

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**N° d'ordre : 42172**

**NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Ellart Marine**

Ecole doctorale : SMRE

Laboratoire : Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS)

Discipline : Chimie du solide – chimie nucléaire

Si cotutelle, établissement partenaire : AREVA

**JURY :**

- Directeur(s) de thèse : Francis Abraham (Université Lille) – Stéphane Grandjean (CEA)
- Rapporteurs : Sylvie Delpéch (CNRS, IPN Orsay) – Vincent Maisonneuve (Université du Maine)
- Examineurs : Murielle Rivenet (ENSC-Lille), Gérard Cote (Chimie Paris), Marc Dubois (Université Blaise Pascal), Jérémie Nos (AREVA NC)

**SOUTENANCE : 15 Novembre 2016 – 14h30 – C7 amphithéâtre Loison**

**TITRE DE LA THESE :**

Nouveaux peroxydes d'uranyle et peroxydes mixtes, précurseurs d'oxydes

**RESUME :**

Afin de miser sur un nucléaire durable les recherches sur les cycles du futur doivent évoluer vers une co-gestion de l'ensemble des actinides et mieux, leur co-conversion. La préparation de solides mixtes intégrant l'uranium et le plutonium est actuellement privilégiée par voie oxalique. Cependant, l'utilisation de peroxydes mixtes comme précurseurs d'oxydes mixtes paraît une voie alternative.

En effet, la découverte récente de nombreux nano-clusters de peroxydes ou peroxy-oxalates d'uranyle, stabilisés par des cations mono- ou di- ou tri-valents permet d'envisager l'obtention de peroxydes mixtes. Ce travail a pour objectif de former des peroxydes mixtes d'uranium (VI) et de lanthanide (III), utilisé comme analogue des actinides (III), afin d'obtenir, *in fine*, des oxydes mixtes uranium-lanthanide par traitement thermique.

L'examen du système  $\text{UO}_2^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{O}_2^{2-}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  a permis, non seulement, d'affiner le diagramme d'existence des peroxydes et peroxy-oxalates d'uranyle et d'ammonium en fonction des concentrations des réactifs et du pH mais également d'obtenir douze nouvelles phases cristallines. A partir de pH 9 des phases amorphes précipitent et conduisent, après échange avec le néodyme (III) et calcination, à la formation d'oxydes mixtes homogènes qui intègrent 20 à 30% de néodyme au sein de l'oxyde final. Finalement l'utilisation de cations non labiles thermiquement a permis l'obtention de nouvelles phases U-Ca ou U-Rb.

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**N° order : 42172**

**NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : ELLART MARINE**

Doctoral School : SMRE

Laboratory : UCCS

Discipline : nuclear chemistry

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution : AREVA

**THESIS COMMITTEE :**

- Thesis supervisor(s) : Francis Abraham (University Lille) – Stéphane Grandjean (CEA)
- Referees : Sylvie Delpech (CNRS, IPN Orsay) – Vincent Maisonneuve (University of Maine)
- Examiners : Murielle Rivenet (ENSC-Lille), Gérard Cote (Chimie Paris), Marc Dubois (University Blaise Pascal), Jérémy Nos (AREVA NC)

**DEFENSE: November 15,2016 – 14h30 – C7 amphitheater Loison**

**TITLE OF THE THESIS :**

New uranyl peroxides and mixed peroxides, oxides precursors

**ABSTRACT :**

In order to improve nuclear energy industry sustainability, future research needs to focus on the use of co-management of actinides and their co-conversion. The synthesis of uranium/plutonium mixed oxide by oxalic approach is currently the preferred method. Nevertheless the use of mixed peroxides, like precursors of mixed oxides, is considered as an alternative pathway.

In fact, the recent advances on several uranyl peroxides or pero-oxalates nano-clusters stabilized by mono-, di- or tri-valent cations has permitted to investigate the formation of mixed peroxides. This study aims to investigate the formation of mixed uranium (VI) and lanthanide (III) peroxides leading to the formation of uranium-lanthanide mixed oxides, by heat treatment. Lanthanide (III) are used as actinides (III) analogs.

The study of the  $\text{UO}_2^{2+}/\text{NH}_4^+/\text{O}_2^{2-}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  system allowed us to (i) refine the domains of existence of uranyl and ammonium peroxide and pero-oxalates as a function of reactive concentrations or pH (ii) obtain twelve new crystalline phases. At pH 9 and above, amorphous phases precipitated and after neodymium (III) exchange and calcination, led to the formation of mixed oxides. Mixed oxides can thus incorporate from 20 to 30% of neodymium. Finally the use of non thermically labile cations permits the formation of new U-Ca or U-Rb phases.