

Abstract

The rising global energy demand, intimately coupled with the need to replace fossil fuels to reduce the carbon footprint, is driving the expansion of renewable energy sources and nuclear power. Actinides, particularly uranium, which is the most widely used, and thorium, which offers a high future potential and enhanced safety, are among the most important nuclear fuel sources in advanced reactor systems. The development of novel materials, particularly for thorium, is essential to advance its utilization in emerging energy technologies. Furthermore, actinide (Th, U) oxides possess promising physicochemical properties, making them attractive candidates for energy related applications beyond nuclear power. Accordingly, the scientific objectives of this thesis focused on the rational design of novel actinide molecular precursors to enable a targeted synthesis of functional actinide-based oxide materials.

New Th(IV) complexes in homoleptic (e.g. $[\text{Th}(\text{tfb-me})_4]$) and heteroleptic (e.g. $[\text{Th}(\text{tfb-me})_2(\text{O}^i\text{Pr}_2)]$) configurations were synthesized and applied as molecular single-source precursors for the chemical vapor deposition (CVD) of ThO_2 thin films. By carefully selecting the ligands and modifying the coordination environment, the volatility of a range of Th complexes was successfully reduced from 160 °C to 100 °C (10^{-5} mbar), by tuning the ligand periphery responsible for intermolecular interactions. A detailed investigation of the influence of substrate temperature enabled the controlled deposition of thorium dioxide coatings with varying morphologies, ranging from dense to porous grown structures.

While alkoxides are established single-source precursors for metal oxides, a significant gap remains in the study of heterobimetallic alkoxides of the actinides. In this thesis, a series of new heterobimetallic actinide (Th(IV), U(IV), U(V)) alkoxides incorporating monovalent group 1 metals, divalent group 14 elements, trivalent transition metals and group 13 metals were synthesized and comprehensively characterized, with respect to their structural properties and potential applications.

For the first time, heterobimetallic actinide alkoxides were explored in targeted synthetic approaches for the fabrication of functional complex actinide oxide materials. For example $[\text{ThFe}(\text{O}^t\text{Bu})_7]$ was applied as single-source molecular precursor in the chemical vapor deposition of thorium iron oxide (ThFeO_x) coatings. High-Energy Resolution Fluorescence Detected X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (HERFD-XANES) of the ThFeO_x films helped to evaluate the influence of varying deposition techniques (metal organic CVD, magnetic field

assisted CVD) and manipulations (post thermal treatment) on the oxidation state of the iron centers within the thin film materials.

ThFeO_x films deposited on FTO electrodes were tested as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, showing moderate activity (overpotentials of 451 – 508 mV at -5 mA cm⁻² and 533 – 653 mV at -10 mA cm⁻²) and remarkable stability, with continuous operation over eight days without delamination in the electrolyte. In contrast, binary iron oxide thin film catalysts exhibited higher activity toward the hydrogen evolution reaction (overpotentials of 154 – 163 mV at -5 mA cm⁻² and 310 – 315 mV at -10 mA cm⁻²) but showed significantly lower stability, detaching from the substrate after only 100 seconds of operation. This remarkable stability is attributed to the high structural integrity and chemical resistance of thorium dioxide.

Similarly, distinct lithiated actinide oxides, such as Li₂UO₄, were synthesized from heterobimetallic lithium uranium alkoxides. Notably, lithium uranate(V) (LiUO₃) was utilized as a stable anode material in a lithium-ion battery (half-cell) performing for over 500 cycles with an average specific capacity of 131 mAh g⁻¹. This work provides an initial insight into the vast potential of heterometallic actinide oxides as functional materials for energy applications beyond nuclear fuels.

Zusammenfassung

Der weltweit steigende Energiebedarf, der eng mit der Notwendigkeit verknüpft ist, fossile Brennstoffe zur Reduzierung des CO₂-Fußabdrucks zu ersetzen, treibt den Ausbau erneuerbarer Energiequellen sowie der Kernenergie voran. Actinoide, insbesondere Uran, das derzeit am häufigsten eingesetzt wird, und Thorium, das ein hohes zukünftiges Potenzial sowie erhöhte Sicherheit bietet, zählen zu den wichtigsten nuklearen Brennstoffquellen in fortschrittlichen Reaktorsystemen. Die Entwicklung neuartiger Materialien, insbesondere für Thorium, ist entscheidend, um dessen Nutzung in zukünftigen Energietechnologien voranzubringen. Darüber hinaus besitzen Actinoid-Oxide (Th, U) vielversprechende physikochemische Eigenschaften, die sie zu attraktiven Kandidaten für energiebezogene Anwendungen jenseits der Kernenergie machen. Entsprechend lag der wissenschaftliche Fokus dieser Arbeit auf dem rationalen Design neuartiger molekularer Actinoid-Präkursoren, um eine gezielte Synthese funktionaler Actinoid-basierter Oxidmaterialien zu ermöglichen.

