



HAL
open science

Matériaux innovants pour la rétention sélective de césium et de strontium à partir de solutions aqueuses multi-composants : synthèse, optimisation et évaluation des performances

Delhia Alby

► To cite this version:

Delhia Alby. Matériaux innovants pour la rétention sélective de césium et de strontium à partir de solutions aqueuses multi-composants : synthèse, optimisation et évaluation des performances. Matériaux. Université Montpellier, 2017. Français. NNT : 2017MONTT168 . tel-03035367

HAL Id: tel-03035367

<https://theses.hal.science/tel-03035367>

Submitted on 2 Dec 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche UMR5253

**Matériaux innovants pour la rétention sélective de
césium et de strontium à partir de solutions aqueuses
multi-composants : synthèse, optimisation et
évaluation des performances**

Présentée par Delhia ALBY

Le 06 Octobre 2017

Sous la direction de Jerzy ZAJAC
et Clarence CHARNAY

Devant le jury composé de

M. J. BRUNO, Professeur, Universitat Politècnica de Catalunya
M. F. LEROUX, Directeur de recherche, Université Clermont Auvergne
M. T. DEVIC, Chargé de recherche, Université de Nantes
M. M. CRETIN, Professeur, Université de Montpellier
M. J. ZAJAC, Professeur, Université de Montpellier
M. C. CHARNAY, Maître de conférences, Université de Montpellier

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Président du jury
Directeur de thèse
Co-encadrant de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Je voulais tout d'abord remercier les membres du jury pour la discussion très intéressante qui a eu lieu lors de la soutenance. Je remercie particulièrement les deux rapporteurs Jordi Bruno et Fabrice Leroux.

Je voulais aussi remercier mes deux directeurs de thèse, Jerzy Zajac et Clarence Charnay qui ont su m'accompagner tout au long de ces trois ans et ont été là quand j'avais des questions. Je ressors plus riche de nos échanges.

Je remercie également tous les membres du projet et plus particulièrement Fabrice Salles qui a mis à ma disposition ses compétences en modélisation mais aussi Amine Geneste et Bénédicte Prélot pour l'aide qu'ils m'ont apportée méthodologie en ce qui concerne les études de performances sur HPLC et la calorimétrie.

Je voudrais aussi remercier Laurent Bernaud non seulement pour son assistance lors des synthèses, notamment lors des vérifications des stabilités en températures, mais aussi pour toutes nos discussions.

Tous mes remerciements vont aussi à toutes les personnes qui ont été impliquées de près ou de loin dans ce travail, que ce soit pour leurs conseils ou pour les techniques de caractérisation.

Une pensée très spéciale va à l'équipe AIME, aux thésards, post docs et permanents et notamment à Alia, Léa, Rosa, Charlotte, mais aussi à Bernard, Monique et beaucoup d'autres ! Je voudrais aussi remercier particulièrement ma famille mais aussi mes amis et notamment Céline qui a relu plusieurs fois le manuscrit pour traquer les fautes et dont le téléphone a souvent sonné quand j'en avais besoin.

J'ai aussi une pensée pour Julien Belloc qui aurait dû soutenir sa thèse cette année avec moi et qui n'en aura jamais l'occasion.

Matériaux innovants pour la rétention sélective de césium et de strontium à partir de solutions aqueuses multi-composants : synthèse, optimisation et évaluation des performances

Ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux afin de proposer une alternative dans le cadre de la dépollution nucléaire. Dans une première partie bibliographique, les principaux matériaux inorganiques utilisés pour ce procédé sont décrits en précisant leurs capacités de sorption. Les matériaux lamellaires apparaissent comme possédant un fort potentiel pour cette application. Deux solides ont retenu notre attention : les nanostructures à base de vanadates et de manganates.

Des synthèses solvothermales sous flux micro-ondes de ces composés sont ensuite développées, afin d'obtenir une structuration sous forme de nanotubes de vanadates et de nanofleurs de manganates. Une optimisation des vanadates a ainsi été menée en évaluant l'impact de différents facteurs (par exemple, temps de maturation, temps de chauffage, nature et quantité de *templates*) sur les propriétés structurales et texturales des produits synthétisés. L'enroulement des feuillets est fortement influencé à la fois par la quantité d'amine et sa structure chimique. En effet, seules les amines à longue chaîne conduisent à l'obtention de nanotubes de façon homogène. Une analyse structurale a également été menée pour les deux types de composés en couplant les données expérimentales et celles obtenues par simulation.

Les performances de sorption et la sélectivité des matériaux dans différents milieux (eau ultra-pure, eau de rivière) ont été évaluées vis-à-vis du césium et du strontium, seuls ou en mélange. Les résultats montrent clairement une sélectivité très forte des vanadates vis-à-vis du Cs^+ et des manganates pour le Sr^{2+} , même en milieu compétitif.

La calorimétrie et la simulation moléculaire ont finalement été couplées pour mieux décrire les processus de sélectivité.

Mots-clés : Synthèse hydrothermale, synthèse micro-ondes, nanostructures manganates, nanomatériaux lamellaires, nanotubes de vanadates, césium, strontium, adsorption, décontamination.

Innovative materials for selective retention of cesium and strontium from aqueous multi-component solutions: synthesis, optimization and assessment of performance

This work focuses on the synthesis and characterization of new nanostructured materials that can be potentially proposed as alternatives in the field of nuclear decontamination. The first part is devoted to the state of the art on the use of inorganic materials for decontamination purposes, with the emphasis placed on their sorption capacity and selectivity. The layered materials are considered as offering potential for such applications. In consequence, the main efforts in this work have been focused on manganate and vanadate nanostructures.

Solvothermal synthesis of these materials was developed on the basis of micro-wave oven procedures to control the materials structuring, thus leading to vanadate nanotubes and manganate nanoflowers. The optimization of vanadates was carried out by taking into account the effect of various factors (e.g., duration of maturation and heating stages, nature and mass of the template) on both the structural and textural properties of the resulting substrates. It was demonstrated that the scrolling of the layers was strongly influenced by the amount of amine and its chemical structure. Indeed, only the amine templates possessing long chains allowed homogeneous nanotubes to be achieved. More information about the structuring process was inferred when coupling experimental and simulation approaches.

The sorption performance of the resulting solid materials in terms of sorption capacity and selectivity was assessed in model and simulated systems obtained by using either ultra-pure or river water with an adequate composition as solvent to prepare aqueous solutions of strontium or/and cesium. The results of sorption experiments clearly indicated strong selectivity of the vanadate structures toward Cs^+ and that of the manganate ones toward Sr^{2+} , even under conditions of competition among various ionic species.

Direct calorimetry measurements of heat effects accompanying sorption were correlated with the results of molecular simulation studies to shed more light on the origin of the improved sorption selectivity.

Key words: Hydrothermal synthesis, micro-wave synthesis, layered nanomaterials, manganate nanostructures, vanadate nanotubes, cesium, strontium, adsorption, decontamination process

Table des matières

Table des illustrations.....	10
Table des tableaux.....	14
I. Introduction.....	16
II. Généralités.....	21
1. Les déchets nucléaires.....	22
1.1. Les déchets radioactifs.....	22
1.1.1. Le verre.....	24
1.1.2. Le ciment.....	25
1.1.3. Le bitume.....	25
1.2. Types de radionucléides à décontaminer.....	26
1.3. Procédés de décontamination.....	27
1.3.1. Coprécipitation et décantation.....	28
1.3.2. Échange d'ions - Sorption.....	29
1.3.2.1. Phénomène de sorption.....	29
1.3.2.2. L'échange d'ions.....	30
1.3.2.3. Résines échangeuses d'ions.....	31
1.3.2.4. Autres matériaux inorganiques.....	31
2. Matériaux pour la décontamination.....	32
2.1. Les argiles.....	32
2.2. Les zéolithes.....	33
2.3. Autres matériaux inorganiques pour l'adsorption de césium et strontium.....	34
3. Conclusion.....	53
III. Méthodes expérimentales et simulations moléculaires.....	60
1. Synthèse sous flux micro-ondes.....	61

2. Caractérisations du solide	61
2.1. Diffraction des Rayons X.....	62
2.1.1. Caractérisation à température ambiante.....	62
2.1.2. Caractérisation en température	62
2.2. Analyse chimique.....	62
2.2.1. L'analyse élémentaire	63
2.2.2. Couplage plasma induit par haute fréquence – Spectroscopie optique (ICP-OES) 63	
2.2.3. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	63
2.3. Infrarouge (IR)	63
2.4. Imagerie	63
2.4.1. Microscope Électronique à Balayage (MEB)	64
2.4.2. Microscopie Électronique à Transmission (MET).....	64
2.5 Analyse Thermogravimétrique/Calorimétrique Différentielle à Balayage (ATG/DSC)	64
3. Étude des performances d'adsorption des matériaux synthétisés	64
3.1. Principe	65
3.2. Méthode expérimentale.....	67
3.3. Milieux étudiés.....	68
4. Étude par calorimétrie	69
5. Modélisation	70
5.1. Aspect structural	70
5.2. Prédiction des spectres infrarouge (IR).....	71
5.3. Prédiction des interactions existant entre le réseau et les cations extra-réseau	71
5.4. Prédiction des conformations des amines dans les structures vanadates en fonction de la longueur de la chaîne.	72
IV. Matériaux	75
1. Matériaux lamellaires.....	76
2. Synthèse sous flux micro-ondes.....	80

3. Matériaux à base de vanadium.....	83
3.1. Élaboration et caractérisation des nanotubes de vanadates.....	85
3.1.1. Synthèse des nanotubes de vanadates en utilisant l'hexadécylamine comme agent structurant	86
3.1.2. Caractérisations : nanotubes de vanadates formés avec l'hexadécylamine en tant qu'agent structurant	89
3.1.3. Étude de l'impact de différentes amines sur les propriétés texturales du matériau	95
3.2. Échange de l'hexadécylamine par les ions ammonium	104
3.2.1. Protocole d'échange.....	104
3.2.2. Caractérisation du matériau échangé	105
3.2.3. Échange de l'amine par l'ammonium pour les différentes amines considérées ..	110
3.3. Conclusion	113
4. Matériaux à base de manganèse.....	114
4.1. Synthèse du matériau	116
4.2. Caractérisation des nanofleurs de manganates	117
4.3. Synthèse sans amine.....	119
4.4. Conclusion	121
V. Applications	129
1. Matériaux à base de vanadium.....	130
1.1. Détermination des performances d'adsorption pour les matériaux non échangés...	131
1.1.1. Adsorption du césium dans un mélange éthanol/eau	131
1.1.2. Adsorption du césium dans l'eau EUP	132
1.2. Étude de l'adsorption d'ions dans les vanadates dont l'amine a été échangée	133
1.3. Performances d'adsorption de césium dans les nanotubes de vanadates échangés dans les eaux EUP et RdE	134
1.3.1. Vanadates dont l'amine a été échangée une fois par l'ammonium.....	135
1.3.2. Vanadates dont l'amine a été échangée deux fois par l'ammonium.....	137
1.4. Optimisation du matériau pour la sorption de césium	139

1.4.1. Utilisation de différents ratios vanadium : hexadécylamine.....	139
1.4.2. Utilisation de différentes amines.....	140
1.4.3. Comparaison entre les vanadates synthétisés à partir d’heptylamine et d’hexadécylamine	141
1.4.3.1. Étude dans l’eau EUP	141
1.4.3.2. Étude dans l’eau RdE.....	143
1.5. Adsorption de strontium	144
1.5.1. Vanadates dont l’amine a été échangée une fois par l’ammonium.....	145
1.5.2. Vanadates dont l’amine a été échangée une fois par l’ammonium.....	146
1.6. Adsorption compétitive Cs ⁺ /Sr ²⁺ dans l’eau EUP	147
1.6.1. Vanadates dont l’amine a été échangée une fois par l’ammonium.....	147
1.6.2. Vanadates dont l’amine a été échangée deux fois par l’ammonium.....	148
1.7. Conclusions.....	149
2. Matériaux à base de manganèse.....	150
2.1. Adsorption dans eau ultra-pure et eau de source - synthèse avec utilisation d’amine	150
2.1.1. Adsorption du strontium	151
2.1.2. Étude de la compétition du calcium.....	152
2.1.3. Adsorption de césium	153
2.1.4. Adsorption pour un mélange Cs ⁺ /Sr ²⁺ dans l’eau EUP.....	155
2.1.5. Étude des effets thermiques par micro-calorimétrie des nanofleurs synthétisées avec amine lors de la sorption d’ions.....	156
2.2. Synthèse sans amine	157
2.3. Conclusion	158
3. Mélange de matériaux (nanofleurs de manganates synthétisées avec amine et vanadates avec hexadécylamine).....	159
4. Le devenir du matériau	160
4.1. Matériau à base de vanadate contenant du césium	161

4.2. Manganates échangés au strontium	163
4.3. Conclusion	164
VI. Conclusions et Perspectives	167
1. Conclusions.....	168
2. Perspectives.....	172
Annexes	174

Table des illustrations

Figure II.1 : Répartition des déchets nucléaires par secteur économique ¹	22
Figure II.2 : Schéma d'un réacteur et décanteur semi-fermé	28
Figure II.3: Modèle simplifié de la double couche ionique	30
Figure III.4 : Schéma et photo du montage HPLC utilisé	65
Figure III.5 : Exemple de résultats obtenus par HPLC pour l'adsorption de césium sur des vanadates	66
Figure III.6 : Représentation d'une isotherme d'adsorption	68
Figure IV.7 : Exemples de matériaux 2D ⁶	76
Figure IV.8 : Échange schématique d'ion avec fermeture des feuillets dans les matériaux lamellaires	77
Figure IV.9 : Exemple de différentes nanostructures produites à partir de suspensions colloïdales de nano-feuillets ¹	78
Figure IV.10 : Méthode de préparation des matériaux 2D	79
Figure IV.11 : Comparaison de méthode de chauffage (a) sur plaque chauffante et (b) par traitement micro-ondes ²¹	81
Figure IV.12 : Molécules dipolaires qui essaient de s'aligner avec un champ électrique oscillant ¹⁹	82
Figure IV.13 : Mécanisme de formation des nanotubes par (b) enroulement des (a) feuillets ⁴²	85
Figure IV.14 : Diffractogrammes (petits angles) pour différentes synthèses de nanotubes de vanadates en fonction de différents paramètres détaillés dans le Tableau IV.5	87
Figure IV.15 : Clichés pour différentes synthèses de nanotubes de vanadates réalisés par microscopie électronique à balayage en fonction de différents paramètres détaillés dans le Tableau IV.5	87
Figure IV.16 : (a) Nanotubes de vanadates contenant de l'hexadécylamine après synthèse sous flux micro-ondes, (b) nanotubes de vanadates échangés dont l'amine a été échangée une fois par de l'ammonium, (c) feuillets de vanadates (nanotubes de vanadates échangés deux fois), (images MET à gauche et MEB à droite)	92
Figure IV.17 : Diffractogrammes à température ambiante pour (a) les nanotubes de vanadates avec amine (insert des petits angles), (b) Comparaison entre le diffractogramme simulé (bleu) obtenu à partir d'une structure théorique pour prendre en considération la stœchiométrie imposée par l'amine contenue dans l'espace interfoliaire, et celui expérimental (noir)	93
Figure IV.18 : Évolution de la perte de masse mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG) des nanotubes de vanadates sous N ₂	94
Figure IV.19 : Détermination de la surface spécifique simulée par simulation Monte Carlo pour (a) la structure contenant l'amine, (b) pour la structure contenant l'ion ammonium. La distance interfoliaire est imposée à la valeur expérimentale	95
Figure IV.20 : Représentation de la structure de la (a) propylamine, (b) heptylamine, (c) 3-phénylpropylamine, (d) décylamine, (e) dodécylamine, (f) hexadécylamine, (g) stéarylamine, (h) dodécylamine	96

Figure IV.21 : Matériaux obtenus après synthèse hydrothermale : (a) sans amine, ou en utilisant (b) la propylamine, (c) l'heptylamine, (d) la 3-phénylpropylamine, (e) la décylamine, (f) la dodécylamine, (g) l'hexadécylamine, (h) la stéarylamine	97
Figure IV.22 : Différentes conformations pour l'amine entre les feuillets de vanadates : (a) bout à bout perpendiculaires, (b) bout à bout avec un angle α , (c) perpendiculaires avec un chevauchement des chaînes carbonées, (d) recouvrement des chaînes avec un angle α par rapport à l'espace basal	99
Figure IV.23 : Diffractogramme aux petits angles des vanadates synthétisés à partir de phénylpropylamine.....	100
Figure IV.24 : Corrélation linéaire de différents paramètres des amines (a) distance interfoliaire en fonction du nombre de carbones dans la chaîne, (b) taille des amines en fonction de la distance interfoliaire.....	100
Figure IV.25 : Répartition de l'amine dans les feuillets.....	102
Figure IV.26 : Orientation en fonction de la longueur de chaîne des molécules d'amine dans les vanadates : (a) propylamine, (b) heptylamine, (c) décylamine, (d) dodécylamine, (e) hexadécylamine, (f) phénylpropylamine, (g) stéarylamine.....	103
Figure IV.27 : Dispersion hydrophobe des nanotubes de vanadates dans de l'eau ultra-pure	104
Figure IV.28 : (a) Diffractogrammes des nanotubes de vanadates dont l'amine a été échangée une fois par de l'ammonium (bleu), deux fois (rouge), (b) Diffractogramme simulé (rouge) obtenu à partir d'une structure de l'oxyde de vanadium modifiée pour prendre en considération l'insertion de NH_4^+ dans l'espace interfoliaire et celui expérimental (noir)	107
Figure IV.29 : Spectres infrarouge pour les solides après synthèse contenant de l'amine (a), après un échange avec NH_4^+ (b), après deux échanges (c). Spectre infrarouge simulé pour NH_4^+ (bleu), l'amine (noir) et l'oxyde de vanadium contenant du NH_4^+ (rouge) (d).	108
Figure IV.30 : Diffractogrammes en température sous vide à 25°C (noir), 100°C (rouge), 200°C (bleu), 300°C (orange), 400°C (vert), 500°C (violet), retour à 25°C (rose) pour (a) les nanotubes de vanadates avec amine et (b) les nanotubes de vanadates dont l'amine a été échangée une fois par des ions ammonium.....	109
Figure IV.31 : Analyse thermogravimétrique sous N_2 des nanotubes de vanadates dont l'amine a été échangée par des ions ammonium	110
Figure IV.32 : DRX des vanadates avec l'hexadécylamine échangée trois fois (vert) et avec l'heptylamine échangée une fois (orange).....	113
Figure IV.33 : Nanostructures (a & b) fleurs, (c & d) tubes pour les oxydes de manganates	114
Figure IV.34 : Conversion réversible de la birnessite à la birnessite déshydratée (à gauche) et à la busserite (à droite).....	115
Figure IV.35 : Schéma du modèle de délamination – réassemblage dans le cas de l'échange du Na par Cs dans la birnessite ⁶⁴	116
Figure IV.36 : Nanofleurs de manganates après synthèse micro-ondes par (a) MET et (b) MEB	117
Figure IV.37 : Diffractogrammes des nanofleurs de manganates : (a) à température ambiante expérimentale (noir) et simulé (rouge) ; (b) en température sous vide à 25°C (noir), 100°C (rouge), 200°C (bleu), 300°C (orange), 400°C (vert), 500°C (violet), 600°C (cyan), retour 25°C (rose).....	117
Figure IV.38 : Analyse thermogravimétrique des nanofleurs de manganates sous N_2	119
Figure IV.39 : Nanofleurs de manganates sans amine observées (a) par MEB et (b) par MET	119

Figure IV.40 : Diffractogrammes pour l'échantillon de nanofleurs de manganates pour la synthèse avec de l'amine (noir) et sans amine (rouge)	120
Figure V.41 : Isotherme d'adsorption de césium pour les nanotubes de vanadates contenant l'hexadécylamine	132
Figure V.42 : Étude mono-composante (a) d'adsorption, (b) calorimétrique du césium (carré) et du strontium (rond).....	133
Figure V.43 : Étude multi-composants (mélange Cs ⁺ /Sr ²⁺) (a) d'adsorption, (b) calorimétrique (effet total) du césium (carré) et du strontium (rond).....	134
Figure V.44 : Isothermes d'adsorption du césium dans les nanotubes de vanadates dans l'eau ultra-pure (rouge) et RdE (bleu).....	136
Figure V.45 : Observation par HPLC de l'évolution de la concentration du Mg ²⁺ et Ca ²⁺ dans RdE seule (noir), avec les vanadates dans RdE (bleu), et RdE avec la présence de césium (vert)	137
Figure V.46 : Isothermes d'adsorption du césium dans les nanotubes de vanadates dans l'eau ultra-pure (rouge) et RdE (bleu).....	138
Figure V.47 : Isothermes d'adsorption sur les matériaux vanadates pour des ratios amine : vanadium différents.....	140
Figure V.48 : Adsorption de césium sur des matériaux à base de vanadates avec différentes longueurs de chaîne dans l'eau ultra-pure.....	141
Figure V.49 : Isothermes d'adsorption pour le césium dans les vanadates après trois échanges (vert) et dans les vanadates à base d'heptylamine (orange) dans l'eau ultra-pure	142
Figure V.50 : Étude du relargage d'ammonium présent dans le matériau lors de l'adsorption de césium pour les vanadates échangés une fois en vert, deux fois en bleu, trois fois en rose et le solide à base de C7 échangé une fois en orange.....	143
Figure V.51 : Isothermes d'adsorption pour le césium dans les vanadates après trois échanges de l'hexadécylamine (vert) et dans les vanadates à base d'heptylamine (orange) dans RdE	144
Figure V.52 : Isothermes d'adsorption du strontium dans les nanotubes de vanadates dans l'eau ultra-pure (rouge) et RdE (bleu).....	145
Figure V.53 : Observation par HPLC de l'évolution de la concentration du Mg ²⁺ et Ca ²⁺ dans RdE seule (noir), avec les vanadates dans RdE (bleu) et dans RdE en présence de strontium (vert)	146
Figure V.54 : Isothermes d'adsorption du strontium dans les nanotubes de vanadates dans l'eau ultra-pure (rouge) et RdE (bleu).....	146
Figure V.55 : Isothermes d'adsorption du mélange césium (carré rouge) / strontium (rond bleu) dans les nanotubes de vanadates échangés une fois (a) à force ionique constante, (b) avec les mêmes concentrations totales dans EUP	148
Figure V.56 : Isothermes d'adsorption du mélange césium (carré rouge) / strontium (rond bleu) dans les nanotubes de vanadates échangés deux fois à force ionique constante dans EUP ...	149
Figure V.57 : Isothermes d'adsorption du strontium dans les nanofleurs de manganates dans l'eau ultra-pure (rouge), MR (vert) et RdE (bleu).....	151
Figure V.58 : Quantité de potassium relarguée lors de l'adsorption de strontium.....	152
Figure V.59 : Isothermes d'adsorption dans les nanofleurs de manganates dans l'eau ultra-pure pour le strontium (rond bleu) et le calcium (étoile cyan) (a) adsorbé séparément, (b) en co-adsorption	153
Figure V.60 : Isothermes d'adsorption du césium dans les nanofleurs de manganate dans l'eau ultra-pure (rouge), MR (vert) et RdE (bleu).....	154

Figure V.61 : Observation par HPLC de l'évolution de la concentration du Mg^{2+} et Ca^{2+} dans RdE seule (bleu), avec les manganates dans RdE (noir) et RdE en présence de césium (vert)	154
Figure V.62 : Isothermes d'adsorption des nanofleurs de manganates dans l'eau ultra-pure pour un mélange de césium (carré rouge) et strontium (rond bleu) pour une concentration respectivement de (a) 2 et 1 $mmol.L^{-1}$ et (b) 4 et 2 $mmol.L^{-1}$	155
Figure V.63 : Étude calorimétrique de l'échange en fonction du rapport entre le taux d'échange et le taux d'échange maximal pour le césium seul (carré), le strontium seul (rond), le calcium seul (étoile) et le mélange césium/strontium du point de vue du césium (carré bicolore) et du strontium (rond bicolore) dans EUP.....	157
Figure V.64 : Adsorption mono-composante du césium (carré rouge) et du strontium (rond bleu) sur les nanofleurs de manganates dans l'eau ultra-pure	158
Figure V.65 : Isothermes d'adsorption pour un mélange (50/50) nanofleurs de manganates et nanotubes de vanadates (a) échangés une fois, (b) échangés deux fois, avec un mélange Cs^{+} (carré rouge)/ Sr^{2+} (rond bleu) (2 $meq.L^{-1}$ chacun) dans EUP	160
Figure V.66 : Vanadates échangés au césium observés par (a) MET et (b) MEB.....	161
Figure V.67 : (a) Étude thermogravimétrique sous vide des vanadates échangés au césium à 25°C (noir), 100°C (rouge), 200°C (bleu), 300°C (orange), 400°C (vert), 500°C (violet), 600°C (cyan), retour 25°C (rose), (b) courbe DSC des vanadates échangés au césium	162
Figure V.68 : Étude MEB (rétrodiffusé) sur les vanadates échangés au césium après changement de phase jusqu'à 600°C et recristallisation. La couleur blanche correspond au platine et la couleur noire au matériau	163
Figure V.69 : (a) Image MEB des manganates échangés au strontium à température ambiante, (b) Image MET des manganates échangés au strontium après traitement à 600°C	163
Figure V.70 : Thermodiffraction des manganates échangés au strontium à 25°C (noir), 100°C (rouge), 200°C (bleu), 300°C (orange), 400°C (vert), 500°C (violet), 600°C (cyan), retour 25°C (rose).....	164
Figure A.71 : Analyse XPS pour déterminer le degré d'oxydation du vanadium dans les nanotubes de vanadates	175
Figure A.72 : Analyse XPS pour déterminer le degré d'oxydation du vanadium dans les vanadates échangés trois fois	175
Figure A.73 : Analyse XPS pour déterminer le degré d'oxydation du vanadium dans les vanadates dont l'agent structurant est l'heptylamine	176
Figure A.74 : Analyse XPS pour déterminer le degré d'oxydation du vanadium dans les vanadates où l'heptylamine a été échangée une fois.....	176
Figure A.75 : Analyse XPS pour déterminer le degré d'oxydation du manganèse dans les nanofleurs de manganates	177
Figure A.76 : Analyse XPS pour déterminer le degré d'oxydation du manganèse dans les nanofleurs de manganates (synthèse sans amine)	177
Figure A.77 : Isotherme d'adsorption de césium sur les vanadates (échange amine-ammonium une fois) dans l'eau de mer. Analyse réalisée par la plateforme AETE-ISO de l'OSU OREME	178

Table des tableaux

Tableau II.1 : Moyen de stockage des déchets nucléaires.....	24
Tableau II.2 : Capacité d'échange du césium et du strontium pour différentes argiles dans l'eau ultra-pure	33
Tableau II.3 : Capacité d'échange du césium et du strontium pour différentes zéolithes dans l'eau ultra-pure	34
Tableau III.4 : Composition des eaux douces utilisées comme solvants	69
Tableau IV.5 : Variation de différents paramètres pour la synthèse de nanotubes de vanadates à 190°C.....	86
Tableau IV.6 : Répartition des degrés d'oxydation du vanadium déterminés par XPS pour le matériau synthétisé.....	90
Tableau IV.7 : Quantités de carbone et d'azote déterminées dans le solide synthétisé par analyse élémentaire	90
Tableau IV.8 : Surface spécifique ($S_{spé}$) accessible à la molécule de N_2 et volume poreux (V_P) obtenus par simulation moléculaire réalisée sur des structures. L'ouverture de l'espace interfoliaire est imposée à la valeur expérimentale	95
Tableau IV.9 : Caractéristiques des amines de longueurs de chaînes différentes.....	96
Tableau IV.10 : Étude de la conformation de l'amine : angle obtenu par simulation Monte Carlo, distance interfoliaire obtenue par DRX, taille des amines obtenue par DFT, recouvrement calculé en utilisant les données consignées.....	102
Tableau IV.11 : Différents degrés d'oxydation du vanadium dans les vanadates échangés trois fois (déterminés par XPS)	106
Tableau IV.12 : Quantité de carbone et d'azote déterminée par analyse élémentaire	106
Tableau IV.13 : Pourcentage d'échange amine-ammonium après un échange pour des vanadates synthétisés à partir de différentes amines.....	111
Tableau IV.14 : Différents degrés d'oxydation du vanadium dans les vanadates avec utilisation d'heptylamine (déterminés par XPS)	111
Tableau IV.15 : Quantités de carbone et d'azote déterminées par analyse élémentaire pour les vanadates contenant de l'heptylamine.....	112
Tableau IV.16 : Différents degrés d'oxydation du vanadium dans les vanadates, synthétisés en utilisant l'heptylamine et après un échange (déterminés par XPS).....	112
Tableau IV.17 : Quantités de carbone et d'azote déterminées par analyse élémentaire pour les vanadates contenant de l'heptylamine après un échange	112
Tableau IV.18 : Analyse chimique par ICP pour les nanofleurs de manganates	118
Tableau IV.19 : Différents degrés d'oxydation du manganèse déterminés par XPS	120
Tableau IV.20 : Analyse chimique du manganèse et du potassium (par ICP) pour les nanofleurs de manganates	121
Tableau V.21 : Pourcentage massique de césium dans les vanadates après échange	131
Tableau V.22 : Pourcentages de carbone et d'azote avant et après adsorption de césium pour vanadates non échangés (déterminés par analyse élémentaire)	131
Tableau V.23 : Détermination du pourcentage de carbone et d'azote pour les vanadates avec amine avant et après adsorption de césium (déterminés par analyse élémentaire)	132

Tableau V.24 : Pourcentages de carbone et d'azote avant et après adsorption de césium (déterminé par analyse élémentaire)	135
Tableau V.25 : Énergie d'adsorption à saturation pour différents ions sur les nanofleurs de manganates à l'état sec pour des espacements interfoliaires correspondant aux données expérimentales. Valeurs déterminées par DFT avec les énergies d'hydratation pour les ions considérés	156
Tableau V.26 : Pourcentage de césium avant et après agitation dans l'eau, déterminée par ICP	161

I. Introducción

Depuis la révolution industrielle, l'impact de l'homme sur l'environnement devient de plus en plus visible. Chaque pays doit jouer un rôle majeur pour améliorer et contrôler les rejets toxiques néfastes. Ainsi, les sommets qui se tiennent chaque année sur le climat permettent de délibérer sur les possibilités d'actions et de définir des objectifs prévus pour limiter et réduire les conséquences de l'activité humaine sur notre planète. Bien que le nucléaire ait été peu abordé lors de la COP21 en 2015 à Paris ou lors de la COP22 à Marrakech en 2016, les décisions de limiter le réchauffement climatique et les émissions de gaz à effet de serre (GES) en réduisant l'utilisation des énergies fossiles, ont un lien direct sur l'implantation des centrales nucléaires. Le nucléaire reste, effet, une source d'énergie performante à faibles émissions de GES. Il est donc considéré comme un atout et une alternative pour les pays produisant de trop fortes émissions de CO₂ ^{1,2}.

Le climat n'étant pas la seule problématique, les directives de l'Union européenne montrent aussi l'importance de contrôler les rejets liquides déversés dans l'environnement. Il a ainsi été décidé que les eaux devaient suivre un traitement plus ou moins spécifique en fonction des rejets et des zones dans lesquels ils sont déversés (directive du 21 mai 1991) et qu'il était important de réduire au maximum les rejets toxiques pour l'environnement ³. En effet, la qualité de l'eau est influencée par des sources directes de pollution et des sources diffuses pouvant provenir de populations rurales, urbaines, des industries et de l'agriculture ⁴. Les conséquences peuvent être diverses : coloration, toxicité, acidité ou alcalinité, température anormale de l'eau... ⁵. Ces quelques exemples soulignent l'importance de réduire les rejets dans l'environnement et de développer de nouveaux procédés efficaces et peu coûteux pour essayer de réguler et de capter ces polluants.

Il existe différents procédés de décontamination par lesquels les impuretés adhèrent à une surface en utilisant les propriétés de coprécipitation ou de sorption. La coprécipitation est facile à mettre en œuvre, mais elle possède un inconvénient majeur : la grande quantité de boue créée doit ensuite être stockée ⁶. Le phénomène de sorption a fait l'objet de nombreuses recherches en tant qu'alternative à cause de sa grande facilité de contrôle, sa flexibilité d'action et sa facilité d'utilisation pour réduire le volume de solide rejeté. La réversibilité du phénomène de sorption est intéressante car elle permet la réutilisation des matériaux après désorption des polluants. Mais, ce procédé présente aussi des inconvénients à l'instar des autres méthodes. L'échange d'ions induit aussi le relargage d'une autre espèce qui peut être toxique ou dangereuse. De plus, chaque solide possède une capacité de rétention ionique limitée (liée à la densité et l'accessibilité des sites d'adsorption). La sélectivité doit aussi être importante, notamment en

fonction de la concentration des autres éléments en solution. L'échange ionique apparaît comme la méthode la plus employée dans les industries nucléaires et les autres industries chimiques. Malgré son état avancé de développement, différents aspects de l'échange ionique sont encore étudiés afin d'optimiser son efficacité et son coût dans ces diverses applications ⁷. D'autres phénomènes, chimiques ou stériques, peuvent également intervenir, comme la complexation ou la formation de liaisons chimiques qui peuvent augmenter la sélectivité, mais limitent la réversibilité ⁸.

Ainsi, différents types de surfaces peuvent être utilisées : semi-conductrice (surface de silicone), inorganique diélectrique (oxyde...), métallique (à base d'aluminium, de cuivre...), organique (polymères...). En général, les matériaux poreux et les matériaux divisés sont largement utilisés dans les procédés de décontamination à cause de leur capacité d'adsorption d'une grande variété de polluants en phase aqueuse. Cette particularité est notamment liée à leur grande surface spécifique qui permet de concentrer une grande quantité de polluants dans un faible volume. Ces matériaux sont classés en deux catégories : les matériaux dont l'adsorption est réversible et ceux de stockage. Ces dernières années, les études se sont focalisées sur la synthèse de nanomatériaux ainsi que sur l'organisation et la structure de leurs pores bien qu'il faille être attentif à leur toxicité (nature chimique et taille) ⁸.

Cette thèse s'intéresse à la dépollution des ressources en eau due à la présence de métaux lourds. C'est un problème environnemental qui s'amplifie depuis quelques dizaines d'années et qui touche le monde entier. L'impact toxique et dangereux de certains métaux a clairement été mis en évidence sur différentes formes de vie et une plus ou moins forte concentration en métaux lourds peut être toxique pour l'homme et l'environnement (chrome, plomb, mercure, cadmium, nickel...) ⁸. Ce projet vise principalement à la décontamination par rétention de radionucléides tels que le césium et le strontium qui sont généralement déversés dans les eaux lors d'accidents nucléaires. Ces éléments sont souvent présents en faible quantité dans des solutions multi-composants et les matériaux échangeurs actuels ne sont pas suffisamment sélectifs ou performants. Il est donc important de développer de nouveaux solides mis en forme et efficaces et qui puissent également être compatibles avec les matrices de stockage.

Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans le cadre du projet ANR DECLIQ visant à concevoir des échangeurs d'ions inorganiques composites afin de développer une unité d'intervention pour la décontamination et l'optimisation du traitement de rejets radiocontaminés. Il est ainsi nécessaire de concentrer les radioéléments (notamment pour le césium et le strontium) dans un volume de déchets solides ultimes aussi petit que possible, tout

en garantissant un niveau résiduel très faible dans la solution à traiter. Cependant, le problème réside dans la composition diverse de ces effluents ainsi qu'à leur radioactivité variée. Cette étude simule les conditions réelles nécessaires à une décontamination d'eau douce (eau de rivière) dans le cas d'un accident se déroulant en France avec pour objectif de piéger le césium 137 et le strontium 90.

Ce manuscrit de thèse est découpé en quatre parties. Dans le premier chapitre, l'état de l'art présentera les enjeux de la décontamination nucléaire en phase aqueuse. Un bilan sera fait sur les différents matériaux décrits dans la littérature qui concernent la capture de césium et de strontium. Après une description des techniques et des méthodes utilisées dans ce travail, une seconde partie sera consacrée à la synthèse et à l'optimisation de nouveaux matériaux lamellaires ainsi qu'à leurs caractérisations. Ensuite, une étude des performances sera réalisée sur la base des isothermes d'adsorption et une première étude des mécanismes d'adsorption sera finalement présentée.

REFERENCES

- (1) Dacquin, P. COP21 : le nucléaire, un atout pour le climat <https://www.lesechos.fr/idees-debats/cercle/cercle-144443-cop21-quel-avenir-pour-le-nucleaire-1178025.php> (accessed May 18, 2017).
- (2) Société Française d'Énergie Nucléaire. COP22 : l'énergie nucléaire doit bénéficier du Fonds vert pour le climat <http://www.sfen.org/fr/rgn/cop22-lenergie-nucleaire-doit-beneficier-du-fonds-vert-pour-le-climat> (accessed May 18, 2017).
- (3) Conseil des Communautés européennes. *Directive N° 91/271 Du 21/05/91 Relative Au Traitement Des Eaux Urbaines Résiduaires | AIDA*; 1991.
- (4) European Environment Agency. Water pollution — overview — <http://www.eea.europa.eu/themes/water/water-pollution> (accessed May 18, 2017).
- (5) Crathorne, B.; Rees, Y. J.; France, S. Chemical Pollution of the Aquatic Environment by Priority Pollutants and Its Control. In *Pollution: Causes, effects and control*; Royal Society of Chemistry, 2001; pp 1–31.
- (6) Flouret, J.; Barré, Y.; Muhr, H.; Plasari, E. Design of an Intensified Coprecipitation Reactor for the Treatment of Liquid Radioactive Wastes. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *77*, 176–183.
- (7) International Atomic Energy Agency. Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers <http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/6221/Application-of-Ion-Exchange-Processes-for-Treatment-of-Radioactive-Waste-and-Management-of-Spent-Ion-Exchangers> (accessed Jun 15, 2017).
- (8) Fonseca-Correa, R. A.; Murillo-Acevedo, Y. S.; Giraldo-Gutiérrez, L.; Moreno-Piraján, J. C. Microporous and Mesoporous Materials in Decontamination of Water Process. In *Microporous and Mesoporous Materials*; Dariani, R. S., Ed.; InTech, 2016.

II. Généralités

1. Les déchets nucléaires

Les effluents nucléaires proviennent majoritairement du secteur électronucléaire (59%) c'est-à-dire des centrales produisant de l'électricité, ainsi que des usines dédiées à la fabrication et au traitement du combustible nucléaire (cycle du combustible). Ils proviennent également de l'utilisation de moyens nucléaires dans le secteur de la défense (11%) pour les armes, la propulsion de navires ou encore dans le secteur médical (1%) pour des activités thérapeutiques (Figure II.1)¹. Ces déchets sont alors traités dans des filières de gestion de déchets pour protéger la faune et la flore.



Figure II.1 : Répartition des déchets nucléaires par secteur économique¹

En France, le plutonium et l'uranium du combustible utilisé sont extraits (à hauteur de 96%) et conditionnés afin de les recycler. Les produits de fission (4%) et les actinides mineurs sont quant à eux vitrifiés pour être entreposés². Ces procédés s'effectuent généralement en absence de relargage de radionucléides dans l'environnement.

Cependant, certaines catastrophes peuvent impacter la dispersion d'effluents nucléaires (écoulement, eau de refroidissement des réacteurs...) dans le monde comme les accidents des centrales nucléaires de Tchernobyl (1986) ou Fukushima (2011). Toutes ces sources potentielles et avérées expliquent donc la diversité de compositions en radionucléides mesurées dans les eaux de surfaces. Il existe d'ailleurs une classification des déchets nucléaires.

1.1. Les déchets radioactifs

Ces déchets sont classés selon deux critères : le niveau d'activité qui correspond au nombre de désintégrations par unité de temps des éléments radioactifs contenus dans le déchet ; et la période radioactive liée au temps nécessaire pour que la quantité de noyaux instables d'un

élément radioactif soit diminuée de moitié. Les déchets dont la demi-vie est inférieure à 31 ans sont considérés comme à vie courte ou VC et ceux supérieurs à vie longue ou VL.

En France, la gestion des déchets est réglementée par les articles L. 541-1 et par le code de l'environnement. Une législation a tout d'abord été établie en 1991 puis complétée en 2006 par la loi Bataille (28 juin 2006) sur la gestion durable des matières et des déchets radioactifs codifiée par les articles L. 541-2. Elle permet la gestion nationale des déchets nucléaires ne disposant pas d'un mode de traitement définitif. Un cadre communautaire pour une gestion responsable et sûre du combustible usé et des déchets radioactifs a été adopté le 19 juillet 2011 par le Conseil de l'Union Européenne afin de doter les États membres d'un cadre réglementaire³.

D'après cette réglementation, les déchets sont classés selon différentes catégories :

- Les déchets de haute activité ou HA qui correspondent aux déchets (préalablement vitrifiés) issus des combustibles usés après traitement. L'activité de ces déchets est de l'ordre de plusieurs milliards de Becquerels (Bq) par gramme (le becquerel est défini par le nombre de désintégrations par seconde).
- Les déchets de moyenne activité à vie longue ou MAVL issus du combustible usé après traitement et des usines de traitement du combustible (déchets solides présents, par exemple, dans les gaines du combustible nucléaire ou dans les boues). L'activité est de 1 million à 1 milliard de Bq par gramme.
- Les déchets de faible activité à vie longue ou FAVL sont représentés par les déchets graphitiques et radifères essentiellement. Le niveau de radioactivité est de plusieurs centaines de milliers de Bq par gramme.
- Les déchets de faible activité et de moyenne activité à vie courte ou FMA-VC issus de l'utilisation, la maintenance et le démantèlement des centrales nucléaires et autres installations. La radioactivité se situe ici entre quelques centaines et un million de Bq par gramme.
- Les déchets de très faible activité ou TFA possèdent une activité inférieure à 100 Bq par gramme. Ils sont en général stockés directement sur le site et sont en grande partie des déchets miniers d'uranium.
- Les déchets à vie très courte proviennent généralement de la recherche ou du secteur médical³.

Tableau II.1 : Moyen de stockage des déchets nucléaires

	Vie très courte (<100 jours)	Vie courte (<31 ans)	Vie longue (>31 ans)
Très faible activité (TFA)	Gestion par décroissance radioactive	Stockage en surface ou recyclage	Stockage in situ
Faible activité (FA)		Stockage en surface	Stockage dédié
Moyenne activité (MA)			Stockage géologique à l'étude (loi 2006)
Haute activité (HA)		Stockage géologique à l'étude (loi 2006)	

En fonction de leur activité et de leur durée de vie (vie très courte, vie courte ou vie longue) (Tableau II.1), ils peuvent être stockés après avoir été mis sous forme de colis, en stockage profond, entreposés en surface, recyclés ou traités le temps de leur perte de radioactivité. Le colis (15% de déchets et 85% de matrice) permet de contenir les éléments pour éviter la dispersion dans la nature en créant une barrière avec l'environnement. Cette méthode satisfait ainsi les normes de transport, d'entreposage et de stockage. Pour les matériaux à haute activité placés dans un stockage géologique, des mesures de précautions supplémentaires doivent être prises pour que l'eau souterraine ne soit pas en contact avec le colis et ne le dégrade pas prématurément. À cet effet, les colis passent tout d'abord par une étape de vitrification (bloc de verre homogène), puis sont entourés d'une enveloppe étanche en acier inoxydable. Les autres types de déchets sont préférentiellement mis dans une matrice de ciment (déchets solides) ou de bitume (déchets liquides, boues) ⁴.

1.1.1. Le verre

Le verre a été initialement choisi dans cette application pour ses propriétés de souplesse et de durabilité (stockage de longue durée). Il permet de passer d'une phase liquide à une phase solide et de réduire son volume d'entreposage, puis de stockage tout en répondant aux exigences de sûreté. Ses propriétés de stabilité thermique, chimique et de tenue à l'auto-radiation, ont fait de lui l'une des premières matrices étudiées. Le choix de la France s'est porté sur les verres alumino-borosilicates. Le silicium, l'aluminium et le bore polymérisent le réseau vitreux grâce aux liaisons fortes et la présence d'alcalins permet généralement de dépolymériser le réseau

vitreux et d'abaisser le point de fusion, ainsi que de diminuer la viscosité tout en augmentant la réactivité du verre fondu, ce qui facilite son élaboration. Dans ce type de matériaux, le taux d'incorporation de produits de fission est de 18,5% ⁵. Cependant, la métastabilité des verres peut provoquer une recristallisation sous une autre forme, au profil thermodynamique plus stable que la forme amorphe même si ce processus peut être très lent. De plus, ce type de matériau subit peu de transformations sous irradiations et résiste assez bien à l'eau ⁴.

1.1.2. Le ciment

Les déchets solides peuvent également être emprisonnés dans des matrices en ciment. Elles résultent d'un mélange de ciment anhydre (généralement Portland), de granulats et d'eau. C'est le procédé le plus répandu pour le stockage de déchets à faible ou moyenne activité en France et à l'étranger. Cette matrice présente un avantage indéniable (matériau bien connu) avec une utilisation facile et un coût modéré. De plus, il est possible de modifier le matériau en y ajoutant des additifs et ainsi d'adapter la composition aux déchets que l'on désire stocker ⁶. Toutefois le principal problème de ce type de matrice se trouve dans l'apparition de fissures dans le ciment causées par son évolution physico-chimique, par la dégradation des armatures et par l'interaction avec les déchets. Un matériau de renfort peut être ajouté pour pallier ou, en tout cas, limiter l'apparition de ces fissures ⁴.

1.1.3. Le bitume

Le bitume est la matrice préférentiellement utilisée pour les boues et les liquides caractérisés comme déchets de moyenne activité à vie longue. Toutefois, le risque de fuites de gaz et/ou de liquide n'est pas exclu. Sous l'effet de gaz de radiolyse, généré par radioactivité dans le colis, le bitume peut gonfler. Il risque alors de se déformer et de provoquer des altérations mécaniques conduisant à de possibles fuites de gaz nocif. Cette matrice peut aussi relarguer des radioéléments lors de l'infiltration de l'eau dans le colis. Les études montrent que, lors d'un stockage géologique, la dégradation se produira quelques dizaines de milliers d'années après l'entrée de l'eau dans le stockage ⁴.

En plus des risques énoncés concernant l'intégrité des matrices, le volume du colis est un paramètre important pour un futur stockage ⁴.

1.2. Types de radionucléides à décontaminer

Un accident nucléaire est considéré comme une catastrophe environnementale et humanitaire au niveau mondial. Les exemples les plus marquants sont Tchernobyl (1986) ou plus récemment Fukushima (2011) dont les divers rejets radioactifs ont contaminé l'air, les sols, ainsi que la faune et la flore durant des dizaines de jours et ce à grande échelle. Dans ces rejets, différents éléments peuvent être répertoriés comme des gaz rares, des radionucléides à vie courte tels que l'iode et les tellures radioactifs, et différents isotopes du césium (produits par la fission d'uranium). Le césium radioactif peut se retrouver sous trois formes différentes le ^{134}Cs , ^{136}Cs et ^{137}Cs (son émission principale est sous forme β^- et il possède une activité massique de $3,12 \cdot 10^{12} \text{ Bq.g}^{-1}$) avec des temps de demi-vie respectivement de 2,06 ans ; 13,2 jours et 30,17 ans ⁷. Les études ont d'ailleurs démontré que Fukushima avait induit des dépôts dans les zones les plus contaminées de césium à hauteur de $3 \cdot 10^6 \text{ Bq.m}^{-2}$ et de $20 \cdot 10^6 \text{ Bq.m}^{-2}$ pour Tchernobyl ⁸. Un territoire est considéré comme « contaminé » à partir de $37 \cdot 10^3 \text{ Bq.m}^{-2}$ selon l'UNSCEAR.

Lors de l'accident de Fukushima, une forte pollution radioactive a été observée dans les milieux marins (liée au ruissellement d'eau contaminée ayant été en contact avec des déchets nucléaires, ainsi qu'aux fuites d'eau de refroidissement des réacteurs endommagés) du 21 mars au 6 avril 2011 quand les fissures ont été colmatées à l'aide de silicate de sodium. L'iode 131 et le césium 137 sont les deux principaux radionucléides dont les scientifiques ont évalué les concentrations après l'accident (d'autres ions ont également été relargués comme le tritium, le carbone 14, le strontium 90) ^{9,10}.

La quantité d'iode, elle, a diminué relativement rapidement dans les semaines suivant l'accident du fait de sa décroissance radioactive rapide pour ne plus être détectable fin mai 2011. Les études estiment un rejet de $27 \cdot 10^{15} \text{ Bq}$ de césium 137 jusqu'à mi-juillet 2011 avec un pic le 8 avril ¹¹.

Le césium peut parcourir de grandes distances dans l'air puis être ramené sur terre par des phénomènes météorologiques (pluie...) pour se lier fortement à la surface sans réellement se disperser (et donc être moins accessible pour les racines des plantes) mais il se diffuse également dans la flore par contact direct. Cependant, dans l'eau, cet élément étant soluble, il peut facilement se répandre ^{12,13}. Outre l'environnement, le césium est également nocif pour l'homme (par contact direct ou indirect : objet ou denrée alimentaire). Il entre dans le sang et se répand ainsi dans tout le corps. Comme le potassium, il envahit les cellules et se concentre

préférentiellement dans les muscles (80%), ainsi que dans les os en provoquant des dommages dans les tissus et une altération des fonctions cellulaires ^{14,15}.

Dans l'eau, le césium existe toujours sous forme Cs^+ . En comparaison avec d'autres métaux alcalins non radioactifs, le césium non hydraté est volumineux, son rayon est égal à 170 pm ¹⁶, et appartient à la famille des acides de Lewis mous ¹⁷. De plus, il présente une petite couche d'hydratation (49 pm), avec 2,1 molécules d'eau immobilisées et de faibles enthalpie (-280 kJ.mol⁻¹) et entropie (-78 J.K⁻¹.mol⁻¹) ¹⁶ d'hydratation .

Le strontium est un autre élément rejeté en cas d'accident qu'il est nécessaire de capturer. Trois isotopes radioactifs sont ainsi connus, tels que le ⁸⁵Sr, ⁸⁹Sr et ⁹⁰Sr avec des durées de demi-vie respectives de 64,8 jours ; 50,5 jours et 29,14 ans ¹⁸. Le strontium 90 (principale émission sous forme β^- et activité massique de 5,05.10¹² Bq.g⁻¹) est un des éléments présent (à haute concentration) lors des accidents nucléaires, et créé lors du processus de fission dans les réacteurs produisant du plutonium ¹⁹. Lors de l'accident nucléaire de Tchernobyl, 8000 TBq ont été dispersés dans l'atmosphère avec des retombées en France de 1 à 600 Bq.m⁻² ¹⁸. Dans l'atmosphère, le strontium est présent sous forme de cendres et, comme pour le césium, il retourne dans les sols ou l'eau, où il peut rester en suspension ²⁰. Les sources d'exposition humaine les plus importantes restent la nourriture et l'eau potable. Une fois dans le corps humain, le strontium atteint la circulation sanguine et est accumulé dans les os, agissant ainsi comme un analogue du calcium ²⁰⁻²².

En solution, le strontium possède un rayon non hydraté moins important que le césium (113 pm) mais une couche d'hydratation importante d'un rayon de 150 pm contenant 6,4 molécules d'eau et une enthalpie d'hydratation plus importante (due aussi à sa valence) de -1470 kJ.mol⁻¹ et une entropie de -261 J.K⁻¹.mol⁻¹

Il est donc nécessaire de développer de nouveaux matériaux poreux capables d'offrir une forte capacité de rétention couplée à une haute sélectivité afin de capter les radionucléides tels que Cs^+ ou Sr^{2+} .

1.3. Procédés de décontamination

Un procédé de décontamination est toujours nécessaire lors du traitement des radioéléments. En effet, il faut diminuer au maximum la radioactivité du matériau pour différencier les éléments possiblement recyclables tout en minimisant les déchets secondaires. C'est ainsi que les objets solides sont aujourd'hui généralement décontaminés par des gels et

les effluents par voies chimiques (coprécipitation, échange d'ion ou adsorption), électrochimiques, membranaires ou par évaporation même si une majorité de procédés se tournent vers les traitements chimiques.

1.3.1. Coprécipitation et décantation

C'est le procédé le plus répandu pour le traitement des effluents nucléaires. Le sulfate de baryum permet ainsi de sorber le strontium ²³ et les hexacyanoferrates de retenir le césium ²⁴. Cette méthode permet de récupérer un soluté qui resterait normalement dissous dans une solution et de le faire précipiter avec un matériau tout en liant les particules au lieu de les disperser ²⁵. Les particules sont ensuite récupérées par décantation et les boues sont placées dans une matrice de bitume ou cimentaire. Deux phénomènes se déroulent en même temps lors de ce procédé. La précipitation provoque la formation d'une phase solide et l'élément à récupérer s'incorpore dans le matériau.

Deux types de réacteurs existent pour cela : un procédé continu (volume d'effluent important) où l'effluent passe à travers une série de cuves de réacteurs en agitation où les réactifs sont ajoutés successivement ; et un procédé de semi-batch (réacteurs semi-fermés) où les réactifs sont ajoutés successivement à un volume donné d'effluent ²⁶. Les études ont montré que le procédé le plus performant correspond à l'utilisation de réacteurs semi-fermés (Figure II.2) ²⁷.

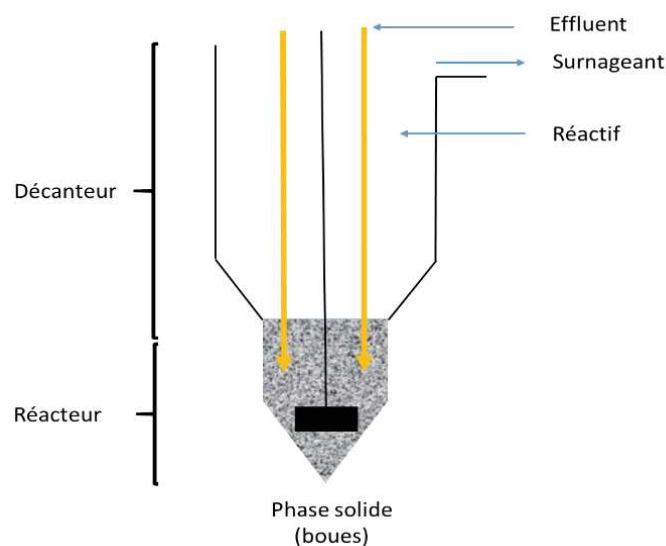


Figure II.2 : Schéma d'un réacteur et décanteur semi-fermé

Le réacteur est constitué de deux compartiments : une zone de précipitation avec la partie basse sous agitation et où il est possible d'introduire les réactifs et l'effluent ; et un

décanteur au-dessus pour réaliser la séparation solide-liquide ²⁶. Le désavantage de ce procédé reste tout de même la quantité de boues produites.

1.3.2. Échange d'ions - Sorption

1.3.2.1. Phénomène de sorption

Le phénomène de sorption correspond à l'adsorption ou l'absorption d'une substance par une autre avec la création d'une interaction. Il existe ainsi des interactions physiques, chimiques ou encore électrostatiques :

- La sorption physique est un phénomène physique réversible entre les espèces adsorbées et la surface du matériau. L'interaction résultante est faible et de type Van der Waals. La chaleur d'adsorption est généralement inférieure à 50 kJ mol^{-1} .
- La sorption chimique est, elle, caractérisée par une chaleur d'adsorption (entre 100 et 500 kJ mol^{-1}) et des interactions plus fortes.
- Les interactions électrostatiques impliquent la formation d'interactions de Coulomb entre un ion adsorbé et un groupe fonctionnel chargé.

La double couche ionique (Figure II.3) permet de décrire la variation du potentiel électrique aux abords de la surface. Les cations solvatés migrent et s'adsorbent sur la surface par des forces électrostatiques. La couche de Stern est définie comme une couche compacte d'ions immobiles fortement adsorbés sur la surface. Il est important de noter qu'il n'existe pas de charges libres à l'intérieur de cette couche. Au-delà, la couche diffuse est caractérisée par la présence d'ions mobiles sous l'influence des forces électrostatiques et de la diffusion ²⁸.

Les ions en solution possèdent une couche d'hydratation qu'ils conservent ou non lors de la sorption. Lors d'une adsorption spécifique, la formation de la liaison entre l'ion et la surface surpasse l'énergie de solvatation entre l'ion qui quitte la surface et le solvant. Les ions perdent partiellement cette couche en interagissant avec la surface. À l'inverse, si les interactions solvant-ion sont plus fortes que les interactions ion-surface, les ions gardent leur couche d'hydratation. L'adsorption est alors non-spécifique. Les adsorptions spécifiques et non spécifiques sont respectivement gouvernées par des interactions chimiques et par des forces électrostatiques.

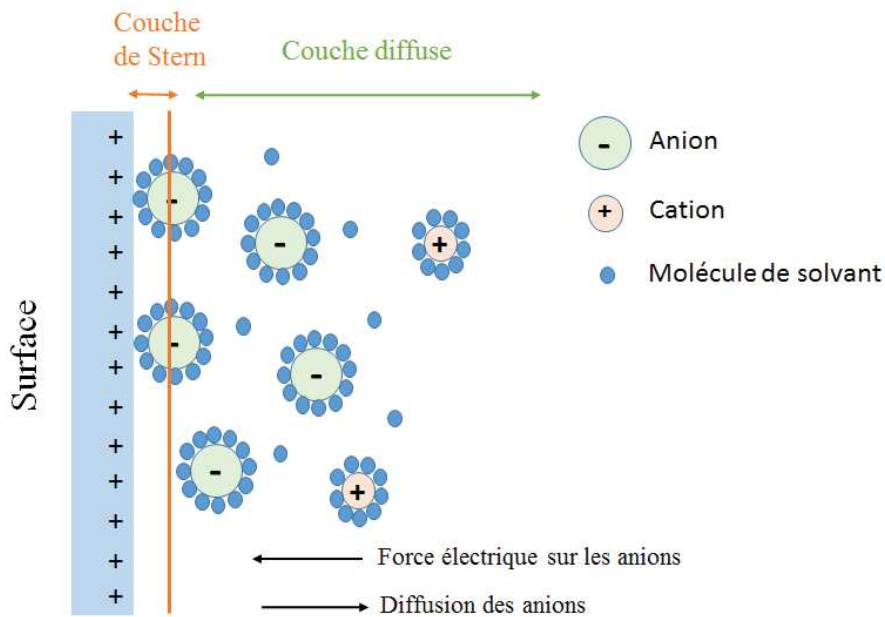


Figure II.3: Modèle simplifié de la double couche ionique

1.3.2.2. L'échange d'ions

L'échange d'ions, notamment par les colonnes échangeuses d'ions, permet une décontamination importante tout en limitant la production de déchets secondaires. Cet échange est basé sur l'inter-échange d'ions provenant de deux phases différentes ²⁹. Pour utiliser ce procédé, l'effluent doit respecter certains critères, comme une faible concentration de solides en suspension, une teneur en sel limitée et les radionucléides doivent être sous la forme ionique désirée ³⁰. De plus, l'échange d'ion peut être sélectif ou indifférent selon différents critères comme la taille, la charge de l'ion et du site d'adsorption. En effet, il est nécessaire d'étudier auparavant l'affinité des ions en fonction des sites d'adsorption. Quand cette affinité est importante, l'énergie d'interaction augmente.

L'échange d'ions est un processus sélectif, réversible et stœchiométrique entre un ion mobile de l'échangeur et celui d'une phase liquide. Chaque contre-ion relargué est remplacé par l'équivalent d'une autre espèce ionique possédant le même signe et une valence permettant l'électroneutralité ³¹. Il existe ainsi des échangeurs cationiques et des échangeurs anioniques.

Le principe est simple : un effluent traverse une colonne de part et d'autre (avec possibilité de régénération de l'échangeur d'ions lors de la saturation de la colonne) et, en sortie, la concentration de radioéléments est mesurée en fonction du temps par la courbe de Percée. C'est une méthode semi-continue due aux étapes indispensables de régénération, remplissage et rinçage ³⁰. Au début du traitement, l'élément à capter est complètement retenu par

l'échangeur, puis, en continuant à faire circuler l'effluent, l'échangeur se sature et la courbe présentera un plateau de concentration décrivant la limite de l'échangeur.

1.3.2.3. Résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions ont été et sont toujours très utilisées pour la décontamination des effluents ³². Ces matériaux sont généralement de forme sphérique et présentent une granulométrie monodispersée. Ils sont aussi insolubles dans l'eau, possèdent une grande surface spécifique et sont constitués d'un squelette généralement à base de styrène et dont les chaînes de polymères sont réticulées par des groupements qui possèdent des sites chargés permettant l'échange d'ions. Les groupements les plus communs sont COOH faiblement ionisé en COO⁻, SO₃H qui s'ionise fortement en SO₃⁻, NH₂ qui attire faiblement les protons pour former NH₃⁺, les amines tertiaires et secondaires, et NR₃⁺ (R correspondant à un groupement organique) ³¹.

