

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

Laboratoire : Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, Lille) et Laboratoire d'Elaboration des Procédés de Séparation (CEA Marcoule)

Discipline : Filière Molécules et Matière Condensée

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Jean-François VIGIER **N° d'ordre : 40897**

JURY :

Directeur de Thèse : Francis ABRAHAM

**Rapporteurs : Yolanda Castrillejo Hernández (Universidad de Valladolid)
Catherine Bessada (Orléans, CEMHTI)**

**Membres : Jean-Paul Glatz (Karlsruhe, ITU)
Jérôme Lacquement (CEA Marcoule)
Daniel Avignant (Institut de Chimie de Clermont-Ferrand)
Catherine Renard (ENSCL)
Annabelle Laplace (CEA Marcoule)
Francis Abraham (USTL) Directeur de Thèse**

TITRE DE LA THESE :

Synthèse d'oxydes d'actinides en milieu chlorure fondu – Etudes structurales et mécanismes réactionnels

RESUME :

L'étude réalisée au cours de cette thèse concerne la synthèse d'oxydes d'actinides en fin de procédé pour la refabrication de combustible nucléaire. Cette synthèse est réalisée par précipitation des chlorures d'actinides (III) solubilisés en milieu sel fondu LiCl-CaCl₂ (30-70%_{mol}) à 700°C par bullage d'argon humide. La méthode de conversion est décrite dans un premier temps pour la coprecipitation du néodyme et du cérium. Les taux de conversion des lanthanides deux sont de l'ordre de 99,9% et les poudres obtenues sont composées principalement d'oxychlorure mixte Ce_{1-y}Nd_yOCl, et d'une faible proportion d'oxyde mixte Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x} pour les mélanges les plus riches en cérium. Un second oxychlorure Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O₃Cl est également obtenu mais uniquement dans des conditions spécifiques et en très faible quantité. La structure de cet oxychlorure est décrite au cours de cette étude. Le caractère partiellement oxydant de la méthode de conversion est responsable de l'oxydation d'une partie du cérium (III) au degré (IV). Dans le cas de la conversion de l'uranium par bullage d'argon humide, l'ensemble de l'uranium est oxydé pour former l'oxyde UO₂ comme unique composé. Le taux de conversion est supérieur à 99,9% pour cet élément, mais une partie de l'uranium est perdue par volatilisation au cours de la conversion. Enfin, la coconversion U(III)-Pu(III) met en évidence la plus grande sensibilité de l'uranium (III) comparativement au plutonium (III) vis-à-vis de la précipitation, responsable d'une précipitation successive des deux éléments, et aboutissant à la formation d'un mélange d'UO₂ et de PuO₂ avec des taux de conversion quantitatifs.

**Soutenance le 01 octobre 2012 à 10 Heures
Lieu amphi CERLA**