

# Etude de la structure et de la durabilité de pérovskites dopées par des terres rares

Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement (ED SIE 531)

Directeur de thèse : Stéphanie ROSSANO

Encadrants : Martine Tarrida, Chloé Fourdrin, Ali Bedidi

Contacts : [martine.tarrida@u-pem.fr](mailto:martine.tarrida@u-pem.fr), [chloe.fourdrin@u-pem.fr](mailto:chloe.fourdrin@u-pem.fr), [ali.bedidi@u-pem.fr](mailto:ali.bedidi@u-pem.fr)

Date limite de candidature : 20 mai 2018

Conditions de candidature : envoi d'un CV, d'une lettre de motivation et des notes de M1 et de M2

## Contexte général

Un des axes de recherche du Laboratoire Géomatériaux et Environnement concerne l'étude de la formation et de l'évolution de géomatériaux d'intérêt géologique, patrimonial et environnemental. Dans ce contexte ce sujet de thèse aborde l'étude de phases cristallines de type pérovskite ( $ABO_3$ ) qui couvrent des domaines d'intérêt multiples (environnement, physique et géologie). Les pérovskites sont des composés aux applications technologiques potentielles diverses (supraconducteur, matrice de stockage des radioéléments, photocatalyseur). Dans le contexte du stockage des déchets radioactifs, la pérovskite  $CaTiO_3$  est un composant principal du SYNROC (matrice complexe envisagée pour le stockage HA-VL). Au cours d'une étude précédente au laboratoire, il a été montré qu'une incorporation importante de Nd, utilisé comme analogue aux actinides, dans  $CaTiO_3$  était possible. Afin d'avoir une meilleure compréhension sur le comportement en site de stockage, il est nécessaire d'étudier la durabilité de ces pérovskites dans différentes conditions (pH, température,...).

## Objectifs

Ce travail de thèse se décompose en deux objectifs principaux. Le premier objectif est d'affiner les résultats concernant les sites d'accueil (A ou B) des terres rares dans des structures pérovskites de différentes compositions chimiques en fonction de leur état d'oxydation et de leur rayon ionique. La méthodologie suivie sera similaire à celle présentée dans l'article de Tarrida et al. (2009) et Goethals et al. (2018, soumis). Dans un deuxième temps, la durabilité de ces matériaux dopés soumis à différentes conditions d'altération (pH, température, microorganismes) sera étudiée. Un exemple d'étude d'altération menée au LGE est présenté dans l'article de Perez et al. (2015).

## Contenu de la recherche

Le premier volet de ce travail consistera à améliorer les protocoles de synthèse des pérovskites. Nous débiterons ces séries de synthèse par les pôles purs puis des substitutions par des terres rares seront réalisées en cherchant la limite de solubilité de ces éléments dans les perovskites. Les cristaux obtenus par les différentes voies de synthèse seront caractérisés et comparés par diffraction des rayons X sur poudre et monocristal, spectrométrie Raman, spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES, EXAFS) dans le but de déterminer les sites d'accueil. Nous essaierons d'en déduire des lois générales régissant l'insertion des terres rares dans ces composés par une approche théorique. Le second volet de cette thèse abordera les propriétés de durabilité des échantillons sous l'action d'agents altérants. Les solutions d'altération seront analysées par ICP-OES et chromatographie ionique, tandis que les solides altérés seront caractérisés par différentes techniques spectroscopiques.

## Bibliographie

- Goethals *et al.* (2018) Structural investigation of neodymium incorporation in calcium stannate perovskite  $CaSnO_3$ . Soumis à *Physics and Chemistry of Minerals*
- Perez *et al.* (2015) Impact of iron chelators on short-term dissolution of basaltic glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*
- Tarrida *et al.* (2009) Structural investigations of  $(Ca,Sr)ZrO_3$  and  $Ca(Sn,Zr)O_3$  perovskite compounds. *Physics and Chemistry of Minerals*, 36, 403-413.

## Compétences nécessaires au sujet :

Compte-tenu des différents aspects abordés dans ce sujet (synthèse des matériaux, altération en milieu abiotique, caractérisation des liquides et des phases solides), l'étudiant sélectionné devra avoir des connaissances solides en physico-chimie des matériaux (techniques spectroscopiques et structurales) mais aussi des compétences expérimentales. Le sujet se situant à l'interface entre géologie, minéralogie, environnement, l'étudiant devra être curieux et avoir un goût prononcé pour la pluridisciplinarité. Il devra être capable de travailler en autonomie et de gérer plusieurs aspects de front. Face à la pluridisciplinarité du sujet, l'étudiant devra avoir un bon sens du contact afin d'interagir avec plusieurs interlocuteurs.