon ionique augmente la vitesse de dissolution. (Figure 4.10). Une autre étude réalisée par Hanajiri *et al.* [18], montre aussi une différence de vitesse d'altération entre les pérovskites $\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{TiO}_3$ et $\text{Ca}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{TiO}_3$. L'altération est moins agressive pour la pérovskite substituée au Nd dont le rayon ionique est plus faible que celui du Ce. Hanajiri *et al.* [18] corrélient cette observation avec l'augmentation des distances atomiques $\text{Tr} - \text{O}$ et $\text{Ti} - \text{O}$ qui sont plus élevées pour $\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{TiO}_3$ que pour $\text{Ca}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{TiO}_3$. Cependant, leur résultat montre que la dissolution est sélective, le taux de relâchement du Ca est plus important que les taux de relâchement des terres rares.

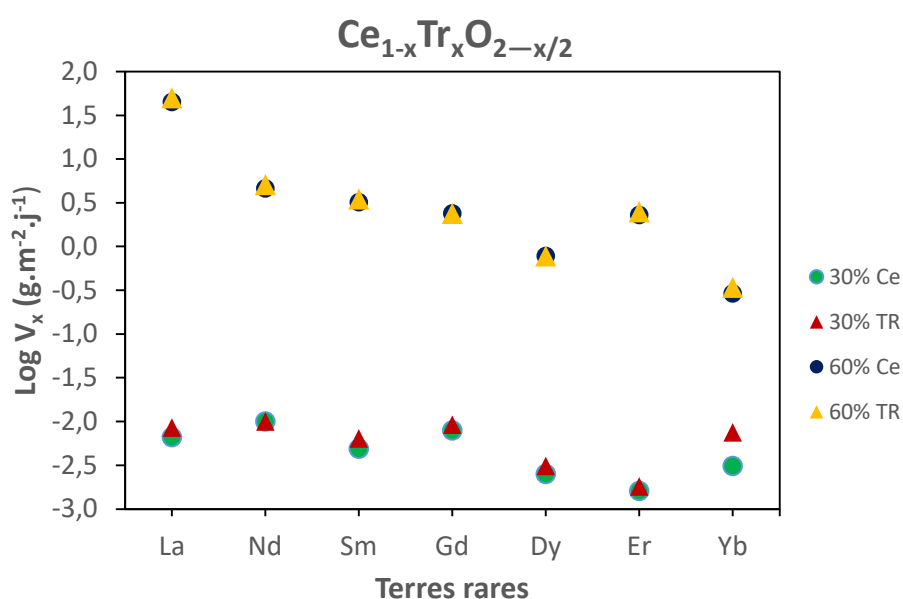


Figure 4. 10. Evolution de la vitesse de relâchement du Ce et des terres rares des céramiques $\text{Ce}_{1-x}\text{Tr}_x\text{O}_{2-x/2}$ altérées à 60°C dans 4 M HNO_3 [130], les cercles représentent les vitesses de relâchement du Ce et les triangles représentent les vitesses de relâchement des terres rares.

C. Comparaison des vitesses de dissolution des pérovskites synthétisées dans cette étude par rapport à celles d'autres matériaux

Les vitesses reportées dans la Figure 4.11 ont été déterminées lors de tests de lixiviation réalisés dans des conditions proches de celles de nos échantillons : pH acide pour une température comprise entre 60 et 90°C [17,18,179–183].

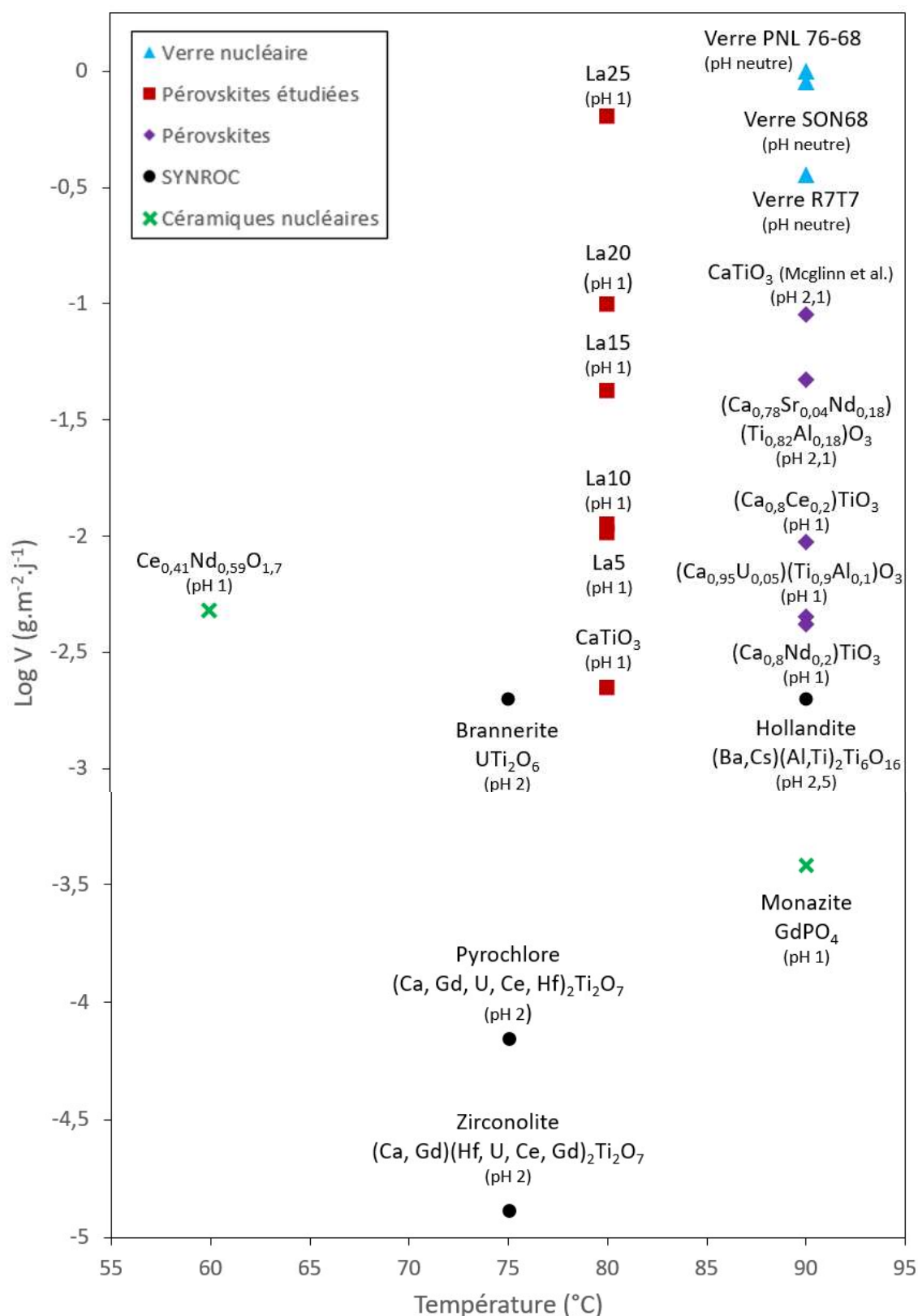


Figure 4. 11. Vitesses d'altération de céramiques altérées à pH acide pour une température comprise entre 60 et 90°C. Les triangles bleus représentent les verres nucléaires [179,183], les losanges violets des pérovskites [17,18], les cercles noirs des phases de la SYNROC [179,181,182], les croix vertes diverses céramiques nucléaires [180, 204] et les carrés rouges représentent les vitesses initiales de la série substituée au La étudiée dans cette thèse.

Cette partie a pour objectif de situer la résistance de nos pérovskites par rapport à celles des autres matériaux. Dans cette figure, seule la série substituée au La est représentée pour une meilleure observation de l'effet du taux d'incorporation sur la vitesse par rapport aux autres matériaux.

- Comparaison avec des pérovskites non substituées :

La pérovskite CaTiO_3 synthétisée dans cette étude s'altère moins rapidement que la pérovskite étudiée par McGlenn *et al.* [17], (90°C, pH 2). Cependant, dans l'étude menée par McGlenn *et al.* la pérovskite est altérée en mode dynamique (avec renouvellement de solution altérante), un mode plus agressif notamment utilisé pour accélérer l'altération des matériaux.

Par ailleurs, la pérovskite de notre étude s'altère plus rapidement que les pérovskites de Nesbitt *et al.* [19], altérées à 100°C dans une eau déionisée ($8,6 \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$).

- Comparaison avec des pérovskites substituées :

Les pérovskites dopées de cette étude s'altèrent plus rapidement que les pérovskites de Hanajiri pour une concentration de 2% atomique (La10). D'après ces auteurs, la dissolution du composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Tr}_x\text{TiO}_3$ est sélective, la vitesse de relâchement du calcium étant plus élevée que celles du Ce et du Nd, contrairement à notre mécanisme pour lequel on observe une dissolution congruente pour le Ca et la terre rare.

Cependant la pérovskite substituée de McGlenn ($\text{Ca}_{0,78}\text{Sr}_{0,04}\text{Nd}_{0,18}\text{Ti}_{0,82}\text{Al}_{0,18}\text{O}_3$) *et al.* [17] s'altère plus rapidement que nos échantillons La10 et Nd10 qui ont des concentrations en terres rares proches de celle du Nd dans leur composé. Comme pour CaTiO_3 , la pérovskite substituée de McGlenn, est altérée avec un renouvellement de solution altérante. Ces différences pourraient être dues au mécanisme de substitution, aux conditions expérimentales ou à l'incorporation simultanée de trois éléments (Sr, Nd et Al) dans la pérovskite.

- Comparaison avec les phases de la céramique SYNROC et les verres nucléaires :

Les autres phases de la SYNROC : pyrochlore, zirconolite, hollandite et la brannerite sont toutes plus résistantes que les pérovskites de cette étude. Ces observations sont en accord avec celles de Lumpkin [52] et Ringwood [49]. De plus, les phases pyrochlore, zirconolite, et la brannerite ont été altérées en mode dynamique à 75°C, pH 2. Même si la température et le pH utilisés dans ces expériences sont similaires aux nôtres, l'utilisation d'un flux rend l'altération plus agressive qu'un milieu statique.

Les vitesses des altérations des verres reportées dans la Figure 4.11 ont été obtenues à partir de tests de lixiviation à pH neutre [179,181,182]. On constate que leurs vitesses de dissolution sont plus importantes que celles de nos pérovskites substituées entre 5 et 20% de terres rares. Seule la pérovskite La25 a une vitesse de dissolution similaire à celles des verres mais cette dernière a été obtenue à pH 1. Les pérovskites de cette étude sont donc plus résistantes que les verres altérés à pH neutre. Ces résultats sont cohérents avec les études de Ringwood [50], vus dans le chapitre 1, qui montrent que les différentes phases de la SYNROC sont plus résistantes que les verres nucléaires. Les pérovskites de cette étude restent néanmoins moins résistantes que les autres phases de la SYNROC.

II. Analyses chimiques des lixiviats issus des expériences sur pastilles

Des expériences de dissolution ont également été réalisées sur des pastilles afin de pouvoir obtenir des informations complémentaires sur la formation des phases secondaires à la surface de la pérovskite. Ces expériences permettent aussi d'effectuer des études préliminaires sur les effets des variations de pH. Ces tests ont été réalisés pendant 28 jours à 80°C sans agitation dans une étuve. Les différentes pastilles sont de mêmes dimensions (13 mm de diamètre et 12 mm de hauteur) pour une masse d'échantillon similaire ($500 \pm 0,2$ mg). Cependant la porosité des pastilles n'a pas été mesurée, les premiers résultats obtenus à différents pH sont à prendre avec précaution. Les solutions d'altération ont été analysées par ICP-OES pour mesurer les concentrations de Ca, Ti, La et Nd.

A. Variations de pH au cours des expériences de lixiviation

Le Tableau 4.6 contient les différentes valeurs de pH des solutions d'altération mesurées après 28 jours d'altération à 80°C sans agitation. Pour rappel, les tests de dissolution avec la solution d'eau ultra pure + tampon NaHCO_3 (pH neutre) ont été réalisés car les pH initialement neutres des solutions avec uniquement de l'eau pure de Nd10 et La10 ont fortement augmentés quelques jours après le début des expériences. L'ajout d'un tampon de NaHCO_3 a été nécessaire afin de stabiliser le pH et obtenir des tests de dissolution à pH neutre. Néanmoins, on peut constater (Tableau 4.6) que les solutions de pH neutre et basique de CaTiO_3 ont une valeur de pH final assez proche. Le tampon n'a pas joué son rôle, il aurait fallu en ajouter tout au long de la durée des tests de dissolution. A la fin du test d'altération de La10 basique, la pastille contenait des fractures importantes qu'elle n'avait pas au début de l'expérience.

Echantillons	Acide			Basique (eau ultra pure)			Neutre (eau ultra pure + NaHCO_3)		
	CaTiO_3	La10	Nd10	CaTiO_3	La10	Nd10	CaTiO_3	La10	Nd10
Durée test (jours)	28	28	28	28	28	28	28	28	28
pH initial	0,95	0,95	0,95	6,86	6,86	6,86	7,22	7,22	7,22
pH final	1,88	5,15	4,65	8,86	11,17	10,48	9,03	9,32	9,72
Δ pH	0,93	4,2	3,7	2	4,31	3,62	1,81	2,1	2,5

Tableau 4. 6. Valeurs du pH avant et après altération pour tous les tests d'altération réalisés. L'erreur instrumentale du pH mètre est de l'ordre de $\pm 0,10$. Les valeurs de pH ont été mesurées à température ambiante.

B. Analyse des solutions par ICP-OES

Les solutions d'altération des différents tests réalisés ont été analysées par ICP-OES, le Tableau 4.7 contient les concentrations en Ca et en terres rares relâchées lors de l'altération des pastilles pendant 28 jours. Comme pour les expériences réalisées sur poudre, le titane n'a pas été détecté dans les différentes solutions. Les pastilles étant de mêmes dimensions mais avec différents niveaux de porosité, la comparaison des différentes concentrations mesurées est à prendre avec précaution.

Milieu		[Ca] (mg/L)	[TR] (mg/L)
Acide	CaTiO ₃	78,89 ± 1,14	/
	La10	259,53 ± 5,51	142,97 ± 3,22
	Nd10	224,42 ± 1,79	131,53 ± 0,84
Basique	CaTiO ₃	5,12 ± 0,05	/
	La10	93,12 ± 0,74	/
	Nd10	14,62 ± 0,22	/
Neutre	CaTiO ₃	4,41 ± 0,02	/
	La10	9,66 ± 0,15	/
	Nd10	5,13 ± 0,20	/

Tableau 4. 7. Concentrations en Ca et en terres rares relâchées en solution lors de l'altération des pérovskites $(Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O_3$ substituées au La et Nd sous forme de pastilles pendant 28 jours. A pH neutre et basique, les terres rares La et Nd n'ont pas été détectées lors de l'analyse ICP-OES.

On constate une différence importante entre les concentrations mesurées en milieu acide et en milieu neutre et basique. En effet, les concentrations de Ca à pH acide sont beaucoup plus importantes que celles en milieu neutre ou basique. Par ailleurs, les terres rares sont détectées seulement dans les solutions d'altération à pH acide. La différence de concentrations en calcium dans la solution est moins importante pour les pastilles altérées à pH neutre et pH basique qu'en milieu acide. De plus les solutions neutre et basique des pastilles de CaTiO₃ ont un pH final proche (Tableau 4.7) ce qui pourrait expliquer les valeurs similaires en Ca relâché en solution. Néanmoins, la solution de La10 basique contient une quantité importante de Ca par rapport à celle de Nd10 basique. Cette différence peut en partie être due au fait que la pastille dopée au La est plus rapidement altérée que celle dopée au Nd à pH basique mais aussi par le fait qu'à la fin du test d'altération, la pastille de La10 basique a été récupérée fracturée ; les fractures facilitant l'altération.

L'absence de terres rares en solution pour les pH neutre et basique peut provenir soit d'une dissolution sélective, soit d'une précipitation liée à une saturation en solution avec une concentration inférieure à la limite de détection de l'ICP-OES. Une caractérisation des pastilles à l'imagerie MEB est nécessaire afin d'observer ces éventuelles phases secondaires.

C. Pertes de masses normalisées

A partir des différentes concentrations mesurées à l'ICP-OES, les différentes pertes de masse ont pu être déduites à partir d'une approximation de la surface géométrique des pastilles. Les NL sont répertoriées dans le Tableau 4.8.

Milieu		NL[Ca] (g.m ⁻²)	NL[TR] (g.m ⁻²)	NL[Ca] / NL[TR]
Acide	CaTiO ₃	59,61 ± 5,72	/	/
	La10	263,26 ± 27,6	205,65 ± 16,1	1,28
	Nd10	262,17 ± 10,94	195,04 ± 4,21	1,34
Basique	CaTiO ₃	4,15 ± 0,26	/	/
	La10	134,18 ± 3,68	/	/
	Nd10	19,73 ± 1,12	/	/
Neutre	CaTiO ₃	3,34 ± 0,08	/	/
	La10	12,31 ± 0,76	/	/
	Nd10	6,59 ± 1,01	/	/

Tableau 4. 8. Pertes de masses en Ca et en terres rares suite à leur relâchement en solution lors de l'altération des pérovskites (Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O₃ sous forme de pastilles pendant 28 jours. Les surfaces spécifiques utilisées lors des calculs de pertes de masse ont été estimées à partir des surfaces géométriques des pastilles en première approximation.

En milieu acide, les pérovskites dopées s'altèrent 4 fois plus vite que la pérovskite non dopée. Ce résultat est cohérent avec ce que l'on a obtenu sur les poudres (5-6 fois plus vite pour La10 et Nd10). Les pertes de masse du Ca et du La de La10 sont proches des pertes de masse du Ca et Nd de Nd10. Suggérant que les pastilles dopées se sont altérées à la même vitesse en milieu acide. Les rapports de perte de masse du La et de Nd sont proche de 1,3, on peut donc considérer que le relâchement en solution est équivalent entre le calcium et les terres rares. Ces observations sont également en accord avec celles effectuées sur poudre.

En milieu basique, les pertes de masse en Ca (134,18 g.m⁻² pour La10 et 19,73 g.m⁻² pour Nd10) sont moins importantes que celles en milieu acide (263,26 g.m⁻² pour La10 et 262,17 g.m⁻² pour Nd10). Il est probable que le NL de La10 basique est plus élevé que celui de Nd10 basique en raison des nombreuses fractures présentes au sein de la pastille. Les pertes de masse des échantillons dopées sont plus importantes que celle de CaTiO₃.

En milieu neutre, la perte de masse de Ca pour La10 est deux fois plus importante que celle du Nd et quatre fois plus importante que celle du CaTiO₃. La dissolution pourrait être sélective en milieu neutre et basique, cependant ces tests préliminaires doivent être complétés par d'autres expériences.

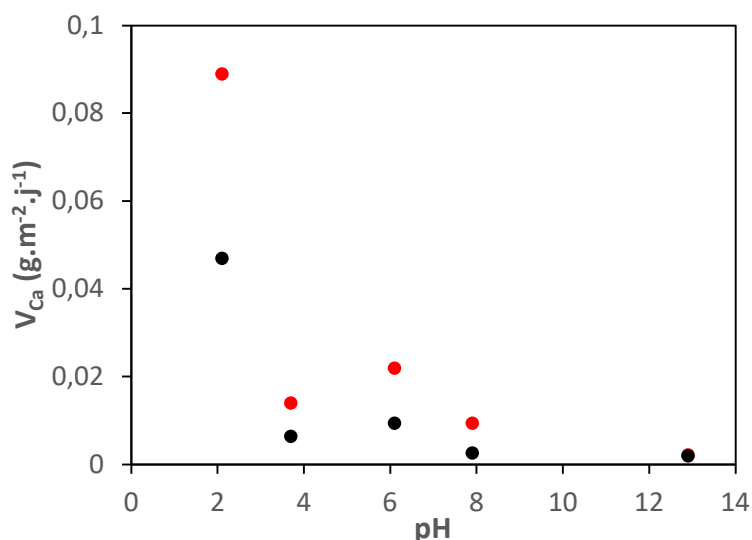


Figure 4. 12. Comparaison de l'évolution de la vitesse de lixiviation moyenne en fonction du pH entre une pérovskite non dopée (noir) et une dopée an Nd (rouge) [17].

La vitesse de relâchement du Ca diminue avec l'augmentation du pH. Cette observation a déjà été constatée lors dans l'étude de McGlinn *et al.* [17] sur la dissolution de CaTiO_3 et CaTiO_3 dopée à 90°C à plusieurs valeurs de pH (Figure 4.12). McGlinn *et al.* [17] observe que les vitesses de dissolution augmentent avec le pH mais aussi qu'en milieu acide (pH = 2,1) la pérovskite dopée s'altère beaucoup plus rapidement que l'échantillon non dopé alors qu'à pH basique et neutre, la différence de vitesse entre les deux pérovskites est faible (Figure 4.12). Dans cet article, les concentrations des éléments dopants n'ont pas été mesurées, il est donc impossible de savoir si l'augmentation du pH diminue la vitesse de relargage des terres rares.

Cependant dans cet article de McGlinn *et al.* [17], et dans ce travail de thèse, on observe qu'en milieu acide la différence de vitesse de dissolution entre pérovskite dopée et non dopée est beaucoup plus importante qu'en milieu neutre et basique.

A partir de ces expériences sur pastilles, on peut constater, d'une part que la dissolution est plus rapide en milieu acide et d'autre part, le milieu basique est plus agressif que le milieu de pH neutre. On retrouve cet ordre dans d'autres études et avec d'autres phases minérales [17,131]. A chaque valeur de pH, les pertes de masse des pérovskites dopées au La sont plus importantes que celles dopées au Nd.

III. Conclusion

Les résultats d'altération sur les poudres de pérovskites ont révélé que le taux d'incorporation des terres rares avait un effet sur la cinétique d'altération. En effet, les pérovskites accueillant une grande quantité de terres rares ont tendance à s'altérer plus rapidement que celles faiblement dopées. Cet accroissement est directement lié aux modifications de la structure cristalline : les distances atomiques ainsi que la distorsion des octaèdres augmentant avec la concentration de terre rare et rendant la structure plus instable.

Pour des faibles taux de substitution, il semblerait que la différence de rayon ionique ait peu d'effet sur la cinétique d'altération : la différence de vitesses pour les séries La et Nd dopées à 5 et 10% est de 0,8 à 2 g.m⁻².j⁻¹). Il est cependant plus difficile de conclure la même chose pour la terre rare Pr, mais les données de cette série doivent être validées par un second jeu de mesures.

Les analyses ICP OES n'ont pas détecté de Ti dans la solution altérante, il est probable que ce dernier ait précipité au cours de l'altération pour former une phase d'altération riche en Ti. Les pertes de masse du Ca et des terres rares restent équivalentes au cours de la dissolution, on ne devrait donc pas retrouver de phases secondaires riche en Ca et/ou en terres rares. Les analyses MEB, DRX et Raman utilisées sur les poudres résiduelles, nous renseigneront sur la nature des phases secondaires. Les résultats de chapitre ont permis confirmer les études d'Hanajiri *et al.* [18], sur l'effet du rayon ionique des terres rares mais ils permettent surtout de mettre en évidence l'effet du taux de substitution sur les vitesses de dissolution à pH acide. Nos premiers tests sur les pastilles, indiquent que la cinétique d'altération des pérovskites dopées dépendra de la valeur du pH.

Enfin, les pérovskites synthétisées dans cette étude sont plus résistantes que les verres nucléaires mais leur vitesse de dissolution sont plus importantes que celles de certaines pérovskites dopées et que d'autres phases principales de la céramique SYNROC. Cependant, l'altération des pastilles de La10 et Nd10 a révélé que la dissolution devient sélective avec l'augmentation du pH. En effet, dans les deux conditions, seul le Ca a été mesuré en solution. Il serait intéressant d'étudier plus en détail et sur le long terme la résistance de nos pérovskites substituées à pH 7 et 12 afin de comparer les vitesses de dissolution. Par ailleurs, lors de l'enfouissement des déchets, l'eau souterraine présente dans les argiles à un pH situé entre 7 et 8. Il se pourrait que les pérovskites soient beaucoup plus résistantes dans ces conditions d'enfouissement.

Chapitre 5

Caractérisations des produits d'altération

Les analyses ICP-OES des solutions d'altération nous ont permis d'étudier la cinétique de dissolution des pérovskites synthétisées. Les résultats indiquent que les éléments tels que le calcium et les terres rares contenus dans les céramiques sont relâchés dans la solution de façon équivalente quels que soient la nature de la terre rare et le taux d'incorporation. Le titane n'a pas été détecté lors des analyses. L'hypothèse la plus probable émise dans la discussion des résultats est que le titane aurait précipité pour former des phases secondaires au cours de la dissolution. La caractérisation des poudres résiduelles est nécessaire afin de compléter les informations concernant le rôle du titane dans la dissolution. Selon la littérature, l'altération de la pérovskite CaTiO_3 conduit selon les conditions expérimentales : soit à la formation d'une couche riche en oxydes de titane [17–19,22,92,93,100,102,184], soit à la formation d'une couche amorphe riche en titane [92–94,102].

L'objectif de ce chapitre est d'identifier les produits d'altération formés lors de nos tests d'altération dans le but d'obtenir de plus amples informations sur le mécanisme de dissolution des pérovskites synthétisées dans cette thèse. Ce chapitre traitera dans un premier temps de l'analyse des poudres résiduelles obtenues à la fin des tests d'altération à pH 1, 80°C puis dans un deuxième temps de l'analyse des pastilles altérées pendant 28 jours à différents pH (acide, basique, neutre).

I. Poudres

Les poudres résiduelles issues des différents tests d'altération à pH 1, 80°C ont été caractérisées par diffraction X sur poudre et par spectroscopie Raman afin d'identifier les produits d'altération formés. Les imageries MEB et MET sur des grains résiduels ont permis de caractériser les phases d'altération présentes dans quelques échantillons.