Les avantages définis, les résines échangeuses d'ions présentent aussi quelques inconvénients. Ces matériaux peuvent se dégrader thermiquement, chimiquement et mécaniquement. Cet effet peut être dû aux radiations (dégâts sur le squelette et sur les groupes fonctionnels) ^{33,34}, mais aussi aux forces de friction, aux différents débits de solution, aux gonflements ou pressions osmotiques et à la température. Le matériau étant composé d'une large partie organique, la température influe grandement sur la structure. La dégradation chimique peut apparaître lors d'une oxydation influant sur la réticulation du polymère. Le risque d'explosion thermique existe également quand de l'acide nitrique ou d'autres oxydants forts sont présents en solution ³⁵.

Pour pallier à ces problèmes, les études se portent maintenant sur l'utilisation de matériaux inorganiques.

1.3.2.4. Autres matériaux inorganiques

De nombreux matériaux inorganiques sont à l'étude pour une utilisation dans des procédés de décontamination. Ces matériaux présentent des propriétés pouvant remédier aux inconvénients des résines échangeuses d'ions. Un des paramètres à prendre en compte est le coût des matériaux comparativement aux zéolithes et aux argiles qui sont peu coûteuses ³⁶. Par exemple, une argile comme la séricite coûte environ 5\$/kg alors que les résines échangeuses d'ions coûtent entre 30 et 50\$/kg ³⁷. Outre l'investissement financier, ces matériaux possèdent aussi généralement une grande surface spécifique et une grande capacité d'échange cationique

(CEC), ainsi qu'une cinétique d'adsorption rapide offrant des performances intéressantes pour l'adsorption d'ions dans ces matériaux³⁸. De plus, il est possible de les fonctionnaliser, c'est-à-dire de fixer des groupements sélectifs en surface qui permettent d'interagir plus fortement avec le radionucléide désiré et donc d'augmenter les performances du solide³⁶. Les échangeurs inorganiques présentent généralement une bonne stabilité lors d'expositions aux radiations mais aussi à l'encontre des modifications de leurs propriétés chimiques, thermiques et mécaniques³⁹. Le pH du milieu peut également avoir une incidence sur l'adsorption³⁵ et, certains matériaux ne sont pas stables à pH basiques ou acides. Les études permettent ainsi de choisir un matériau préférentiel en fonction du milieu à décontaminer.

Ces matériaux sont donc très intéressants pour décontaminer les effluents nucléaires mais le principal inconvénient (identique à celui des résines organiques) reste la compétition possible avec d'autres cations présents dans le milieu. Par exemple, le sodium et le potassium sont des compétiteurs importants pour l'adsorption de césium ou de strontium³⁶.

La partie suivante permettra d'avoir un aperçu des matériaux inorganiques étudiés ou utilisés pour la décontamination nucléaire par rétention des radionucléides tels que le césium ou le strontium.

2. Matériaux pour la décontamination

Les deux matériaux les plus étudiés pour l'échange d'ions sont les zéolithes et les argiles. Les zéolithes ont d'ailleurs été utilisées lors de la catastrophe de Fukushima pour essayer de limiter la dispersion des radionucléides dans les eaux bordant la centrale⁴⁰.

2.1. Les argiles

Les argiles sont des matériaux à base d'aluminosilicates possédant une surface spécifique mesurée par la méthode BET comprise entre 40 et 80 m².g⁻¹ (à partir des résultats d'adsorption du diazote). Elles ont longtemps été étudiées pour leurs propriétés de rétention d'eau, de gonflement et d'échange ioniques. Différentes argiles ont, de ce fait, été utilisées pour la décontamination d'effluents nucléaires comme les argiles Akadama, la sericite, la laterite (appartenant au groupe des kaolinites), l'illite...^{36,37,41,42}. Ces matériaux constituent une barrière efficace limitant le mouvement de l'eau et des cations. La rétention d'eau provoque le gonflement de la structure en feuillets, et lorsque l'argile est suffisamment saturée en eau, les cations présents dans l'espace interfoliaire sont facilement échangeables (cations compensateurs).

Les argiles présentent une acidité de Lewis et de Brønsted qui permettent d'augmenter la capacité d'adsorption ³⁷. L'efficacité d'adsorption varie en fonction du pH et se trouve généralement optimale autour de 5. En milieu acide, une compétition avec les protons et le césium (par exemple) existe pour les mêmes sites d'adsorption, rendant l'échange moins favorable ³⁷.

Tableau II.2 : Capacité d'échange du césium et du strontium pour différentes argiles dans l'eau ultra-pure

Matériaux	Capacité d'échange	Capacité d'échange	Références
	pour Cs ⁺ (mmol g ⁻¹)	pour Sr ²⁺ (mmol g ⁻¹)	
Bentonite	0,91	0,60	38,43
Montmorillonite	0,83	0,50	44,45

La bentonite et la montmorillonite (Tableau II.2) présentent des capacités d'échange maximum (dans l'eau ultra-pure) intéressantes pour le césium et pour le strontium, bien qu'inférieures à 1 mmol.g⁻¹. L'enthalpie d'échange de ce type de matériaux montre que la réaction est dirigée par les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques (lorsque des cations compensateurs sont présents dans l'espace interfoliaire). L'énergie négative de Gibbs indique aussi que la sorption de césium est spontanée quand des cations mobiles, tels que le sodium, sont présents en surface ⁴¹.

Face à ces valeurs, d'autres matériaux ont été étudiés comme les zéolithes pour essayer d'augmenter la capacité de sorption et ainsi optimiser la sorption de radionucléides.

2.2. Les zéolithes

Les zéolithes sont structurellement des aluminosilicates cristallisés microporeux dont la charpente est composée d'enchaînements d'unités élémentaires de tétraèdres de SiO₄ et AlO₄⁻ reliés par des atomes d'oxygène. Ils forment alors des unités secondaires formant un réseau poreux régulier, possédant des cavités (ou cages) et des canaux de dimension calibrée. Chaque tétraèdre AlO₄⁻ présent dans la structure induit une charge négative qui est compensée par des cations compensateurs (ou extra-réseau), tels que Ca²⁺, Mg²⁺ ou K⁺. Le rapport Si/Al, caractéristique des zéolithes, est supérieur ou égal à 1 ; cette valeur affecte les propriétés de sélectivité d'adsorption du matériau. En fonction de la zéolithe étudiée, la surface spécifique

mesurée à l'azote varie entre 100 et 1000 m².g⁻¹, présentant ainsi une surface développée bien plus importante que les argiles. Cette différence est liée à une plus grande accessibilité de la porosité, contrairement aux argiles dont les feuillets restent fermés du fait de la faible interaction avec la molécule d'azote.

Une attention particulière s'est portée sur ces matériaux dès la fin des années 50, en particulier la clinoptilolite qui est efficace pour adsorber le césium et le strontium. Les zéolithes possèdent aussi généralement une capacité d'échange supérieure aux argiles et la zéolithe A est par exemple très sélective au strontium et au césium (Tableau II.3) ⁴⁶. Cependant, les zéolithes naturelles peuvent présenter des impuretés susceptibles de diminuer considérablement leur capacité de sorption telles que le quartz généralement présent dans les clinoptilolites ⁴⁷. Tout comme les argiles, la sorption du césium dans la clinoptilolite est spontanée et exothermique avec des énergies correspondant aux énergies d'interactions électrostatiques (échange d'ion) ⁴⁸.

Tableau II.3 : Capacité d'échange du césium et du strontium pour différentes zéolithes dans l'eau ultra-pure

Matériaux	Capacité d'échange pour Cs ⁺ (mmol g ⁻¹)	Capacité d'échange pour Sr ²⁺ (mmol g ⁻¹)	Références
Clinoptilolite	1,20	0,11	49,50
Zéolithe A	1,65	1,25	46
Zéolithe Na-X	1,69	-	38

2.3. Autres matériaux inorganiques pour l'adsorption de césium et strontium

Mis à part les zéolithes et les argiles, de nombreuses études se tournent à présent vers d'autres matériaux inorganiques dont les matériaux lamellaires (autres que les argiles) qui semblent proposer des propriétés intéressantes. La mise en forme est aussi un point crucial dans ce type d'études afin de récupérer le matériau après sorption.

Cette partie est extraite d'une revue en soumission dans le journal *Advances and Colloid in Interface Science* : « Recent Developments in Inorganic Materials for Adsorptive Retention of Cesium and Strontium: Synthesis and Shaping, Sorption Mechanism, Capacity, and Selectivity – A Review » D. Alby¹, C. Charnay¹, M. Heran², B. Prelot¹, J. Zajac¹

Recent Developments in Nanostructured Inorganic Materials for Sorption of Cesium and Strontium: Synthesis and Shaping, Sorption Capacity, Mechanisms, and Selectivity – A Review

Delhia Alby¹, Clarence Charnay¹, Marc Heran², Bénédicte Prelot¹, Jerzy Zajac^{1*}

¹*Institut Charles Gerhardt, UMR-5253 CNRS-UM-ENSCM,*

²*Institut Européen des Membranes, UMR5635 CNRS-UM-ENSCM,*

Université de Montpellier, Place E. Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 5, France

* Corresponding Author:

Prof. Dr. Jerzy Zajac, University of Montpellier,

Phone: +33 4 67 14 32 55, E-mail: jerzy.zajac@umontpellier.fr

2. Powdered Materials

This chapter is devoted to a review of the synthesis routes by which new inorganic sorbents are prepared in a powdered form. The most pertinent and relevant information is also provided about their structure and surface properties, as well as their selectivity and adsorption capacity for cesium and strontium. Whenever possible, the suggested mechanism for metal retention on the surface of such materials is reported.

The materials described in the present paper are listed in Table 1 together with their surface area and pore volume parameters. When various values of such parameters have been reported in the literature for a given material family, the minimum and maximum values are given.

The sorption performance of solid materials may usually be described in different ways. A complete description of the equilibrium sorption process is provided by an adsorption isotherm describing the relationship, at a fixed temperature, between the amount of a given component retained by a unit mass of solid material and the equilibrium concentration of this component in the supernatant solution [1–5]. In some papers, the use of distribution constants (or coefficients), K_d (usually expressed in mL g^{-1}), calculated or determined experimentally under particular conditions (e.g., a given initial concentration of the solute component in the aqueous solution at a fixed temperature) offers an alternative way to evaluate the efficiency of the sorption process [6–8]. From the temperature dependence of the solute sorption, it is also possible to obtain estimates of the adsorption enthalpy, Gibbs energy, and entropy [6–9].

Table 1: Specific surface area and pore volume parameters of selected materials

	Specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	References
Titanate nanotubes	205-240	0.35	[1,2,10–13]
Titanate nanofiber	20-127	0.08	[10,11,14–17]
Titanate nanoribbons	26-123	0.06-0.17	[11,18–21]
Titanate nanowires	30-106	0.27	[2,11,22,23]
Silicotitanate	50-150	0.25	[24–26]
Vanadate nanofibers	100-232	0.20-0.32	[27,28]
Na-Birnessite	75		[29]
Birnessite	50-300		[30]
Birnessite	85	0.39	[31]
Ammonium molybdophosphate	88.5		[32]
$\text{K}_2[\text{CoFe}(\text{CN})_6]$	62		[33]
Hydroxyapatite	20-364	1.00	[34-36]

Table 2: Cesium and strontium sorption performance of various materials (K_d in mL g⁻¹)

Material	Sorption capacity ($\times 10^{-3}$ mol g ⁻¹)		Log (K_d)		References
	Cs	Sr	Cs	Sr	
Nanotube titanates	1.50	0.76	3.20	6.00	[1,11,37]
Nanofiber titanates	0.50	0.63	2.25		[1,11,38]
Nanoribbon titanates	1.02		2.50		[11]
Nanowire titanates	0.94		2.60		[11]
Crystalline SilicoTitanates	1.90-4.40	2.00	3.50	4.60	[25,26,39–41]
Hexagonal Tungsten Bronzes (HTB)	0.04 - 0.20	0.08 - 0.12	4.60 – 5.00	3.36 – 4.00	[42,43]
Mo-HTB	0.44	3.48			[42]
Pyrochlore			3.77		[42]
Manganese oxide	0.52, 1.00, 1.90	1.15	2.49, 2.90, 3.63, 3.80		[4,44–47]
K ₂ [CoFe(CN) ₆]	0.34-0.37		4.70		[33]
K ₂ [CoFe(CN) ₆]	0.30-0.50		4.00-4.17		[48]
KMS-1	1.70		3.50-4.14		[49]
KMS-2	4.00	0.99	5.00	5.17	[50,51]
Synthetic hydroxyapatite		0.15, 0.29, 0.35			[52–54]
Biogenic hydroxyapatite		0.40			[55]
Graphene oxide–hydroxyapatite nanocomposites		8.00		3.90	[38]
Hydroxyapatite		4.00			[38]

Frequently, the adsorption isotherm approaches a linear form at very low equilibrium concentrations (Henry's law region [56–58]). The Henry constant, K_H , is thus a thermodynamic equilibrium constant in this region and it gives an indication of the solute affinity towards the solid surface: it increases with increased solute-solid affinity. For a treatment process to be efficient in very dilute solutions, the corresponding adsorption isotherm should possess a quasi-vertical linear portion within the Henry's law region. In concentrated solutions, the adsorption isotherm usually exhibits a long saturation plateau, where the amount adsorbed levels off at higher equilibrium concentrations or tends asymptotically to the saturation limit. In such a case, the plateau adsorption value is a valuable measure of the maximum sorption (retention) capacity of the solid material for a given component. When the adsorption curve has no a strict plateau region, the maximum retention capacity is sometimes evaluated by fitting the experimental sorption values to some model equation for adsorption isotherm [6,9,49]. Nevertheless, very careful attention should be paid to this data processing since some of the adsorption models directly transposed from the theory of gas sorption (e.g., Langmuir or Dubinin-Radushkevitch models) do not necessarily describe correctly the complex mechanism of adsorption from solution [59,60].

In the following sub-sections, the performance of selected materials is discussed in terms of the properties outlined above. The sorption capacity and logarithm of the distribution constant towards cesium and strontium reported in the literature, usually obtained under ideal conditions, are summarized in Table 2.

2. 1. Titanate based materials

Titanate substances are known to be stable with respect to radiation, as well as chemical, thermal, and mechanical changes [1,61]. Moreover, these compounds are characterized by an excellent ion-exchange capacity and a fast kinetics of sorption compared to clays [10,62–65]. Crystalline SilicoTitanates (CST) presenting a structure of sitinakite are largely used for the cesium capture since they are easily available in the market [61,66]. Recent studies have been also based on layered materials, i.e. layered titanate structures in different morphologies: nanotubes, nanowires, nanofibers or even nanoribbons [11,14,67–69]. The interconnected

TiO₆ octahedra constitute the basic units of the zigzag thin layered structure in titanate materials. One-dimensional (1D) structures are composed of negative layers compensated by exchangeable sodium ions located within the interlayer space (i.e., pore space). Such compensating counter-ions play an important role in the stability of the whole structure as they are strongly held in the interlayer space [1,5,11,15,61,70]. The 1D structure offers a great surface-area-to-volume ratio, thereby leading to a potentially enhanced retention performance in comparison with other materials [61].

The CST materials are composed of tetragonal Ti₄O₄ units linked together through silicate groups with respect to the a- and b-axis. In the c direction, the cubane groups linked through oxo-groups form a framework presenting some tunnels. CST are viewed as elliptical eight-membering tunnel structures filled with cations capable of being exchanged with radioactive elements [39,61]. It is possible to distinguish three different exchangeable sites: (i) lying within the framework, (ii) placed close to the framework, and (iii) localized at the center of the tunnels.

The specific surface area and pore volume parameters characterizing various titanate structures have been collected in Table 1. Layered compounds, and titanate nanotubes in particular, possess specific surface areas higher than those of silicotitanates. The specific surface areas of nanofibers, nanoribbons and nanowires are of comparable magnitude but they are smaller than those of nanotubes or the CST materials.

In very acidic media, titanate structures can be converted to anatase-type titanium oxides characterized by a lower sorption performance [11,71].

2.1.1. Synthesis procedures

a) Titanate nanostructures

Titanate nanostructures are synthesized during a hydrothermal process. For this purpose, a precursor of titanium dioxide is mixed with a solution of NaOH or KOH to obtain a suspension, which is subsequently placed in a polytetrafluoroethylene (PTFE) autoclave under a constant stirring during 3 days. The as-obtained product is filtered and washed first with water, hydrochloric acid and then again with water to reach a pH of 8-9 [11,15,72]. When starting with TiO₂, a variety of nanostructured materials can be achieved,

depending on the synthesis conditions utilized ⁵¹. Titanate nanotubes are prepared by using a solution of NaOH and by applying a thermal treatment ranging from 110 to 150°C. Further chemical or thermal treatment may lead to short titanate nanotubes having different sizes, anatase or rutile nanorods, nanoparticles, and sodium titanate nanorods. Titanate nanofibers are formed by following a similar synthesis with the use of a NaOH solution at 150°C. A subsequent thermal treatment allows obtaining TiO₂-B nanofibers, anatase nanofibers, and microfibers.

b) Crystalline SilicoTitanates (CST)

Crystalline SilicoTitanates (Na-CST: Na₂Ti₂SiO₇·2H₂O) are synthesized hydrothermally at 190°C between 3 and 10 days from alkaline gels. The resulting product is filtered, washed with water and dried overnight. An ion exchange is then performed to obtain a H-CST form [65,66].

2.1.2. Capacity and selectivity of cation sorption

Some literature data on the distribution coefficient, K_d, as well as sorption capacity toward cesium and strontium of various titanate materials are included in Table 2. The detailed analysis of these data indicates quite similar sorption performance of Crystalline SilicoTitanates and nanotube materials, especially in terms of distribution coefficient. Nevertheless, the sorption capacity of the CST materials toward both solutes appears to be somewhat higher. Nanoribbons, nanowires, and nanofibers display smaller sorption capacities toward cesium, which is attributed to lower specific surface areas and pore volumes of these materials (see Table 1). The comparison between nanotubes and nanofibers (Na₂Ti₃O₇) for the cesium uptake clearly showed that titanate nanotubes were capable of reaching 100% of their cation exchange capacity against only 70% obtained when using nanofibers. Moreover, the kinetics was fast since the maximum uptake value was obtained after 10 minutes for both materials [1].

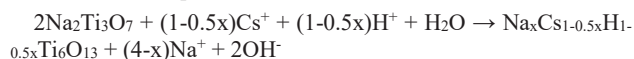
In acidic media, the selectivity for cationic exchange followed the following order: Cs⁺ > Rb⁺ >> K⁺ >> Li⁺. As far as the cesium uptake is concerned, the exchange rate was enhanced when the pH increased [39]. The highest sorption capacity towards radioactive cesium was reached at high pH values (7-9); it was found to decrease afterwards [11]. It should be notified that sodium cations were exchanged with protons at lower pH values [61,73]. Quantitatively, the exchange rate reached, at the most, 20% at pH 2 [5]. The selectivity towards cesium was explained by its high coordination number due to the presence of various hydration sites in the tunnels [40]. When the Cs⁺ sorption occurs in nanotubes, the incoming cations should be dehydrated and this step was energetically favorable for Cs⁺ [11]. The presence of sodium and potassium in the cesium solution put into contact with the solid phase caused the values of the distribution coefficient to decrease, thus illustrating an important competition among various inorganic cations: the higher the concentration of ions, the smaller was the distribution coefficient [11].

2.1.3. Specific mechanisms of cation retention

a) Layered materials

Regarding nanotubes, the morphology of the structure underwent some changes upon cesium uptake as the nanotubes became shorter and thicker with the concomitant increase in the interlayer space. Nevertheless, the layered structure was maintained even though the interlayer space was expanded to accommodate bigger cations [1]. The fibril morphology and

organization were also kept unchanged, but a significant amount of cesium incorporated induced some deformation of the titanate layers. For initial materials, tri-titanate nanofibers could be transformed into hexatitanate (Na₂Ti₆O₁₃) during heating at 300°C, whereas an intermediate compound was formed during calcination at 100°C. At the latter temperature, a contraction of the layers resulted in a release of Na⁺ and OH⁻ ions from the interlayer region. The loss of Na⁺ and OH⁻ became more important when the sample was heated at 300°C. This led to a formation of a new stable phase containing a significant amount of Cs⁺ which appeared after a phase transition. Cs⁺ cations were entrapped and sequestered in the tunnels of the nanofibers where they replaced the pristine Na⁺ counter-ions. The phase transition could be described as follows,



As the titanate product is more stable at high temperatures, it is of interest for storage applications in the case of sequestration of radioactive cations [1,14,61].

b) Crystalline SilicoTitanates

Upon cesium exchange with H⁺ or Na⁺ in the CST materials, Cs⁺ was located in the tunnels and formed 8-bonds with silicate oxygens and 2-bonds with water. Since the length of the Cs-O bond was almost equal to the sum of the ionic radii of cesium and oxygen, any other ion could not fit into the tunnels. Because of the size of cesium cations, they can occupy only such sites and not the ones within the framework or close to it [39,74]. The repulsive forces acting between cesium ions situated outside the tunnels and water molecules localized at the center of the tunnels induced a change in the orientation of the H₂O sites. This resulted in the displacement of hydroxyl groups, which caused the rotation of the TiO₆ structures to form (Cs, H)-CST [61]. It also brought about the rehydration of the cesium cations and, therefore, minimized the total energy of the system [66]. Once cesium cations were retained in the structure, the Na⁺ ions surrounding the framework were unable to participate in further ion exchange [74]. In the case of wastewater treatment where a competition with Na⁺ exists, the cation exchange was more difficult to carry out and the amount of Cs⁺ exchanged was significantly reduced [39,70].

2.2. Vanadate based materials

Vanadium oxides have been considered for their pH-dependent properties and their selectivity for cesium sorption. Vanadate nanofibers having a layered monoclinic structure with a formula of Na₂V₆O₁₆·3H₂O exhibit specific surface areas somewhat higher than those of the titanate based materials, making them interesting in view of radionuclide sorption applications (Table 1). They can be obtained by a hydrothermal synthesis. For this purpose, V₂O₅ and NaF are added into aqueous solution and stirred. This solution is placed in a PTFE autoclave for 24 hours. The resulting precipitate is washed several times with water and anhydrous alcohol to be dried [5].

2.2.1. Capacity and selectivity of cation sorption, sorption mechanism

Vanadate nanofibers were characterized by an important adsorption capacity, with a value (i.e., 3.29×10⁻³ and 1.10×10⁻³ mol g⁻¹ towards Cs and Sr, respectively) being almost twice that of titanate nanotubes [5].

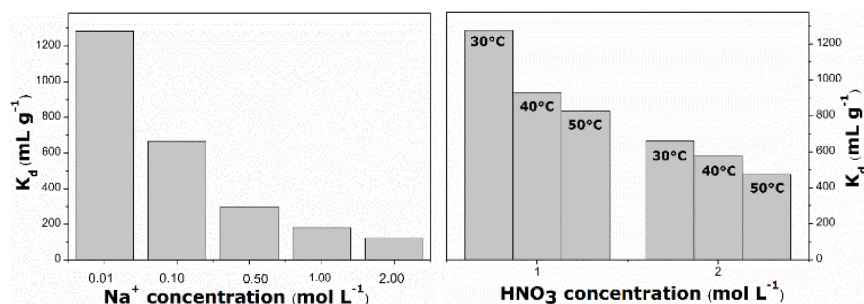


Figure 2: Effect of Na⁺ concentration at 30°C (left panel) and temperature at [Na⁺] = 0.01 mol L⁻¹ (right panel) on the distribution coefficient, K_d, towards cesium sorption onto zirconium molybdate tungstate from aqueous solutions ([Cs⁺] = 7.5 × 10⁻⁵ mol L⁻¹; [HNO₃] = 1.0 or 2.0 mol L⁻¹) [75]

The fibril morphology was kept unchanged after cesium capture. Upon the exchange between sodium and cesium cations, the interlayer spacing increased accordingly. This was due to a greater size of Cs⁺ [5,76]. This change was irreversible and cesium ions were therefore permanently entrapped within the structure [5]. The high adsorption capacity was explained by the fact that the deformation of the vanadate structure occurred once a large amount of Cs⁺ had been exchanged. A high mechanical strength and a weaker deformation ability was therefore invoked to justify such behavior [5]. In the region of neutral pH values, the uptake of cesium ion attained almost 100%. When the pH became more and more acidic, the sorption capacity decreased due to the competition between Cs⁺ and H⁺. Despite this trend, the capture performance remained interesting since it was still near 60 % at low pH values.

The effect of competition between Cs⁺ and Na⁺ ions on the cesium sorption capacity was studied in high Na-concentration solutions (100 or 250 ppm) where the molar ratio of Cs⁺ to Na⁺ ions was as high as 1:10 or 1:32. The cesium uptake was demonstrated to decrease slowly with the increase in the Na⁺ concentration, although the maximum amount of Cs⁺ retained by the sample of sodium vanadate remained at a sufficiently high level [5].

2.3. Tungsten based materials

Tungsten based materials include a large class of frameworks in which tungsten is associated with other compounds, like tungsten bronze-based materials [77,78], zirconyl tungstate membranes [79], tungstate based-glass [80], thorium tungstophosphate [81]. These structures possess a high resistance to radiation, as well as good chemical stability and durability. Furthermore, they can be utilized in acidic media [42,77].

The tungsten based materials tested for cesium sorption represent mostly hexagonal tungsten bronzes (HTB) and pyrochlores (PYR) containing oxides of transition metals from groups V and VI. Their frameworks are built of corner-sharing octahedra containing tungsten, niobium, and molybdenum. The materials also contain 3- and 6- membered ring tunnels with water molecules, hydroxyl groups, oxygen anions and exchangeable cations [42]. The nature of the cation confined in the tunnels has a great impact on the structure. For example, Na⁺ favored the formation of tetragonal bronzes, while Cs⁺ produced hexagonal structures [77]. Concerning the cesium retention, it was possible to replace all sodium cations present in the HTB structure at high cesium concentrations. In contrast to the previously described materials, the pH did not affect the cesium sorption in a range of 1-11 [42].

2.3.1. Synthesis procedures

a) Hexagonal tungsten bronze Na_{0.2}Mo_yW_{1-y}O₃.ZH₂O (y=0-0.2)

An aqueous solution of Na₂WO₄ is acidified and undergoes a hydrothermal treatment during 2 days to be finally washed with water until obtaining neutral pH and dried in order to achieve molybdenum doped phases [42,77,82].

b) Hexagonal pyrochlore tungsten oxides M_xWO_{3+x/2}.ZH₂O

The material is obtained upon appropriate hydrothermal treatment by following an acid hydrolysis of sodium tungstate [42,82].

2.3.2. Capacity and selectivity of cation sorption, sorption mechanisms

According to the data reported in Table 2, the pyrochlore samples present a selectivity for cesium retention, which is somewhat lower than that of HTB. Furthermore, the use of tungstatedoped with molybdenum results in an increase in the sorption capacity toward cesium. Similar trends can be observed in the case of strontium retention, although a spectacular increase in the Sr sorption capacity of Mo-HTB is worth noting. The differences in the material performance were again attributed to the ionic radii of the adsorbed elements [42]. The insertion of heteroatoms in the W⁶⁺ structure is a good solution to model the material selectivity since this may affect the nature of ion-exchange sites (their size and acidity) [42]. For example, with the use of Mo⁶⁺, the structure deterioration of the Moy-HTB material (with y= 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) was showed to be amplified with increasing Mo addition [42].

The presence of sodium in solution did not really modify the sorption of cesium, which can be of interest for industrial applications. Similar conclusions were obtained for solutions containing K⁺ or Ca²⁺ [42]. On the contrary, zirconium molybdate tungstate (Z-M-W) exhibited a decrease in the distribution coefficient for cesium sorption when the sodium concentration in the multi-component aqueous phase increased (see Figure 2). This parameter also diminished with raising the temperature and HNO₃ concentration (see Figure 2).

It was observed [77,78] that the leachability of cesium ions from the tungstate structure was rather poor. These materials could be converted into leach resistant ceramics during calcination, but it is important to note that the cation substitution modified the solubility of the compound [78].

2.4. Manganese oxide or birnessite

Birnessite, a natural layered metal oxide found in soils and marine environments, exhibits ion-exchange properties and, as such, plays an important role in the distribution of heavy metals [45]. It has good thermal stability and radiation resistance which

make it interesting for decontamination uses [44]. Its chemical composition is given by a formula of $(A_x)[\alpha_z\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{1-y-z}]\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where α denotes the vacancies in a MnO_6 sheet, and the symbols in the round and square brackets refer to the interlayer sites in such a sheet and the metal ions in the interlayer sites, respectively. In the case of Na-birnessite, x can take values going up to 0.7. Alkali and alkaline earth metal ions with large dry ionic radii are localized on the crystal water sheet, whereas the transition metal ions with small ionic radii are placed above and below the vacancies in the MnO_6 sheets [45]. Manganese oxide presents sheets of edge-sharing MnO_6 octahedra where Mn^{3+} or vacancy substitute Mn^{4+} are situated in the octahedral layers, resulting in a net negative layer charge. The latter charge is compensated by various hydrated cations, mostly sodium or calcium, localized in the interlayer space [4,45,83]. Na-birnessite can be prepared by a low-cost and facile synthesis⁵². For this purpose, NaOH is added to a MnCl_2 solution while oxygen is bubbled. The precipitate formed is collected, washed, and dried [4,45,83].

The specific surface area and pore volume parameters of some birnessite derivatives studied in the literature are given in Table 1. The specific surface area varies as a function of the synthesis procedure and conditions but remains in general of the order of $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

2.4.1. Capacity and selectivity of cation sorption, sorption mechanisms

The cesium sorption was proposed to follow the reaction described below [44]:

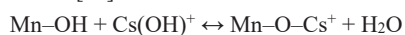


Table 2 reports high values for distribution coefficients of different birnessite derivatives. The cesium sorption capacity can also reach values up to $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$. Nevertheless, in the presence of Na^+ , the value of $\log(K_d)$ dramatically decreased from 2 to 0 with increasing the Na^+ concentration [45].

Mishra et al. demonstrated that in $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ solutions of such cations as Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} at 30°C , the cesium uptake by hydrous manganese oxide (HMO) was affected to an extent depending on the nature of competing cation [44]. For a cesium concentration of $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ in the initial solution, the order of decreasing effectiveness of the cation in depressing the quantity of Cs^+ sorption (its value reported in parentheses) was the following: Sr^{2+} ($0.745 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$) > Ba^{2+} ($0.765 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$) > Mg^{2+} ($0.771 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$) > Ca^{2+} ($0.793 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$) > Na^+ ($0.801 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$) > K^+ ($0.813 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$) > Ni^{2+} ($0.838 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$). In practice, only the presence of Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , and Ca^{2+} had a noticeable impact on the cesium uptake. Nevertheless, the competition among metal ions for the solid surface limited the adsorption process [44].

The impact of water salinity was also tested at different pH values by adjusting the sodium chloride concentration to 3.5 % (i.e., 0.6 mol L^{-1}), as usually found in ocean water [84]. The sorption capacity of HMO toward cesium was high for pH values ranging between 4 and 10. However, in the range of acidic pH, the adsorption decreased rapidly. The uptake of cations was generally favored against anion sorption at pH values above the point of zero charge (PZC) [84]. It is worth noting that the PZC of this kind of material was found to be around 2.8, in accordance with the result reported elsewhere [85]. The competition with alkali and alkaline metals appeared particularly strong at pH 6 and the presence of K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} depressed the cesium uptake [84]. This decrease was very significant upon addition of potassium and sodium (see Table 3).

Table 3: Cesium retention by hydrated manganese oxide in the presence of metal ions at concentrations corresponding to the salinity of ocean water [84]; the cesium uptake determined from the difference between the initial and final radioactivity of the system.

Cation	Ocean level concentration (g L^{-1})	% cesium uptake
Na^+	35.00	7.8
K^+	0.38	1.3
Mg^{2+}	1.27	74.1
Ca^{2+}	0.40	70.1
Sr^{2+}	8.00×10^{-3}	91.3

Manganese oxides containing other compensating charges in the interlayer space and/or in the tunnels were also capable of exchanging cations from aqueous solutions [83]. The exchange between cesium and sodium cations was possible through a mechanism combining diffusion and dissolution-re-precipitation phenomena. The octahedral sheets rifted apart when cesium ions penetrated into the interlayer space. The cation exchange was achieved rapidly and then the octahedral sheets tended to be reorganized [83].

2.5. Hexacyanoferrates

Hexacyanoferrates(II) or Prussian Blue derivatives have been tested for cesium retention regarding their relatively low costs, their high thermal stability and radiation resistance, as well as their high selectivity towards cesium, which is hardly affected upon addition of alkaline and alkaline earth metals [86,87].

The hexacyanoferrate structure presents a face centered cubic lattice containing an open zeolite-like morphology [86]. Two kinds of materials exist: one known for its water-solubility and another one being insoluble. Only Prussian Blue characterized by a large particle size and highly crystallized structure may be considered as perfectly insoluble [88]. The solubility depends on the absence or presence of a monovalent ion in the lattice: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ does not dissolve in aqueous solutions, while $\text{KFe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ is rather soluble [89]. From this point of view, insoluble Prussian Blue materials are preferred in decontamination uses [90]. These materials can present many different structures. For example, $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hexacyanoferrates show a trigonal and compact structure, whereas $\text{M}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) are characterized by a zeolite-like rhombohedral structure with cavities hosting alkali metal ions and water molecules [91]. Nickel and copper hexacyanoferrates possess iron vacancies in the cubic Fm-3m lattice. In the case of $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, copper atoms occupy two crystallographic sites, with $\text{Cu}(\text{I})$ atoms in the 4b positions linked to the CN of the network and $\text{Cu}(\text{II})$ atoms in the 8b forming a face-centered cubic structure; Fe is six-fold carbon-coordinated and Cu is six-fold nitrogen-coordinated. The 8 subcells of such a unit contain a large site which can be occupied by hydrated cations [92]. The specific surface area of such materials is quite low (see Table 1).

Transition metal hexacyanoferrates can be synthesized by mixing a solution of alkali metal hexacyanoferrate(II) with soluble transition metal salts [93,94].

2.5.1. Selectivity and capacity of cesium sorption, sorption mechanisms

It is possible to capture cesium by co-precipitation and ion-exchange. Co-precipitation has been largely studied but it possesses some disadvantages linked to the difficulty in the separation of the co-precipitate when large effluent volumes are used. Ion exchange is more efficient but it passes through a complicated sequence of numerous steps.

Table 4: Composition of the simulated effluent solutions used in the tests of Cs retention by metal hexacyanoferrates(II) [90]

Element	Simulated solution I (mg L ⁻¹)	Simulated solution II (mg L ⁻¹)	Simulated solution III (mg L ⁻¹)
Mn	30	0.30	0.30
Fe	60	0.60	0.60
Co	1.2	0.012	0.012
Ni	500	5.0	5.0
Zn	320	3.2	3.2
Cs	110	11	1.6

Table 5: Concentration of Cs in the initial solution and the one remaining in the aqueous phase after sorption process, together with the corresponding removal rate [90]. The composition of the simulated effluent solutions I, II, and III used in the tests is reported in Table 4

Simulated solution	Molar ratio M _{tr} : Cs	Initial Cs concentration (mg L ⁻¹)	Filtrate Cs concentration (mg L ⁻¹)	Removal rate (%)
I	18 : 1	110	0.18	99.8
II	1.7 : 1	11.5	8.8	24
III	12 : 1	1.64	0.08	95

In the case of co-precipitate flotation, cesium ions are first occluded with an appropriate hydrophobic substance precipitating in-situ. An appropriate surfactant collector is then added to the suspension upon stirring, thus rendering more hydrophobic the surface of colloidal particles. A gentle stream of fine gas bubbles is then allowed to pass through the suspension to float the particulates, which are collected in the form of a scum [93,95].

Although Table 2 reports low sorption capacities toward cesium sorption for the two samples studied in the literature, the related values of the distribution coefficient are much higher than those determined for other classes of materials.

The results of cesium retention tests carried out in simulated effluents have been collected (Tables 4 and 5). Metal hexacyanoferrates(II) were postulated to be formed and Cs⁺ was retained by the resulting $K_nC_sM_{tr} 2-(n+m)/2[Fe(CN)_6]$ (M_{tr}: transition metal) structures. Cesium was almost completely removed from simulated solutions where the ratio of molar concentrations, [M_{tr}]/[Cs], was high. For a [M_{tr}]/[Cs] ratio of 12, the cesium decontamination factor was about 20 [90].

When the uptake of cesium was carried out from radioactive waste solution, a column of KCFC (K₂[CoFe(CN)₆]) was shown to remove 99.9 % of Cs from effluents containing initially either 11.1 GBq 37 or GBq of 137Cs per liter (see Table 6). In these tests, 9.25 and 17.02 GBq, respectively, of 137Cs were absorbed per gram of KCFC [48].

Table 6: Cesium retention performance of K₂[CoFe(CN)₆] (3 g, 30-60 mesh KCFC) from a radioactive waste effluent (NaOH: 0.6 mol L⁻¹; NaNO₃ 2.0 mol L⁻¹; NaNO₂: 1.6 mol L⁻¹; Na₂CO₃: 0.5 mol L⁻¹; Na₂SO₄: 0.2 mol L⁻¹; NaAlO₂: 0.06 mol L⁻¹; KNO₃: 0.03 mol L⁻¹; CsNO₃: 0.0003 mol L⁻¹; Flow rate: 0.7 mL min⁻¹) [48]

Concentration (mol L ⁻¹)				Sorption capacity (meq Cs g ⁻¹ KCFC)
CsNO ₃	HNO ₃	NaOH	NaNO ₃	
0.001	-	-	-	0.3
0.001	-	0.5	4.0	0.5
0.008	0.5	-	4.0	0.5

The Cs⁺ uptake performance of ZnHFC was demonstrated to be hardly affected by the addition of NaCl or KCl at concentrations of 0.07 mol L⁻¹ and 0.006 mol L⁻¹, respectively²⁴. This indicated the high selectivity of ZnHFC in the presence of alkali metals even at

relatively high concentrations. The critical concentration of an alkali cation above which the Cs uptake was depressed depended on the initial Cs⁺ concentration and the type of the cation added. For an initial Cs⁺ concentration of 10–7 mol L⁻¹, the Cs retention percentage began to decrease as the KCl concentration increased above 0.001 mol L⁻¹. It was thus concluded that, in the presence of about 2146 mequiv of NaCl or 171.6 mequiv of KCl, one gram of the hexacyanoferrate(II) form incorporated preferentially about 2.8 mequiv of Cs⁺. The same value was obtained in the single-component solution of CsCl. The affinity of the alkali metal ions tested bound to K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂ increased in the order: Na < K < Cs, which agreed well with the following affinity sequence: Li < Na < K < Rb < Cs, as reported for zinc hexacyanoferrate(II) ion exchangers [93,96].

Even though it is accepted that the retention of hydrated cesium ion is due to regular lattice spaces surrounded by cyanido-bridged metals, the real mechanism has not been exactly established [97]. Cesium is thought to be inserted into the cage of the crystal structure of hexacyanoferrate to form an ion pair with the pristine cation. The unit cells of two types are composed of eight or seven Fe atoms, and 6-coordinated water molecules appear in the lattice defect sites. Cs⁺ ions are trapped by simple physical adsorption in the regular lattice spaces and by chemical adsorption via the lattice defect sites with a proton-exchange mechanism (proton-elimination from a coordination water of Fe^{III}-OH₂). According to another hypothesis, an exchange is produced between Cs⁺ and M²⁺ especially on the crystal surface [86].

2.6. Metal Sulfides

Metal sulfides possess dense structures and are capable of retaining heavy metal ions on their surface. However, their retention action can be inhibited by surface oxidation effects. On the other hand, sulfide based materials containing some ions in their structure seem interesting for remediation uses. Indeed, the introduction of a functional group into the material structure is not necessary and ion sorption can take place in the bulk of the solid and not on the surface anymore [98]. Layered metal chalcogenides have been little explored for ion exchange because of the weak chemical versatility of alkali ion-containing transition metal dichalcogenides A_xMQ₂ (A = alkali ion, M = transition metal from groups 4, 5 and 6, Q = S, Se, Te) [49]. Few materials were studied in regard to the cesium retention, e.g., KMS1 (K_{2x}Mn_xSn_{3-x}S₆ with x=0.5-0.95), KMS-2 (K_{2x}Mg_xSn_{3-x}S₆ with x=0.5-1), and also [(CH₃)₂NH₂]₂Ga₂Sb₂S₇.H₂O [50,98,99]. KMS-1, as well as KMS-

2, are low cost materials composed of relatively nontoxic elements and have been proven good sorbents for strontium, even under alkaline conditions and a large excess of sodium in the aqueous phase [49]. Moreover, KMS-1 was selective to soft heavy metal ions and offered a high stability under ambient conditions and in aqueous solutions in a large pH range [49,50]. Similarly to $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{Ga}_2\text{Sb}_2\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), the material presented a structural flexibility, thus resulting in the shape selectivity allowing a strong cesium sorption [99].

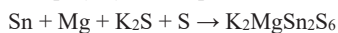
2.6.1. Synthesis procedures

a) KMS-1 material

Sn, Mn, S, K_2CO_3 , and water are mixed in a Teflon-lined stainless-steel autoclave. The autoclave is sealed and placed in a box furnace at 200 °C. After 4 days, the autoclave is cooled down and the brown polycrystalline product is filtrated, washed, and dried [100].

b) KMS-2 material

Sn, Mg, K_2S and S are mixed in a sealed autoclave under vacuum and heated. The material is then washed to obtain a bright yellow polycrystalline product [50]. The reaction is as follows:



c) $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{Ga}_2\text{Sb}_2\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ material

Ga_2S_3 , Sb_2S_3 , S are mixed together and sealed with a solution of diethylamine under vacuum in an oven at 155°C for seven days. The product is then isolated by filtration, and washed with deionized water, ethanol and ether. It is also possible to synthesize it by using an autoclave process with the same reactant ratios and the same heating conditions [99].

2.6.2. Capacity and selectivity of cation sorption

It was reported that ion exchange between K^+ and Cs^+ was complete and resulted from a topotactic oxidation of Mn^{2+} into a stable Mn^{3+} -containing sulfide [49]. The interlayer distance increased from an initial value of 8.47 Å to 8.96 Å after cesium retention. KMS-1 and KMS-2 exhibited very high values of both the cesium sorption capacity and the distribution coefficient (see Table 2). KMS-1 was characterized as having a significant cesium uptake for the entire pH range tested (0.8-12), and thus a good stability [49]. KMS-2 appeared stable in a pH range between 3 and 10. In extreme conditions (pH < 2 or >10), it took several hours for the material to decompose [50]. $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{Ga}_2\text{Sb}_2\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ material was stable in a pH range of 1.7-11.8 [99].

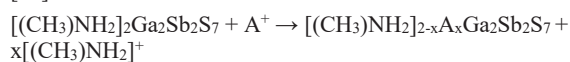
In the case of KMS-1, the competition between cesium and sodium or calcium ions was studied [49,50]. The Ca^{2+} addition effect on cesium adsorption was greater than that of Na^+ . The presence of divalent cations at high concentrations was thus expected to substantially reduce the exchange with such monovalent cations as cesium [49].

Upon addition of different cations at pH 11, KMS-1 was found to be efficient in the cesium uptake. The percentage of retention was still very important (i.e., 74-99 %) at volume-to-mass (v/m) ratios of 50-500 mL g^{-1} , while it was decreased down to 38 % when the v/m ratio was equal to 1000 mL g^{-1} . This was explained by the fact that, at high v/m ratios, calcium and sodium cations were in a large excess and they were capable alone of saturating the exchangeable sites, thereby limiting the cesium exchange capacity [49].

2.6.3. Specific mechanism of cesium retention

The disordered state of K^+ ions in KMS-1 involved high ion mobility as well as good ion exchange properties, thus leading to a complete displacement of potassium cations by the adsorbing cesium species [49]. In the case of $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{Ga}_2\text{Sb}_2\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, the

cesium capture was due to a window-closing mechanism within $[\text{Ga}_2\text{Sb}_2\text{S}_7]^{2-}$. Indeed, the open windows in the layers facilitated the mobility of species upon the following ion-exchange reactions [99]:



where A = Li, Na, Rb and Cs.

During sorption, the windows of the above structures were contracted and transformed into closed-state forms precluding penetration of any ion. For this reason, cesium sorption could be monitored by following a conformational framework response. Cesium cations did not occupy the same positions as $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$, but they were adsorbed closer to the $[\text{Ga}_2\text{Sb}_2\text{S}_7]^{2-}$ layer, thus interacting with S atoms of the 16-membered ring. Some cesium could also be found between two layers in a seven-coordinate environment. When cesium ions entered the structure, the cesium-sulfur interactions induced the closure of the window to permanently trap the incoming cations [99]. Finally, the strong selectivity for cesium cations over all other alkali metal cations was ascribed to the reactivity of the $[\text{Ga}_2\text{Sb}_2\text{S}_7]^{2-}$ structure, as well as the cesium size and the favorable interaction between soft Lewis base anions (i.e., S^{2-}) and soft Lewis acid cations (i.e., Cs^+). It is therefore necessary to earn higher interest on these materials since other ions do not impact the adsorption even when present in a large excess [99].

2.7. Ammonium molybdophosphates

Ammonium molybdophosphate (AMP), $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, is a compound well-known for its high selectivity and sorption capacity towards cesium. This salt belongs to the crystalline group referred to as Keggin structures [101]. $\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ fragment represents a hollow sphere formed by 12 MoO_6 octahedra with PO_4 at the center of the crystal [102–105]. The structural Keggin unit is big and possesses an important number of interstices, thus accounting for the fast cation transport inside the pores [103]. Since the anions have similar sizes, the crystalline structure does not change during cation exchange [106]. Ammonium molybdophosphate is usually used for cesium capture in acidic media, which makes it attractive for decontamination purposes. It should be noted that AMP dissolves in alkali solutions [3,7].

AMP is synthesized by adding phosphoric acid to a solution of ammonium molybdate. The mixture is stirred and the pH of the system is decreased to 1. The precipitate is then washed with nitric acid and water [105].

2.7.1. Capacity and selectivity of cesium sorption, retention mechanism

The sorption of cesium by an AMP sample possessing a specific surface area of 90 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ was found to be the highest for pH values ranging between 3.5 and 4.5 [107]. The cesium capture was proposed to be mainly due to an isomorphic exchange with ammonium cations in the crystal lattice [108]:



The exchange can also be performed between NH_4^+ and other monovalent cations, e.g., Na^+ and K^+ [102,104]. The sorption phenomenon was more selective with the use of monovalent cations than with the divalent ones.

The use of AMP for cesium sorption was also thoroughly tested in a special sorption process [109]. The effluent treated was acidified with sulfuric acid before adding the appropriate AMP sample under constant stirring. The solid phase was separated from the supernatant liquid by vacuum filtration and dried to obtain the solid waste containing radionuclides and decrease at maximum its

volume. The results achieved in the study and supplemented by those reported elsewhere showed the following retention performance of AMP: Cs sorption capacity ranging between 0.66×10^{-3} and 1.02×10^{-3} mol g⁻¹, and $\log(K_d) = 4.10-4.41$ (K_d in mL g⁻¹) [3,105,109–111]. In generally, AMP possessed rather low sorption capacity, but it was characterized by a very high selectivity toward cesium. The presence of sodium cations in the aqueous solution of cesium decreased the activity coefficient of the latter, representing the main effect of competition between ionic species [112]. In line with the values of the Gibbs free energy for cation exchange in AMP [101], cesium exhibited the highest affinity for the AMP material.

2.8. Hydroxyapatite

Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ can be easily found in the nature in phosphate rocks. It is also present in bones and teeth and is considered as one of the most stable phosphorous bearing material [52,53]. Hydroxyapatite can also be synthesized by such different methods as precipitation, hydrothermal process, or sol-gel procedure. Some differences may occur between the synthetic and natural compounds. Indeed, the synthetic material can present different morphologies, as well as varying crystallinity, porosity, specific surface area and size. In the case of natural product, hydroxyapatite can be considered as large, single crystals. The main mineral phase in bones or teeth is composed of nanosized particles [52]. Hydroxyapatite presents a hexagonal structure possessing sites relevant to both cation and anion exchange processes [52].

2.8.1 Synthesis procedures

a) Precipitation routes

A brushite precipitate of calcium phosphate is prepared by mixing 0.5 mol dm^{-3} of calcium chloride and 0.5 mol dm^{-3} of sodium hydrogenophosphate at room temperature. The precipitate is then decanted and washed with distilled water to be subsequently boiled in a 0.25 mol dm^{-3} of NaOH under stirring for 1 hour. The material as obtained is decanted again, washed and dried at room temperature for several days [52].

b) Wet chemical precipitation process

The calcium phosphate precipitate is obtained by mixing a solution of calcium nitrate and a solution of dihydrogenophosphate at pH 7.4. The precipitate is then filtered and washed with distilled water, dried at 80°C and calcined at 850-1450°C [52].

2.7.2. Capacity and selectivity of strontium sorption

Most of the studies on the strontium retention by hydroxyapatite gave a sorption capacity around 0.30×10^{-3} mol g⁻¹ (see Table 2).

Nevertheless, Tao Wen et al. reported a much higher sorption capacity up to 4.00×10^{-3} mol g⁻¹ [38].

2.7.3. Possible mechanism of strontium retention

The hexagonal structure of hydroxyapatite (HA) crystals presents two different sites for calcium ions (say, Ca^I and Ca^{II}) but only one of them is in a phosphate environment. The Ca^I units are linked to 9 oxygens of six PO₄³⁻ anions and they are present in columns parallel to the OH- channels. The Ca^{II} sites are surrounded by 7 oxygens of PO₄³⁻ and one OH- anion. Cations smaller than Ca²⁺ or those present at lower concentrations are preferentially trapped on sites of the Ca^I type where stronger interactions exist. Larger cations generally occupy the Ca^{II} sites [113].

The ionic radii of Sr²⁺ and Ca²⁺ in the hydroxyapatite structure correspond to 0.12 nm and 0.01 nm, respectively [113]. Therefore, strontium cations are preferentially retained on the Ca^{II} sites but they can also occupy the Ca^I sites at low concentrations [53]. Generally, the strontium sorption follows an ion exchange pathway. It strongly depends on the pH (4-9) which controls the ionization of surface functional groups and it is also sensitive to changes in the solution composition [52,53,114].

3. Shaped and Supported Materials

Fine particles like those of hexacyanoferrates(II) or AMP are not suitable as column loadings because of their microcrystalline structure [7,86,110]. When added as powders into agitated retention tanks, it is necessary to collect them by filtration or coagulation after the sorption process [86,90]. The first step towards enhancing the efficiency of the decontamination process should be to improve the capacity and selectivity of the materials towards target radionuclide. For this purpose, hexacyanoferrates(II) and ammonium molybdophosphates are associated with other elements like nickel, cobalt, zinc, titanium or copper, because such associations may change the accessibility of the ultimate structure or modify the competition between the interacting species for different binding sites [93,79,86,87,112,115]. Another possibility is to synthesize magnetic nanoparticles that could be easily removed from the effluent when loaded with selected cation [86,116]. Moreover, it is also important to immobilize the nanoparticles on a matrix to prevent their agglomeration through association to a binding agent, substrate or a support. This would allow them to be utilized in a packed bed with a reasonable flow rate and pressure drop [102].

Table 7: Specific surface area and pore volume parameters of hexacyanoferrates and ammonium molybdophosphates associated with various matrices.

Material	Specific surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	References
<i>Prussian Blue/hexacyanoferrate composites</i>			
Prussian Blue / Fe ₃ O ₄	113		[86]
Prussian Blue / Fe ₃ O ₄ / Graphene oxide	153		[86]
Hexacyanoferrate-Cu-EDA-SAMMS (ferrocyanide on MCM-41)	900		[87]
Potassium hexacyanoferrate -Polyacrylonitrile	110	0.49	[117]
Polyacrylonitrile -based potassium nickel hexacyanoferrate (II)	29		[118]
hexacyanoferrate-polyacrylonitrile	73		[119]
<i>Ammonium molybdophosphate composites</i>			
AMP-Silica hybrids	426-545	0.85-0.68	[120,121]
AMP-PAN	33-76	0.17	[108,122]

Table 8: Cesium and strontium sorption performance of hexacyanoferrates and AMP materials associated with different matrices

Materials	Adsorption capacity ($\times 10^{-3}$ mol g ⁻¹)		Log (K _d)		References
	Cs	Sr	Cs	Sr	
<i>Prussian Blue/hexacyanoferrate materials</i>					
Prussian Blue / Fe ₃ O ₄ / Graphene oxide	0.42		4.7		[86]
Hexacyanoferrate-Cu-EDA-SAMMS	0.13		5.0		[87]
Prussian Blue	0.09		3.7		[87]
Magnetic nanoparticles-Prussian blue	0.70		4.5		[116]
Potassium hexacyanoferrate-Polyacrylonitrile	2.85		4.9		[117]
Polyacrylonitrile-based potassium nickel hexacyanoferrate (II)	0.80		4.3		[118]
Sodium cobalt hexacyanoferrate encapsulated in alginate vesicle + CNT		0.82			[123]
Sodium cobalt hexacyanoferrate encapsulated in alginate vesicle		0.80			[123]
Hexacyanoferrate loaded zeolithe A	1.42	2.18			[124]
<i>AMP materials</i>					
AMP-Al ₂ O ₃			2.5-4.8		[7]
AMP-PAN	0.80	0.12-0.19	3.5-4.8	2.61	[108,122,125,126]
AMP(50%)-SiO ₂	0.61		3.5		[110]
AMP-PMMA	0.35				[3]
AMP-PAA	0.29		3.8		[127]
AMP-calcium alginate	0.70				[107]
TMP	0.24		4.0		[112]
Zirconium phosphate-AMP	0.06		4.4		[128]
Zircony-molybdophosphate			3.7		[79]

In the case of hexacyanoferrates, the matrices are mainly based on graphene oxide, mesoporous silica (MCM-41), organic polymer (alginate, carboxylic latex, polyacrylonitrile or chitine), diatomite, a ceramic or glass objects [86–89,117,129–133]. AMP can be associated with polyacrylonitrile (PAN), alumina, silica, polymethylmethacrylate (PMMA), polyacrylamide (PAA), calcium alginate or zirconium phosphate to immobilize the particles [3,7,102,107,110,111,120,122,127,128,134]. The type of matrix can have a significant impact on the performance of the material because of the presence of competing ions, complexing anions, dissolved organic matter and suspended colloids [87]. Porous silica matrices appear very interesting due to the fact that they possess high specific surface areas [110]. Furthermore they also develop a high surface of contact with the sample and stabilize the trapped cation on the surface of the carrier [101]. Biopolymer alginates are usually used to immobilize or encapsulate enzymes and living cells. Therefore, they can be considered in view of mobilizing fine AMP particles [107]. In addition, a polymer matrix renders the material stable over a large pH range but less, or not stable at all, on the long-term scale [101].

Specific surface area and pore size parameters for a variety of metal-matrix couples have been collected in Table 7. Both the metal and the matrix seem to have a great impact on the textural properties of the materials. When a given matrix is selected, the specific surface area of the composite increases, thereby offering a better sorption performance.

Table 8 presents cesium and strontium sorption performance as a function of the nature of composite material, i.e. the matrix used and the ions added to the compound. It is clear that functionalized materials possess higher sorption capacities in comparison with the initial Prussian Blue. Moreover, the use of a given matrix enhances the sorption performance, although the difference is not always significant.

The zirconium phosphate-AMP material exhibits a low sorption capacity together with a high distribution coefficient. The sorption capacity increases with increasing the AMP content in the composite material. The high performance parameters can be justified by the higher dispersion of AMP combined with the large pores. In the case of silica matrix, the mesoporous silica makes the mass transfer more intensive [110]. In the case of Prussian Blue, the pore structure originates directly from the molecular dimensions of the building blocks. The pores are therefore small and the diffusion is slower than within the matrix. Furthermore, due to the metal adduct insolubility, the cation binding becomes irreversible which leads to a reduction of the pore volume and thus a reduction in the diffusion process. However, with a mesoporous matrix, the binding sites are readily accessible. The larger the pores, the more rapid the diffusion is since the cation binding is also faster with practically no impact on the other sites [87]. As an example, the polyacrylonitrile matrix is utilized since it offers numerous advantages, like excellent pelletizing propensity, good solubility in organic solvents, strong adhesive forces with inorganic materials, and chemical stability [118]. Prussian Blue is unstable in acidic media and dissolved under such conditions. The maximum sorption value is for pH ranging between 7 and 8 [86]. Doping with another material can improve the pH-dependent stability. For example, zinc hexacyanoferrate(II) demonstrated a cesium sorption percentage around 100% for a pH between 1.9 and 7.2 [93]. In addition, the hexacyanoferrate-Cu-EDA-SAMMS composites could capture cesium quite efficiently in the presence of other cationic species, even though the distribution coefficient decreased [87].

3.1. Cesium selectivity of composite materials against other cations

3.1.1. Magnetic nanoparticles-Prussian blue

The results of cesium retention by composite magnetic nanoparticles-Prussian blue materials from multi-component solutions are reported in Figure 3.

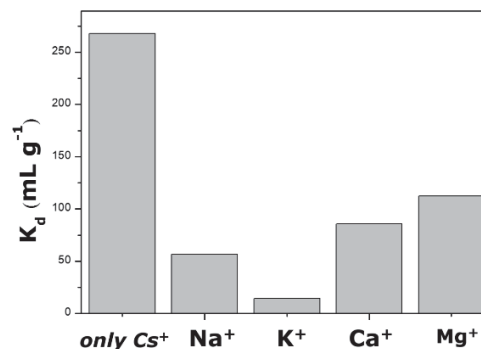


Figure 3: Effect of the competing cation on the cesium distribution coefficient for PB-coated MNP nano-sorbents at competitive ion concentrations of 300 and 2000 ppm, respectively (20 mg of sorbent in 4 ml of solution) [116]

The K_d values determined at a Cs concentration of 300 ppm decreased markedly when a given competing cations was added to the aqueous phase to obtain its final concentration of 2000 ppm. The order in depressing the Cs retention was as follows: Mg²⁺ < Ca²⁺ < Na⁺ < K⁺, in line with the size sequence of hydrated ions [116,135].

3.1.2. PAN-based potassium nickel hexacyanoferrate(II)

For this composite material, the value of the distribution coefficient was about 26 mL g⁻¹ in the absence of competitive cations. Upon addition of other cationic species, the cesium distribution coefficient decreased in the case of K⁺ and NH₄⁺ but it increased for Na⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺ [118]. This was explained by setting the hypothesis that the hydration energy should have a strong impact on the adsorption of Cs⁺ in the presence of other cations. The K_d value decreased as the concentration of either K⁺ or NH₄⁺ increased constantly, but it varied only a little with increasing the concentration of Ca²⁺ and Mg²⁺. The PAN-KNiCF showed a high selectivity for cesium removal and the order of increasing K_d by competing ions up to 100 mg L⁻¹ was as follows: Na⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > NH₄⁺ [118].

3.1.3. Prussian blue caged in alginate/calcium beads

The performance of such a system toward cesium adsorption depended on the nature of competitive ions and the concentrations used. The influence of potassium and sodium has been mostly studied, as they are abundant in seawater, as well as fresh water. Within a concentration range of 200–400 ppm, the cesium retention was not changed [89]. Therefore, the presence of sodium and potassium did not affect the cesium sorption by Prussian blue (Prussian blue/alginate/calcium) and Prussian blue + carbon nanotubes (Prussian blue/alginate/calcium/carbon nanotubes) even at high cesium concentrations. Such divalent cations as Mg²⁺, and Cu²⁺, Pb²⁺, or such trivalent ones as Cr³⁺ and Al³⁺ were also tested in the selectivity studies [89]. The divalent cations showed no or very little effect on the cesium uptake. The trivalent cations acted as cross-linkers by replacing calcium ions within the alginate/calcium beads, but they showed no or little effect on the cesium sorption.

