

Laboratoire : UCCS
Discipline : Sciences Physiques

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : RIVENET Murielle

N° d'ordre : 41281

JURY

Garant : Francis ABRAHAM, Professeur, Université de Lille

Rapporteurs : Nicolas DACHEUX, Professeur, Université de Montpellier
Stéphane GRANDJEAN, Chef de projet, CEA Marcoule
Vincent MAISONNEUVE, Professeur, Université du Maine

Membres : Olivier GUILLOU, Professeur, Université de Rennes
Isabelle HABLOT, Responsable R & D AREVA
Jean-François PAUWELS, Professeur, Université de Lille

TITRE

Cristallochimie de composés à base de lanthanides ou d'actinides : vanadates, oxalates, peroxydes

RESUME

Les travaux présentés portent sur des systèmes solides à base d'actinides légers (uranium, thorium) ou de lanthanides utilisés en tant qu'analogues chimiques des actinides au degré d'oxydation III, plutonium et américium notamment.

Les résultats présentés répondent à quatre objectifs entrant, pour leur majorité, dans le cadre de partenariats entre l'UCCS, le CEA Marcoule et AREVA NC :

- ♦ Mise en évidence de nouveaux composés,
- ♦ Etude de la relation entre conditions de synthèse, nature et morphologie des phases formées,
- ♦ Mise au point de méthodes de croissance cristalline adaptées à une utilisation en boîte à gants,
- ♦ Détermination des mécanismes de compensation de charge et de leurs conséquences sur la stabilité et la microstructure des phases.

La première partie porte sur les composés à matrice inorganique anionique de type uranyle-vanadate et uranyle-phosphate dont la charge est compensée par une amine protonée. De nouveaux isomères géométriques uranyle-vanadates, des composés de rapports U/V inédits ou une réduction surprenante de l'uranium VI en uranium IV ont été obtenus en sondant ces systèmes. A l'issue de ce travail une méthode de classification étendue à l'ensemble des uranyle-oxoanions de type uranophane a été proposée.

La seconde partie, en lien avec la chimie de l'aval du cycle du combustible nucléaire, s'intéresse aux oxalates d'éléments f (lanthanides et actinides) de degrés d'oxydation III et IV. Des méthodes de synthèse ou de croissance cristalline variées ont été mises en œuvre tant sur les systèmes modèles, à base de lanthanides, que sur les oxalates mixtes d'actinides III et IV envisagés comme précurseurs d'oxydes pour les combustibles nucléaires du futur.

Les résultats décrits en troisième partie sont relatifs au système uranium-peroxyde et intéressent plus particulièrement l'amont du cycle du combustible nucléaire. La conversion des concentrés uranifères en peroxyde d'uranium, $UO_4 \cdot 4H_2O$, via l'utilisation de peroxyde d'hydrogène a été validée et optimisée comme voie d'activation/purification des oxydes d'uranium en provenance des mines.

Les perspectives envisagées à la suite de ces travaux s'orientent autour de 3 axes en lien avec le domaine du nucléaire : orientation de la morphologie d'oxalates de lanthanide et/ou d'actinide, recherche de nouvelles matrices précurseurs d'oxydes mixtes et étude de nouvelles voies de purification/activation de concentrés uranifères par voie oxydante.

Soutenance le 2 décembre 2013 à 14 heures
Lieu : Amphi Petit, ENSCL