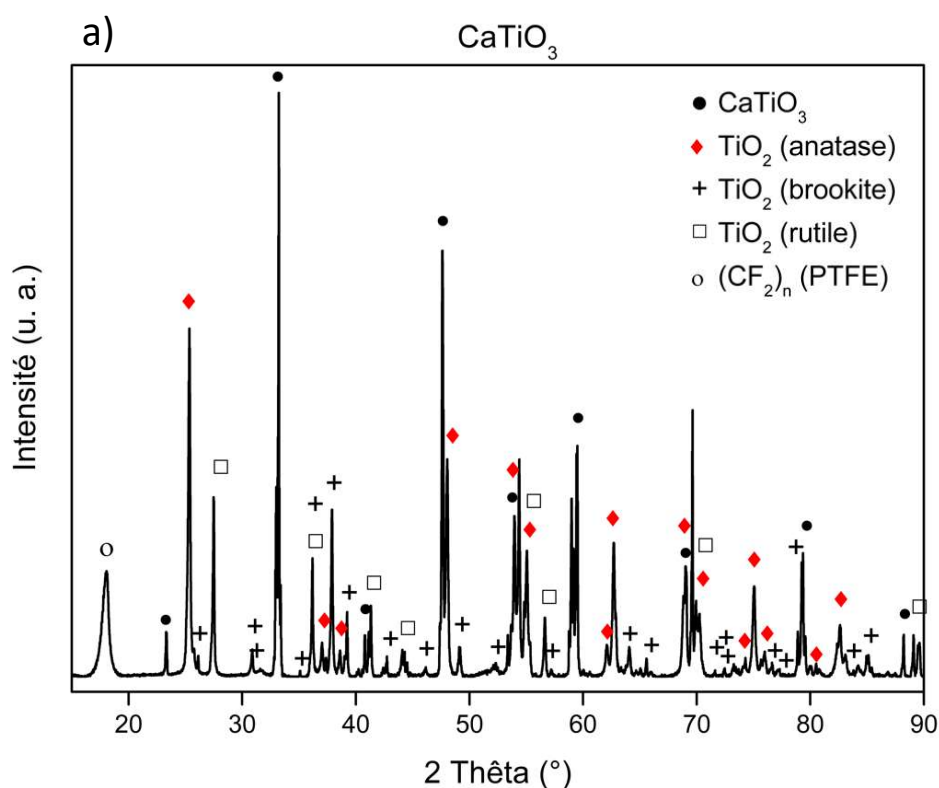
A. Identification des phases

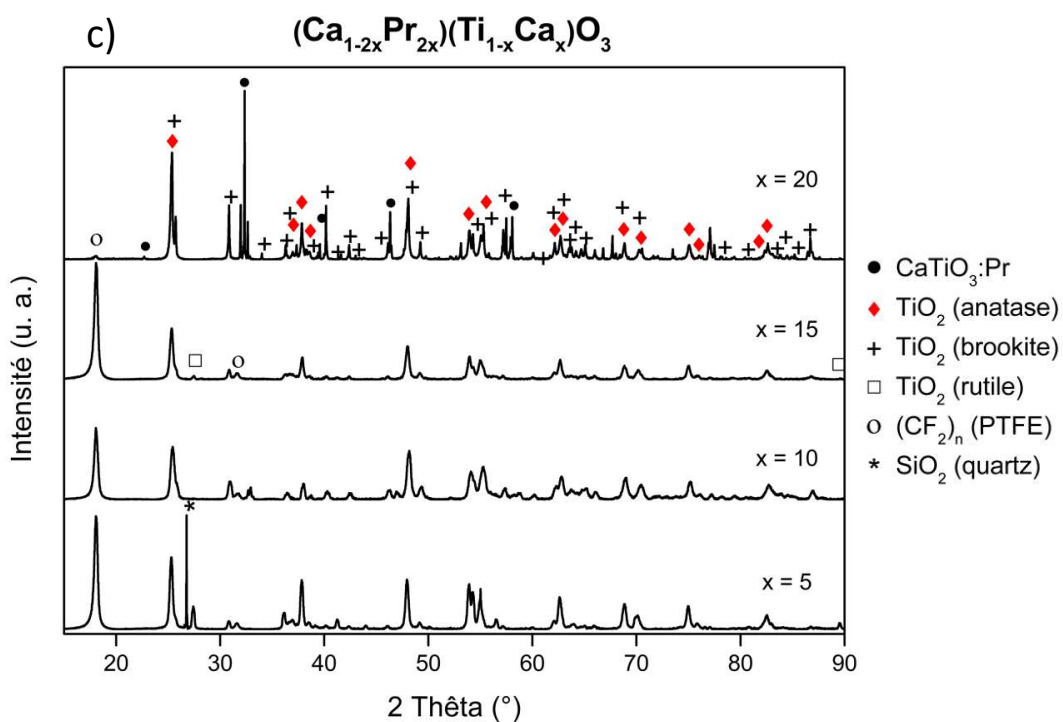
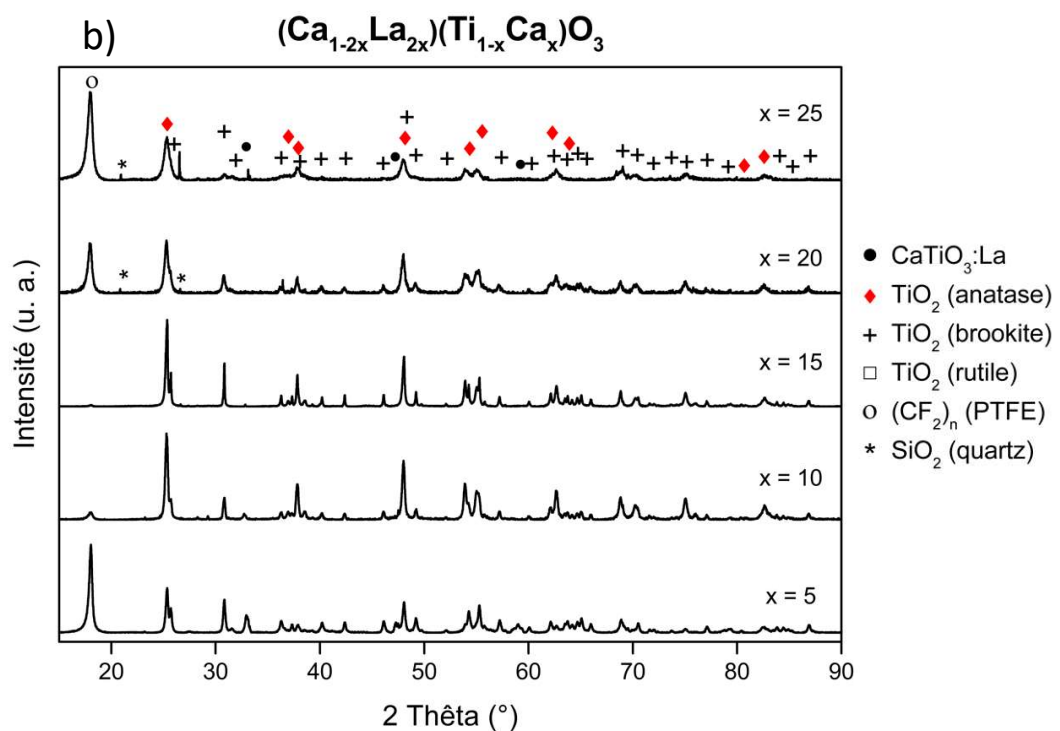
1. Diffraction X sur les poudres altérées

Les poudres altérées ont été analysées par diffraction X (Cu) au LCMCP (Sorbonne Université) sur des supports en silice amorphe en raison des faibles quantités de poudres restantes après altération. Le diffractogramme des résidus d'altération de CaTiO_3 altérée et des pérovskites dopées sont représentés sur la Figure 5.1. Lorsque les intensités étaient trop faibles, la ligne de base liée à la silice amorphe a dû être soustraite. L'identification des phases présentes dans les diagrammes de diffraction a été menée en utilisant la base de données PDF2-2004 [151].

Dans les diagrammes de diffraction X, la phase pérovskite est détectée à la fois dans la poudre résiduelle de CaTiO_3 mais aussi dans certaines poudres altérées des pérovskites dopées. Dans les diffractogrammes de ces dernières, les pics correspondant à la phase $\text{CaTiO}_3\text{:Tr}$ sont décalés vers les petits angles. Ces décalages augmentent avec le taux

d'incorporation et les positions des raies sont identiques à celles observées dans les diffractogrammes des échantillons non altérés (cf. chapitre 3 – II. A.). Les pérovskites contenues dans les poudres altérées sont les mêmes que les pérovskites de départ. La présence de la phase pérovskite de départ est en accord avec les résultats des analyses ICP qui ont montré que pour certaines poudres, l'altération des pérovskites n'est pas complète au bout de la période d'altération (cf. chapitre 4 - Tableau 4.3). En effet, les échantillons CaTiO_3 (56%), La5 (94%), La25 (79%), Pr10 (75%), Pr20 (73%), Nd5 (87%) et Nd15 (74%) où l'on détecte de la pérovskite ont un pourcentage de pérovskite altérée < 100%. Les composés La10 (103%), La15 (108%), La20 (123%) et Nd10 (107%) ont quant à eux un pourcentage d'altération > 100% et la phase pérovskite n'est pas détectée par DRX. Dans le cas de Pr5 (83%) et Pr15 (86%), le taux de pérovskites altérées est inférieur à 100% mais aucune pérovskite n'est détectée. Cependant ces deux échantillons ont peut-être un ratio PTFE (téflon) / pérovskite élevée ce qui ne permet pas la détection de la pérovskite éventuellement.





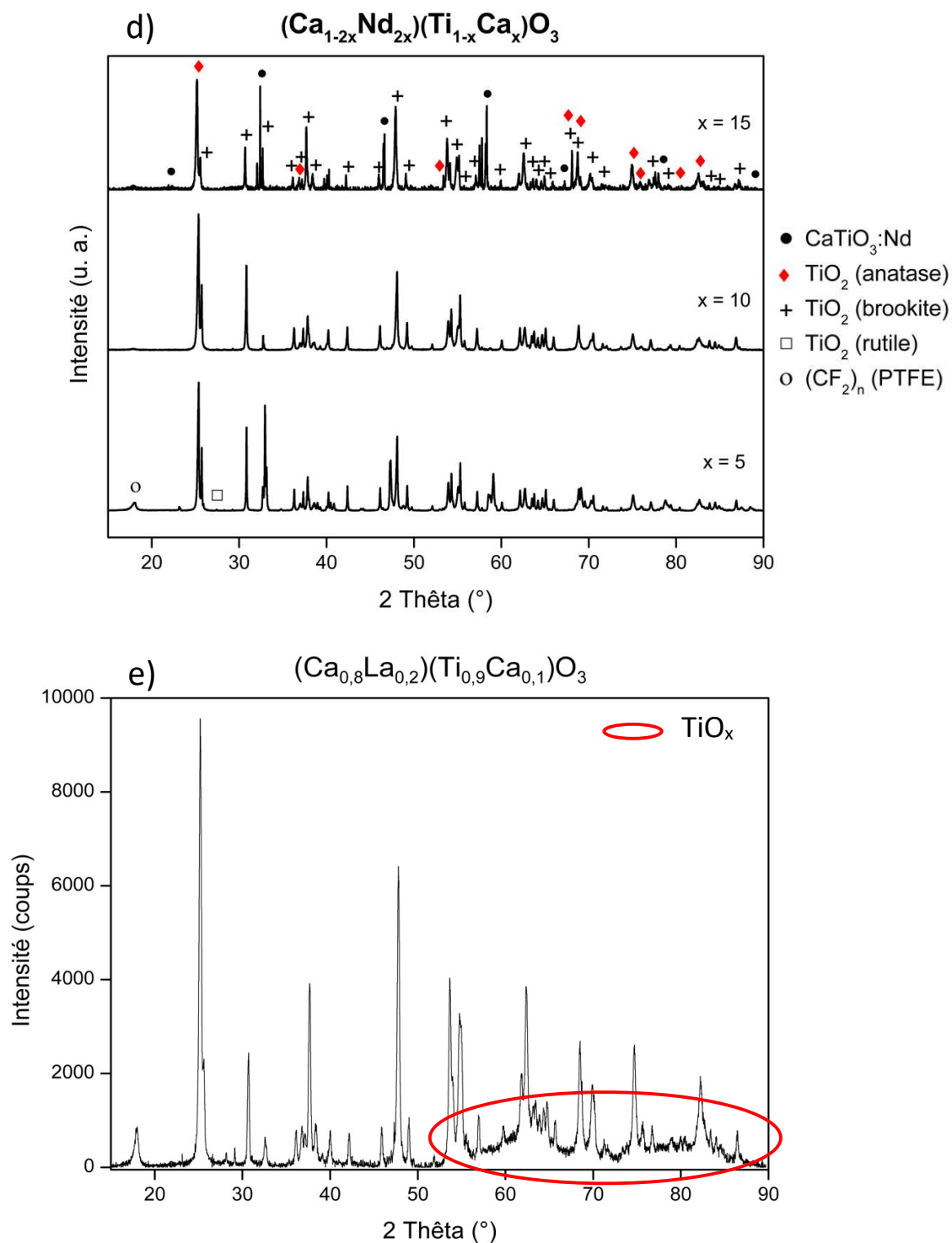


Figure 5. 1. Diffractogrammes X des résidus d'altération de a) CaTiO_3 et des séries $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ b) La, c) Pr, d) Nd). Le diffractogramme e) La_{10} contenant du TiO_x [185]. La valeur de x correspond aux taux d'incorporation (% mol). Les différentes phases identifiées sont indexées par les symboles suivants : losange pour l'anatase (PDF-21-1272), croix pour la brookite (PDF-29-1360), rond pour la pérovskite (PDF-42-0423), carré pour le polytétrafluoroéthylène (PTFE) (PDF-54-1595) et l'étoile pour la phase SiO_2 (PDF-46-1045). Pour certains échantillons, la ligne de base a été redéfinie en raison de la présence du support Si amorphe en bruit de fond sur les diffractogrammes.

Les phases d'altération identifiées dans les poudres des pérovskites altérées sont des dioxydes de titane (TiO_2) dont les phases principales sont trois polymorphes : l'anatase (quadratique : $I4_1/amd$), la brookite (orthorhombique : $Pcab$) et le rutile (quadratique : $P4/mnm$). Les diffractogrammes de ces trois phases sont disponibles en Annexe 2. Ce dernier n'est présent qu'en petite quantité et n'est pas détecté dans toutes les poudres altérées. Par ailleurs, un « dôme » situé entre 55 et 90° semble correspondre à du TiO_x amorphe [185]. Cette phase est difficilement observable dans certains diffractogrammes en raison du signal important de la silice. La présence d'une phase riche en carbone et en fluor $(\text{CF}_2)_n$ est aussi observée dans certains échantillons notamment dans la série du praséodyme. La largeur des pics à 18° laisse supposer qu'une partie de ces particules de $(\text{CF}_2)_n$ est faiblement cristallisée. Cette phase polytetrafluoroéthylène (PTFE ou téflon) est un polymère fluoré que l'on trouve notamment dans les agitateurs magnétiques. Lors de l'altération, un barreau aimanté a été placé dans chaque Savillex afin de brasser la poudre au fond du récipient. Dans certains Savillex, ces barreaux se sont légèrement désagrégés libérant ainsi des fines particules riches en fluor et en carbone.

La présence d'une phase bien cristallisée est détectée dans trois diagrammes (La20, La25 et Pr5). Selon la base de donnée PDF [151], cette phase serait du quartz (SiO_2). L'origine de cette phase est inconnue mais elle n'apparaît pas dans les diffractogrammes des poudres de départ (cf. chapitre 3 – II. A.) et les résultats ICP-OES ne détectent pas la présence de Si dans les solutions altérantes. Il est donc possible que cette phase soit issue d'une contamination des échantillons post-altération.

Pour certains diffractogrammes, il est difficile d'identifier les phases présentes en faible quantité à partir des pics présents en raison du très grand nombre de pics appartenant à l'anatase et la brookite et du bruit présent dans le signal causé par la faible quantité de poudres analysées. Néanmoins, la présence d'oxyde de terres rares n'est pas détectée dans les diagrammes de diffraction. Les terres rares relâchées en solution n'auraient donc pas précipité au cours de la dissolution. Par ailleurs, malgré l'absence d'analyse quantitative, il semblerait que la proportion des différents polymorphes de TiO_2 soit différente pour chaque échantillon. En effet la phase rutile n'est pas détectée dans toutes les poudres et la phase brookite semble plus présente dans les poudres altérées dans la série substituée au néodyme.

2. Spectroscopie Raman

a) *Rappel sur les résultats d'une étude réalisée sur les pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ non altérées*

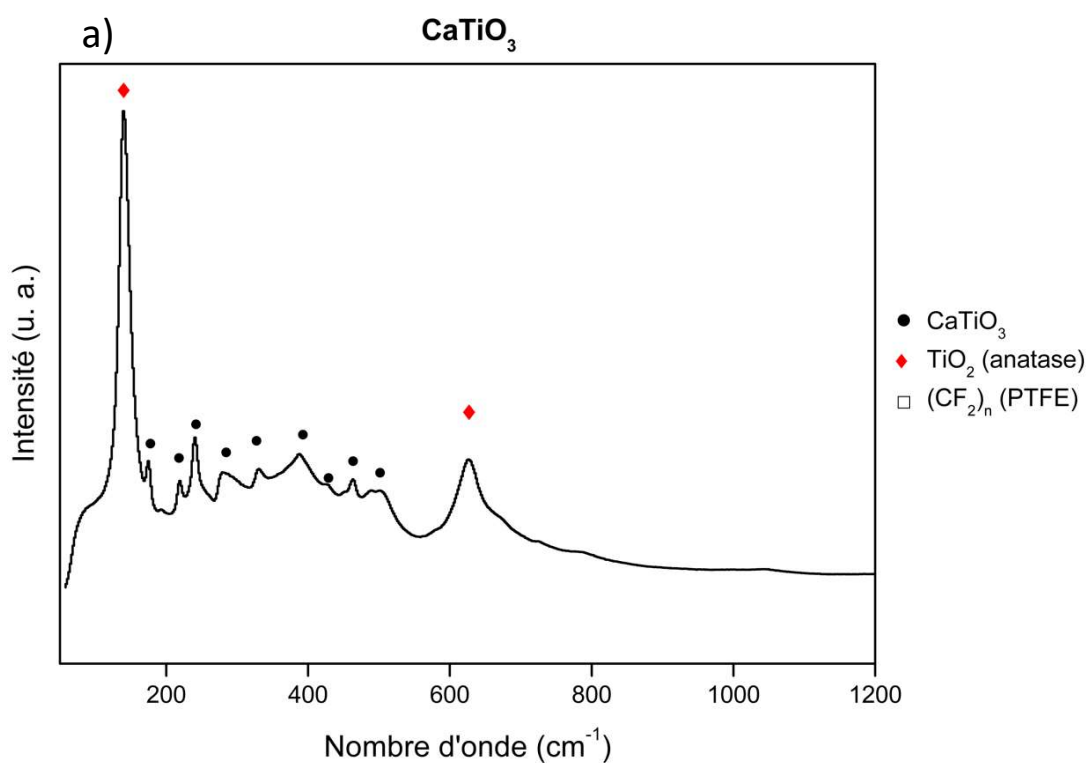
L'analyse des spectres Raman des pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ non altérées (Annexe 3) ont déjà fait l'objet d'une étude lors de la thèse de Goethals *et al.* (2019) [7]. Il a été mis en évidence que :

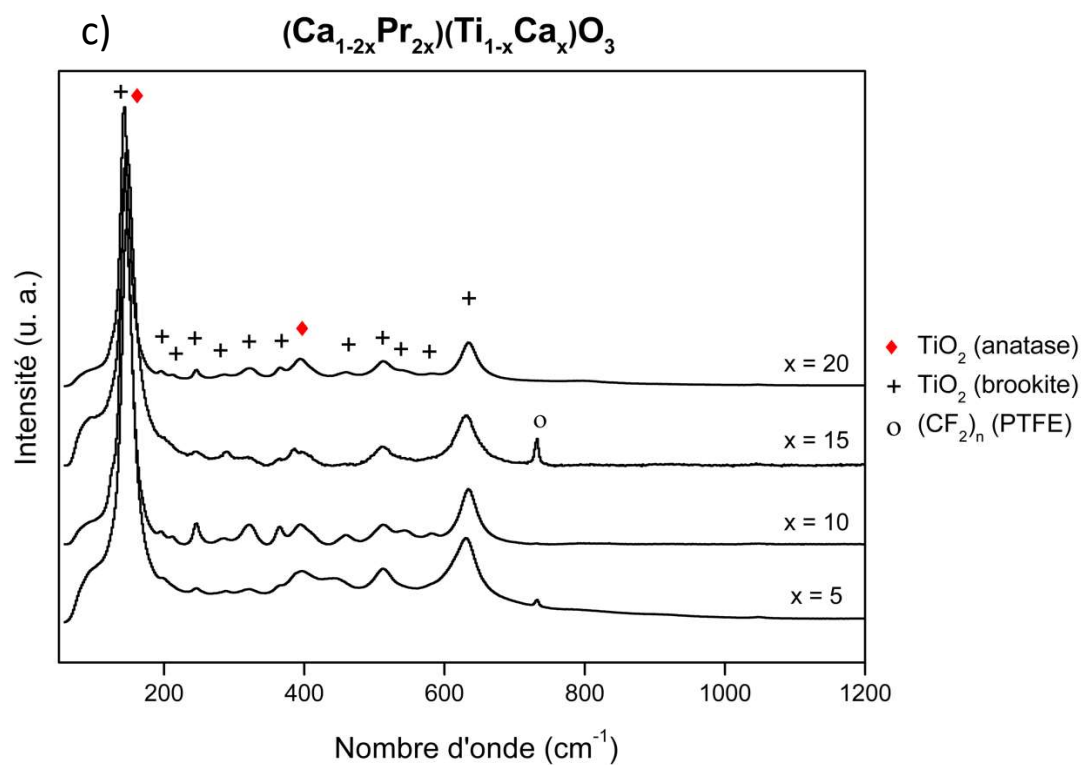
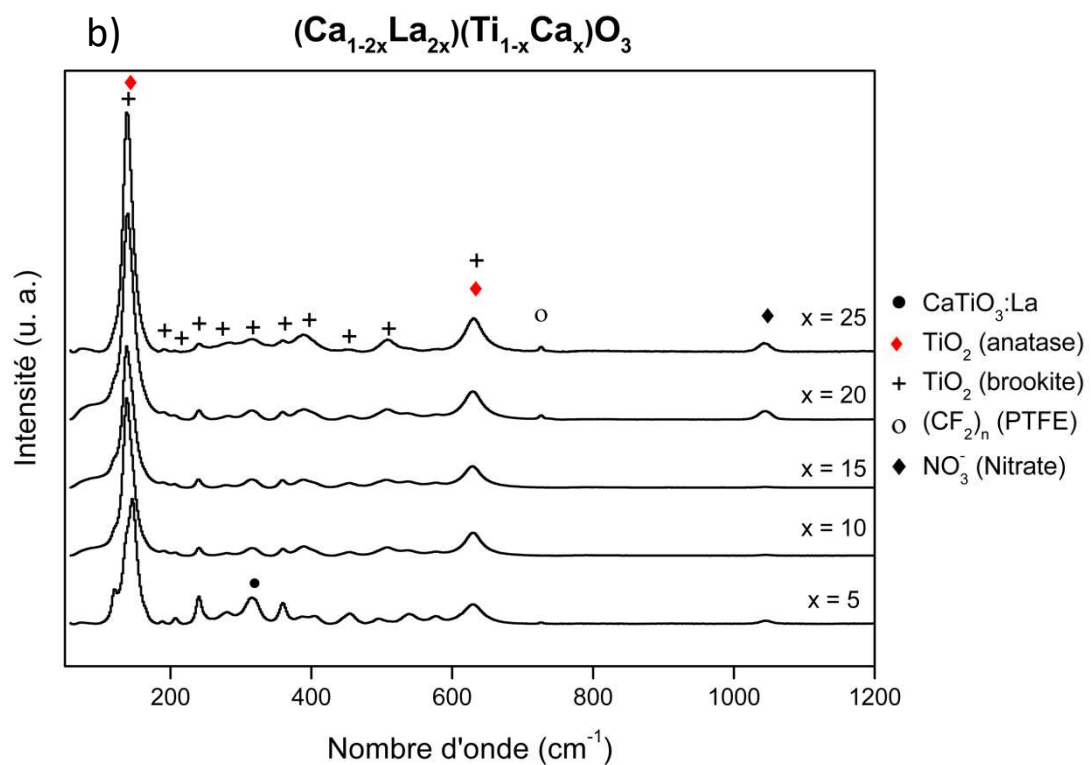
La position des pics se déplace vers les basses fréquences lorsque la teneur en terre rare augmente. Cette baisse de la fréquence de vibration peut être liée à la modification des forces des liaisons A – O par l'incorporation de terres rares dans le site A du calcium et des liaisons B – O avec la migration du Ca.

L'incorporation des terres rares selon le nouveau mécanisme d'incorporation modifie certains modes de vibration avec l'apparition de deux nouveaux modes : un situé vers 520 cm^{-1} et l'autre vers 800 cm^{-1} . Ce dernier mode est composé de trois bandes. Ces trois bandes observables dans les pérovskites dopées situées vers les hautes fréquences correspondrait au mode Raman A_{1g} , mode de respiration des octaèdres BO_6 . Elles seraient caractéristiques du mécanisme d'incorporation étudié.

b) Identification de phases sur les pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ altérées

Les analyses DRX sur les poudres altérées indiquent la présence des phases pérovskite, anatase, brookite, rutile et $(\text{CF}_2)_n$. Les spectres Raman des poudres altérées sont répertoriés dans la Figure 5.2.





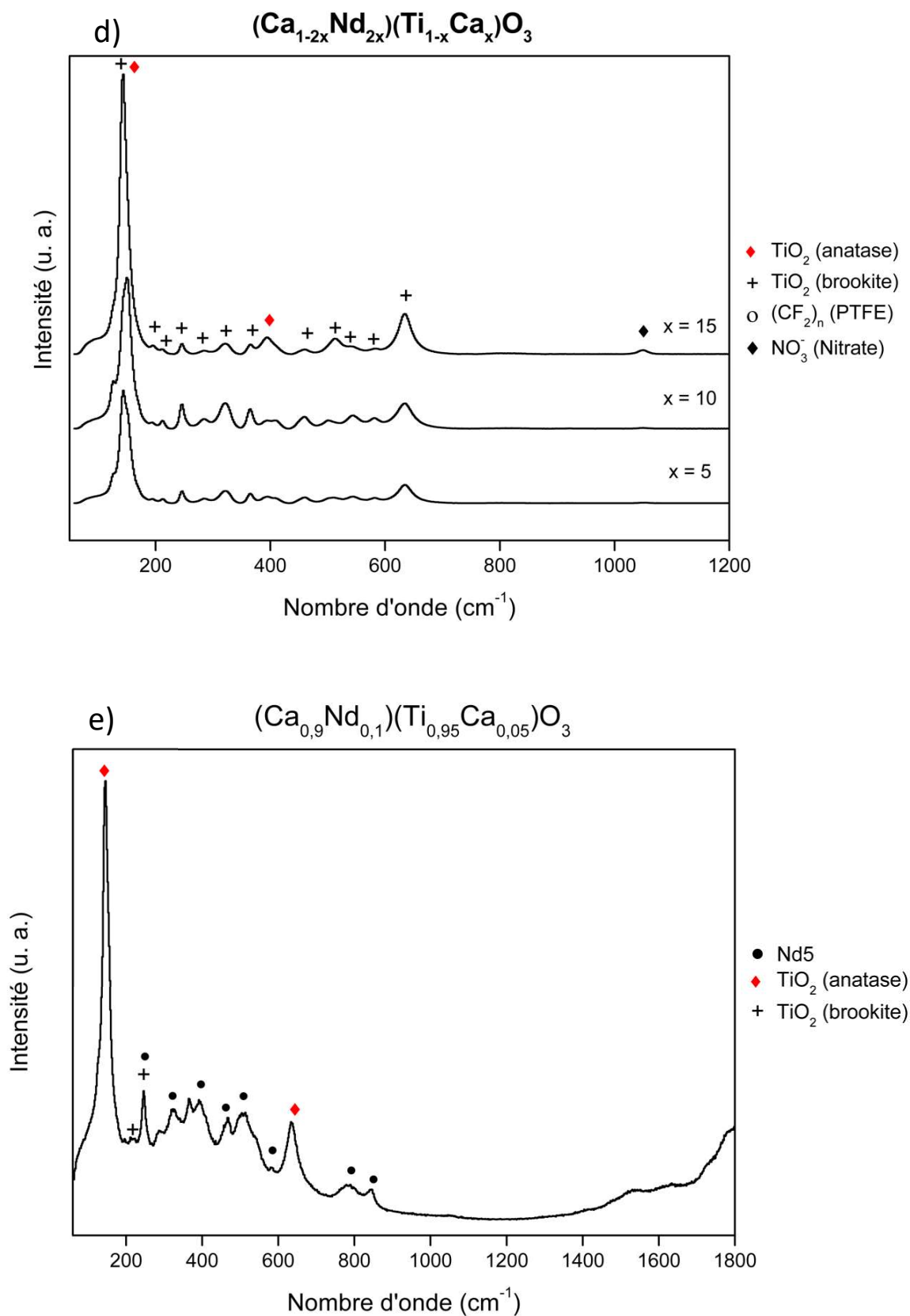


Figure 5. 2. Spectres Raman des résidus d'altération de a) CaTiO_3 et des séries $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ avec b) La c) Pr et d) e) Nd altérées. La valeur de x correspond aux taux d'incorporation (% mol).

Parmi les phases identifiées, on retrouve celles observées précédemment par diffraction X, les dioxydes de titane : anatase, brookite et rutile ainsi que la pérovskite de départ (Annexe 2). L'intensité du signal Raman de la pérovskite est plus importante que celle des TiO_2 dans le spectre de CaTiO_3 altéré (Figure 5.2 a) que dans celles des pérovskites dopées (Figure 5.2 b,c,d).

La présence de pérovskite est plus difficile à détecter dans les spectres de pérovskites dopées car cette phase possède plusieurs pics en commun avec les polymorphes TiO_2 . Néanmoins, la présence de pics vers 800 cm^{-1} (mode A_{1g}) dans quelques spectres indique que les pérovskites résiduelles sont toujours dopées. L'intensité des deux pics semble varier par rapport à l'intensité des pics des pérovskites dopées non altérées. Il est difficile d'étudier précisément le mode Raman A_{1g} des pérovskites dopées résiduelles car nous n'avons pas suffisamment observé ce mode dans les spectres des grains lors des analyses Raman.

La présence de $(\text{CF}_2)_n$ est mise en évidence par le pic présent à 734 cm^{-1} . Le pic vers 1050 cm^{-1} suggère la présence éventuelle de nitrate, le pic de faible intensité indique que cette phase n'est présente qu'en petite quantité et elle n'est pas observable sur les diffractogrammes X. L'interaction entre la solution altérante HNO_3 et le calcium ou les terres rares peut être à l'origine de cette phase [186,187]. Il est aussi possible que lors du séchage des poudres après altération, une partie du calcium ou des terres rares ait précipité en nitrates. Bien qu'il ne soit pas possible de déterminer les proportions d'anatase et de brookite, on retrouve tout de même les observations obtenues par DRX à savoir que les poudres altérées de CaTiO_3 et La25 ne contiennent quasiment pas de brookite.

3. Récapitulatif des phases identifiées

Le Tableau 5.1 contient les différentes phases identifiées par l'intermédiaire des analyses DRX sur poudre et de la spectroscopie Raman. Hormis la phase $(\text{CF}_2)_n$ qui provient des barreaux aimantés, les polymorphes de TiO_2 tels que l'anatase, la brookite et le rutile sont des phases qui sont apparues lors de l'altération des pérovskites. Du TiO_x amorphe serait peut-être aussi présent dans certains échantillons.