Neue Th(IV)-Komplexe in homoleptischer (z. B. [Th(tfb-mea)₄]) und heteroleptischer (z. B. [Th(tfb-mea)₂(OⁱPr)₂]) Konfiguration wurden synthetisiert und als molekulare Single-Source-Präkursoren für die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von ThO₂-Dünnschichten eingesetzt. Durch die gezielte Auswahl der Liganden und die Modifikation der Koordinationsumgebung konnte die Flüchtigkeit einer Reihe von Th-Komplexen erfolgreich von 160 °C auf 100 °C (10⁻⁵ mbar) reduziert werden, indem die für intermolekulare Wechselwirkungen verantwortliche Ligandenperipherie angepasst wurde. Eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur ermöglichte die kontrollierte Abscheidung von Thoriumdioxid-Schichten mit unterschiedlichen Morphologien, die von dichten bis hin zu porösen Wachstumsstrukturen reichten.

Während Alkoxide als Single-Source-Präkursoren für Metalloxide etabliert sind, besteht weiterhin eine erhebliche Forschungslücke hinsichtlich heterobimetallischer Alkoxide der Actinoide. In dieser Arbeit wurde eine Reihe neuer heterobimetallischer Actinoid-Alkoxide (Th(IV), U(IV), U(V)) synthetisiert, welche einwertige Metalle der Gruppe 1, zweiwertige Elemente der Gruppe 14, dreiwertige Übergangsmetalle sowie Metalle der Gruppe 13 enthalten. Diese Verbindungen wurden im Hinblick auf ihre strukturellen Eigenschaften und potenziellen Anwendungen umfassend charakterisiert.

Erstmals wurden heterobimetallische Actinoid-Alkoxide in gezielten Synthesestrategien zur Herstellung funktionaler komplexer Actinoidoxid-Materialien untersucht. So wurde beispielsweise $[\text{ThFe}(\text{O}^t\text{Bu})_7]$ als molekularer Single-Source-Präkursor für die chemische Gasphasenabscheidung von Thorium-Eisen-Oxid-Schichten (ThFeO_x) eingesetzt. Hochauflösende fluoreszenzdetektierte Röntgenabsorptions-Nahkantenspektroskopie (HERFD-XANES) der ThFeO_x -Filme ermöglichte die Bewertung des Einflusses unterschiedlicher Abscheidungstechniken (metallorganische CVD, magnetfeldunterstützte CVD) sowie nachträglicher Modifikationen (thermische Nachbehandlung) auf den Oxidationszustand der Eisenzentren innerhalb der Dünnschichtmaterialien.

Auf FTO-Elektroden abgeschiedene ThFeO_x -Schichten wurden als Elektrokatalysatoren für die Wasserstoffentwicklungsreaktion untersucht und zeigten eine moderate Aktivität (Überspannungen von 451-508 mV bei 5 mA cm^{-2} und 533-653 mV bei 10 mA cm^{-2}) sowie eine bemerkenswerte Stabilität mit kontinuierlichem Betrieb über acht Tage ohne Delamination im Elektrolyten. Im Gegensatz dazu wiesen binäre Eisenoxid-Dünnschichtkatalysatoren zwar eine höhere Aktivität gegenüber der Wasserstoffentwicklungsreaktion auf (Überspannungen von 154-163 mV bei 5 mA cm^{-2} und 310-315 mV bei 10 mA cm^{-2}), zeigten jedoch eine deutlich geringere Stabilität und lösten sich bereits nach etwa 100 Sekunden Betrieb vom Substrat. Diese außergewöhnliche Stabilität der ThFeO_x -Schichten wird auf die hohe strukturelle Integrität und chemische Beständigkeit von Thoriumdioxid zurückgeführt.

In ähnlicher Weise wurden verschiedene lithierte Actinoidoxide, wie beispielsweise Li_2UO_4 , aus heterobimetallischen Lithium-Uran-Alkoxiden synthetisiert. Insbesondere Lithium-Uranat(V) (LiUO_3) wurde als stabiles Anodenmaterial in einer Lithium-Ionen-Batterie (Halbzelle) eingesetzt und zeigte über mehr als 500 Zyklen eine durchschnittliche spezifische Kapazität von 131 mAh g^{-1} . Diese Arbeit liefert damit einen ersten Einblick in das große Potenzial heterometallischer Actinoidoxide als funktionale Materialien für energiebezogene Anwendungen jenseits nuklearer Brennstoffe.