Table 9: Distribution coefficient towards Cs in HCl, HNO₃, NaCl and KCl solutions for sorption onto silica potassium cobalt hexacyanoferrate composite [136]

Concentration (mol L ⁻¹)	K _d (mL g ⁻¹)			
	HCl	HNO ₃	NaCl	KCl
0.001	75064 ± 23%		29943 ± 11.3%	238078 ± 36%
0.01			26581 ± 11.6%	329651 ± 65.5%
0.1	57315 ± 7%	70685 ± 24.4%	29648 ± 11.1%	822651 ± 15.9%
1.0	50336 ± 16.9%	3593 ± 1.5%	29725 ± 10.2%	6778 ± 1.8%
2.0			19173 ± 8.1%	3739 ± 1.4%
3.0	58536 ± 20.5%		20693 ± 9.3%	2077 ± 0.9

3.1.4. Nickel–potassium ferrocyanide immobilized in highly porous discs of chitin

This material was tested for cesium sorption in the presence of Na⁺, K⁺, Rb⁺ and NH₄⁺ [133]. Sodium was found to have little impact on the Cs⁺ sorption even at a high concentration of 1 mol L⁻¹ as the sorption capacity leveled off at 68.7 ± 6.8 mg g⁻¹ for the Na⁺ concentration ranging between 0 and 1 mol L⁻¹. In the case of Rb⁺ (concentration range of 0.01–0.5 mol L⁻¹), the Cs⁺ sorption capacity varied randomly around 62.7 ± 2.8 mg g⁻¹. For ammonium ions (concentration range of 0.01–0.5 mol L⁻¹), it oscillated around 52.8 ± 3.4 mg g⁻¹, without showing a clear trend. All these experiments were performed with an initial cesium concentration of 135 mg L⁻¹ (sorbent dosage: 2 g L⁻¹). The increasing amounts of cations entering in competition with Cs⁺ slightly changed the sorption capacity towards the main component. In the case of K⁺ (its concentration varying between 0.01 mol L⁻¹ and 0.1 mol L⁻¹), where the experiment was performed with an initial Cs⁺ concentration of 100 mg g⁻¹, the Cs sorption was the lowest among all competing ions (around 51.4 ± 4.1 mg g⁻¹) and the equilibrium pH value varied around 6.8 ± 0.1 [133]. At a similar Cs⁺ concentration of 135 mg L⁻¹, the competition effect was found to be in line with the following increasing sequence: Na⁺ < Rb⁺ < NH₄⁺. Mimura et al. [137] reported a somewhat different selectivity sequence for potassium nickel hexacyanoferrate: Cs⁺ > Rb⁺ > NH₄⁺ >> K⁺ > Na⁺, in agreement with the increasing size of the hydrated cations. The authors confirmed that nickel potassium hexacyanoferrate, considered as an ion-exchanger, was selective to Cs⁺ due to its particular crystalline structure. The face cubic centered structure was postulated to give to the sorbent a narrow channel shape that allowed the material to behave as an ion-sieving system for separating Cs⁺ against larger hydrated cations [133,137].

3.1.5. Silica-potassium-cobalt-hexacyanoferrate composite

The results of selectivity study with the use of silica-potassium-cobalt-hexacyanoferrate composite have been collected in Table 9. The K_d value for a solution containing 10 ppm Cs in 0.1 mol L⁻¹ HCl for SiO₂ was found to be 76 ml g⁻¹ SiO₂. Under the same conditions, K_d determined for cesium retained within the composite was around 57, showing that the high K_d values were due rather to KCoFC than to the silica support. The sorption capacity changed in the following order: Cs⁺ > Rb⁺ > NH₄⁺ >> K⁺ > Na⁺, which was consistent with the size sequence of hydrated cations. No adsorption competition was observed between Cs⁺ and H⁺ for a concentration range of 0.001–3 mol L⁻¹ HCl. However, in the case of HNO₃, K_d decreased when the concentration exceeded 0.1 mol L⁻¹. For NaCl in the 0.001–3 mol L⁻¹ concentration range, K_d was around 3–2×10⁴. The effect of SiO₂ support on the K_d was observed only in the NaCl concentration range of 1–2 mol L⁻¹. Similarly, when the concentration was somewhere between 0.001 and 0.01 mol L⁻¹, the distribution coefficient fell between 2×10⁵ and 3×10⁵ mL per

gram of the composite. The adsorption competition was noticeable between Cs⁺ and K⁺ when the KCl concentration exceeded 0.03 mol L⁻¹ [136].

3.1.6. Copper hexacyanoferrate–PAN composite

The effect of competitive cations on the cesium sorption was studied for concentration of Cs or other complexing ions of 10⁻⁴ mol L⁻¹ at 25 °C (Figure 4). The cesium distribution coefficient of this material was decreased mainly in the presence of Na⁺ or K⁺, which was ascribed to their chemical characteristics similar to those of cesium. Nevertheless, the influence of Mg²⁺, Ca²⁺ could be explained by the formation of complexes or by the presence of a nonspecific adsorption [119].

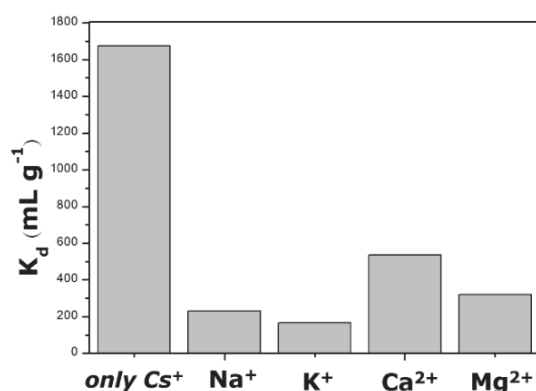


Figure 4: The effect of competing cation in the aqueous phase on the distribution coefficient for cesium sorption onto CHCF-PAN [119]

3.1.7. Titanium molybdophosphate

For titanium molybdophosphate (TMP), the distribution coefficients, K_d, decreased with increasing the NaNO₃ concentration, which pointed out the competition effects observed upon cesium uptake. The increase in the ionic strength of the aqueous phase decreased the activity coefficient of cesium cations, thereby limiting their transfer towards active site on the surface of TMP [112].

3.1.8. Ammonium molybdophosphate–silica nano-composite (AMP–SiO₂)

The distribution coefficients for Cs⁺ retention by AMP20 and AMP50 (respectively 20 and 50% of AMP in the material) were determined at different HNO₃ concentrations (0.1 to 8 mol L⁻¹), as specified in Figure 5. As expected, the K_d values decreased as the acid concentration was increased [110].

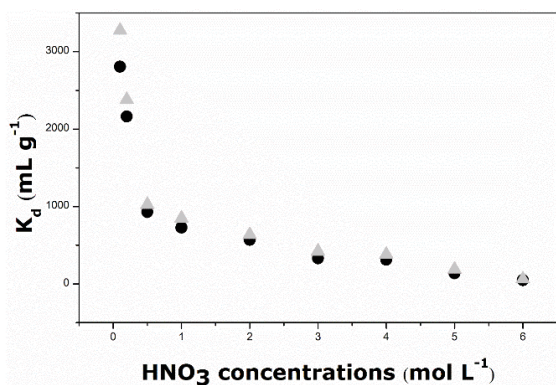


Figure 5: Distribution coefficients for Cs sorption onto AMP20 (circles) and AMP50 (triangles) at different concentrations of HNO₃ [110]

3.1.9. Ammonium molybdophosphate immobilized on polyacrylonitrile (AMP-PAN composite)

The effect of Na⁺, K⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺ cations on the cesium distribution coefficient for sorption onto AMP-PAN (ammonium molybdophosphate immobilized on polyacrylonitrile) was investigated at a concentration of 10⁻⁴ mol L⁻¹ for competing cation added in the nitrate form at 25°C (Figure 6). The competing ions had an impact on the cesium adsorption and this effect was amplified with the increase in the concentration of the cation added. As in the case of hexacyanoferrate, the influence of Na⁺ and K⁺ was rationalized when taking into account the similarity of chemical characteristics of cations belonging, as Cs⁺, to the same group of the periodic classification. Concerning Ca²⁺ and Mg²⁺, the depression effect was again explained by the formation of complexes or the presence of a non specific adsorption [122].

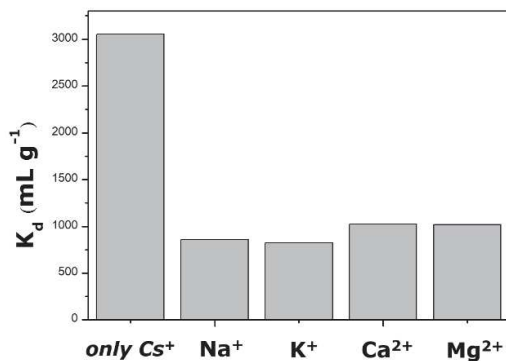


Figure 6: Influence of the competing cation on the K_d values for sorption of cesium onto AMP-PAN material [122]

Table 10: Distribution coefficients towards Cs for sorption onto AMP-PAN composite from a stock solution containing different competing cations (contact time of 24 h at 25°C; Cs⁺ = 10 mmol L⁻¹, volume-to-mass ratio of 75 mL g⁻¹) [108]

Concentration of competing cation (mmol L ⁻¹)	K _d (mL g ⁻¹) in presence of		
	none	Na ⁺	Ca ²⁺
2	460.26	392.36	411.39
20	460.26	408.92	379.37

In another study (see Table 10), the influence of competing Na⁺ and Ca²⁺ cations on the cesium sorption onto AMP-PAN was found to be negligible as their concentrations were too low.

However, when their concentrations were increased to 2×10⁻³ and then to 20×10⁻³ mol L⁻¹, the cesium distribution coefficient was decreased down to 85–89% of its value obtained when only Cs⁺ was present in the aqueous phase. The order of enhanced depression in the material selectivity towards cesium was similar to that followed by other hetero-polyacids having the Keggin structure, i.e., Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺. The alkali cations (Cs⁺ and Na⁺) competed for the same sites in the AMP-PAN structure to exchange with NH₄⁺. The cations retained by AMP lost their hydration shells when entering the crystalline lattice due to the anhydrous nature of AMP. The selectivity of AMP was partially a function of the size of the anhydrous counter-ion. The radii of metal cations were considered to be the most important factor determining the sorption affinity for AMP-PAN. The ionic radii of Cs⁺ (1.69 Å) and NH₄⁺ (1.48 Å) were similar making ion exchange between these ions possible. However, the ionic radius of Ca²⁺ (0.99 Å) smaller than that of Cs⁺ was a factor inhibiting the uptake of Cs⁺ by AMP-PAN [103,108].

Table 11: Cesium (¹³⁷Cs) distribution coefficient, K_d, for sorption onto AMP-PAN composite as a function of the concentration of nitric acid, potassium and sodium cations (volume of solution = 10 mL) [125]

Solution composition	Weight (g)	Volume to mass ratio	K _d (mL g ⁻¹)
1M HNO ₃	0.1036	97	>100000
2M HNO ₃	0.1176	85	>100000
1M HNO ₃ , 1M NaNO ₃	0.1084	92	76200
1M HNO ₃ , 2M NaNO ₃	0.1086	92	104000
1M HNO ₃ , 0.25M KNO ₃	0.1008	99	9600
1M HNO ₃ , 0.5M KNO ₃	0.1031	97	4320
2M HNO ₃ , 0.25M KNO ₃	0.1142	88	7150
2M HNO ₃ , 1M KNO ₃	0.1001	100	2006
1M HNO ₃	0.0107	933	117000
2M HNO ₃	0.0109	910	61000
1M HNO ₃ , 1M NaNO ₃	0.0111	900	62900
1M HNO ₃ , 2M NaNO ₃	0.0106	935	47100
1M HNO ₃ , 0.25M KNO ₃	0.0112	888	9240
1M HNO ₃ , 0.5M KNO ₃	0.0102	978	4180
2M HNO ₃ , 0.25M KNO ₃	0.0172	580	9050
2M HNO ₃ , 1M KNO ₃	0.0124	801	1920

Different solutions containing 15 mg of cesium and various amounts of nitric acid, sodium nitrate and potassium nitrate were used to evaluate the effect of competition on cesium sorption (see Table 11). Cesium distribution coefficients in 1-2 mol L⁻¹ HNO₃ were very high (>60000 mL g⁻¹). In fact, it was difficult to observe a real influence of addition of nitric acid on the cesium uptake. Increasing the acid concentration from 1 to 2 mol L⁻¹ decreased the K_d parameters for Cs, but the values remained so high that the differences were not significant enough. As for the solutions containing 0.25 mol L⁻¹ potassium nitrate, the difference in K_d, calculated for 1 mol L⁻¹ and 2 mol L⁻¹ nitric acid solutions was very small. Doubling the sodium nitrate concentration from 1 to 2 mol L⁻¹ (in 1 mol L⁻¹ nitric acid) resulted, at first, in an increase in the K_d value and then it decreased. These changes were still not important regarding the values of the distribution coefficient. The effect of increasing potassium concentration in the solution was the most significant for the three cations studied. Thus, the effect of competing cations on the K_d values was rationalized to follow the following order: K⁺ > H⁺ ≈ Na⁺ [125].

3.1.10. Ammonium molybdophosphate impregnated on alumina

At low HNO₃ concentrations (0.1-0.2 mol L⁻¹), the distribution coefficient for this material was almost halved upon addition of alumina (Figure 7). When the HNO₃ concentration increased in the solution, a significant decrease in K_d was monitored for both materials. Starting from a HNO₃ concentration of 0.5 mol L⁻¹, the distribution coefficients for both AMP and AMP-alumina were similar to each other, indicated that the matrix did not interfere at higher concentrations [111].

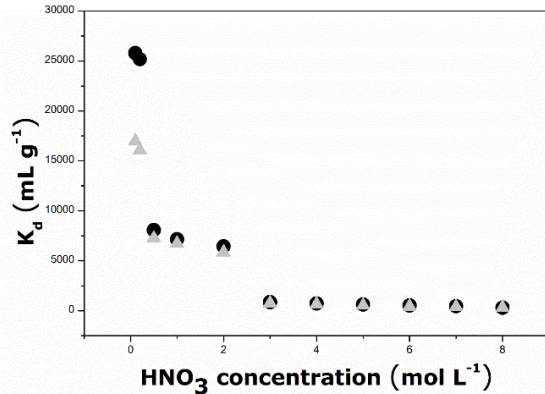


Figure 7: Distribution coefficient, K_d, for the Cs⁺ retention by AMP (triangles) and AMP-alumina (circles) in HNO₃ aqueous solutions⁵³

4. Concluding remarks

Some of the materials described in the present review have properties that make them interesting in view of potential uses in the cesium retention from aqueous wastewater. The best candidates have been collected in Table 12 together with their cesium sorption performance in terms of sorption capacity and distribution coefficient.

Table 12: Cesium sorption performance of different materials potentially interesting for decontamination purposes.

Materials	Cs sorption capacity (×10 ⁻³ mol g ⁻¹)	Log (K _d)	References
Titanate nanotubes	1.50	3.20	[1,11]
Vanadate nanofibers	3.29		[5]
Mo-HTB	0.44	3.77	[42]
Birnessite	1.90	3.63	[4]
PAN-based potassium nickelhexacyanoferrate (II)	0.80	4.30	[118]
AMP	0.66-1.02	4.10-4.41	[3,105,109-111]
KMS-2	4.00	5.00	[50]

It should be noted that metal sulfides and vanadate oxides appear the most efficient sorbents for cesium cations when only cesium sorption capacity is taken into account. As far as the distribution coefficient are analyzed, hexacyanoferrates, ammonium molybdophosphate, and metal sulfides become of great interest. In reality, the values of this parameter do not change a lot when passing from one material family to another.

The pH windows for an optimum cesium capture by different materials used for decontamination process are shown in Figure 8. Some of them can be used over a large pH range without any consequence on their sorption performance. This is the case of KMS-2, polyacrylonitrile-AMP, and Mo-tungstate. The use of such materials can be really favored when one wants to avoid any additional treatment on the Cs-containing effluent.

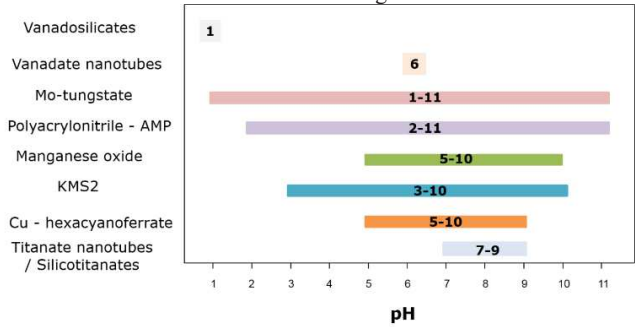


Figure 8: pH windows for optimum cesium capture for different material classes.

Nevertheless, such other materials as vanadosilicate, vanadate nanotubes or even titanate nanotubes/titanosilicates exhibit very high values of cesium uptake at a particular pH value or a relatively narrow pH range. Many of them show sufficiently high cesium removal in neutral solutions. Only Mo-tungstates and vanadosilicates offer a good performance at very acidic solutions (~ pH 1).

Ion exchange process offers several "advantages" in removing ions from real effluents. First of all, it is versatile in that both continuous flow systems (ion exchange columns) and batch processing (in-tank) can be used. Secondly, an ion exchange is efficient and solution decontamination factors of many orders of magnitude can be achieved. Thirdly, the ion exchange process is simple, compact, and provides a mature technology that can be used for either plant or mobile waste treatment. Finally, such a process introduces no hazardous organic solvents into the waste stream. The use of inorganic (in contrast to organic resins) ion exchange materials also offers the advantage of improved chemical and physical stability in the presence of intense radiation. To further develop the implementation of inorganic materials for uses in radionuclide ion separation processes, scale up of lab batch experiment into a suitable industrial process is necessary. Nevertheless, the last major hurdle remaining for the removal of small particle size is its separation during the industrial process. Different options are possible as depicted schematically in Figure 9: i) the retention of the small particles thanks to a settling tank and chemical agents (coagulants – flocculants), ii) the retention of the small particles thanks to a membrane barrier, iii) the conversion of the small particles into a suitable engineered form (granular form).



(a) Ion exchange + Settler (b) Ion exchange + Filtration (c) Ion exchange column

Figure 9: Unitary operations for potential removal of radionuclides: (a) powder injection and liquid solid separation by settling, (b) powder injection and liquid solid separation by filtration and (c) ion exchange columns.

The ion exchange column is flexible and simple, which makes it easy to implement and easily be transported. Powder engineered form for use in ion exchange columns and the development of a granular form for ion exchange should be an obvious step in order to be used as media for ion exchange column operations.

REFERENCES

- [1] Yang D, Sarina S, Zhu H, Liu H, Zheng Z, Xie M, et al. Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanate nanofibers and nanotubes. *Angew Chem Int Ed* 2011;50:10594–8. doi:10.1002/anie.201103286.
- [2] Huang J, Cao Y, Liu Z, Deng Z, Tang F, Wang W. Efficient removal of heavy metal ions from water system by titanate nanoflowers. *Chem Eng J* 2012;180:75–80. doi:10.1016/j.cej.2011.11.005.
- [3] Banerjee D, Rao MA, Gabriel J, Samanta SK. Recovery of purified radiocesium from acidic solution using ammonium molybdophosphate and resorcinol formaldehyde polycondensate resin. *Desalination* 2008;232:172–80. doi:10.1016/j.desal.2007.12.015.
- [4] Chitrakar R, Makita Y, Sonoda A. Cesium ion exchange on synthetic birnessite ($\text{Na}_{0.35}\text{MnO}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$). *Chem Lett* 2011;40:1118–20. doi:10.1246/cl.2011.1118.
- [5] Sarina S, Bo A, Liu D, Liu H, Yang D, Zhou C, et al. Separate or simultaneous removal of radioactive cations and anions from water by layered sodium vanadate-based sorbents. *Chem Mater* 2014;26:4788–95. doi:10.1021/cm501846z.
- [6] Wang T-H, Li M-H, Yeh W-C, Wei Y-Y, Teng S-P. Removal of cesium ions from aqueous solution by adsorption onto local Taiwan laterite. *J Hazard Mater* 2008;160:638–42. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.050.
- [7] Satyanarayana J, Murthy GS, Sasidhar P. Adsorption studies of cesium on a new inorganic exchanger ammonium molybdophosphate - alumina (AMP - Al_2O_3). *J Radioanal Nucl Chem* 1999;242:11–6. doi:10.1007/BF02345888.
- [8] Faghihian H, Irvani M, Moayed M, Ghannadi-Maragheh M. Preparation of a novel PAN-zeolite nanocomposite for removal of Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous solutions: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chem Eng J* 2013;222:41–8. doi:10.1016/j.cej.2013.02.035.
- [9] Shahwan T, Akar D, Eroğlu A. Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs^+ ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals. *J Colloid Interface Sci* 2005;285:9–17. doi:10.1016/j.jcis.2004.11.016.
- [10] Bavykin D V., Walsh FC. Titanate and titania nanotubes: synthesis, properties and applications. Royal Society of Chemistry; 2010.
- [11] Filipowicz B, Pruszyński M, Krajewski S, Bilewicz A. Adsorption of ^{137}Cs on titanate nanostructures. *J Radioanal Nucl Chem* 2014;301:889–95. doi:10.1007/s10967-014-3228-5.
- [12] Sun X, Li Y. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. *Chemistry* 2003;9:2229–38. doi:10.1002/chem.200204394.
- [13] Umek P, Cevc P, Jesih A, Gloter A, Ewels CP, Arčon D. Impact of structure and morphology on gas adsorption of titanate-based nanotubes and nanoribbons. *Chem Mater* 2005;17:5945–50. doi:10.1021/cm050928w.
- [14] Yang D, Zheng Z, Yuan Y, Liu H, Waclawik ER, Ke X, et al. Sorption induced structural deformation of sodium hexatitanate nanofibers and their ability to selectively trap radioactive $\text{Ra}(\text{II})$ ions from water. *Phys Chem Chem Phys* 2010;12:1271–7. doi:10.1039/b911085b.
- [15] Zhou W, Liu H, Boughton RI, Du G, Lin J, Wang J, et al. One-dimensional single-crystalline Ti-O based nanostructures: properties, synthesis, modifications and applications. *J Mater Chem* 2010;20:5993–6008. doi:10.1039/b927224k.
- [16] Hattori H, Ide Y, Sano T. Microporous titanate nanofibers for highly efficient UV-protective transparent coating. *J Mater Chem A* 2014;2:16381–8. doi:10.1039/C4TA02975E.
- [17] Zhao B, Chen F, Liu H, Zhang J. Mesoporous TiO_2 -B nanowires synthesized from tetrabutyl titanate. *J Phys Chem Solids* 2011;72:201–6. doi:10.1016/j.jpcs.2010.12.014.
- [18] Morgan D, Liu H-W, Frost R, Waclawik E. Implications of precursor chemistry on the alkaline hydrothermal synthesis of titania-titanate nanostructures. *J Phys Chem C* 2010;114:101–10. doi:10.1021/jp908508z.
- [19] Kiattitipong K, Scott J, Amal R. Titanate nanostructure phase and its influence on photocatalytic activity. *Chemeca 2011 Eng. a Better World*, vol. 2, Australia: 2011, p. 1–4.
- [20] Yu H, Yu J, Cheng B, Zhou M. Effects of hydrothermal post-treatment on microstructures and morphology of titanate nanoribbons. *J Solid State Chem* 2006;179:349–54. doi:10.1016/j.jssc.2005.10.024.
- [21] Thennarasu S, Rajasekar K, Balkis Ameen K. Hydrothermal temperature as a morphological control factor: preparation, characterization and photocatalytic activity of titanate nanotubes and nanoribbons. *J Mol Struct* 2013;1049:446–57. doi:10.1016/j.molstruc.2013.06.064.
- [22] Li J, Tang Z, Zhang Z. Layered hydrogen titanate nanowires with novel lithium intercalation properties. *Chem Mater* 2005;17:5848–55. doi:10.1021/cm0516199.
- [23] Safaei M, Rashidzadeh M, Manteghian M. Processing research synthesis and characterization of one-dimensional titanate nanostructures via an alkaline hydrothermal method of a low surface area TiO_2 -Anatase. *J Ceram Process Res* 2010;11:277–80.
- [24] Bostick DT, Steele W V. Thermal and physical property determinations for Ionsiv @ IE-911 crystalline silicotitanate and Savannah River site waste simulant solutions. vol. 27. United States: 1999.
- [25] Miller JE, Brown NE. Development and properties of crystalline silicotitanate (CST) ion exchangers for radioactive waste applications. United States: 1997.
- [26] Oleksienko O, Levchuk I, Sitarz M, Meleshevych S, Strelko V, Sillanpää M. Removal of strontium Sr^{2+} from aqueous solutions with titanosilicates obtained by the sol-gel method. *J Colloid Interface Sci* 2015;438:159–68. doi:10.1016/j.jcis.2014.09.075.
- [27] Yu D, Chen C, Xie S, Liu Y, Park K, Zhou X, et al. Mesoporous vanadium pentoxide nanofibers with significantly enhanced Li-ion storage properties by electrospinning. *Energy Environ Sci* 2011;4:858. doi:10.1039/c0ee00313a.
- [28] Chao Z-S, Ruckenstein E. Structural and morphological control of mesostructures: vanadium based nanofibers. *Chem Mater* 2002;14:4611–8. doi:10.1021/cm020127i.
- [29] Xu J-M, Huang PM. Molecular Environmental Soil Science at the Interfaces in the Earth's Critical Zone. Springer Science & Business Media; 2011.
- [30] Wang W, Shao Z, Liu Y, Wang G. Removal of multi-heavy metals using biogenic manganese oxides generated by a

- deep-sea sedimentary bacterium - *Brachy bacterium* sp. strain Mn32. *Microbiology* 2009;155:1989–96. doi:10.1099/mic.0.024141-0.
- [31] Huang M, Zhang Y, Li F, Zhang L, Ruoff RS, Wen Z, et al. Self-assembly of mesoporous nanotubes assembled from interwoven ultrathin birnessite-type MnO₂ nanosheets for asymmetric supercapacitors. *Sci Rep* 2014;4:3878. doi:10.1038/srep03878.
- [32] Guzi L, Solymosi F, Tétényi P. *New Frontiers in Catalysis*, Parts A-C. Elsevier; 1993.
- [33] Lehto J, Harjula R, Wallace J. Adsorption of cesium on potassium cobalt hexacyanoferrate. *J Radioanal Nucl Chem* 1987;111:297–304. doi:10.1007/BF02072863.
- [34] Uota M, Arakawa H, Kitamura N, Yoshimura T, Tanaka J, Kijima T. Synthesis of high surface area hydroxyapatite nanoparticles by mixed surfactant-mediated approach. *Langmuir* 2005;21:4724–8. doi:10.1021/LA050029M.
- [35] Verwilghen C, Rio S, Nzihou A, Gauthier D, Flamant G, Sharrock PJ. Preparation of high specific surface area hydroxyapatite for environmental applications. *J Mater Sci* 2007;42:6062–6. doi:10.1007/s10853-006-1160-y.
- [36] Ibrahim A-R, Zhou Y, Li X, Chen L, Hong Y, Su Y, et al. Synthesis of rod-like hydroxyapatite with high surface area and pore volume from eggshells for effective adsorption of aqueous Pb(II). *Mater Res Bull* 2015;62:132–41. doi:10.1016/j.materresbull.2014.11.023.
- [37] Kasap S, Piskin S, Tel H. Titanate nanotubes: preparation, characterization and application in adsorption of strontium ion from aqueous solution. *Radiochim Acta* 2012;100:925–9. doi:10.1524/ract.2012.1981.
- [38] Wen T, Wu X, Liu M, Xing Z, Wang X, Xu A-W. Efficient capture of strontium from aqueous solutions using graphene oxide-hydroxyapatite nanocomposites. *Dalt Trans* 2014;43:7464. doi:10.1039/c3dt53591f.
- [39] Clearfield A, Tripathi A, Medvedev D, Celestian AJ, Parise JB. In situ type study of hydrothermally prepared titanates and silicotitanates. *J Mater Sci* 2006;41:1325–33. doi:10.1007/s10853-006-7317-x.
- [40] Chitra S, Viswanathan S, Rao SVS, Sinha PK. Uptake of cesium and strontium by crystalline silicotitanates from radioactive wastes. *J Radioanal Nucl Chem* 2010;287:955–60. doi:10.1007/s10967-010-0867-z.
- [41] Chen M, Zhang F-S, Zhu J. Effective utilization of waste cathode ray tube glass - crystalline silicotitanate synthesis. *J Hazard Mater* 2010;182:45–9. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.135.
- [42] Griffith CS, Luca V. Ion-exchange properties of microporous tungstates. *Chem Mater* 2004;16:4992–9. doi:10.1021/cm049335w.
- [43] Griffith CS, Luca V, Hanna J V., Pike KJ, Smith ME, Thorogood GS. Microcrystalline hexagonal tungsten bronze. 1. Basis of ion exchange selectivity for cesium and strontium. *Inorg Chem* 2009;48:5648–62. doi:10.1021/ic801294x.
- [44] Mishra SP. Removal behavior of hydrous manganese oxide and hydrous stannic oxide for Cs(I) ions from aqueous solutions. *Sep Purif Technol* 2007;54:10–7. doi:10.1016/j.seppur.2006.08.018.
- [45] Dyer A, Pillinger M, Harjula R, Amin S. Sorption characteristics of radionuclides on synthetic birnessite-type layered manganese oxides. *J Mater Chem* 2000;10:1867–74. doi:10.1039/b002435j.
- [46] Morcos T. Self-diffusion of cesium ions in hydrous manganese dioxide from mixed solvent solutions. *Solid State Ionics* 2004;167:431–6. doi:10.1016/S0167-2738(03)00272-8.
- [47] Ghaly M, El-Dars FMSE, Hegazy MM, Abdel Rahman RO. Evaluation of synthetic birnessite utilization as a sorbent for cobalt and strontium removal from aqueous solution. *Chem Eng J* 2016;284:1373–85. doi:10.1016/j.cej.2015.09.025.
- [48] Prout WE, Russell ER, Groh HJ. Ion exchange absorption of cesium by potassium hexacyanocobalt (II) ferrate (II). *J Inorg Nucl Chem* 1965;27:473–9. doi:10.1016/0022-1902(65)80367-0.
- [49] Manos MJ, Kanatzidis MG. Highly efficient and rapid Cs⁺ uptake by the layered metal sulfide K₂xMnxSn₃-xS₆ (KMS-1). *Am Chem Soc* 2009;6:6599–607. doi:10.1021/ja900977p.
- [50] Kanatzidis MG. Selective removal of Cs⁺, Sr²⁺, and Ni²⁺ by K₂xMgxSn₃-xS₆ -x=0.5-1) (KMS-2) relevant to nuclear waste remediation. *Chem Mater* 2013;25:2116–27. doi:10.1021/cm400699r.
- [51] Manos MJ, Ding N, Kanatzidis MG. Layered metal sulfides: exceptionally selective agents for radioactive strontium removal. *Proc Natl Acad Sci USA* 2008;105:3696–9. doi:10.1073/pnas.0711528105.
- [52] Roszkopfová O, Galamboš M, Rajec P. Study of sorption processes of strontium on the synthetic hydroxyapatite. *J Radioanal Nucl Chem* 2011;287:715–22. doi:10.1007/s10967-010-0816-x.
- [53] Lazić S, Vuković Ž. Ion exchange of strontium on synthetic hydroxyapatite. *J Radioanal Nucl Chem Artic* 1991;149:161–8. doi:10.1007/BF02053724.
- [54] Nishiyama Y, Hanafusa T, Yamashita J, Yamamoto Y, Ono T. Adsorption and removal of strontium in aqueous solution by synthetic hydroxyapatite. *J Radioanal Nucl Chem* 2016;307:1279–85. doi:10.1007/s10967-015-4228-9.
- [55] Handley-Sidhu S, Renshaw JC, Moriyama S, Stolpe B, Mennan C, Bagheriasl S, et al. Uptake of Sr²⁺ and Co²⁺ into biogenic hydroxyapatite: implications for biomineral ion exchange synthesis. *Environ Sci Technol* 2011;45:6985–90. doi:10.1021/es2015132.
- [56] Staudinger J, Roberts P V. A critical review of Henry's law constants for environmental applications. *Crit Rev Environ Sci Technol* 1996;26:205–97. doi:10.1080/10643389609388492.
- [57] John Wiley & Sons Inc, editor. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2000. doi:10.1002/0471238961.
- [58] Limousin G, Gaudet J-P, Charlet L, Szenknect S, Barthès V, Krimissa M. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Appl Geochemistry* 2007;22:249–75. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
- [59] Lyklema J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science: Solid-Liquid Interfaces*. London: Academic Press; 1995.
- [60] Kónya J, Nagy NM. Misleading information on homogeneity and heterogeneity obtained from sorption isotherms. *Adsorption* 2013;19:701–7. doi:10.1007/s10450-013-9495-6.
- [61] Yang D, Liu H, Zheng Z, Sarina S, Zhu H. Titanate-based adsorbents for radioactive ions entrapment from water. *Nanoscale* 2013;5:2232–42. doi:10.1039/c3nr33622k.
- [62] Belkhir S, Guerza M, Chouikh S, Boucheffa Y, Mekhalif Z, Delhalle J, et al. Textural and structural effects of heat treatment and γ -irradiation on Cs-exchanged NaX zeolite, bentonite and their mixtures. *Microporous Mesoporous Mater* 2012;161:115–22. doi:10.1016/j.micromeso.2012.05.027.

- [63] Dyer A, Chow JKK. The uptake of radioisotopes onto clays and other natural materials. *J Radioanal Nucl Chem* 1999;242:313–20. doi:10.1007/BF02345558.
- [64] Kim J-O, Lee S-M, Jeon C. Adsorption characteristics of sericite for cesium ions from an aqueous solution. *Chem Eng Res Des* 2014;92:368–74. doi:10.1016/j.cherd.2013.07.020.
- [65] Pavel CC, Popa K. Investigations on the ion exchange process of Cs⁺ and Sr²⁺ cations by ETS materials. *Chem Eng J* 2014;245:288–94. doi:10.1016/j.cej.2014.02.036.
- [66] Celestian AJ, Kubicki JD, Hanson J, Clearfield A, Parise JB, Pennyl V, et al. The Mechanism responsible for extraordinary Cs ion selectivity in crystalline silicotitanate. *J Am Chem Soc* 2008;130:11689–94.
- [67] Kiatkittipong K, Ye C, Scott J, Amal R. Understanding hydrothermal titanate nanoribbon formation. *Cryst Growth Des* 2010;10:3618–25. doi:10.1021/cg1004984.
- [68] Myung S-T, Takahashi N, Komaba S, Yoon CS, Sun Y-K, Amine K, et al. Nanostructured TiO₂ and its application in lithium-ion storage. *Adv Funct Mater* 2011;21:3231–41. doi:10.1002/adfm.201002724.
- [69] Zhu HY, Lan Y, Gao XP, Ringer SP, Zheng ZF, Song DY, et al. Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions. *J Am Chem Soc* 2005;127:6730–6. doi:10.1021/ja044689+.
- [70] Moller T. Selective crystalline inorganic materials as ion exchangers in the treatment of the nuclear waste solutions. Helsinki University, 2002.
- [71] Zhu H, Gao X, Lan Y, Song D, Xi Y, Zhao J. Hydrogen titanate nanofibers covered with anatase nanocrystals: a delicate structure achieved by the wet chemistry reaction of the titanate nanofibers. *J Am Chem Soc* 2004;126:8380–1. doi:10.1021/ja048204t CCC.
- [72] Boudon J, Papa A, Paris J, Millot N. Titanate nanotubes as a versatile platform for nanomedicine. *Nanomedicine*, Manchester: One Central Press; 2014, p. 403–28.
- [73] Wang L, Sasaki T. Titanium oxide nanosheets: graphene analogues with versatile functionalities. *Chem Rev* 2014;114:9455–86. doi:10.1021/cr400627u.
- [74] Cherry BR, Nyman M, Alam TM. Investigation of cation environment and framework changes in silicotitanate exchange materials using solid-state ²³Na, ²⁹Si, and ¹³³Cs MAS NMR. *J Solid State Chem* 2004;177:2079–93. doi:10.1016/j.jssc.2004.02.020.
- [75] Kumar SS, Sivaiah M V, Venkatesan KA, Krishna RM, Murthy GS, Sasidhar P. Removal of cesium and strontium from acid solution using a composite of zirconium molybdate and zirconium tungstate. *J Radioanal Nucl Chem* 2003;258:321–7. doi:10.1023/A:1026241906044.
- [76] Bansal RC, Goyal M. *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press; 2005.
- [77] Luca V, Griffith CS, Drabarek E, Chronis H. Tungsten bronze-based nuclear waste form ceramics. Part 1. Conversion of microporous tungstates to leach resistant ceramics. *J Nucl Mater* 2006;358:139–50. doi:10.1016/j.jnucmat.2006.06.017.
- [78] Luca V, Drabarek E, Chronis H, McLeod T. Tungsten bronze-based nuclear waste form ceramics. Part 3: The system Cs_{0.3}MxW_{1-x}O₃ for the immobilization of radio cesium. *J Nucl Mater* 2006;358:164–75. doi:10.1016/j.jnucmat.2006.06.019.
- [79] Zaki EE, Gasser MS, Aly HF. Separation of cesium from intermediate level waste solutions using zirconyl tungstate ceramic-supported membranes. *J Radioanal Nucl Chem* 2000;246:361–7. doi:10.1023/A:1006795128815.
- [80] Drabarek E, McLeod TI, Hanna J V., Griffith CS, Luca V. Tungstate-based glass–ceramics for the immobilization of radio cesium. *J Nucl Mater* 2009;384:119–29. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.11.018.
- [81] Yavari R, Khanchi AR, Maragheh MG, Waqif-Husain S. Sorption of radionuclides on thorium tungstophosphate: a new inorganic ion-exchanger. *J Radioanal Nucl Chem* 2006;267:685–90. doi:10.1007/s10967-006-0104-y.
- [82] Whittingham S, Ramanan A, Reis PK. Hydrothermal synthesis of sodium tungstates. *Chem Mater* 1990;2:219–21. doi:10.1021/cm00009a003.
- [83] Lopano CL, Heaney PJ, Post JE. Cs-exchange in birnessite: reaction mechanisms inferred from time-resolved X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Am Mineral* 2009;94:816–26. doi:10.2138/am.2009.3068.
- [84] Tandon SNN, Vir Singh O, Tandon SNN. Studies on the adsorption of cesium and strontium radionuclides on hydrated manganese oxide. *Int J Appl Radiat Isot* 1977;28:701–4. doi:10.1016/0020-708X(77)90088-6.
- [85] Morgan JJ, Stumm W. Colloid-chemical properties of manganese dioxide. *J Colloid Sci* 1964;359:347–59. doi:10.1016/0095-8522(64)90036-4.
- [86] Yang H, Sun L, Zhai J, Li H, Zhao Y, Yu H. In situ controllable synthesis of magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium in water. *J Mater Chem A* 2014;2:326. doi:10.1039/c3ta13548a.
- [87] Sangvanich T, Sukwarotwat V, Wiacek RJ, Grudzien RM, Fryxell GE, Addleman RS, et al. Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica. *J Hazard Mater* 2010;182:225–31. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.019.
- [88] Hu B, Fugetsu B, Yu H, Abe Y. Prussian blue caged in spongy adsorbents using diatomite and carbon nanotubes for elimination of cesium. *J Hazard Mater* 2012;217–218:85–91. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.02.071.
- [89] Vipin AK, Hu B, Fugetsu B. Prussian blue caged in alginate/calcium beads as adsorbents for removal of cesium ions from contaminated water. *J Hazard Mater* 2013;258–259:93–101. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.04.024.
- [90] Takahatake Y, Watanabe S, Shibata A, Nomura K, Koma Y. Decontamination of radioactive liquid waste with hexacyanoferrate(II). *Procedia Chem* 2012;7:610–5. doi:10.1016/j.proche.2012.10.093.
- [91] Loos-Neskovic C, Ayrault S, Badillo V, Jimenez B, Garnier E, Fedoroff M, et al. Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium. *J Solid State Chem* 2004;177:1817–28. doi:10.1016/j.jssc.2004.01.018.
- [92] Wessells CD, Huggins RA, Cui Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. *Nat Commun* 2011;2:1–5. doi:10.1038/ncomms1563.
- [93] Shakir K, Sohsah M, Soliman M. Removal of cesium from aqueous solutions and radioactive waste simulants by coprecipitate flotation. *Sep Purif Technol* 2007;54:373–81. doi:10.1016/j.seppur.2006.10.006.
- [94] Vipin AK. Encapsulation of adsorptive particles into CNT-reinforced alginate gels for the development of high-performance adsorbent for cesium and strontium eliminations. Hokkaido University, Japan, 2014.
- [95] Sheiham I, Pinfold TA. Precipitate flotation - III. Parameters of precipitate flotation of the first kind. *J Appl Chem* 1968;18:217–21. doi:10.1002/jctb.5010180707.

- [96] Pekárek V. Synthetic inorganic ion exchangers—II Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers. *Talanta* 1972;19:1245–83. doi:10.1016/0039-9140(72)80124-3.
- [97] Ishizaki M, Akiba S, Ohtani A, Hoshi Y, Ono K, Matsuba M, et al. Proton-exchange mechanism of specific Cs⁺ adsorption via lattice defect sites of Prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules. *Dalton Trans* 2013;42:16049–55. doi:10.1039/c3dt51637g.
- [98] Manos MJ, Kanatzidis MG. Sequestration of heavy metals from water with layered metal sulfides. *Chemistry* 2009;15:4779–84. doi:10.1002/chem.200900353.
- [99] Ding N, Kanatzidis MG. Selective incarceration of caesium ions by Venus flytrap action of a flexible framework sulfide. *Nat Chem* 2010;2:187–91. doi:10.1038/nchem.519.
- [100] Manos MJ, Kanatzidis MG. Highly selective removal of cesium and strontium utilizing a new class of inorganic ion specific media – 9267. WM2009 Conf., Phoenix: 2009, p. 1–8.
- [101] Schneider S. Molybdophosphate d'ammonium immobilisé sur silice mésoporeuse pour l'adsorption sélective du radiocésium. Laval University, 2012.
- [102] Tranter TJ, Herbst RS, Todd TA, Olson AL, Eldredge HB. Evaluation of ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN) as a cesium selective sorbent for the removal of ¹³⁷Cs from acidic nuclear waste solutions. *Adv Environ Res* 2002;6:107–21. doi:10.1016/S1093-0191(00)00073-3.
- [103] Smit JVR. Ammonium salts of the heteropolyacids as cation exchangers. *Nature* 1958;4622:1530–1. doi:10.1038/1811530a0.
- [104] [104] Buchwald H, Thistlethwaite W. Some cation exchange properties of ammonium 12-molybdophosphate 1957;204:341–3.
- [105] Zhaoyi T, Zhaoya H, Dong Z, Xiaolin W. Structural characterization of ammonium molybdophosphate with different amount of cesium adsorption. *J Radioanal Nucl Chem* 2013;299:1165–9. doi:10.1007/s10967-013-2843-x.
- [106] Marcus Y. A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes. *Biophys Chem* 1994;51:111–27. doi:10.1016/0301-4622(94)00051-4.
- [107] Ye X, Wu Z, Li W, Liu H, Li Q, Qing B, et al. Rubidium and cesium ion adsorption by an ammonium molybdophosphate–calcium alginate composite adsorbent. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2009;342:76–83. doi:10.1016/j.colsurfa.2009.04.011.
- [108] Park Y, Lee Y-C, Shin WS, Choi S-J. Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate–polyacrylonitrile (AMP-PAN). *Chem Eng J* 2010;162:685–95. doi:10.1016/j.cej.2010.06.026.
- [109] Arnal JM, Sancho M, García-Fayos B. Treatment of ¹³⁷Cs contaminated water by selective adsorption. *Desalination* 2013;321:22–7. doi:10.1016/j.desal.2013.04.019.
- [110] Ingale S V., Ram R, Sastry PU, Wagh PB, Kumar R, Niranjana R, et al. Synthesis and characterization of ammonium molybdophosphate–silica nano-composite (AMP–SiO₂) as a prospective sorbent for the separation of ¹³⁷Cs from nuclear waste. *J Radioanal Nucl Chem* 2014;301:409–15. doi:10.1007/s10967-014-3143-9.
- [111] Chakravarty R, Ram R, Pillai KT, Pamale Y, Kamat R V, Dash A. Ammonium molybdophosphate impregnated alumina microspheres as a new generation sorbent for chromatographic ¹³⁷Cs/(^{137m}Ba) generator. *J Chromatogr A* 2012;1220:82–91. doi:10.1016/j.chroma.2011.11.059.
- [112] Yavari R, Huang YD, Ahmadi SJ, Bagheri G. Uptake behavior of titanium molybdophosphate for cesium and strontium. *J Radioanal Nucl Chem* 2010;286:223–9. doi:10.1007/s10967-010-0642-1.
- [113] Boanini E, Gazzano M, Bigi A. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature. *Acta Biomater* 2010;6:1882–94. doi:10.1016/j.actbio.2009.12.041.
- [114] Janusz W, Skwarek E. Study of sorption processes of strontium on the synthetic hydroxyapatite. *Adsorption* 2016;22:697–706. doi:10.1007/s10450-016-9761-5.
- [115] Caletka R, Konecny C. Adsorption properties of titanium(IV) hexacyanoferrate(II). *J Radioanal Nucl Chem* 1976;30:119–29. doi:10.1007/BF02516623.
- [116] Thammawong C, Opaprakasit P, Tangboriboonrat P, Sreearunothai P. Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment. *J Nanoparticle Res* 2013;15:1689. doi:10.1007/s11051-013-1689-z.
- [117] Nilchi A, Atashi H, Javid AH, Saberi R. Preparations of PAN-based adsorbents for separation of cesium and cobalt from radioactive wastes. *Appl Radiat Isot* 2007;65:482–7. doi:10.1016/j.apradiso.2006.12.003.
- [118] Du Z, Jia M, Wang X. Cesium removal from solution using PAN-based potassium nickel hexacyanoferrate (II) composite spheres. *J Radioanal Nucl Chem* 2012;298:167–77. doi:10.1007/s10967-012-2396-4.
- [119] Nilchi A., Saberi R, Moradi M, Azizpour H, Zarghami R. Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate–PAN composite ion exchanger from aqueous solution. *Chem Eng J* 2011;172:572–80. doi:10.1016/j.cej.2011.06.011.
- [120] Schneider S, Caldas Garcez A, Tremblay M, Bilodeau F, Larivière D, Kleitz F. Nanoporous ammonium molybdophosphate–silica hybrids as regenerable ultra-selective extraction agents for radiocesium monitoring. *New J Chem* 2013;37:3877. doi:10.1039/c3nj01236k.
- [121] Park Y, Shin WS, Choi S-J. Ammonium salt of heteropoly acid immobilized on mesoporous silica (SBA-15): an efficient ion exchanger for cesium ion. *Chem Eng J* 2013;220:204–13. doi:10.1016/j.cej.2013.01.027.
- [122] Nilchi A, Saberi R, Moradi M, Azizpour H, Zarghami R. Evaluation of AMP–PAN composite for adsorption of Cs⁺ ions from aqueous solution using batch and fixed bed operations. *J Radioanal Nucl Chem* 2011;292:609–17. doi:10.1007/s10967-011-1455-6.
- [123] Vipin AK, Ling S, Fugetsu B. Sodium cobalt hexacyanoferrate encapsulated in alginate vesicle with CNT for both cesium and strontium removal. *Carbohydr Polym* 2014;111:477–84. doi:10.1016/j.carbpol.2014.04.037.
- [124] Mimura H, Kimura M, Akiba K, Onodera Y. Separation of cesium and strontium by potassium nickel. *J Nucl Sci Technol* 1999;36:307–10. doi:10.1080/18811248.1999.9726213.
- [125] Todd TA, Mann NR, Tranter TJ, Šebesta F, John J, Motl A. Cesium sorption from concentrated acidic tank wastes using ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbents. *J Radioanal Nucl Chem* 2002;254:47–52. doi:10.1023/A:1020881212323.
- [126] Tu Y-J, You C-F, Chen Y-R, Huang C-P, Huang Y-H. Application of recycled iron oxide for adsorptive removal of strontium. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2015;53:92–7. doi:10.1016/j.jtice.2015.02.020.

- [127] Khanchi AR, Yavari R, Pourazarsa SK. Preparation and evaluation of composite ion-exchanger for the removal of cesium and strontium radioisotopes. *J Radioanal Nucl Chem* 2007;273:141–5. doi:10.1007/s10967-007-0725-9.
- [128] Murthy GS, Sivaiah M V., Kumar SS, Reddy VN, Krishna RM, Lakshminarayana S. Adsorption of cesium on a composite inorganic exchanger zirconium phosphate - ammonium molybdophosphate. *J Radioanal Nucl Chem* 2004;260:109–14. doi:10.1023/B:JRNC.0000027068.15669.ad.
- [129] Avramenko V, Bratskaya S, Zheleznov V, Sheveleva I, Voitenko O, Sergienko V. Colloid stable sorbents for cesium removal: preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides. *J Hazard Mater* 2011;186:1343–50. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.009.
- [130] Kapnisti M, Hatzidimitriou AG, Noli F, Pavlidou E. Investigation of cesium uptake from aqueous solutions using new titanium phosphates ion-exchangers. *J Radioanal Nucl Chem* 2014;302:679–88. doi:10.1007/s10967-014-3286-8.
- [131] Bartoś B, Filipowicz B, Łyczko M, Bilewicz A. Adsorption of ¹³⁷Cs on titanium ferrocyanide and transformation of the sorbent to lithium titanate: a new method for long term immobilization of ¹³⁷Cs. *J Radioanal Nucl Chem* 2014;302:513–6. doi:10.1007/s10967-014-3218-7.
- [132] Motl A, Sebesta F. Composite absorbers of inorganic ion-exchangers and polyacrylonitrile binding matrix V. Influence of ionising radiation on the leachability of ¹³⁷-Cs from cemented composite NiFC-PAN absorber. *J Radioanal Nucl Chem* 1997;222:205–7. doi:10.1007/BF02034270.
- [133] Vincent C, Hertz A, Vincent T, Barré Y, Guibal E. Immobilization of inorganic ion-exchanger into biopolymer foams – application to cesium sorption. *Chem Eng J* 2014;236:202–11. doi:10.1016/j.cej.2013.09.087.
- [134] Mimura H, Onodera Y. Selective uptake and recovery of cesium ions by composite columns of ammonium molybdophosphate (AMP)-calcium alginate. *J Nucl Sci Technol* 2002;39:282–5. doi:10.1080/18811248.2002.9715188.
- [135] Conway BE. Ionic hydration in chemistry and biophysics. Elsevier S. 1981.
- [136] Mardan A, Ajaz R, Mehmood A, Raza SM, Gha A. Preparation of silica potassium cobalt hexacyanoferrate composite ion exchanger and its uptake behavior for cesium. *Sep Purif Technol* 1999;16:147–58. doi:10.1016/S1383-5866(98)00121-X.
- [137] Ismail IM, El-Sourougy MR, Abdel Moneim N, Aly HF. Equilibrium and kinetic studies of the sorption of cesium by potassium nickel hexacyanoferrate complex. *J Radioanal Nucl Chem* 1999;240:59–67. doi:10.1007/BF02349137.

3. Conclusion

L'étude des divers exemples cités précédemment a mis en évidence l'existence de différents matériaux inorganiques présentant des capacités intéressantes pour l'adsorption du césium ou du strontium. Selon le composé choisi, divers paramètres sont à prendre en compte comme la composition (compétition avec d'autres espèces présentes) et le pH (stabilité des matériaux sélectionnés) de la solution à traiter et la capacité d'échange du matériau... D'autres paramètres sont aussi très importants comme la mise en forme par une matrice du composé sélectionné afin de pouvoir le récupérer plus facilement après traitement. Cette matrice est essentielle car elle peut participer au phénomène d'adsorption ou le limiter en diminuant l'accessibilité aux sites d'adsorption.

L'étude bibliographique présentée sur les différents matériaux inorganiques ayant été caractérisés a clairement montré que les matériaux lamellaires (feuilletés, tubes, fibres...) impactent grandement les capacités de sorption des radionucléides. Des études ayant déjà été réalisées sur la birnessite et les nanofibres de vanadium, dans une finalité de décontamination, ont montré des résultats concluants. La première partie de ce travail porte sur les matériaux lamellaires à base d'oxyde de vanadium de morphologie nanotubes ou nanofeuillets. En effet, il ressort de la revue bibliographique que les nanotubes de titanates présentent des capacités de sorption de césium supérieures aux autres morphologies. Une deuxième partie de cette thèse porte sur les matériaux à base d'oxyde de manganèse sous la forme de nanofleurs, une autre morphologie peu étudiée. Ce travail présente non seulement la synthèse, mais aussi la caractérisation nécessaire à la compréhension des phénomènes d'échange d'ions dans deux matériaux lamellaires qui sont rapidement apparus comme très performants.

L'objectif de cette thèse est donc de développer de nouveaux matériaux permettant d'extraire et de fixer sélectivement les isotopes du césium et du strontium non radioactifs, puis d'analyser leurs performances dans différents milieux (l'eau ultra-pure ou une eau contenant des espèces ioniques à concentrations constantes).

REFERENCES

- (1) (a) Andra. Inventaire national des matières et des déchets radioactifs <http://www.andra.fr/> (accessed Jun 15, 2017).

(b) Bruno, J.; Grenthe, I.; Muñoz, M. Studies on the radionuclide coprecipitation solid-solution formation. The $\text{UO}_2(\text{s})\text{-La}(\text{OH})_3(\text{s})$ coprecipitation as an analogue for the $\text{UO}_2(\text{s})\text{-Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ system. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1985**, *50*, 717
- (2) Méplan, O.; Nuttin, A. La gestion des déchets nucléaires http://www.cnrs.fr/publications/imagesdelaphysique/couv-PDF/IdP2006/02_Dejets_nucleaires.pdf (accessed Jun 15, 2017).
- (3) ASN Ministère de l'Écologie du Développement durable et de L'Énergie. Plan national de gestion des matières et des déchets radioactifs 2013-2015 <https://www.asn.fr/Informer/Dossiers-pedagogiques/La-gestion-des-dejets-radioactifs/Le-cadre-reglementaire/Le-Plan-national-de-gestion-des-matieres-et-des-dejets-radioactifs-PNGMDR> (accessed Jun 15, 2017).
- (4) Beauvy, M.; Berthoud, G.; Defranceschi, M.; Ducros, G.; Guérin, Y.; Latgé, C.; Limoge, Y.; Madic, C.; Moisy, P.; Santarani, G.; Seiler, J.-M.; Sollogoub, P.; Vernaz, E. *Le Conditionnement Des Déchets Nucléaires*; Parisot, J.-F., Ed.; Le Moniteur: Saclay, 2008.
- (5) Boen, R. Le colis de verre et les procédés d'élaboration <http://www.cea.fr/> (accessed Jun 15, 2017).
- (6) Boen, R.; Vernaz, E.; Brunel, H. Les ciments comme matériaux de confinement <http://www.cea.fr/> (accessed Jun 15, 2017).
- (7) Colle, C.; Adam, C.; Garnier-Laplace, J.; Roussel-Debet, S. Fiche radionucléide - Césium 137 et environnement http://www.irsn.fr/FR/Larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/Documents/environnement/Cesium_Cs137_V4.pdf (accessed Jun 15, 2017).
- (8) IRSN. Impact environnemental d'un accident nucléaire : comparaison entre Tchernobyl et Fukushima <http://www.irsn.fr/FR/connaissances/Environnement/expertises-incident-accidents/comparaison-tchernobyl-fukushima/Pages/1-impact->

- environnemental-fukushima-tchernobyl.aspx#.V81aEzVSLct (accessed Jun 15, 2017).
- (9) Buessler, K.; Aoyama, M.; Fukasawa, M. Impact of the Fukushima Nuclear Power Plants on Marine Radioactivity. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 9931–9935.
 - (10) Povinec, P. P.; Aoyama, M.; Biddulph, D.; Breier, R.; Buessler, K.; Chang, C. C.; Golser, R.; Hou, X. L.; Jeskovsky, M.; Jull, A. J. T.; Kaizer, J.; Nakano, M.; Nies, H.; Palcsu, L.; Papp, L.; Pham, M. K.; Steier, P.; Zhang, L. Y. Cesium, Iodine and Tritium in NW Pacific Waters-a Comparison of the Fukushima Impact with Global Fallout. *Biogeosciences* **2013**, *10* (8), 5481–5496.
 - (11) IRSN. Bilan Des Conséquences De L'Accident De Fukushima Sur L'Environnement Au Japon , Un an Après L'Accident http://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-accidents-nucleaires/accident-fukushima-2011/fukushima-1-an/Documents/IRSN_Fukushima_Synthese-Environnement_28022012.pdf (accessed Jun 15, 2017).
 - (12) UNSCEAR. Exposures to the Public from Man-Made Sources of Radiation. In *Sources and Effects of Ionizing Radiation*; Publications, U. N., Ed.; 2000; pp 158–291.
 - (13) Povinec, P. P.; Gera, M.; Holy, K.; Hirose, K.; Lujaniené, G.; Nakano, M.; Plastino, W.; Sykora, I.; Bartok, J.; Gazak, M. Dispersion of Fukushima Radionuclides in the Global Atmosphere and the Ocean. *Appl. Radiat. Isot.* **2013**, *81*, 383–392.
 - (14) U.S. Department of Health and Human Services. Toxicological profile for cesium <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp157.pdf> (accessed Jun 15, 2015).
 - (15) Washington State Department of Health. Cesium-137 Cs http://www.doh.wa.gov/portals/1/Documents/Pubs/320-077_cs137_fs.pdf (accessed Jun 15, 2017).
 - (16) Marcus, Y. A Simple Empirical Model Describing the Thermodynamics of Hydration of Ions of Widely Varying Charges, Sizes, and Shapes. *Biophys. Chem.* **1994**, *51* (2–3), 111–127.
 - (17) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (22), 3533–3539.
 - (18) Roussel-Debet, S.; Beaugelin, K. Fiche radionuclide - Strontium 90 et environnement

- http://www.irsn.fr/FR/Larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/Documents/environnement/Strontium_2005_V1.pdf (accessed Jun 15, 2017).
- (19) Peterson, R. E.; Poston, T. M. *Strontium-90 at the Hanford Site and Its Ecological Implications*; USA, 2000; Vol. PNNL-13127.
- (20) Agency for toxic substances and disease Registry. Strontium <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp159-c1-b.pdf> (accessed Jun 15, 2017).
- (21) Mangano, J. J.; Sherman, J. D. Elevated in Vivo Strontium-90 from Nuclear Weapons Test Fallout among Cancer Decedents: A Case-Control Study of Deciduous Teeth. *Int. J. Heal. Serv.* **2011**, *41* (1), 137–158.
- (22) Krejci, M. R.; Finney, L.; Vogt, S.; Joester, D. Selective Sequestration of Strontium in Desmid Green Algae by Biogenic Co-Precipitation with Barite. *ChemSusChem* **2011**, *4* (4), 470–473.
- (23) Pacary, V.; Barré, Y.; Plasari, E. Method for the Prediction of Nuclear Waste Solution Decontamination by Coprecipitation of Strontium Ions with Barium Sulphate Using the Experimental Data Obtained in Non-Radioactive Environment. *Chem. Eng. Res. Des.* **2010**, *88* (9), 1142–1147.
- (24) Shakir, K.; Sohsah, M.; Soliman, M. Removal of Cesium from Aqueous Solutions and Radioactive Waste Simulants by Coprecipitate Flotation. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *54* (3), 373–381.
- (25) Rachida Otsmane; Mostefa Beggas; Hacène Saibi. Study of Coprecipitation of Strontium (Sr^{2+}) with Barium Sulphate (BaSO_4) in Aqueous Solution. *J. Mater. Sci. Eng. A* **2015**, *5* (8), 305–309.
- (26) Flouret, J.; Barré, Y.; Muhr, H.; Plasari, E. Design of an Intensified Coprecipitation Reactor for the Treatment of Liquid Radioactive Wastes. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *77*, 176–183.
- (27) Pacary, V.; Barr, Y.; Pacary, V.; Barr, Y. Modeling and Comparison of Continuous and Semi-Continuous Processes for Simulating Decontamination of Liquid Nuclear Wastes by the Coprecipitation of Strontium Ions with Barium Sulphate. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2008**, *6*, 1–15.