	Pérovskite	Anatase	Brookite	Rutile	PTFE	SiO ₂	Nitrate	TiO _x
CaTiO ₃	x	x	x	x	x			
La5	x	x	x	x	x		x	x
La10		x	x		x		x	x
La15		x	x		x			x
La20		x	x		x	x	x	x
La25	x	x	x		x	x	x	
Pr5		x	x	x	x	x		
Pr10	x	x	x		x			
Pr15		x	x	x	x			
Pr20	x	x	x		x			
Nd5	x	x	x	x	x			x
Nd10		x	x	x				x
Nd15	x	x	x				x	

Tableau 5. 1. Phases détectées dans les poudres résiduelles altérées de CaTiO₃ et des séries (Ca_{1-2x}Tr_{2x})(Ti_{1-x}Ca_x)O₃ (Tr = La, Pr, Nd).

Selon les résultats de la diffraction X et de la spectroscopie Raman, la présence de la phase de départ (avant altération) est plus importante que les produits d'altération dans CaTiO₃ que dans les pérovskites dopées. Par ailleurs, bien que les expériences réalisées ne fournissent pas de données quantitatives, il semble que la pérovskite CaTiO₃ pure soit moins altérée que les pérovskites contenant des terres rares dans leur structure. Cette observation est en accord avec les vitesses d'altération estimées dans le Tableau 4.5 du chapitre 4. De plus, la présence de CaTiO₃ dans les pérovskites dopées à forts taux de substitution-peut signifier que la pérovskite n'a pas totalement été altérée comme le suggérerait la proportion de pérovskite altérée (cf. chapitre 4 – Tableau 4.3).

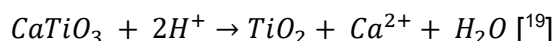
L'absence de phases secondaires riches en terres rares ainsi que les décalages mesurés en DRX montrent que les pérovskites résiduelles sont toujours substituées, ce qui est en accord avec les données de dissolution vues au chapitre 4. Pour rappel, à la fin des expériences de dissolution, la solution est jetée et les poudres résiduelles sont séchées à l'air libre sous une hotte. Il n'a pas été observé de phases secondaires riches en Ca et/ou en terres rares. Cette absence de phases secondaires riches en Ca est en accord avec les résultats de la littérature [17,18,22].

On peut qualifier la dissolution des pérovskites dopées de dissolution incongruente car même si le relâchement du Ca et des terres rares sont équivalents, le relâchement du Ti est lui différent des autres éléments car il précipite en oxydes de titane.

4. Discussion

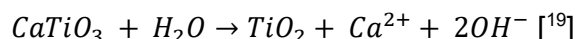
La nature des différentes phases d'altération est en adéquation avec les résultats observés dans des études [17–19,22,92,93,100,102,184] sur l'altération de CaTiO_3 . Dans la littérature, la nature du ou des polymorphes d'oxyde de titane formée(s) lors de l'altération diffère en fonction des conditions expérimentales. En effet lors de l'altération en milieu acide (HCl) des pérovskites CaTiO_3 et $(\text{Ca}_{0,78}\text{Sr}_{0,04}\text{Nd}_{0,18})\text{Ti}_{0,82}\text{Al}_{0,18}\text{O}_3$ à 90°C, pH 2,1 réalisée par McGlinn *et al.* [17], la phase d'altération formée dans les deux cas est l'anatase tandis que pour l'altération de $\text{Ca}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{TiO}_3$, 90°C, pH 1 (HCl) par Hanajiri *et al.* [18], le rutile est la phase secondaire observée (eq. 1).

(1) Dissolution de la pérovskite en milieu acide :



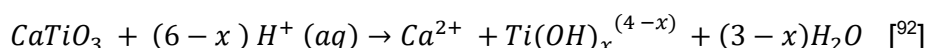
Le même phénomène est observé lors des altérations en conditions hydrothermales (eau déionisée, 150-250°C). Les produits d'altération de CaTiO_3 (eq. 2) observés peuvent être de l'anatase [22,102], de la brookite [22,93] ou un mélange anatase-brookite [22,92,93].

(2) Dissolution de la pérovskite en milieu hydrothermal :



Des études sur l'altération de CaTiO_3 non dopée dans une eau déionisée ont permis de mettre en évidence l'effet de la température sur la formation des phases riches en titane. Lorsque la pérovskite est altérée à une température inférieure à 90°C, une couche amorphe riche en titane se crée au niveau de l'interface pérovskite – solution altérante (eq. 3) [92–94,102]. Pour une température supérieure à 90°C, la couche amorphe riche en titane est remplacée par la formation de TiO_2 lors de la précipitation du titane contenu dans la solution (eq. 3) [17,22,92,93,188].

(3) Dissolution de la pérovskite à basses températures (< 90°C) :



Dans cette étude la température d'altération a été fixée à 80°C. Selon la littérature on devrait observer la formation d'une couche amorphe à la surface mais à la place, les analyses indiquent la formation de TiO_2 (anatase, brookite et rutile) avec potentiellement du TiO_x amorphe. La présence de titane amorphe ainsi que celles de oxydes de titane peut être expliquée par le fait que la température d'altération soit proche de 90°C. De plus la température de transition couche amorphe/ TiO_2 a été définie à pH neutre. Dans cette étude le pH de la solution est acide (pH 1), il est possible que la nature du milieu d'altération joue un rôle sur la température de transition et que cette dernière serait plus faible dans un milieu acide (< 80°C).

Par ailleurs des études réalisées sur l'altération en milieu acide à 90°C sur les pérovskites SrTiO_3 [189] et BaTiO_3 [190,191] ont démontré que la valeur du pH pouvait impacter la nature du polymorphe TiO_2 formé lors de l'altération. Les travaux de Yanagida *et al.* [189] étudient l'altération de SrTiO_3 à 90°C à différentes concentrations en HNO_3 (0,5 M à 4 M) tandis que les travaux de Okada *et al.* [190] se concentrent sur l'altération de BaTiO_3 à 90°C,

pour des concentrations de HNO_3 allant de 10^{-3} à 8 M HNO_3 . Les résultats de ces expériences sont listés dans le Tableau 5.2.

Yanagida		Okada	
$[\text{HNO}_3]$ (M)	Phases TiO_2	$[\text{HNO}_3]$ (M)	Phases TiO_2
0.5	anatase, brookite	≤ 2 M	anatase
1	anatase, brookite, rutile	≥ 2 M	rutile
2, 3 et 4	rutile		

Tableau 5. 2. Phases cristallines obtenues lors de la dissolution de SrTiO_3 (Yanagida *et al.* [189]) et BaTiO_3 (Okada *et al.* [190]) à 90°C pour différentes concentrations en HNO_3 .

Ces deux études indiquent que lorsque le pH est faible (≤ 0), la phase précipitée est du rutile tandis qu'à un pH plus élevée la phase précipitée est de l'anatase. Dans cette thèse, la concentration en HNO_3 est égale à 0,1 M (pH 1) ce qui signifierait selon les études de Yanagida *et al.* et de Okada *et al.* que le polymorphe TiO_2 majoritaire est l'anatase ce qui semble être le cas dans cette étude. Cependant, la présence et la proportion des phases de TiO_2 varient en fonction des poudres altérées. En outre, il semblerait que la nature et le taux d'incorporation des terres rares ne favorisent pas la formation d'une phase de TiO_2 par rapport à une autre. Par ailleurs à la fin des expériences de dissolution, les valeurs de pH mesurées (voir chapitre 4) sont très différentes d'un test à un autre. Il peut être envisagé que la différence de pH au cours de l'altération soit responsable de la diversité des proportions de dioxyde de titane.

Toutefois selon certaines études sur la formation des polymorphes de TiO_2 [189,190,192–194], il a été mis en avant que la surface spécifique et/ou la taille des grains pourraient aussi favoriser la formation d'une phase de TiO_2 par rapport à une autre. En effet, Yanagida *et al.* [189] constatent dans leur étude sur l'altération de SrTiO_3 en milieu acide que le rutile se développe généralement lorsque la surface spécifique est élevée. C'est pour cela que dans leur étude, le rutile est la phase principale des produits d'altération à pH très acide. Lorsque la pérovskite est mise en contact avec le milieu très acide, elle s'altère rapidement et la surface spécifique de la poudre augmente très fortement en peu de temps puis diminue. L'augmentation de la surface spécifique de l'ensemble de la poudre est attribuée à la formation de particules d'anatase. La diminution de la surface spécifique est liée à l'apparition du rutile qui possède une taille de grain supérieure à celle de la pérovskite et de l'anatase. Dans cette étude, les poudres altérées ne sont pas dimensionnées de la même façon (voir tableau 4.1 du chapitre 4). Une étude de Aruna *et al.* [195] sur la formation du rutile par méthode sol gel en utilisant de l'isopropoxide de titane et du HNO_3 fait l'hypothèse que la vitesse d'agitation du mélange lors de la synthèse joue un rôle important pour l'obtention du rutile sans formation d'anatase et de brookite. Le mode d'altération statique ou dynamique pourrait influencer l'apparition des dioxydes de titane.

L'identification des phases secondaires nous a permis d'en savoir un peu plus sur le mécanisme de dissolution des pérovskites étudiées lors de cette thèse. Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature. Les analyses MEB et MET réalisées sur les poudres altérées présentées dans la partie suivante ont pour objectif de mieux comprendre la formation des différents oxydes de TiO_2 et d'obtenir de nouvelles informations sur la dissolution de CaTiO_3 .

L'imagerie MEB sur les particules de $(\text{CF}_2)_n$ permettra de vérifier si ces dernières ont interféré lors de la dissolution des pérovskites étudiées.

B. Imagerie électronique sur les poudres résiduelles

1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Au vu du grand nombre de poudres altérées, il n'a pas été possible de caractériser tous les échantillons au MEB, et seulement six échantillons (CaTiO_3 , La5, La10, Nd5, Nd10 et Pr10) ont été étudiés par microscopie électronique à balayage à l'IMPMC avec l'aide de François Guyot afin d'analyser les résidus de pérovskites ainsi que les phases secondaires. Le choix des échantillons a été réalisé en tenant compte des résultats DRX/Raman afin d'étudier des poudres comportant à la fois des résidus de $\text{CaTiO}_3\text{:Tr}$ mais aussi du TiO_2 .

a) Pérovskite simple CaTiO_3 altérée

Les images MEB contenues dans la Figure 5.3 ont été collectées sur la poudre résiduelle de CaTiO_3 altérée. La pérovskite observée a une surface lisse et intacte et elle est recouverte d'une fine couche de TiO_2 .

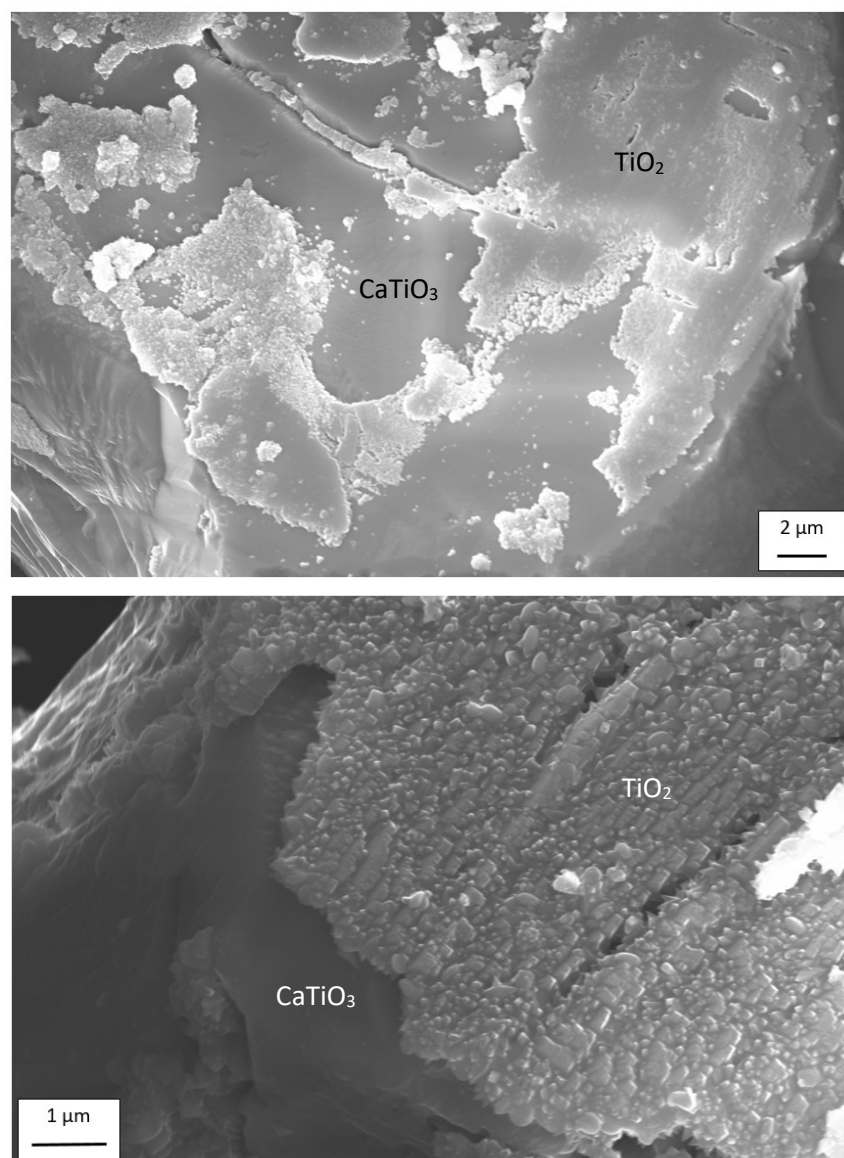


Figure 5. 3. Images en électrons rétrodiffusés d'un grain de CaTiO_3 pure altérée pendant 266 jours.

Des analyses semi-quantitatives réalisées par EDS sur la surface non altérée d'un grain de CaTiO_3 (Tableau 5.3) montrent une composition chimique qui est celle de CaTiO_3 avec un rapport Ca/Ti proche de 1. La fissure observée sur ce grain peut correspondre à l'altération d'une macle. La couche de TiO_2 qui pourrait avoir un rôle protecteur lors de l'altération est plutôt poreuse ne recouvre pas le grain dans son intégralité. Il est possible que ce soit l'agitateur magnétique présent dans le Savillex lors de l'altération qu'il l'ait partiellement décrochée de la surface de la pérovskite. Son épaisseur peut être estimée à environ 200 nm et se présente sous la forme de plaquettes et semble se développer selon un plan défini. Les analyses EDS ne permettent pas de dissocier les dioxydes de titane entre eux car ils possèdent la même composition chimique et la densité de ces polymorphes de TiO_2 est comprise entre 3,8 et 4,2 [194].

Eléments	% masse normalisée	% at
Ca	30,72	20,89
Ti	34,31	19,53
O	34,97	59,58
Total	100	100
Ca / Ti		1,07

Tableau 5. 3. Analyse semi-quantitative de la surface d'un grain de CaTiO_3 altéré (pointé sur la phase CaTiO_3). Les valeurs brutes avec deux chiffres significatifs données par le logiciel Bruker ont des erreurs de l'ordre du pourcent absolu.

b) Pérovskites dopées altérées

(1) Analyses des pérovskites résiduelles

Seuls les échantillons dopés à 5 et 10% dont les analyses DRX et Raman indiquent la présence de pérovskite dopée ont été analysés. L'objectif étant de comparer l'altération des pérovskites dopées à la pérovskite non dopée ainsi que d'étudier l'effet du taux d'incorporation de la terre rare et de sa nature.

Dans le chapitre 3, des analyses MEB ont été réalisées sur des pastilles de pérovskites dopées fixées dans de la résine EPOXI afin d'évaluer l'homogénéité des échantillons et d'identifier d'éventuelles phases secondaires. Les images avaient révélé que les pérovskites dopées à faible taux avaient tendance à être moins homogènes chimiquement avec un gradient de concentration de terres rares au sein d'un grain : la bordure du grain est plus enrichie en terre rare que le cœur.

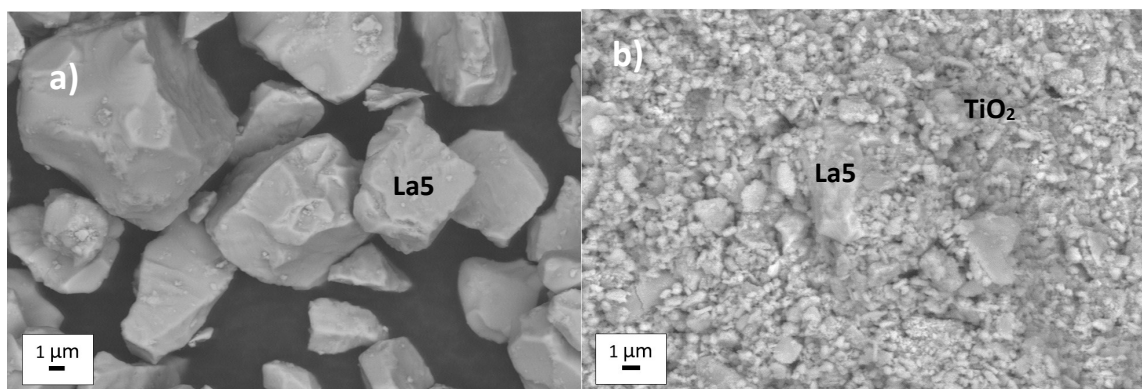


Figure 5. 4. Image en électrons rétrodiffusés de grains de La5 (a) non altérés et (b) altérés pendant 309 jours.

La Figure 5.4 permet de comparer la surface de la poudre de l'échantillon La5 avant et après l'altération. Les grains présents dans la poudre non altérée possèdent une surface lisse et chimiquement homogène.

Les résidus de CaTiO_3 dopée sont visuellement moins présents dans les poudres altérées contenant 10% de terres rares que dans les échantillons dopés à 5% : l'augmentation du taux d'incorporation confirme l'accroissement de la vitesse de dissolution comme observé dans le chapitre 4 lors des calculs de vitesses de dissolution.

Les poudres résiduelles des pérovskites dopées à 5% (Figure 5.4b) ont une surface très altérée et très différente de la surface de CaTiO_3 non dopée et ce malgré un faible taux de dopage. Les pérovskites résiduelles observées dans la Figure 5.5 ont une surface creusée en cupules, des analyses EDS semi-quantitatives ainsi que des cartographies chimiques élémentaires (Tableau 5.4 et Figure 5.6) ont permis de constater que les pérovskites sont toujours dopées aux terres rares. En effet, la cartographie chimique de la poudre résiduelle de Nd10 de la Figure 5.6 contient un mélange de Nd10 altéré et de TiO_2 . Le néodyme est présent dans Nd10 mais pas dans le TiO_2 .

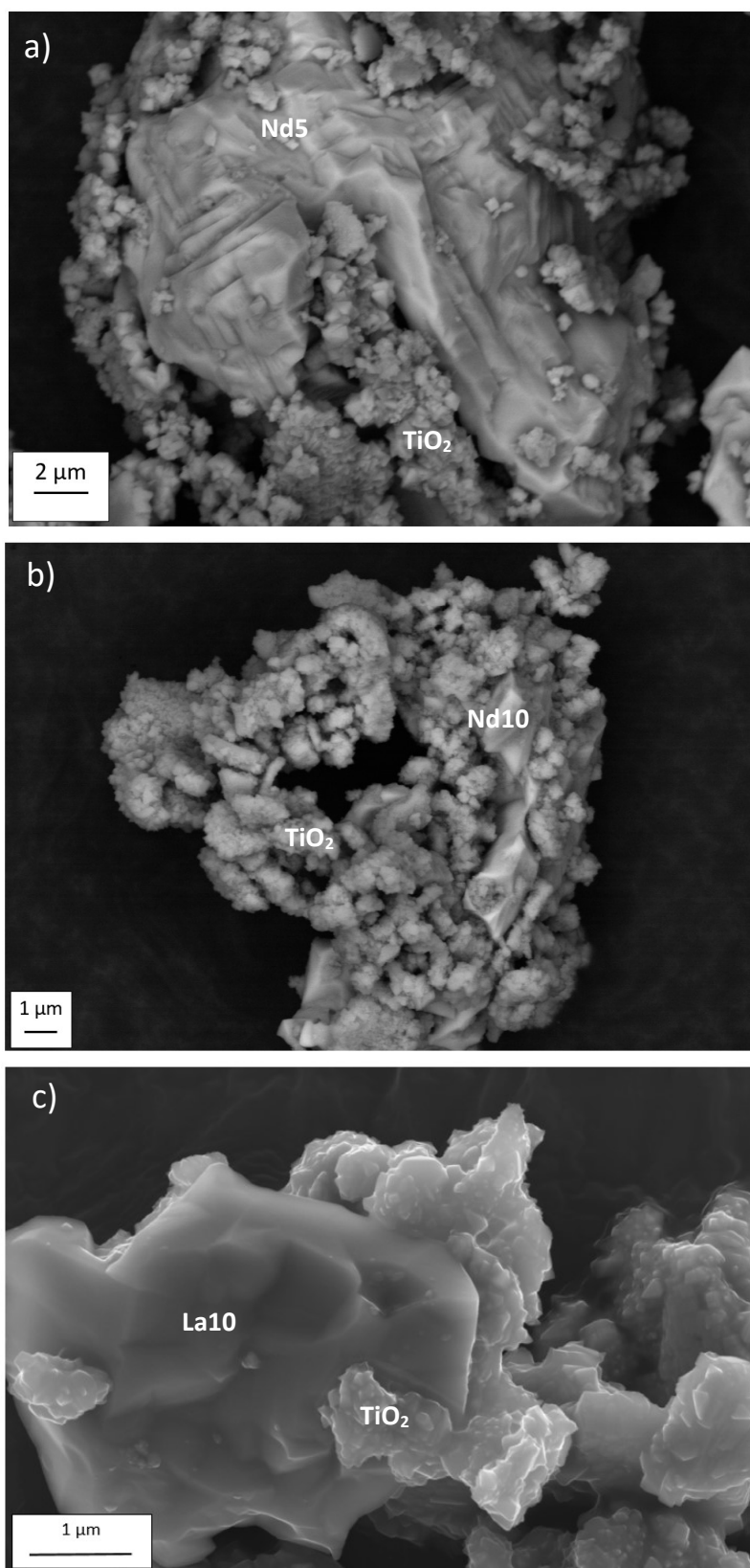


Figure 5. 5. Images en électrons rétrodiffusés et électrons secondaires de grains résiduels de : a) Nd5 b) Nd10 et c) La10 altérés pendant 309 jours.

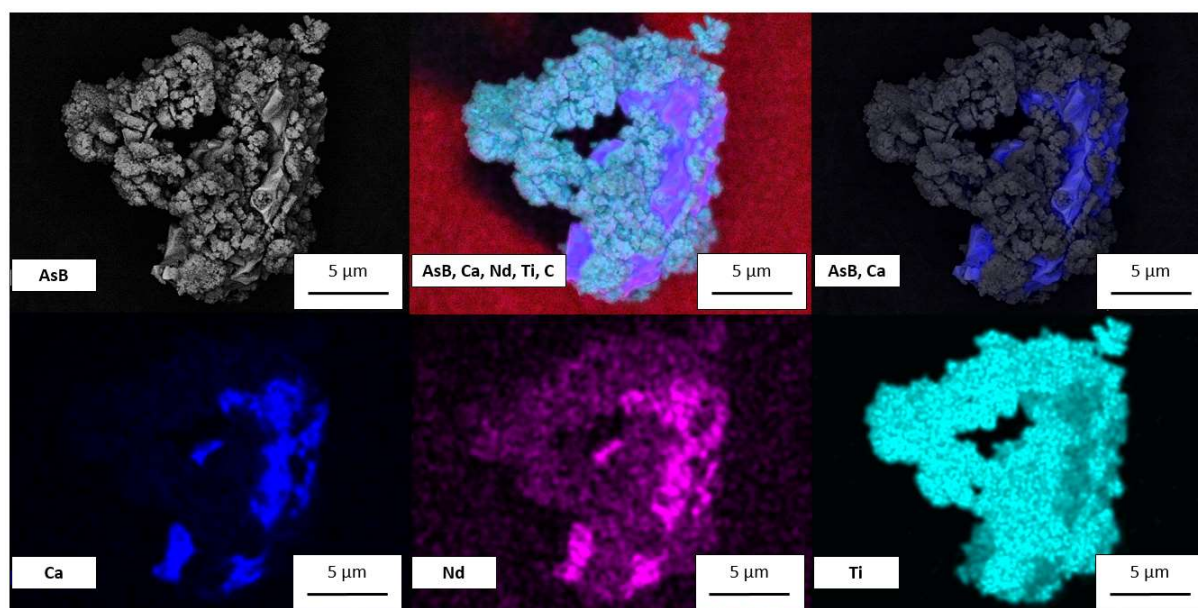


Figure 5. 6. Cartographie chimique élémentaire de Nd10 altéré (Figure 5.5 (b)) pendant 309 jours. Les différents éléments chimiques de chaque image sont contenus dans les vignettes. AsB = Angle Selective Backscatter.

Le Tableau 5.4 contient les analyses semi-quantitatives des surfaces des pérovskites altérées d'un grain de La10 et Nd10. Dans le cas de La10, le rapport de Ca/Ti est bien proche de 1 tandis qu'il est proche de 0,7 dans le cas de Nd10. Il est possible que des oxydes de titane aient perturbé les analyses chimiques dans le cas de Nd10. En effet, les pérovskites résiduelles présentes dans Nd10 n'ont pas beaucoup de surface affleurante ce qui complique la mesure EDS.

D'après les mesures répertoriées dans le tableau 5.6, on observe également une modification du ratio Ca/Tr par rapport au ratio théorique de départ. Les pérovskites altérées sont moins enrichies en terres rares. Ce résultat est à confirmer car il provient d'un seul pointé.

	La10		Nd10	
	% masse normalisée	% at	% masse normalisée	% at
Ca	22,36	16,14	16,94	11,10
Ti	27,83	16,74	27,77	15,15
O	35,56	64,16	43,76	71,65
Tr	14,25	2,96	11,53	2,10
Total	100	100	100	100
Ca / Ti		0,96		0,73
Ca / Tr		5,44		5,29

Tableau 5. 4. Analyse quantitative de la surface des grains altérés La10 et Nd10 pendant 309 jours. Le rapport théorique de Ca/Tr pour des pérovskites substituées à 10% est de 4,5. Les valeurs brutes avec deux chiffres significatifs données par le logiciel Bruker ont des erreurs de l'ordre du pourcent absolu.

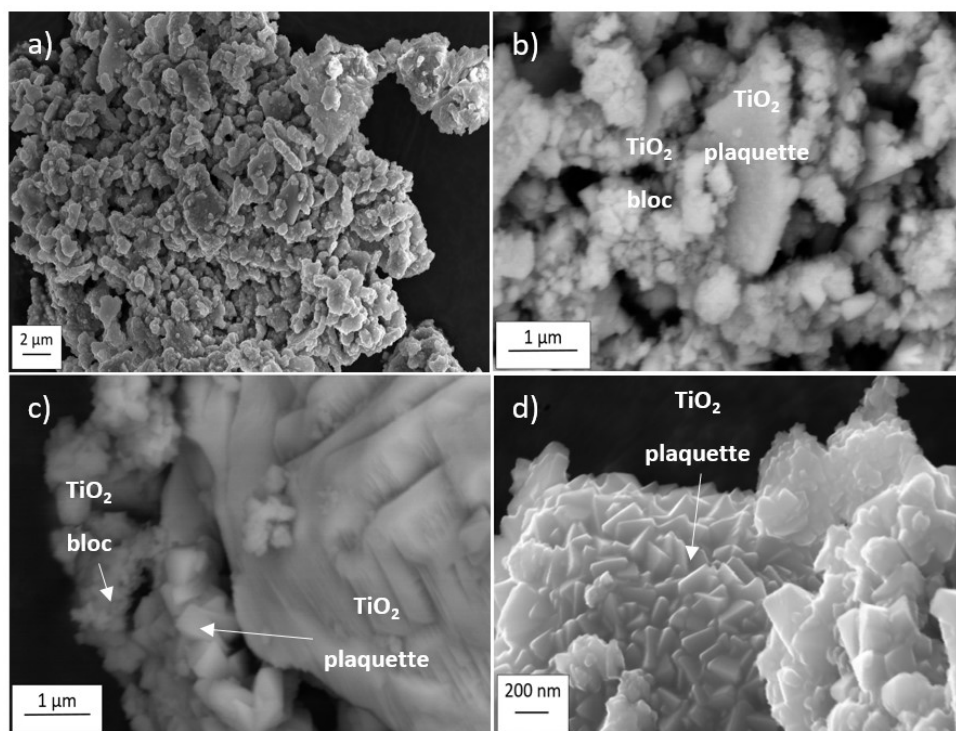
(2) Analyses des phases d'altération : TiO_2 

Figure 5. 7. Images en électrons rétrodiffusés des couches d'altération de : a) et b) La10 c) Nd10 et d) Nd5 altérés pendant 309 jours.

