

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

**N° d'ordre : 42431**

**NOM/PRENOM DU CANDIDAT : HAIDON Blaise**

Ecole doctorale : ED SMRE  
Laboratoires : UCCS (UMR CNRS 8181) / LPCA (CEA Marcoule DMRC/SFMA)  
Discipline : Chimie des matériaux  
Si cotutelle, établissement partenaire :

**JURY :**

- Directeur(s) de thèse : Rivenet Murielle
- Rapporteurs : Muhr Hervé, Deschanel Xavier
- Examineurs : Valmalette Jean-Christophe, Grandjean Stéphane, Abraham Francis, Roussel Pascal, Arab-Chapelet Bénédicte
- Invitée : Hablot Isabelle

**SOUTENANCE : 25/10/2017 – 14 h 30 - Amphithéâtre de l'IRCICA – Parc scientifique de la Haute-Borne – 50 Avenue du Halley, Villeneuve d'Ascq**

**TITRE DE LA THESE :**

Synthèse de complexes d'actinides à propriétés physico-chimiques contrôlées pour la fabrication de combustibles oxyde

**RESUME :**

Dans le cadre des recherches sur le traitement-recyclage des combustibles nucléaires du futur, la conversion oxalique, éprouvée industriellement pour le plutonium (IV), est le procédé de référence envisagé pour la production finale d'oxydes d'actinides. L'optimisation de ce procédé, basé sur une étape de précipitation oxalique suivie de la calcination en oxyde de l'oxalate précipité, nécessite de maîtriser les propriétés des solides formés dès l'étape initiale de précipitation. La morphologie de l'oxalate, conservée après calcination en oxyde, impacte toutes les étapes du procédé. Dans ce contexte, cette étude s'intéresse à la modulation de la morphologie des oxalates d'actinides tétravalents, thorium (IV) et plutonium (IV), grâce à l'ajout d'additifs organiques dans le milieu de précipitation.

Les molécules sélectionnées, choisies parmi les composés dits « CHON » possédant des capacités de complexation et/ou de précipitation des actinides, présentent différents impacts sur la structure cristalline des oxalates précipités, la morphologie des particules, leur taille et/ou leur agglomération. L'analyse du solide, combinée aux mesures de solubilité, de cinétiques de nucléation, de croissance et de noyaux d'agglomération, conduit à proposer des mécanismes pour chaque modulation, sur la base desquels les différences entre oxalate de thorium (IV) et oxalate de plutonium (IV) sont discutées.

La méthodologie multidisciplinaire développée dans le cadre de ce travail conduit à des propositions de renforcement de l'impact des additifs utiles dans une perspective de transposition à d'autres systèmes chimiques et notamment d'autres oxalates d'actinides ou de mélanges d'actinides.

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES****N° order : 42431****NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : HAIDON Blaise**

Doctoral School : ED SMRE

Laboratories : UCCS (UMR CNRS 8181) / LPCA (CEA Marcoule DMRC/SFMA)

Discipline : Chemistry of materials

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

**THESIS COMMITTEE :**

- Thesis supervisor(s) : Rivenet Murielle

- Referees : Muhr Hervé, Deschanel Xavier

- Examiners : Valmalette Jean-Christophe, Grandjean Stéphane, Abraham Francis, Roussel Pascal, Arab-Chapelet Bénédicte

- Guest : Hablot Isabelle

**DEFENSE : 10/25/2017 – 14 h 30 - Amphithéâtre de l'IRCICA – Parc scientifique de la Haute-Borne – 50 Avenue du Halley, Villeneuve d'Ascq****TITLE OF THE THESIS :****Synthesis of actinides complexes with controlled physico-chemical properties for oxide fuels production****ABSTRACT :**

Considering the treatment and recycling of future nuclear fuels, the oxalic conversion, which is used at an industrial scale for plutonium (IV) reprocessing, is the synthesis route considered as a reference for the future actinides oxides elaboration. In order to improve this process, based on the actinide oxalate precipitation and the calcination of the precipitate into oxide, a control of the solid properties at the precipitation step is necessary. This is particularly due to the impact of the oxalate morphology at all the stages of the process, up to the calcination at which the oxalate morphology is kept. This study deals with morphology modulations of tetravalent actinides oxalates, thorium (IV) and plutonium (IV), by addition of organic compounds in the precipitation medium.

Several impacts of selected "CHON" additives were identified. The molecules, chosen among the actinides complexing and precipitating agents, can act on the crystal structure of the precipitates, the particles morphology, their size and/or their agglomeration. Solid-state analyses combined with the measurements of solubility, nucleation rates, crystal growth rates and agglomeration kernels, allow to shed light on the mechanisms underlying the morphology modulations. This work shows some differences between the behavior of thorium (IV) oxalate and plutonium (IV) oxalate systems. Their origins are discussed in the manuscript. The multidisciplinary methodology developed during this work leads to suggest how to re-inforce the additives morphological impacts which can be useful in view of a transposition to other chemical systems, especially other actinides or mixed-actinides oxalates.