- (28) Wang, H.; Pilon, L. Physical Interpretation of Cyclic Voltammetry for Measuring Electric Double Layer Capacitances. *Electrochim. Acta* **2012**, *64*, 130–139.
- (29) Alexandratos, S. D. Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 388–398.
- (30) Efremenkov, P. V. La gestion des déchets radioactifs des centrales nucléaires https://www.iaea.org/sites/default/files/31404683742_fr.pdf (accessed Jun 15, 2017).
- (31) Bilandi, A.; Mishra, A. K. Ion Exchange Resins: An Approach Towards Taste Masking of Bitter Drugs and Sustained Release Formulations With Their Patents. *Int. Res. J. Pharm.* **2013**, *4* (8), 65.
- (32) Bray, L. A.; Carlson, C. D.; Carson, K.; Kurath, D. E. *Comparison of Organic and Inorganic Ion Exchangers for Removal of Cesium and Strontium from Simulated and Actual Hanford 241-AW-101 DSSF Tank Water*; Washington, 1996.
- (33) Saito, H. H.; Crooks, W. J.; McCabe, D. J.; Nash, C. A. SuperLig 644 Ion Exchange Resin Stability in Nitric Acid at Elevated Temperatures <http://sti.srs.gov/fulltext/tr2000411/tr2000411.pdf> (accessed Jun 15, 2017).
- (34) Ivanov, V. S. *Radiation Chemistry of Polymers*; VSP: Utrecht, 1992.
- (35) Kalkwarf, D. R. Safety evaluation of cation-exchange resins http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:9364881 (accessed Apr 20, 2016).
- (36) Ding, D.; Lei, Z.; Yang, Y.; Feng, C.; Zhang, Z. Nickel Oxide Grafted Andic Soil for Efficient Cesium Removal from Aqueous Solution: Adsorption Behavior and Mechanisms. *Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *8*, 10151–10158.
- (37) Kim, J.-O.; Lee, S.-M.; Jeon, C. Adsorption Characteristics of Sericite for Cesium Ions from an Aqueous Solution. *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, *92* (2), 368–374.
- (38) Belkhiri, S.; Guerza, M.; Chouikh, S.; Boucheffa, Y.; Mekhalif, Z.; Delhalle, J.; Colella, C. Textural and Structural Effects of Heat Treatment and γ -Irradiation on Cs-Exchanged NaX Zeolite, Bentonite and Their Mixtures. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *161*, 115–122.
- (39) Yang, D.; Sarina, S.; Zhu, H.; Liu, H.; Zheng, Z.; Xie, M.; Smith, S. V.; Komarneni, S. Capture of Radioactive Cesium and Iodide Ions from Water by Using Titanate

- Nanofibers and Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50* (45), 10594–10598.
- (40) TEPCO. TEPCO : Recent Topics: TEPCO reports results of continuous investigation into relatively high radioactivity in one of several drainage channels in Fukushima http://www.tepco.co.jp/en/press/corp-com/release/2015/1248334_6844.html (accessed Jun 15, 2017).
- (41) Wang, T.-H.; Li, M.-H.; Yeh, W.-C.; Wei, Y.-Y.; Teng, S.-P. Removal of Cesium Ions from Aqueous Solution by Adsorption onto Local Taiwan Laterite. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *160* (2–3), 638–642.
- (42) De Koning, A.; Comans, R. N. . Reversibility of Radiocaesium Sorption on Illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68* (13), 2815–2823.
- (43) Galamboš, M.; Kufčáková, J.; Roskopfová, O.; Rajec, P. Adsorption of Cesium and Strontium on Natrified Bentonites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2009**, *283* (3), 803–813.
- (44) Dyer, A.; Chow, J. K. K. The Uptake of Radioisotopes onto Clays and Other Natural Materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, *242* (2), 313–320.
- (45) Papachristodoulou, C. A.; Assimakopoulos, P. A.; Gangas, N. H. J. Strontium Adsorption Properties of an Aluminum-Pillared Montmorillonite Carrying Carboxylate Functional Groups. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *245* (1), 32–39.
- (46) Faghihian, H.; Moayed, M.; Firooz, A.; Irvani, M. Evaluation of a New Magnetic Zeolite Composite for Removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from Aqueous Solutions: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Comptes Rendus Chim.* **2014**, *17* (2), 108–117.
- (47) Nenadovic, S.; Kljajevic, L.; Seslak, B.; Obradovic, N.; Vukanac, I.; Pavlovic, V. Cesium Removal from Aqueous Solution by Natural Mineral Clinoptilolite. *Nucl. Technol. Radiat. Prot.* **2014**, *29* (2), 135–141.
- (48) Shahwan, T.; Akar, D.; Eroğlu, A. . Physicochemical Characterization of the Retardation of Aqueous Cs⁺ Ions by Natural Kaolinite and Clinoptilolite Minerals. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *285* (1), 9–17.
- (49) El-Naggar, M. R.; El-Kamash, A. M.; El-Dessouky, M. I.; Ghonaim, A. K. Two-Step Method for Preparation of NaA-X Zeolite Blend from Fly Ash for Removal of Cesium Ions. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154* (1–3), 963–972.

- (50) Mimura, H.; Kimura, M.; Akiba, K.; Onodera, Y. Separation of Cesium and Strontium by Potassium Nickel. *J. Nucl. Sci. Technol.* **1999**, *36* (3), 307–310.
- (51) Zhou, W.; Liu, H.; Boughton, R. I.; Du, G.; Lin, J.; Wang, J.; Liu, D. One-Dimensional Single-Crystalline Ti–O Based Nanostructures: Properties, Synthesis, Modifications and Applications. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (29), 5993–6008.
- (52) Chitrakar, R.; Makita, Y.; Sonoda, A. Cesium Ion Exchange on Synthetic Birnessite ($\text{Na}_{0.35}\text{MnO}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$). *Chem. Lett.* **2011**, *40* (10), 1118–1120.
- (53) Chakravarty, R.; Ram, R.; Pillai, K. T.; Pamale, Y.; Kamat, R. V; Dash, A. Ammonium Molybdophosphate Impregnated Alumina Microspheres as a New Generation Sorbent for Chromatographic $^{137}\text{Cs}/(^{137\text{m}}\text{Ba})$ Generator. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1220*, 82–91.

*III. Méthodes
expérimentales et
simulations
moléculaires*

Ce chapitre est consacré aux différentes techniques de synthèses et de caractérisation utilisées pour déterminer la structure cristalline du matériau, sa morphologie, la composition chimique, mais aussi les taux d'échange. Par la suite, l'étude de l'échange ionique par chromatographie ionique à haute performance sera présentée en décrivant notamment le montage utilisé, le principe de l'appareil et une attention sera également portée sur les différents milieux utilisés pour l'adsorption des radionucléides. Une partie s'attardera aussi sur la calorimétrie isotherme à titration (ITC) utilisée ici afin de déterminer la nature et le bilan des interactions impliquées lors de l'échange. Enfin, la fin de ce chapitre sera consacrée aux calculs réalisés par simulation moléculaire pour décrire les propriétés structurales, texturales et énergétiques, afin de modéliser certains résultats expérimentaux et élucider les mécanismes microscopiques de l'adsorption se produisant dans les matériaux synthétisés.

1. Synthèse sous flux micro-ondes

Le four micro-ondes utilisé pour ce travail est un StartSynth (puissance 230 V/50-60 Hz, 2.4 kW) de Milestone. Il est équipé d'un magnéton industriel permettant de délivrer jusqu'à 1200 W (2400Hz) et est contrôlé par un microprocesseur. Le four micro-ondes permet la diffusion des ondes dans toute la cavité de façon à avoir une température homogène dans l'autoclave. La température est contrôlée par un système de fibre optique asservissant la puissance thermique. L'autoclave utilisée est composée de téflon.

2. Caractérisations du solide

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées au cours de ce travail pour caractériser les matériaux. La diffraction des Rayons X (DRX) fournit des informations sur la structure et les propriétés cristallographiques à température ambiante et à différentes températures (thermodiffraction) ; l'analyse élémentaire (carbone, hydrogène et azote) et l'ICP (ou Inductively Coupled Plasma) sont les outils qui permettent de déterminer la formule chimique ainsi que le taux d'échange lors de la substitution de l'amine par l'ammonium dans le cas des matériaux à base de vanadium. Ces résultats sont comparés aux données acquises par infrarouge pour évaluer la présence et/ou la disparition de l'amine à l'intérieur du matériau. Pour analyser la texture des composés, plusieurs microscopies ont été utilisées : la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) pour observer la morphologie des composés et la Microscopie Électronique à Transmission (MET) pour décrire plus finement les feuillets, les espaces interfoliaires et pouvoir comparer les résultats avec les interprétations obtenues à partir des données de DRX. L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) est utilisée pour compléter la DRX

en température pour observer les changements de structure et connaître la stabilité des matériaux en température. La calorimétrie couplée à des calculs DFT permet de comprendre les phénomènes lors de l'adsorption d'ions pour les différents matériaux.

2.1. Diffraction des Rayons X

2.1.1. Caractérisation à température ambiante

La DRX permet de caractériser la structure cristallographique d'un matériau. Les mesures ont été réalisées sur un appareil PHILIPS X'Pert MPD θ - θ équipé d'un détecteur X'Celerator et un filtre de nickel, à température ambiante, en utilisant une anticathode de cuivre avec une radiation $K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) et une source fixe (45 kV and 30 mA). Les petits angles (2θ de 1,5 à 10°) sont déterminés en utilisant la géométrie adaptée (utilisation d'une fente 1/16).

2.1.2. Caractérisation en température

La DRX en température sous vide (10^{-3} mbar) permet de suivre la stabilité de la structure cristalline en réalisant des paliers de température. Les mesures ont été effectuées par un appareil Empyrean avec le même type d'anticathode et un pas de $0,016^\circ$. Les échantillons ont tout d'abord été analysés à température ambiante puis aux températures désirées. Chaque palier de température dispose d'une analyse de 1 heure et s'échelonne de la température ambiante à 600°C pour revenir à la température initiale.

2.2. Analyse chimique

Deux types d'analyses chimiques ont été réalisées : l'analyse élémentaire par combustion, par ICP optique (Spectrométrie optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)). L'analyse élémentaire permet de déterminer la quantité d'azote, d'hydrogène et de carbone dans le matériau et l'ICP-OES est utilisé pour connaître le pourcentage de vanadium, manganèse, potassium et strontium. Les deux méthodes permettent aussi de déterminer les pourcentages d'échanges lors des diverses études. L'X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) est utilisée en complément et permet de déterminer le degré d'oxydation des éléments principaux des matériaux, le vanadium et le manganèse, nécessaire pour établir la formule chimique.

2.2.1. L'analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est obtenue à l'aide d'un analyseur ElementarVario Micro Cube muni d'une balance Mettler Toledo UMX5Comparator et présentant une précision de 0,1 µg. Cette analyse permet d'estimer le pourcentage massique de carbone et d'azote (erreur ±1%) en chauffant l'échantillon à 1500°C afin d'obtenir une combustion puis en réduisant les gaz obtenus dans un deuxième four à 850°C. Les gaz de N₂ et CO₂ formés sont séparés à l'aide de la désorption thermo-programmée (TPD) et le signal est détecté par un catharomètre TCD (détecteur à conductivité thermique).

2.2.2. Couplage plasma induit par haute fréquence – Spectroscopie optique (ICP-OES)

L'ICP optique (Perkin Elmer Optima 7000 DV) a permis de quantifier le pourcentage massique du vanadium, manganèse, potassium et strontium (erreur ±2%). L'échantillon est dissous dans un milieu acide (mélange d'acide perchlorique et acide nitrique) en fonction de l'élément à analyser.

2.2.3. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

L'analyse de la composition de surface a été réalisée par XPS pour déterminer le degré d'oxydation des métaux présents dans l'échantillon (±10%). Pour cela, un appareil ESCALAB 250 de Thermo Electron a été utilisé avec une source d'excitation monochromatique (Al K α (1486,6 eV)). La surface analysée correspond à un diamètre de 400 µm et le spectre des photoélectrons a été calibré en énergie de liaisons par rapport à l'énergie de la liaison C-C du carbone C1s à 284,8 eV. La charge a été compensée par le faisceau d'électrons (-2 eV). L'erreur liée à la mesure du degré d'oxydation est de 10 à 20%.

2.3. Infrarouge (IR)

Les scans infrarouges sont obtenus sur un PerkinElmer Frontier en mode ATR.

2.4. Imagerie

Deux types d'appareillages sont utilisés en microscopie pour sonder les différentes échelles d'observation : la Microscopie électronique à balayage et la Microscopie électronique à transmission.

2.4.1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La Microscopie électronique à balayage permet d'observer la surface d'un échantillon et ainsi de déterminer la morphologie du matériau. L'appareil utilisé est le FEI Quanta 200 FEG avec un champ d'émission à haute résolution et une colonne optimisée pour une luminosité élevée. Le processeur d'image peut monter jusqu'à 4096 x 3536 pixels et le système de contrôle a été réalisé par un affichage d'image : 19 pouces LCD, SVGA 1280 x 1024. Le voltage de l'accélération est de 200V – 30kV et la sonde de courant est ajustable à 100 nA.

2.4.2. Microscopie Électronique à Transmission (MET)

La Microscopie Électronique à Transmission est réalisée sur un JEOL 1200EX2 avec une tension d'accélération de 100 kV. Cette technique permet de caractériser la morphologie d'un matériau (de l'ordre du nm donc à l'échelle du feuillet) et de déterminer la distance interfoliaire.

2.5 Analyse Thermogravimétrique/Calorimétrie Différentielle à Balayage (ATG/DSC)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) (Netzsch STA 409 PC) permet d'observer la dégradation ou la perte en masse d'un matériau (placé préalablement dans un creuset en alumine) quand il est soumis à une variation de température (montée de 10°C par minute) variant de 25°C à 600°C avec ensuite un retour à la température ambiante (sous flux de gaz N₂). Cette technique est couplée à la calorimétrie différentielle à balayage qui permet de mesurer les échanges de chaleur entre un échantillon et une référence (creuset en alumine vide). Elle permet de mettre en évidence les changements de phases des matériaux.

3. Étude des performances d'adsorption des matériaux synthétisés

Afin d'étudier les capacités des matériaux à adsorber des cations, des isotopes non radioactifs du césium et du strontium ont été utilisés (le laboratoire n'est pas habilité à manipuler des sources radioactives). La chromatographie ionique à haute performance est un procédé technique de séparation utilisée pour quantifier l'adsorption d'ions. Une première partie introduira le principe de fonctionnement de l'appareil afin de décrire le montage et les conditions utilisées pour les études d'adsorption. Enfin, une attention particulière sera portée aux différents milieux étudiés au cours de cette thèse.

Une étude plus poussée sera ensuite réalisée par calorimétrie afin de comprendre les mécanismes liés à la sorption d'ions.

3.1. Principe

Deux méthodes de détection sont accessibles lors de l'utilisation de la chromatographie ionique : la détection par UV indirecte et la détection par conductivité ionique. Ce travail s'appuie plus particulièrement sur l'étude par conductivité ionique, c'est-à-dire basée sur la capacité d'une solution d'électrolytes à transporter le courant électrique. C'est la méthode la plus utilisée pour la détection des ions organiques et inorganiques de petite taille avec une grande mobilité (et ainsi une conductivité élevée).

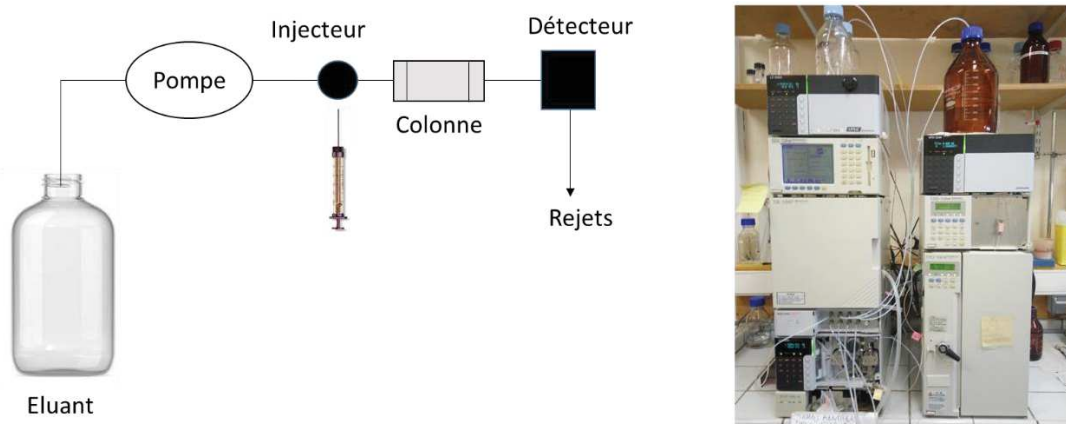
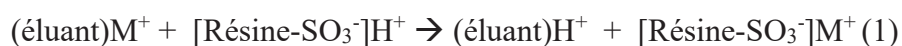


Figure III.4 : Schéma et photo du montage HPLC utilisé

La chromatographie est une technique expérimentale basée sur le principe d'échange ionique entre une solution à analyser et une phase stationnaire (résine échangeuse d'ions) portant des groupes fonctionnels (généralement acides sulfoniques pour les cations) ayant la propriété de fixer les ions par des forces électrostatiques (Figure III.4). Les ions sont ainsi entraînés par la phase mobile appelée l'éluant et séparés par les interactions entre les sites ioniques et la phase stationnaire. Le procédé suit la réaction suivante (où M^+ correspond à l'ion à analyser) :



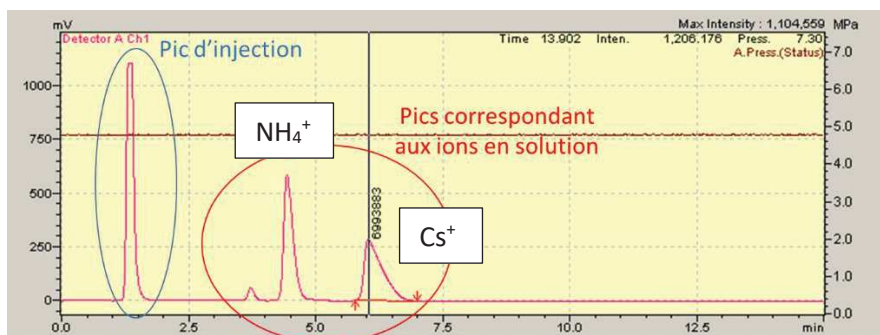


Figure III.5 : Exemple de résultats obtenus par HPLC pour l'adsorption de césium sur des vanadates

Ce type d'analyse est basé sur le principe d'échange, c'est-à-dire que, lorsqu'un ion est élué, il remplace l'ion de même signe de l'éluant et la conductivité augmente (pic positif) ou diminue (pic négatif). Le résultat se présente sous la forme d'un diagramme reproduit en Figure III.5 où le premier pic observable correspond au pic d'injection et où les suivants correspondent aux ions à analyser. Pour déterminer la concentration dans la solution de l'ion considéré, l'intégration du pic correspondant est réalisée en fonction d'une courbe d'étalonnage. Les éluants sont spécifiques à certains cations et valences, ce qui permet de déterminer les temps d'éluion correspondant aux différents ions. La sensibilité de l'appareil dépend de la différence entre la conductivité molaire limite par mole de charge de l'ion analysé et celle de l'ion (charge de même signe) de l'éluant. Il est donc nécessaire d'utiliser un éluant à faible conductivité. La phase mobile est composée d'acide nitrique ($5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) pour le césium et d'un mélange d'acide tartarique ($4,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) et d'EDA (éthylènediamine) ($1,4 \text{ mmol.L}^{-1}$). La détection des ions en solution à l'équilibre se mesure par un analyseur chromatographique (Shimadzu HPLC) équipé d'un détecteur à conductivité CSS-6A opérant à 40°C (colonne Shim-pack IC-C1 avec une pré-colonne IC-GC1). Les conditions d'HPLC pour ce procédé correspondent à un flux de $1,5 \text{ mL.min}^{-1}$, des injections de $45 \mu\text{L}$ et une température de la colonne de 40°C .

Plus exactement, la détection est possible lors du déplacement des ions dans un champ électrique situé entre deux électrodes, induisant une variation de la conductivité électrique dans le champ électrique. Ce paramètre est imposé par le changement de composition ionique dû aux électrolytes présents dans l'éluant. L'amplitude du signal dépend de la conductivité équivalente (ou mobilité d'un ion) (A) du signal, de sa charge (z_i) et de sa concentration (C_i) selon l'équation (2).

$$K = \sum C_i * |z_i| * A_{0i} \quad (2)$$

L'appareil utilisé dans cette étude est appelé à « une seule colonne » : ce terme signifie que l'appareil travaille à très faible conductivité de fond, supprimée électroniquement.

3.2. Méthode expérimentale

Des isothermes d'adsorption sont réalisées pour déterminer la sélectivité de rétention du césium et du strontium dans les matériaux à base de vanadium et de manganèse. Pour ce procédé, 0,02 g de poudre sont placés dans un réacteur Nalgene™. Une solution de nitrate de césium ou de strontium est ensuite ajoutée (à différentes concentrations) en pesant les solutions pour obtenir 20 mg de solution dans chaque tube et ainsi balayer les faibles concentrations et détecter la saturation pour celles plus élevées. Les concentrations initiales varient de $5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ à $4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ pour les solutions de nitrate de césium et de $3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ pour les solutions à base de nitrate de strontium pour les solutions mono-composant. Lors des mélanges des deux cations et pour regarder la compétition des deux ions, les concentrations varient de $2,4 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ à $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et de $1,2 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ à $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (force ionique constante) pour le césium et le strontium respectivement. Les tubes sont ensuite agités toute la nuit à 25°C à l'aide d'un agitateur rotatif. À l'équilibre, après adsorption des ions en solution par le matériau, la séparation de la phase solide et du surnageant est obtenue par centrifugation à 11000 tours/minute pendant 10 minutes. Après filtration, le surnageant est ensuite analysé pour déterminer la concentration des ions.

La quantité adsorbée Q_{ads} est évaluée en fonction de la concentration initiale de l'ion à analyser dans chaque tube C_i , la concentration obtenue à l'équilibre C_{eq} , m_s correspondant à la masse de l'adsorbent et V_0 le volume de solution initial, suivant l'équation (3).

$$Q_{ads} = \frac{V_0 (C_i - C_{eq})}{m_s} \quad (3)$$

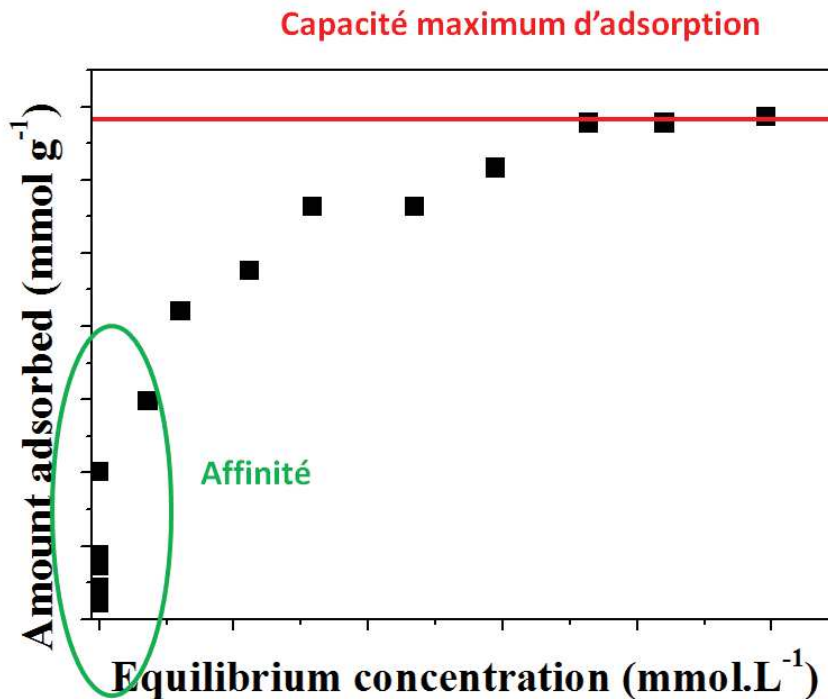


Figure III.6 : Représentation d'une isotherme d'adsorption

La Figure III.6 représente une isotherme d'adsorption d'ions qui relie la capacité d'adsorption Q_{ads} (en mmol.g^{-1}) en fonction de la concentration à l'équilibre C_{eq} (en mmol.L^{-1}). Cette courbe permet d'étudier à la fois l'affinité du matériau et la capacité maximum d'adsorption. La région de Henry (partie linéaire à basse concentration) correspond à l'affinité du matériau par rapport au soluté ionique, c'est-à-dire la concentration jusqu'à laquelle l'ion est complètement adsorbé. Cette partie est aussi influencée par la limite de détection d'appareil du fait de la présence de faibles concentrations en ions. La courbe évolue ensuite avec l'augmentation des concentrations jusqu'à atteindre un plateau correspondant à la capacité maximale d'adsorption du matériau. L'incertitude sur les valeurs expérimentales est évaluée à 7%.

3.3. Milieux étudiés

Les capacités de sorption des matériaux ont été mesurées dans différents milieux (milieu idéal ou milieu reproduisant les principaux constituants d'eaux réelles) pour simuler le comportement des solides en fonction de la nature du milieu. L'eau ultra-pure (ou EUP) est utilisée en tant que solvant de référence (type 1, $18,2 \text{ M}\Omega.\text{cm}$) et des concentrations de nitrates de césium et de strontium ont été ajoutées individuellement, ou simultanément, afin d'observer

la sélectivité des matériaux. D'autres milieux plus complexes (eaux de source) ont été utilisés afin de suivre l'impact des compositions sur le comportement des matériaux (cf Tableau III.4).

Tableau III.4 : Composition des eaux douces utilisées comme solvants

	Eau Roche des Ecrins	Eau Mont Roucous
Ca ²⁺	1,57 mmol.L ⁻¹	0,06 mmol.L ⁻¹
Mg ²⁺	0,42 mmol.L ⁻¹	0,04 mmol.L ⁻¹
Na ⁺	0,06 mmol.L ⁻¹	0,14 mmol.L ⁻¹
K ⁺	0,01 mmol.L ⁻¹	0,01 mmol.L ⁻¹
Bicarbonates	2,84 mmol.L ⁻¹	0,01 mmol.L ⁻¹
Sulfates	0,53 mmol.L ⁻¹	0,02 mmol.L ⁻¹
Nitrates	0,03 mmol.L ⁻¹	0,05 mmol.L ⁻¹
Chlorures	-	0,08 mmol.L ⁻¹
Silice	-	0,014 mmol.L ⁻¹
pH	7,5	5,85
Résidus secs à 180°C	240 mg.L ⁻¹	25 mg.L ⁻¹

L'eau de mer est le milieu étudié le plus complexe. Pour la reconstituer, un produit commercial est utilisé « Instant Océan » sous forme de poudre dissoute dans de l'eau ultra-pure. Cet échantillon possède des compositions similaires à celles de l'eau de mer moyenne dont les détails sont donnés dans la littérature ¹.

4. Étude par calorimétrie

Un microcalorimètre différentiel TAM III a été utilisé pour mesurer les changements enthalpiques accompagnant les phénomènes d'échange d'ions étudiés. Pour avoir une meilleure sensibilité, le calorimètre est utilisé en mode flux de chaleur. Les procédures et le traitement de données ont été reportés par Prelot et al. ². Grâce au bain d'huile utilisé, la température du système est stable à $\pm 0,0001^\circ\text{C}$ et le signal est enregistré à 25°C . Avant chaque analyse, une quantité de 4 mg de matériau a été introduite dans la cellule calorimétrique contenant 0,8 mL d'eau ultra-pure. Une cellule de référence ne contenant que de l'eau dans les mêmes proportions sert de référence. Les deux cellules sont ensuite placées dans le microcalorimètre et l'équilibre thermique se fait pendant 2 h. Le système d'injection est équipé d'une seringue automatique remplie de la solution à la concentration désirée de l'ion à analyser. Des injections successives

de 10 μL de la solution ioniques de 10 secondes sont réalisées avec un signal électrique alimenté par un ordinateur et les pics thermiques sont enregistrés avec un équilibre de 45 min généralement entre deux injections. L'intégration des aires de chaque pic a été calculée afin de déterminer l'enthalpie représentant le phénomène. Une procédure similaire sans solide, mais avec les mêmes paramètres, est réalisée pour évaluer les effets de la dilution et pour corriger ainsi les valeurs des enthalpies². Plusieurs phénomènes se déroulent en même temps, la dilution de la concentration mère dans la cellule et l'adsorption de l'ion sur le matériau. Il faut donc calculer les différents effets. Ces expériences sont réalisées trois fois afin de vérifier la répétabilité des mesures. L'incertitude des valeurs expérimentales est évaluée à 17%.

5. Modélisation

Les simulations moléculaires menées visent tout d'abord à déterminer les propriétés structurales et texturales (surfaces spécifiques et volumes poreux) des solides synthétisés. En utilisant une stratégie couplant DRX et optimisation de géométrie par minimisation d'énergie basée sur les champs de force et la diffraction des rayons X, il est possible d'obtenir les structures cristallographiques. Des calculs complémentaires de type DFT (Théorie de la Fonctionnelle de Densité) sont ensuite menés afin de prédire les spectres infrarouges théoriques et aider à l'interprétation des données expérimentales acquises au cours de ce travail. Finalement, une analyse énergétique des propriétés d'échange, en utilisant des calculs DFT et par couplage expériences de calorimétrie-simulations moléculaires, vise à la compréhension au niveau microscopique des mécanismes d'adsorption d'ions et d'échange au sein des structures lamellaires. Les calculs ont été réalisés en collaboration avec Fabrice Salles de l'équipe AIME.

5.1. Aspect structural

Dans cette partie, plusieurs informations peuvent être obtenues comme la structure cristallographique qui permet de simuler ensuite le diffractogramme ainsi que les propriétés texturales (surface spécifique et volume poreux).

La détermination des structures plausibles pour les différents matériaux obtenus est réalisée en fonction de la nature du cation compensateur. Les coordonnées atomiques initiales du réseau sont issues de la bibliographie (³ pour les oxydes de vanadium et ⁴ pour les oxydes de manganèse). Ensuite, les paramètres de maille sont imposés à partir des données de diffraction X obtenues sur les échantillons synthétisés et les structures plausibles cristallographiques selon les différentes conditions expérimentales sont proposées. Les diffractogrammes sont calculés

par Reflex (Materials Studio) et la comparaison entre données expérimentales et simulées nous permet de confirmer la nature des solides synthétisés.

Une fois les structures simulées, il est possible de calculer les paramètres texturaux (surface spécifique et volume poreux). La surface spécifique des structures simulées est calculée en utilisant la stratégie développée par Düren et al ⁵. Dans ce cas, la surface est déterminée en utilisant le centre de la molécule sonde N₂ (de rayon 3.681 Å) visitant l'ensemble de la surface. Pour prendre en compte le volume des autres atomes, le champ de force UFF (Universal Force Field) est utilisé pour les atomes constituant les atomes des oxydes de vanadium et de manganèse ⁶.

Concernant le volume libre, la stratégie est identique sauf que l'on considère une sonde de rayon très faible (proche de 0 Å) et que l'on visite l'ensemble du volume pour déterminer le volume non occupé par les atomes de réseau. UFF est encore une fois utilisé pour les atomes des réseaux d'oxydes de vanadium et manganèse.

5.2. Prédiction des spectres infrarouge (IR)

Afin de confirmer les différentes structures obtenues et d'aider à interpréter les données expérimentales, les calculs de prédiction des spectres IR sont également réalisés. Dans ce cas, des calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de densité) sont réalisés avec le logiciel CASTEP avec des critères de convergence (force, déplacement et stress) élevés ⁷. Après une optimisation de géométrie en utilisant la fonction de corrélation d'échange GGA-PBE (GGA pour Generalized Gradient Approximation en utilisant la fonctionnelle PBE) combinée avec les interactions cœur-valence décrites par les pseudo-potentiels ultra-mous, il est possible de décrire les interactions existant entre atomes liés et donc de déterminer les bandes des spectres IR ⁸. Grâce à ces calculs, il sera alors possible de calculer la position des bandes correspondant à certaines liaisons et donc d'attribuer, sans ambiguïté, les bandes obtenues expérimentalement.

5.3. Prédiction des interactions existant entre le réseau et les cations extra-réseau

À partir des structures précédentes, il est également possible de calculer les énergies nécessaires pour échanger les cations présents dans l'espace interfoliaire, et il est possible d'estimer les énergies de gonflement des structures en fonction de la valeur de la distance interfoliaire. Pour cela, une optimisation de géométrie par DFT est réalisée en utilisant le logiciel DMol³ pour chaque structure d'oxyde contenant des cations compensateurs, en considérant, pour chaque cas la distance interfoliaire fixe et équivalente aux valeurs

expérimentales. En complément, des calculs sont réalisés pour les cations seuls (K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+) et les structures correspondantes sans cation pour déterminer l'énergie d'adsorption selon l'équation suivante :

$$E_{ads} = E_{CoX} - E_{Ox} - E_C$$

où E_{CoX} , E_{Ox} et E_C correspondent à l'énergie des structures d'oxydes avec cations C^+ , celle de la structure sans cations C^+ et l'énergie électronique de C^+ obtenues par DFT.

Il est utile de signaler que, pour pouvoir comparer ces calculs entre eux, une double unité cellulaire selon l'axe b (si c correspond à l'axe d'empilement) est considérée.

Pour ces calculs DFT, sont utilisées en combinaison avec des critères de convergence élevés : une double base numérique, la fonctionnelle GGA-PW9, les fonctions décrivant la polarisation pour les atomes d'hydrogène (DNP Double Numerical Polarization) et la prise en compte de tous les électrons.

5.4. Prédiction des conformations des amines dans les structures vanadates en fonction de la longueur de la chaîne.

Au cours de ce travail, l'impact de la longueur de la chaîne carbonée a été estimé en utilisant la simulation moléculaire afin de déterminer l'orientation des amines au sein de l'espace interfoliaire. Pour cela, des calculs de type Monte Carlo basés sur l'algorithme de Metropolis dans l'ensemble NVT (nombre de particules, volume, température constants) ont été menés pour obtenir l'orientation statistiquement la plus favorable pour chaque amine à température ambiante. Ces calculs ont été menés sur un code développé au laboratoire, en utilisant 2 millions de pas en équilibration et 2 millions de pas en production. Le champ de force UFF, bien connu pour sa robustesse et sa large gamme d'atomes décrits, couplé aux charges partielles déterminées par des calculs DFT (charges ESP : Potentiel Electrostatique) complémentaires pour les amines, en considérant les mêmes paramètres que précédemment dans DMol³, et les charges obtenues par égalisation des électronégativités pour les feuilletts ont été utilisés. Les paramètres Lennard-Jones sont calculés entre le réseau et les amines en utilisant les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot. Un rayon de coupure de 12,5 Å (nous obligeant à considérer une unité cellulaire multiple dont les paramètres de maille sont supérieurs à 25 Å) et la sommation d'Ewald ont été considérés pour obtenir une convergence rapide des calculs d'énergie. Tous les calculs Monte Carlo ont été réalisés en l'absence de molécules d'eau, mais en imposant les paramètres de maille expérimentaux qui sont le reflet de l'impact de la taille des différentes amines.

En complément de ces calculs Monte Carlo, des simulations DFT ont également été réalisées pour déterminer la conformation des amines seules en utilisant DMol³. Les paramètres de ces simulations sont les mêmes que dans la partie III.5.3. En utilisant ces calculs, il est alors possible d'estimer la taille des amines libres et ces données seront ensuite corrélées aux espacements interfoliaires.

REFERENCES

- (1) M.J. Atkinson; C. Bingman. Elemental Composition of Commercial Seasalts. *J. Aquaric. Aquat. Sci.* **1997**, *VIII* (2), 39–43.
- (2) Prelot, B.; Ayed, I.; Marchandeu, F.; Zajac, J. On the Real Performance of Cation Exchange Resins in Wastewater Treatment under Conditions of Cation Competition: The Case of Heavy Metal Pollution. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21* (15), 9334–9343.
- (3) Zhang, Y.; Haushalter, C.; Clearfield, A. A Mixed-Valence Layered Vanadium Oxide with Interlamellar Organic Cations. *Chem. Commun.* **1996**, 855 (7), 1055–1056.
- (4) Post, J. E.; Veblen, D. R. Crystal Structure Determinations of Synthetic Sodium, Magnesium, and Potassium Birnessite Using TEM and the Rietveld Method. *Am. Mineral.* **1990**, *7* (5).
- (5) Düren, T.; Walton, K. S.; Snurr, R. Q. Calculating Geometric Surface Areas as a Characterization Tool for Metal - Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (42), 15350–15356.
- (6) Rappé, W. M.; Casewit, A. K.; Colwell, C. J.; GoddardIII, K. S.; Skiff, W. A. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (25), 10024–10035.
- (7) Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, C. M. First-Principles Simulation : Ideas , Illustrations and the CASTEP Code. *J. Phys. Cond. Matter* **2002**, *14* (11), 2717–2744.
- (8) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.

IV. Matériaux

Cette partie concerne la synthèse innovante sous flux micro-ondes de matériaux lamellaires. Ces dernières années, un intérêt grandissant s'est porté pour ce type de composés afin d'optimiser les procédés de décontamination des effluents et notamment de radionucléides ^{3,4}. Cette thèse est consacrée plus précisément à deux types de matériaux : les matériaux à base de vanadates et ceux à base de manganates. Ces matériaux sont synthétisés dans les conditions opératoires permettant d'obtenir les structurations qui nous paraissent les plus intéressantes : nanotubes de vanadates et nanofleurs de manganates. Les caractérisations structurales, texturales de ces composés, ainsi que les compositions chimiques ont été déterminées par différentes techniques. Tout d'abord, une première partie sera consacrée aux matériaux 2D, ainsi qu'aux différentes techniques de synthèses. Ensuite, la synthèse hydrothermale sous flux micro-ondes sera décrite, ainsi que les avantages et les inconvénients de cette technique par rapport aux synthèses plus classiques. Finalement, une partie portera sur la synthèse et l'optimisation des nanotubes de vanadium, ainsi que sur l'extraction des amines structurantes. La synthèse et la caractérisation des nanofleurs de manganates seront ensuite détaillées en fonction des conditions expérimentales.

1. Matériaux lamellaires

Les matériaux lamellaires (autres que les argiles) représentent une classe émergente de nanomatériaux possédant une structure sous forme de feuillets. L'épaisseur d'un feuillet est estimée à quelques nanomètres et correspond à une maille cristallographique ou une partie de la maille ¹. Plus concrètement, la structure peut présenter des largeurs allant de 100 nm à quelques micromètres, voire plus ⁵.

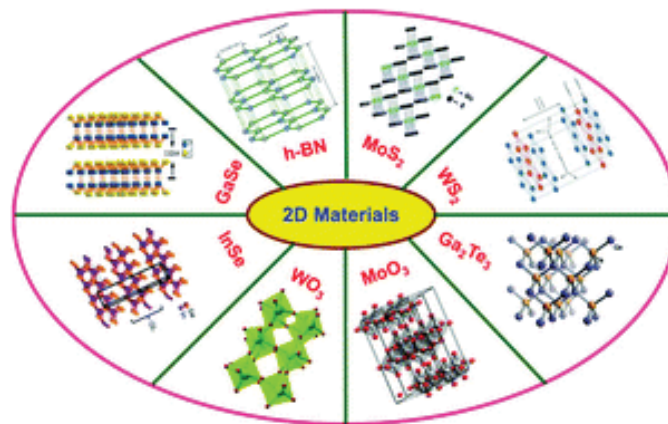


Figure IV.7 : Exemples de matériaux 2D ⁶

Le graphène est un des matériaux 2D les plus étudiés ⁷. D'autres matériaux analogues ont aussi attiré l'attention (Figure IV.7) comme les Hydroxydes Doubles Lamellaires (ou HDL) ⁸, certains matériaux hybrides ou Metal Organic Frameworks (MOFs) ⁹, les sulfides métalliques ⁶ ou encore quelques polymères ¹⁰... Grâce à leur structure lamellaire, ces matériaux affichent des propriétés texturales, mécaniques et chimiques particulières. Les feuillets sont, par exemple, plus ou moins fragiles ou flexibles en fonction des éléments présents dans l'espace interfoliaire, de la réactivité chimique ou de l'évolution des espèces présentes dans l'inter-feuillet (hydratation et nature des ions/molécules interfoliaires).

Ces matériaux sont notamment très intéressants pour leurs propriétés physiques, électroniques et chimiques créées par le confinement des électrons dans les deux dimensions de l'espace ⁵. Ce sont d'ailleurs des composés qui sont beaucoup utilisés dans les applications électroniques ⁷. Ces propriétés permettent ainsi d'obtenir des organisations différentes ainsi qu'un contrôle des synthèses de nouveaux matériaux possédant les caractéristiques désirées. La porosité est aussi une variable ajustable en fonction des applications visées ¹.

Ces matériaux lamellaires apparaissent, par exemple, comme des échangeurs d'ions efficaces et peuvent être ainsi utilisés dans différentes applications de dépollution (nucléaires par exemple...). En effet, l'adaptation du feuillet par rapport à l'élément (fermeture du feuillet ou augmentation de l'espace interfoliaire pour s'adapter à la taille de l'ion échangé) permet la substitution d'un ion par un autre plus ou moins volumineux (Figure IV.8). Ce phénomène pourrait alors apporter une solution intéressante pour capter ces ions et ainsi éviter leur dispersion dans l'environnement.

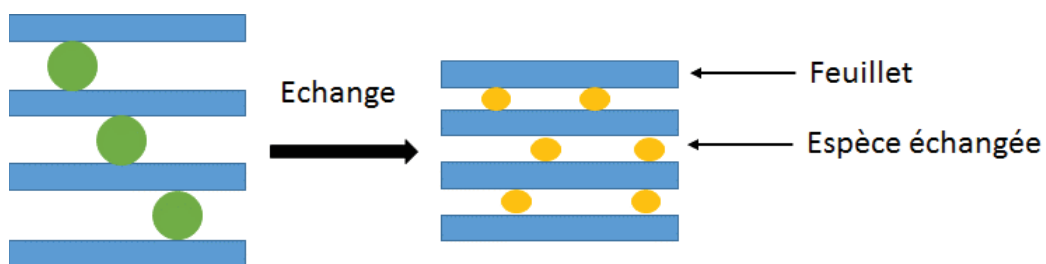


Figure IV.8 : Échange schématique d'ion avec fermeture des feuillets dans les matériaux lamellaires

À l'intérieur des feuillets, les atomes sont fortement liés, souvent de façon covalente, tandis que les interactions entre les feuillets sont plus faibles (forces électrostatiques et/ou de van der Waals) et peuvent être facilement rompues conduisant à une modification de l'empilement (cas des argiles par exemple) tout en gardant leur structure initiale en feuillets ¹¹.

De nombreuses études réalisées sur ces matériaux se focalisent notamment sur l'intercalation d'ions ou de molécules entre les feuillets ^{2,12-13}. En effet, les matériaux lamellaires sont généralement reconnus comme étant des réseaux d'accueil d'ions présentant une dimension structurale égale à 2 ¹. Il faut cependant noter qu'il existe des réseaux 3D, notamment pour les zéolithes ¹⁴.

Il est possible de synthétiser différents types de nanostructures qui peuvent être produites à partir de dispersions colloïdales de feuillets. Certains de ces procédés génèrent des matériaux poreux hiérarchiques. On peut ainsi créer des nanotubes par enroulement, des films multi-couches ou encore des nanocomposites, des capsules, des structures flocculées avec un arrangement aléatoire des feuillets (Figure IV.9)...

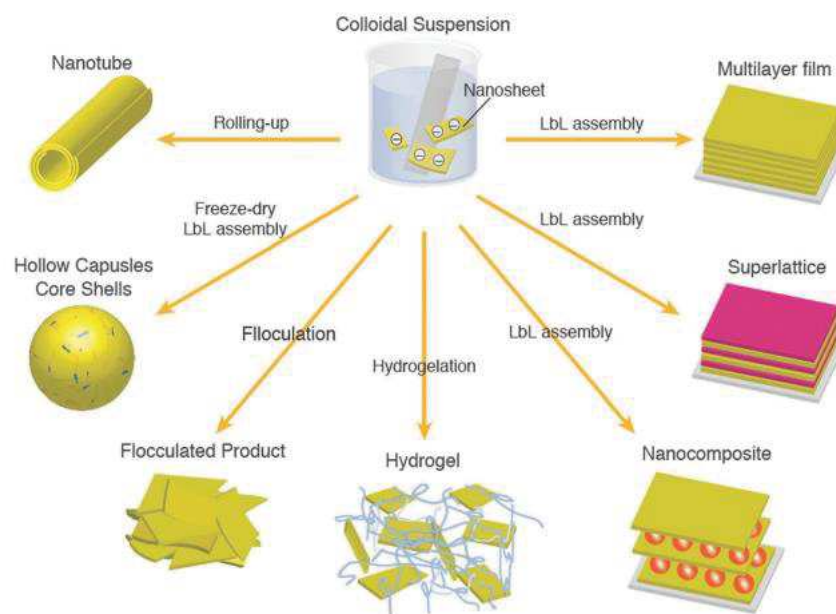


Figure IV.9 : Exemple de différentes nanostructures produites à partir de suspensions colloïdales de nano-feuillets ¹

Différentes techniques de synthèse ont alors été développées pour former des matériaux 2D (Figure IV.10) : le clivage micromécanique, l'exfoliation, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ainsi que les synthèses en phase liquide ⁵. Il faut cependant noter que les techniques d'exfoliation et de clivage ne sont utilisées que pour les matériaux dont le cristal massif est composé de feuillets (graphite, HDL, oxydes de métaux de transition...). À l'inverse, les techniques CVD et les synthèses chimiques en solution sont basées sur les réactions chimiques des précurseurs selon des conditions expérimentales ⁵.

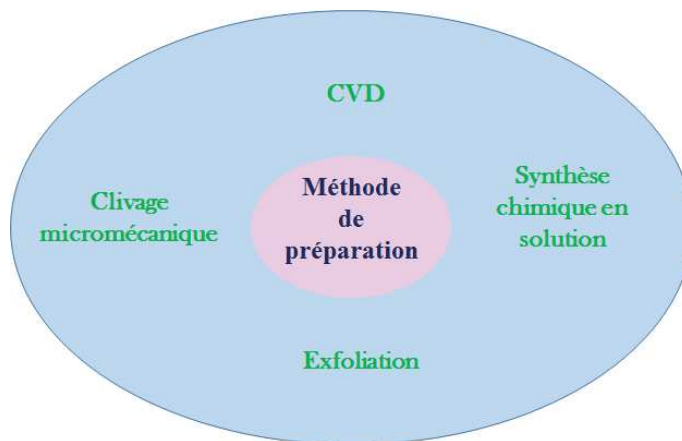


Figure IV.10 : Méthode de préparation des matériaux 2D

Le clivage micromécanique est une technique conventionnelle qui permet d'élaborer des flocons fins par exfoliation des feuillets du matériau. L'exfoliation se réalise par exemple facilement avec du scotch^{15,16}. Ceci permet ainsi de fragiliser les interactions de Van der Waals entre les feuillets sans casser les liaisons covalentes de chaque feuillet⁵. Cette technique est alors facile à mettre en œuvre, et permet d'obtenir des cristaux de qualité, ainsi qu'une grande surface. Cependant, le rendement est assez faible et la production est assez lente à l'inverse d'autres méthodes. De plus, il est aussi difficile de contrôler la taille, l'épaisseur ainsi que la forme du composé obtenu⁵.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une technique de préparation de matériaux possédant une grande pureté et pour réaliser des films de W, Ti, Ta, Zr sur des substrats¹⁷. La technique CVD est actuellement la méthode la plus utilisée pour la production en grande quantité de silicone poly-cristallin dans l'industrie⁵. De manière plus précise, les substrats choisis sont placés dans un four avec un cyclage d'un ou plusieurs gaz dans la chambre. Les précurseurs peuvent ainsi réagir ou se décomposer à la surface du substrat. Malgré son grand intérêt, la méthode possède aussi quelques désavantages. Étant donné que la technique est basée sur la déposition sur un substrat, les matériaux obtenus doivent être ensuite transférés sur d'autres substrats pour réaliser des caractérisations et les mettre en œuvre pour des applications. De plus, c'est une technique qui a besoin d'une température élevée et d'une atmosphère inerte, ce qui augmente le coût de ce type de manipulations⁵.

Dernièrement, les synthèses phase liquide sont celles étudiées dans ce travail, et plus particulièrement les synthèses hydro/solvothermales. Cette méthode permet un contrôle de la taille et de l'épaisseur du matériau. Elle est aussi potentiellement applicable à l'échelle industrielle. Les matériaux synthétisés peuvent être facilement dispersés dans les milieux

aqueux ou organiques, ce qui les rend intéressants pour diverses applications. À l'inverse des autres méthodes cependant, il est plus difficile de proposer un principe général de la technique.

La synthèse hydro/solvothermale utilise l'eau ou un solvant organique comme milieu réactionnel dans un réacteur fermé (autoclave,...), dans lequel la température de réaction est plus forte que le point d'ébullition du solvant. A partir de là, la réaction se produit sous pression et augmente ainsi la cristallinité des nanocristaux synthétisés. Cette méthode a été largement utilisée, notamment pour la synthèse de matériaux inorganiques 2D¹⁸. Il est cependant difficile de contrôler les mécanismes pendant la synthèse hydrothermale. De plus, ce type de synthèse est sensible aux conditions expérimentales comme la concentration des précurseurs, les solvants utilisés, les surfactants ou polymères ajoutés, et la température. Il faut toutefois noter que la plupart des nanofeuillets synthétisés sont plutôt constitués de plusieurs feuillettes que d'un seul⁵.

De nombreuses recherches se tournent maintenant vers les synthèses sous flux micro-ondes afin d'optimiser le procédé et diminuer les temps de synthèse¹⁹.

2. Synthèse sous flux micro-ondes

La technique sous flux micro-ondes a commencé à être utilisée vers la fin des années 70 en chimie inorganique et dans les années 80 en chimie organique¹⁹. Ces systèmes permettent d'obtenir une température uniforme dans tout l'échantillon, ce qui permet ainsi de diminuer l'apparition de produits secondaires et/ou leur décomposition¹⁹. Cette technique s'est ainsi répandue grâce à sa facilité de mise en œuvre et à sa rapidité face aux méthodes plus classiques. Le traitement sous flux micro-ondes est alors devenu un atout essentiel en chimie inorganique et notamment pour la synthèse de nanoparticules et de nanostructures pour laquelle il est important d'avoir une température contrôlée et efficace²⁰. L'utilisation de micro-ondes ne permet pas seulement de réduire le temps de réaction mais aussi d'augmenter la vitesse de réaction, le rendement, ainsi que la pureté du matériau^{21,22}. Les études se sont aussi portées sur les synthèses pour la chimie verte dans des conditions plus douces²³. De plus, à l'inverse d'une plaque chauffante, où la chaleur est transférée par convection de façon assez lente, les micro-ondes passent à travers le récipient (autoclave par exemple) pour interagir directement avec le composé (Figure IV.11)^{21,22}.

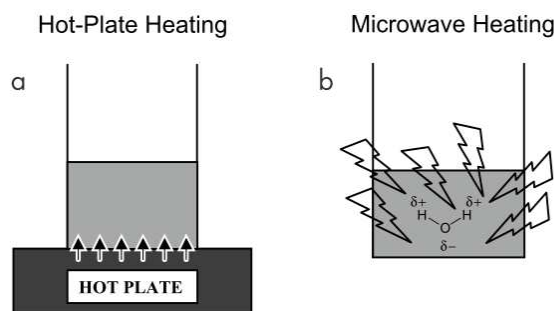


Figure IV.11 : Comparaison de méthode de chauffage (a) sur plaque chauffante et (b) par traitement micro-ondes ²¹

Plus précisément, les fours micro-ondes possèdent des longueurs d'onde comprises entre 1 mm et 1 m (entre 0,3 et 300 GHz) et ces appareils sont généralement établis à 12,2 cm, ce qui correspond à 2,45 GHz ²⁴. Le principe de fonctionnement est basé sur plusieurs propriétés des matériaux : le traitement thermique d'un composé, sa capacité à absorber l'énergie micro-ondes et à la convertir en chaleur ²⁴. L'énergie d'un photon issu de micro-ondes pour une fréquence de 2,45 GHz ne correspond qu'à $1,0 \cdot 10^{-5}$ eV, ce qui est trop faible pour casser les liaisons chimiques ²⁴. Cette énergie est aussi plus faible que le mouvement brownien et n'affecte que les rotations moléculaires ²⁵. Le mécanisme de chauffe implique deux procédés : une polarisation des dipôles et une conduction ionique. L'irradiation d'un échantillon provoque l'alignement des dipôles ou des ions dans le champ électrique. Comme les radiations électromagnétiques produisent un champ oscillant, les dipôles et les ions essaient constamment de s'aligner dans le champ électrique (Figure IV.12). En fonction de la durée, de l'orientation et du phénomène de désorientation relatif à la fréquence de l'irradiation, des quantités différentes de chaleur sont produites par friction des molécules et pertes diélectriques ²⁴. Si le dipôle n'a pas assez de temps pour se réaligner (irradiation haute fréquence) ou se réoriente de manière trop rapide (irradiation basse fréquence), il n'y aura alors pas d'augmentation de température ^{22,24,25}. La fréquence de 2,45 GHz se situe entre les deux extrêmes. Ceci explique par exemple pourquoi il n'est pas possible de chauffer des gaz sous irradiation micro-ondes. En effet, la distance entre deux molécules en rotation est trop grande pour que les molécules soient capables de suivre le champ électrique ¹⁹.

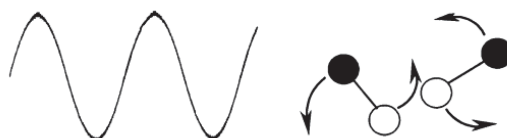


Figure IV.12 : Molécules dipolaires qui essaient de s'aligner avec un champ électrique oscillant ¹⁹

La perte diélectrique correspond à la quantité d'énergie micro-ondes qui est perdue par l'échantillon en étant dissipée sous forme de chaleur. Deux paramètres permettent de définir les propriétés diélectriques d'une substance : (i) la constante diélectrique ϵ' qui décrit la capacité à être polarisée par le champ électrique et (ii) la perte diélectrique ϵ'' , indiquant l'efficacité avec laquelle la radiation électromagnétique est convertie en chaleur. Le ratio de ces deux paramètres définit la tangente de perte diélectrique ($\tan\theta$). Ce facteur est dépendant de la fréquence et de la température. Il permet de mesurer la capacité d'un matériau à convertir l'énergie électromagnétique en chaleur, à une température et une fréquence donnée. Les solvants absorbant fortement les micro-ondes possèdent une valeur de tangente ($\tan\theta$) supérieure à 0,5, les moyens entre 0,1 et 0,5 et les faibles sont inférieurs à 0,1. Il faut noter que l'eau est un adsorbant moyen avec $\tan\theta = 0,123$. Les solvants possédant les plus faibles facteurs de perte peuvent cependant être utilisés car les substrats, réactifs ou catalyseurs présents sont suffisamment polaires pour permettre un chauffage efficace. Pour l'eau ultra-pure, et la plupart des solvants organiques, la tangente de perte diminue avec la température, signifiant que chauffer ces solvants à de très hautes températures pourrait être difficile ²⁴. De plus, comme les autoclaves ou les récipients utilisés sont souvent constitués de matériaux transparents aux micro-ondes (quartz, téflon...), un gradient de température inversé se crée contrairement aux traitements thermiques conventionnels²⁵. L'efficacité du transfert thermique interne est aussi induite par la minimalisation des effets de murs (absence de surface chaude pour le récipient) ²⁵. Le chauffage rapide localement et les températures fortes pouvant être observées dans un récipient fermé montrent clairement, selon la loi d'Arrhenius (1), que les transformations qui demandaient plusieurs heures dans un solvant à reflux, pourraient être réalisées en quelques minutes ou quelques secondes ²².

$$k=A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

Malgré tous les avantages d'un tel appareil, quelques désavantages sont aussi à prendre en compte comme :

- Le prix relativement élevé du dispositif comparé aux prix des fours classiques
- La limitation de la taille des fours due à la courte pénétration de l'irradiation micro-ondes dans certains liquides (limitant alors les mises à l'échelle)
- La difficulté de surveiller *in situ* la formation de nanoparticules lors de la synthèse de nanomatériaux ²⁴

Différents types de synthèses sont possibles : en milieu liquide ou en milieu sec. Les synthèses en milieux secs sont des procédures où le réactif est pré-adsorbé sur un support plus ou moins transparent aux micro-ondes (silice, alumine, argile...) ou adsorbant fortement (graphite) ²⁵. L'utilisation d'un traitement thermique sous flux micro-ondes dans le contexte des nanoparticules s'applique principalement aux synthèses en phase liquide ²⁰ et le couplage avec différentes techniques de caractérisation (DRX, spectroscopie Raman...) ouvre de nombreuses possibilités ²⁶.

Ce travail se concentre ainsi sur la synthèse de nanomatériaux lamellaires inorganiques sous flux micro-ondes et notamment sur l'élaboration de nanotubes de vanadates et de nanofleurs de manganates.

3. Matériaux à base de vanadium

Les nanotubes de vanadates ont été découverts vers la fin des années 1990 pour leurs potentielles applications technologiques ²⁷. Ce sont des matériaux proposant une dualité de degrés d'oxydation : IV et V ²⁸. En outre, ces matériaux apparaissent comme des candidats intéressants pour diverses applications. Par exemple, ils peuvent être envisagés comme cathodes pour les batteries Li-ions, mais la variation du rapport V(IV)/V(V) peut réduire considérablement les performances de l'électrode en augmentant la quantité de V(IV) ²⁹. La variation du rapport V(IV)/V(V) change aussi significativement les propriétés magnétiques du matériau. En effet, la proportion de diamagnétisme dépend principalement de la quantité de V(V) ²⁹. Par ailleurs, leur structure permet des utilisations en tant que dispositif à effet quantique, condensateur, capteur ou encore comme système de stockage/relargage grâce à leurs propriétés physico-chimiques variables ³⁰⁻³².

La synthèse des nanotubes de vanadates a été largement étudiée dans la littérature ^{28,33-35}. Les chercheurs proposent un protocole unique en four classique avec l'utilisation d'agents structurants. Ces agents sont généralement des amines primaires (molécule organique) avec différentes longueurs de chaînes: $C_nH_{2n+1}NH_2$ avec n variant entre 4 et 22 et des durées de

traitement thermique (réaction sol-gel) d'environ une semaine ^{33,36,37}. Cette amine est importante car elle agit comme agent structurant et permet l'enroulement des feuillets d'oxyde de vanadium en nanotubes tout en s'intercalant entre les feuillets ^{12,38}. La structure des feuillets est souvent discutée et de nombreuses hypothèses sont proposées. En effet, l'oxyde de vanadium peut être assimilé à une structure lamellaire dans laquelle des pyramides carrées et des tétraèdres sont connectés entre eux en partageant des sommets et des côtés pour créer un feuillet ^{12,30,39} ou à une structure formée d'octaèdres et de tétraèdres ^{28,31}. Leur structure est modifiable en fonction de leur environnement et du degré d'oxydation du vanadium ³¹.

Lors de la synthèse, l'amine est hydrolysée par l'eau pour former des ions alkylammonium ($C_nH_{(2n+1)}NH_3^+$) et hydroxyde ^{12,40}. La formation des hydroxydes OH^- casse la liaison $V=O$ de l'oxyde de vanadium pour former des liaisons $V-OH$ et $V-O^-$ développant une dualité V^{4+}/V^{5+} ¹². Selon Livage ⁴¹, cette réduction se déroule pendant le traitement thermique et le nombre d'ions vanadium réduit augmente avec le pH. Par exemple, le ratio $V(IV)/V(V)$ est égal à 1/7 à pH 3 et il est égal à 1/3 à pH 6. Le diagramme de prédominance des espèces de $V(V)$ ⁴¹ a permis de mettre en évidence les poly-anions qui peuvent exister en fonction du pH avec notamment $V_{10}O_{26}(OH)_2^{4-}$, $V_3O_9^{3-}$ et $VO_3(OH)^{2-}$ ⁴²... Ces anions sont formés par la condensation des différents précurseurs du vanadium à différentes valeurs de pH. Dans le cas où le pH n'est pas ajusté, il est de 6 avant traitement hydrothermal et de 8,5 après traitement ⁴². Les mécanismes de formation restent encore à confirmer bien que l'enroulement des feuillets soit établi.

Livage et al. ⁴³ ont proposé différentes pistes pour expliquer les mécanismes de synthèse. En solution aqueuse, les ions V^{5+} sont solvatés par les molécules dipolaires en donnant l'espèce hydratée $[V(OH_2)_n]^{5+}$. Cependant, en raison du pouvoir de polarisation de l'ion fortement chargé, les molécules d'eau sont partiellement déprotonées et la solution devient plus acide. L'hydrolyse suit la réaction (2).



'h' augmente avec le pH pour former différentes espèces. A pH=2, les ions formés correspondent à $[VO_2(OH)_2)_4]^+$ ou $[VO_2]^+$; à pH=6, à $[H_nVO_4]^{(3-n)-}$ et, à pH>12, c'est $[H_nVO_4]^{(3-n)-}$ qui va mener à $[VO_4]^{3-}$.

Selon Li et al ⁴², à pH 6, le précurseur du vanadium se présente sous forme octaédrale $[VO(OH)_4(H_2O)]^-$. Il peut alors se condenser par une oxolation (réaction dans la direction $HO-V-OH \dots HO-V-OH$) en suivant la réaction (3).



Il attire ensuite l'amine protonée par les forces électrostatiques (Figure IV.13a.). L'amine interagit ainsi avec l'atome d'oxygène lié au vanadium (O=V) par une liaison hydrogène pour former N-H...O=V. Du fait de l'hydrophobicité de l'échantillon, les feuillets 2D se courbent et s'enroulent comme illustré dans la Figure IV.13b. D'autres sites peuvent aussi exister entre les feuillets en fonction du défaut d'oxygène, cependant ils ne sont pas clairement identifiés ¹². Il faut cependant noter que la concentration d'amine est un paramètre très important et doit être suffisante pour permettre la formation des nanotubes ⁴².