Sur les images MEB des Figures 5.3 à 5.7, seuls des grains de TiO_2 sont identifiés en tant que phases d'altération. Contrairement aux TiO_2 de la pérovskite non dopée altérée, les grains de TiO_2 ne sont pas répartis selon une organisation spécifique. Deux morphologies majoritaires sont observées parmi les clichés de la Figure 5.7 : des plaquettes et des blocs de TiO_2 . Les spectres EDS mesurés ainsi que la cartographie chimique (Figure 5.8) réalisée sur ces deux types de morphologie indiquent qu'elles ont une composition chimique légèrement différente. Le TiO_2 en plaquettes contient du Ca et du Na en faible quantité tandis que le TiO_2 sous forme de bloc n'en contient pas. Les deux phases de TiO_2 ne contiennent pas de terres rares structurales et on peut donc en conclure que les terres rares libérées en solution n'ont pas précipité dans les oxydes de titane. Dans certaines cartographies chimiques élémentaires, il semblerait qu'une faible teneur en terres rares soit contenue dans des grains de TiO_2 . Ces observations sont faussées en raison de la proximité des pics K_α et K_β du Ti et des pics L_α et L_β des terres rares. Un tableau contenant les différentes énergies de ces raies est présenté dans l'Annexe 4.

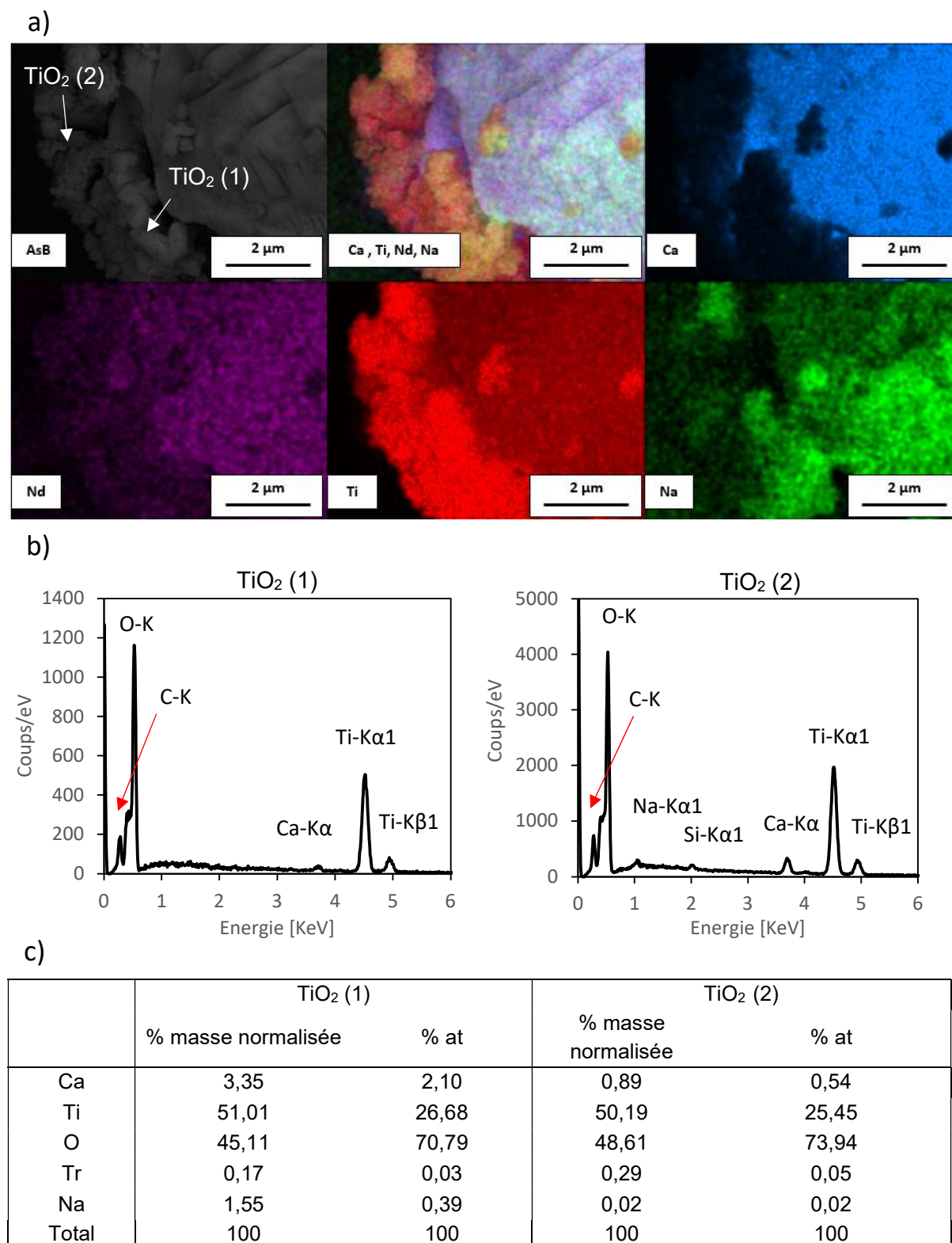


Figure 5. 8. a) Cartographie chimique élémentaire de Nd5 altéré pendant 309 jours. Les différents éléments chimiques de chaque image sont contenus dans les vignettes. AsB = Angle Selective Backscatter. b) Spectres EDS et analyse semi-quantitative de deux grains de TiO₂ (Nd5) pendant 309 jours. Le grain situé sur la bordure interne de la couche de TiO₂ est noté dans l'image AsB TiO₂ (1) et le grain situé sur la bordure externe est noté TiO₂ (2). c) Tableau des compositions chimiques de TiO₂ (1) et TiO₂ (2). Les valeurs brutes avec deux chiffres significatifs données par le logiciel Bruker ont des erreurs de l'ordre du pourcent absolu.

(3) Discussion

A partir des résultats de diffraction X sur poudres et de la littérature, on sait que les pérovskites étudiées s'altèrent en TiO_2 anatase, brookite et rutile qui recouvrent petit à petit la surface des pérovskites altérées au cours de la dissolution. L'imagerie MEB sur les poudres résiduelles nous ont permis d'observer que les oxydes de titanes sont les seules phases secondaires solides de l'altération des pérovskites. Les études de la forme des grains de TiO_2 dans nos poudres, nous ont permis d'observer au moins deux habitus, suggérant deux polymorphismes différents. La phase de titane amorphe n'a pas été observée car elle n'est pas facilement observable en MEB. A partir de nos observations MEB et de la littérature, on peut faire l'hypothèse que ces trois phases ne coexisteraient pas lors de l'altération, l'anatase se serait formée lors de l'altération de CaTiO_3 tandis que la brookite et le rutile précipiteraient à partir de l'anatase. Ces phases bien cristallisées peuvent être présentes sous différentes morphologies (plaquettes/blocs) mais aussi parfois avec différents teneurs en Ca et Na. Dans tous les échantillons étudiés, les produits d'altération, l'anatase et la brookite ne contiennent pas de terres rares. L'origine du Na mesuré dans nos cartographies chimiques est inconnue mais l'on peut supposer qu'elle provient d'une petite pollution dans la poudre non altérée de départ.

Les grains de TiO_2 peuvent avoir une forme bien définie avec une croissance épitaxiale (Figures 5.3 et 5.7) ou une répartition hétérogène (Figure 5.5 et 5.7). Cette différence de morphologie est due, selon l'étude de Zhang *et al.* [22], à l'état du grain de départ avant l'altération. En effet, cet article démontre que la formation de la couche de TiO_2 est hétérogène lorsque celle-ci s'est développée sur un pastille de CaTiO_3 endommagé par une étape de polissage avant l'altération (Figure 5.9).

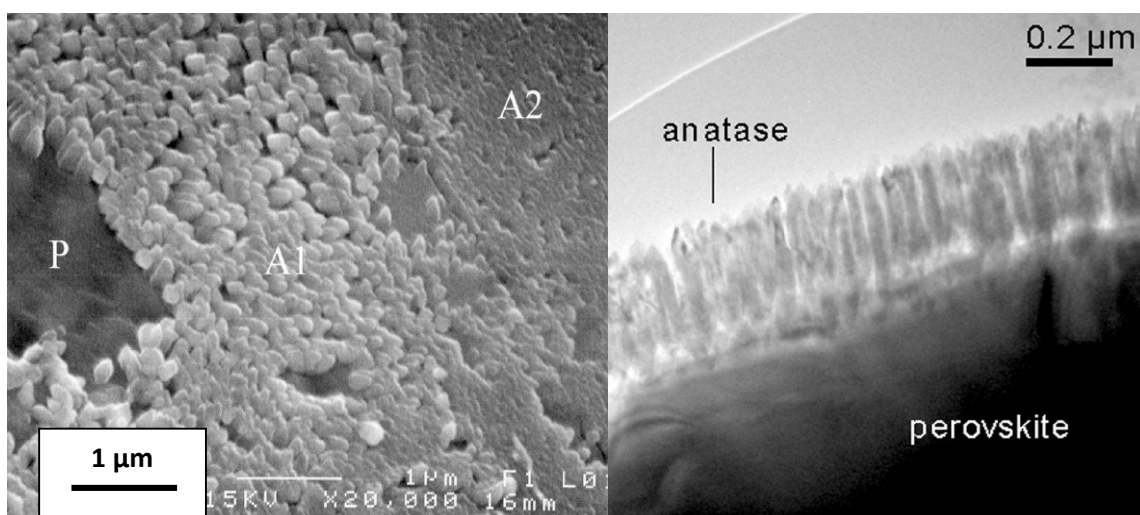


Figure 5. 9. Imageries électronique extraites de l'article de Zhang *et al.* [22] de la surface d'une pérovskite CaTiO_3 altérée pendant 4 semaines dans une eau déionisée à 150°C . L'image MEB de gauche représente la couche d'altération riche en anatase (A1 et A2) formée à partir d'une surface rugueuse de pérovskite (P). La couche A1 d'anatase est plus épaisse que la couche A2. L'image MET de droite représente la couche d'altération riche en anatase formée à partir d'une surface recuite de pérovskite.

Cette couche de TiO_2 est comparée à celle obtenue lors de l'altération d'une pastille de CaTiO_3 recuite après polissage afin d'obtenir une surface lisse non endommagée. Les images MEB et MET montrent que les particules de TiO_2 sont bien définies et qu'elles se forment de façon épitaxiale. Dans la Figure 5.3, on peut remarquer que la couche homogène de TiO_2 observée recouvre un grain de pérovskite CaTiO_3 sans défaut tandis que dans la Figure 5.3 de l'échantillon La5 avant altération, on constate que les grains de départ ne sont pas parfaits ce qui pourrait donc être à l'origine de l'hétérogénéité des particules de TiO_2 .

Des études réalisées par Kastrissios *et al.* [100] concernant la croissance épitaxiale des oxydes de titane ont permis d'expliquer la forme tétragonale bipyramidale des grains de TiO_2 . Selon ses études micro-structurales, la nucléation des plans de l'anatase (001) et de la brookite (011) s'effectue de préférence sur les plans (101) et (001) de la pérovskite car ces plans possèdent une énergie de surface plus faible [22,100].

L'article de Yanagida *et al.* [189] étudie l'altération de SrTiO_3 à 90°C dans un milieu acide à intervalles de temps différents afin de déterminer la cinétique d'altération. Dans ces travaux, on s'intéresse plus particulièrement à l'altération de SrTiO_3 à 0,5M HNO_3 car les conditions expérimentales sont proches de cette étude (80°C , 0,1 M HNO_3) et les produits d'altération détectés par diffraction X à la fin de l'expérience sont l'anatase et la brookite, soient les deux principaux TiO_2 obtenus après l'altération de nos échantillons. Selon leur observation, l'anatase est la première phase à se développer à la surface de la pérovskite puis la brookite se développe parmi les particules d'anatase au bout de 48h. Il est difficile de différencier les deux phases entre elles par imagerie (Figure 5.10).

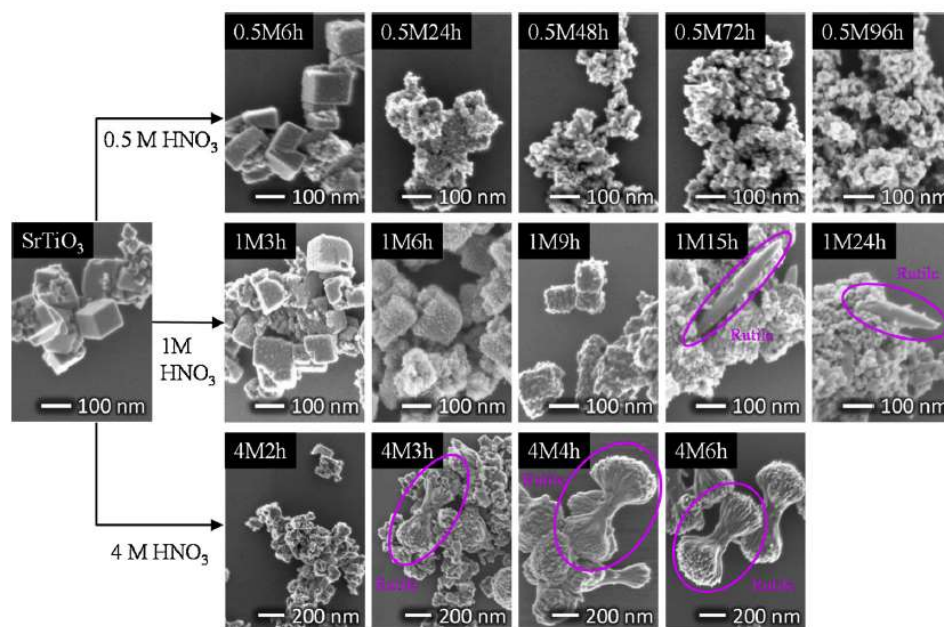


Figure 5. 10. Images en électrons rétrodiffusés extraites de l'article de Yanagida *et al.* [189] de l'évolution de la morphologie de la pérovskite SrTiO_3 altérée à 90°C dans des solutions acides contenant 0,5 M (anatase, brookite) ; 1 M (anatase, brookite, rutile) ou 4 M (rutile) HNO_3 .

L'anatase se développe sur toute la surface de la pérovskite et peut contenir les différents éléments contenus dans la pérovskite tels que les impuretés. Lorsque la surface est entièrement recouverte, les cristaux de dioxydes de titane se forment en utilisant les éléments libérés dans la solution créant ainsi des « TiO_2 » de chimie différente [22,100]. La différence de composition chimique des deux TiO_2 du Tableau 5.3 peut s'expliquer à partir de cette étude. En effet sur la couche d'altération, TiO_2 (1) riche en sodium se situe sur la bordure interne proche de la pérovskite tandis que TiO_2 (2) se situe sur la bordure externe. A partir de cette hypothèse, on peut en déduire que TiO_2 (1) est de l'anatase et TiO_2 (2) est soit de l'anatase soit de la brookite. Une étude réalisée par Lee Penn *et al.* [193] suggère que la brookite se développe particulièrement sur le plan (112) de l'anatase car elle possède un paramètre de maille en commun avec la brookite.

Pour une meilleure identification de ces deux phases, des analyses MET sont nécessaires.

2. Résultats préliminaires obtenus par microscopie électronique en transmission (MET)

Une première étude préliminaire a été effectuée en microscopie électronique en transmission à l'IMPMC avec François Guyot sur deux échantillons (Nd5 et Nd10). Les résultats obtenus sont non représentatifs car les analyses ont été effectuées sur des endroits très localisés et de manières ponctuelles. L'objectif principal de cette première étude est d'examiner plus en détail les différentes morphologies des particules de TiO_2 et de vérifier que ces dernières ne contiennent pas de terres rares dans leur structure.

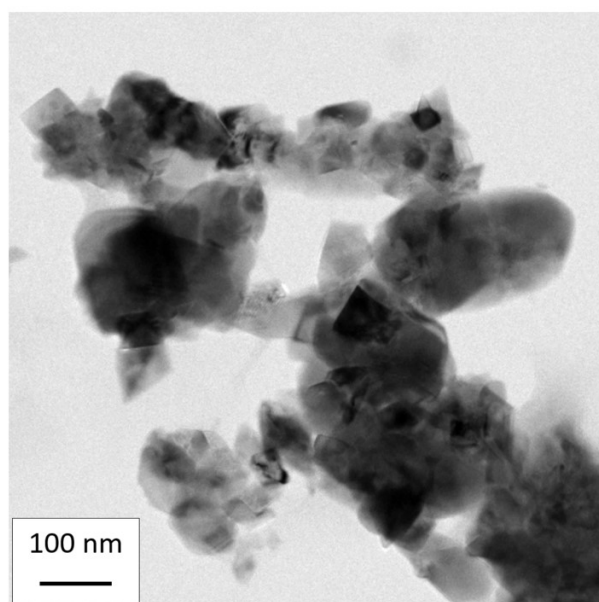


Figure 5. 11. Image MET de grains de TiO_2 présents dans la poudre altérée pendant 309 jours de Nd10.

Les grains observés dans la Figure 5.11 sont bien cristallisés mais de taille et de morphologies différentes. On retrouve la forme tétraгонаle bipyramidale observée au MEB

mais aussi des particules xénomorphes. Cette observation confirme que la cinétique de formation des oxydes de titane est différente tout au long de l'altération. Cependant dans cette étude, il est impossible de déterminer quelle morphologie de grains est apparue en premier. La cinétique de la formation de TiO_2 lors de l'altération de CaTiO_3 est toujours en cours d'investigation [189,195]. Une cartographie chimique (Figure 5.12) a été réalisée sur les particules présentes sur la Figure 5.11. Les résultats confirment que les terres rares n'ont pas précipité dans les oxydes de titane. Les éléments tels que le calcium, le silicium ou le sodium ne sont pas détectés lors de l'analyse.

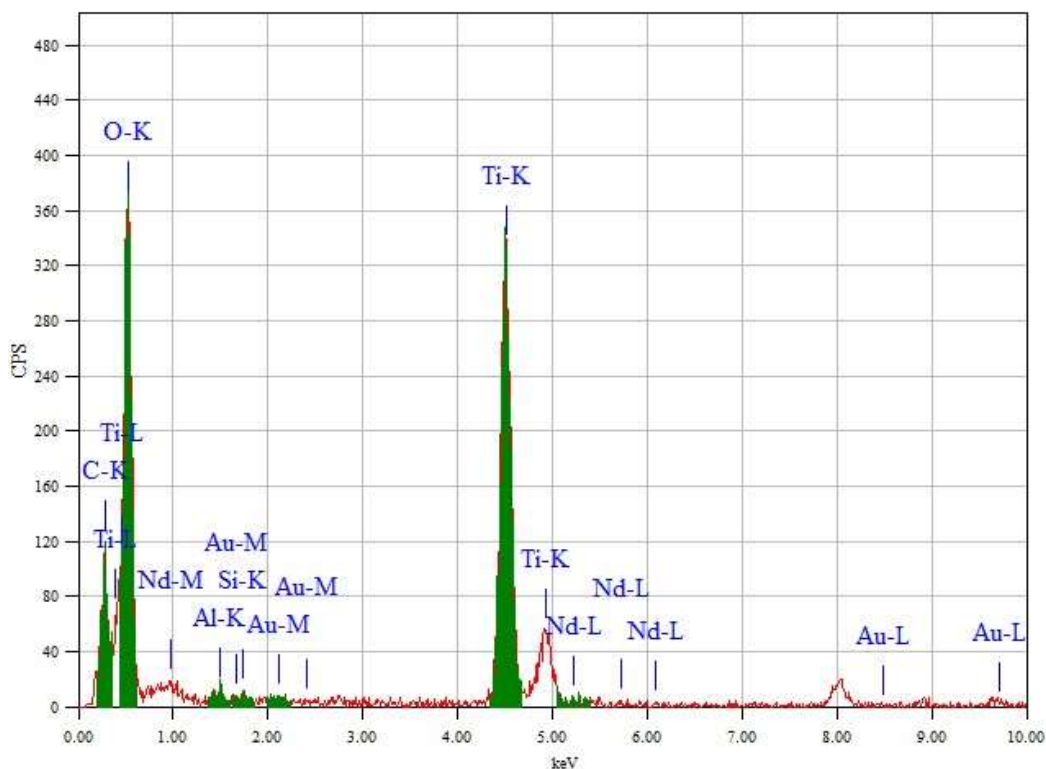


Figure 5. 12. Spectre d'analyse semi-quantitative d'un grain de TiO_2 présents dans la poudre altérée pendant 309 jours de Nd10 de la Figure 5.11.

Les clichés de diffraction (Figure 5.13) et les images HRTEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) nous ont seulement permis d'identifier la phase brookite parmi les différents grains analysés lors de l'étude MET. Les phases pérovskites et anatase n'ont pas été détectées lors de l'analyse par microscopie en transmission. Les observations présentées se basent donc uniquement sur les analyses ponctuelles de quelques grains de brookite. D'autres analyses sont nécessaires pour analyser les autres polymorphes d'oxydes de titane et les pérovskites résiduelles. Les grains analysés identifiés comme de la brookite ne possèdent pas tous la même morphologie. Il n'est donc pour le moment pas possible de pouvoir différencier les dioxydes de titane à partir de la forme des grains.

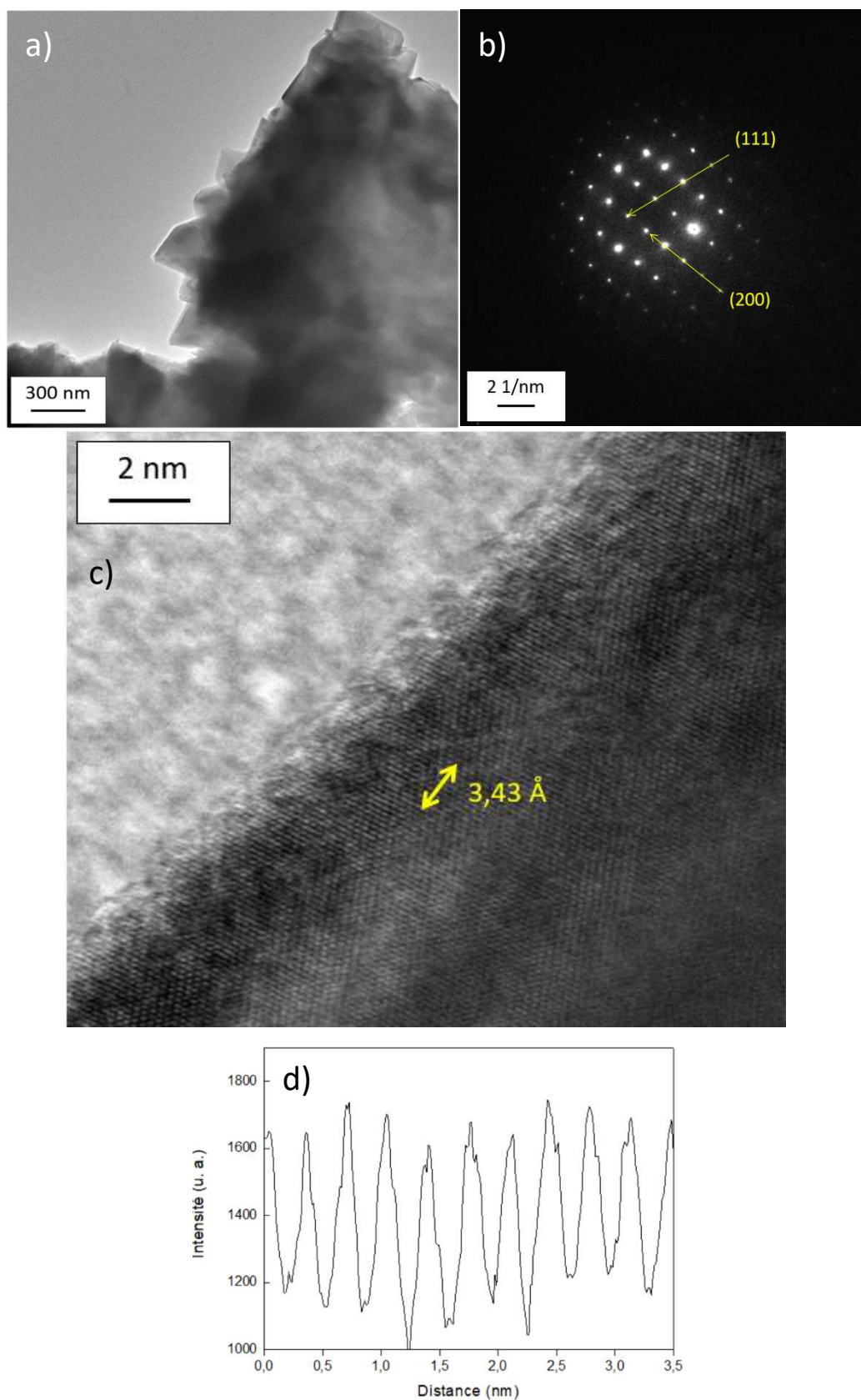


Figure 5. 13. a) Image MET des grains de TiO_2 présents dans la poudre altérée pendant 309 jours de Nd5. b) Diagramme de diffraction monocristal d'une particule de brookite c) Image HRTEM du plan (111) d'une particule de brookite d) Intensité mesurée en unités arbitraires entre 10 rangées atomiques de c).

3. Conclusion des analyses d'imagerie électronique sur les poudres

Lorsque la pérovskite est en contact avec la solution altérante, des échanges d'ions ont lieu au niveau de l'interface pérovskite/lixiviat. Les éléments tels que le Ca et la terre rare contenus dans la pérovskite sont relâchés dans le milieu aqueux. Les vitesses de relargage du calcium et de la terre rare sont proches ce qui signifie que les deux éléments sont relâchés en même temps. Le titane n'a pas été détecté dans la solution lors de l'analyse ICP-OES mais néanmoins la formation de TiO_2 indique que le titane est lui aussi relâché dans la solution. La dissolution des pérovskites étudiées n'est donc pas sélective. Le titane possède une limite de solubilité faible [¹³¹] et lorsque celle-ci est atteinte, le titane présent dans la solution altérante précipite en TiO_2 ce qui permet d'expliquer l'absence de Ti dans les résultats ICP.

La formation de TiO_2 dépend de la température et de la valeur du pH. Lorsque le pH est élevé, l'anatase est la phase principale mais à pH très acide, le rutile devient la phase majoritaire [^{189,190}]. D'autres facteurs tels que la surface spécifique et la force d'agitation sont des paramètres en cours d'étude.

A partir de nos résultats et des études antérieures sur la cinétique de formation de TiO_2 lors de l'altération de pérovskite, nous pouvons supposer que la première phase formée est l'anatase, celle-ci se développe sur toute la surface de la pérovskite. Le nombre de particules augmente au cours du temps jusqu'à ce que la surface de la pérovskite soit entièrement recouverte. Selon l'état du matériau de départ, la morphologie et la répartition des particules de TiO_2 peuvent être différentes d'un grain à un autre. En effet, la couche peut être hétérogène et d'épaisseur différente si elle s'est développée sur des grains endommagés. Les autres polymorphes tels que la brookite et le rutile se seraient formés au cours de la dissolution selon la littérature. L'échelle de mesure utilisée (μm) dans cette thèse est insuffisante pour étudier l'interface pérovskite résiduelle / oxyde de titane et pour avoir une meilleure compréhension sur la cinétique des TiO_2 dans nos expériences.

II. Pastilles

A. Imagerie MEB

Les pastilles (13 mm de diamètre et 12 mm de hauteur pour une masse de 500 mg) ont été altérées à pH acide, neutre et basique pendant une durée d'un mois. Après l'altération, les pastilles ont été placées dans de la résine puis découpées à la scie circulaire afin de pouvoir observer leur tranche (Figure 5.14). Les analyses des solutions altérantes des pastilles ont mis en évidence que la cinétique de dissolution en milieu acide est semblable à celle observée sur les poudres (relâchement équivalent pour le calcium et les terres rares). Les pastilles altérées en milieu neutre (solution de départ : eau ultra pure + tampon NaHCO_3) et basique (solution de départ : eau ultra pure dont le pH augmente fortement au début de l'altération) en revanche, ne possèdent pas la même cinétique de dissolution. En effet, les résultats ICP-OES montrent que seul le calcium est relâché en solution. Les terres rares ainsi que le titane ne sont pas détectés lors de l'analyse. Les pastilles étudiées dans ce chapitre sont initialement très poreuses, facilitant ainsi la pénétration de la solution altérante au sein des pastilles.

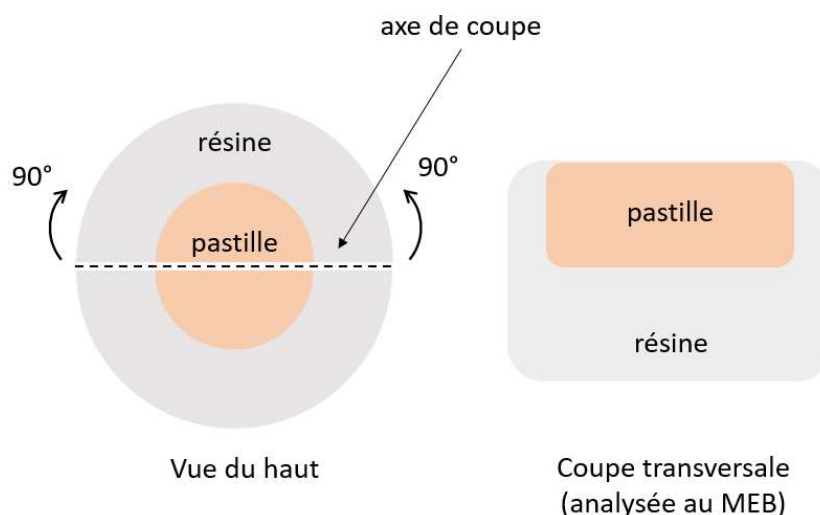


Figure 5. 14. Schéma représentant les coupes transversales analysées au MEB. L'axe de coupe indique la partie coupée par la scie circulaire. Tous les bords de la pastille ont été en contact avec le solvant (cf. chapitre 2 – II. C.).

1. Milieu acide

a) Durée d'altération de vingt-huit jours

Les images MEB des pastilles altérées à pH1 reportées dans la Figure 5.15 et 5.16 montrent une forte concentration en titane au niveau de la matrice dans le cas de Nd10 (Figure 5.16) et La10 (Annexe 5) tandis que pour CaTiO_3 seulement quelques zones riches en titane sont détectées.

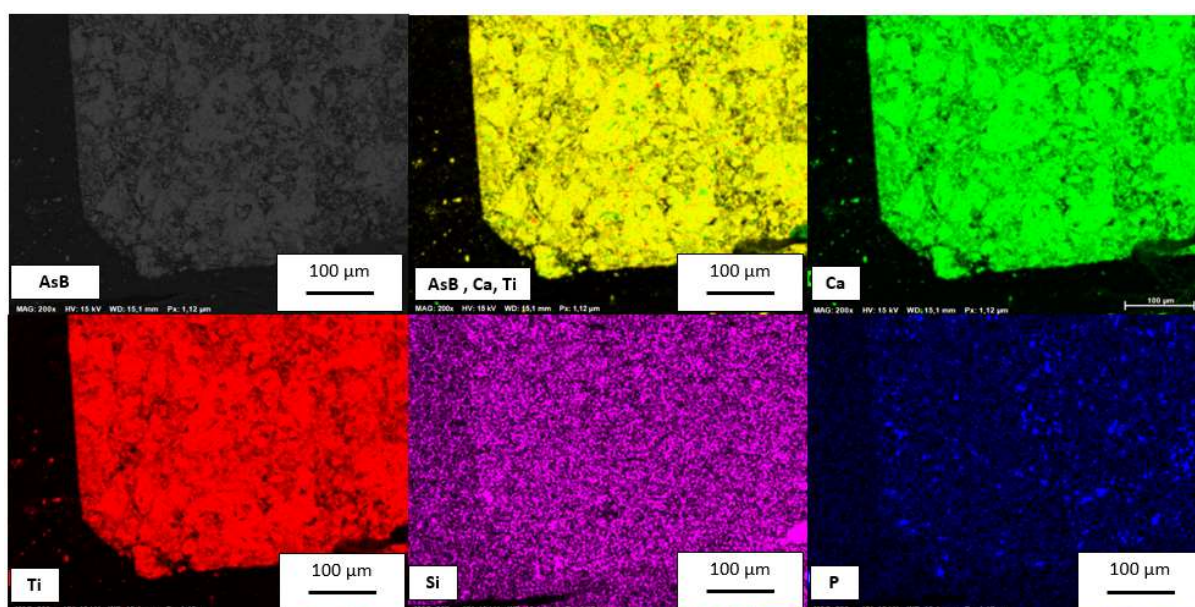


Figure 5. 15. Cartographies chimiques élémentaires de la coupe transversale de la pastille CaTiO_3 altérée pendant 28 jours à pH acide. Les différents éléments chimiques de chaque image sont contenus dans les vignettes. AsB = Angle Selective Backscatter.

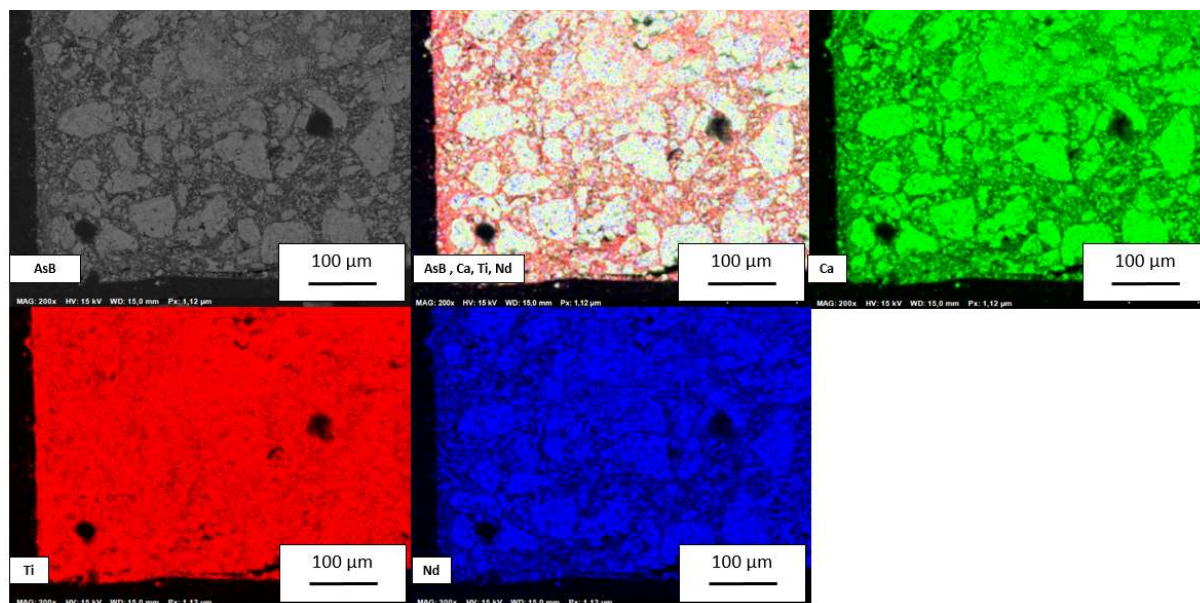


Figure 5. 16. Cartographies chimiques élémentaires de la coupe transversale de la pastille de Nd10 altérée pendant 28 jours à pH acide. Les différents éléments chimiques de chaque image sont contenus dans les vignettes. AsB = Angle Selective Backscatter. La zone encadrée en blanc correspond à l'image de la Figure 5.15.

Ces zones riches en titane sont réparties sur l'ensemble des pastilles dans le cas des pérovskites dopées mettant ainsi en évidence une importante concentration dans une forte porosité. Le titane ne se présente pas sous la forme d'une couche d'altération à l'interface pastille / solution. La Figure 5.17 montre plus en détail la matrice riche en titane observée dans la pastille Nd10 de la Figure 5.16. On observe dans cette matrice qui est un mélange de résine et de fines particules de TiO_2 que la présence de terres rares n'est pas détectée. Ces grains de petites tailles sont très friables car ils s'arrachent au moment du polissage. Les échantillons observés au MEB n'ont pas été polis afin de conserver les particules de TiO_2 . Les deux pérovskites substituées résiduelles présentes dans les pastilles La10 et Nd10 sont toujours riches en terres rares et semblent chimiquement homogènes indiquant que la dissolution de ces pérovskites en milieu acide est incongruente.

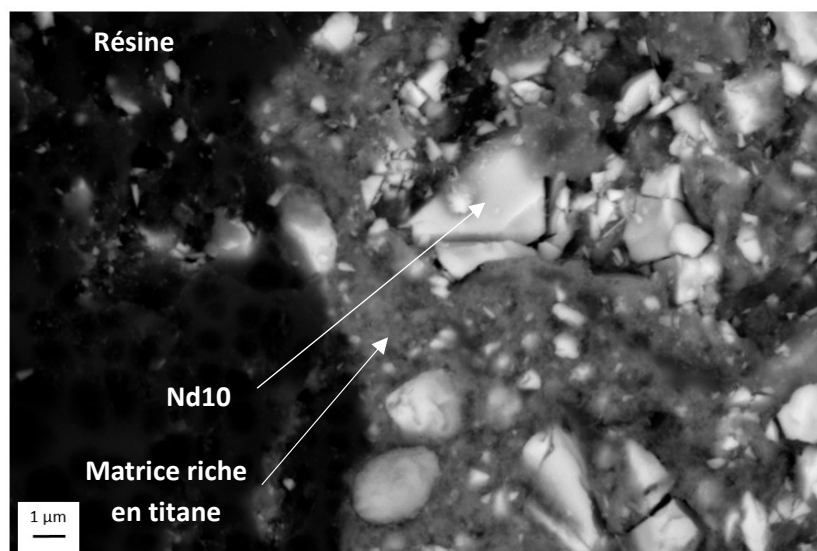


Figure 5. 17. Images en électrons rétrodiffusés d'une portion de la bordure de la tranche de la pastille Nd10 altérée en milieu acide pendant 28 jours. La partie noire à gauche correspond à de la résine.

b) Durée de l'altération de neuf mois

Des pastilles ont été altérées pour une durée 9 mois en milieu acide sans agitation afin de mieux observer l'altération de ces dernières sur le long terme. Les Figures 5.18 et 5.19 représentent les cartographies chimiques des pastilles de CaTiO_3 et Nd10. Les clichés de La10 sont disponibles en Annexe 5. Comme observé précédemment pour les pastilles altérées pendant 1 mois, la matrice est enrichie en titane et ne contient pas de terres rares. Les pérovskites résiduelles dans le cas de La10 et Nd10 sont toujours substituées en terres rares. Cependant on constate visuellement que les tailles des grains de pérovskites altérées pendant 9 mois ont fortement diminué par rapport à ceux observés au bout de 1 mois. Les grains formant des agrégats dans les pastilles, il n'est pas possible de déterminer la granulométrie moyenne pour chaque échantillon.

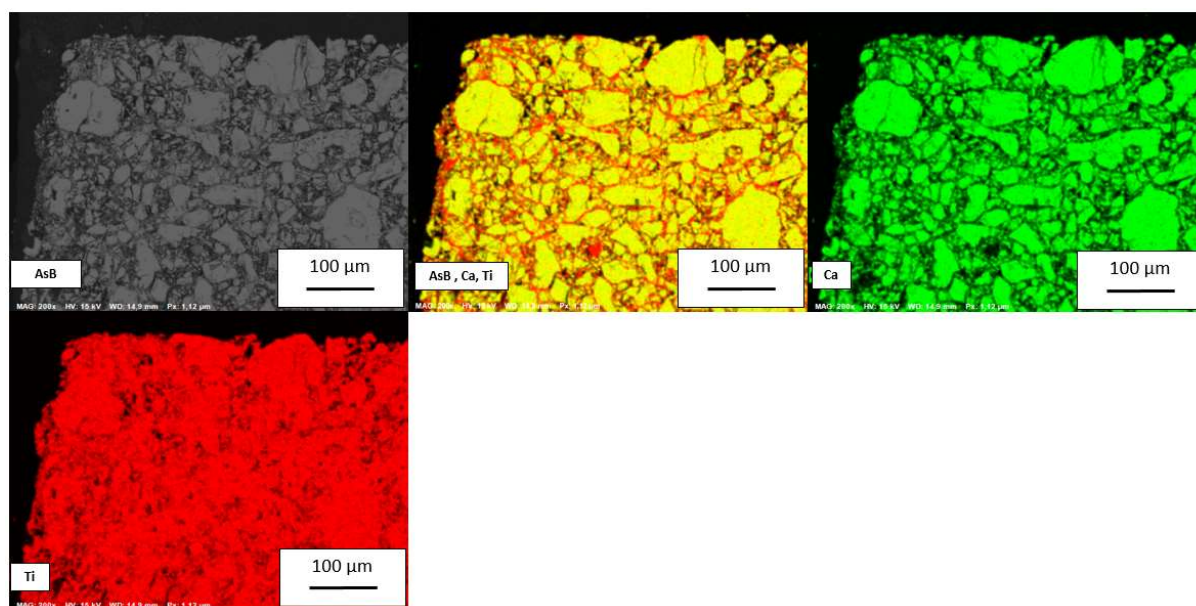


Figure 5. 18. Cartographies chimiques élémentaires de la coupe transversale de la pastille CaTiO_3 altérée pendant 9 mois à pH 1. Les différents éléments chimiques de chaque image sont contenus dans les vignettes. AsB = Angle Selective Backscatter.

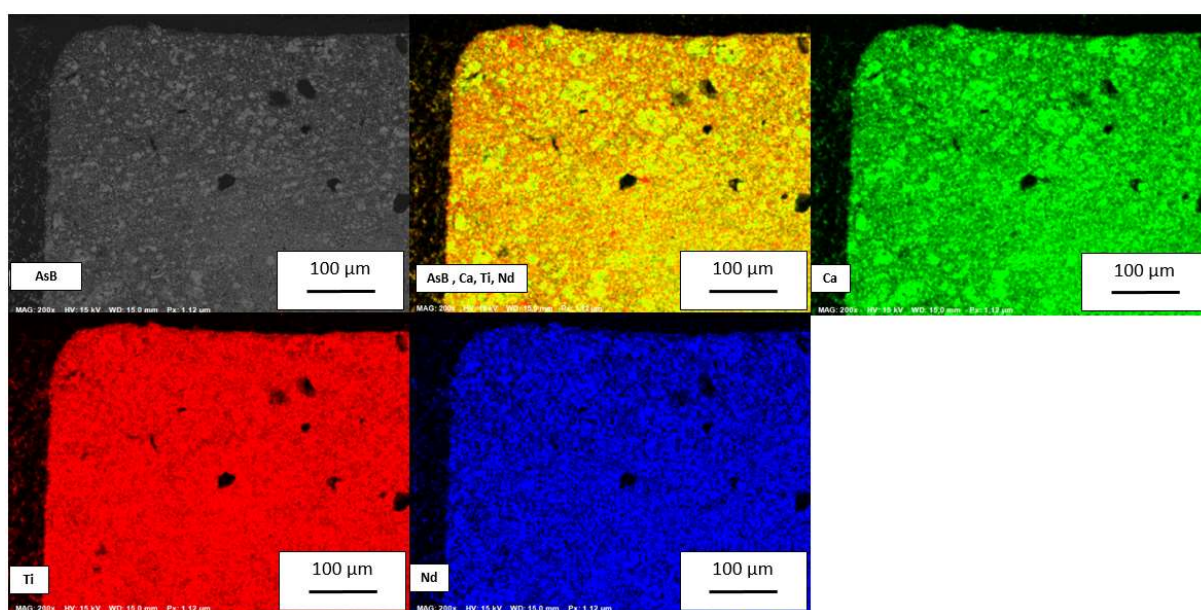


Figure 5. 19. Cartographies chimiques élémentaires de la coupe transversale de la pastille Nd10 altérée pendant 9 mois à pH 1. Les différents éléments chimiques de chaque image sont contenus dans les vignettes. AsB = Angle Selective Backscatter.

2. pH basique et neutre

Les cartographies chimiques des pastilles altérées à pH neutre et basique sont répertoriées dans l'Annexe 5. Les zones enrichies en Ti sont rares voir non détectables dans ces conditions expérimentales. A pH acide, les images MEB mettaient en évidence que les

pérovskites dopées étaient fortement altérées par rapport à CaTiO_3 . Cette observation n'est pas évidente à pH neutre et basique. La Figure 5.19 montre la cartographie chimique de Nd10 altéré à pH neutre. En comparaison avec celle observée dans la Figure 5.15, on constate qu'à temps égal l'altération en milieu acide est beaucoup plus importante qu'en milieu neutre et basique. L'imagerie MEB ne permet pas de détecter de couche d'altération riche en titane pour les échantillons altérés en milieu neutre et basique qui pourrait être responsable du ralentissement de l'altération. La résolution de l'appareil étant de $1\text{ }\mu\text{m}$, il est possible que cette couche ne soit pas détectée si son épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres. Les études réalisées par Zhang *et al.* [22] sur l'altération de CaTiO_3 en conditions hydrothermales pour une durée de 4 semaines ont permis d'observer une couche de 300 nm d'épaisseur. Il paraît probable que dans notre cas, la couche n'ait pas été observée en raison de sa faible épaisseur. Par ailleurs, la préparation des pastilles pour l'analyse MEB peut aussi avoir endommagée la couche d'altération. En effet les pastilles ont été placés dans de la résine puis ont été découpées à la scie circulaire au niveau de leur tranche. Si la couche est fragile, il est possible qu'elle ait été abimée lors de la découpe.

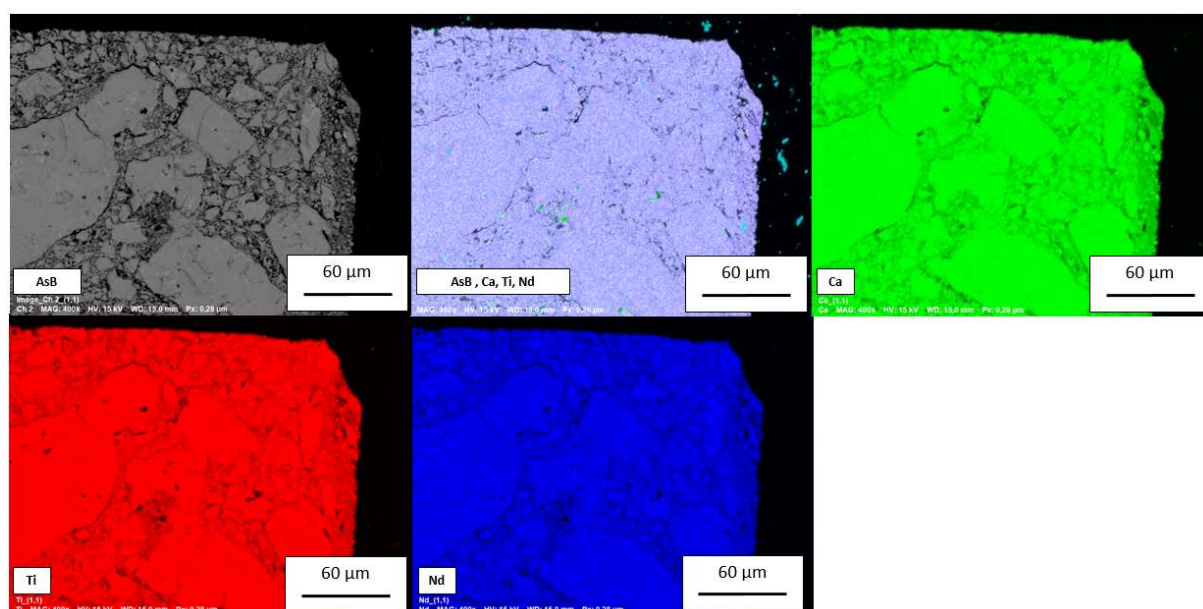


Figure 5. 20. Cartographies chimique élémentaire de la coupe transversale de la pastille Nd10 altérée pendant 28 jours à pH neutre. Les différents éléments chimiques de chaque image sont contenus dans les vignettes. AsB = Angle Selective Backscatter.

Dans les pastilles de La10 altérées à pH neutre et basique, on observe des zones riches en phosphore, silicium et lanthane (Figure 5.20) mais elles ne contiennent pas de calcium ni de titane. Dans le chapitre 3, une phase similaire désignée comme de l'apatite a été observée au MEB sur certaines pérovskites. Cette phase mineure pourrait correspondre à de l'apatite altérée. Les pérovskites résiduelles semblent chimiquement homogènes et l'absence de phase secondaire riche en terres rares suggère que les terres n'ont pas été libérées lors de l'altération pour précipiter ensuite en oxydes de terres rares.

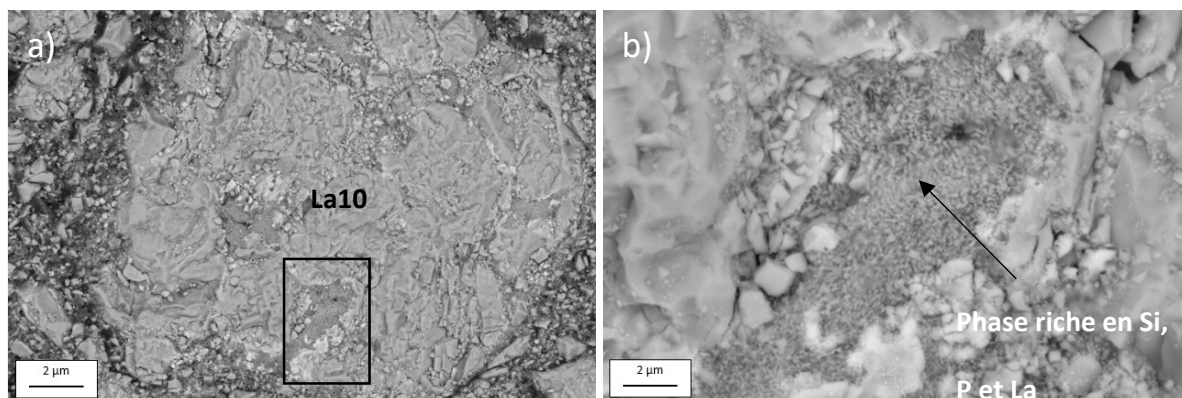


Figure 5. 21. Images en électrons rétrodiffusés d'un grain de La10 altéré en milieu basique pendant 28 jours. L'image b) est un agrandissement de l'image a), elle représente une zone riche en La, Si et P.

A partir de ces observations, il est difficile de prouver l'existence de la couche d'altération qui peut jouer un rôle protecteur en milieu neutre ou basique comme observé dans les études de Zhang *et al.* [22]. Par ailleurs, si une couche de TiO_2 a bien été observée sur les poudres résiduelles en fin de lixiviation, les échelles de mesures utilisées sur les pastilles ne permettent pas de mettre en évidence une couche de protection à l'interface pastille/solution. Nous pouvons cependant penser qu'une telle couche n'existe pas ou est trop fine pour être protectrice au vu de la présence de TiO_2 au sein des pastilles et de la porosité initiale de nos échantillons.

B. Spectroscopie Raman

Les résultats Raman des pastilles altérées à l'acide montrent la présence d'oxyde de titane (anatase) un peu partout dans les pastilles. Par ailleurs, le spectre de l'anatase observé est toujours associé à celui des pérovskites. Aucun spectre contenant uniquement du TiO_2 n'a été observé. La taille des particules d'anatase est plus petite que la limite de résolution du Raman qui est de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$ ce qui empêche leur détection isolée.

L'analyse Raman des pastilles altérées à pH neutre et basique ne permet pas d'observer d'oxyde de titane ou alors ils ne sont pas détectés. Cela confirme les résultats précédents.

C. Conclusion de l'étude sur les pastilles

Les pastilles substituées semblent plus résistantes à l'altération à pH neutre comme observé précédemment avec les résultats ICP-OES. Ces observations sont en accord avec McGlinn *et al.* [17], l'augmentation du pH diminuerait la vitesse d'altération. De plus l'analyse des solutions d'altération révèle que dans les tests de dissolution réalisés à pH neutre et basique, les terres rares contenues dans les pérovskites n'ont pas été relâchées en solution.

Le pH des eaux souterraines étant estimé entre 7 et 8 avec une augmentation du pH au cours de l'enfouissement, les premiers résultats obtenus à pH neutre et basique sont encourageants en ce qui concerne la résistance à l'altération des pérovskites substituées à

10%. Par ailleurs dans l'article de McGlinn *et al.* [17], la vitesse de dissolution de la pérovskite dopée à pH neutre et basique est proche de celle de la pérovskite CaTiO_3 pure.

Cependant ces résultats sont préliminaires et ont été obtenus après seulement 28 jours d'altération, d'autres tests d'altération à temps plus long et d'autres analyses sont nécessaires afin de valider ces résultats. De plus, des analyses de diffraction X nous informeraient de la présence ou non de phases secondaires riches en terres rares non observées au MEB.

Il n'a pas été observé de couches d'altération à la surface des grains formant nos pastilles. Cependant, les épaisseurs des couches d'altération éventuelles ont été estimées pour nos pastilles altérées pendant 28 jous. Les résultats sont reportés en Annexe 6. A pH neutre ou basique, l'épaisseur de cette couche est estimée entre 1 - 5 μm d'épaisseur et elle aurait pu être observée au MEB. Cette couche aurait pu être endommagée lors de la découpe de la pastille. Des analyses sur lame MET dans un FIB (Faisceaux d'ions localisés) à la surface de la pastille de pérovskite pourraient être utilisées pour l'étude des surfaces des pérovskites afin d'observer les oxydes de titane ainsi que des phases amorphes telles que TiO_x ou Ti-O-H .

III. Conclusion

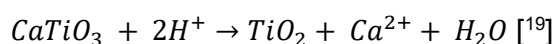
Les résultats sur les poudres et pastilles résiduelles en milieu acide sont en accord. En effet, les analyses ICP-OES ont permis d'observer que les éléments tels que le calcium et les terres rares ont été relâchés dans le lixiviat contrairement au titane qui n'a pas été détecté. Lors de l'analyse des solides résiduels, seules des phases secondaires riches en titane ont été observées. Le titane précipite sous la forme de trois polymorphes de dioxyde de titane : anatase, brookite et rutile. A partir de ces observations, on peut qualifier la dissolution des pérovskites dopées en milieu acide d'incongruente. Dans les oxydes de titane, la présence de calcium ou de terres rares n'a pas été détectée ou alors que très faiblement. Des analyses quantitatives plus poussée (microsonde électronique) sont nécessaires pour obtenir les compositions chimiques exactes de ces phases de TiO_2 . Les oxydes de titane se forment à l'interface solide/liquide mais il n'a pas été possible dans le cadre de ce travail de déterminer leur caractère protecteur à pH acide. Les oxydes de titane se développent de façon épitaxiale et la nature de l'oxyde de titane est modifiée au cours de l'altération. Une des questions majeures serait de comprendre la formation des oxydes de titane en surface de la pérovskite, y a-t-il une lixiviation du Ti avant précipitation ou relargue-t-on de façon préférentielle uniquement les atomes du site A ? Le rapport équivalent du Ca et des terres rares observé en solution suggère une lixiviation totale de l'échantillon avant précipitation du Ti en surface. Afin de déterminer précisément les mécanismes menant à la formation de ces oxydes, il est nécessaire de travailler à l'interface particule/couche d'altération en MET et réaliser des lames FIB sur des pastilles altérées. La Figure 5.22 est une figure préliminaire essayant d'expliquer la formation des TiO_2 au cours de l'altération des pérovskites. Une des autres questions qui est soulevée par ces analyses est la co-précipitation des terres rares avec le TiO_2 , cette question étant importante dans le cadre du stockage. Ces premières observations montrent que majoritairement les terres rares libérées restent dans la solution, elles ne précipitent pas avec les oxydes de titane. Des mesures complémentaires pour quantifier l'éventuelle présence de terres rares dans ces oxydes restent nécessaires.

La cinétique d'altération est cependant très différente avec l'augmentation du pH. La dissolution qui était incongruente en milieu acide deviendrait sélective en milieux neutre et basique. En effet, dans le cas d'un milieu basique ou neutre seul le calcium est observé dans la solution. L'augmentation du pH réduirait la vitesse de dissolution, les pastilles sont beaucoup moins altérées à pH neutre et basique qu'à pH acide. La diminution des vitesses d'altération avec l'augmentation du pH a été également observée dans l'étude de McGlinn *et al.* [17].

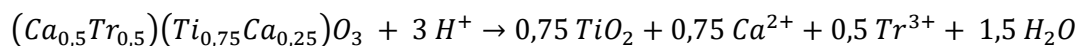
Les expériences de lixiviation réalisées dans ce travail ont permis de vérifier et de compléter des résultats d'études antérieures sur la durabilité des pérovskites substituées par des terres rares. Les produits d'altération (TiO_2) à pH acide sont les mêmes pour les pérovskites dopées et pour la pérovskite $CaTiO_3$. Plusieurs études n'observent pas la même phase de TiO_2 dans leurs produits d'altération [17,18,22,196]. Il a été montré dans cette étude que la pérovskite ne s'altérerait pas forcément en un seul polymorphe d'oxydes de titane, l'anatase, la brookite et le rutile pouvaient coexister. A pH acide, les terres rares ne précipitent pas en phases secondaires.

A partir des résultats ICP-OES, de diffraction X sur poudre, imageries MEB et de la littérature, on peut faire l'hypothèse que la dissolution de $CaTiO_3$ et des pérovskites dopées en milieu acide se déroule de la façon suivante :

Dissolution de la pérovskite $CaTiO_3$ en milieu acide :



Dissolution de la pérovskite $CaTiO_3$ dopée à 25% mol en milieu acide :



L'augmentation des pH observée dans le chapitre 4 correspondrait à une consommation des ions H^+ au cours ces expériences. L'altération des pérovskites dopées consommerait plus de protons que l'altération de $CaTiO_3$. Cependant, l'évaporation de la solution altérante est non négligeable dans nos tests. Il n'est donc pas possible de suivre correctement l'évolution du pH au cours du temps et en fonction du taux d'altération.