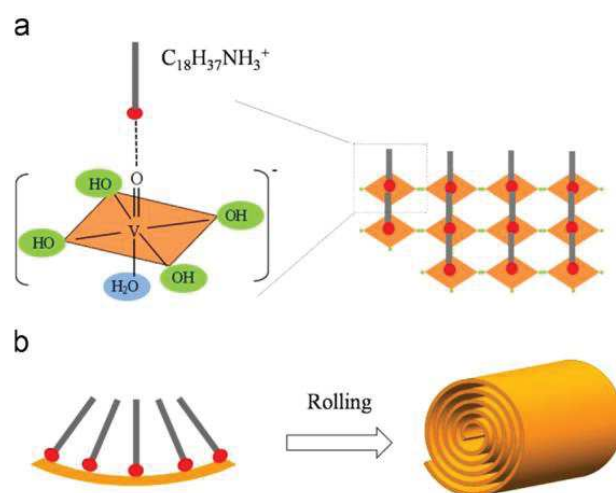


Figure IV.13 : Mécanisme de formation des nanotubes par (b) enroulement des (a) feuillets ⁴²

Ce travail a pour objectif de développer une voie originale et innovante de synthèse sous flux micro-ondes de nanotubes de vanadates, puis de fournir une caractérisation complète des propriétés structurales et thermodynamiques des matériaux synthétisés.

3.1. Élaboration et caractérisation des nanotubes de vanadates

La synthèse se base sur celles décrites dans la littérature ^{34,44}. Différents tests d'optimisation ont été réalisés afin d'obtenir des nanotubes de vanadates et les résultats seront présentés dans la suite du manuscrit. L'impact de différents paramètres a été particulièrement étudié : le rapport molaire, le temps de maturation et la durée de synthèse sur la structure des nanotubes. Une fois les nanotubes obtenus, nous nous intéresserons à l'élimination de l'agent structurant (amine) puisque les matériaux synthétisés présentent des propriétés (hydrophobicité notamment) incompatibles avec les applications envisagées (traitement d'effluents). La caractérisation des matériaux avant et après échange d'amines a été réalisée par DRX et

microscopie électronique. De plus, un couplage expérience/simulation moléculaire a permis de confirmer la structure cristalline et de déterminer les propriétés texturales.

Différentes amines primaires (différentes tailles de chaîne carbonée) ont été utilisées pour la synthèse de nanotubes de vanadate en four classique^{33,44}. En considérant cette fois une synthèse sous flux micro-ondes, la présente étude se focalise préférentiellement sur l'hexadécylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$) qui est souvent utilisée comme la dodécylamine dans la littérature^{12,28}. Toutefois, l'impact de la nature de l'amine (agent structurant) et de la longueur de chaîne carbonée sera examiné dans la suite du manuscrit (IV.3.1.3.).

3.1.1. Synthèse des nanotubes de vanadates en utilisant l'hexadécylamine comme agent structurant

De façon générale, les synthèses des nanotubes de vanadates issues de la littérature requièrent un traitement hydrothermal dans un four classique durant 7 jours^{34,44}. Dans cette étude, des nanotubes sont synthétisés de façon homogène par traitement thermique sous flux micro-ondes, après seulement 2 heures, diminuant ainsi drastiquement le temps nécessaire à la synthèse. Pour réaliser ces synthèses, différents paramètres peuvent varier et l'impact sur les produits de synthèse a été caractérisé par DRX (ainsi que par microscopie électronique à balayage pour vérifier la morphologie des matériaux), le but étant d'optimiser la procédure de synthèse. Les paramètres considérés comme les plus importants sont (i) le rapport molaire vanadium:amine, (ii) la durée de maturation du matériau, (iii) la durée de synthèse (Tableau IV.5).

Tableau IV.5 : Variation de différents paramètres pour la synthèse de nanotubes de vanadates à 190°C

Matériaux	Ratio molaire vanadium:amine	Maturation (jours)	Durée de synthèse (par heure)
(a)	1:1	3	2
(b)	1:0,8	3	2
(c)	1:0,5	3	2
(d)	1:0,8	5	2
(e)	1:0,8	2	2
(f)	1:0,8	3	1

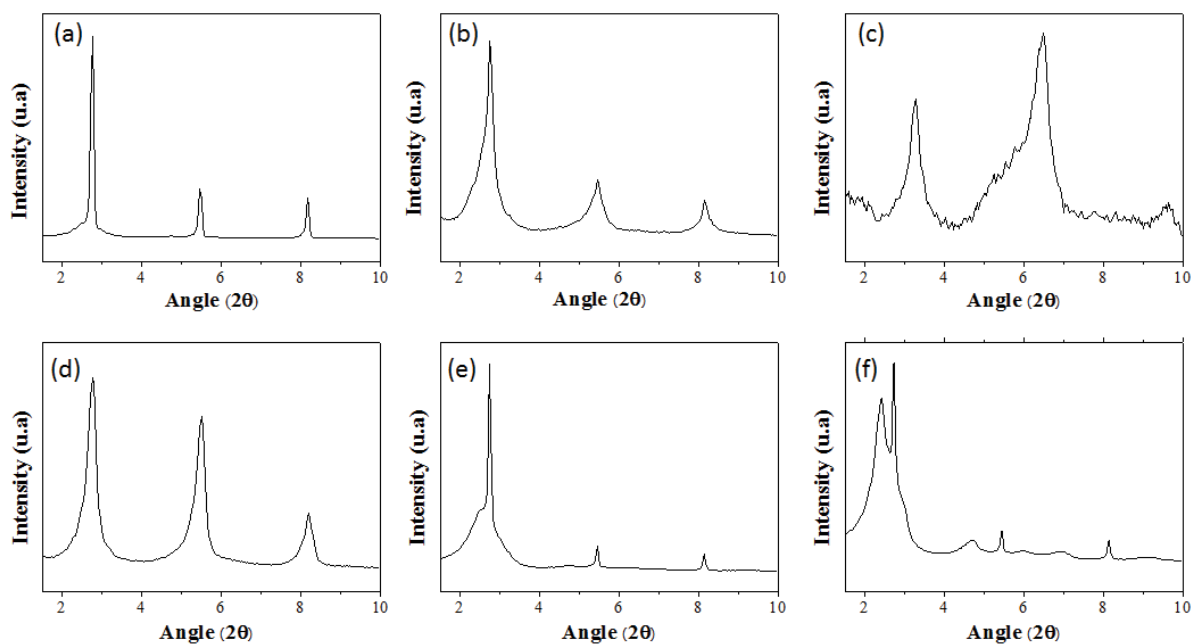


Figure IV.14 : Diffractogrammes (petits angles) pour différentes synthèses de nanotubes de vanadates en fonction de différents paramètres détaillés dans le Tableau IV.5

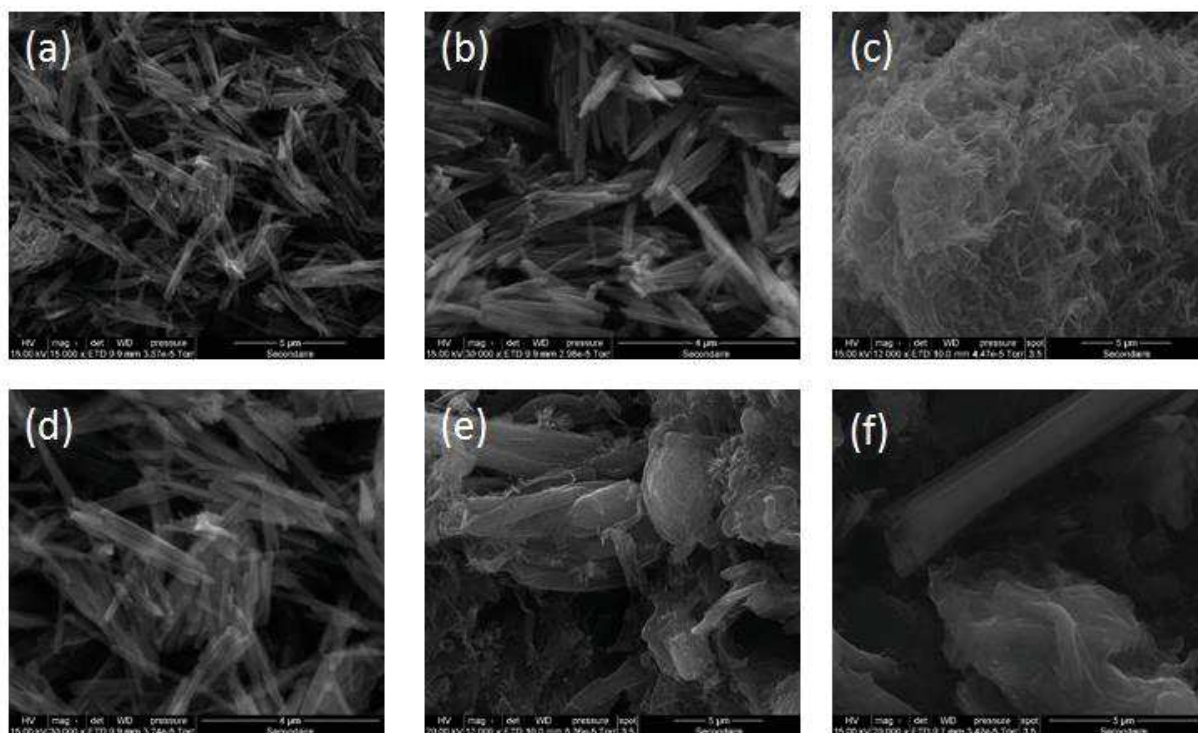


Figure IV.15 : Clichés pour différentes synthèses de nanotubes de vanadates réalisés par microscopie électronique à balayage en fonction de différents paramètres détaillés dans le Tableau IV.5

Les nanotubes de vanadates sont généralement obtenus dans la littérature pour un mélange vanadium:amine avec un ratio molaire 1:1²⁸. En fixant une maturation de 3 jours, différents ratios molaires ont été étudiés (1:0.5, 1:0.8 et 1:1) afin de comprendre l'impact de ce paramètre sur la synthèse. Par DRX aux petits angles, les raies de diffraction harmoniques, caractéristiques des feuillets ordonnés de vanadates, sont généralement observées (cf Figure IV.14a.), en accord avec la littérature⁴⁴. Il est souvent possible d'observer trois (parfois quatre) raies correspondant aux harmoniques ($00l$). La présence de ces raies bien définies est associée à l'existence de nanotubes comme cela est confirmé par microscopie électronique à balayage (cf Figure IV.15a.). En effet, les nanotubes ne sont observés de façon homogène que lorsque la structure en feuillets est parfaitement organisée. Cette constatation est appuyée par la comparaison des données expérimentales avec les diffractogrammes simulés qui considèrent une structure cristallographique sans défaut et un empilement parfait de feuillets.

Considérons tout d'abord un ratio molaire de 1:0,5, les nanotubes de vanadates ne sont pas formés de façon homogène comme le montre le diffractogramme et les clichés MEB correspondants (Figure IV.14c. et Figure IV.15c.). En effet, les harmoniques sont dédoublées suggérant la présence d'une deuxième phase. En augmentant la concentration d'amine avec un ratio 1:0,8, la synthèse semble, dans ce cas, conduire à la formation d'un matériau possédant une structure de nanotubes (clichés MEB Figure IV.15b.), confirmée par la DRX (Figure IV.14b.). Le composé présentant un rapport 1:1 présente lui aussi une phase unique confirmant la formation du matériau désiré avec la présence de raies plus fines et de nanotubes bien définis (Figure IV.14a. et Figure IV.15a.).

Pour conclure, un bon compromis est obtenu avec un rapport molaire vanadium:amine égal à 1:0,8.

La durée de maturation entre l'hexadécylamine et l'oxyde de vanadium est le deuxième paramètre considéré. En faisant varier le temps de maturation, on devrait observer un impact important sur la morphologie principalement dû à la faible diffusion de l'amine à l'intérieur de la structure. Cette diffusion doit être assez élevée pour que le mélange oxyde de vanadium – agent structurant permette de développer une structure lamellaire³³. La maturation est fortement dépendante de la longueur de l'amine et il a été prouvé que les amines à chaînes courtes diffusent de façon plus rapide dans l'espace interfoliaire des vanadates que les plus longues³³.

Le temps de maturation entre l'hexadécylamine et l'oxyde de vanadium initial (V_2O_5) varie généralement entre un et plusieurs jours dans la littérature. Nous avons choisi dans cette étude de travailler avec des temps de 2, 3 et 5 jours avec l'hypothèse que l'intercalation de l'amine augmenterait dans le temps. Après une durée de 2 jours seulement, une seconde phase apparaît (Figure IV.14e.), ce qui est confirmé par une hétérogénéité de la morphologie observée par microscopie MEB (Figure IV.15e.). Au contraire, après 3 jours de maturation (Figure IV.14b. et Figure IV.15b.), les raies de diffraction bien définies ainsi que les clichés MEB permettent de confirmer la présence de nanotubes parfaitement structurés. De plus, après 5 jours (Figure IV.14d. et Figure IV.15d.), les résultats sont similaires à ceux obtenus pour 3 jours de maturation. Ainsi, un choix de 3 jours est suffisant.

La dernière variable à prendre en compte est la durée du traitement thermique sous flux micro-ondes pour la synthèse (1 ou 2 heures). La Figure IV.14f. reporte les données DRX obtenues pour les matériaux synthétisés et montre qu'une durée de chauffage d'une heure n'est pas suffisante pour obtenir le produit espéré sous la forme de nanotubes. Les diffractogrammes montrent un mélange de phases : présence de différentes raies de diffraction entre $1,5^\circ$ et 10° . Ceci est confirmé par l'hétérogénéité observée par microscopie électronique à balayage (Figure IV.15f.).

La synthèse suivante rassemble alors les conditions optimales en fonction des résultats précédents. Une solution de pentoxyde de vanadium et de l'amine considérée est réalisée (ratio molaire de 1:0,8) en milieu éthanol (25 mL) sous agitation constante pendant 2 heures. L'addition de 30 mL d'eau ultra-pure entraîne un processus d'hydrolyse et de condensation, conduisant à l'apparition d'un précipité jaune/orange. Après maturation (3 jours), le produit est transféré dans un autoclave en téflon de 100 mL pour un traitement hydrothermal sous flux micro-ondes à 190°C pendant 2 heures. La rampe de montée en température est de 10 minutes à 500 W. Après chauffage et refroidissement à température ambiante, le solide est lavé à l'éthanol et à l'hexane pour être séché à 70°C dans une étuve.

3.1.2. Caractérisations : nanotubes de vanadates formés avec l'hexadécylamine en tant qu'agent structurant

En utilisant la synthèse optimisée décrite dans la partie IV.3.1.1., une caractérisation complète est réalisée pour déterminer la structure cristallographique, les propriétés texturales et thermiques, ainsi que la composition chimique.

Tout d'abord la composition chimique du matériau synthétisé à partir d'oxyde de vanadium et d'hexadécylamine est étudiée en utilisant différentes techniques. En couplant la méthode XPS, l'analyse élémentaire et l'ICP, il est possible d'élucider la formule chimique du matériau issu de la synthèse correspondant à $\text{VO}_{2,22}(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_{0,55}(\text{H}_2\text{O})_x$ (en considérant que toute l'amine est protonée). L'ICP permet ainsi d'évaluer le pourcentage massique de vanadium qui s'élève à $34,1\% \pm 2,7\%$. La technique XPS permet de déterminer les différents degrés d'oxydation du vanadium pour connaître la quantité vanadium IV (qui correspond à VO_2) et V (qui correspond à V_2O_5) par déconvolution et l'intégration des pics (Tableau IV.6 et Figure A.71 dans l'annexe pour les courbes expérimentales et le traitement de déconvolution)⁴⁴. La quantité d'amine présente au sein de la structure (principalement dans l'espace interfoliaire) est déterminée par analyse élémentaire du taux d'azote et de carbone dans l'échantillon (Tableau IV.7). La formule obtenue possède ainsi une composition similaire à celle des composés obtenus dans la littérature par synthèse en four classique^{33,44}.

La détermination de la quantité d'azote dans l'échantillon (Tableau IV.7) permet aussi de connaître la capacité maximale d'échange cationique. Cette valeur est déterminée en supposant que l'amine est le seul ion échangeur. On obtient ainsi une capacité d'échange de $1,8 \text{ mmol g}^{-1}$.

Tableau IV.6 : Répartition des degrés d'oxydation du vanadium déterminés par XPS pour le matériau synthétisé

Degré d'oxydation du vanadium	Pourcentage (%)
IV	61
V	39

Tableau IV.7 : Quantités de carbone et d'azote déterminées dans le solide synthétisé par analyse élémentaire

Élément	Pourcentage (%)
C	$33,2 \pm 0,10$
N	$2,5 \pm 0,05$

Le matériau obtenu présente des nanotubes bien définis comme illustrés sur les clichés MET (Figure IV.16a.). L'espace interfoliaire (feuillelet + espace interfoliaire) est déterminé par DRX (Figure IV.17a.) pour une valeur de 32,07 Å (correspondant à la raie (001) en accord avec la symétrie généralement considérée pour ce type de composés). Les distances interfoliaires sont comparables aux valeurs données dans la littérature en four classique^{33,39,45-48}. Ces résultats montrent clairement que l'ouverture de l'espace interfoliaire est imposée par la présence de l'amine entre les feuillelets, et donc par l'encombrement stérique (présence d'harmoniques de (001) à (004)). Par simulation moléculaire, il est possible de calculer le diffractogramme théorique pour des feuillelets parfaitement organisés en utilisant une structure proche issue de la littérature et en utilisant la formule chimique déterminée précédemment¹⁸. Une bonne concordance est obtenue entre le diffractogramme expérimental et celui simulé (Figure IV.17b.). Cela permet de définir une structure monoclinique pour le composé obtenu par synthèse micro-onde : $a=7,574 \text{ \AA}$; $b=6,661 \text{ \AA}$; $c=69,500 \text{ \AA}$ et $\beta=111,29^\circ$. La structure obtenue est proche de celle proposée par Nesper et al.⁴⁹ qui décrivaient une maille triclinique. Il est à noter que peu d'études ont été réalisées sur ce sujet. Dans notre cas, nous avons considéré une structure construite en utilisant une maille double par rapport à c (c correspondant au paramètre empilement) comme proposée dans la littérature¹⁸. La présence de raies de diffraction aux petits angles est due à l'importante distance inter-feuillelets imposée par la présence de l'amine dans la structure (69,5 Å pour c).

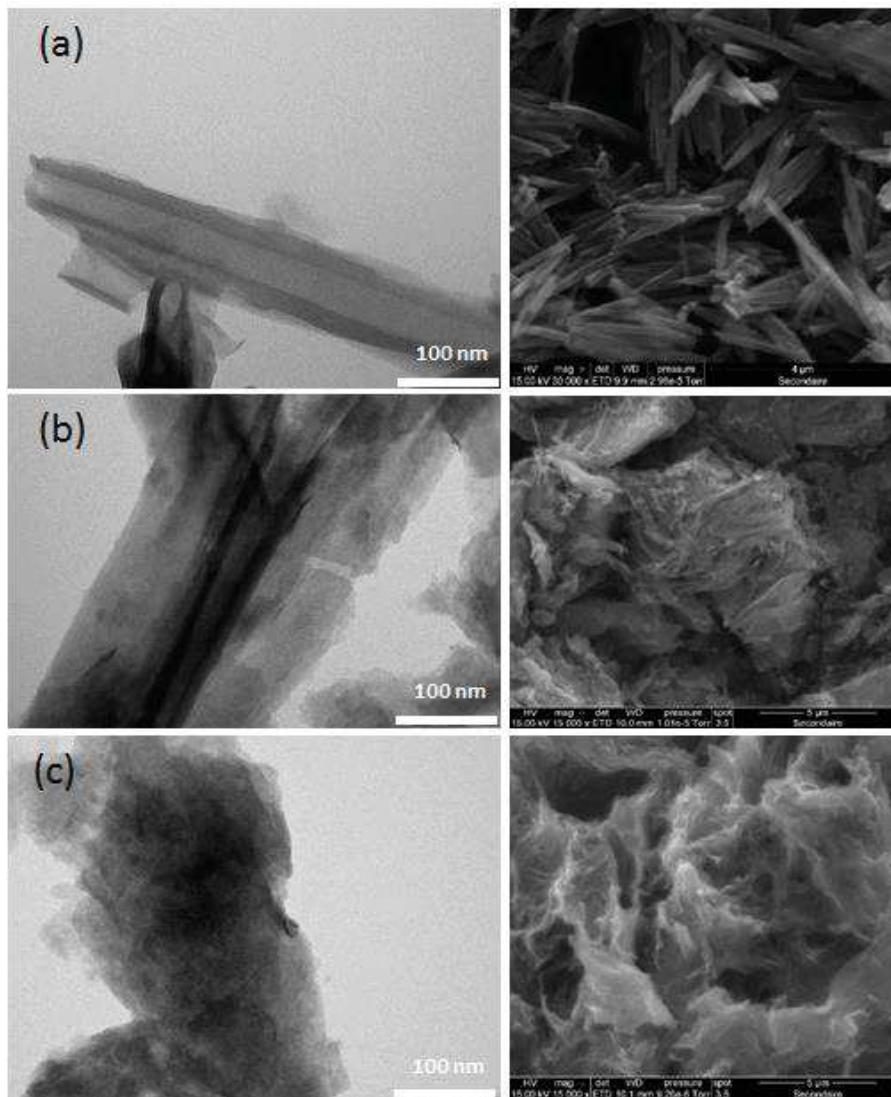


Figure IV.16 : (a) Nanotubes de vanadates contenant de l'hexadécylamine après synthèse sous flux micro-ondes, (b) nanotubes de vanadates échangés dont l'amine a été échangée une fois par de l'ammonium, (c) feuillets de vanadates (nanotubes de vanadates échangés deux fois), (images MET à gauche et MEB à droite)

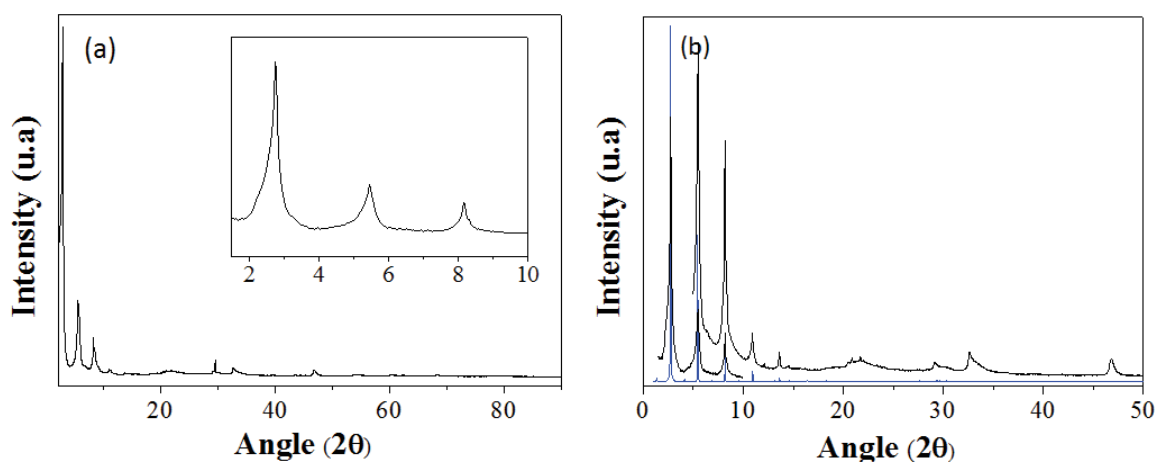


Figure IV.17 : Diffractogrammes à température ambiante pour (a) les nanotubes de vanadates avec amine (insert des petits angles), (b) Comparaison entre le diffractogramme simulé (bleu) obtenu à partir d'une structure théorique pour prendre en considération la stœchiométrie imposée par l'amine contenue dans l'espace interfoliaire, et celui expérimental (noir)

Il est difficile de déterminer expérimentalement une surface spécifique ainsi que le volume poreux à l'azote pour les matériaux de cette étude. Sous un vide poussé, nécessaire lors du traitement thermique pour mesurer ces paramètres, la structure sous forme de feuillets se referme, diminuant ainsi considérablement la valeur réelle de la surface spécifique. De plus, le solide est fortement dépendant de l'état d'hydratation qui évolue fortement sous traitement thermique relativement élevé.

La présence de l'amine est également un facteur limitant, car elle se dégrade en température à partir de 100°C et jusqu'à 480°C (Figure IV.18). Ces observations sont aussi confirmées par les études réalisées par Ferreira et al.²⁸ qui ont suivi par analyse élémentaire la dégradation du carbone et de l'azote du matériau de 25 à 500°C. En effet, le pourcentage de carbone diminue considérablement entre 25 et 220°C. Cependant, le pourcentage d'azote ne diminue lui qu'à partir de 310°C. Ce phénomène est expliqué par l'interaction entre le cation NH_3^+ de l'amine et le feuillet qui nécessiterait une température élevée afin d'éliminer ce groupement de la chaîne²⁸.

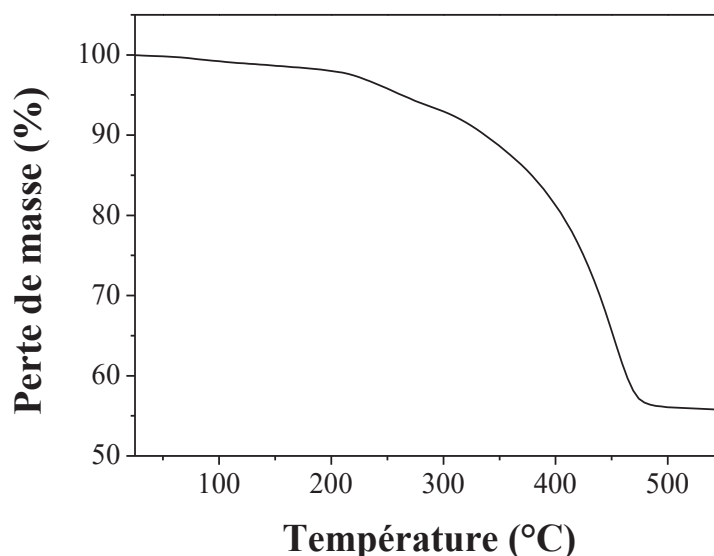


Figure IV.18 : Évolution de la perte de masse mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG) des nanotubes de vanadates sous N₂

La simulation moléculaire offre alors une alternative pour déterminer le volume poreux et la surface spécifique des structures de manière indépendante au remplissage de l'espace interfoliaire mais en tenant compte de son ouverture. La simulation Monte Carlo permet de calculer ces paramètres en utilisant les structures calculées précédemment et en imposant l'ouverture de l'espace interfoliaire d'après les valeurs expérimentales (DRX) (Figure IV.19a.). Le protocole de calcul a été décrit dans la partie « Méthodes expérimentales et simulations moléculaires ». La Figure IV.19 illustre la surface balayée par la molécule d'azote et dans le cas du matériau contenant l'amine dans l'espace interfoliaire, la molécule peut parcourir l'ensemble de l'espace poreux pour obtenir une surface spécifique de 1470 m² g⁻¹ et un volume poreux de 1,68 cm³ g⁻¹ (Tableau IV.8). Au contraire, quand l'espace interfoliaire diminue pour accommoder la présence d'ions plus petits (NH₄⁺ par exemple), les surfaces spécifiques et volumes poreux diminuent drastiquement.

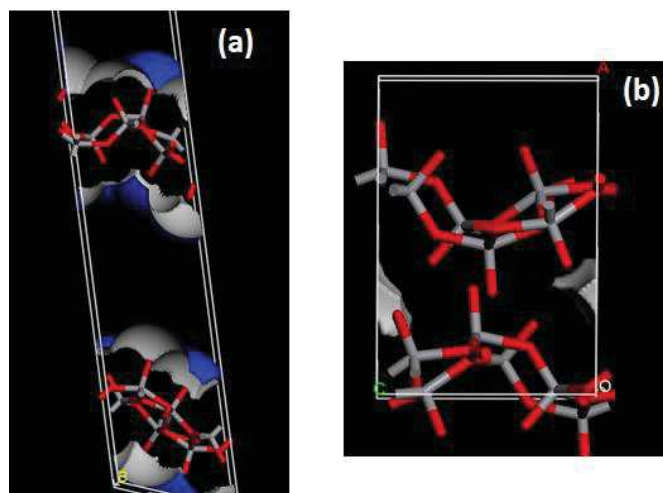


Figure IV.19 : Détermination de la surface spécifique simulée par simulation Monte Carlo pour (a) la structure contenant l'amine, (b) pour la structure contenant l'ion ammonium. La distance interfoliaire est imposée à la valeur expérimentale

Tableau IV.8 : Surface spécifique ($S_{spé}$) accessible à la molécule de N_2 et volume poreux (V_P) obtenus par simulation moléculaire réalisée sur des structures. L'ouverture de l'espace interfoliaire est imposée à la valeur expérimentale

	$S_{spé} N_2$ ($m^2 g^{-1}$)	V_P ($cm_3 g^{-1}$)
Hexadécylamine	1470	1,68
NH_4^+	954	0,35

3.1.3. Étude de l'impact de différentes amines sur les propriétés texturales du matériau

D'autres synthèses ont aussi été réalisées avec des amines de différentes longueurs afin d'évaluer l'impact du nombre de carbones sur la structuration du matériau, en considérant des conditions similaires de synthèse. Le Tableau IV.9 récapitule les amines utilisées dans ce travail ainsi que leurs dimensions déterminées par optimisation de géométrie par DFT sur des molécules contenant des chaînes carbonées allant de C3 à C20 (Figure IV.20). Il faut cependant noter que deux amines testées présentent une structure chimique différente et par conséquent une géométrie particulière : la 3-phénylpropylamine (C9) possède un cycle benzénique et la didécylamine une fonction amine au centre de la molécule (Figure IV.20).

Tableau IV.9 : Caractéristiques des amines de longueurs de chaînes différentes

Nom usuel	Nombre de carbones	Taille (simulée par DFT) (Å)	Espace interfoliaire (001) par DRX après synthèse (Å)
Sans amine	0	-	3,40
Propylamine	3	4,8	10,10
Heptylamine	7	10,6	18,55
3 - Phénylpropylamine	9	7,2	16.37 / 19,78
Décylamine	10	14,4	25,04
Dodécylamine	12	17,0	25,80
Hexadécylamine	16	21,2	32,07
Stéarylamine	18	24,5	34,60
Didécylamine	20	24,5	-

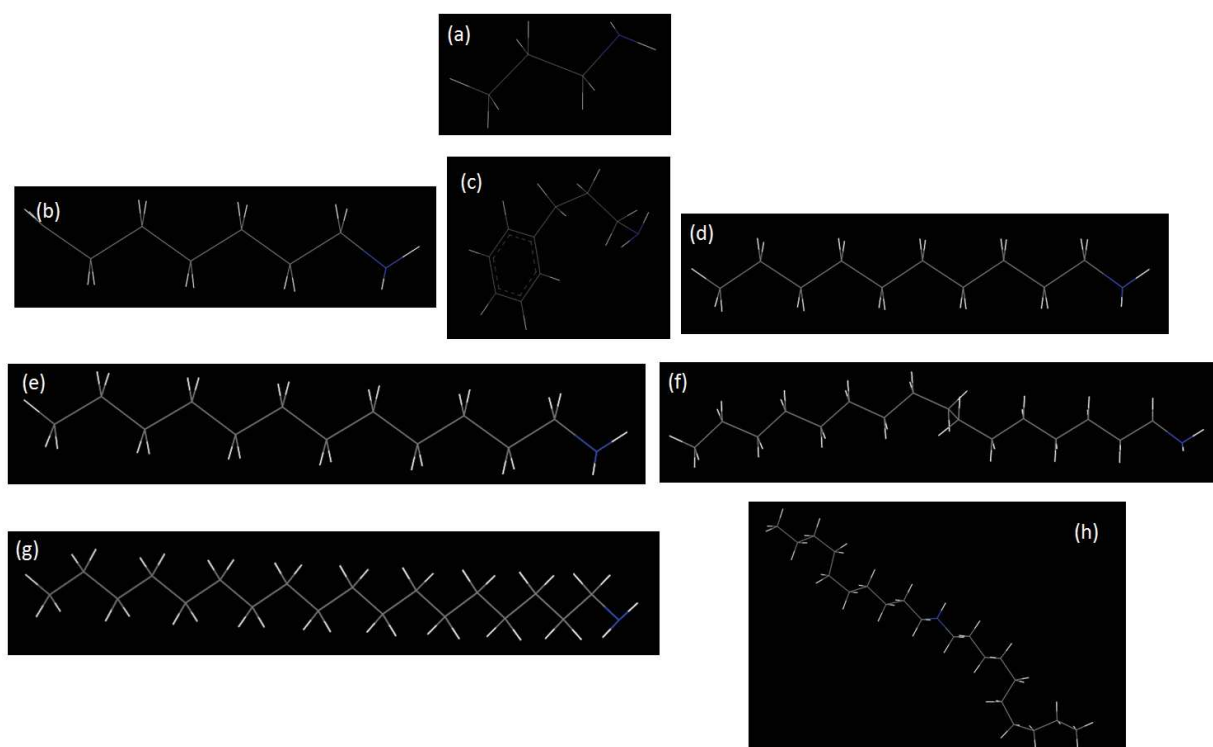


Figure IV.20 : Représentation de la structure de la (a) propylamine, (b) heptylamine, (c) 3-phénylpropylamine, (d) décylamine, (e) dodécylamine, (f) hexadécylamine, (g) stéarylamine, (h) dodécylamine

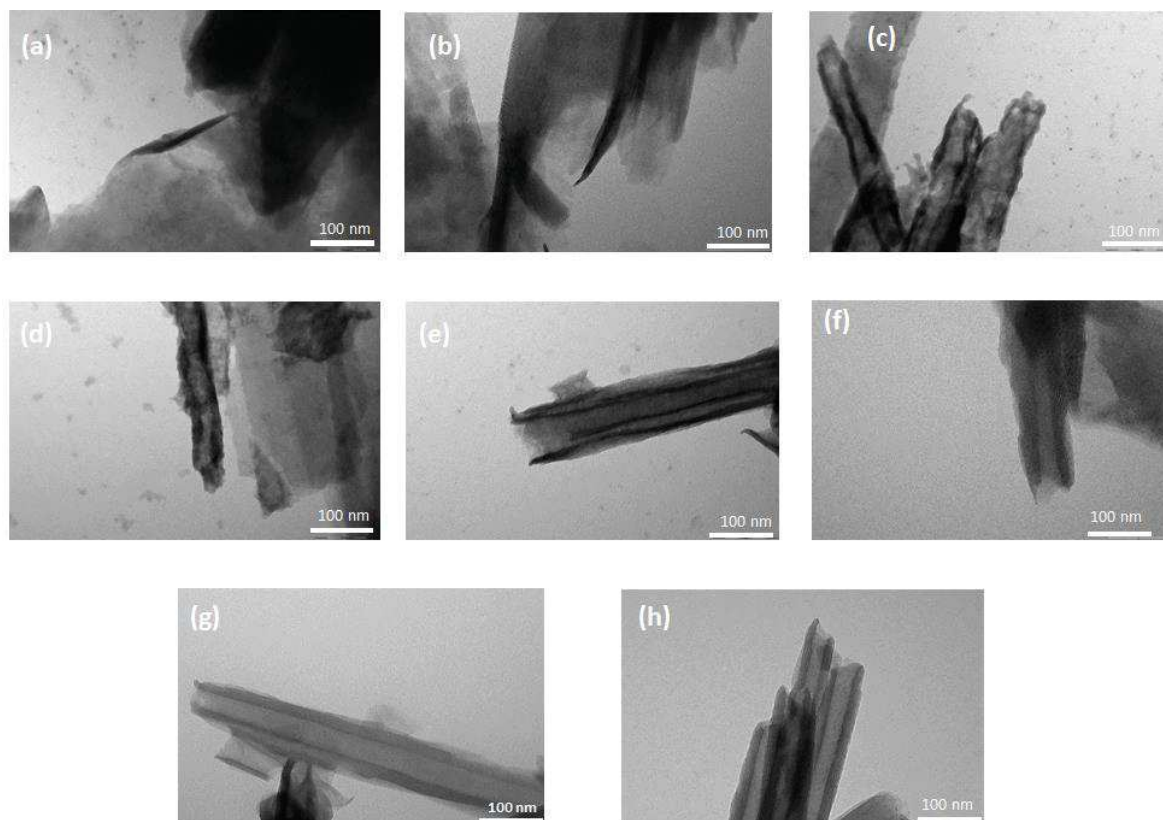


Figure IV.21 : Matériaux obtenus après synthèse hydrothermale : (a) sans amine, ou en utilisant (b) la propylamine, (c) l’heptylamine, (d) la 3-phénylpropylamine, (e) la décylamine, (f) la dodécylamine, (g) l’hexadécylamine, (h) la stéarylamine

L’impact de chaque amine est observé par MET, afin de vérifier la morphologie obtenue (Figure IV.21). La synthèse réalisée avec la didécylamine n’a pas pu être caractérisée à cause du changement de texture très compacte et collante à l’issue de la synthèse. En outre, McNulty et al. ont montré que les amines non primaires ne formaient pas le matériau désiré, mais des nanorubans ¹².

Pour la synthèse sans amine, la Figure IV.21a. montre nettement l’absence de morphologie « nanotubes » définie avec la présence de feuillets plans, confirmant ainsi l’importance de la molécule organique pour l’enroulement des feuillets. De plus, pour les très courtes chaînes, telle que la propylamine (Figure IV.21b.), l’absence de nanotubes est observée, montrant la limite de la synthèse. À partir du C7, la Figure IV.21c-h. permet de distinguer la présence de tubes plus au moins bien définis. Pour des amines à faibles longueurs de chaîne carbonée C7 et C9 (Figure IV.21c et d.), il est possible d’observer une malformation de la paroi des tubes (enroulement difficile). La morphologie est de mieux en mieux définie à partir d’une chaîne en C10 (Figure IV.21e-f.). Une homogénéité est alors retrouvée pour des chaînes de

longueurs plus grandes, c'est-à-dire pour l'hexadécylamine et la stéarylamine (Figure IV.21g et h).

Selon Bieri et al.⁵⁰, l'utilisation d'amines cycliques pour la formation de nanotubes est délicate. Il semblerait que d'autres molécules aromatiques (différente de la phénylpropylamine) ne permettent pas d'obtenir la morphologie désirée et la présence d'une chaîne aliphatique propyl est nécessaire pour que la réaction se produise.

Afin de comprendre et d'élucider la conformation de l'amine en interaction avec les feuillets, un couplage entre les données de DRX et les calculs DFT est réalisé pour établir un lien entre la longueur de chaîne par DFT et la distance interfoliaire issue des données DRX (Tableau IV.9). Le but principal est de confirmer la possibilité de recouvrement des molécules d'amine pour expliquer l'ouverture de l'espace interfoliaire.

Concernant, l'agent structurant, il existe différentes conformations possibles en fonction de l'amine utilisée entre les feuillets de vanadates. En effet, il existe deux hypothèses : le *template* s'intercale perpendiculairement par rapport à la surface (Figure IV.22a et c), ou il se présente incliné d'un angle α par rapport au feuillet en plaçant sa chaîne bout à bout ou en établissant un recouvrement avec une autre chaîne aliphatique (Figure IV.22b et d). Dans la littérature, une approche par dynamique moléculaire a permis de rejeter la conformation sans recouvrement qui apparaît comme une conformation énergiquement défavorable, et ceci particulièrement pour les longues chaînes¹². L'intercalation est aussi dépendante de la longueur de l'amine. Selon McNulthy et al.¹², pour la chaîne carbonée C_n, n inférieur à 6, le *template* se place alors à plat. A l'inverse, pour des longueurs plus importantes (ex : n > 12), le *template* interagit en adoptant une configuration de plus en plus perpendiculaire au feuillet dans l'espace basal^{12,47}. Il est cependant difficile d'avoir un mécanisme clairement défini. Krumeich et al.⁴⁴ ont proposé un classement légèrement différent. Ainsi, pour les amines à chaînes courtes (4 < n < 11), une intercalation de la chaîne aliphatique se réalise bout à bout ou avec un léger recouvrement, tandis que, pour des chaînes de plus grande longueur, ils proposent un recouvrement plus important des chaînes^{32,44}.

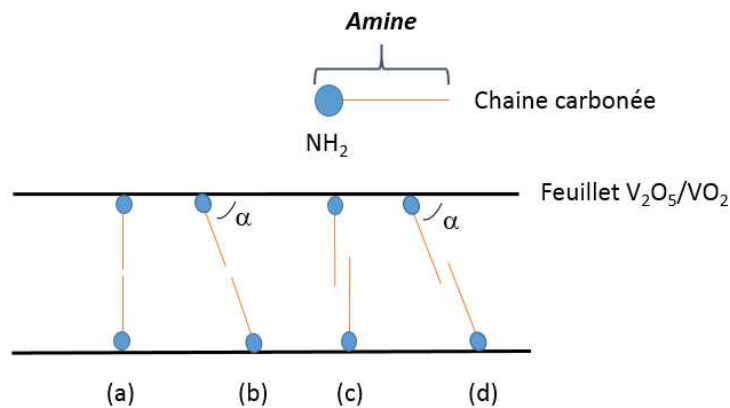


Figure IV.22 : Différentes conformations pour l'amine entre les feuillets de vanadates : (a) bout à bout perpendiculaires, (b) bout à bout avec un angle α , (c) perpendiculaires avec un chevauchement des chaînes carbonées, (d) recouvrement des chaînes avec un angle α par rapport à l'espace basal

La Figure IV.24 présente une corrélation linéaire pour la distance interfoliaire en fonction du nombre de carbones contenus dans l'amine (Figure IV.24a.) et pour la taille des amines en fonction de la distance interfoliaire (Figure IV.24b.). Ces relations montrent que l'ouverture de l'espace interfoliaire est directement reliée au nombre d'atomes de carbones et à la taille du *template*. Les équations sont respectivement $y = 1,71 x + 4,93$ et $y = 1,29 x + 4,10$. Le fait que la corrélation soit parfaitement linéaire permet de confirmer que l'intercalation des amines se réalise selon un mécanisme identique qu'il y ait présence ou non de la structuration en nanotube. L'intercalation de la 3-phénylpropylamine est plus compliquée à étudier à cause de la présence du cycle au sein de la structure qui peut induire des interactions « π - π stacking ». En effet les conformations différentes de l'amine varient en fonction de la position du cycle et ceci peut être démontré par le dédoublement de la raie (001) (Tableau IV.9 et Figure IV.23). Des études ont déjà démontré l'impact de l'amine sur la structure obtenue ^{12,51}.

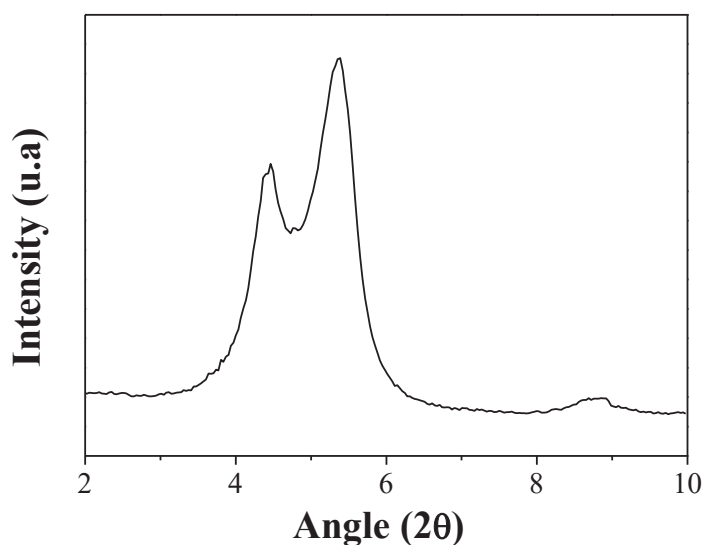


Figure IV.23 : Diffractogramme aux petits angles des vanadates synthétisés à partir de phénylpropylamine

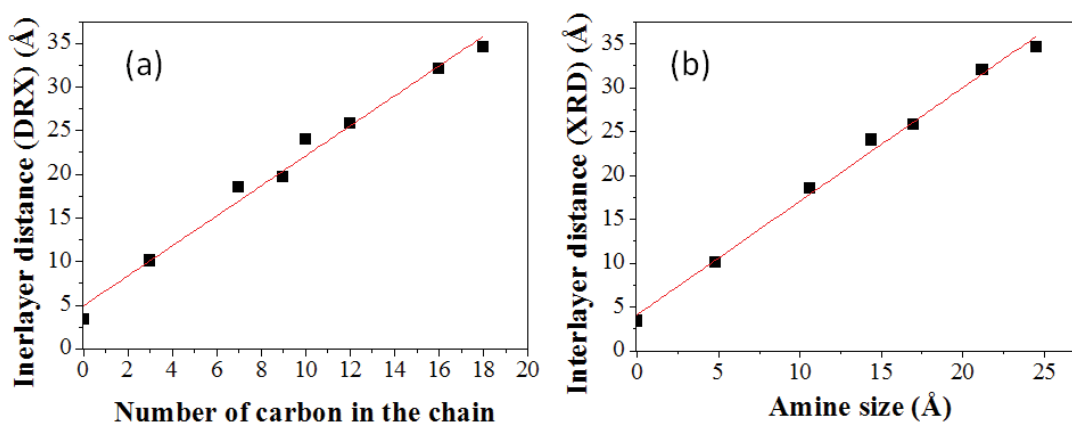


Figure IV.24 : Corrélation linéaire de différents paramètres des amines (a) distance interfoliaire en fonction du nombre de carbones dans la chaîne, (b) taille des amines en fonction de la distance interfoliaire

Afin de comprendre l'effet de l'intercalation et la conformation des molécules au sein de l'espace interfoliaire, les longueurs de chaque amine sont simulées par DFT. Pour l'hexadécylamine par exemple, la longueur obtenue vaut 21,20 Å. En comparant cette valeur avec la distance interfoliaire déterminée par DRX précédemment (32,07 Å), il est possible d'exclure la conformation des deux amines mises bout à bout et perpendiculaires au feuillet (Figure IV.22a.)¹². En effet, la longueur de deux molécules d'hexadécylamine bout à bout est égale à $2 \times 21,20 \text{ Å} = 42,40 \text{ Å}$, ce qui est supérieur à 32,07 Å. De plus, la distance interfoliaire

déterminée par DRX comprend aussi l'épaisseur des feuillets qu'il faudrait déduire de la valeur obtenue. Cette épaisseur peut être estimée par la raie (001) pour le solide obtenu sans amine et est évaluée à 3,4 Å, ce qui semble correspondre à l'ordonnée à l'origine sur les régressions linéaires de la Figure IV.24. Ce phénomène est similaire quel que soit l'amine considérée.

Une étude complémentaire réalisée par simulation Monte-Carlo permet d'étudier la disposition de l'amine par rapport aux feuillets de vanadates. Il est ainsi possible de déterminer l'angle de l'amine par rapport aux feuillets (Tableau IV.10). À l'aide de ces résultats et pour connaître le recouvrement de chacun des *templates*, la distance d peut être calculée selon l'équation $d = \frac{\text{distance interfoliaire (DRX)}}{\sin(\alpha)}$ (Figure IV.25). Ainsi les valeurs du Tableau IV.10 permettent de déterminer les conformations des différentes amines. De la propylamine à la décylamine, les agents structurants sont plutôt placés bout à bout ou avec un très léger recouvrement. Cependant, pour des chaînes plus longues, de la dodécylamine à la stéarylamine le recouvrement est plus important avec des valeurs de 5,98 Å à 12,82 Å. Ces résultats permettent d'observer un mélange de deux conformations en fonction de l'amine utilisée mises bout à bout, ou avec un recouvrement en conformation oblique (Figure IV.25 et Figure IV.26). L'angle d'inclinaison de la molécule d'amine est estimé, dans les différentes configurations, entre 66 et 78°. Ces valeurs sont obtenues par simulation en calculant l'angle existant entre l'axe de la molécule et la surface du feuillet (Figure IV.26). La phénylpropylamine ne semble pas présenter de chevauchement, ce qui est bien en accord avec les résultats de Bieri et al.⁵⁰.

Tableau IV.10 : Étude de la conformation de l'amine : angle obtenu par simulation Monte Carlo, distance interfoliaire obtenue par DRX, taille des amines obtenue par DFT, recouvrement calculé en utilisant les données consignées

Amine	Angle avec le feuillet (°)	d (Å)	Taille amine X2	Recouvrement (Å)
Propylamine	76	10,41	9,60	aucun
Heptylamine	72	19,50	21,20	1,70
Phénylpropylamine	78	16,73/20,22	14,40	aucun
Decylamine	63	28,10	28,20	0,10
Dodecylamine	67	28,02	34,00	5,98
Hexadécylamine	66	35,10	42,40	7,30
Stearylamine	73	36,18	49,00	12,82

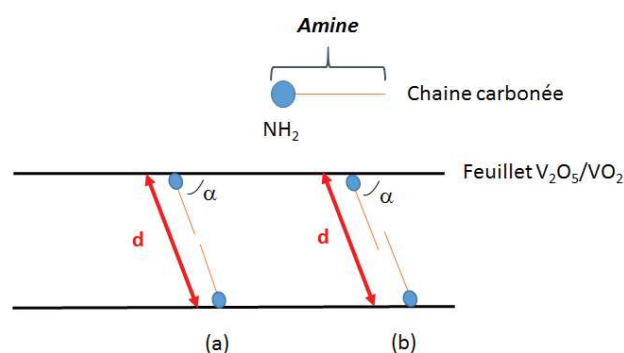


Figure IV.25 : Répartition de l'amine dans les feuillets

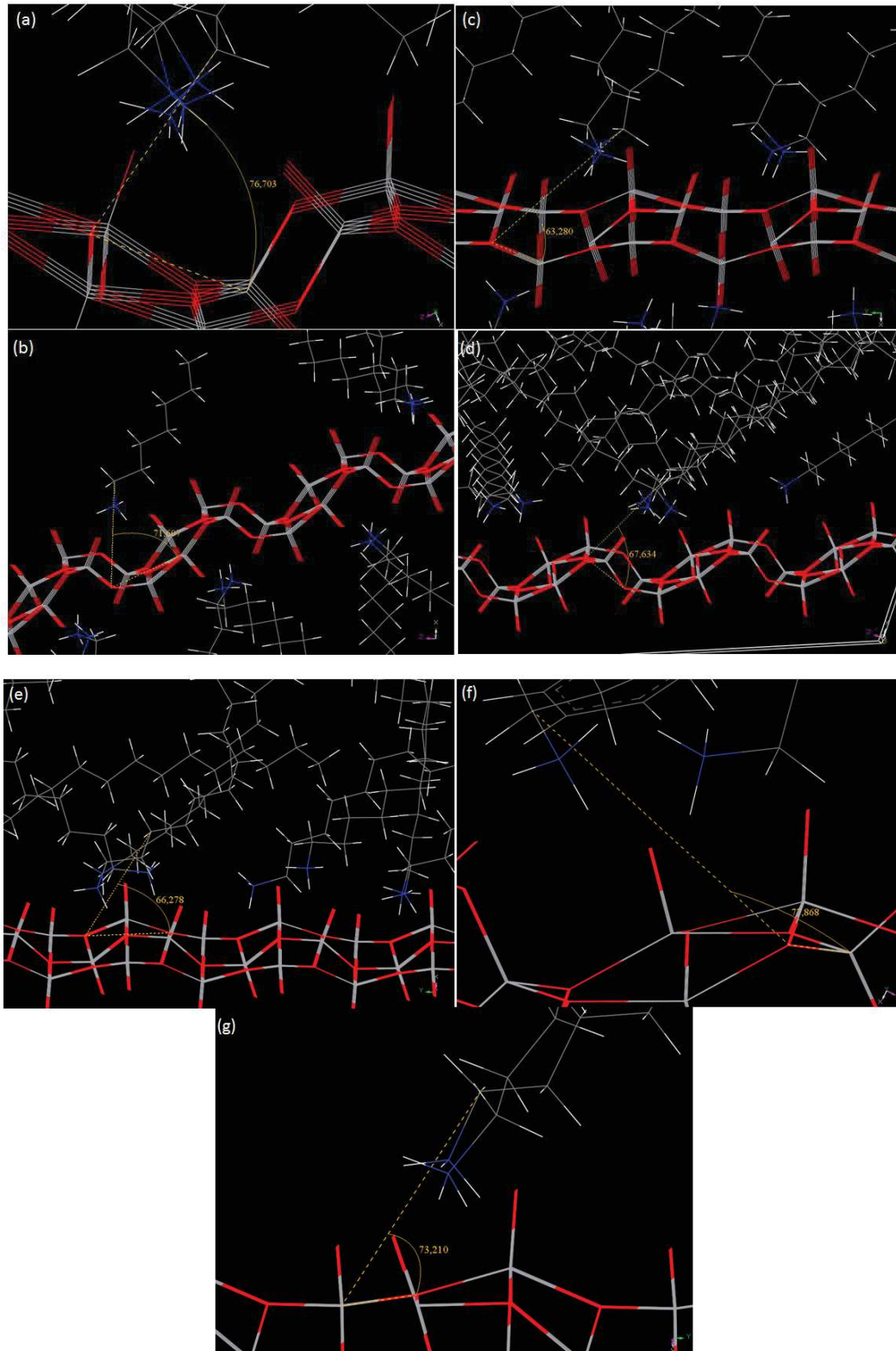


Figure IV.26 : Orientation en fonction de la longueur de chaîne des molécules d'amine dans les vanadates : (a) propylamine, (b) heptylamine, (c) décylamine, (d) dodécylamine, (e) hexadécylamine, (f) phénylpropylamine, (g) stéarylamine

À l'inverse des hypothèses proposées dans la littérature ^{12,32,44}, l'étude des angles observés sur les configurations Monte Carlo pour les différentes amines semble montrer que les plus petites molécules (propylamine et heptylamine) possèdent un angle d'interaction supérieur à 70°. Au contraire des chaînes plus longues (décylamine, dodécylamine stéarylamine et hexadécylamine) l'angle est inférieur à 70°. La phénylpropylamine possède également un angle supérieur à 70° mais la présence du cycle aromatique influence son comportement.

3.2. Échange de l'hexadécylamine par les ions ammonium

3.2.1. Protocole d'échange

La présence de la molécule organique d'amine au sein de l'espace interfoliaire impose au matériau une forte hydrophobicité. Le matériau se présente sous forme de poudre et flotte à la surface dans l'eau ultra-pure où il est mis en dispersion (Figure IV.27). L'acidification ou la basification de l'eau ne change pas ce comportement. Pour le rendre plus hydrophile, l'amine doit alors obligatoirement être échangée par des éléments possédant une affinité plus importante avec l'eau. Nous avons ainsi opté pour un échange d'ions pour diminuer l'hydrophobicité du matériau.



Figure IV.27 : Dispersion hydrophobe des nanotubes de vanadates dans de l'eau ultra-pure

Après synthèse, la molécule $C_{16}H_{35}N$ est protonée ($C_{16}H_{36}N^+$) ce qui permet la substitution par les ions ammonium ^{35,50,52}. L'intérêt de l'ammonium est lié au fait que les rayons hydratés du NH_4^+ et du Cs^+ sont proches, respectivement de 213 pm et 219 pm ⁵³. Cette similarité est intéressante pour les applications nucléaires qui sont visées dans ce travail.

Les nanotubes contenant des molécules d'amine sont tout d'abord échangés par mise en contact avec une solution de nitrate d'ammonium ²⁷ pour diminuer le caractère hydrophobe.

Pour cela, 3 g de matériau sont placés dans 300 mL d'un mélange éthanol/eau (4:1 ratio volumique) sous reflux pendant 5 heures à 100°C. Le produit obtenu est ensuite lavé par centrifugation avec de l'éthanol et de l'eau, puis séché à 70°C^{13,27,33,44,52,54,55}. Pour augmenter le taux d'échange, et pour être sûr d'obtenir des feuillets plans de vanadates, le procédé peut être reproduit plusieurs fois. Au maximum, trois échanges d'amines ont été réalisés sur certains échantillons.

3.2.2. Caractérisation du matériau échangé

Une fois l'échange réalisé, les images MET et MEB montrent que la structure est partiellement détruite (Figure IV.16b.). Pour obtenir des nanofeuillets plans, un second échange de l'amine encore présente dans la structure est réalisé (Figure IV.16c). La réussite de l'échange entre l'amine et le NH₄⁺ est confirmée par analyse élémentaire (en considérant le pourcentage d'azote et de carbone). Pour se rapprocher d'un échange total, la procédure doit être réalisée plusieurs fois, ce qui produit ainsi un déroulement de plus en plus important des nanotubes. Un premier échange évalué par analyse élémentaire montre une substitution d'au moins à 70%.

La composition chimique du matériau est déterminée après trois échanges, c'est-à-dire après un échange quasi-complet de l'amine par l'ammonium. Comme pour le matériau initial, trois techniques sont couplées. L'ICP-OES permet ainsi de déterminer une quantité de vanadium de 50%. Le degré d'oxydation du vanadium IV et V est quantifié par XPS et correspond respectivement à 34% et 65% (Tableau IV.11 et Figure A.72 dans l'annexe). Le pourcentage de carbone et d'azote est déterminé par analyse élémentaire (Tableau IV.12) et permet ainsi de connaître la quantité d'amine et d'ammonium. Ces résultats nous permettent de proposer la composition chimique du matériau :



La quantité d'azote évaluée par analyse élémentaire (Tableau IV.12) permet aussi de déterminer une capacité d'échange du matériau en prenant en compte l'amine et les ions NH₄⁺. Une valeur d'échange de 2,6 mmol g⁻¹ est ainsi obtenue. Ce résultat est supérieur à celui obtenu pour le matériau initial contenant uniquement de l'amine. Ceci signifie donc que les sites « amines » ne sont pas les seuls à intervenir lors de l'échange et que l'ammonium parvient à accéder à d'autres sites.

Tableau IV.11 : Différents degrés d'oxydation du vanadium dans les vanadates échangés trois fois (déterminés par XPS)

Degré d'oxydation du vanadium	Pourcentage (%)
IV	34
V	65

Tableau IV.12 : Quantité de carbone et d'azote déterminée par analyse élémentaire

Élément	Pourcentage (%)
C	1,8 ± 0,15
N	3,1 ± 0,10

L'échange peut également être suivi par DRX (Figure IV.28a.) et la distance interfeuillets est réduite à 9,65 Å (une valeur comparable à celle mesurée par MET (9,38 Å)). Cette similarité permet ainsi de mettre en évidence la raie (001) du diffractogramme. Comme la nature des cations présents dans la structure est modifiée, la structure se relaxe et se replie sur elle-même à cause de la taille de l'ion ammonium, qui est plus petite que celle de l'amine⁵³. De plus, après deux échanges, la valeur de l'espace interfoliaire déterminée par MET (10,42 Å) et celle par DRX (9,97 Å) (Figure IV.28a.) sont comparables et proches de celles obtenues après un seul échange. À partir des données expérimentales, la structure lamellaire simulée permet de reproduire correctement les données DRX (cf Figure IV.28b.) pour la comparaison entre diffractogrammes simulé et expérimental) avec une structure monoclinique ($a=11,000$ Å; $b=6,661$ Å; $c=20,650$ Å et $\beta=100,290^\circ$) correspondant à une double maille par rapport à c.