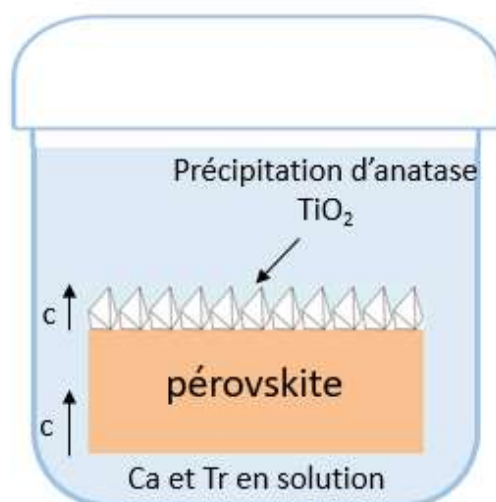
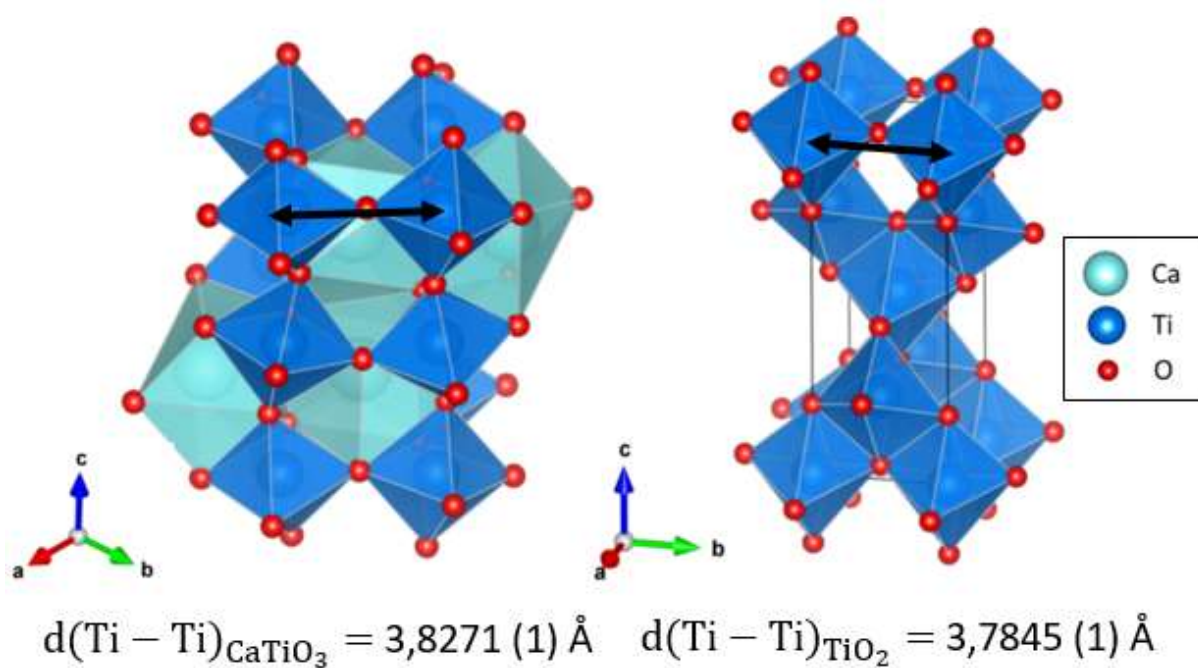


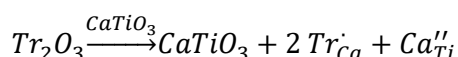
Figure 5. 22. Schéma décrivant la formation des particules de TiO_2 à la surface des pérovskites.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit principalement dans la problématique du stockage des déchets radioactifs. Une des matrices de stockage envisagée est la céramique SYNROC. La pérovskite CaTiO_3 est une des phases constitutives de cette matrice SYNROC et dans ce contexte, sa durabilité a été évaluée lorsque cette phase est dopée ou non par des terres rares. Les objectifs initiaux de cette étude visaient donc à :

- Identifier le mécanisme de substitution pour un rapport stœchiométrique de Ca/Ti de 1 lors de la synthèse ;
- Évaluer l'influence de la terre rare et de son taux de substitution dans la pérovskite CaTiO_3 sur la structure et la durabilité de la pérovskite dopée ;
- Étudier la cinétique de dissolution en milieu acide et caractériser les produits formés lors de l'altération.

Ces différentes questions ont été abordées expérimentalement au cours de ce travail. En premier lieu, la diffraction de neutrons nous a permis de valider le mécanisme de substitution suivant (en notation Kröger-Vink [⁸]) :



Ce mécanisme, initialement mis en évidence sur la pérovskite CaSnO_3 [¹⁴], n'est pas rapporté dans la littérature à notre connaissance sur la pérovskite CaTiO_3 , et vient répondre à une interrogation récurrente sur le dopage par des cations 3+ dans la pérovskite. Bien que notre étude soit axée sur le stockage, ce résultat, observé maintenant sur deux pérovskites calciques pourrait être étendu à d'autres compositions telles que BaTiO_3 , SrTiO_3 , CaZrO_3 [^{15,16,197}] qui ont des applications dans des domaines larges et variés (supraconducteur, luminescence...). Les propriétés physiques de ces matériaux pourraient également être étudiées sous le prisme de ce nouveau mécanisme [¹⁰].

Par ailleurs, il a été observé que la taille de la terre rare n'a pas d'influence sur le mécanisme de substitution, ce dernier étant confirmé pour cinq terres rares différentes (La, Pr, Nd, Er, Yb). Les affinements structuraux nous ont également permis de montrer l'absence de changement de symétrie quelle que soit la terre rare pour un taux de substitution allant jusqu'à 20 wt%. Les effets du rayon ionique de la terre rare sont néanmoins constatés sur les distances interatomiques de la pérovskite dopée. La distance A - O augmente avec le rayon ionique de la terre rare et son taux de substitution ; tandis que la distance B - O est affectée quant à elle uniquement par le taux de substitution. Ce résultat est cohérent avec le mécanisme de substitution. Enfin, la limite de solubilité est affectée par le rayon ionique : celle-ci semblant diminuer conjointement avec ce dernier.

Pour que le stockage des déchets radioactifs soit le plus pérenne possible, cela implique une durabilité de la pérovskite peu affectée par la substitution. Afin d'étudier l'influence du taux de dopage et du rayon ionique de la terre rare sur la durabilité de la pérovskite dopée, des expériences de dissolution sur poudre et pastilles en milieu acide ont été réalisées. Bien que ces conditions expérimentales soient éloignées de celles retrouvées

en condition de stockage, elles nous ont permis de comparer les vitesses de dissolution des pérovskites dopées, sur des temps compatibles avec ce projet de thèse. Ces expériences ont permis de montrer que la vitesse de dissolution initiale des pérovskites dopées est toujours plus élevée que celle de la pérovskite non dopée (au minimum 3 fois plus rapide pour $(\text{Ca}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})(\text{Ti}_{0,95}\text{Ca}_{0,05})\text{O}_3$ et au maximum 278 fois plus rapide pour $(\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5})(\text{Ti}_{0,75}\text{Ca}_{0,25})\text{O}_3$). En solution, seuls les terres rares et le calcium sont détectés, et leurs comportements indiquent un relâchement équivalent de ces éléments. Tout comme pour l'étude de la structure, il est possible de distinguer les effets du rayon ionique de la terre rare et du taux de dopage sur la durabilité. En effet, on constate une augmentation de la vitesse initiale avec l'accroissement du taux de dopage et du rayon ionique (pour un taux de dopage constant) [18,130].

A la fin des expériences d'altération, les poudres résiduelles ont été caractérisées par différentes techniques. Les résultats de ces caractérisations indiquent la présence de la pérovskite initiale (dopée ou non) lorsque l'altération n'est pas totale. Par ailleurs, le titane absent en solution a été identifié sous forme d'anatase, de brookite ou de rutil (trois oxydes de titane). En accord avec la littérature, les images MEB suggèrent une croissance épitaxiale à l'interface pérovskite/oxyde de titane. Les analyses MEB de la couche d'altération ne mettent pas en évidence la présence de Ca ou de terres rares au sein de celle-ci. Ce résultat est cohérent avec des études précédentes [22,100] ainsi qu'avec les données obtenues par ICP-OES. Notons aussi que les résultats obtenus au cours de ce travail ne permettent pas de confirmer l'existence d'une couche TiO_x ou Ti-O-H protectrice [19,22,198].

Ces résultats ouvrent également de nouvelles perspectives de recherche, tant d'un point de vue des propriétés physiques et chimiques des pérovskites dopées que sur l'étude de l'altération de ces matériaux. Concernant ces propriétés, des applications peuvent être envisagées dans les domaines de la catalyse ou de l'optique. En effet, le dopage de la pérovskite CaTiO_3 par des terres rares ou des métaux de transition modifie le gap optique des composés [199–201]. Les pérovskites synthétisées au cours de ce travail pourront servir de base pour des expériences futures en spectroscopie optique, afin d'évaluer l'évolution de la valeur du gap optique en fonction de la nature et du taux d'incorporation de la terre rare. Enfin, il est aussi envisagé d'effectuer des calculs *ab-initio* pour corrélérer les gaps optiques mesurés aux valeurs théoriques [200].

Quant à la durabilité, des premiers tests d'altération à pH neutre et basique ont été effectués au cours de cette thèse sur des pastilles. Les premiers résultats indiquent une différence importante avec les expériences en milieu acide. En effet, les analyses ICP-OES réalisées sur les solutions altérantes des milieux neutre et basique ne détectent pas la présence de terres rares. Des tests d'altération sur poudre sont nécessaires afin de comparer les vitesses de lixiviation selon différents milieux altérants. Des tests d'altération de pérovskites dans une eau dont la composition est proche d'une eau en milieu argileux sont aussi envisageables [84,202]. L'étude de la dissolution avec des pérovskites dopées avec d'autres terres rares que La, Pr, Nd permettrait une meilleure compréhension de l'influence du rayon ionique sur les vitesses de dissolution. Enfin, afin de se rapprocher des conditions de stockage, des expériences de dissolution en réacteur (avec renouvellement de solution) sont nécessaires.

Il serait également pertinent de réaliser des tests d'altération sur des pérovskites CaTiO_3 dopées selon d'autres mécanismes d'incorporation (site A et/ou B, création de

lacunes...). Les résultats obtenus des cinétiques de dissolution pourraient alors être confrontés au mécanisme impliquant la substitution hétérovalente et éclairer les étapes régissant la dissolution. Il se peut que l'ajout du Ca dans le site B ait déstabilisé la structure et que les cinétiques de dissolution pourraient être différentes dans le cas de rapports Ca/Ti < 1 lors de la synthèse.

L'étude des mécanismes impliqués dans la dissolution de la pérovskite nécessite une approche à la fois chimique et structurale. Pour cela, il est envisageable de faire croître des monocristaux de CaTiO_3 et d'étudier l'altération selon différents plans cristallographiques. Le rôle des chaînes de TiO_6 pourrait ainsi être mis en évidence et cela permettrait également de conclure sur les épitaxies potentielles entre la pérovskite et les oxydes de titanes, sachant que la brookite et l'anatase ont une croissance épitaxiale sur les plans {001} et {101} de la pérovskite respectivement [100]. Des analyses MET des sections obtenues lors de ces altérations à différents intervalles de temps viendraient aussi compléter la stratigraphie, puisqu'une épitaxie ne devrait pas être observée en cas de couche sous forme de gel. Si de tels monocristaux peuvent s'avérer complexes à synthétiser, il est possible de faire croître par synthèse hydrothermale des pérovskites CaTiO_3 avec des faces dominantes {101} sous forme de papillons [203]. En solution, en complément des mesures ICP-OES, des analyses par chromatographie ionique ou HPLC devront être réalisées afin de mieux comprendre les échanges chimiques et de proposer des mécanismes réactionnels.

Enfin, pour revenir au contexte initial, des études ont démontré que la phase CaTiO_3 était la plus résistante aux irradiations de la céramique SYNROC [51,62,73,103]. Dans l'optique de l'utilisation la phase CaTiO_3 en tant que matrice de stockage, des études sur les modifications structurales éventuelles sous irradiation et sur la durabilité des pérovskites dopées irradiées sont nécessaires.

Bibliographie

1. IRSN. "Projet de stockage Cigéo" — Examen du Dossier d'options de sûreté. (2017).
2. ANDRA. Dossier 2005 - "Les recherches de l'ANDRA sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité vie longue" - Résultats et perspectives. (2005).
3. Vernaz, E. "Physiochemical Properties and Long-Term Behaviour of French R7T7 Nuclear Waste Glass". *Natl. Sci. Conf. with Int. Particip. Glas. Fine Ceram.* 18–20 (1990).
4. Gregg, D. J. & Vance, E. R. "Synroc tailored waste forms for actinide immobilization". *Radiochim. Acta* **105**, 907–925 (2017).
5. McCloy, J. S. & Goel, A. "Glass-ceramics for nuclear-waste immobilization". *MRS Bull.* **42**, 233–240 (2017).
6. Ringwood, A. E., Kesson, S. E., Ware, N. G., Hibberson, W. & Major, A. "Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC". *Nature* **278**, 219–223 (1979).
7. Goethals, J., Bedidi, A., Fourdrin, C., Tarrida, M. & Rossano, S. "Experimental study of trivalent rare-earth element incorporation in CaTiO_3 perovskite: evidence for a new substitution mechanism". *Phys. Chem. Miner.* **46**, 1003–1015 (2019).
8. Kroger, F. A. "The chemistry of imperfect crystals". *Imperfection. Chem. Cryst. Solids* **2**, 14 (1974).
9. Oversby, V. M. & Ringwood, A. E. "Leach testing of synroc and glass samples at 85 and 200°C". *Nucl. Chem. Waste Manag.* **2**, 201–206 (1981).
10. Huang, G., Dong, W., Fang, L., Zheng, F. & Shen, M. "Effects of Eu-doping site on structural and photoluminescent properties of CaTiO_3 particules". *J. Adv. Dielectr.* **01**, 215–221 (2011).
11. Vance, E. R. *et al.* "Charge Compensation in Gd-Doped CaTiO_3 ". *J. Solid State Chem.* **124**, 77–82 (1996).
12. Chi, F. *et al.* "Eu³⁺-site occupation in CaTiO_3 perovskite material at low temperature". *Curr. Appl. Phys.* **17**, 24–30 (2017).
13. Larson, E. M. *et al.* "Synthesis and structural characterization of CaTiO_3 doped with 0.05–7.5 mole% gadolinium(III)". *J. Solid State Chem.* **73**, 480–487 (1988).
14. Goethals, J. *et al.* "Structural investigations of neodymium incorporation in calcium stannate perovskite CaSnO_3 ". *Phys. Chem. Miner.* **46**, 143–155 (2018).
15. Dawson, J. A., Li, X., Freeman, C. L., Harding, J. H. & Sinclair, D. C. "The application of a new potential model to the rare-earth doping of SrTiO_3 and CaTiO_3 ". *J. Mater. Chem. C* **1**, 1574–1582 (2013).
16. Freeman, C. L. *et al.* "Energetics of Donor-Doping, Metal Vacancies, and Oxygen-Loss in A-Site Rare-Earth-Doped BaTiO_3 ". *Adv. Funct. Mater.* **23**, 3925–3928 (2013).
17. McGlinn, P. J., Hart, K. P., Loi, E. H. & Vance, E. R. "pH Dependence of the Aqueous Dissolution Rates of Perovskite and Zirconolite at 90°C". *MRS Proc.* **353**, 847 (1994).
18. Hanajiri, Y. *et al.* "EXAFS analyses of CaTiO_3 doped with Ce, Nd and U". *Solid State Ionics* **108**, 343–348 (1998).

19. Nesbitt, H. W. *et al.* "Thermodynamic stability and kinetics of perovskite dissolution". *Nature* **289**358–362 (1981).
20. Hanajiri, Y. *et al.* "Phase equilibria of CaTiO_3 doped with Ce, Nd and U". *J. Nucl. Mater.* **247**, 285–288 (1997).
21. Lowndes, R. "Structures and microwave dielectric properties of $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$ ceramics". Thèse de doctorat de Université de Manchester, 2012.
22. Zhang, Z., Blackford, M. G., Lumpkin, G. R., Smith, K. L. & Vance, E. R. "Aqueous Dissolution of Perovskite (CaTiO_3): Effects of Surface Damage and $[\text{Ca}^{2+}]$ in the Leachant". *J. Mater. Res.* **20**, 2462–2473 (2005).
23. ANDRA. *Inventaire national des matières et déchets radioactifs. Les essentiels 2020* www.inventaire.andra.fr (2020).
24. CEA. *Séparation- transmutation des éléments radioactifs à vie longue*. vol. Tome 2 (2012).
25. Caurant, D. *Structure et cristallisation des verres d'oxydes: Des matrices de confinement pour déchets nucléaires aux verres du patrimoine*. (2018). HDR de Daniel Caurent.
26. Hoeve, J. "Host rock alteration and its application as an ore guide at the Midwest Lake uranium deposit, northern Saskatchewan". *Can. Min. Metall. Bull.* **77**, 63–72 (1984).
27. Audet, R. "The Oklo Nuclear Reactor : 1800 Millions Years ago". *Ming Stud.* 72–84 (1976).
28. Guillaume, D. "Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80 ° C et 300°C". Thèse de doctorat de l'Université Henri Point Carré, 2018. HAL Id : tel-01748183.
29. Goethals, J. "Evolution structurale de pérovskites calciques substituées par des terres rares". Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Est-Marne-la-vallée, 2018.
30. World Nuclear Association. <https://world-nuclear.org/> (2022).
31. Tournassat, C. *et al.* "Cation exchanged Fe (II) and Sr compared to other divalent cations (Ca, Mg) in the Bure Callovian-Oxfordian formation. Implications for porewater composition modelling". *Appl. Geochemistry, Elsevier* **23**, 641–654 (2008).
32. Jantzen, C. M., Glasser, F. P. & Lachowski, E. E. "Radioactive Waste-Portland Cement Systems: I, Radionuclide Distribution". *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 668–673 (1984).
33. Abdel Rahman, R. O., Zaki, A. A. & El-Kamash, A. M. "Modeling the long-term leaching behavior of ^{137}Cs , ^{60}Co , and $^{152,154}\text{Eu}$ radionuclides from cement–clay matrices". *J. Hazard. Mater.* **145**, 372–380 (2007).
34. Yoon, H. N., Seo, J., Kim, S., Lee, H. K. & Park, S. "Characterization of blast furnace slag-blended Portland cement for immobilization of Co". *Cem. Concr. Res.* **134**, 106089 (2020).
35. Wei, Y. *et al.* "Hydrothermal processing, characterization and leaching toxicity of Cr-added “fly ash-metakaolin” based geopolymer". *Constr. Build. Mater.* **251**, 118931 (2020).
36. Ji, Z. & Pei, Y. "Immobilization efficiency and mechanism of metal cations (Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}) and anions (AsO_4^{3-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) in wastes-based geopolymer". *J. Hazard. Mater.* **384**, 121290 (2020).
37. Feng, J. *et al.* "Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity". *Mater. Des.* **65**, 529–533 (2015).

38. Chen, S., Wu, M. & Zhang, S. "Mineral phases and properties of alkali-activated metakaolin-slag hydroceramics for a disposal of simulated highly-alkaline wastes". *J. Nucl. Mater.* **402**, 173–178 (2010).
39. Wang, J. *et al.* "Preparation of Alkali-Activated Slag-Fly Ash-Metakaolin Hydroceramics for Immobilizing Simulated Sodium-Bearing Waste". *J. Am. Ceram. Soc.* **98**, 1393–1399 (2015).
40. Wang, J., Wang, J., Zhang, Q. & Li, Y. "Immobilization of simulated low and intermediate level waste in alkali-activated slag-fly ash-metakaolin hydroceramics". *Nucl. Eng. Des.* **300**, 67–73 (2016).
41. Weber, W. J., Navrotsky, A., Stefanovsky, S., Vance, E. R. & Vernaz, E. "Materials Science of High-Level Nuclear Waste Immobilization". *MRS Bull.* **34**, 46–53 (2009).
42. McMaster, S. A., Ram, R., Faris, N. & Pownceby, M. I. "Radionuclide disposal using the pyrochlore supergroup of minerals as a host matrix—A review". *J. Hazard. Mater.* **360**, 257–269 (2018).
43. Bray, P. J., Geissberger, A. E., Bucholtz, F. & Harris, I. A. "Glass structure". *J. Non. Cryst. Solids* **52**, 45–66 (1982).
44. Scholze, H. "*Glass: nature, structure, and properties*". Springer Science & Business Media, (2012).
45. Kim, D.-S. *et al.* "Iron Phosphate Glass as an Alternative Waste-Form for Hanford LAW". (2003).
46. Coles, D. G., Mensing, R. W., Rego, J., Weed, H. C. & Buddemeier, R. W. "A leaching study of PNL 76-68 Glass Beads Using LLNL Continuous-Flow Method and the PNL Modified IAEA Method : A Final Report". (1982).
47. Schiewer, E. "The borosilicate glass for 'PAMELA'". *Radioact Waste Manag. Nucl Fuel Cycle* **7**, 121–138 (1986).
48. Abruaitis, P. K. *et al.* "The kinetics and mechanisms of simulated British Magnox waste glass dissolution as a function of pH, silicic acid activity and time in low temperature aqueous systems". *Appl. Geochemistry* **15**, 1399–1416 (2000).
49. Ringwood, A. E., Oversby, V. M. & Kesson, S. E. "SYNROC: Leaching performance and process technology". http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:14747111 (1981).
50. Ringwood, A. E. "Disposal of high-level nuclear wastes: a geological perspective". *Mineral. Mag.* **49**, 159–176 (1985).
51. Vance, E. R., Chavara, D. T. & Gregg, D. J. "Synroc development—Past and present applications". *MRS Energy Sustain.* **4**, 8 (2017).
52. Lumpkin, G. R., Smith, K. L., Gieré, R. & Williams, C. T. "Geochemical behaviour of host phases for actinides and fission products in crystalline ceramic nuclear waste forms". *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* **236**, 89 LP – 111 (2004).
53. Carter, M. L., Vance, E. R., Lumpkin, G. R. & Loi, E. "Aqueous Dissolution of Rb-Bearing Hollandite and Synroc-C at 90°C". *MRS Proc.* **663**, 381 (2000).
54. Carter, M. L. *et al.* "Fabrication, characterization, and leach testing of hollandite, (Ba,Cs)(Al,Ti)₂Ti₆O₁₆". *J. Mater. Res.* **17**, 2578–2589 (2002).
55. Grote, R. *et al.* "Compositional control of tunnel features in hollandite-based ceramics: structure and stability of (Ba,Cs)_{1.33}(Zn,Ti)₈O₁₆". *J. Mater. Sci.* **54**, 1112–1125 (2019).

56. Whittle, K. R. *et al.* "Structural Studies of Hollandite-Based Radioactive Waste Forms". *MRS Proc.* **807**, 339 (2003).
57. Suzuki-Muresan, T., Vandenborre, J., Abdelouas, A., Grambow, B. & Utsunomiya, S. "Studies of (Cs,Ba)-hollandite dissolution under gamma irradiation at 95°C and at pH 2.5, 4.4 and 8.6". *J. Nucl. Mater.* **419**, 281–290 (2011).
58. Abdelouas, A. *et al.* "Effects of ionizing radiation on the hollandite structure-type: $\text{Ba}_{0.85}\text{Cs}_{0.26}\text{Al}_{1.35}\text{Fe}_{0.77}\text{Ti}_{5.90}\text{O}_{16}$ ". *Am. Mineral.* **93**, 241–247 (2008).
59. Bellatreccia, F., Della Ventura, G., Caprilli, E., Williams, C. T. & Parodi, G. C. "Crystal-chemistry of zirconolite and calzirtite from Jacupiranga, São Paulo (Brazil)". *Mineral. Mag.* **63**, 649–660 (1999).
60. Wang, S. X., Lumpkin, G. R., Wang, L. M. & Ewing, R. C. "Ion irradiation-induced amorphization of six zirconolite compositions". *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **166–167**, 293–298 (2000).
61. Ewing, R. C. & Headley, T. J. "Alpha-recoil damage in natural zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$)". *J. Nucl. Mater.* **119**, 102–109 (1983).
62. Yudinsev, S. V., Stefanovskii, S. V., Kir'yanova, O. I., Lian, J. & Ewing, R. "Radiation resistance of fused titanium ceramic for actinide immobilization". *At. Energy* **90**, 487–494 (2001).
63. Vance, E. R., Begg, B. D., Day, R. A. & Ball, C. J. "Zirconolite-Rich Ceramics for Actinide Wastes". *MRS Proc.* **353**, 767 (1994).
64. Vance, E. R. *et al.* "Incorporation of Uranium in Zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$)". *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1853–1859 (2002).
65. Caurant, D., Loiseau, P. & Bardez, I. "Structural characterization of Nd-doped Hf-zirconolite $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{HfTi}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$ ceramics". *J. Nucl. Mater.* **407**, 88–99 (2010).
66. Fan, L. *et al.* "Phase structure and aqueous stability of TRPO waste incorporation into $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore". *Ceram. Int.* **41**, 11741–11747 (2015).
67. Lumpkin, G. R. *et al.* "Nature of the chemical bond and prediction of radiation tolerance in pyrochlore and defect fluorite compounds". *J. Solid State Chem.* **180**, 1512–1518 (2007).
68. Ewing, R. C., Weber, W. J. & Lian, J. "Nuclear waste disposal—pyrochlore ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and "minor" actinides". *J. Appl. Phys.* **95**, 5949–5971 (2004).
69. Strachan, D. M. *et al.* "Radiation damage effects in candidate titanates for Pu disposition: Pyrochlore". *J. Nucl. Mater.* **345**, 109–135 (2005).
70. Icenhower, J. P. *et al.* "Dissolution kinetics of pyrochlore ceramics for the disposition of plutonium". *Am. Mineral.* **91**, 39–53 (2006).
71. Mitchell, R. H. "Perovskites : a revised classification scheme for an important rare earth element host in alkaline rocks". *Rare Earth Miner. Chemistry, Orig. Ore Depos.* 41–76 (1996).
72. Vance, E. R., Finnie, K. S., Zhang, Y. & Begg, B. D. "Diffuse reflectance spectroscopy of Pu ions in zirconolite and perovskite". *MRS Proc.* **824**, CC4.10 (2004).
73. Smith, K. L., Lumpkin, G. R., Blackford, M. G. & Vance, E. R. "Amorphisation of Perovskite: the Effect of Composition and Pre-Existing Cation Vacancies". *MRS Proc.* **540**, 323 (1998).
74. Lumpkin, G. R. "Ceramic waste forms for actinides". *Elements* **2**, 365–372 (2006).

75. Kuo, E. Y. *et al.* "Technetium and ruthenium incorporation into rutile TiO₂". *J. Nucl. Mater.* **441**, 380–389 (2013).
76. Wu, K. *et al.* "Synthesis of pyrochlore-borosilicate glass-ceramics for immobilization of high-level nuclear waste". *Ceram. Int.* **46**, 6085–6094 (2020).
77. Kong, L., Karatchevtseva, I., Zhang, Y. & Wei, T. "The incorporation of Nd or Ce in CaZrTi₂O₇ zirconolite: Ceramic versus glass-ceramic". *J. Nucl. Mater.* **543**, 152583 (2021).
78. Zhang, Y. *et al.* "Development of brannerite glass-ceramics for the immobilization of actinide-rich radioactive wastes". *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 4341–4351 (2017).
79. Zhang, Y., Zhang, Z., Thorogood, G. & Vance, E. R. "Pyrochlore based glass-ceramics for the immobilization of actinide-rich nuclear wastes: From concept to reality". *J. Nucl. Mater.* **432**, 545–547 (2013).
80. Wei, T. *et al.* "Hot isostatically pressed Y₂Ti₂O₇ and Gd₂Ti₂O₇ pyrochlore glass-ceramics as potential waste forms for actinide immobilization". *J. Eur. Ceram. Soc.* **39**, 1546–1554 (2019).
81. Lee, W. E., Ojovan, M. I., Stennett, M. C. & Hyatt, N. C. "Immobilisation of radioactive waste in glasses, glass composite materials and ceramics". *Adv. Appl. Ceram.* **105**, 3–12 (2006).
82. Zhang, H. *et al.* "Effect of Zn- and Ca-oxides on the structure and chemical durability of simulant alkali borosilicate glasses for immobilisation of UK high level wastes". *J. Nucl. Mater.* **462**, 321–328 (2015).
83. Strachan, D. M., Barnes, B. O. & Turcotte, R. P. "Standard leach tests for nuclear waste materials". in *Materials Research Society* (1980).
84. Jollivet, P. *et al.* "Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68". *J. Nucl. Mater.* **420**, 508–518 (2012).
85. Gin, S., Beaudoux, X., Angéli, F., Jégou, C. & Godon, N. "Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides". *J. Non. Cryst. Solids* **358**, 2559–2570 (2012).
86. Mougnaud, S. "Effets de l'irradiation sur l'évolution de la pellicule d'altération formée lors de la lixiviation des verres borosilicatés nucléaires". Thèse de doctorat de l'Université Paris Saclay (2016).
87. Molières, E. "Effet des terres rares sur la structure et l'altération des verres borosilicatés". Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (2012).
88. Echave, T. De. "Etude des mécanismes d'altération des verres nucléaires sous radiolyse alpha et en conditions environnementales". Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier (2018). HAL Id : tel-02122250.
89. Roberts, S. K., Bourcier, W. L. & Shaw, H. F. "Aqueous dissolution kinetics of pyrochlore, zirconolite and brannerite at 25, 50, and 75 °C". *Radiochim. Acta* **88**, 539–546 (2000).
90. Zhang, Y. *et al.* "Kinetics of uranium release from Synroc phases". *J. Nucl. Mater.* **289**, 254–262 (2001).
91. Malmström, J. *et al.* "Zirconolite corrosion in dilute acidic and basic fluids at 180–700°C and 50 MPa". *MRS Proc.* **556**, 165 (1999).
92. Pham, D. K., Neall, F. B., Myhra, S., Smart, R. S. . & Turner, P. S. "Dissolution Mechanisms of CaTiO₃ - Solution Analysis, Surface Analysis and Electron Microscope Studies Implications for Synroc". *MRS Proc.* **127**, 231 (1988).

93. Myhra, S., Bishop, H. E., Rivière, J. C. & Stephenson, M. "Hydrothermal dissolution of perovskite (CaTiO_3)". *J. Mater. Sci.* **22**, 3217–3226 (1987).
94. Shrivastava, O. P. & Srivastava, R. "Synthesis, characterization and leach rate study of polycrystalline calcium strontium titanate ceramic powder". *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **45**, 103–106 (2002).
95. Begg, B. D., Vance, E. R. & Conradson, S. D. "The incorporation of plutonium and neptunium in zirconolite and perovskite". *J. Alloys Compd.* **271–273**, 221–226 (1998).
96. Shannon, R. D. & Prewitt, C. T. "Revised values of effective ionic radii". *Acta Crystallogr. Sect. B* **26**, 1046–1048 (1970).
97. Smith, K. L., Lumpkin, G. R., Blackford, M. G., Day, R. A. & Hart, K. P. "The durability of synroc". *J. Nucl. Mater.* **190**, 287–294 (1992).
98. Smith, K. L. *et al.* "Dissolution of Synroc in Deionised Water at 150°C". *MRS Proc.* **465**, 349 (1996).
99. Murakami, T. "Crystalline product on surface of synroc after long leaching". *J. Nucl. Mater.* **135**, 288–291 (1985).
100. Kastrissios, T., Stephenson, M., Turner, P. S. & White, T. J. "Hydrothermal Dissolution of Perovskite: Implications for Synroc Formulation". *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, C-144-C-146 (1987).
101. Sridhar, T. S. & Solomah, A. G. "SYNROC-FA Waste Form for Immobilization of Amine High-Level Liquid Waste: Process Development and Product Characterization". *Nucl. Technol.* **85**, 89–97 (1989).
102. Lumpkin, G. R., Smith, K. L. & Blackford, M. G. "Electron microscope study of Synroc before and after exposure to aqueous solutions". *J. Mater. Res.* **6**, 2218–2233 (1991).
103. Smith, K. L., Blackford, M. G. & Lumpkin, G. R. "TEM Study of Neutron Irradiated Synroc". *MRS Proc.* **506**, 929 (1997).
104. Gregg, D. J., Farzana, R., Dayal, P., Holmes, R. & Triani, G. "Synroc technology: Perspectives and current status (Review)". *J. Am. Ceram. Soc.* **103**, 5424–5441 (2020).
105. Hsieh, Y. "Synroc and Glass Composite Wasteforms for Simulated Radioactive Waste Form From Advanced Reprocessing". Thèse de doctorat de Imperial College London (2018).
106. Zeng, Z. *et al.* "Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: design, synthesis, properties and applications". *Chem. Soc. Rev.* **49**, 1109–1143 (2020).
107. Cohen, R. E. "Origin of ferroelectricity in perovskite oxides". *Nature* **358**, 136–138 (1992).
108. Kim, I. S., Jung, W. H., Inaguma, Y., Nakamura, T. & Itoh, M. "Dielectric properties of a-site deficient perovskite-type lanthanum-calcium-titanium oxide solid solution system $[(1-x)\text{LaTiO}_3 - x\text{CaTiO}_3]$ ($0.1 \leq x \leq 0.96$)". *Mater. Res. Bull.* **30**, 307–316 (1995).
109. Bednorz, J. G. & Müller, K. A. "Possible high T_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system". *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter* **64**, 189–193 (1986).
110. Maeno, Y. *et al.* "Superconductivity in a layered perovskite without copper". *Nature* **372**, 532–534 (1994).
111. Ito, E. & Matsui, Y. "Synthesis and crystal-chemical characterization of MgSiO_3 perovskite". *Earth Planet. Sci. Lett.* **38**, 443–450 (1978).

112. Vasala, S. & Karppinen, M. "A₂B'B''O₆ perovskites: A review". *Prog. Solid State Chem.* **43**, 1–36 (2015).
113. Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **14**, 477–485 (1926).
114. Glazer, A. M. "The classification of tilted octahedra in perovskites". *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **28**, 3384–3392 (1972).
115. Howard, C. J. & Stokes, H. T. "Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites". *Acta Crystallogr. Sect. B* **54**, 782–789 (1998).
116. Kennedy, B. J., Howard, C. J. & Chakoumakos, B. C. "Phase transitions in perovskite at elevated temperatures - a powder neutron diffraction study". *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 1479–1488 (1999).
117. Ali, R. & Yashima, M. "Space group and crystal structure of the Perovskite CaTiO₃ from 296 to 1720K". *J. Solid State Chem.* **178**, 2867–2872 (2005).
118. Gillet, P., Guyot, F., Price, G. D., Tournier, B. & Le Cleach, A. "Phase changes and thermodynamic properties of CaTiO₃. Spectroscopic data, vibrational modelling and some insights on the properties of MgSiO₃ perovskite". *Phys. Chem. Miner.* **20**, 159–170 (1993).
119. Kay, H. F. & Bailey, P. C. "Structure and Properties of CaTiO₃". *Acta Cryst* **10**, 219–226 (1957).
120. Ball, C. J., Begg, B. D., Cookson, D. J., Thorogood, G. J. & Vance, E. R. "Structures in the System CaTiO₃/SrTiO₃". *J. Solid State Chem.* **139**, 238–247 (1998).
121. McKnight, R. E. A., Howard, C. J. & Carpenter, M. A. "Elastic anomalies associated with transformation sequences in perovskites: I. Strontium zirconate, SrZrO₃". *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 15901 (2008).
122. Deluca, M. *et al.* "Raman spectroscopic study of phase transitions in undoped morphotropic PbZr_{1-x}Ti_xO₃". *J. Raman Spectrosc.* **42**, 488–495 (2011).
123. Shrivastava, O. P., Kumar, N. & Sharma, I. B. "Synthesis and structural refinement of polycrystalline ceramic powder Pr_{0.1}Ca_{0.9}TiO₃". *Mater. Res. Bull.* **40**, 731–741 (2005).
124. Marques, V. S. *et al.* "Synthesis of (Ca,Nd)TiO₃ powders by complex polymerization, Rietveld refinement and optical properties". *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **74**, 1050–1059 (2009).
125. Lemański, K., Gągor, A., Kurnatowska, M., Pązik, R. & Dereń, P. J. "Spectroscopic properties of Nd³⁺ ions in nano-perovskite CaTiO₃". *J. Solid State Chem.* **184**, 2713–2718 (2011).
126. Atkins, P. H. W., Read, S. M. S. D. & Hriljac, J. A. "Ceramic Materials for the Immobilisation of High Level Radioactive Waste". Thèse de doctorat de l'Université de Birmingham (2016).
127. Bassoli, M. *et al.* "Defect chemistry and dielectric properties of Yb³⁺:CaTiO₃ perovskite". *J. Appl. Phys.* **103**, 14104 (2008).
128. Fu, M. S., Liu, X. Q. & Chen, X. M. "Structure and microwave dielectric characteristics of Ca_{1-x}Nd_{2x/3}TiO₃ ceramics". *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 585–590 (2008).
129. Davies, R. A., Islam, M. S., Chadwick, A. V & Rush, G. E. "Cation dopant sites in the CaZrO₃ proton conductor: a combined EXAFS and computer simulation study". *Solid State Ionics* **130**, 115–122 (2000).
130. Horlait, D., Clavier, N., Szenknect, S., Dacheux, N. & Dubois, V. "Dissolution of Cerium(IV)–Lanthanide(III) Oxides: Comparative Effect of Chemical Composition, Temperature, and

- Acidity". *Inorg. Chem.* **51**, 3868–3878 (2012).
131. Larguem, H. "Evolution structurale et réactivité chimique hors et sous irradiation de céramiques oxydes envisagées pour le confinement spécifique de radionucléides à vie longue". Thèse de doctorat de l'Université Marne la vallée (2006).
132. Ding, Y. *et al.* "Phase evolution and chemical durability of Nd-doped zircon ceramics designed to immobilize trivalent actinides". *Ceram. Int.* **41**, 10044–10050 (2015).
133. Wen, G., Zhang, K., Zhang, H., Teng, Y. & Zhou, Y. "Immobilization and aqueous durability of Nd₂O₃ and CeO₂ incorporation into rutile TiO₂". *Ceram. Int.* **41**, 6869–6875 (2015).
134. Gates-Rector, S. D. & Blanton, T. N. PDF 42-0423 - The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database. *Powder Diffr.* **34**, 352–360 (2019).
135. Zhang, N. *et al.* "Lanthanide hydroxide nanorods and their thermal decomposition to lanthanide oxide nanorods". *Mater. Chem. Phys.* **114**, 160–167 (2009).
136. White, W. B. "Theory of corrosion of glass and ceramics". *Corros. Glas. Ceram. Supercond.* **2**, 2–28 (1992).
137. Swanton, S. W., Heath, T. G. & Clacher, A. "Leaching behaviour of low Ca:Si ratio CaO–SiO₂–H₂O systems". *Cem. Concr. Res.* **88**, 82–95 (2016).
138. Harris, A. W., Manning, M. C., Tearle, W. M. & Tweed, C. J. "Testing of models of the dissolution of cements—leaching of synthetic CSH gels". *Cem. Concr. Res.* **32**, 731–746 (2002).
139. CrysAlisPro, E. Rigaku Oxford Diffraction. (2015).
140. White, F. Twinning and Incommensurate Data Processing in CrysAlis Pro X-ray Product Configurations Modular Products - Tuned to Application. (2013).
141. Dolomanov, O. V, Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. & Puschmann, H. "OLEX²: a complete structure solution, refinement and analysis program". *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 339–341 (2009).
142. Sheldrick, G. M. "A short history of SHELX". *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **64**, 112–122 (2008).
143. Sheldrick, G. M. "Crystal structure refinement with SHELXL". *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**, 3–8 (2015).
144. Le Bail, A. "Extracting structure factors from powder diffraction data by iterating, full pattern profile fitting". *Proc. Int. Conf. September*, 846 (1992).
145. Rietveld, H. M. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65–71 (1969).
146. Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. in *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr* vol. 127 (Toulouse, France, 1990).
147. Toby, B. H. "R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?", *Powder Diffr.* **21**, 67–70 (2006).
148. Pillet, S. Analyse structurale par diffraction x monocristal. 97 (2014).
149. Gravereau, P. *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres. 3rd cycle. Diffraction des rayons X par les poudres.* (2011).

150. MDI. Jade Pro 6.5. (2019).
151. ICDD. PDF-2. (2004).
152. Pomjakushin, V. "High Resolution Powder Diffractometer for thermal Neutrons". in *AIC Information Day on 'Large Facilities for Crystallography Studies: Synchrotron and Neutrons Sources'* (2009).
153. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
154. Muñoz, M. Spectroscopie d'absorption X. 82 (2014).
155. Michalowicz. Logiciel Absorbix version 3.
156. Henke, B.L., Gullikson, E.M. & Davis, J. C. "X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50 - 30000$ eV, $Z = 1-92$ ". *At. Data Nucl. Data Tables* **54** (no.2), 181–342 (1993).
157. Ravel, B. & Newville, M. "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT". *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537–541 (2005).
158. Martin, R. L. "Oxides of Praseodymium". *Nature* **165**, 202–203 (1950).
159. Kondrukevich, A. A., Vlasov, A. S., Platov, Y. T., Rusovich-Yugai, N. S. & Gorbato, E. P. "Color of porcelain containing neodymium oxide". *Glas. Ceram.* **65**, 203–207 (2008).
160. Knapton, A. G. "Ensuring the most advantageous use of platinum". *Platin. Met. Rev.* **23**, 2–13 (1979).
161. Knyazev, A. V., Chernorukov, N. G. & Bulanov, E. N. "Phase diagram of apatite system $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2\text{--Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ ". *Thermochim. Acta* **526**, 72–77 (2011).
162. Calleja, M., Dove, M. T. & Salje, E. K. H. "Trapping of oxygen vacancies on twin walls of CaTiO_3 : a computer simulation study". *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 2301 (2003).
163. Sevvana, M., Ruf, M., Usón, I., Sheldrick, G. M. & Herbst-Irmer, R. "Non-merohedral twinning: from minerals to proteins". *Acta Crystallogr. Sect. D Struct. Biol.* **75**, 1040–1050 (2019).
164. Zhang, Z. *et al.* "Structures and phase diagram for the system $\text{CaTiO}_3\text{--La}_{2/3}\text{TiO}_3$ ". *J. Solid State Chem.* **180**, 1083–1092 (2007).
165. Momma, K. & Izumi, F. "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data". *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011).
166. Alonso, J. A., Martínez-Lope, M. J., Casais, M. T. & Fernández-Díaz, M. T. "Evolution of the Jahn–Teller Distortion of MnO_6 Octahedra in RMnO_3 Perovskites ($R = \text{Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y}$): A Neutron Diffraction Study". *Inorg. Chem.* **39**, 917–923 (2000).
167. Zhou, J.-S. & Goodenough, J. B. "Universal Octahedral-Site Distortion in Orthorhombic Perovskite Oxides". *Phys. Rev. Lett.* **94**, 65501 (2005).
168. Moreira, M. L. *et al.* "Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight". *Acta Mater.* **57**, 5174–5185 (2009).
169. de Lazaro, S. *et al.* "Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO_3 lattice modifier". *Appl. Phys. Lett.* **90**, 111904 (2007).
170. Krayzman, V. *et al.* "Ca K-edge X-ray absorption fine structure in $\text{BaTiO}_3\text{--CaTiO}_3$ solid solutions".

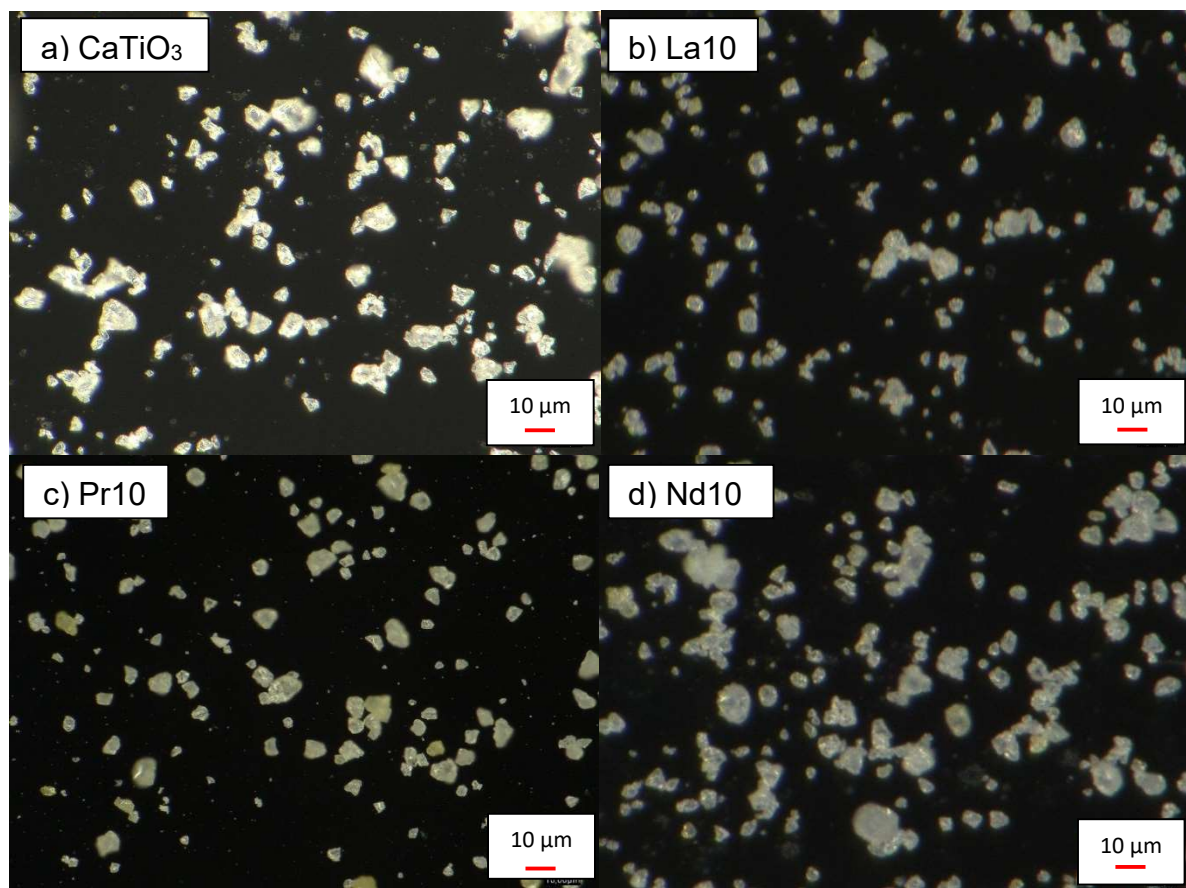
- J. Appl. Phys.* **113**, 44106 (2013).
171. Neves, P. P. *et al.* "XAS and XRD structural characterization of lanthanum-modified PbTiO_3 ceramic materials". *J. Phys. Chem. B* **108**, 14840–14849 (2004).
172. Ribeiro, G. K., Deltreggia, L. A., Mesquita, A. & Bernardi, M. "Luminescent and the correlation with local structure of nanostructured $\text{CaTiO}_3\text{:La, Pr}$ and $\text{SrTiO}_3\text{:La, Pr}$ ". in *14 Brazil MRS meeting* (2015).
173. Asokan, K. *et al.* "X-ray absorption spectroscopy studies of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ". *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 839–841 (2001).
174. Ravel, B. & Stern, E. A. "Local disorder and near edge structure in titanate perovskites". *Phys. B Condens. Matter* **208–209**, 316–318 (1995).
175. R V Vedrinskii, V L Kraizman, A A Novakovich, Ph V Demekhin & S V Urazhdin. "Pre-edge fine structure of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals". *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 9561 (1998).
176. Asakura, H., Shishido, T., Teramura, K. & Tanaka, T. "Local Structure and L1- and L3-Edge X-ray Absorption Near Edge Structure of Late Lanthanide Elements (Ho, Er, Yb) in Their Complex Oxides". *J. Phys. Chem. C* **119**, 8070–8077 (2015).
177. Asakura, H., Hosokawa, S., Teramura, K. & Tanaka, T. "Local Structure Study of Lanthanide Elements by X-Ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy". *Chem. Rec.* **19**, 1420–1431 (2019).
178. Dacheux, N., Clavier, N. & Ritt, J. "Behavior of thorium–uranium (IV) phosphate–diphosphate sintered samples during leaching tests. Part I – Kinetic study". *J. Nucl. Mater.* **349**, 291–303 (2006).
179. Lutze, W. & Ewing, R. C. "Comparison of Glass and Crystalline Nuclear Waste Forms". *MRS Proc.* **127**, 13–24 (1988).
180. Horlait, D. *et al.* "Environmental SEM monitoring of $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ mixed-oxide microstructural evolution during dissolution". *J. Mater. Chem. A* **2**, 5193–5203 (2014).
181. Advocat, T., Crovisier, J. L., Fritz, B. & Vernaz, E. "Thermokinetic Model of Borosilicate Glass Dissolution: Contextual Affinity". *MRS Online Proc. Libr.* **176**, (1989).
182. Frugier, P., Gin, S., Lartigue, J. E. & Deloule, E. "Son68 Glass Dissolution Kinetics at High Reaction Progress: Mechanisms Accounting for The Residual Alteration Rate". *MRS Proc.* **932**, 94.1 (2006).
183. Advocat, T., Crovisier, J. L., Vernaz, E., Ehret, G. & Charpentier, H. "Hydrolysis of R7T7 Nuclear Waste Glass in Dilute Media: Mechanisms and Rate as a function of pH". *MRS Proc.* **212**, 57–64 (1990).
184. Nyhra, S., Pham, D. K., Smart, R. S. C. & Turner, P. S. "Dissolution Mechanisms of the Perovskite and Hollandite Phases in the Synroc Assemblage". *MRS Proc.* **176**, 249 (1989).
185. Huang, C.-N. *et al.* "Nonstoichiometric Titanium Oxides via Pulsed Laser Ablation in Water". *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 972 (2010).
186. Rudolph, W. W. & Irmer, G. "Hydration and ion pair formation in common aqueous La(III) salt solutions – a Raman scattering and DFT study". *Dalt. Trans.* **44**, 295–305 (2015).
187. Irish, D. E. & Walrafen, G. E. "Raman and Infrared Spectral Studies of Aqueous Calcium Nitrate

- Solutions". *J. Chem. Phys.* **46**, 378–384 (1967).
188. Myhra, S., Atkinson, A., Rivière, J. C. & Savage, D. "Surface Analytical Study of Synroc Subjected to Hydrothermal Attack". *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 223–227 (1984).
189. Yanagida, S., Sano, K., Takei, T. & Kumada, N. "Preparation and photocatalytic properties of rutile TiO₂ with a unique morphology and SrTiO₃–TiO₂ composites obtained by acid treatment of SrTiO₃". *Mater. Res. Bull.* **125**, 110762 (2020).
190. Okada, K., Yanagisawa, T., Kameshima, Y. & Nakajima, A. "Properties of TiO₂ prepared by acid treatment of BaTiO₃". *Mater. Res. Bull.* **42**, 1921–1929 (2007).
191. Kikuta, K. *et al.* A New Recycling Process for Barium Titanate Based Waste.
192. R., R. M. *et al.* "Energetics of nanocrystalline TiO₂". *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99**, 6476–6481 (2002).
193. Penn, R. L. & Banfield, J. F. "Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂". *Am. Mineral.* **83**, 1077–1082 (1998).
194. Zhang, H. & Banfield, J. F. "Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂". *Chem. Rev.* **114**, 9613–9644 (2014).
195. Aruna, S. T., Tirosh, S. & Zaban, A. "Nanosize rutile titania particle synthesis a hydrothermal method without mineralizers". *J. Mater. Chem.* **10**, 2388–2391 (2000).
196. Pereira, V. P., Conceição, R. V., Formoso, M. L. L. & Pires, A. C. "Alteration of perovskite to anatase in silicaundersaturated rocks of the Catalão-I Carbonatite Complex, Brazil: a Raman study". *Brazilian J. Geol.* **35**, 239–244 (2005).
197. Tarrida, M., Larguem, H. & Madon, M. "Structural investigations of (Ca,Sr)ZrO₃ and Ca(Sn,Zr)O₃ perovskite compounds". *Phys. Chem. Miner.* **36**, 403–413 (2009).
198. Pham, D. K., Neall, F. B., Myhra, S., Smart, R. S. . & Turner, P. S. "Dissolution Mechanisms of CaTiO₃ - Solution Analysis, Surface Analysis and Electron Microscope Studies Implications for Synroc". *MRS Proc.* **127**, 231 (1988).
199. Zhang, H., Chen, G., Li, Y. & Teng, Y. "Electronic structure and photocatalytic properties of copper-doped CaTiO₃". *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 2713–2716 (2010).
200. Rizwan, M., Ullah, H. M. N., Gillani, S. S. A., Ahmad, S. & Mahmood, T. "Photocatalytic and optical properties of (Mg:La) CaTiO₃: Insights from first principles studies". *J. Phys. Chem. Solids* **169**, 110830 (2022).
201. Oliveira, L. H. *et al.* "Influence of Cu-doping on the structural and optical properties of CaTiO₃ powders". *Mater. Res. Bull.* **81**, 1–9 (2016).
202. Mcglinn, P. J., Advocat, T., Loi, E., Leturcq, G. & Mestre, J. P. "Nd- and Ce-doped ceramic-glass composites: chemical durability under aqueous conditions and Surface alteration in a moist clay medium at 90°C". *MRS Online Proc. Libr.* **663**, 249 (2011).
203. Chen, T. *et al.* "Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of butterfly-like CaTiO₃ dendrites with dominant {101} facets". *Nanotechnology* **30**, 475709 (2019).
204. Terra, O., Clavier, N., Dacheux N., & Podor, R. "Preparation and characterization of lanthanum–gadolinium monazites as ceramics for radioactive waste storage." *New journal of Chemistry* **27.6**, 957-967 (2003).

Annexes

Annexe 1

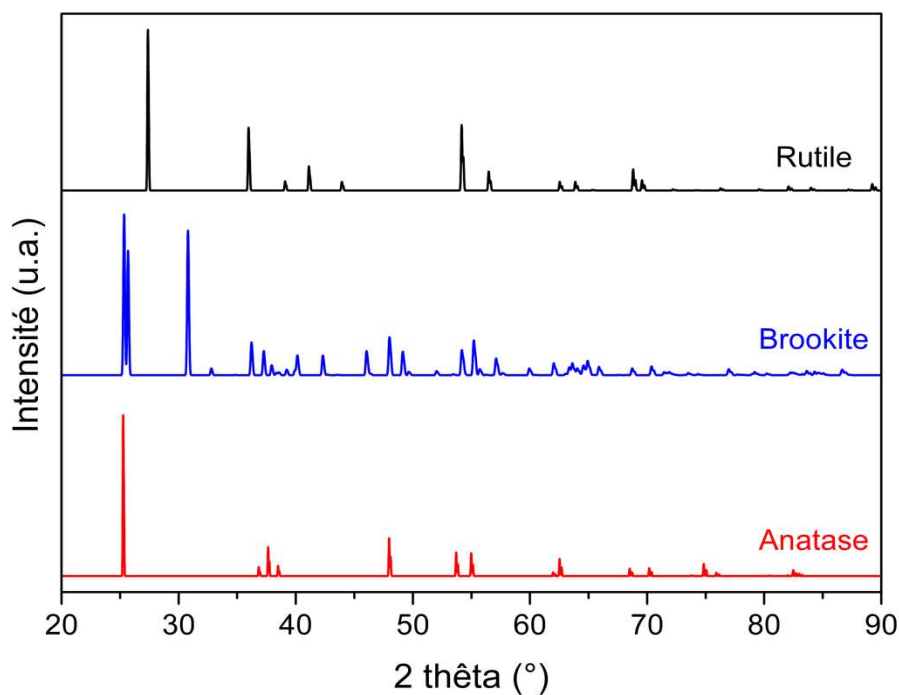
Observations au microscope Keyence des grains des pérovskites dopées



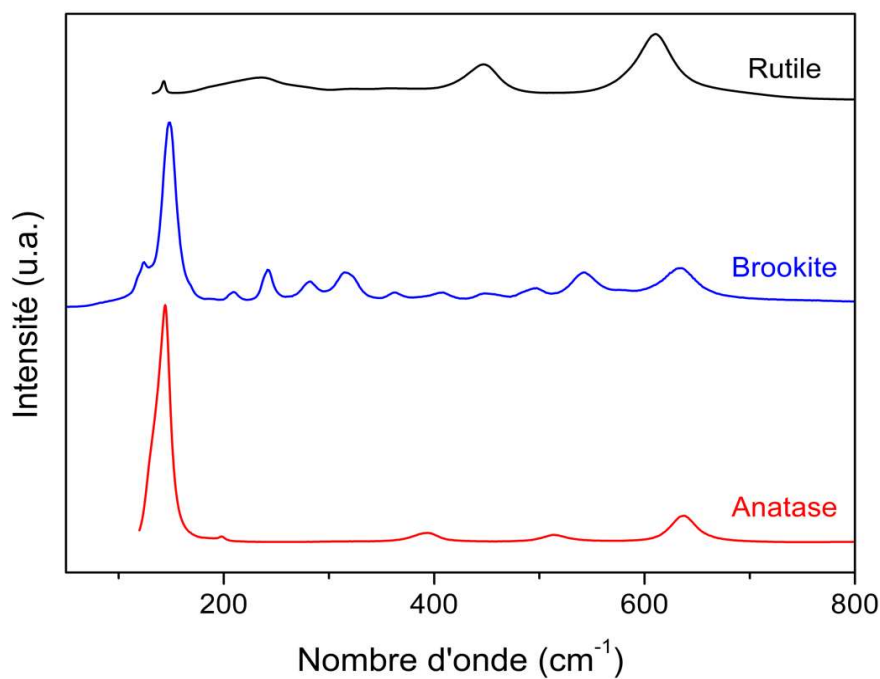
Observations au microscope Keyence des grains a) CaTiO_3 b) La10 c) Pr10 d) Nd10

Annexe 2

Spectres Raman et diffractogrammes des oxydes de titane (TiO_2) : anatase, brookite et rutile



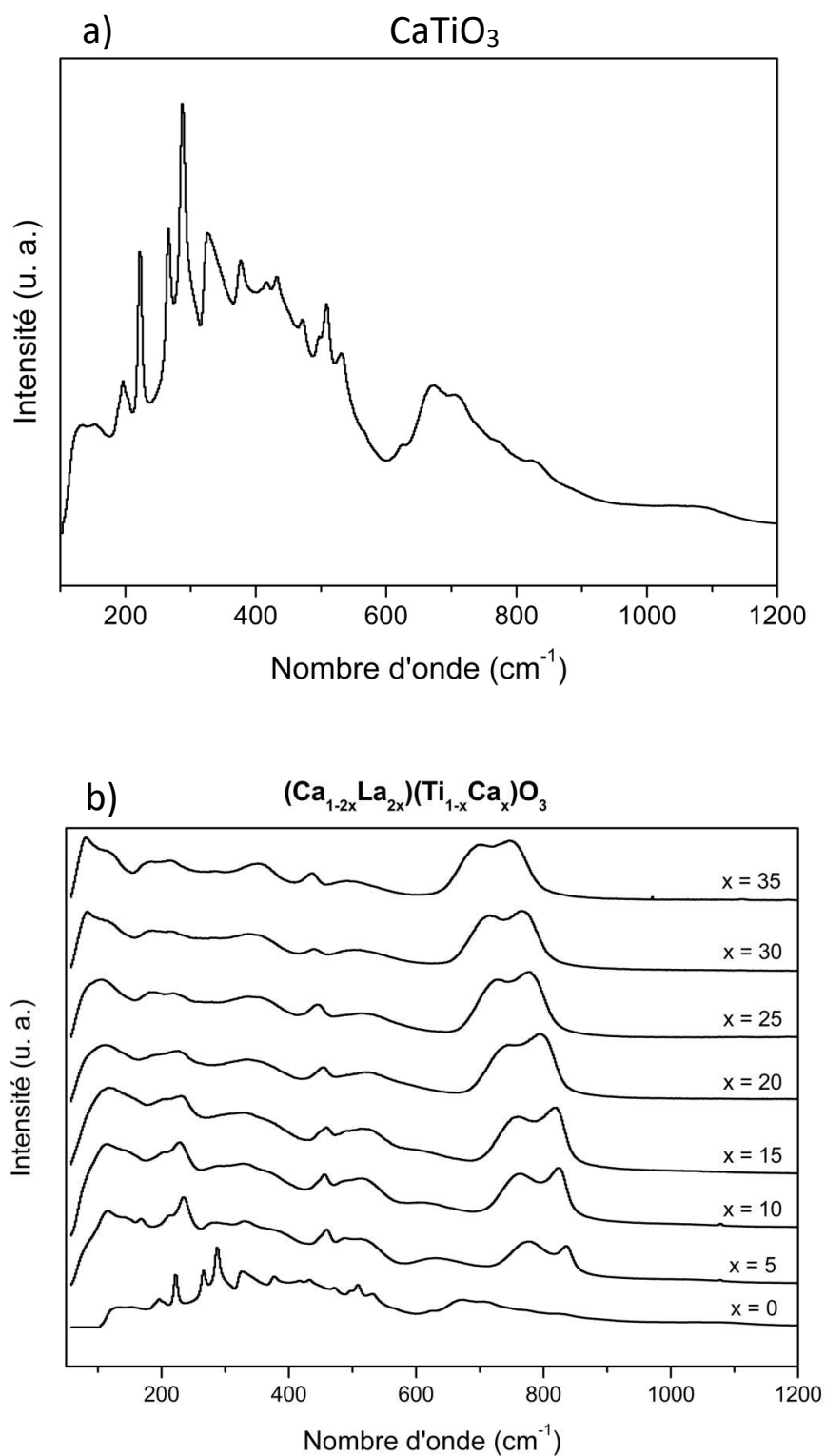
Diffractogrammes des oxydes de titane : anatase [R120064] (en rouge), brookite [R050591] (bleu) et rutile [R110109] (noir).