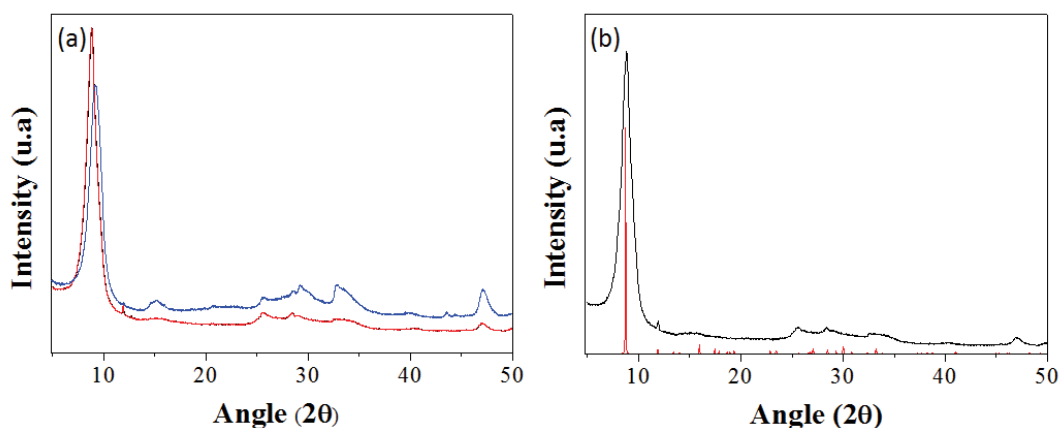


Figure IV.28 : (a) Diffractogrammes des nanotubes de vanadates dont l'amine a été échangée une fois par de l'ammonium (bleu), deux fois (rouge), (b) Diffractogramme simulé (rouge) obtenu à partir d'une structure de l'oxyde de vanadium modifiée pour prendre en considération l'insertion de NH_4^+ dans l'espace interfoliaire et celui expérimental (noir)

La spectroscopie infrarouge permet de vérifier la substitution de l'amine par d'autres ions et de confirmer la structure. La Figure IV.29a. est comparable aux spectres infrarouges issus de la littérature ^{46,48,56} pour le matériau contenant de l'hexadécylamine. La comparaison entre les données expérimentales (Figure IV.29a-c.) et les spectres calculés par DFT (Figure IV.29d.) permet une bonne attribution des différentes bandes pour la structure contenant de l'amine (contrairement à quelques divergences d'attribution dans les publications disponibles sur ce type de composés). Ainsi, les bandes de vibration à 2959, 2921, 2851, 1493, 1469 et 1399 cm^{-1} sont assignées à la liaison C-H de l'hexadécylamine. De telles attributions peuvent être confirmées par des calculs DFT illustrés en Figure IV.29d. où les bandes spécifiques de l'amine sont observées autour de 1500 et 3400 cm^{-1} , ce qui est bien en accord avec les données expérimentales. Les bandes 3415, 3122 et 1604 cm^{-1} sont assignées aux vibrations N-H de l'amine, mais 3415 cm^{-1} peut être aussi attribué aux vibrations O-H illustrant l'intercalation de l'eau à la surface des nanotubes. Celles à 995, 794, 721, 568 et 479 cm^{-1} correspondent à la liaison V-O présente dans le solide synthétisé, comme confirmé par les spectres simulés (Figure IV.29d bandes rouges). La signature du solide est donc principalement présente autour de 400 à 1000 cm^{-1} (Figure IV.29d.). Ces différentes attributions et le bon accord entre expériences et simulations montrent clairement que le solide synthétisé et échangé et la structure théorique coïncident parfaitement.

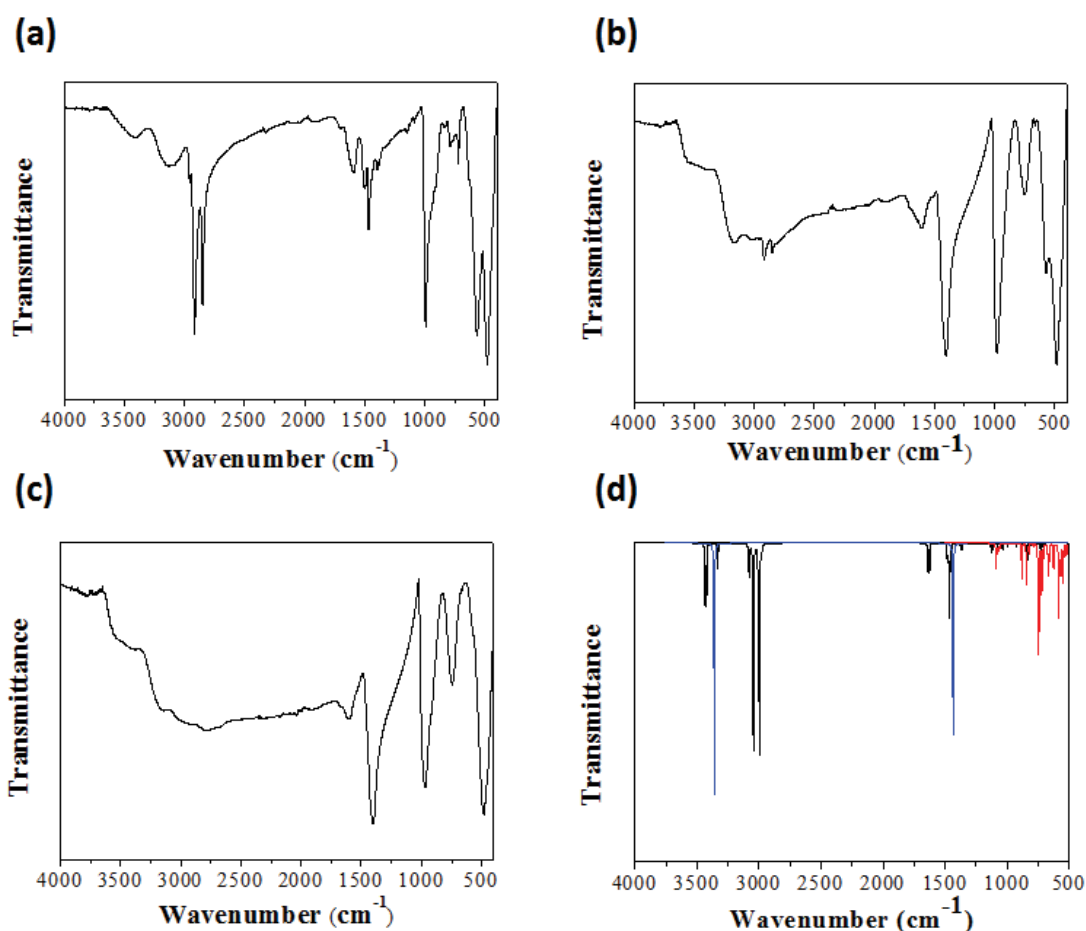


Figure IV.29 : Spectres infrarouge pour les solides après synthèse contenant de l'amine (a), après un échange avec NH₄⁺ (b), après deux échanges (c). Spectre infrarouge simulé pour NH₄⁺ (bleu), l'amine (noir) et l'oxyde de vanadium contenant du NH₄⁺ (rouge) (d).

L'échange est aussi confirmé par infrarouge (Figure IV.29b et c) où les bandes correspondant à l'hexadécylamine disparaissent complètement après deux échanges amine-ammonium. Lorsque le matériau est échangé, la structure est modifiée et les nanotubes se déroulent petit à petit alors que la structure en feuillets est conservée.

Il se trouve que l'introduction de NH₄⁺ dans l'espace inter-feuillets diminue significativement la surface spécifique déterminée par N₂ ainsi que le volume poreux calculés par simulation (Tableau IV.8). Du fait de la diminution des distances interfoliaires et de l'accessibilité des cations NH₄⁺, les valeurs sont respectivement de 954 m² g⁻¹ et 0,34 cm³ g⁻¹. Il faut cependant noter que, comme le montre la Figure IV.19, la molécule d'azote ne parvient pas à rentrer dans la structure et la surface spécifique déterminée est celle externe.

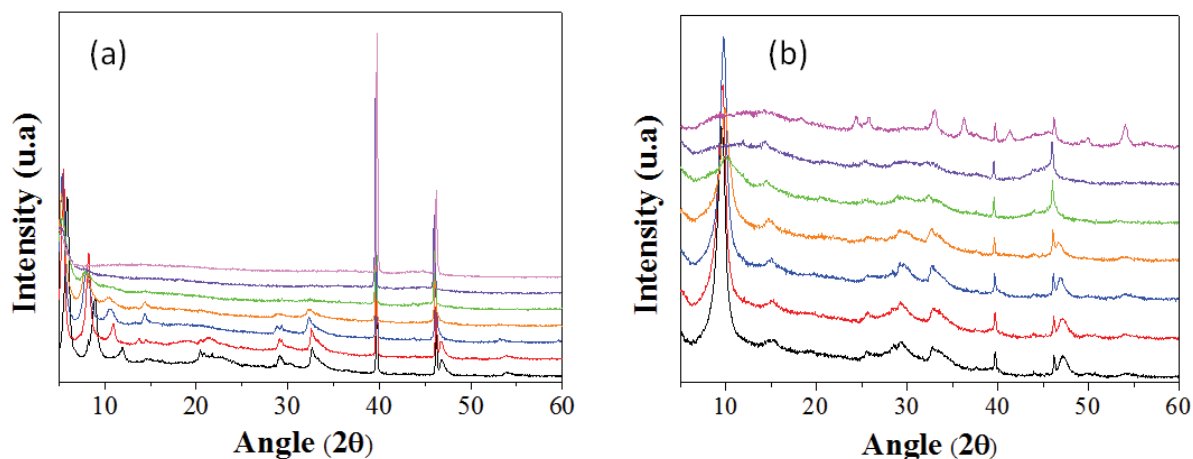


Figure IV.30 : Diffractogrammes en température sous vide à 25°C (noir), 100°C (rouge), 200°C (bleu), 300°C (orange), 400°C (vert), 500°C (violet), retour à 25°C (rose) pour (a) les nanotubes de vanadates avec amine et (b) les nanotubes de vanadates dont l'amine a été échangée une fois par des ions ammonium

La stabilité en température de la structure a été suivie par thermodiffraction. Une contraction de l'espace interfoliaire sous vide est caractérisée par une légère augmentation des angles de diffraction des raies (001). La décomposition de l'amine et de la structure en feuillets est observée à haute température et entraîne une amorphisation du matériau de départ et celui échangé (Figure IV.30a-b.). De telles évolutions structurales justifient l'utilisation de la simulation moléculaire (Tableau IV.8) pour déterminer les propriétés texturales ne pouvant pas être évaluées de façon expérimentale, à cause de l'étape de dégazage associée au traitement thermique. En effet, les vanadates avec amine se décomposent à partir de 100°C et après échange à partir de 200°C. Ces températures sont confirmées par ATG où le profil présente une dégradation de 25 à 440°C (Figure IV.31).

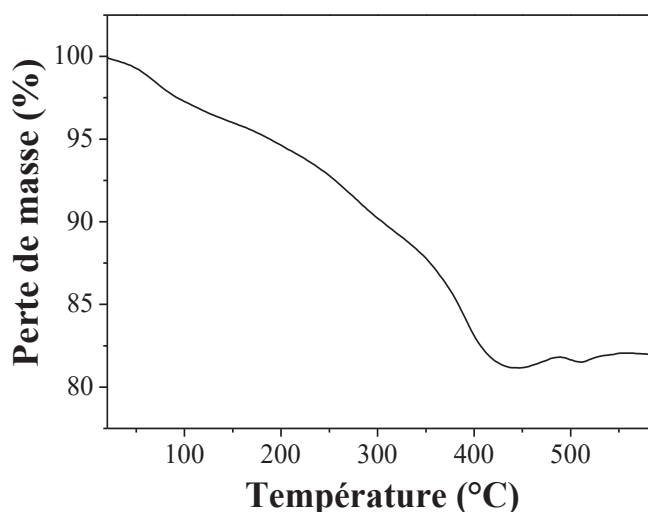


Figure IV.31 : Analyse thermogravimétrique sous N₂ des nanotubes de vanadates dont l'amine a été échangée par des ions ammonium

3.2.3. Échange de l'amine par l'ammonium pour les différentes amines considérées

L'amine présente dans les matériaux est échangée selon le protocole précédent détaillé pour l'hexadécylamine. Pour les amines à longues chaînes (C18 et C16), les interactions avec les feuillettes étant plus fortes, deux voire trois échanges sur un même matériau sont nécessaires afin d'obtenir une substitution proche de 90%. Cependant pour les amines C_n avec n inférieur 12, un seul échange suffit pour avoir un échange optimal. Les amines à courtes chaînes sont donc plus faciles à échanger et nécessitent un nombre plus restreint de manipulations (un seul échange). Seul le C9 (cycle aromatique) est plus difficile à substituer, mais ceci peut être dû à l'interaction des cycles benzéniques entre eux dans la structure. Le chevauchement et les interactions latérales rendent cet échange plus compliqué à réaliser.

Les résultats concernant l'échange des différentes amines sont reportés dans le Tableau IV.13. Ils confirment que plus l'amine est courte, plus l'échange est facile.

Tableau IV.13 : Pourcentage d'échange amine-ammonium après un échange pour des vanadates synthétisés à partir de différentes amines

Name	Exchange ratio (%)
Propylamine (C3)	97
Heptylamine (C7)	96
3 – Phénylpropylamine (C9)	78
Decylamine (C10)	90
Dodecylamine (C12)	93
Hexadécylamine (C16)	77
Stearylamine (C18)	84
Didecylamine (C20)	-

L'heptylamine est potentiellement intéressante à étudier car elle s'échange facilement tout en permettant la formation de nanotubes initialement. Cependant, la synthèse avec l'hexadécylamine permet d'obtenir une plus grande homogénéité cristallographique et morphologique.

Afin de comparer les vanadates contenant de l'heptylamine et ceux avec de l'hexadécylamine, une étude de la composition chimique a été réalisée. Connaissant la composition pour le C16 de départ et échangé, le couplage analyse élémentaire (Tableau IV.15), ICP-OES et XPS a permis de déterminer celle des vanadates contenant le C7. En effet, la technique XPS a permis de mettre en évidence la quantité de vanadium IV et V (Tableau IV.14 et Figure A.73 dans l'annexe) et l'ICP la quantité de vanadium (correspondant à 46%) pour proposer la composition suivante : $\text{VO}_{2,38}(\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N})_{0,15}(\text{H}_2\text{O})_x$.

Tableau IV.14 : Différents degrés d'oxydation du vanadium dans les vanadates avec utilisation d'heptylamine (déterminés par XPS)

Degré d'oxydation du vanadium	Pourcentage (%)
IV	37
V	63

Tableau IV.15 : Quantités de carbone et d'azote déterminées par analyse élémentaire pour les vanadates contenant de l'heptylamine

Élément	Pourcentage (%)
C	19,2 ± 0,10
N	3,3 ± 0,05

Ainsi, après un premier échange de l'heptylamine par l'ammonium, la composition chimique est modifiée par rapport à celle du matériau initial. En couplant les mêmes méthodes, les résultats de XPS sont présentés dans le Tableau IV.16 (cf Figure A.74 de l'annexe) et ceux d'analyse élémentaire dans le Tableau IV.17. L'ICP évalue la quantité de vanadium à 46%, ce qui permet d'obtenir la nouvelle formule chimique : $\text{VO}_{2,5}(\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N})_{0,006}(\text{NH}_4^+)_{0,14}(\text{H}_2\text{O})_x$.

Tableau IV.16 : Différents degrés d'oxydation du vanadium dans les vanadates, synthétisés en utilisant l'heptylamine et après un échange (déterminés par XPS)

Degré d'oxydation du vanadium	Pourcentage (%)
IV	34
V	66

Tableau IV.17 : Quantités de carbone et d'azote déterminées par analyse élémentaire pour les vanadates contenant de l'heptylamine après un échange

Élément	Pourcentage (%)
C	0,8 ± 0,02
N	3,4 ± 0,03

Afin d'obtenir deux matériaux comparables, les vanadates contenant de l'hexadécylamine sont échangés trois fois (taux d'échange amine/ammonium similaire) et il est constaté que les deux compositions chimiques sont ainsi très proches (cf. partie IV.3.1.2.).

De plus, une caractérisation de la structure par DRX est réalisée sur les deux composés étudiés (Figure IV.32). Les diffractogrammes montrent clairement que les deux structures sont

très comparables. Ces résultats présentent donc une similarité structurale entre les deux matériaux lorsque l'amine est remplacée en quasi-totalité par l'ammonium.

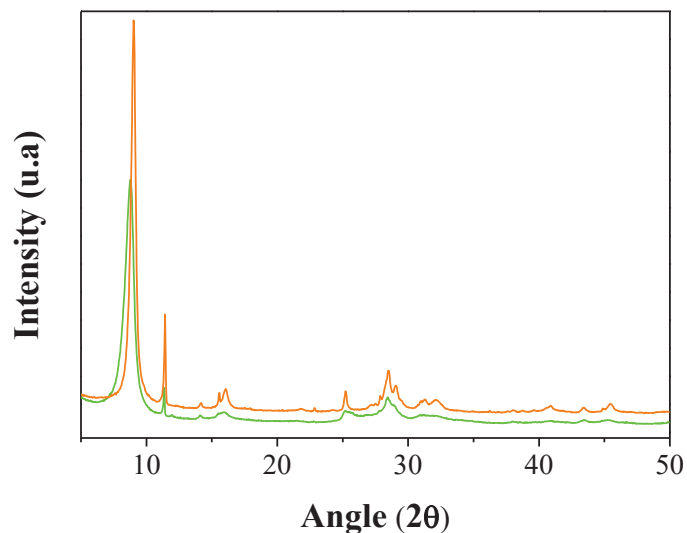


Figure IV.32 : DRX des vanadates avec l'hexadécylamine échangée trois fois (vert) et avec l'heptylamine échangée une fois (orange)

On voit donc bien l'importance de l'échange et la similarité des matériaux au niveau chimique et structural.

3.3. Conclusion

Le travail présenté ici permet de synthétiser des nanotubes de vanadates sous flux micro-ondes dans des temps considérablement réduits par rapport à ceux proposés dans la littérature. Lors de l'utilisation de l'hexadécylamine en tant qu'agent structurant, un rapport molaire vanadium : amine de 1 : 0,8 avec une maturation de 3 jours et un traitement thermique de 2 heures à 190°C semble très prometteur afin d'obtenir une structuration homogène en tubes. Cependant, la présence de l'amine entre les feuillets rend le matériau hydrophobe et un échange pour enlever cette amine de l'espace interfoliaire est nécessaire afin d'obtenir un composé dispersible dans l'eau. Cette substitution induit aussi un déroulement des nanotubes pour obtenir des feuillets plans.

De plus, il a été clairement établi que l'amine n'est pas le seul ion échangeur dans le matériau et l'ammonium parvient ainsi à atteindre d'autres sites.

Des synthèses réalisées avec des amines de longueurs différentes ont permis de mettre en évidence la formation de nanotubes à partir de l'heptylamine. La présence d'une

homogénéité plus importante est répertoriée à partir de longues chaînes telles que l'hexadécylamine ou la stéarylamine. Il a été ainsi montré que les chaînes s'intercalent selon un même mécanisme et qu'elles sont plutôt disposées bout à bout pour des chaînes courtes ou avec un recouvrement pour les plus longues avec un angle α par rapport au feuillet. Ces chaînes interagissent alors entre elles et avec la chaîne opposée. Les vanadates échangés 3 fois pour l'hexadécylamine et une fois pour l'heptylamine semblent présenter de grandes similarités.

4. Matériaux à base de manganèse

Une attention particulière se porte de plus en plus sur les structures à base d'oxyde de manganèse. Ce sont des matériaux connus depuis longtemps qui peuvent être facilement exfoliés et restructurés. Ils peuvent se présenter sous différentes dimensions (1D, 2D ou encore 3D) et leur synthèse est notamment très étudiée afin d'optimiser leur utilisation dans les différentes applications comme l'électrochimie, la catalyse ou le stockage d'énergie⁵⁷⁻⁶¹. MnO_x est un matériau attractif, mais sa capacité électrochimique a besoin d'être améliorée⁵⁸. C'est pour cela que les études se focalisent à présent sur les nanostructures diverses (Figure IV.33) que ce matériau peut proposer (nanotubes, nanofleurs, nanorubans...) ^{58,62}. En effet, les propriétés électroniques et optiques sont dépendantes de la morphologie, de la dimension, de la taille, et de la forme cristallographique⁶⁰.

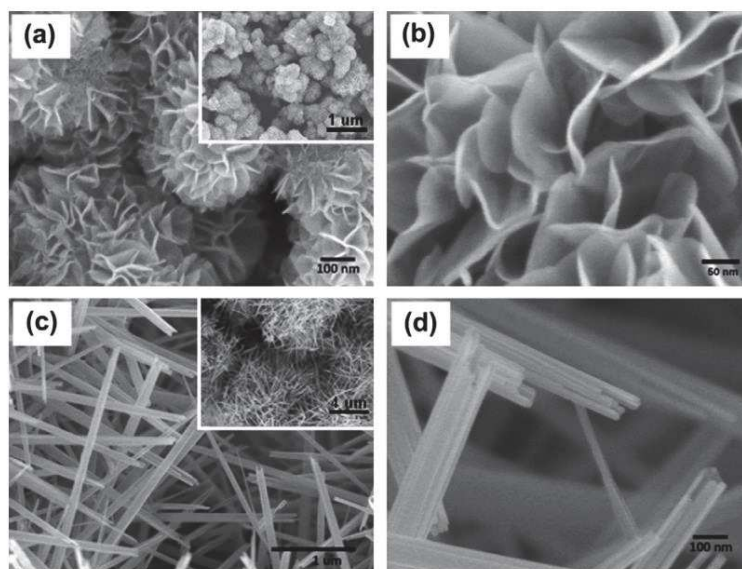


Figure IV.33 : Nanostructures (a & b) fleurs, (c & d) tubes pour les oxydes de manganates

La birnessite est connue pour être un analogue aux phyllomanganates naturels présentant un espace basal de 7 Å (birnessite, une couche d'eau) ou 10 Å (buserite, deux couches d'eau) (Figure IV.34) ⁶³⁻⁶⁵.

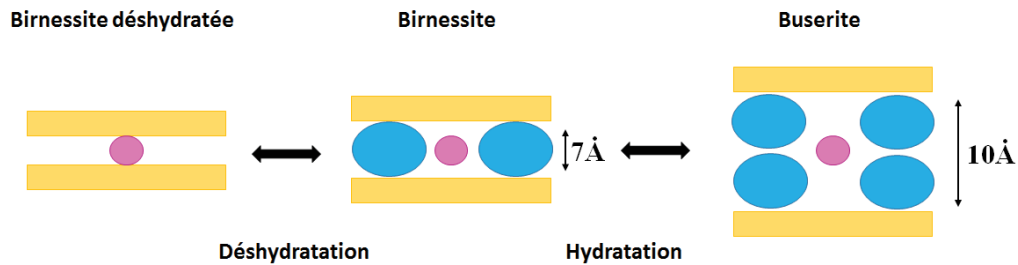


Figure IV.34 : Conversion réversible de la birnessite à la birnessite déshydratée (à gauche) et à la buserite (à droite)

La structure en feuillets est constituée d'octaèdres de MnO_6 reliés entre eux par des oxygènes présentant un réseau de charges négatives dues à la substitution de Mn^{3+} à la place de Mn^{4+} , et contrebalancées par différents cations interfoliaires comme Na^+ , Ca^{2+} ou K^+ ⁶⁶. De plus, ces cations peuvent être adsorbés fortement à la surface des feuillets, faisant de ce matériau un échangeur d'ions intéressant ^{64,67-69}. L'oxyde de manganèse possède des propriétés de charge surfaciques uniques, d'oxydo-réduction et d'échange d'ions permettant d'avoir une grande réactivité par rapport aux phénomènes de sorption ⁶⁶. L'échange des cations dans ces composés a déjà été étudié et il a été démontré qu'il se produit principalement dans l'espace interfoliaire ^{63,64,70}. Lopani et al. ⁶⁴ ont étudié le mécanisme de façon plus poussée et proposent une étape de délamination et de réassemblage du matériau combiné à un gonflement des feuillets (Figure IV.35). Pour l'échange du sodium par le césium par exemple, ils présentent un mécanisme selon trois étapes : (1) les feuillets composés d'octaèdres se séparent à une distance interfoliaire donnée tandis que les ions césium pénètrent dans cet espace inter-feuillet ; (2) les cations Na^+ extra-réseau sont rapidement remplacés par les ions césium à la surface des feuillets ; et (3) les feuillets octaédriques se referment pour accommoder les nouveaux cations présents dans l'espace interfoliaire. Ce mécanisme physico-chimique se produit entre des feuillets empilés successifs comme cela est schématisé sur la Figure IV.35. Le mécanisme est en fait un peu plus compliqué car le milieu dans lequel se trouve le solide va également jouer un rôle dans l'échange d'ions en fonction de l'affinité des cations avec le solvant considéré. Par exemple, les cations Cs^+ ayant une affinité avec l'eau plus faible que les cations Na^+ , le piégeage des ions Cs^+ au sein de la structure lamellaire est donc facilité.

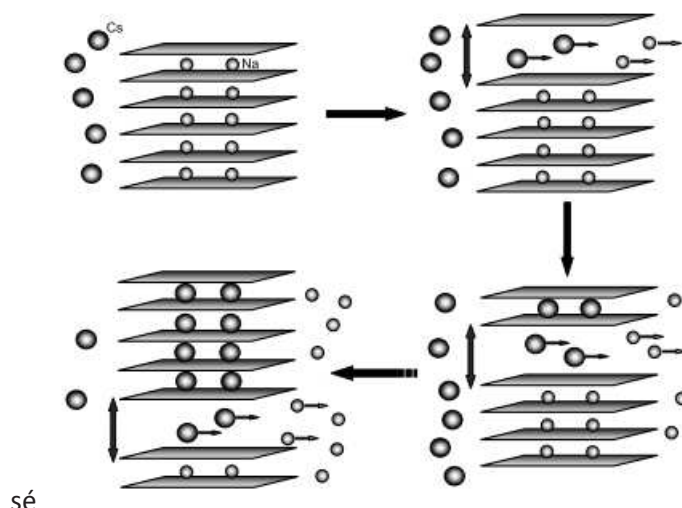


Figure IV.35 : Schéma du modèle de délamination – réassemblage dans le cas de l'échange du Na par Cs dans la birnessite ⁶⁴

Dans cette étude, les nanofleurs de manganates ont été synthétisées et caractérisées pour leurs propriétés d'échange. Dans la littérature, les nanostructures de ces solides sont peu référencées et seulement trois voies de synthèses sont reportées. Les nanofleurs de manganates sont ainsi synthétisées par électrodéposition d'oxyde de manganèse sur un film de nanotubes de carbone. Ainsi la croissance des nanofleurs se produit directement sur la nanostructure ⁵⁸. Une synthèse à basse température est aussi envisageable en mélangeant du permanganate de potassium et du formamide pendant 8 heures ⁵⁷. Une autre synthèse, sous flux micro-ondes, a aussi été décrite en milieu acide à 100°C pendant 25 minutes ²⁰. Nous proposons ici une nouvelle voie de synthèse en milieu basique.

4.1. Synthèse du matériau

La synthèse des nanofleurs a été développée à partir d'une synthèse de nanotubes de manganates réalisée en four conventionnel ⁵⁴. Différents paramètres ont été adaptés, en particulier la température, la durée de synthèse et le traitement thermique réalisé sous flux micro-ondes. Une solution de 50 mL est préparée à partir de permanganate de potassium (4,2 g ; 0,026 mol) et de KOH (9,31 g ; 0,166 mol) et agité durant 15 min avant l'addition d'hexadécylamine (1,15 g ; 0,047 mol). La suspension est ensuite placée dans une autoclave en téflon et chauffée sous flux micro-ondes à 190°C pendant 2 heures. Le matériau obtenu est lavé à l'eau ultra-pure et séché à 70°C dans une étuve.

4.2. Caractérisation des nanofleurs de manganates

La morphologie des feuillets est tout d'abord caractérisée par MEB et MET : les nanofleurs sont bien formées et dispersées de façon homogène (Figure IV.36).

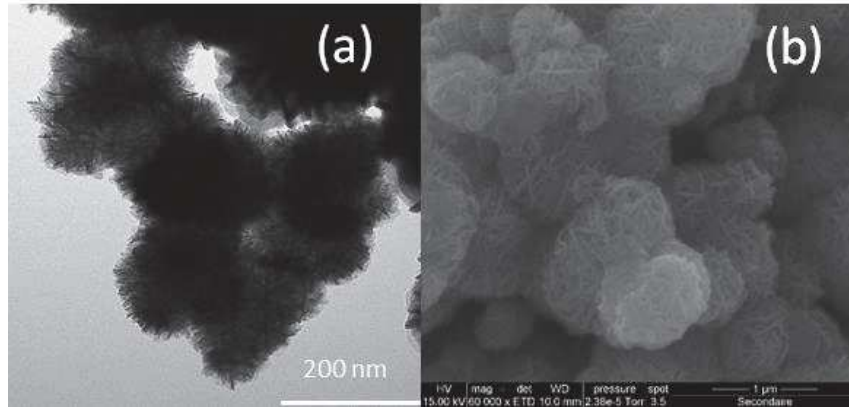


Figure IV.36 : Nanofleurs de manganates après synthèse micro-ondes par (a) MET et (b) MEB

Par DRX, la Figure IV.37 présente le diffractogramme sur lequel la première raie de diffraction (001) permet de déterminer la distance interfoliaire du matériau évaluée à 7,1 Å, confirmée par la valeur mesurée sur les clichés MET (Figure IV.36 et Figure IV.37).

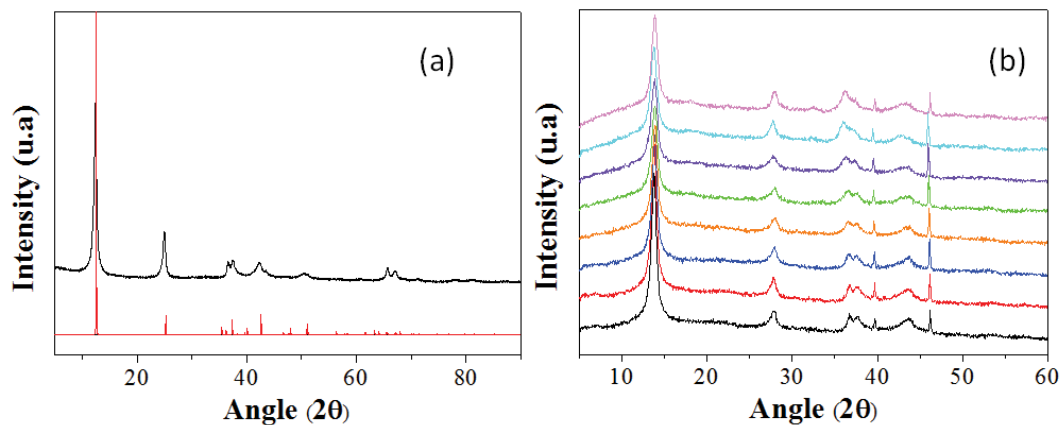


Figure IV.37 : Diffractogrammes des nanofleurs de manganates : (a) à température ambiante expérimentale (noir) et simulé (rouge) ; (b) en température sous vide à 25°C (noir), 100°C (rouge), 200°C (bleu), 300°C (orange), 400°C (vert), 500°C (violet), 600°C (cyan), retour 25°C (rose)

Les composés sont ensuite caractérisés par analyse élémentaire pour déterminer la composition chimique (pourcentage d'azote et de carbone). La méthode XPS permet d'évaluer

le degré d'oxydation du manganèse et l'ICP de quantifier le pourcentage de manganèse et de potassium. L'analyse élémentaire confirme l'absence d'amine, utilisée initialement. En effet, par cette technique, aucune trace d'azote n'est détectée et la présence de traces de carbone (0,6 % massique) prouve l'élimination de la molécule lors du lavage du composé final. Les analyses XPS (Figure A.75 dans l'annexe) montrent que le matériau est composé principalement de Mn (IV) bien que quelques traces de Mn (III) aient été détectées (~3%). L'ICP complète ces résultats en fournissant le pourcentage de manganèse et de potassium qui correspondent respectivement à 12,0 % et 3,2 % (Tableau IV.18). La formule chimique résultante correspond donc à $\text{KMn}_4\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_x$.

Tableau IV.18 : Analyse chimique par ICP pour les nanofleurs de manganates

Éléments	Pourcentage massique (%)
Manganèse	12,0 ± 2,0
Potassium	3,2 ± 0,3

Par simulation moléculaire, il est possible de comparer la structure simulée et celle expérimentale pour déterminer les paramètres de maille du matériau et les deux diffractogrammes semblent bien correspondre (Figure IV.37). Les nanofleurs présentent alors une structure monoclinique (C2/m) avec $a = 5.149 \text{ \AA}$, $b = 5.686 \text{ \AA}$, $c = 7.310 \text{ \AA}$ et $\beta = 100.76^\circ$.

La thermodiffraction sous vide (Figure IV.37b.) montre que, pour ce matériau, un léger déplacement de la raie (de 7,2 à 6,3 Å) correspondant à une distance interfoliaire plus faible, ce qui est lié à la fermeture des feuillets. Les résultats permettent d'observer que la structure des nanofleurs est stable au moins jusqu'à 600°C. L'ATG (Figure IV.38) présente ainsi la perte de l'eau jusqu'à 200°C.

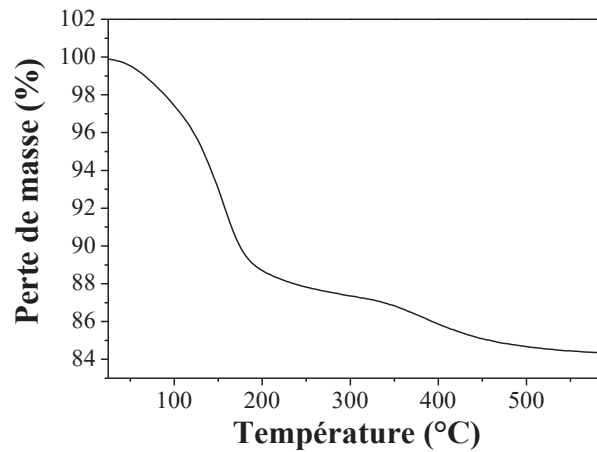


Figure IV.38 : Analyse thermogravimétrique des nanofleurs de manganates sous N₂

4.3. Synthèse sans amine

Comme vu précédemment, l'amine est éliminée après synthèse dans la structure finale. On peut donc se demander son impact lors des synthèses sur la structuration des oxydes de manganates. Une synthèse est donc réalisée en absence d'amine. La Figure IV.39 permet d'observer la morphologie du matériau obtenu et illustre une homogénéité dans les nanofleurs présentes (figure MEB). La Figure IV.39b. présente une hétérogénéité de structure (feuillets plans et nanofleurs) par microscopie électronique à transmission.

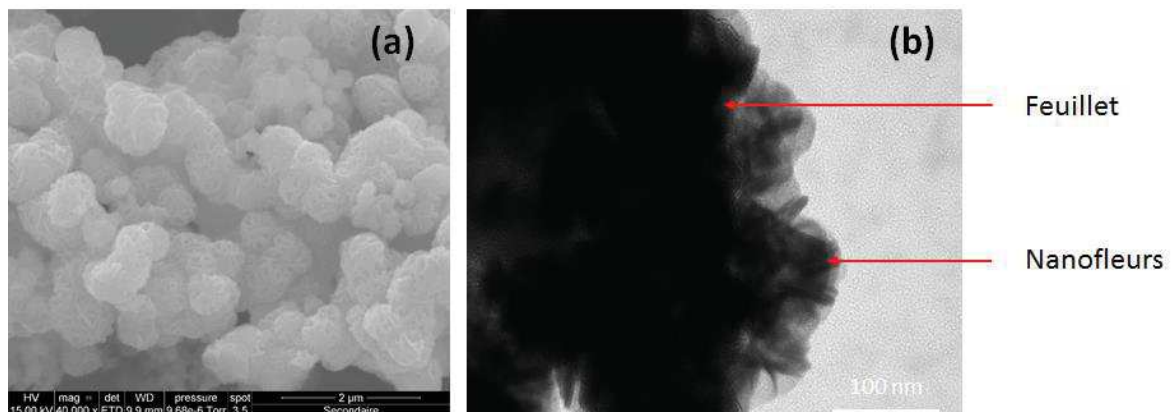


Figure IV.39 : Nanofleurs de manganates sans amine observées (a) par MEB et (b) par MET

Par DRX (Figure IV.40), une comparaison du matériau synthétisé en présence et en absence d'amine prouve clairement la similarité entre les deux diffractogrammes, mettant ainsi en évidence le rôle mineur de l'amine lors de la réaction.

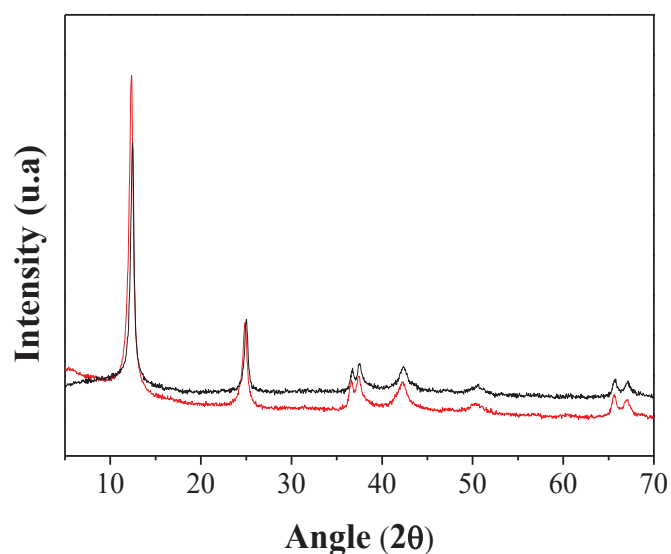


Figure IV.40 : Diffractogrammes pour l'échantillon de nanofleurs de manganates pour la synthèse avec de l'amine (noir) et sans amine (rouge)

La technique XPS a permis de déterminer le degré d'oxydation du manganèse et, à l'inverse du matériau précédent, le composé détient 12% atomique de Mn (III) et 88% de Mn (IV), donc un mélange plus hétérogène des degrés d'oxydation (Tableau IV.19 + Figure A.76 de l'annexe). La détermination de la quantité de manganèse et de potassium est, elle, déterminée par analyse chimique par ICP et les résultats sont reportés dans le Tableau IV.20. D'après ces résultats, la composition chimique correspond alors à la formule chimique :



Tableau IV.19 : Différents degrés d'oxydation du manganèse déterminés par XPS

Degré d'oxydation du vanadium	Pourcentage (%)
III	12
IV	88

Tableau IV.20 : Analyse chimique du manganèse et du potassium (par ICP) pour les nanofleurs de manganates

Élément	Pourcentage massique (%)
Manganèse	33,5 ± 1,23
Potassium	13,2 ± 0,07

4.4. Conclusion

Les nanofleurs de manganates ont été obtenues de manière originale par traitement hydrothermal sous flux micro-ondes. L'utilisation de l'amine semble avoir un léger impact sur l'homogénéité des nanofleurs mais ne semble pas influencer la structure cristallographique du matériau. L'amine ne détient donc pas le rôle d'agent structurant (contrairement aux composés vanadates), et elle est éliminée lors des lavages à l'eau à la suite de la synthèse. Le matériau est d'ailleurs directement dispersible dans l'eau (absence d'intercalation de l'amine), ce qui permet une application facile et rapide dans des milieux aqueux. Les caractérisations en température ont aussi permis d'observer une stabilité thermique à haute température (600°C) intéressante en fonction des traitements du matériau post synthèse.

REFERENCES

- (1) Roth, W. J.; Gil, B.; Makowski, W.; Marszalek, B.; Eliášová, P. Layer like Porous Materials with Hierarchical Structure. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (12), 3400–3438.
- (2) Yoo, E.; Kim, J.; Hosono, E.; Zhou, H.; Kudo, T.; Honma, I. Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.* **2008**, *8* (8), 2277–2282.
- (3) Galamboš, M.; Suchánek, P.; Roskopfová, O. Sorption of Anthropogenic Radionuclides on Natural and Synthetic Inorganic Sorbents. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2012**, *293* (2), 613–633.
- (4) Filipowicz, B.; Pruszyński, M.; Krajewski, S.; Bilewicz, A. Adsorption of ¹³⁷Cs on Titanate Nanostructures. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2014**, *301* (3), 889–895.
- (5) Tan, C.; Cao, X.; Wu, X.-J.; He, Q.; Yang, J.; Zhang, X.; Chen, J.; Zhao, W.; Han, S.; Nam, G.-H.; Sindoro, M.; Zhang, H. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (9), 6225–6331.
- (6) Kannan, P. K.; Late, D. J.; Morgan, H.; Rout, C. S. Recent Developments in 2D Layered Inorganic Nanomaterials for Sensing. *Nanoscale* **2015**, *7* (32), 13293–13312.
- (7) Zhang, H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *ACS Nano* **2015**, *9* (10), 9451–9469.
- (8) (a) Chang, Z.; Wu, C.; Song, S.; Kuang, Y.; Lei, X.; Wang, L.; Sun, X. Synthesis Mechanism Study of Layered Double Hydroxides Based on Nanoseparation. *Inorg Chem* **2013**, *52*, 8694-8698.
(b) Leroux, F.; Rabu, P.; Sommerdijk, N.A.J.M.; Taubert, A. Two-Dimensional Hybrid Materials: Transferring Technology from Biology to Society. *Eur J Inorg Chem* **2015**, *2015* (7), 1089-1095
- (9) Rodenas, T.; Luz, I.; Prieto, G.; Seoane, B.; Miro, H.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabrés i Xamena, F. X.; Gascon, J. Metal–organic Framework Nanosheets in Polymer Composite Materials for Gas Separation. *Nat Mater* **2015**, *14* (1), 48–55.
- (10) Kissel, P.; Murray, D. J.; Wulftange, W. J.; Catalano, V. J.; King, B. T. A Nanoporous Two-Dimensional Polymer by Single-Crystal-to-Single-Crystal Photopolymerization.

Nat Chem **2014**, *6* (9), 774–778.

- (11) Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. *Handbook of Layered Materials*; CRC Press, 2004.
- (12) McNulty, D.; Noel, D.; Dwyer, C. O. Optimizing the Structure and Yield of Vanadium Oxide Nanotubes by Periodic 2D Layer Scrolling. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 40932–40944.
- (13) Reinoso, J. M.; Muhr, H.-J.; Krumeich, F.; Bieri, F.; Nesper, R. Controlled Uptake and Release of Metal Cations by Vanadium Oxide Nanotubes. *Helv. Chim. Acta.* **2000**, *83* (8), 1724–1733.
- (14) Marler, B.; Ströter, N.; Gies, H. The Structure of the New Pure Silica Zeolite RUB-24, Si₃₂O₆₄, Obtained by Topotactic Condensation of the Intercalated Layer Silicate RUB-18. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *83* (1), 201–211.
- (15) Guo, Y.; Liu, C.; Yin, Q.; Wei, C.; Lin, S.; Hoffman, T. B.; Zhao, Y.; Edgar, J. H.; Chen, Q.; Lau, S. P.; Dai, J.; Yao, H.; Wong, H.-S. P.; Chai, Y. Distinctive in-Plane Cleavage Behaviors of Two-Dimensional Layered Materials. *ACS Nano* **2016**, *10* (9), 8980–8988.
- (16) Tang, D.-M.; Kvashnin, D. G.; Najmaei, S.; Bando, Y.; Kimoto, K.; Koskinen, P.; Ajayan, P. M.; Yakobson, B. I.; Sorokin, P. B.; Lou, J.; Golberg, D. Nanomechanical Cleavage of Molybdenum Disulphide Atomic Layers. **2014**, *5*, 3631.
- (17) Yu, J.; Li, J.; Zhang, W.; Chang, H. Synthesis of High Quality Two-Dimensional Materials via Chemical Vapor Deposition. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (12), 6705–6716.
- (18) Zhang, Y.; Haushalter, C.; Clearfield, A. A Mixed-Valence Layered Vanadium Oxide with Interlamellar Organic Cations. *Chem. Commun.* **1996**, 855 (7), 1055–1056.
- (19) Tierney, J.; Westman, J. Microwave Assisted Organic Synthesis - a review. *Tetrahedron* **2001**, *57* (45), 9225–9283.
- (20) Li, Y.; Wang, J.; Zhang, Y.; Banis, M. N.; Liu, J.; Geng, D.; Li, R.; Sun, X. Facile Controlled Synthesis and Growth Mechanisms of Flower-like and Tubular MnO₂ Nanostructures by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *369* (1), 123–128.
- (21) Cresswell, S. L.; Haswell, S. J. Microwave Ovens — Out of the Kitchen. *J. Chem. Educ.* **2001**, *78* (7), 900–904.

- (22) Baghbanzadeh, M.; Carbone, L.; Cozzoli, P. D.; Kappe, C. O. Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (48), 11312–11359.
- (23) Varma, R. S.; Houston, S. Solvent-Free Organic Syntheses Using Supported Reagents and Microwave Irradiation. *Green Chem.* **1999**, No. February, 43–55.
- (24) Bilecka, I.; Niederberger, M. Microwave Chemistry for Inorganic Nanomaterials Synthesis. *Nanoscale* **2010**, *2* (8), 1358.
- (25) Kappe, C. O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43* (46), 6250–6284.
- (26) Leadbeater, N. E.; Schmink, J. R. Use of Raman Spectroscopy as a Tool for in Situ Monitoring of Microwave-Promoted Reactions. *Nat. Protoc.* **2008**, *3* (1), 1–7.
- (27) Spahr, M. E.; Bitterli, P.; Nesper, R.; Müller, M.; Krumeich, F.; Nissen, H. U. Redox-Active Nanotubes of Vanadium Oxide. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1998**, *37* (9), 1263–1265.
- (28) Ferreira, O. P.; Souza Filho, A. G.; Alves, O. L. Recycling Dodecylamine Intercalated Vanadate Nanotubes. *J. Nanoparticle Res.* **2009**, *12* (1), 367–372.
- (29) Saleta, M. E.; López, C. A.; Granada, M.; Troiani, H. E.; Sánchez, R. D.; Malta, M.; Torresi, R. M. Thermal Stability and the Magnetic Properties of Hybrid Vanadium Oxide-Tetradecylamine Nanotubes. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112* (5), 1–7.
- (30) Cao, J.; Choi, J.; Musfeldt, J. L.; Lutta, S.; Whittingham, M. S. Effect of Sheet Distance on the Optical Properties of Vanadate Nanotubes. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 731–736.
- (31) Cao, J.; Musfeldt, J. L.; Mazumdar, S.; Chernova, N.; Whittingham, M. S. Pinned Low Energy Electronic Excitation in Metal Exchanged Vanadium Oxide Nanoscrolls. *Nano Lett.* **2007**, *7* (8), 2351–2355.
- (32) Krusin-Elbaum, L.; News, D. M.; Zeng, H.; Derycke, V.; Sun, J. Z.; Sandstrom, R. Room-Temperature Ferromagnetic Nanotubes Controlled by Electron or Hole Doping. *Nature* **2004**, *431* (7009), 672–676.
- (33) Niederberger, M.; Muhr, H.-J.; Krumeich, F.; Bieri, F.; Günther, D.; Nesper, R. Low-Cost Synthesis of Vanadium Oxide Nanotubes via Two Novel Non-Alkoxide Routes. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (7), 1995–2000.

- (34) Pillai, K. S.; Krumeich, F.; Muhr, H.-J.; Niederberger, M.; Nesper, R. The First Oxide Nanotubes with Alternating Inter-Layer Distances. *Solid State Ionics* **2001**, *141–142*, 185–190.
- (35) Vera-Robles, L. I.; Campero, A. A Novel Approach to Vanadium Oxide Nanotubes by Oxidation of V⁴⁺ Species. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (50), 19930–19933.
- (36) Mai, L.; Chen, W.; Xu, Q.; Zhu, Q.; Han, C.; Peng, J. Cost-Saving Synthesis of Vanadium Oxide Nanotubes. *Solid State Commun.* **2003**, *126* (10), 541–543.
- (37) V. Petkov; P. Y. Zavalij; S. Lutta; M. S. Whittingham; V. Parvanov; S. Shastri. Structure beyond Bragg: Study of V₂O₅ Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 1–6.
- (38) Sathiya, M.; Prakash, A. S.; Ramesha, K.; Tarascon, J.-M.; Shukla, A. K. V₂O₅-Anchored Carbon Nanotubes for Enhanced Electrochemical Energy Storage. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (40), 16291–16299.
- (39) Chen, X.; Sun, X.; Li, Y. Self-Assembling Vanadium Oxide Nanotubes by Organic Molecular Templates. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (17), 4524–4530.
- (40) Kweon, H.; Lee, K. W.; Lee, E. M.; Park, J.; Kim, I.-M.; Lee, C. E.; Jung, G.; Gedanken, A.; Koltypin, Y. Effect of Water Intercalation on VO_x Layers in Dodecylamine-Intercalated Vanadium Oxide Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (4), 1–4.
- (41) Livage, J. Vanadium Pentoxide Gels. *Chem. Mater.* **1991**, *3* (4), 578–593.
- (42) Li, H.-Y.; Qiu, X.; Dong, M.; Li, X.; Zhang, Y.; Xie, B. Tuned Hydrothermal Synthesis of Vanadium Dioxide Nanotubes. *Ceram. Int.* **2015**, *41* (10), 13967–13973.
- (43) Livage, J.; Jacques. Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Vanadium Oxides. *Materials (Basel)*. **2010**, *3* (8), 4175–4195.
- (44) Krumeich, F.; Muhr, H.; Niederberger, M.; Bieri, F.; Schnyder, B.; Nesper, R. Morphology and Topochemical Reactions of Novel Vanadium Oxide Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8324–8331.
- (45) Malta, M.; Louarn, G.; Errien, N.; Torresi, R. M. Redox Behavior of Nanohybrid Material with Defined Morphology: Vanadium Oxide Nanotubes Intercalated with Polyaniline. *J. Power Sources* **2006**, *156* (2), 533–540.
- (46) Chen, W.; Penf, J.; Mai, L.; Zhu, Q.; Xu, Q. Synthesis of Vanadium Oxide Nanotubes

- from V₂O₅ Sols. *Mater. Lett.* **2004**, 58 (17–18), 2275–2278.
- (47) Chandrappa, G. T.; Steunou, N.; Cassaignon, S.; Bauvais, C.; Biswas, P. K.; Livage, J. Vanadium Oxide: From Gels to Nanotubes. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 26 (1–3), 593–596.
- (48) O'Dwyer, C.; Lavayen, V.; Tanner, D. A.; Newcomb, S. B.; Benavente, E.; González, G.; Torres, C. M. S. Reduced Surfactant Uptake in Three Dimensional Assemblies of VO_x Nanotubes Improves Reversible Li⁺ Intercalation and Charge Capacity. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19 (11), 1736–1745.
- (49) Wörle, M.; Krumeich, F.; Bieri, F.; Muhr, H.-J.; Nesper, R. Flexible V₇O₁₆ Layers as the Common Structural Element of Vanadium Oxide Nanotubes and a New Crystalline Vanadate. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2002**, 628 (12), 2778–2784.
- (50) Bieri, F.; Krumeich, F.; Muhr, H. J.; Nesper, R. The First Vanadium Oxide Nanotubes Containing an Aromatic Amine as Template. *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84 (10), 3015–3022.
- (51) Muhr, B. H.; Krumeich, F.; Schönholzer, U. P.; Bieri, F.; Niederberger, M.; Gauckler, L. J.; Nesper, R. Vanadium Oxide Nanotube - A New Flexible Vanadate Nanophase. *Adv. Mater.* **2000**, 12 (3), 231–234.
- (52) Vera-Robles, L. I.; Naab, F. U.; Campero, A.; Duggan, J.; McDaniel, F. Metal Cations Inserted in Vanadium-Oxide Nanotubes. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B* **2007**, 261, 534–537.
- (53) Marcus, Y. A Simple Empirical Model Describing the Thermodynamics of Hydration of Ions of Widely Varying Charges, Sizes, and Shapes. *Biophys. Chem.* **1994**, 51 (2–3), 111–127.
- (54) Roberts, A. J.; Slade, R. C. T. Birnessite Nanotubes for Electrochemical Supercapacitor Electrodes. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4 (8), 2813–2817.
- (55) Chandrappa, G. T.; Vijayakumar, G.; Livage, J. Insertion Study of Alkali Metal Cations into Layered Vanadium Oxide Foam. *J Sol-Gel Sci Technol* **2015**, 73, 215–219.
- (56) Chen, W.; Mai, L. Q.; Peng, J. F.; Xu, Q.; Zhu, Q. Y. FTIR Study of Vanadium Oxide Nanotubes from Lamellar Structure. *J. Mater. Sci.* **2004**, 39 (7), 2625–2627.

- (57) Ni, J.; Lu, W.; Zhang, L.; Yue, B.; Shang, X.; Lv, Y. Low-Temperature Synthesis of Monodisperse 3D Manganese Oxide Nanoflowers and Their Pseudocapacitance Properties. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (1), 54–60.
- (58) Zhang, H.; Cao, G.; Wang, Z.; Yang, Y.; Shi, Z.; Gu, Z. Growth of Manganese Oxide Nanoflowers on Vertically-Aligned Carbon Nanotube Arrays for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. *Nano Lett.* **2008**, *8* (9), 2664–2668.
- (59) And, M. Y.; O'Brien, S. Synthesis of Monodisperse Nanocrystals of Manganese Oxides. *J. Am. Chem. Soc. Commun.* **2003**, *125*, 10180–10181.
- (60) Zhang, L.-C.; Liu, Z.-H.; Lv, H.; Tang, X.; Ooi, K. Shape-Controllable Synthesis and Electrochemical Properties of Nanostructured Manganese Oxides. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8418–8423.
- (61) Cheng, F. Y.; Chen, J.; Gou, X. L.; Shen, P. W. High-Power Alkaline Zn-MnO₂ Batteries Using γ -MnO₂ Nanowires/Nanotubes and Electrolytic Zinc Powder. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (22), 2753–2756.
- (62) Li, W.-N.; Yuan, J.; Gomez-Mower, S.; Sithambaram, S.; Suib, S. L. Synthesis of Single Crystal Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (OMS) Nanostructures with Tunable Tunnels and Shapes. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3066–3070.
- (63) Kuma, K.; Paplawsky, W.; Gedulin, B.; Arrhenius, G. Crystal Structures of Synthetic 7 A and 10 A Manganates Substituted by Mono- and Divalent Cations. *Mineral. Mag.* **1994**, *58*, 425–447.
- (64) Lopano, C. L.; Heaney, P. J.; Post, J. E. Cs-Exchange in Birnessite: Reaction Mechanisms Inferred from Time-Resolved X-Ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy. *Am. Mineral.* **2009**, *94* (5–6), 816–826.
- (65) Post, J. E.; Veblen, D. R. Crystal Structure Determinations of Synthetic Sodium, Magnesium, and Potassium Birnessite Using TEM and the Rietveld Method. *Am. Mineral.* **1990**, *7* (5), 477–489.
- (66) Lanson, B.; Drits, V. A.; Feng, Q.; Manceau, A. Structure of Synthetic Na-Birnessite: Evidence for a Triclinic One-Layer Unit Cell. *Am. Mineral.* **2002**, *87*, 1662–1671.
- (67) Ghaly, M.; El-Dars, F. M. S. E.; Hegazy, M. M.; Abdel Rahman, R. O. Evaluation of Synthetic Birnessite Utilization as a Sorbent for Cobalt and Strontium Removal from

Aqueous Solution. *Chem. Eng. J.* **2016**, *284*, 1373–1385.

- (68) Vir Singh, O. O.; Tandon, S. N. N.; Vir Singh, O. O.; Tandon, S. N. N. Studies on the Adsorption of Cesium and Strontium Radionuclides on Hydrated Manganese Oxide. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **1977**, *28* (8), 701–704.
- (69) McKenzie, R. M. The Synthesis of Birnessite, Cryptomelane, and Some Other Oxides and Hydroxides of Manganese. *Mineral. Mag.* **1971**, *38*, 493–502.
- (70) Golden, D. C.; Dixon, J. B.; Chen, C. C. Ion Exchange, Thermal Transformations, and Oxidizing Properties of Birnessite. *Clays Clay Miner.* **1986**, *34* (5), 511–520.

V. Applications

Les matériaux synthétisés précédemment (à base de vanadates et de manganates) peuvent être utilisés dans diverses applications grâce à la présence d'ions extra-réseau dans la structure, tels que NH_4^+ dans le cas des vanadates ou K^+ dans le cas des manganates. Cette particularité fait d'eux des échangeurs d'ions intéressants. Une des applications se place dans le cadre de la décontamination nucléaire et plus précisément dans leur aptitude à fixer des radionucléides (tels que Sr^{2+} , Cs^+ , ...) présents dans les effluents liquides (les isotopes utilisés dans cette étude sont non radioactifs). Ce chapitre se concentrera sur les performances de ces matériaux en déterminant notamment leur capacité de sorption par HPLC dans différents milieux modèles, tels que l'eau ultra-pure (considérée comme référence) et deux compositions différentes d'eau douce (pour reproduire un milieu proche des eaux de rivière telle que le Rhône). Les performances de sorption dans l'eau de mer seront également mesurées, par la technique d'ICP cette fois, pour voir si les matériaux sont toujours actifs dans le cas d'une force ionique forte dans le milieu.

Les pH donnés sur les isothermes correspondent au premier et dernier point (quand une variation de pH est notée). Les matériaux utilisés pouvant être de batch différent, les pH initiaux peuvent être variables.

Dans un premier temps, une partie sera consacrée à la caractérisation et à l'étude de l'échange d'ions en combinant la mesure d'isothermes d'adsorption d'ions dans différents milieux, la calorimétrie d'échange, ainsi que la simulation moléculaire. Dans une seconde partie, une étude rapide du devenir du matériau après échange avec le césium ou le strontium non radioactif sera réalisée.

1. Matériaux à base de vanadium

Les tests d'adsorption sont ici réalisés dans deux milieux : l'eau ultra-pure (EUP) et l'eau Roche des Écrins (RdE ¹).

¹ La composition de cette eau a été donnée précédemment.

1.1. Détermination des performances d'adsorption pour les matériaux non échangés

1.1.1. Adsorption du césium dans un mélange éthanol/eau

Des tests préliminaires d'adsorption ont tout d'abord été réalisés dans un mélange éthanol/eau (4 : 1, v : v) dans lequel les nanotubes de vanadates non échangés sont facilement dispersibles. Pour cela, le matériau est placé à reflux avec une solution de nitrate de césium (6g L⁻¹) pendant 5 heures. Le matériau obtenu est lavé à l'éthanol et à l'eau puis centrifugé, et séché à l'étuve à 70°C. Une analyse élémentaire par ICP-OES permet alors de déterminer la quantité de césium adsorbée par le matériau final équivalente à 38% en masse (Tableau V.21), soit 2,85 mmol g⁻¹. Cette performance est ainsi très intéressante pour des applications de type décontamination en comparaison avec les matériaux traditionnellement utilisés.

Les informations présentées dans le Tableau V.22 permettent de confirmer que l'amine présente dans l'échantillon initial a été échangée. La quantité d'azote et de carbone diminue de façon significative après adsorption de césium. Ces valeurs montrent ainsi que l'amine n'est pas le seul ion échangé. En effet, si seule l'amine s'échangeait, la capacité maximale d'adsorption serait alors de 1,8 mmol g⁻¹ (très inférieure à celle obtenue expérimentalement (2,85 mmol g⁻¹)).

Tableau V.21 : Pourcentage massique de césium dans les vanadates après échange

Élément	Pourcentage (%)
Cs	38 ± 0,45

Tableau V.22 : Pourcentages de carbone et d'azote avant et après adsorption de césium pour vanadates non échangés (déterminés par analyse élémentaire)

Élément	Pourcentage (%)
<i>Avant sorption de césium</i>	
C	35,76 ± 0,02
N	2,59 ± 0,02
<i>Après adsorption de césium</i>	
C	0,02 ± 0,02
N	0,23 ± 0,04

1.1.2. Adsorption du césium dans l'eau EUP

Dans le cas des nanotubes de vanadates non échangés, bien que l'hydrophobicité soit un paramètre limitant dans le cadre de la sorption en milieu aqueux, une mesure des isothermes d'échange d'ions a été réalisée dans EUP. Ainsi, dans le cadre d'une étude de sorption de césium, la Figure V.41 présente les performances de ce matériau. La capacité maximale d'adsorption est alors évaluée approximativement à $0,50 \text{ mmol g}^{-1}$ et l'adsorption de césium est complète (affinité) jusqu'à $0,15 \text{ mmol g}^{-1}$. Ces résultats étant obtenus pour le matériau hydrophobe, il était essentiel de le rendre plus hydrophile afin d'étudier ses propriétés d'adsorption. Pour cela, l'échange de l'amine par NH_4^+ est une étape préalable indispensable pour permettre la dispersion du composé dans l'eau.

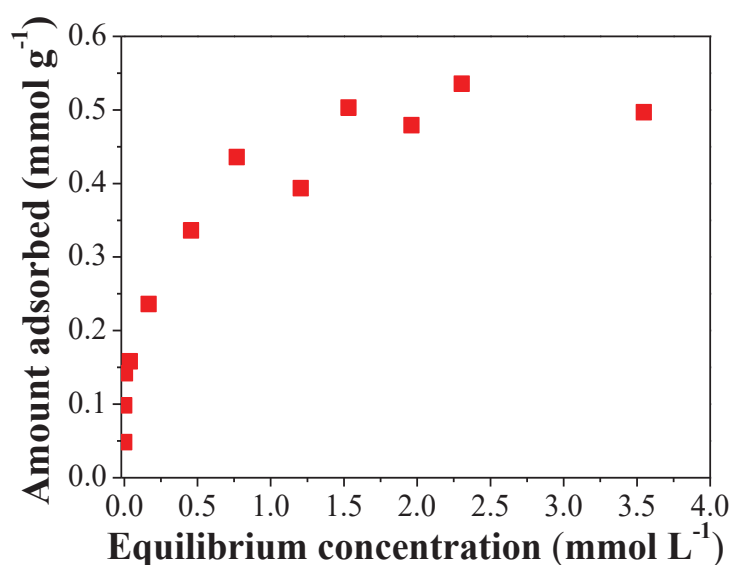


Figure V.41 : Isotherme d'adsorption de césium pour les nanotubes de vanadates contenant l'hexadécylamine

L'échange est suivi par l'analyse élémentaire du carbone et de l'azote pour déterminer si un échange de l'amine se produit lors de l'adsorption de césium (Tableau V.23). Les résultats montrent clairement que l'hexadécylamine n'intervient pas dans le processus d'échange (les quantités de carbone et d'azote restent constantes). Ceci signifie donc que l'échange en faveur du césium s'effectue avec les protons.