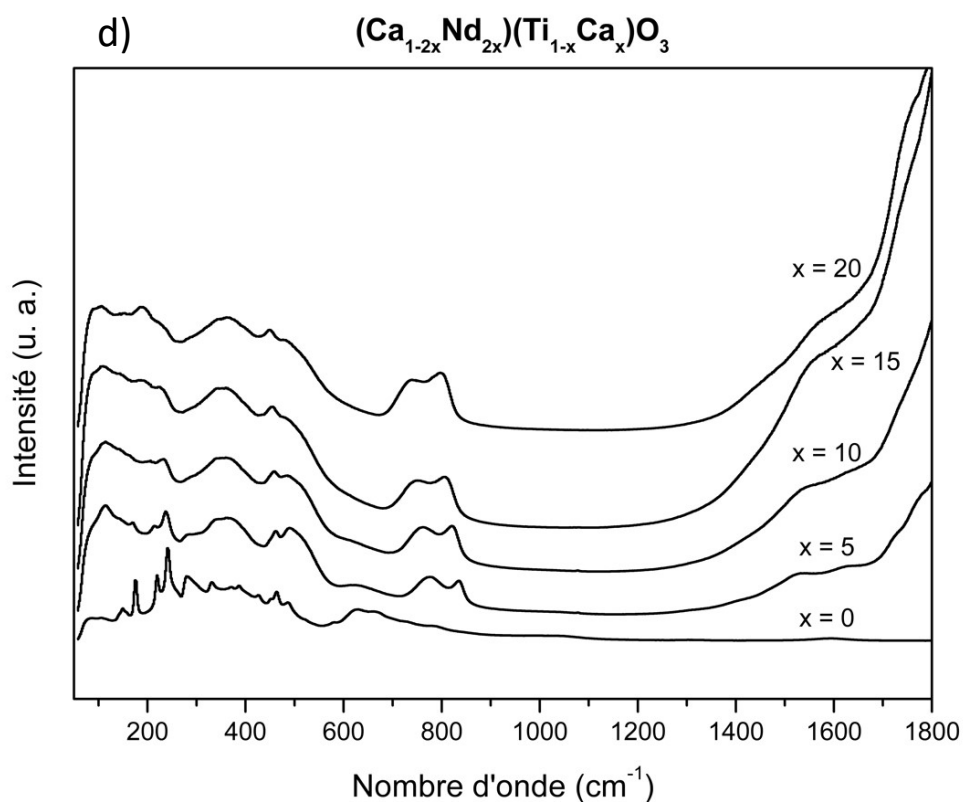
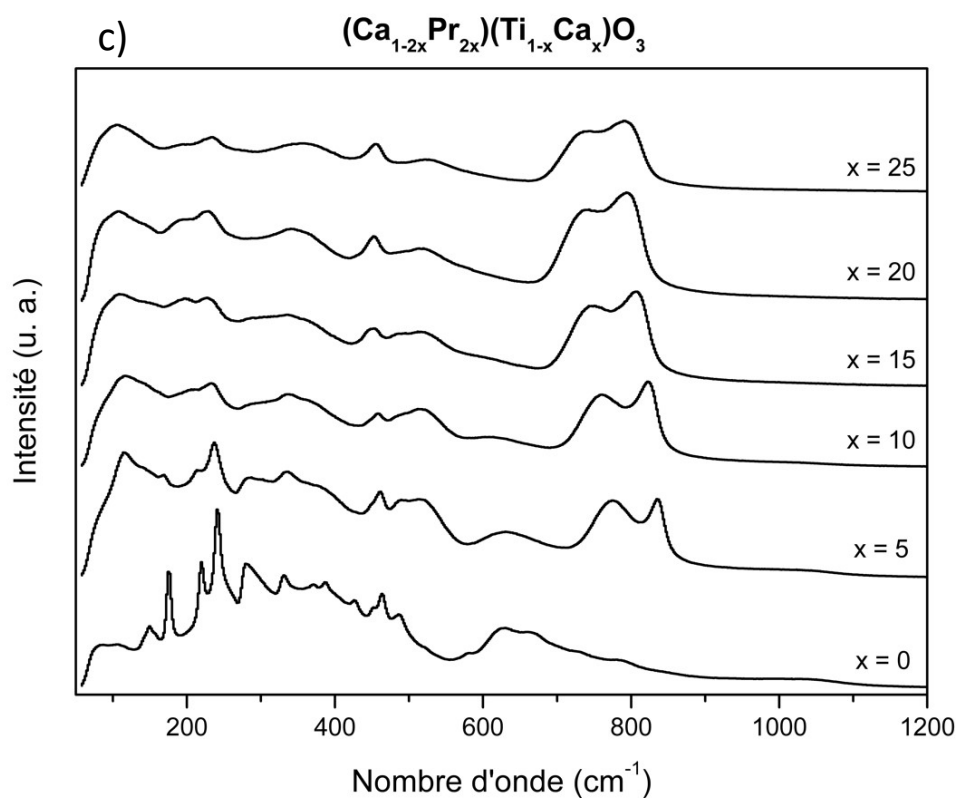


Spectres Raman des oxydes de titane : anatase [R120064] (en rouge), brookite [R050591] (bleu) et rutile [R110109] (noir).

Annexe 3

Spectres Raman de la pérovskite CaTiO_3 et des pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{La}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$





Spectres Raman de la pérovskite CaTiO_3 a) et des pérovskites $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Tr}_{2x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_3$ dopées avec b) série La, c) série Pr et d) Pr. La valeur de x représente le % mol théorique de terre rare.

Annexe 4

Energies des photons X

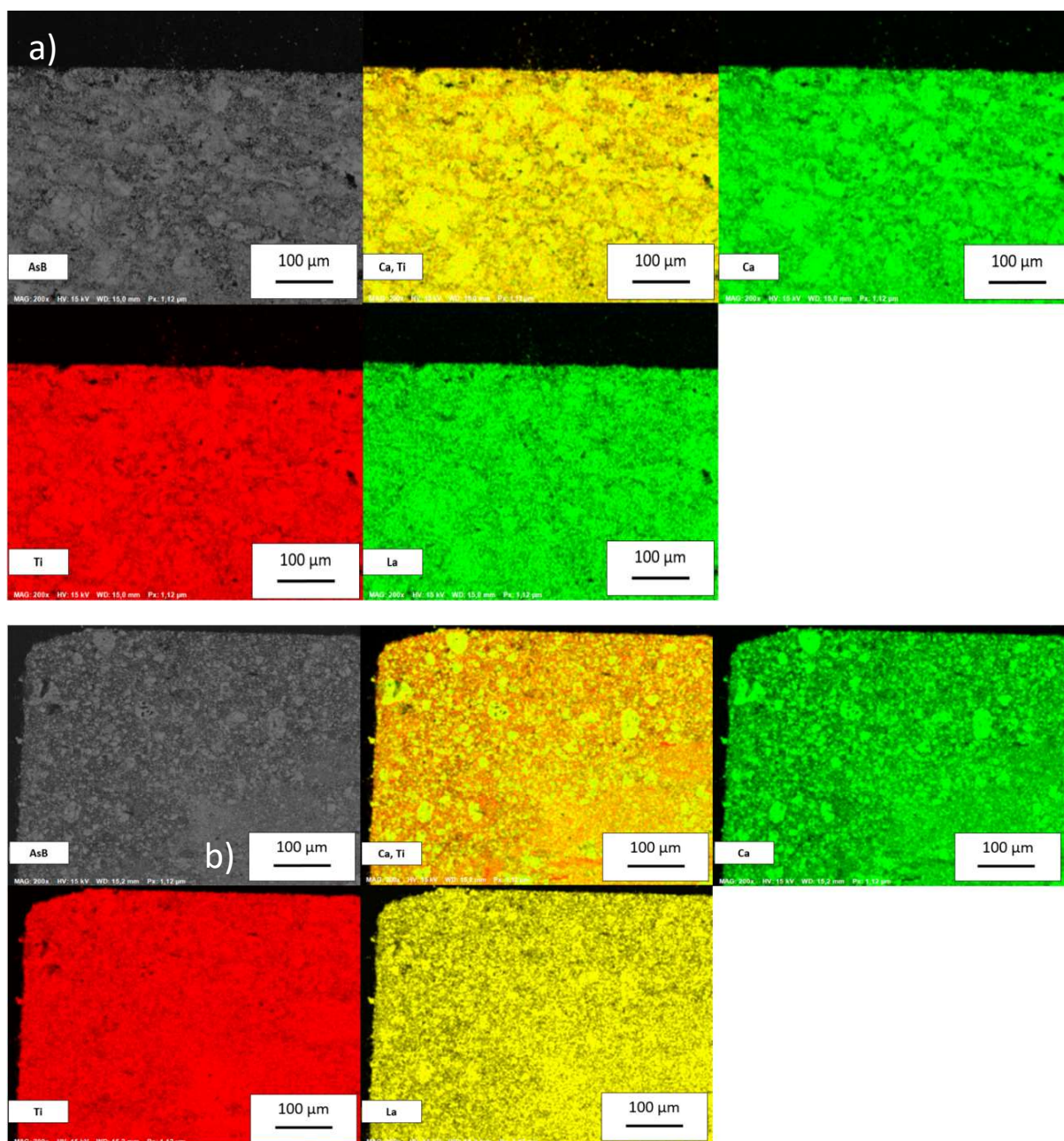
Elément	K α 1	K α 2	K β 1	L α 1	L α 2	L β 1	L β 2	L γ 1	M α 1
Ca	3 692	3 688	4 013	341	341	345			
Ti	4 511	4 505	4 932	452	452	458			
La	33 442	33 034	37 801	4 651	4 634	5 042	5 384	5 789	833
Pr	36 026	35 550	40 748	5 034	5 014	5 489	5 850	6 322	929
Nd	37 361	36 847	42 271	5 230	5 208	5 722	6 089	6 602	978

Tableau des énergies des photons X (eV) du Ca, Ti, La, Pr et Nd [7].

Annexe 5

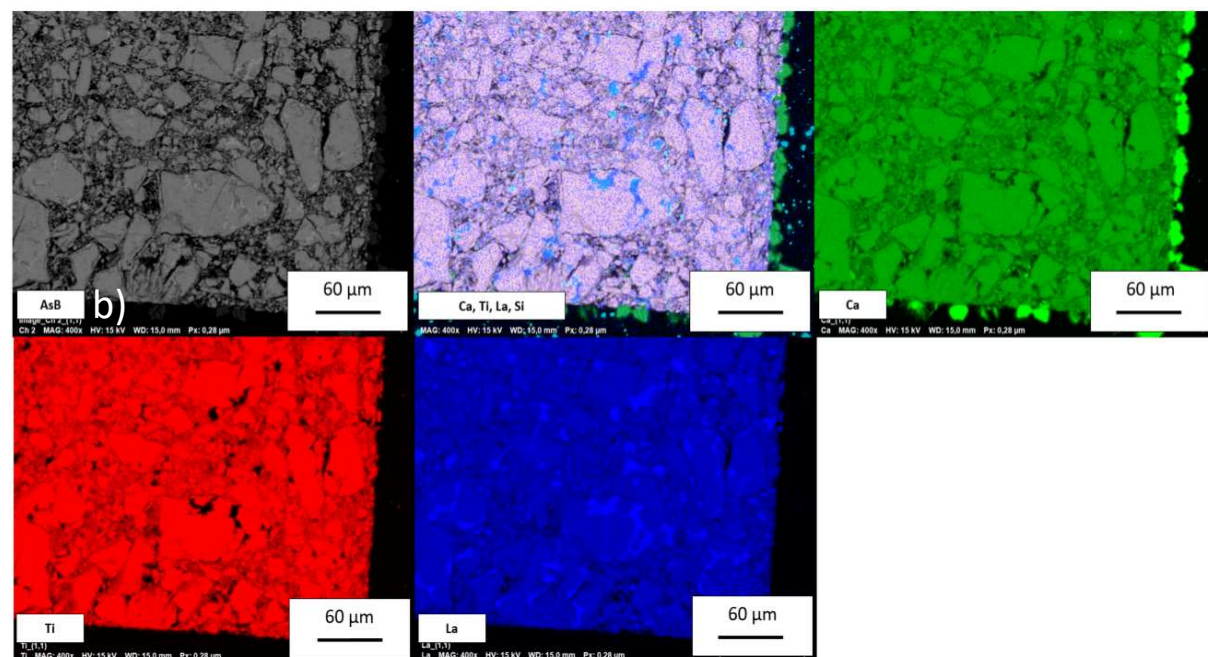
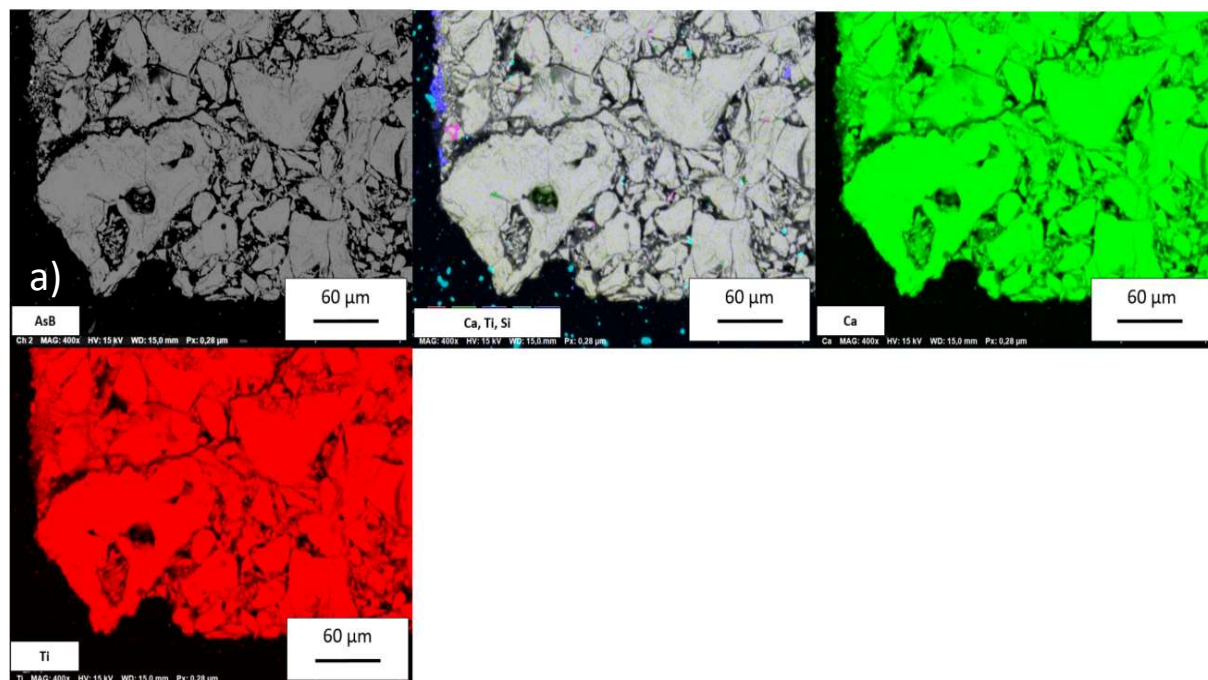
Cartographies chimiques élémentaires des pastilles altérées

---MILIEU ACIDE---



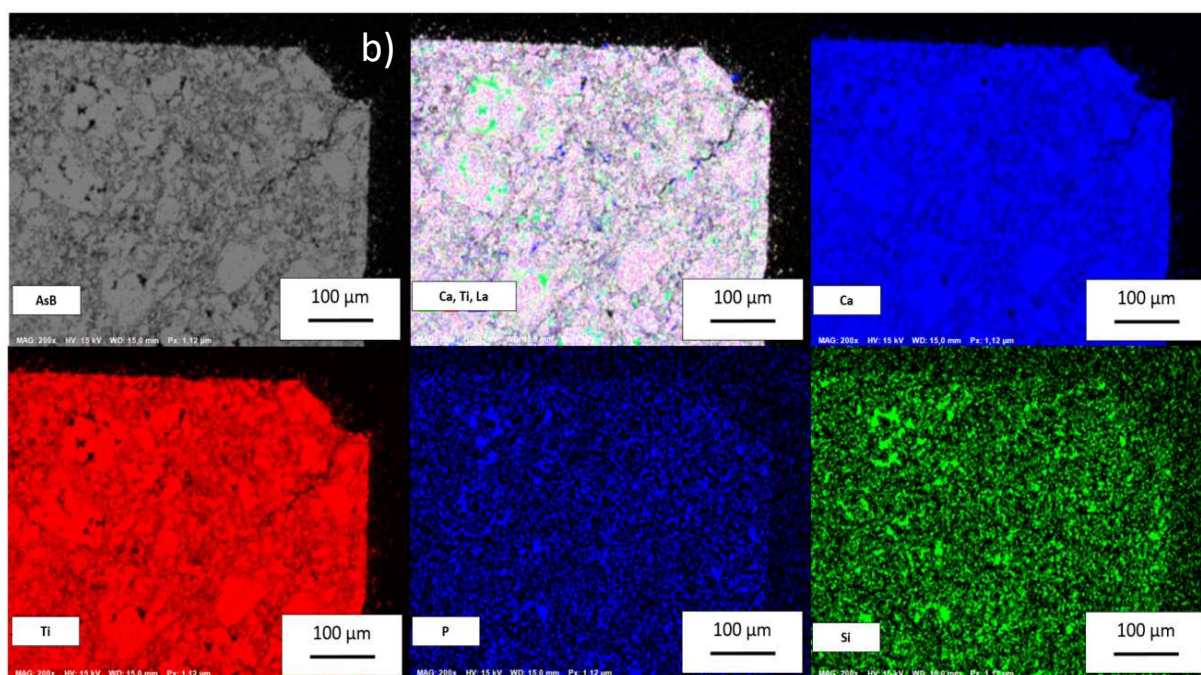
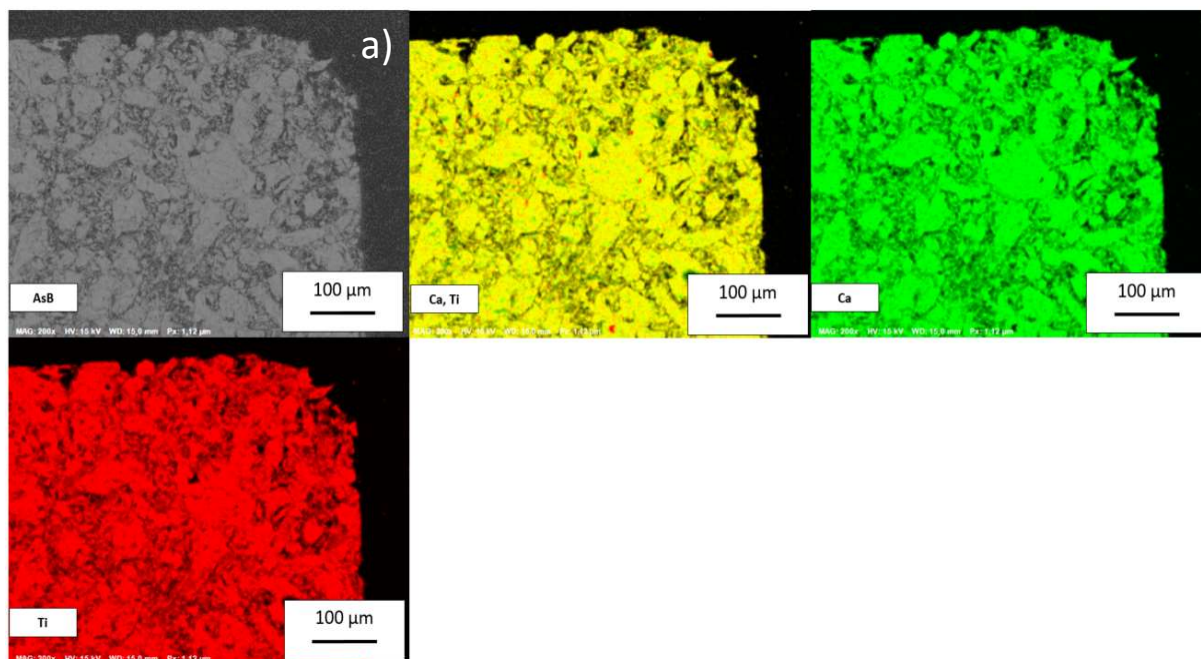
Cartographies chimiques élémentaires des coupes transversales des pastilles La10 altérées pendant a) 28 jours et b) 9 mois à pH acide. Les différents éléments chimiques de chaque image sont contenus dans les vignettes. AsB = Angle Selective Backscatter.

---MILIEU NEUTRE---

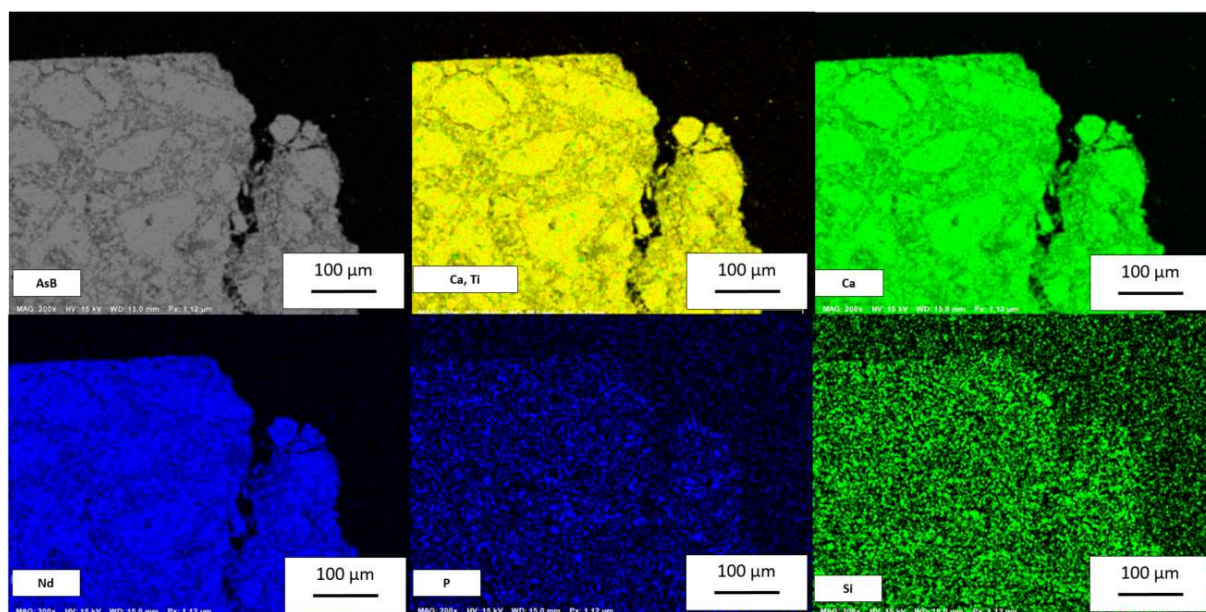


Cartographies chimiques élémentaires des coupes transversales des pastilles a) CaTiO_3 et b) La_{10} altérées pendant 28 jours à pH neutre. Les différents éléments chimiques de chaque image sont contenus dans les vignettes. AsB = Angle Selective Backscatter.

---MILIEU BASIQUE---



Cartographies chimiques élémentaires des coupes transversales des pastilles a) CaTiO_3 et b) La_{10} altérées pendant 28 jours à pH basique. Les différents éléments chimiques de chaque image sont contenus dans les vignettes. AsB = Angle Selective Backscatter.



Cartographies chimiques élémentaires de la coupe transversale de la pastille Nd10 altérée pendant 28 jours à pH basique. Les différents éléments chimiques de chaque image sont contenus dans les vignettes. AsB = Angle Selective Backscatter.

Annexe 6

Altération : épaisseur de couche d'altération

A partir de la perte de masse, les épaisseurs de couches d'altération peuvent être estimées d'après la relation :

$$e = \frac{NL_{Ca}}{\rho}$$

ρ masse volumique des pérovskites (g.cm^{-3})

NL_{Ca} perte de masse normalisée du Ca ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)

Ces épaisseurs calculées sont factices mais elles nous donnent une idée quant à la quantité de produits d'altération formé lors de la lixiviation. Les reprécipitations des phases secondaires, s'il y en a, ne sont pas pris en compte dans ce calcul.

---POUDRE---

	Jours	Epaisseur de couche d'altération final (μm)
CaTiO ₃	266	1,07
La5		0,83
La10		0,30
La15	309	0,98
La20		1,25
La25		1,26
Pr5	188	0,66
Pr10	266	0,62
Pr15	188	3,44
Pr20	266	1,44
Nd5		0,62
Nd10	309	0,42
Nd15		1,51

Valeurs de la couche d'altération des pérovskites altérées à pH 1, 80°C

---PASTILLE---

Milieu		Epaisseur de couche d'altération final (μm)
Acide	CaTiO ₃	14,78
	La10	59,84
	Nd10	58,61
Basique	CaTiO ₃	1,03
	La10	30,5
	Nd10	4,41
Neutre	CaTiO ₃	0,83
	La10	2,8
	Nd10	1,47

Valeurs de la couche d'altération des pastilles des pérovskites altérées à pH acide, neutre et basique à 80°C pendant 28 jours.