Tableau V.23 : Détermination du pourcentage de carbone et d'azote pour les vanadates avec amine avant et après adsorption de césium (déterminés par analyse élémentaire)

Élément	Pourcentage (%)
<i>Avant adsorption de césium</i>	
C	33,2 ± 1,0
N	2,5 ± 0,2
<i>Après adsorption de césium</i>	
C	34,0 ± 1,0
N	2,3 ± 0,2

1.2. Étude de l'adsorption d'ions dans les vanadates dont l'amine a été échangée

Une étude est réalisée sur les vanadates dont l'amine a été échangée initialement une fois par NH_4^+ afin de déterminer la sélectivité du matériau par rapport au césium et au strontium dans EUP. La Figure V.42 présente l'adsorption mono-composant du césium et du strontium (en meq g^{-1}) avec les effets calorimétriques associés. Les isothermes présentent les mêmes tendances bien que l'adsorption de strontium soit supérieure à celle de césium (en milliéquivalent). Cependant, l'étude des phénomènes calorimétriques montre clairement deux comportements très différents lors de la sorption de chacun des ions. Les effets thermiques liés à la sorption de césium sont ainsi exothermiques (Figure V.42b.), alors que ceux du strontium sont endothermiques.

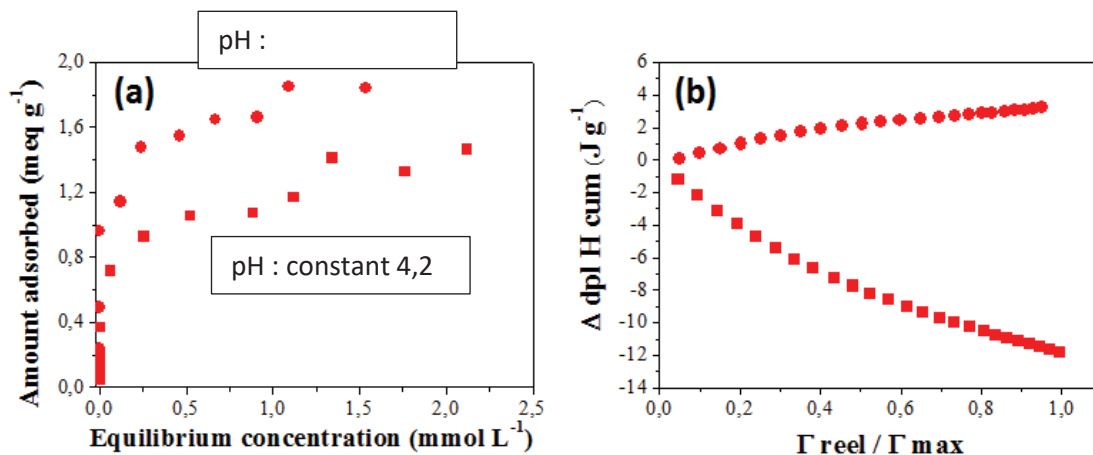


Figure V.42 : Étude mono-composante (a) d'adsorption, (b) calorimétrique du césium (carré) et du strontium (rond)

Lors de l'étude des phénomènes d'adsorption dans un mélange césium/strontium à (50% Cs^+ et 50% Sr^{2+} en meq L^{-1}), une sélectivité forte des vanadates est observée pour le césium vis-à-vis du strontium (

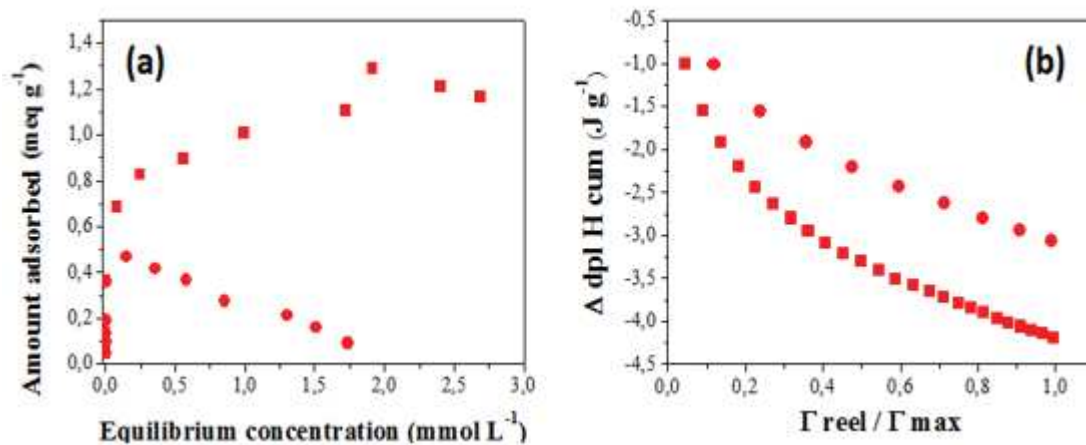


Figure V.43). Les phénomènes calorimétriques confirment cette tendance et décrivent l'énergie totale du système (césium+strontium). Les données enthalpiques sont ainsi déterminées en prenant en compte l'adsorption de césium ou celle de strontium par rapport à l'effet total. Les résultats montrent une évolution différente du système lors du mélange d'ions. Quels que soient les ions considérés (strontium ou césium), les courbes présentent, cette fois, toutes les deux un profil exothermique. L'absence d'effet endothermique comme dans le cas du strontium seul signifie que les effets thermiques lors de l'adsorption de césium l'emportent sur ceux de strontium par rapport à l'énergie totale du système. L'adsorption de Cs⁺ est donc énergétiquement plus favorable que celle du Sr²⁺.

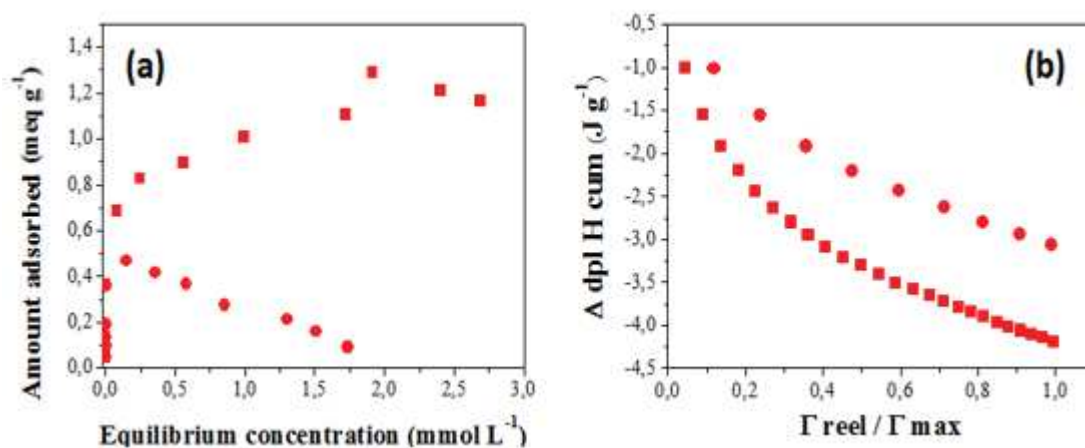


Figure V.43 : Étude multi-composants (mélange Cs⁺/Sr²⁺) (a) d'adsorption, (b) calorimétrique (effet total) du césium (carré) et du strontium (rond)

Les différents résultats montrent donc une sélectivité forte du césium par rapport au strontium. Le travail suivant s'est donc principalement porté sur l'adsorption du césium sur les vanadates échangés une fois ou deux par NH₄⁺, ainsi que sur l'optimisation du matériau pour la rétention d'un tel ion.

1.3. Performances d'adsorption de césium dans les nanotubes de vanadates échangés dans les eaux EUP et RdE

Les tests d'adsorption ont été réalisés en présence de césium dans EUP et RdE afin de déterminer l'affinité du matériau ainsi que sa capacité maximale de sorption selon le protocole présenté dans la partie IV.1.1..

Le pH est suivi avant et après adsorption afin d'observer le comportement des matériaux en solution. Pour les vanadates (dont l'amine a été échangée une ou deux fois par l'ammonium), dans l'eau ultra-pure ou l'eau minérale, le pH s'acidifie et reste constant, quelle que soit la concentration en césium dans la solution initiale. En effet, initialement l'eau EUP présente un pH de 5,8, tandis que l'eau minérale RdE présente un pH de 7,6. Après sorpti

on, les surnageants affichent des pH de 4,5 et de 6,3 respectivement (eau EUP et RdE) montrant l'impact des protons H^+ qui sont relargués en solution et acidifient le milieu en faisant diminuer le pH.

Les Figure V.44 & Figure V.46 présentent les isothermes d'adsorption déterminées à température ambiante avec mise en contact avec différentes concentrations de césium dans EUP et RdE pour les vanadates dont l'amine a été substituée par l'ammonium après un et deux échanges à reflux. L'analyse élémentaire (Tableau V.24) permet clairement d'établir que l'amine présente dans le matériau ne participe pas à l'échange avec le césium. La quantité de carbone (correspondant à l'amine restante) n'évolue pas avant et après adsorption de césium à cause de son hydrophobicité illustrant ainsi son incapacité à être échangée. À l'inverse, on observe bien une diminution de la quantité d'azote avant et après échange avec une diminution de 4,23 % à 1,27 %. L'azote étant principalement lié à la quantité d'ammonium (ammonium + amine), ces résultats confirment donc son échange avec les ions Cs^+ .

Tableau V.24 : Pourcentages de carbone et d'azote avant et après adsorption de césium (déterminé par analyse élémentaire)

Élément	Pourcentage (%)
<i>Avant adsorption de césium</i>	
C	1,06 ± 0,07
N	4,23 ± 0,01
<i>Après adsorption de césium</i>	
C	1,11 ± 0,12

N	$1,27 \pm 0,01$
---	-----------------

1.3.1. Vanadates dont l'amine a été échangée une fois par l'ammonium

Les vanadates subissent plusieurs traitements à reflux pour substituer l'amine. Cette partie est dédiée aux performances des vanadates n'ayant subi le traitement à l'ammonium qu'une seule fois.

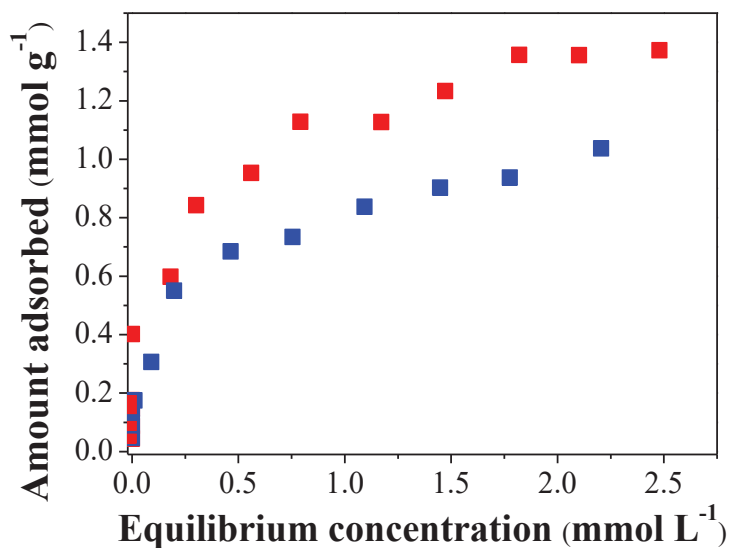


Figure V.44 : Isothermes d'adsorption du césium dans les nanotubes de vanadates dans l'eau ultra-pure (rouge) et RdE (bleu)

Dans EUP (Figure V.44), une affinité forte (adsorption complète du césium présent en solution) est observée jusqu'à $0,4 \text{ mmol.g}^{-1}$ avec une capacité maximale d'adsorption à hauteur de $1,4 \text{ mmol g}^{-1}$ pour de fortes concentrations de césium (lors de l'échange entre l'ammonium et le césium).

La performance de ce matériau ($1,4 \text{ mmol g}^{-1}$) est alors comparable à celle obtenue pour les zéolithes (zéolithe A), un matériau souvent utilisé comme référence pour la sorption de césium et présentant une quantité adsorbée maximale de $1,7 \text{ mmol g}^{-1}$. La valeur obtenue dans ce travail est également comparable aux nanotubes de titanates affichant une capacité maximale de $1,5 \text{ mmol g}^{-1}$. De plus, les matériaux à base de vanadium présentent clairement une amélioration par rapport à d'autres matériaux comme les hexacyanoferrates ($\text{K}_2[\text{CoFe}(\text{CN})_6]$) qui ont une capacité maximale d'adsorption de $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$ dans l'eau ultra-pure³.

Lors de l'utilisation d'un milieu contenant initialement différents ions (eau RdE) (Figure V.44), une légère diminution de la quantité maximale adsorbée est observée par rapport aux résultats obtenus dans EUP (de $1,4 \text{ mmol g}^{-1}$ à $1,0 \text{ mmol g}^{-1}$) ainsi qu'une diminution plus prononcée de l'affinité (de $0,4 \text{ mmol g}^{-1}$ à $0,2 \text{ mmol g}^{-1}$). L'impact de la présence des autres ions mono et divalents (calcium, potassium, sodium, magnésium) a été caractérisé par HPLC (Figure V.45).

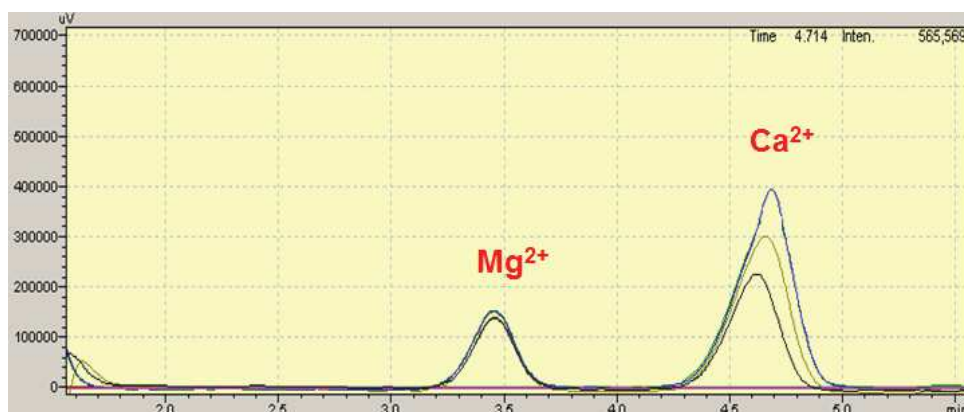


Figure V.45 : Observation par HPLC de l'évolution de la concentration du Mg²⁺ et Ca²⁺ dans RdE seule (bleu), avec les vanadates dans RdE (noir), et RdE avec la présence de césium (vert)

Il ressort que la compétition résultant de la présence de calcium en forte concentration ($1,53 \text{ mmol L}^{-1}$), comme c'est le cas dans l'eau RdE, a un effet non négligeable sur la capacité de sorption du césium. En effet, une diminution forte des performances est mesurée et comparée à celles obtenues pour le solvant de référence (EUP). Le matériau adsorbe initialement, dans RdE, une quantité importante de calcium ($0,95 \text{ mmol L}^{-1}$ pour une concentration initiale présente dans l'eau de $1,53 \text{ mmol L}^{-1}$) (Figure V.45) qui sera ensuite partiellement relarguée au cours de l'adsorption de césium. Ce phénomène est aussi observé après un deuxième ou un troisième échange de l'amine par NH_4^+ (Figure V.46). Le calcium rentre donc en forte compétition avec le césium pour ce matériau et seule une concentration élevée en césium permet de « chasser » les ions calcium des sites d'adsorption.

1.3.2. Vanadates dont l'amine a été échangée deux fois par l'ammonium

Des performances différentes sont obtenues lors d'un deuxième échange de l'amine par l'ammonium. Ce nouvel échange permet ainsi de substituer environ 84% de l'amine.

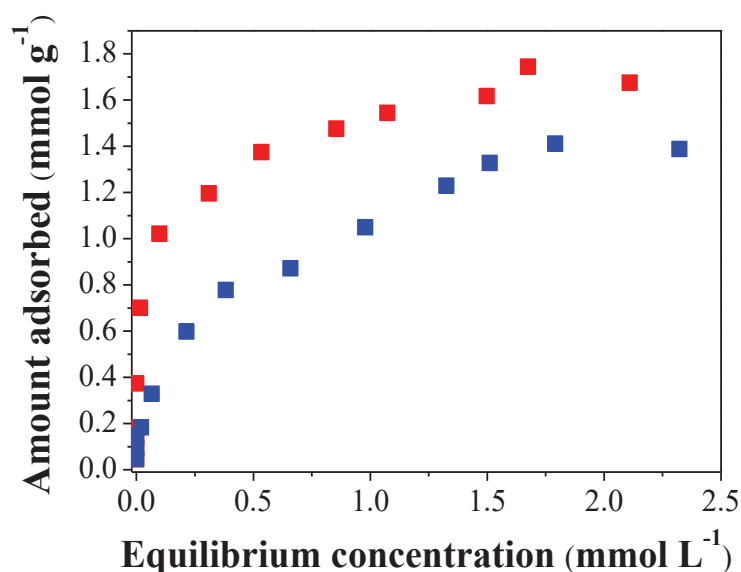


Figure V.46 : Isothermes d'adsorption du césium dans les nanotubes de vanadates dans l'eau ultra-pure (rouge) et RdE (bleu)

La Figure V.46 présente les résultats d'adsorption pour les solides obtenus après deux échanges initiaux et la capacité maximale d'adsorption dans EUP est cette fois de 1,7 mmol g⁻¹, valeur supérieure à celle obtenue précédemment pour un seul échange initial (1,4 mmol g⁻¹). L'affinité à faible concentration de césium est aussi plus importante avec une sorption complète jusqu'à 0,6 mmol g⁻¹. Cette tendance s'explique par le fait que la quantité d'hexadécylamine restante dans l'échantillon a diminué après deux échanges par les ions ammoniums.

La diminution de la quantité d'amine présente dans la structure rend le matériau moins hydrophobe, ce qui permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption accessibles aux ions césium. Après deux échanges, les nanotubes se déroulent comme cela a été montré par microscopies électroniques, ce qui est lié à la diminution de la quantité d'amine dans la structure. Ce type de structure permet alors une plus grande accessibilité des sites, ainsi qu'une meilleure diffusion des ions dans l'espace interfoliaire. Il est cependant utile de préciser que le passage par la conformation nanotubes est nécessaire, car elle permet d'avoir un empilement de feuillets mieux structuré en limitant le turbostratisme (empilement de feuillets placés de façon désordonnée les uns par rapport aux autres) obtenu dans les synthèses sans amine.

Les performances des matériaux semblent donc fortement liées au nombre de sites d'adsorption créés et compensés par l'ammonium.

En conditions compétitives, dans RdE, la capacité maximale de sorption décroît de 1,7 mmol g⁻¹ à 1,4 mmol g⁻¹. Il en est de même pour l'affinité du matériau (de 0,6 mmol g⁻¹ à 0,2 mmol g⁻¹). Ces résultats ont les mêmes tendances que pour les vanadates après un seul échange initial.

1.4. Optimisation du matériau pour la sorption de césium

1.4.1. Utilisation de différents ratios vanadium : hexadécylamine

D'autres tests ont été réalisés sur le matériau à base d'hexadécylamine (après un ou deux échanges initiaux) avec différents ratios vanadium : amine (1 : 0,8 ; 1 : 0,5 ; 1 : 0,2) afin d'observer l'évolution des performances sur l'adsorption de césium dans l'eau ultra-pure. La Figure V.47 permet d'observer l'impact de la quantité d'amine sur les performances d'adsorption. Tout d'abord pour un même ratio 1 : 0,8 (ratio utilisé dans les études précédentes), l'échange de l'amine permet l'obtention d'une meilleure affinité, ainsi que d'une meilleure capacité maximale d'adsorption (comme cela a été vu précédemment). La diminution de la quantité d'amine avec un ratio à 1 : 0,5 ou 1 : 0,2 (après un échange) permet d'observer des isothermes comparables à celle obtenue pour 1 : 0,8 échangé deux fois tant par rapport à l'affinité que la capacité maximale d'adsorption (~1,8 mmol g⁻¹). Ces résultats montrent bien que le ratio a son importance et que, finalement, il est possible de diminuer de façon importante la quantité d'amine pour obtenir des performances intéressantes. Cependant, il n'est pas possible d'avoir des capacités d'adsorption aussi fortes en absence d'amine. En effet, même si l'affinité (adsorption complète du césium) reste similaire (0,6 mmol g⁻¹), la capacité maximale d'adsorption est inférieure aux autres matériaux avec une valeur de 1,0 mmol g⁻¹). Une fois de plus, l'importance de la présence de l'amine initiale est mise en avant du fait de son rôle dans l'organisation et la structuration des feuillettes.

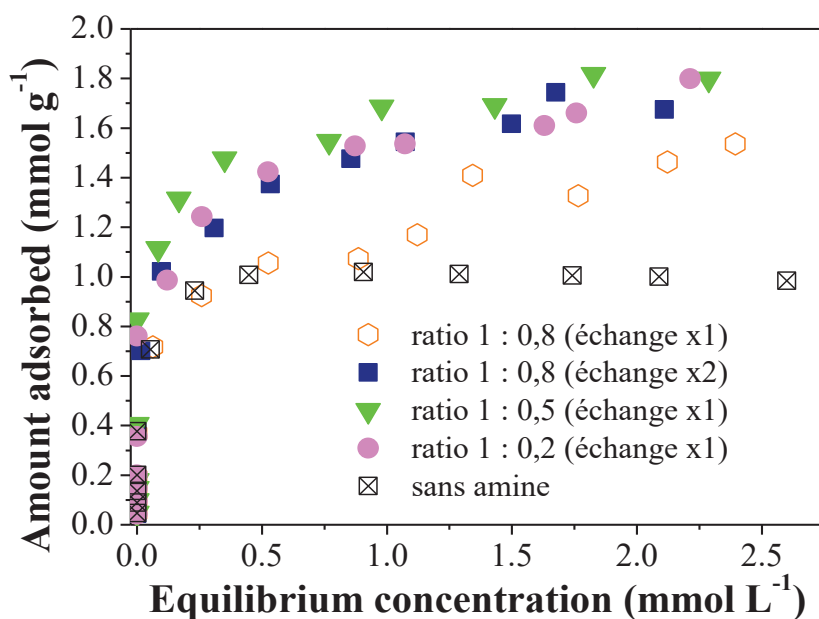


Figure V.47 : Isothermes d'adsorption sur les matériaux vanadates pour des ratios amine : vanadium différents.

1.4.2. Utilisation de différentes amines

Une dernière étude sur ces matériaux a consisté à déterminer les performances de différents solides synthétisés à partir d'amines de différentes longueurs de chaînes. Cette étude permet ainsi de comparer l'impact de l'amine utilisée sur la sorption de césium dans l'eau ultra-pure pour les différents matériaux synthétisés (Figure V.48). Pour cela, les différents solides décrits précédemment et contenant des amines de C7 à C18 sont utilisés. Les isothermes d'adsorption sont alors évaluées après un échange amine-ammonium. Il faut cependant rappeler que le pourcentage d'échange n'est pas le même en fonction du matériau utilisé.

Les résultats montrent clairement un impact des propriétés de l'amine (nature chimique) sur les capacités d'adsorption (pour l'utilisation d'amines linéaires), ainsi que sur le nombre de sites accessibles après échange. Plus la chaîne carbonée diminue (de la stéarylamine C18 à l'heptylamine C7) et plus la capacité maximale d'adsorption (après un échange amine-ammonium) augmente jusqu'à atteindre des valeurs supérieures à 2 mmol g⁻¹. Toutefois, pour le matériau dont la synthèse initiale utilisait la propylamine (C3) et bien que la capacité maximale tende toujours vers la même valeur, l'affinité est beaucoup plus faible. Au contraire, le matériau synthétisé initialement en utilisant une amine C7 propose une affinité importante (adsorption complète du césium) proche de 1,4 mmol.g⁻¹. Ces résultats sont ainsi très

prometteurs pour des applications de type « décontamination nucléaire ». En effet, il est important de pouvoir combiner une bonne affinité à faible concentration en césium, ainsi qu'une grande capacité d'adsorption à plus forte concentration.

À partir de ces différents résultats, le matériau le plus performant semble donc être celui synthétisé à partir d'une heptylamine et ayant subi un échange amine-ammonium (cf Figure V.48).

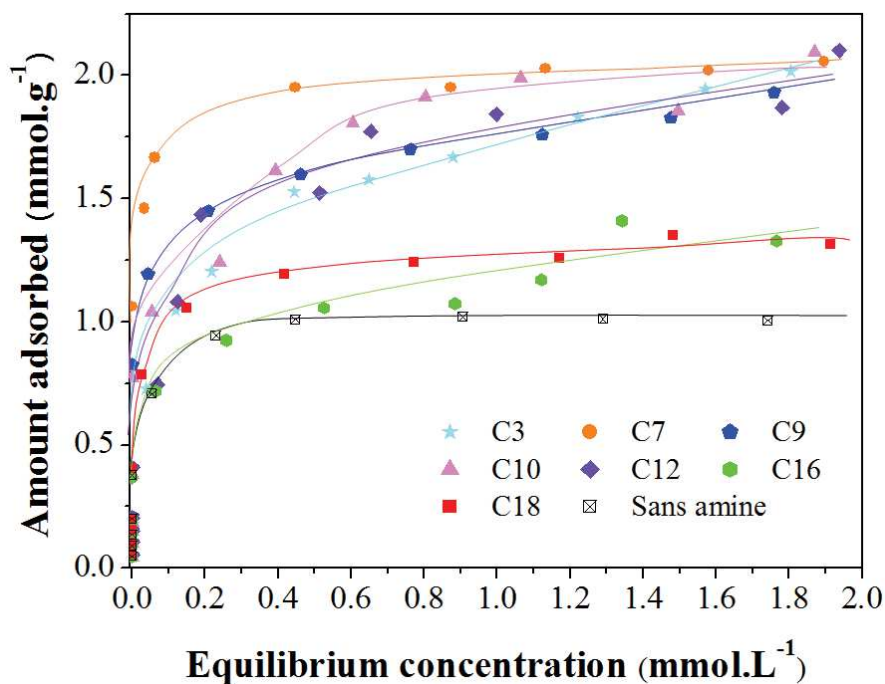


Figure V.48 : Adsorption de césium sur des matériaux à base de vanadates avec différentes longueurs de chaîne dans l'eau ultra-pure

1.4.3. Comparaison entre les vanadates synthétisés à partir d'heptylamine et d'hexadécylamine

1.4.3.1. Étude dans l'eau EUP

Afin de comprendre les performances des matériaux synthétisés à partir d'hexadécylamine et d'heptylamine, une étude a été réalisée sur ces deux solides.

Le chapitre précédent avait permis de mettre en évidence les similarités structurales et chimiques des vanadates contenant de l'hexadécylamine échangés trois fois et ceux contenant l'heptylamine échangés une fois. Un intérêt a été porté sur la comparaison des performances des deux matériaux en présence de césium dans l'eau EUP. La Figure V.49 présente les

performances d'adsorption pour les deux composés considérés. L'isotherme d'adsorption pour le matériau dont l'hexadécylamine est utilisée initialement, présente une affinité très forte jusqu'à $1,1 \text{ mmol g}^{-1}$ et une capacité maximale d'adsorption de $2,3 \text{ mmol g}^{-1}$. Les résultats obtenus sont très prometteurs et supérieurs aux performances présentées dans la littérature ¹⁻³. Ces résultats sont aussi supérieurs aux valeurs obtenues pour le matériau échangé deux fois (Figure V.44b.) montrant que le pourcentage d'amine-ammonium est aussi à prendre en compte pour avoir un matériau dont l'adsorption de césium est optimisée. La comparaison avec le matériau synthétisé à partir d'heptylamine (Figure V.49) permet d'observer deux isothermes similaires aussi bien au niveau de l'affinité que sur la capacité maximale d'adsorption en césium. La morphologie et l'accessibilité des sites sont donc bien des critères importants pour l'adsorption d'ions.

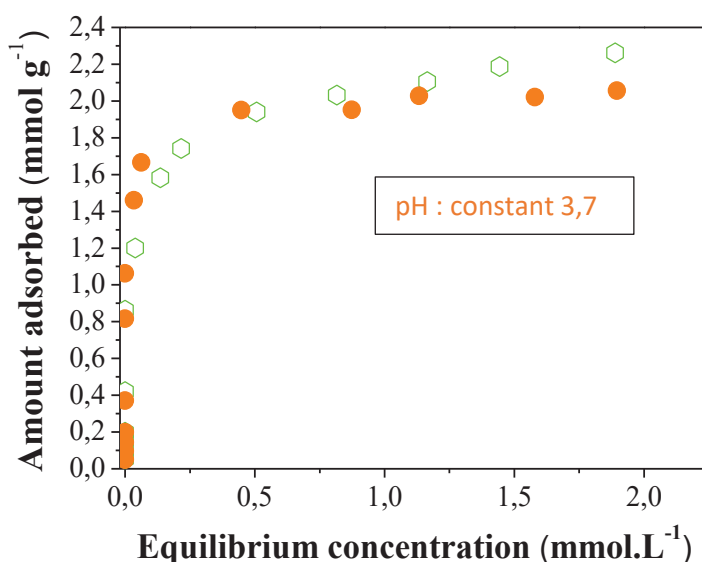


Figure V.49 : Isothermes d'adsorption pour le césium dans les vanadates après trois échanges (vert) et dans les vanadates à base d'heptylamine (orange) dans l'eau ultra-pure

Pour compléter ces résultats, l'étude du relargage des ions ammonium lors de l'échange est étudiée en fonction de l'adsorption de césium dans l'eau ultra-pure dans différents solides (les vanadates dont l'amine est échangée une, deux ou trois fois et le solide contenant l'amine C7 dont l'amine est échangée une fois) (Figure V.50). Deux droites se confondent dans ce graphique, les vanadates échangés une ou deux fois semblent présenter le même comportement lors de l'adsorption de césium. L'équation de la droite $y=x$, montre clairement un échange 1/1 entre l'ammonium et le césium. Cependant, après trois échanges, le comportement est différent

et semble plutôt comparable à celui du C7 échangé une fois. Il semblerait que l'échange avec l'ammonium ne soit pas le seul paramètre à prendre en compte pour ces deux matériaux. Il est possible d'observer une adsorption de césium, sans qu'aucun relargage d'ammonium ne soit réalisé. En effet, le C7 présente par exemple une quantité de $\sim 0,3 \text{ mmol g}^{-1}$ adsorbée mais aucun ammonium n'est détecté en solution. De même pour le solide obtenu avec le C16 et échangé trois fois, la quantité adsorbée sans NH_4^+ relargué est de $\sim 0,2 \text{ mmol g}^{-1}$. Ceci signifie donc qu'un autre ion présent dans la structure est relargué en solution. L'étude du pH des surnageants après adsorption restant constant pour toutes les solutions de vanadates, une hypothèse est établie par rapport à ce changement de comportement. Un échange proton-césium aurait lieu mais les réactions acido-basiques avec le dioxyde de carbone pourraient masquer les variations de pH. Si on considère par exemple le pH du C7, il est évalué à 3,7 pour tous les points de l'isotherme. Le $\text{p}K_{a1}$ de l'acide carbonique étant égal à 6,3, la forme prédominante en solution est H_2CO_3 selon l'équation (1). Il peut ainsi y avoir un rééquilibrage du pH.

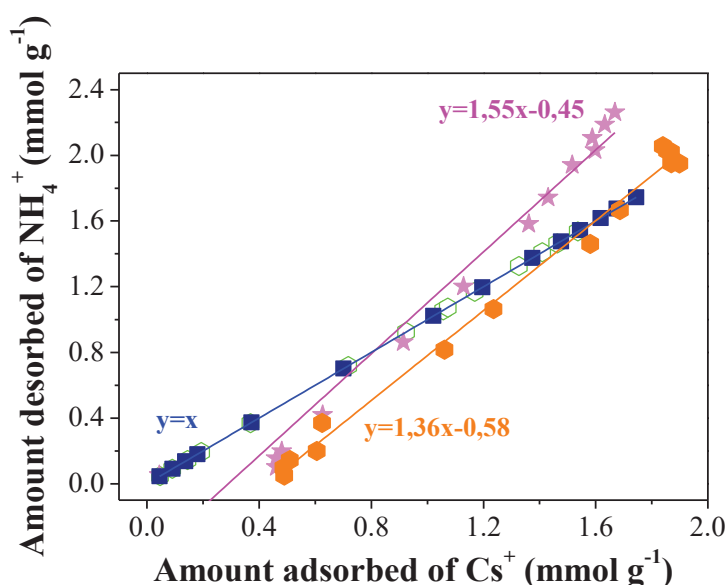


Figure V.50 : Étude du relargage d'ammonium présent dans le matériau lors de l'adsorption de césium pour les vanadates échangés une fois en vert, deux fois en bleu, trois fois en rose et le solide à base de C7 échangé une fois en orange

1.4.3.2. Étude dans l'eau RdE

Les performances des vanadates C16 dont l'échange est réalisé trois fois et le C7 échangé une fois ont été évaluées en milieu compétitif (eau RdE) (Figure V.51). Comme pour les autres

expériences réalisées précédemment (Figure V.44), les deux matériaux voient leurs affinités diminuer en présence d'autres ions en solution ($\sim 0,3-0,4 \text{ mmol g}^{-1}$). Leurs capacités maximales d'adsorption diminuent aussi (par rapport à la Figure V.49). Elles sont de $1,6 \text{ mmol g}^{-1}$ pour le C16 contre $1,2 \text{ mmol g}^{-1}$ pour le C7. Ces diminutions sont dues à la compétition entre le césium et le calcium qui est présent initialement en forte quantité dans RdE. Une différence est ainsi observée au plateau de l'isotherme (bien qu'il faille prendre en compte l'erreur expérimentale). Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la force ionique en solution. De plus, le nombre important de cycles d'échange (amine-ammonium) pour l'hexadécylamine permet un déroulement quasi complet des nanotubes et donc une plus grande accessibilité à certains sites. Après trois échanges, le matériau est homogène sous forme de feuillets plans, tandis que le C7 peut présenter encore quelques conformations présentant des feuillets enroulés.

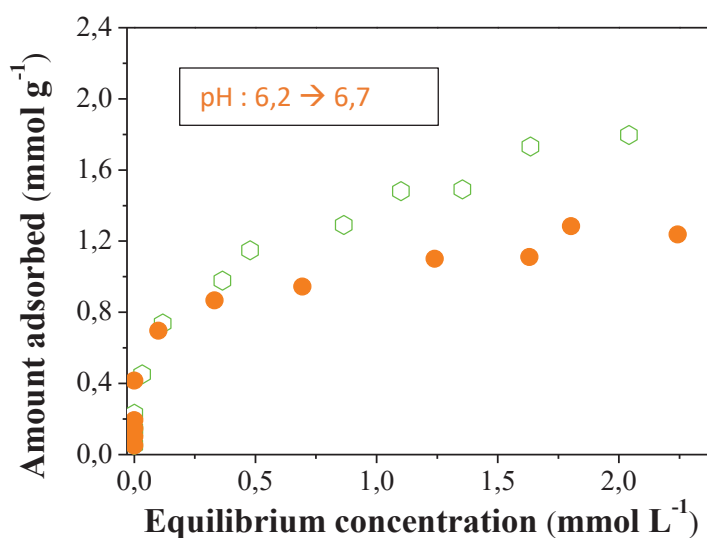


Figure V.51 : Isothermes d'adsorption pour le césium dans les vanadates après trois échanges de l'hexadécylamine (vert) et dans les vanadates à base d'heptylamine (orange) dans RdE

1.5. Adsorption de strontium

Le strontium est un ion qui est souvent associé au césium et il était donc intéressant d'étudier son adsorption dans les nanotubes de vanadates avec hexadécylamine après un ou deux échanges, ainsi que les propriétés de sélectivité dans un milieu compétitif (eau RdE).

1.5.1. Vanadates dont l'amine a été échangée une fois par l'ammonium

Les résultats suivants présentent les performances des vanadates dont l'amine a été échangée une fois par l'ammonium. La Figure V.52 reporte une capacité maximale d'adsorption de $0,8 \text{ mmol g}^{-1}$ et une affinité forte (adsorption complète de strontium) jusqu'à $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$ pour le matériau obtenu après un échange amine-ammonium. En milieu compétitif (RdE), les performances et l'affinité diminuent. Ainsi, une affinité égale à $0,1 \text{ mmol g}^{-1}$ et une capacité maximale d'adsorption de $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$ sont déterminées.

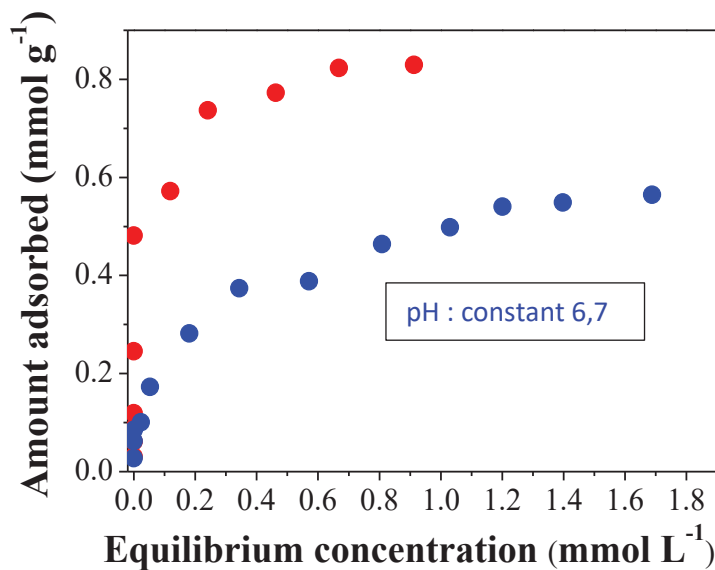


Figure V.52 : Isothermes d'adsorption du strontium dans les nanotubes de vanadates dans l'eau ultra-pure (rouge) et RdE (bleu)

Comme pour l'adsorption de césium, le calcium a également un impact sur la rétention du strontium (Figure V.53). Le magnésium reste en solution et n'est pas adsorbé par le matériau (ou très légèrement) (Figure V.53). Cependant, le calcium est adsorbé initialement quand le matériau est seul dans RdE. Ensuite, il est relargué au cours de l'adsorption de strontium.

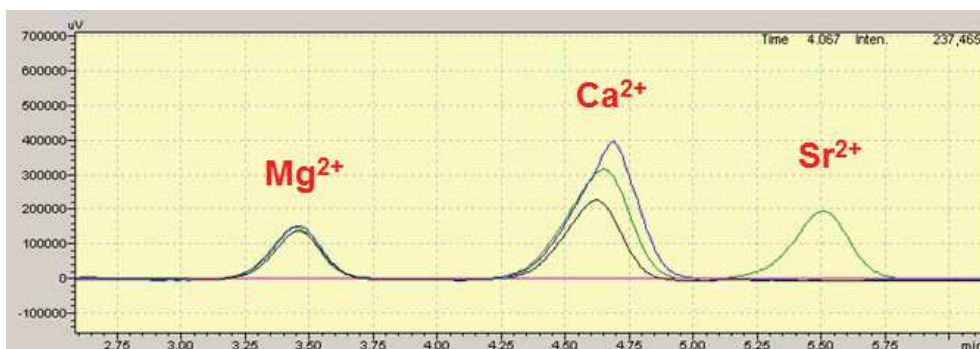


Figure V.53 : Observation par HPLC de l'évolution de la concentration du Mg^{2+} et Ca^{2+} dans RdE seule (bleu), avec les vanadates dans RdE (noir) et dans RdE en présence de strontium (vert)

1.5.2. Vanadates dont l'amine a été échangée une fois par l'ammonium

Pour comparer les résultats obtenus avec ceux pour le matériau ayant subi deux échanges amine-ammonium, les deux isothermes d'adsorption sont mesurées dans l'eau ultra-pure et dans l'eau minérale. Les performances sont comparables au niveau de l'affinité, ainsi que de la capacité de sorption avec une valeur maximale de 0,5-0,6 $mmol\ g^{-1}$ (Figure V.54). Cette similarité dans EUP et RdE s'explique par les changements de structure du matériau et de composition des eaux qui influencent grandement les profils d'adsorption du strontium.

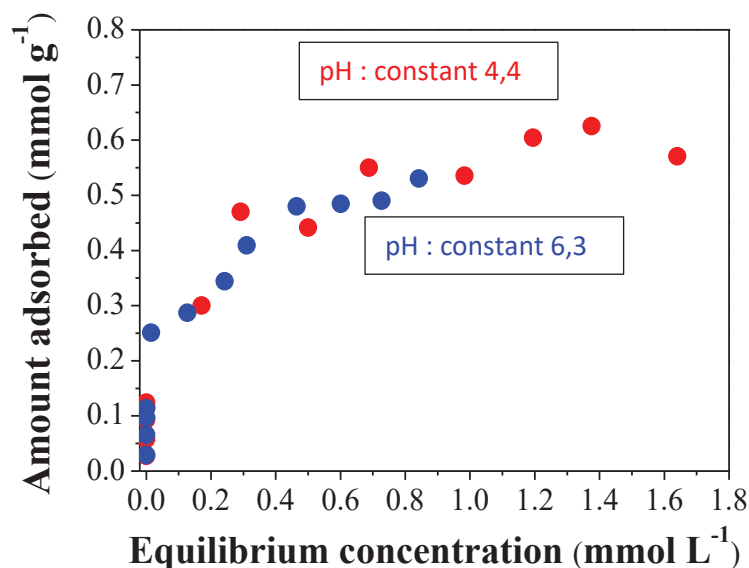


Figure V.54 : Isothermes d'adsorption du strontium dans les nanotubes de vanadates dans l'eau ultra-pure (rouge) et RdE (bleu)

D'après les résultats, les matériaux à base de vanadium synthétisés dans ce travail sont clairement plus intéressants pour la capture de césium que pour celle du strontium. Afin d'étudier la sélectivité, un mélange de $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$ est donc envisagé pour les matériaux échangés une fois et deux fois.

1.6. Adsorption compétitive $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$ dans l'eau EUP

Afin d'obtenir des isothermes comparables à celles réalisées précédemment et de pouvoir comparer les résultats suivants, deux types de mesures ont été réalisées sur les vanadates dont l'hexadécylamine a été échangée une fois ou deux. Dans cette étude, une même quantité (en milli-équivalents) de césium et de strontium est utilisée dans l'eau ultra-pure afin d'obtenir un mélange « 50% de césium-50% de strontium ». Une première expérience est donc réalisée à force ionique constante, c'est-à-dire en gardant une concentration mère de 4 meq L^{-1} au total en ions et en mélangeant donc 2 meq L^{-1} de nitrate de césium et 2 meq L^{-1} de nitrate de strontium. Une deuxième expérience conserve les mêmes concentrations que pour la sorption mono-composante avec 8 meq L^{-1} au total en ions avec 4 meq L^{-1} de nitrate de césium et 4 meq L^{-1} de nitrate de strontium.

1.6.1. Vanadates dont l'amine a été échangée une fois par l'ammonium

La Figure V.55 montre une sélectivité forte vis-à-vis du césium en mélange avec le strontium pour les vanadates dont l'amine a été échangée une ou deux fois par l'ammonium. La capacité maximale d'adsorption est très similaire pour les deux expériences (force ionique constante et mêmes concentrations totales) et correspond à $1,2\text{-}1,3 \text{ mmol g}^{-1}$. Cette valeur est aussi comparable à celle déterminée lors de la sorption seule de césium précédemment ($1,4 \text{ mmol g}^{-1}$).

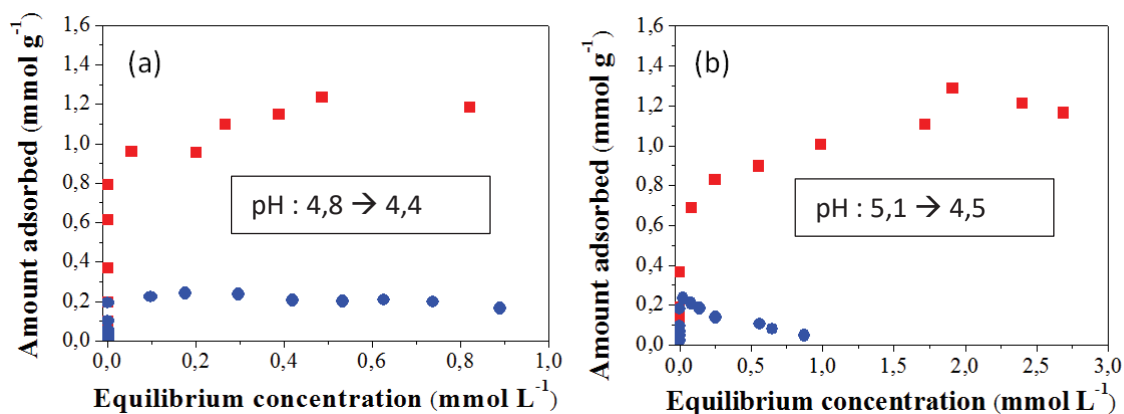


Figure V.55 : Isothermes d'adsorption du mélange césium (carré rouge) / strontium (rond bleu) dans les nanotubes de vanadates échangés une fois (a) à force ionique constante, (b) avec les mêmes concentrations totales dans EUP

L'affinité est cependant différente entre les deux expériences. Une sorption complète du césium est observée jusqu'à 0,8 mmol g⁻¹ (pour l'étude à force ionique constante) mais cette valeur diminue légèrement à 0,6 mmol g⁻¹ pour des concentrations plus élevées. Cette différence est expliquée par la présence d'une plus forte concentration de strontium (4 meq L⁻¹). En effet, la Figure V.55b. présente une adsorption plus importante sur le matériau de Sr²⁺ à faible concentration (adsorption complète de strontium jusqu'à 0,25 mmol g⁻¹ contre 0,20 mmol g⁻¹ pour l'expérience à force ionique constante).

Pour l'adsorption de strontium, à force ionique constante (Figure V.55a.), un pseudo plateau est observé à 0,2 mmol g⁻¹. Cependant, lors de l'augmentation des concentrations en Cs⁺ et Sr²⁺, le phénomène est différent (Figure V.55b.). Une diminution de la concentration en strontium est ainsi observée jusqu'à 0 mmol g⁻¹ pour laisser place à l'adsorption de césium. Les deux cations semblent donc occuper les mêmes sites, mais le strontium présente une interaction avec le feuillet plus faible que le césium, ce qui explique que le strontium soit moins adsorbé en présence d'une grande quantité de césium disponible en solution.

Ces deux études montrent bien la sélectivité forte du matériau du césium face au strontium.

1.6.2. Vanadates dont l'amine a été échangée deux fois par l'ammonium

À titre de comparaison, une étude a été réalisée sur le matériau dont l'amine a été échangée deux fois par l'ammonium à force ionique constante (Figure V.56). L'isotherme d'adsorption de césium présente un palier à 1,35 mmol g⁻¹ ce qui est assez proche des résultats

précédents (1,2-1,3 mmol g⁻¹), ainsi qu'une affinité similaire (0,8 mmol g⁻¹). Pour le cas de l'adsorption de strontium, par contre, une augmentation de la capacité maximale adsorbée est observée jusqu'à 0,35 mmol.g⁻¹. Cette valeur est légèrement plus grande que celle précédente. Elle peut être expliquée par le déroulement des feuillets après deux échanges, ce qui conduit à une accessibilité aux sites plus importante. De plus, le comportement est similaire à celui observé précédemment, avec une légère diminution de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration en césium et en strontium, confirmant ainsi la désorption du strontium vis-à-vis du césium.

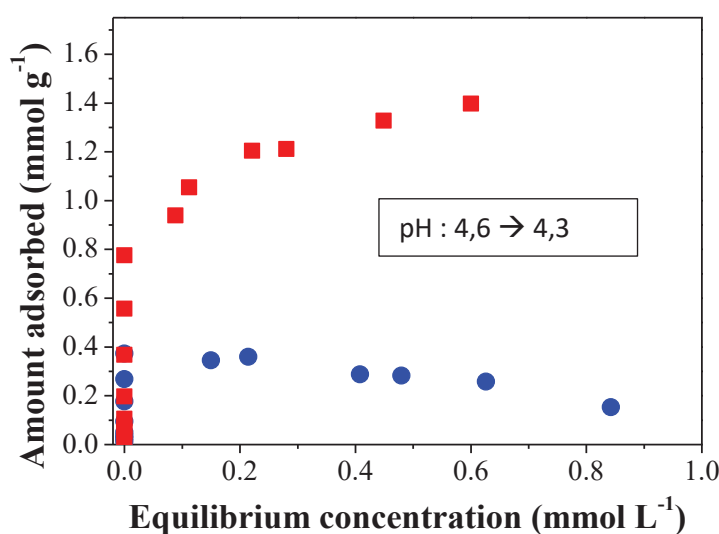


Figure V.56 : Isothermes d'adsorption du mélange césium (carré rouge) / strontium (rond bleu) dans les nanotubes de vanadates échangés deux fois à force ionique constante dans EUP

1.7. Conclusions

Les tests d'adsorption de césium réalisés à partir de nanotubes de vanadates synthétisés avec de l'hexadécylamine ont permis d'observer de bonnes performances pour l'adsorption de césium.

Les performances d'adsorption du Cs⁺ ont été déterminées pour différents matériaux à base de vanadates. Les nanotubes de vanadates non échangés (avec amine) étant hydrophobes, leurs performances sont limitées en solvant aqueux. Pour pallier à ce phénomène, il est important d'échanger l'amine par l'ammonium. D'après les résultats précédents, plusieurs matériaux semblent très prometteurs pour l'adsorption. En jouant sur le ratio vanadium : amine,

et pour les vanadates avec de l'hexadécylamine, un rapport 1 : 0,2 (après un échange) semble suffisant pour avoir des résultats similaires au 1 : 0,8 après avoir subi deux échanges initiaux. Il est donc possible de diminuer de façon importante la quantité d'amine pour la synthèse du matériau. De plus, des études réalisées en faisant varier les longueurs d'amines sur le matériau initial prouvent aussi que ce paramètre est important. Les vanadates synthétisés avec de l'heptylamine (ratio 1 : 0,8) présentent de bonnes performances (plus de 2,0 mmol g⁻¹) dans EUP, similaires aux vanadates avec hexadécylamine échangée trois fois (ratio 1 : 0,8). Il est donc possible de faire varier différents paramètres pour optimiser la sorption de césium.

Dans des milieux plus complexes, comme RdE, une diminution de l'affinité et de la capacité maximale d'adsorption est observée. En effet, le calcium présent en forte quantité dans l'eau choisie entre en compétition lors de la sorption. Cependant, même si le matériau adsorbe initialement le calcium présent en solution, cet ion est désorbé lors de l'adsorption de césium. Ce phénomène signifie que les sites du calcium et du césium sont les mêmes dans le matériau.

À l'inverse, les performances pour l'adsorption de strontium montrent des valeurs plus faibles. De plus, lors de la compétition Cs⁺/Sr²⁺, le matériau montre clairement une tendance à adsorber le césium plutôt que le strontium. Le strontium se désorbe même pour laisser place au césium quand on augmente les concentrations des deux ions.

Les sites de sorption du strontium, calcium et césium semblent être les mêmes et même si le matériau adsorbe initialement le strontium ou le calcium, en présence de césium, ils seront relargués pour laisser entrer Cs⁺.

À travers tous ces résultats, les vanadates sont distinctement des matériaux attractifs pour des procédés de décontamination de césium.

2. Matériaux à base de manganèse

2.1. Adsorption dans eau ultra-pure et eau de source - synthèse avec utilisation d'amine

Les performances des manganates sous forme de nanofleurs sont caractérisées selon les protocoles précédents. Trois milieux sont considérés avec des compositions différentes pour lesquelles certains ions sont majoritaires: l'eau ultra-pure, l'eau RdE (riche en Ca²⁺) et l'eau Mont Roucoux (ou MR) plus pauvre en calcium, mais riche en Na⁺.

2.1.1. Adsorption du strontium

La Figure V.57 présente les performances des manganates pour l'adsorption de strontium à différentes concentrations dans trois milieux différents (EUP, MR, RdE) à température ambiante. Dans EUP, la capacité maximale de sorption du strontium atteint $1,2 \text{ mmol g}^{-1}$ ($2,4 \text{ meq g}^{-1}$) avec une affinité très forte (sorption complète) jusqu'à $1,1 \text{ mmol g}^{-1}$. Les performances mesurées ici sont largement supérieures à celles retrouvées dans la littérature notamment par rapport à l'hydroxyapatite ($0,4 \text{ mmol g}^{-1}$) qui est généralement utilisée comme référence ⁴. Elles sont aussi supérieures aux valeurs proposées pour la bentonite ($0,6 \text{ mmol g}^{-1}$) ⁵ mais elles sont comparables à celles obtenues pour les zéolithes A ($1,2 \text{ mmol g}^{-1}$) ¹.

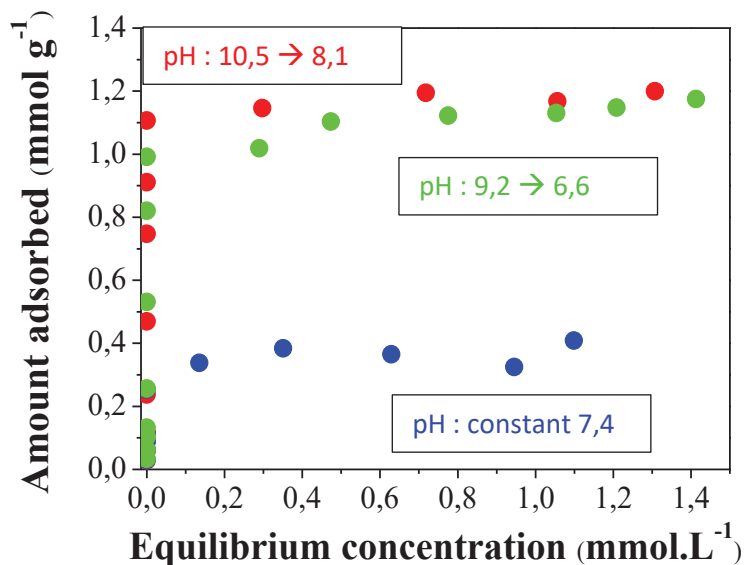


Figure V.57 : Isothermes d'adsorption du strontium dans les nanofleurs de manganates dans l'eau ultra-pure (rouge), MR (vert) et RdE (bleu)

Une étude de la quantité du potassium relarguée dans EUP lors de l'adsorption de strontium est décrite par HPLC sur quelques points (Figure V.58). Les cations compensateurs des nanofleurs de manganates, K^+ , sont ainsi remplacés par les ions Sr^{2+} selon un rapport proche de 1/1 en milliéquivalent. L'équation de la droite $Y=1,2x$ nous montre que les ions strontium sont échangés par deux ions potassium, mais un autre phénomène semble aussi entrer en jeu. En effet la déviation est due au relargage de protons en solution et ainsi à un échange avec les protons. Ce phénomène est confirmé par l'étude du pH en solution. A faible concentration de Sr^{2+} , le pH est très basique : proche de 10. Puis il diminue avec l'augmentation de la concentration et l'adsorption de strontium (~ 8).

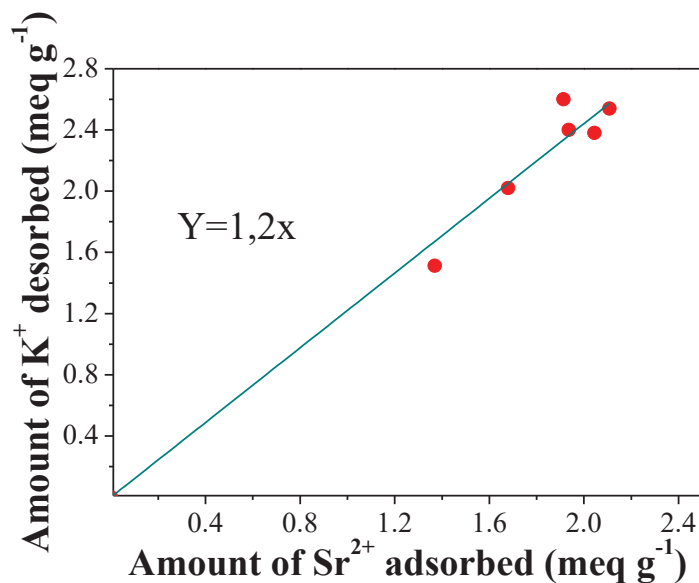


Figure V.58 : Quantité de potassium relarguée lors de l'adsorption de strontium

Quand l'adsorption se déroule en milieu compétitif (RdE ou MR), il est possible de mettre en évidence l'impact des cations présents en solution sur la rétention du strontium. Pour l'eau MR, peu de changements sont observés et la capacité maximale reste à 1,1 mmol g⁻¹ avec toujours une forte affinité (1 mmol g⁻¹). Au contraire, avec l'eau RdE, où le calcium est en plus forte quantité, les performances sont considérablement diminuées à 0,4 mmol g⁻¹. L'impact fort de la compétition des ions est observé en fonction de la concentration des cations. Il a déjà été démontré que le calcium a un impact négatif sur l'adsorption de strontium et qu'il se positionne comme le compétiteur principal pour une composition donnée dans les solutions considérées⁶⁻⁸.

2.1.2. Étude de la compétition du calcium

Afin de vérifier les propriétés de sélectivité du matériau vis-à-vis du calcium par rapport au strontium dans les manganates, une isotherme d'adsorption est réalisée dans l'eau ultra-pure dans les mêmes conditions que le strontium mais pour le calcium (Figure V.59a.). Les résultats montrent que les deux isothermes sont similaires que ce soit au niveau de l'affinité (1,0 mmol g⁻¹) ou de la capacité de rétention maximale (1,2 mmol g⁻¹) ce qui explique la compétition importante des deux ions sur le matériau. En réalisant une solution à 50% de calcium et 50% de strontium (Figure V.59b.), il est aussi possible de confirmer que la compétition entre les deux ions est importante et que le solide adsorbe presque autant les deux ions (~ 0.5 mmol g⁻¹) quand ils sont présents à la même concentration. L'affinité pour le calcium et le strontium est aussi forte et identique jusqu'à 0.5 mmol g⁻¹.

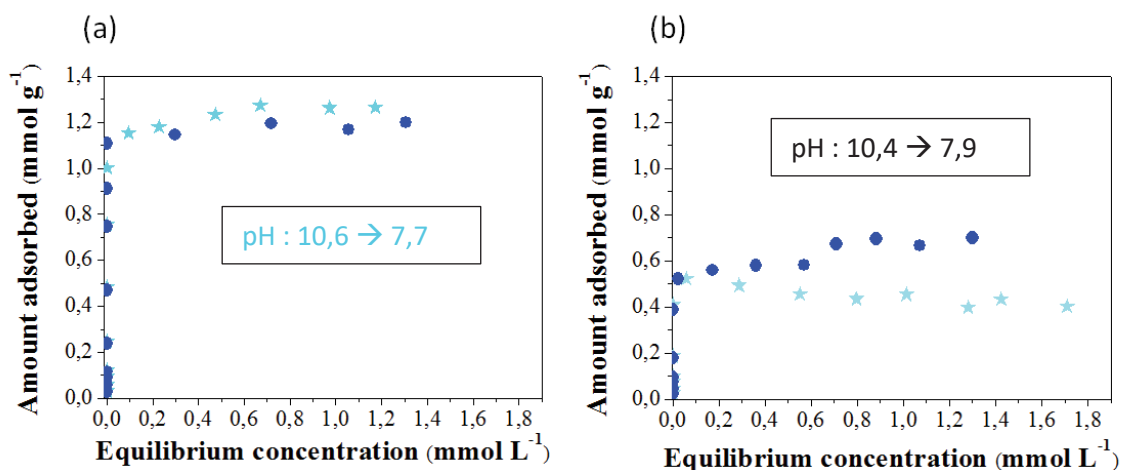


Figure V.59 : Isothermes d'adsorption dans les nanofleurs de manganates dans l'eau ultra-pure pour le strontium (rond bleu) et le calcium (étoile cyan) (a) adsorbé séparément, (b) en co-adsorption

2.1.3. Adsorption de césium

Si l'adsorption de césium sur le matériau est considérée dans les trois milieux donnés précédemment (Figure V.60), l'affinité est très faible (sorption complète jusqu'à 0,1 mmol g⁻¹ dans EUP et 0,05 mmol g⁻¹ dans RdE). Les adsorptions mesurées dans l'eau ultra-pure et dans MR sont assez comparables même si la capacité maximale d'adsorption dans le milieu compétitif est légèrement supérieure (1,1 mmol.g⁻¹ contre 1,0 mmol.g⁻¹ dans l'eau ultra-pure). Cette différence peut être expliquée par la forte force ionique présente en solution. Cependant, une diminution de la quantité maximale adsorbée à 0,6 mmol g⁻¹ est observée dans l'eau RdE riche en calcium, montrant la compétition de cet ion avec le césium.

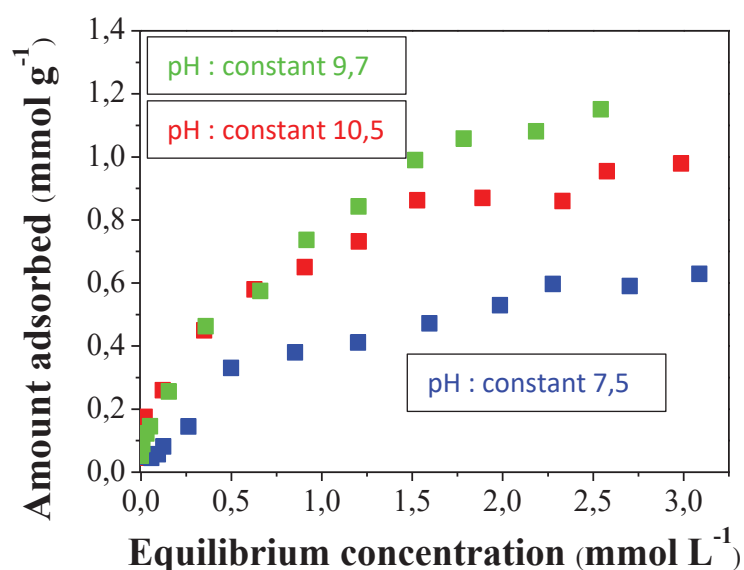


Figure V.60 : Isothermes d'adsorption du césium dans les nanofleurs de manganate dans l'eau ultra-pure (rouge), MR (vert) et RdE (bleu)

La Figure V.61 présente l'évolution des concentrations de Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau RdE. Une légère adsorption de magnésium est ainsi observée dès que le matériau est en solution seul (bleu). Il est relargué faiblement lors de l'adsorption de césium (vert). Le calcium présente un impact beaucoup plus important sur les performances, comme cela a été vu par l'isotherme d'adsorption (Figure V.59). En effet, une importante adsorption du calcium est déterminée par rapport à la quantité initiale en solution.

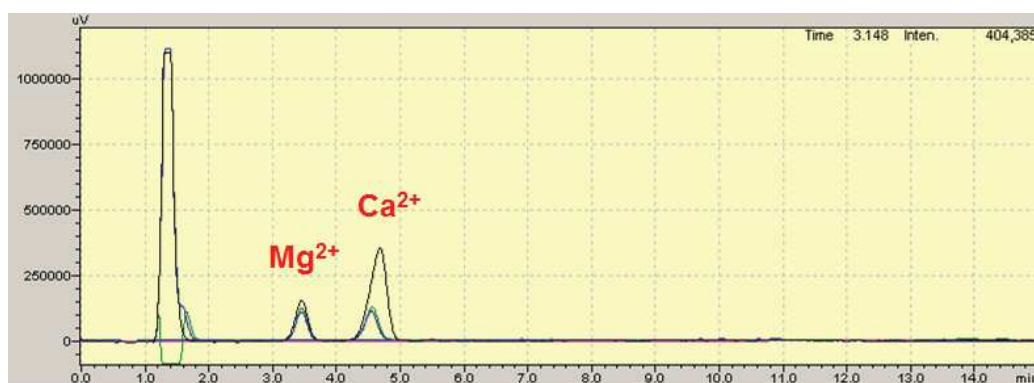


Figure V.61 : Observation par HPLC de l'évolution de la concentration du Mg^{2+} et Ca^{2+} dans RdE seule (noir), avec les manganates dans RdE (bleu) et RdE en présence de césium (vert)

2.1.4. Adsorption pour un mélange Cs⁺/Sr²⁺ dans l'eau EUP

Afin d'étudier la sélectivité du matériau vis-à-vis du césium et du strontium, un mélange Cs⁺/Sr²⁺ (50% de césium et 50% de strontium en milliéquivalent) est réalisé dans l'eau ultra-pure à différentes concentrations (Figure V.62). A faible concentration et pour conserver une force ionique constante (Figure V.62a.) comparable aux isothermes précédentes (Figure V.57 et Figure V.60), tout le strontium présent est adsorbé par le matériau. Cependant, une diminution de l'affinité et de la quantité maximale adsorbée pour le césium est observée à 0,4 meq g⁻¹ (Figure V.62a.). Si la concentration en ions augmente et que les concentrations initiales utilisées sont conservées (4 meq L⁻¹ de césium et 4 meq L⁻¹ de strontium) (Figure V.62b.), il n'y a pas de grosses modifications à faibles concentrations avec une adsorption complète du strontium. De plus, les performances pour l'adsorption de césium sont assez similaires (0,4 meq.g⁻¹). Les concentrations de strontium étant plus élevées, la saturation est observée pour l'adsorption. Un plateau est ainsi déterminé pour la rétention de Sr²⁺ à hauteur de 2,2 meq.g⁻¹ (1,1 mmol.g⁻¹) avec une légère diminution par rapport à la valeur obtenue pour le strontium seul dans l'eau ultra-pure (1,2 mmol.g⁻¹) (Figure V.57) ce qui est expliqué par l'adsorption compétitive du césium sur le matériau.

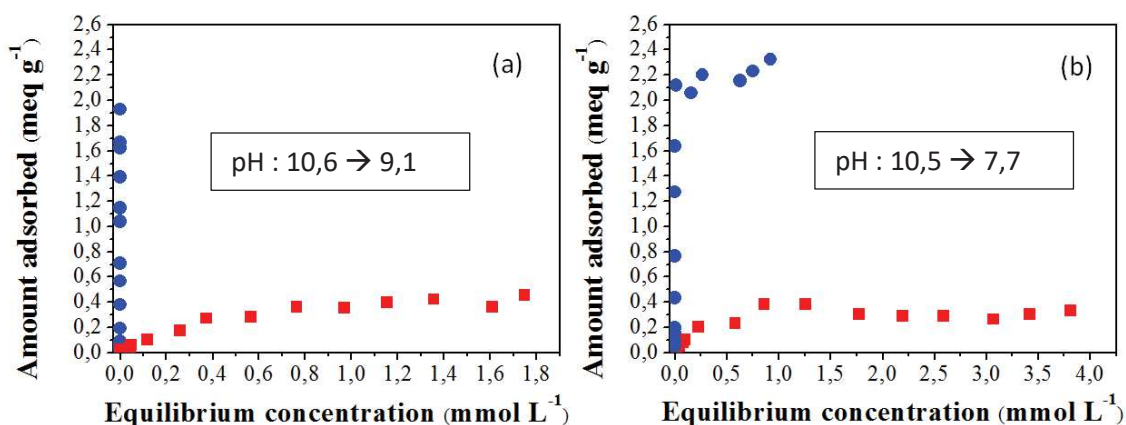


Figure V.62 : Isothermes d'adsorption des nanofleurs de manganates dans l'eau ultra-pure pour un mélange de césium (carré rouge) et strontium (rond bleu) pour une concentration respectivement de (a) 2 et 1 mmol.L⁻¹ et (b) 4 et 2 mmol.L⁻¹

2.1.5. Étude des effets thermiques par micro-calorimétrie des nanofleurs synthétisées avec amine lors de la sorption d'ions

Une étude calorimétrique est réalisée sur les nanofleurs de manganates. La Figure V.63 reporte les enthalpies cumulatives pour l'adsorption du césium, strontium et calcium sur le matériau. L'adsorption du césium apparaît presque comme athermique confirmant ainsi la faible sélectivité du matériau par rapport à cet ion (faible adsorption et très faible affinité). Des calculs DFT, utilisés pour déterminer les enthalpies d'adsorption des ions sur les matériaux à l'état sec, appuient également ce résultat (Tableau V.25). L'énergie calculée par DFT, nécessaire pour adsorber le césium dans l'espace interfoliaire (-196 kJ mol^{-1}), est considérablement plus faible que celle requise pour l'adsorption du potassium (initialement présent dans le matériau) (-252 kJ mol^{-1}). Il faut garder à l'esprit que les valeurs théoriques prennent également en compte l'énergie de gonflement des feuillets, même si cette contribution devrait être relativement faible due aux très faibles variations dans la distance inter-feuillet quand les cations considérés sont échangés. Toutefois ces valeurs ne prennent pas non plus en compte, contrairement à l'enthalpie expérimentale, la variation d'état hydraté des cations entre le cation en solution et le cation dans l'espace interfoliaire (les calculs sont décrits pour l'état sec). Cette tendance peut toutefois expliquer pourquoi les faibles concentrations de césium (Figure V.57b.) ne sont pas suffisantes pour déplacer les ions potassium présents dans le matériau durant la sorption. Il faut donc une plus grande concentration combinée à une force ionique plus importante pour permettre l'échange.

Tableau V.25 : Énergie d'adsorption à saturation pour différents ions sur les nanofleurs de manganates à l'état sec pour des espacements interfoliaires correspondant aux données expérimentales. Valeurs déterminées par DFT avec les énergies d'hydratation pour les ions considérés

Cation	ΔH_{ads} (kJ mol^{-1})	ΔH_{hyd} (kJ mol^{-1}) ⁹
Sr	-1096	-1470
Ca	-1097	-1600
Cs	-196	-280
K	-252	-330

Ce comportement est différent lors du mélange strontium/césium. Dans ce cas-là, les enthalpies expérimentales, reportées en fonction du rapport entre le taux d'échange et le taux

échange maximal, sont endothermiques pour les deux ions (Figure V.63). Les valeurs attribuées à l'adsorption de calcium sont plus grandes que celles pour le strontium, ce qui peut expliquer la forte compétition entre les deux ions. Cette différence de comportement est la conséquence des enthalpies d'hydratation (Tableau V.25) puisque la valeur de Ca^{2+} ($-1600 \text{ kJ mol}^{-1}$) est plus grande que celle de Sr^{2+} (1470 kJ mol^{-1}) tandis que les valeurs d'énergie d'interaction avec la surface calculées sont équivalentes (-1097 et $-1096 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivement) expliquant le comportement similaire du matériau par rapport aux deux ions.

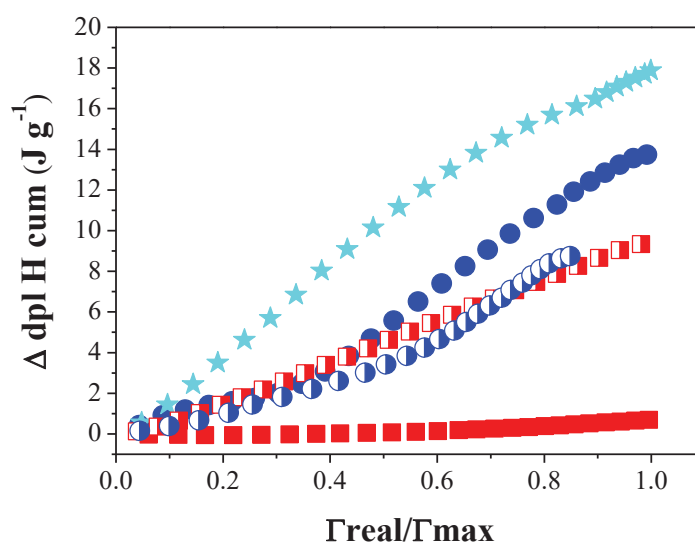


Figure V.63 : Étude calorimétrique de l'échange en fonction du rapport entre le taux d'échange et le taux d'échange maximal pour le césium seul (carré), le strontium seul (rond), le calcium seul (étoile) et le mélange césium/strontium du point de vue du césium (carré bicolor) et du strontium (rond bicolor) dans EUP

2.2. Synthèse sans amine

Des tests de performances sont aussi réalisés sur le matériau sans amine pour déterminer les différences. Les résultats obtenus pour l'adsorption de césium et de strontium semblent similaires aux valeurs précédentes avec une adsorption de $2,5 \text{ meq g}^{-1}$ contre $2,2 \text{ meq g}^{-1}$ pour le strontium et une même capacité maximale d'adsorption de 1.0 meq g^{-1} pour le césium (Figure V.64).

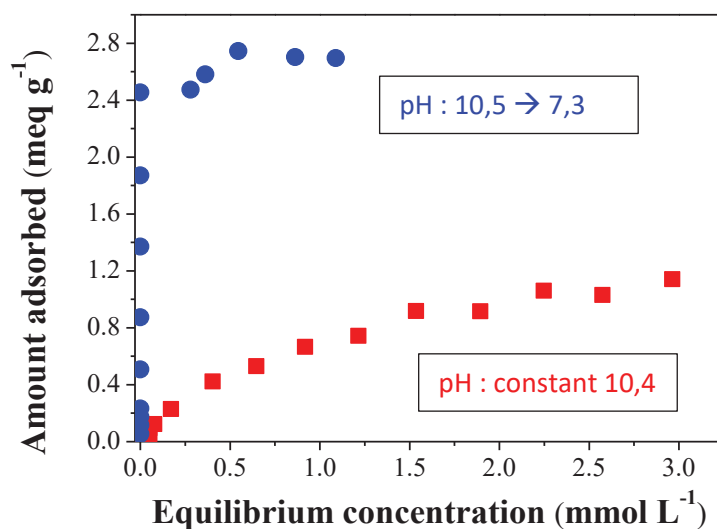


Figure V.64 : Adsorption mono-composante du césium (carré rouge) et du strontium (rond bleu) sur les nanofleurs de manganates dans l'eau ultra-pure

2.3. Conclusion

Les nanofleurs de manganates présentent des performances intéressantes lors de la sorption de strontium. Leur forte affinité et la présence d'une isotherme « quasi idéale » en milieu mono-composant permet d'obtenir des capacités maximales d'adsorption de l'ordre de 1,2 mmol g⁻¹. À titre d'exemple, une synthèse sans amine donne des résultats similaires. Cette sélectivité est conservée lors du mélange césium/strontium, présentant ainsi un matériau intéressant pour des applications de décontaminations de strontium. Dans des solutions plus complexes et notamment dans des compositions fortes en calcium telle que RdE, la compétition forte diminue considérablement les performances. En effet, dans des solutions multi-composantes avec des concentrations plus faibles en Ca²⁺ (eau MR), l'isotherme est assez similaire à celle déterminée dans l'eau ultra-pure. Ces expériences confirment la compétition forte entre le strontium et le calcium.

Afin de comprendre le phénomène de sorption, l'utilisation de la calorimétrie et de la simulation a permis de mettre en évidence les différents effets thermiques. A l'inverse des enthalpies déterminées pour les vanadates, les profils du césium sont ici plutôt athermiques, tandis que la sorption de strontium est, elle, endothermique et inférieure à celle du calcium. Ces différences sont directement liées aux enthalpies d'hydratation des ions considérés (celle du calcium étant plus élevée). Les énergies d'interaction avec la surface calculées pour le strontium et le calcium sont équivalentes, confirmant les résultats précédents.

3. Mélange de matériaux (nanofleurs de manganates synthétisées avec amine et vanadates avec hexadécylamine)

Les expériences précédentes ont montré que les deux matériaux étaient sélectifs à un ion en particulier (Cs^+ pour les nanotubes de vanadates et Sr^{2+} pour les nanofleurs de manganèse). C'est pour cela que des tests ont été réalisés en mélangeant les deux matériaux sous forme de poudre et en étudiant les propriétés de sorption d'un tel composé. Un mélange (50/50 en masse) de nanofleurs de manganèse et de nanotube de vanadate échangés une fois ou deux est préparé. La mise en contact se réalise avec un mélange $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$ et une force ionique constante similaire aux expériences précédentes (2 meq L^{-1} de césium et 2 meq L^{-1} de strontium). La masse totale d'échantillon est la même que celle utilisée précédemment (100 mg de chacun des matériaux) (Figure V.65).

Afin de comparer les valeurs obtenues, il faut noter que la quantité de chaque matériau est divisée par deux, et les performances des références réalisées précédemment sont donc aussi à diviser par deux. C'est-à-dire que la capacité maximale des manganates attendue pour le strontium devrait être de $1,1 \text{ meq g}^{-1}$ (milliéquivalent par gramme de mélange de solide) au lieu de $2,2 \text{ meq g}^{-1}$ et celle des vanadates (dont l'amine a été échangée une fois par l'ammonium) pour le césium de $0,7 \text{ meq g}^{-1}$ au lieu de $1,4 \text{ meq g}^{-1}$.

Sachant que les matériaux adsorbent préférentiellement le strontium pour les manganates et le césium pour le vanadate, l'observation du profil des isothermes nous permet de mieux comprendre le comportement des deux matériaux.

Considérons tout d'abord le cas du strontium. Le mélange de matériaux présente une capacité maximale d'adsorption ainsi qu'une affinité de $0,8 \text{ meq g}^{-1}$ ($<1,1 \text{ meq g}^{-1}$ attendu) (Figure V.65a. et b.) signifiant que les autres ions présents en solution entrent en compétition et notamment les ions NH_4^+ relargués par les vanadates (contre-ions), ou encore les ions césium présents en solution. Cette observation est valable pour les vanadates échangés une fois ou deux par l'ammonium.

La Figure V.65a. présente les résultats pour un mélange de nanotubes de vanadates dont l'amine a été échangée une fois par l'ammonium et de manganates. Une capacité maximale d'adsorption de césium à $0,7 \text{ meq g}^{-1}$ est obtenue pour le mélange. C'est une valeur similaire à ce que nous pourrions attendre des vanadates (Figure V.55a.). Cependant, l'affinité ($0,2 \text{ meq g}^{-1}$) est diminuée, variation probablement due à la présence d'ions potassium relargués par les manganates ou à celle des ions strontium en solution.

Après deux échanges (amine par ammonium) pour les vanadates (Figure V.65b.), une augmentation à $1,0 \text{ meq.g}^{-1}$ de la capacité maximale d'adsorption montre une nouvelle fois l'impact de l'amine et du déroulement des nanotubes. En effet, cette valeur est bien supérieure à celle déterminée pour les vanadates seuls (Figure V.55b.), signifiant que l'augmentation de la force ionique en solution ($\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^+/\text{K}^+/\text{NH}_4^+$) favorise la sorption de césium et/ou que les manganates participent à la sorption de cet ion. D'ailleurs, l'affinité au césium est elle aussi augmentée ($0,4 \text{ meq g}^{-1}$).

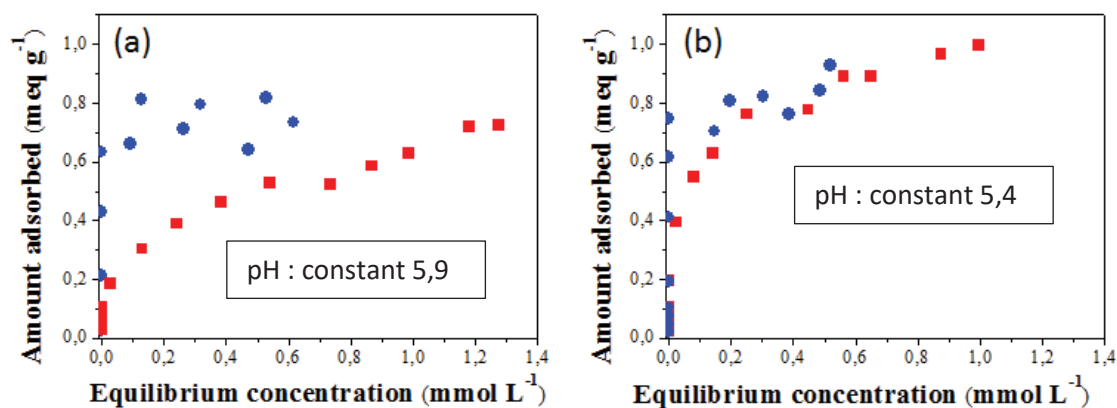


Figure V.65 : Isothermes d'adsorption pour un mélange (50/50) nanofleurs de manganates et nanotubes de vanadates (a) échangés une fois, (b) échangés deux fois, avec un mélange Cs^+ (carré rouge)/ Sr^{2+} (rond bleu) (2 meq.L^{-1} chacun) dans EUP

Le mélange des manganates et des vanadates est donc intéressant à étudier dans un contexte de décontamination nucléaire pour des ions tels que le césium et strontium. Malgré une légère diminution de la capacité de sorption du strontium, celle du césium reste constante ou même supérieure aux performances déterminées précédemment pour les solides purs.

4. Le devenir du matériau

Une étude complémentaire a été réalisée sur les matériaux après saturation en ions: les vanadates contenant du césium et les manganates contenant du strontium. Il est important de caractériser les propriétés des matériaux afin de déterminer leur évolution après capture des éléments radioactifs. Pour cela, différents tests ont été évalués, pour comprendre notamment leur comportement en température, les changements de structures et de morphologie, ou encore élucider les interactions entre l'ion considéré et le matériau.

4.1. Matériau à base de vanadate contenant du césium

Après un échange avec le césium, une première étude décrit la morphologie du matériau et la Figure V.66 montre clairement la conservation de la structure feuillet du matériau qui n'est donc pas affectée par la présence du césium.

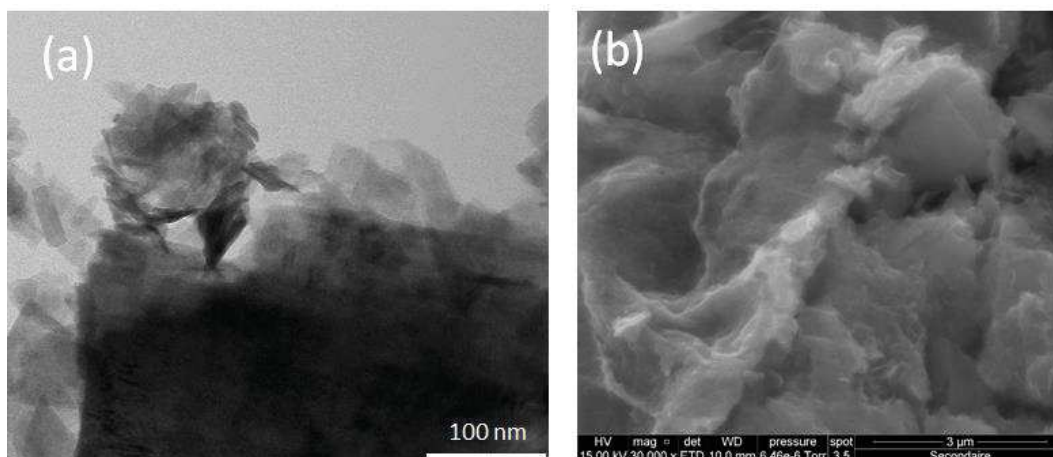


Figure V.66 : Vanadates échangés au césium observés par (a) MET et (b) MEB

Afin de savoir si le césium est fortement lié aux feuillets, une étude est réalisée en plaçant un échantillon de vanadates échangés au césium sous agitation toute une nuit dans EUP. L'échantillon sélectionné est celui échangé avec du césium dans un mélange éthanol/eau (selon le protocole donné précédemment). En effet, la capacité de sorption la plus élevée est pour ce matériau. A l'équilibre, l'échantillon est centrifugé et le surnageant récupéré après filtration sur seringue. Ce surnageant est ensuite analysé par HPLC où le léger relargage d'ions Cs^+ est estimé à $0,13 \text{ mmol L}^{-1}$.

Par ICP, la quantité de césium présente dans l'échantillon solide avant et après lavage est analysée (Tableau V.26). Les valeurs similaires obtenues avant et après échange permettent de confirmer une très faible quantité de césium relarguée.

Tableau V.26 : Pourcentage de césium avant et après agitation dans l'eau, déterminée par ICP

Élément	Pourcentage (%)
Cs avant agitation de 12H	$38 \pm 0,7$
Cs après agitation de 12H	$38 \pm 1,2$

Afin de déterminer les propriétés thermiques du matériau ainsi obtenu, une étude par DSC est réalisée.

La Figure V.67a. présente les profils en température et un premier changement de structure se produit à 200°C puis à 400°C pour s'amorphiser à 600°C. La fusion du matériau est observée à 505°C (DSC Figure V.67b.), puis il recristallise quand l'échantillon repasse à température ambiante. Le matériau obtenu se présente sous l'aspect d'aiguilles (Figure V.68). Il faut cependant noter que, pour éviter que le matériau rentre dans la matrice qui le contient, il faut utiliser un composé réfractaire, comme le platine dans notre cas.

Par DRX, il est possible d'attribuer la formation de deux phases principales après ce traitement thermique: $\text{Cs}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ (JCPDS 01-070-0325) et $\text{Cs}_2\text{V}_5\text{O}_{13}$ (JCPDS 01-070-0326).

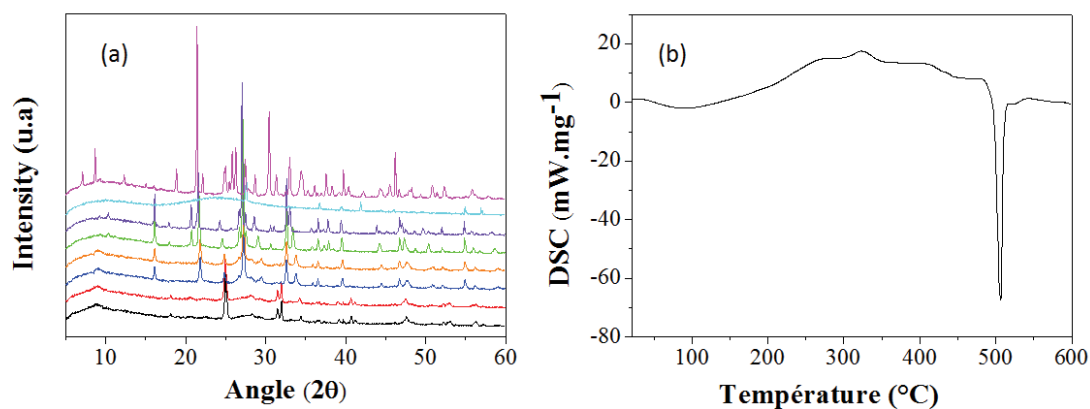


Figure V.67 : (a) Étude thermogravimétrique sous vide des vanadates échangés au césium à 25°C (noir), 100°C (rouge), 200°C (bleu), 300°C (orange), 400°C (vert), 500°C (violet), 600°C (cyan), retour 25°C (rose), (b) courbe DSC des vanadates échangés au césium

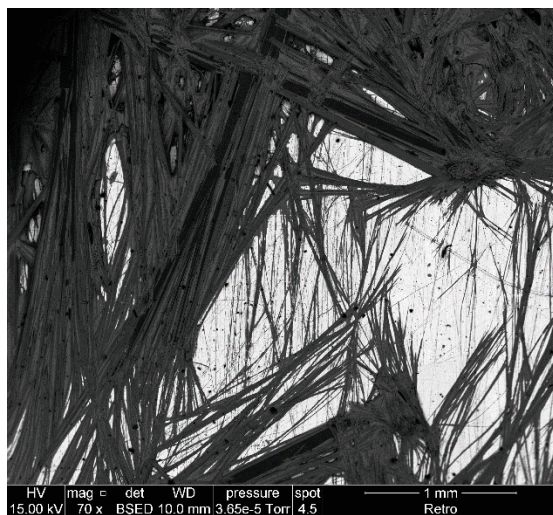


Figure V.68 : Étude MEB (rétrodiffusé) sur les vanadates échangés au césium après changement de phase jusqu'à 600°C et recristallisation. La couleur blanche correspond au platine et la couleur noire au matériau

4.2. Manganates échangés au strontium

De la même manière, une étude similaire est réalisée sur les nanofleurs de manganates échangés au strontium. La Figure V.69a. nous permet d'observer la conservation de la structure nanofleurs après adsorption, ce qui est confirmé par DRX à 25°C (Figure V.70).

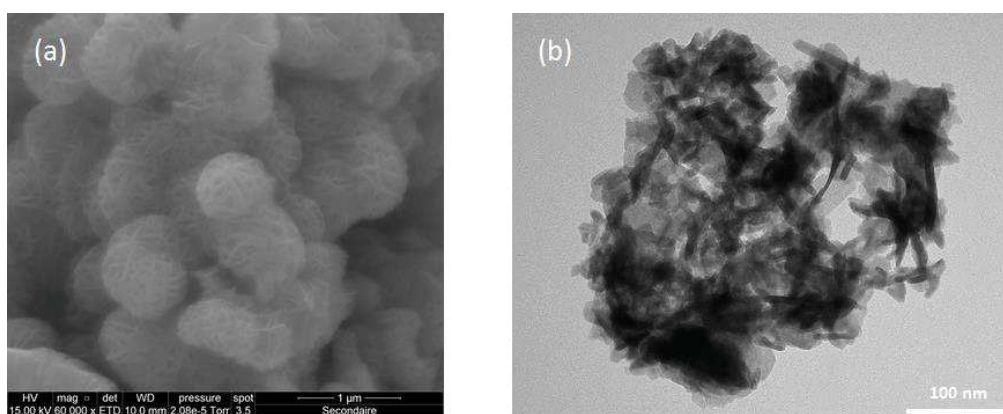


Figure V.69 : (a) Image MEB des manganates échangés au strontium à température ambiante, (b) Image MET des manganates échangés au strontium après traitement à 600°C

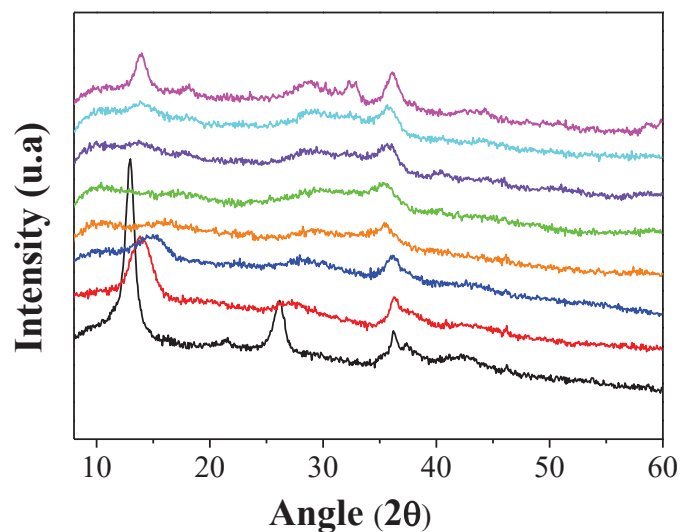


Figure V.70 : Thermodiffraction des manganates échangés au strontium à 25°C (noir), 100°C (rouge), 200°C (bleu), 300°C (orange), 400°C (vert), 500°C (violet), 600°C (cyan), retour 25°C (rose)

Il est possible d'observer une destruction de la structure dès 100°C par thermodiffraction (cf Figure 18) avec une recristallisation à température ambiante, après un traitement jusqu'à 800°C. Une nouvelle phase apparaît et pourrait correspondre à la délitation des nanofleurs comme observée dans la Figure V.69b..

Une étude est réalisée par ICP en plaçant 20 mg de ce composé dans de l'eau ultra-pure pendant 14 heures et un relargage de 40% du strontium est observé, montrant la rétention forte de plus de 60% de l'élément.

4.3. Conclusion

Les différents matériaux obtenus après échange de strontium pour les manganates et de césium pour les vanadates montrent différents comportements. Les vanadates présentent une structure lamellaire feuillet plan, tandis que les manganates gardent leur morphologie de fleurs. Soumis à un traitement thermique, les vanadates subissent une transformation de phase à 500°C, correspondant à une fusion du composé. Lors du retour à température ambiante, les vanadates recristallisent, pouvant peut-être ainsi piéger le césium. Cette propriété pourrait ainsi permettre de couler le matériau dans une matrice poreuse qui contiendrait par la suite le matériau recristallisé et piégé.

A l'inverse, Les manganates restent sous forme de poudre et ils s'amorphisent lors la montée en température. Les tests de mise en contact avec de l'eau ultra-pure montrent que le strontium peut être échangé car retrouvé en partie dans la solution à hauteur de 40%.

REFERENCES

- (1) Faghihian, H.; Moayed, M.; Firooz, A.; Irvani, M. Evaluation of a New Magnetic Zeolite Composite for Removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from Aqueous Solutions: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Comptes Rendus Chim.* **2014**, *17* (2), 108–117.
- (2) Filipowicz, B.; Pruszyński, M.; Krajewski, S.; Bilewicz, A. Adsorption of ¹³⁷Cs on Titanate Nanostructures. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2014**, *301* (3), 889–895.
- (3) Prout, W. E.; Russell, E. R.; Groh, H. J. Ion Exchange Absorption of Cesium by Potassium Hexacyanocobalt (II) Ferrate (II). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 473–479.
- (4) Wen, T.; Wu, X.; Liu, M.; Xing, Z.; Wang, X.; Xu, A.-W. Efficient Capture of Strontium from Aqueous Solutions Using Graphene Oxide–hydroxyapatite Nanocomposites. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (20), 7464.
- (5) Galamboš, M.; Paučová, V.; Kufčáková, J.; Roskopfová, O.; Rajec, P.; Adamcová, R. Cesium Sorption on Bentonites and Montmorillonite K10. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2010**, *284* (1), 55–64.
- (6) Agency for toxic substances and disease registry. Strontium <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp159-c1-b.pdf> (accessed Jun 15, 2017).
- (7) Mangano, J. J.; Sherman, J. D. Elevated in Vivo Strontium-90 from Nuclear Weapons Test Fallout among Cancer Decedents: A Case-Control Study of Deciduous Teeth. *Int. J. Heal. Serv.* **2011**, *41* (1), 137–158.
- (8) Krejci, M. R.; Finney, L.; Vogt, S.; Joester, D. Selective Sequestration of Strontium in Desmid Green Algae by Biogenic Co-Precipitation with Barite. *ChemSusChem* **2011**, *4* (4), 470–473.
- (9) Marcus, Y. A Simple Empirical Model Describing the Thermodynamics of Hydration of Ions of Widely Varying Charges, Sizes, and Shapes. *Biophys. Chem.* **1994**, *51* (2–3), 111–127.

VI. Conclusions et Perspectives

1. Conclusions

Cette thèse porte principalement sur la synthèse de nanostructures lamellaires (nanotubes, nanofleurs, nanofeuillets) par voie hydrothermale sous flux micro-ondes. Grâce à cette technique, un screening de l'impact des paramètres de synthèse sur la structuration et la morphologie des solides obtenus a été décrit afin de les optimiser. Les nanotubes de vanadates et les nanofleurs de manganates ont été obtenus et sélectionnés pour notre application de décontamination d'effluents aqueux. Ces synthèses originales ont clairement permis d'obtenir des solides homogènes.

Dans une première partie, la synthèse et la caractérisation structurale et chimique des nanotubes de vanadates ont été réalisées. Pour cela, différents paramètres ont été testés (le temps de maturation, la durée du traitement hydrothermal ou encore le rapport molaire vanadium:amine). Pour l'agent structurant choisi (l'hexadécylamine), la synthèse optimisée est effectuée avec un rapport vanadium:amine de 1:0,8, une maturation de trois jours et un traitement hydrothermal de 2 heures. L'utilisation de ratios plus faibles pour l'amine ($<0,8$) ne permet pas d'obtenir un bon enroulement des nanotubes et induit plutôt la formation de feuillet plans.

D'autres paramètres peuvent également influencer la formation des solides obtenus. L'effet de la nature de l'agent structurant sur le composé final a également été étudié. En utilisant différentes amines (agent structurant), les conditions de synthèse varient et la structuration et la morphologie des matériaux peuvent également être modifiées. Différentes formulations ont ainsi été élaborées en conservant les paramètres optimisés avec l'hexadécylamine. Cette étude a clairement mis en évidence et permis de mieux comprendre l'impact de la nature de l'amine sur la structuration des vanadates sous forme de nanotubes. Les tests ont été réalisés avec des amines de longueurs de chaînes variables et de structures chimiques différentes (linéaires ou cycliques) de la propylamine (C3) à la didécylamine (C20). Selon l'amine, la présence de nanotubes ou l'absence de l'enroulement des feuillet ont été notées.

Il apparait clairement de ces études, que les amines à chaînes courtes, telle que la propylamine, ne sont pas suffisantes pour atteindre la formation de nanotubes. La morphologie sous forme de feuillet plans obtenue est similaire à la synthèse témoin sans amine. L'agent structurant

apparaît donc comme essentiel pour l'obtention de la morphologie nanotube. Quand la taille de la chaîne aliphatique augmente (de C7 à C18), les feuillets s'enroulent de façon homogène et se présentent sous la forme de nanotubes. Cependant, l'homogénéité de morphologie est exclusivement observée pour les amines à longues chaînes, telles que l'hexadécylamine (C16) ou encore la stéarylamine (C18), dans les conditions de synthèse considérées. Il faut cependant noter que l'utilisation de la didécylamine dans ce cadre ne permet pas d'obtenir un matériau qui puisse être redispersé afin de mettre en œuvre les étapes d'extraction.

Pour aller plus loin, un couplage expériences-simulations moléculaires a permis de caractériser le phénomène d'intercalation des amines primaires et linéaires (du C3 au C18). Il a été clairement prouvé que le mécanisme à l'origine de l'interaction amine-feuillet est le même quelle que soit la longueur de la chaîne carbonée. Ce phénomène est notamment illustré par les corrélations linéaires existant entre les distances interfoliaires et les longueurs de chaînes alkyles. De plus, la simulation moléculaire (de type Monte Carlo) a permis d'analyser les recouvrements entre molécules d'amines. Pour les amines possédant une chaîne courte, un faible recouvrement se produit. Au contraire, quand la longueur de chaîne augmente, le recouvrement est plus important. L'étude des phénomènes a permis de mettre en évidence différents types d'interactions : entre les chaînes opposées, et entre deux chaînes adjacentes. L'angle α entre la chaîne amine et le feuillet vanadate (obtenu par simulations moléculaires) est compris entre 60 et 80 degrés en fonction de la taille de l'amine étudiée.

Dans le cadre de procédés de décontamination, les propriétés d'adsorption d'ions (notamment pour des isotopes non radioactifs tels que le césium et le strontium) ont été évaluées. Cependant, l'amine présente initialement dans le matériau est un paramètre limitant car elle confère son caractère hydrophobe au matériau. Une étape d'échange préliminaire est donc essentielle pour des applications dans des effluents aqueux. Pour cela, l'échange de l'amine par l'ammonium a été envisagé du fait des rayons proches entre l'ammonium et les ions envisagés (Cs^+ notamment). Il a alors été montré qu'il faut faire plusieurs échanges successifs pour déplacer les amines présentes au sein de l'espace interfoliaire et ainsi obtenir un taux d'échange optimal avec l'ammonium. Il faut malgré tout noter que la structure nanotubes se déroule quand le pourcentage d'échange augmente, conduisant à une structuration en feuillets pour tous les matériaux.

Les performances ont principalement été étudiées sur les vanadates dont l'hexadécylamine a été échangée une ou deux fois. Les matériaux apparaissent comme très

sélectifs vis-à-vis du césium par rapport au strontium dans EUP, une étude optimisée a donc été consacrée plus spécifiquement au Cs^+ .

Les solides montrent une grande affinité vis-à-vis du césium dans EUP et dans l'eau minérale (simulant la composition d'une eau de rivière) malgré une légère diminution de la capacité d'adsorption en milieu compétitif. Les résultats montrent que le calcium est un compétiteur important du césium pour ce matériau. En effet, le calcium est tout d'abord adsorbé lorsqu'il est en grande quantité pour être ensuite relargué lors de l'adsorption de césium en grande concentration. De plus, lors d'un mélange césium/strontium dans EUP, le matériau montre clairement une sélectivité envers le césium et une diminution de l'adsorption du strontium en faveur du césium. Ces résultats montrent bien que les sites du matériau sont les mêmes pour le césium, le calcium et le strontium, bien que les interactions avec le césium soient plus fortes.

Il est ainsi possible d'obtenir, après un échange optimisé (trois échanges) de l'hexadécylamine, des capacités de sorption de césium s'élevant à $2,4 \text{ mmol g}^{-1}$ dans EUP. Ces résultats sont supérieurs aux valeurs obtenues dans la littérature pour les zéolithes ou les hexacyanoferrates, rendant le matériau très intéressant pour des applications de décontamination nucléaire. Les résultats montrent ainsi qu'il faut substituer l'amine complètement pour augmenter les performances.

Les résultats prouvent que l'amine apparaît comme un facteur limitant pour la sorption d'ions et que le feuillet plan offre une accessibilité plus importante. La structure nanotube initiale n'est finalement pas nécessaire pour avoir de bonnes capacités et il est même possible de diminuer le rapport vanadium : amine à 1 : 0,5 voire 1 : 0,2 pour obtenir les mêmes quantités de césium adsorbées. La présence de l'amine est toutefois importante car les capacités sont considérablement diminuées en son absence ($1,0 \text{ mmol g}^{-1}$ au maximum). Cependant, l'intérêt de passer par l'étape nanotubes est nécessaire quand on observe que la structuration en feuillets après passage par les nanotubes est bien plus ordonnée que celle obtenue sans passer par les nanotubes. L'amine offre donc la possibilité aux feuillets de s'organiser parfaitement et de limiter ainsi l'hétérogénéité structurale ou le turbostratisme grâce à l'étape nanotubes.

Les études d'adsorption pour des matériaux élaborés avec des amines avec des longueurs différentes pour les groupements alkyles ont permis de montrer que, similairement aux vanadates dont l'hexadécylamine a été échangée trois fois, ceux contenant de l'heptylamine offrent des performances dans EUP très proches après seulement un seul échange. Ce nouveau

matériau permet donc de diminuer les coûts liés à l'échange répété pour les mêmes résultats, ce qui le rend d'autant plus intéressant pour ce type d'applications. Dans l'eau minérale cependant, la capacité maximale des vanadates avec hexadécylamine initialement est légèrement supérieure ($1,6 \text{ mmol g}^{-1}$ contre $1,2 \text{ mmol g}^{-1}$). En effet, l'accessibilité des sites est différente après un ou trois échanges. En outre, l'adsorption de césium semble être irréversible dans les conditions étudiées pour EUP, puisque le césium n'est pas relargué ou en très faible quantité ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) lorsque le solide est remis dans l'eau.

Une autre famille de matériaux a également été synthétisée et caractérisée, cette fois-ci à base d'oxyde de manganèse. Une synthèse hydrothermale sous flux micro-ondes a permis de mettre en évidence la formation homogène de nanofleurs de manganates après deux heures à 190°C en milieu basique. La caractérisation complète (chimique, stabilité thermique, ...) a été réalisée pour décrire le plus précisément possible les propriétés du matériau obtenu.

Les performances du solide ont ensuite été évaluées et il a été montré que les nanofleurs de manganates présentent une forte capacité d'adsorption du strontium (jusqu'à $1,2 \text{ mmol g}^{-1}$). L'étude de la sorption en mélange avec le césium affiche des valeurs de capacité à saturation en strontium proches des valeurs mesurées pour le strontium seul ($1,2 \text{ mmol g}^{-1}$) avec une adsorption faible du césium à $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$. De plus, à l'instar des vanadates, la compétition du calcium limite fortement la sorption de strontium lorsqu'il est présent en grande concentration en solution. En effet, présents en quantités similaires dans un mélange, le Ca^{2+} et le Sr^{2+} s'adsorbent de façon équivalente sur le matériau. Ces résultats sont confirmés par le couplage calorimétrie/simulation moléculaire qui permet d'estimer des énergies d'adsorption dont les valeurs sont comparables pour les deux ions. Les différences observées en calorimétrie entre les deux ions peuvent donc être directement corrélées avec l'énergie d'hydratation plus forte pour le calcium.

Après sorption, les nanofleurs conservent généralement leur morphologie, même si une petite partie se délite. Cependant, si le matériau est remis dans l'eau (EUP) après adsorption, une partie du strontium est relarguée en solution ($\sim 40\%$) montrant ainsi l'échange avec les ions H^+ (adsorption réversible).

Les différents nano-matériaux étudiés dans ce travail sont donc très prometteurs pour un procédé de décontamination de césium et de strontium.

2. Perspectives

Cette étude a soulevé plusieurs questions et certains points sont encore à expliquer en ce qui concerne les mécanismes de synthèses, les procédés de décontamination et par la suite, la mise en forme des matériaux.

Tout d'abord, les mécanismes de formation des nanotubes de vanadates lors de la synthèse et la position des sites d'adsorption restent encore à clarifier en utilisant la complémentarité expériences-simulations afin d'identifier les effets calculés notamment par une étude IR/Raman (interactions entre les ions compensateurs et le réseau). Les études réalisées dans la littérature ne proposent jamais un mécanisme clair. La détermination précise des différents sites dans le matériau pourrait permettre de comprendre la formation des nanotubes ainsi que les sites accessibles lors de l'échange d'ions. Il semblerait, en effet, que l'amine ne soit pas le seul ion à s'échanger et que les ions H^+ participent.

De plus, l'étude des phénomènes calorimétriques lors de la sorption d'ions pourrait nous permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Cependant, plusieurs paramètres sont à prendre en compte : les effets d'adsorption des différents ions, ainsi que les effets thermodynamiques liés aux modifications de structure avec le déroulement des feuillets et le gonflement des feuillets.

De façon plus large, pour les vanadates et les manganates, il est important d'évaluer la stabilité des matériaux en fonction du pH afin de connaître les limites d'applications pour ces composés. De plus, les nanofleurs de manganates peuvent être synthétisés en milieu acide. Il serait ainsi possible de proposer deux matériaux à utiliser selon le pH de la solution à traiter.

Les vanadates synthétisés à partir de l'heptylamine et les manganates présentent des performances prometteuses. Une étude plus complète des phénomènes de sorption du Cs^+ ou Sr^{2+} en milieu « eau de mer » semblent être une étape importante afin d'étudier le comportement des solides dans des milieux de force ionique très élevée. Il faut cependant faire attention aux précipités qui peuvent se former notamment pour le strontium afin d'évaluer la quantité réelle d'ions Sr^{2+} en solution. En effet, une étude des diagrammes de spéciation permet d'affirmer que le précipité produit pour les concentrations utilisées dans cette étude est le $SrSO_4$. De plus, les études en eau de mer sont délicates car peu d'appareillages sont aptes à analyser une matrice dont les concentrations sont si fortes et des dilutions importantes sont ainsi nécessaires. Les faibles concentrations en césium et strontium sont aussi un paramètre limitant. L'ICP-MS semble alors être une solution pertinente. Les premiers résultats (sur les échantillons synthétisés

dans cette thèse) montrent une capacité d'adsorption de strontium pour les manganates très faible. En effet, la forte concentration en calcium dans l'eau de mer limite l'adsorption de Sr^{2+} (comme cela a été vu précédemment). L'isotherme mesurée pour l'adsorption de césium sur les vanadates (après un seul échange amine-ammonium) permet de déterminer une capacité maximale d'adsorption de $0,75 \text{ mmol g}^{-1}$ (Figure A.77 dans l'annexe). Cette valeur représente plus de 50% des performances déterminées dans l'eau ultra-pure alors que l'on observe fréquemment un effondrement de l'adsorption dans des milieux complexes.

Le mélange de solides pourrait ainsi être une solution originale afin de capter les ions compétiteurs à la sorption des ions désirés. Il serait intéressant de mélanger les vanadates avec un autre solide (des zéolithes par exemples) qui aurait une affinité forte avec le calcium et qui permettrait de libérer les sites pour l'adsorption de césium. Il a été vu précédemment que le mélange manganate-vanadate permettait aussi d'augmenter la quantité de césium adsorbé.

En plus d'une mise à l'échelle sur pilote, la mise en forme du matériau à l'aide d'une matrice est essentielle pour des procédés de décontamination. Différentes matrices ont déjà été étudiées dans la littérature mais il faut déterminer celle qui serait la plus performante pour ces solides (polymères, alginates, ...). En outre, une étude de la matrice et du matériau face à la radiolyse est aussi indispensable afin de connaître le devenir du composé dans un milieu radioactif.

Quelques propriétés des vanadates pourraient également être intéressantes pour le devenir du composé. Ils présentent une température de fusion de 505°C lorsqu'ils contiennent du césium. Il serait aussi intéressant de couler le matériau dans une matrice poreuse et d'analyser ensuite une coupe afin de vérifier le piégeage du césium.

Annexes

IV.3.1.2. Caractérisations : nanotubes de vanadates formés avec l'hexadécylamine en tant qu'agent structurant

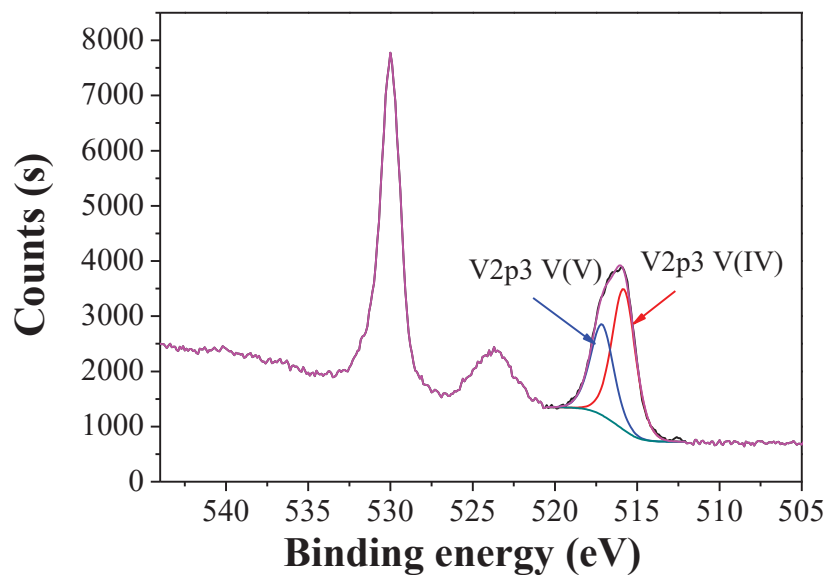


Figure A.71 : Analyse XPS pour déterminer le degré d'oxydation du vanadium dans les nanotubes de vanadates

IV.3.2.2. Caractérisation du matériau échangé

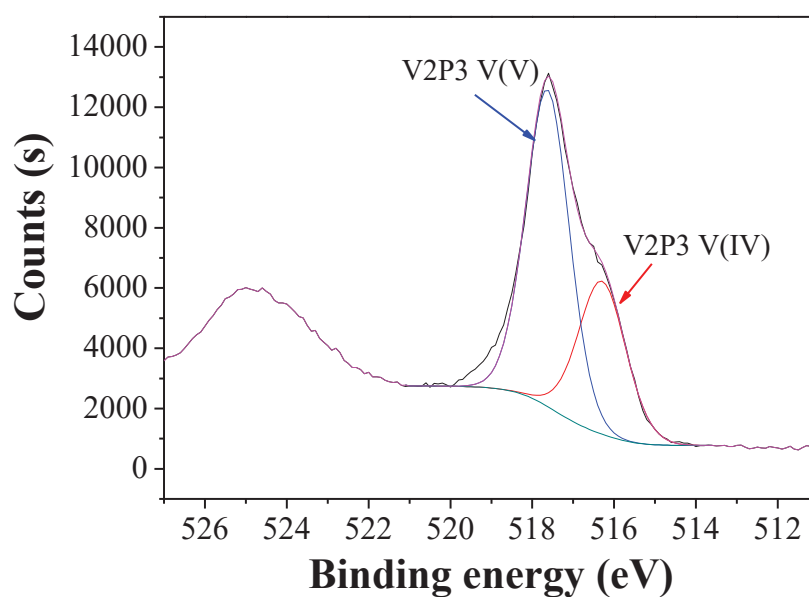


Figure A.72 : Analyse XPS pour déterminer le degré d'oxydation du vanadium dans les vanadates échangés trois fois

IV.3.2.3 Comparaison des matériaux avec heptylamine et hexadécylamine

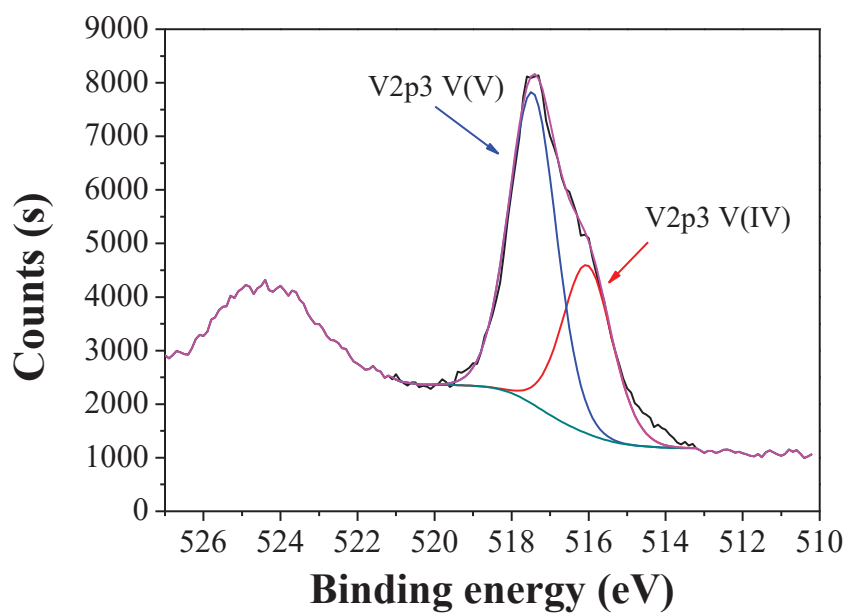


Figure A.73 : Analyse XPS pour déterminer le degré d'oxydation du vanadium dans les vanadates dont l'agent structurant est l'heptylamine

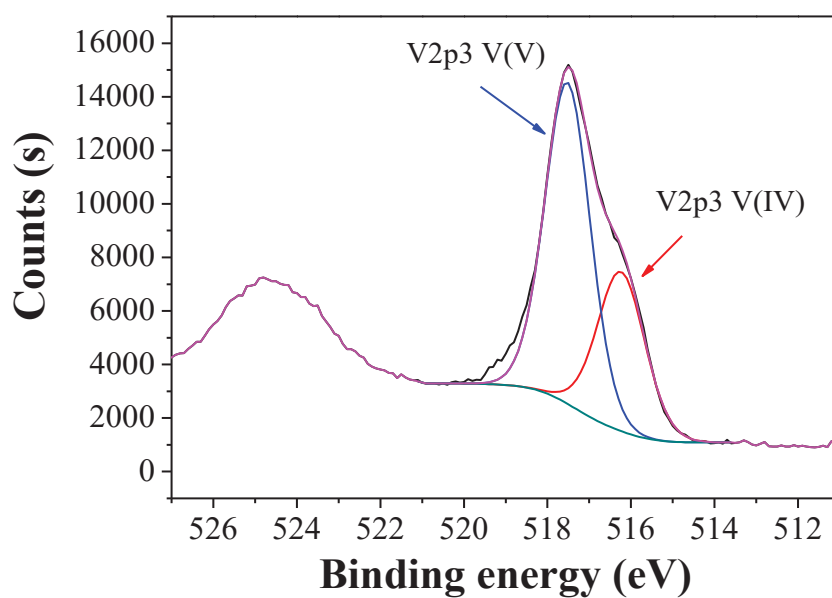


Figure A.74 : Analyse XPS pour déterminer le degré d'oxydation du vanadium dans les vanadates où l'heptylamine a été échangée une fois

IV.4.2. Caractérisation des nanofleurs de manganates

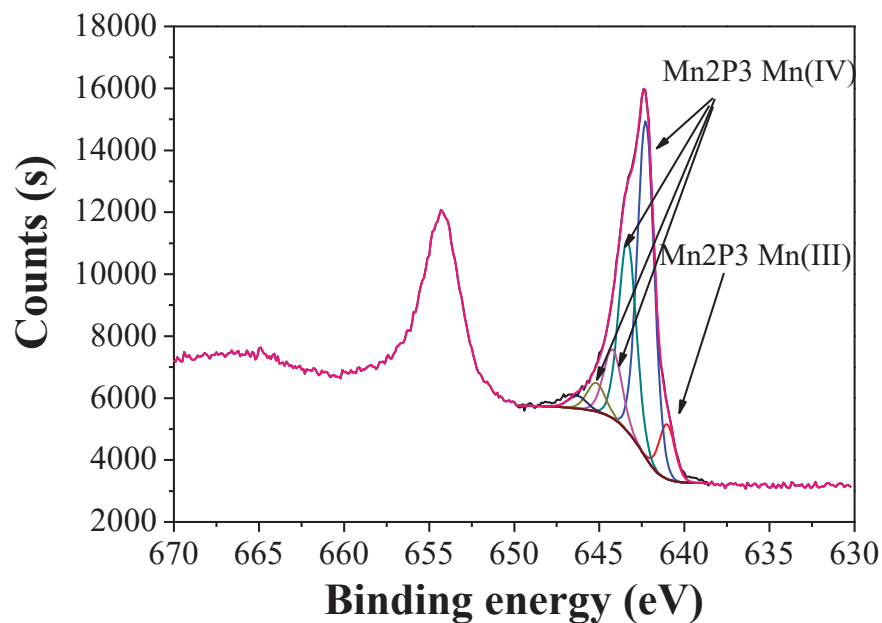


Figure A.75 : Analyse XPS pour déterminer le degré d'oxydation du manganèse dans les nanofleurs de manganates

IV.4.3. Synthèse sans amine

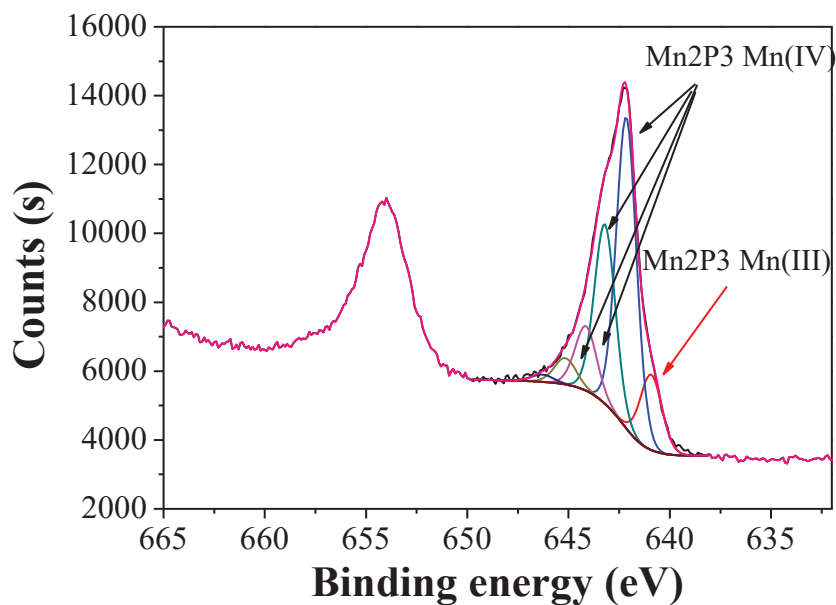


Figure A.76 : Analyse XPS pour déterminer le degré d'oxydation du manganèse dans les nanofleurs de manganates (synthèse sans amine)

VI.2. Perspectives

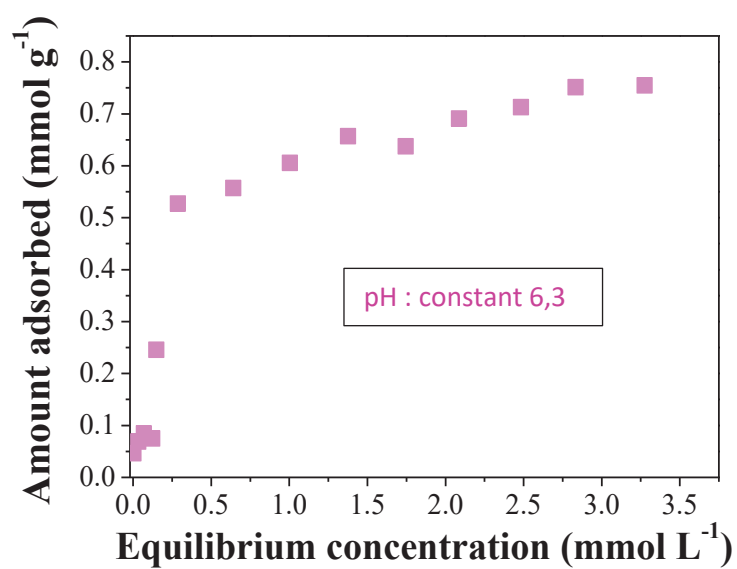


Figure A.77 : Isotherme d'adsorption de césium sur les vanadates (échange amine-ammonium une fois) dans l'eau de mer. Analyse réalisée par la plateforme AETE-ISO de l'OSU OREME