



Utilisation de matériaux poreux de type Metal-Organic Framework (MOF) pour l'adsorption de molécules gazeuses (I₂, RuO₄) dans le contexte d'un accident de réacteur nucléaire

Maeva Leloire

► To cite this version:

Maeva Leloire. Utilisation de matériaux poreux de type Metal-Organic Framework (MOF) pour l'adsorption de molécules gazeuses (I₂, RuO₄) dans le contexte d'un accident de réacteur nucléaire. Radiochimie. Université de Lille, 2021. Français. NNT : 2021LILUR009 . tel-04438507

HAL Id: tel-04438507

<https://theses.hal.science/tel-04438507>

Submitted on 5 Feb 2024

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.

Utilisation de matériaux poreux de type Metal-Organic Framework (MOF) pour l'adsorption de molécules gazeuses (I_2 , RuO_4) dans le contexte d'un accident de réacteur nucléaire

<i>Rapporteur</i>	M. Philip Llewellyn	Docteur - ingénieur HDR – Total - Pau
<i>Rapporteur</i>	M. Jean-Louis Paillaud	Directeur de recherche CNRS – Université de Haute-Alsace
<i>Examineur</i>	Mme. Caroline Mellot-Draznieks	Directrice de recherche CNRS – Collège de France
<i>Examineur et Président du jury</i>	M. Alain Moissette	Professeur des universités – Université de Lille
<i>Directeur de thèse</i>	M. Thierry Loiseau	Directeur de recherche CNRS – Université de Lille
<i>Co-directeur de thèse</i>	M. Christophe Volkringer	Professeur des universités – Centrale Lille
<i>Membre invité</i>	M. Philippe Nerisson	Docteur – ingénieur – Institut de radioprotection et de Sûreté Nucléaire - Cadarache

Thèse soutenue publiquement le 29 Janvier 2021

Thèse réalisée en collaboration entre l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide UMR CNRS 8181 et le Laboratoire Expérimentation Environnement et Chimie IRSN

Table des matières

Remerciements	7
Introduction générale.....	9
Références	13
Chapitre I - Etude bibliographique.....	16
1. Contexte.....	16
1.1. L'industrie nucléaire	16
1.2. Fonctionnement d'un réacteur nucléaire	16
1.3. Accident nucléaire.....	18
2. L'iode.....	21
2.1. Caractéristiques générales	21
2.2. Applications	23
2.3. Effets biologiques.....	24
2.4. Description des espèces iodées.....	24
2.5. Analyses de l'iode	25
3. Le ruthénium.....	29
3.1. Caractéristiques générales	29
3.2. Applications	30
3.3. Effets biologiques.....	31
3.4. Description des oxydes.....	31
3.5. Conditions de production de ruthénium en cas d'accident nucléaire grave.....	35
4. Systèmes de mitigation utilisés dans l'industrie nucléaire	37
4.1. Système français.....	38
4.2. Autres systèmes utilisés à l'étranger	39
4.3. Les filtres à barbotage	39
5. Les matériaux poreux	40
5.1. Les matériaux poreux utilisés dans les systèmes de mitigation.....	41
5.2. Autres matériaux poreux issus de la recherche académique pour la filtration de produits de fission gazeux	43
6. Les matériaux à charpente métal-organique – MOFs.....	46
6.1. Description des MOFs.....	46
6.2. Capture de l'iode dans les MOFs	49

6.3.	Capture de ruthénium dans les matériaux MOFs	60
7.	Références	67
 Chapitre II - Étude de la capture de l'iode gazeux par des composés MOFs de type UiO-n.....		
		74
1.	Synthèses des composés UiO-n.....	75
1.1.	Synthèses des ligands organiques non commerciaux.	76
1.2.	Synthèses des composés UiO-n.....	82
1.3.	Description structurale des composés UiO-n	85
1.4.	Caractérisation des composés UiO-n.....	89
2.	Description du montage pour la capture de l'iode gazeux	94
3.	Etude de l'influence de la synthèse et de la fonctionnalisation de MOF de type UiO-66 sur la capture de I ₂	97
4.	Etude de l'influence combinée de la taille des pores et de la fonctionnalisation	103
4.1.	Cinétiques d'adsorption d'iode dans les composés UiO-67, UiO-68 et dérivés.....	103
4.2.	Intégrité structurale des composés UiO-n imprégnés par l'iode gazeux	104
4.3.	Etude de la désorption thermique de l'iode piégé dans les composés type UiO-n	109
4.4.	Analyse par spectroscopies UV et RAMAN de l'interaction iode charpente dans UiO-66 et UiO-66-NH ₂	112
5.	Conclusion	127
6.	Bibliographie	129
 Chapitre III - Production et mise en forme de matériaux de type UiO-66 comme absorbants de l'iode radioactif (131I) en conditions accidentelles (irradiation gamma, air humide, température)		
		132
1.	Bref état de l'art sur la granulation.....	132
2.	Présentation de la plateforme UPCAT	137
3.	Synthèses « scale-up » des composés UiO-66/UiO-66-NH ₂	139
3.1.	Synthèse de UiO-66	139
3.2.	Synthèses de UiO-66-NH ₂	143
4.	Procédé de mise en forme.....	146
4.1.	Protocoles expérimentaux	146

4.2.	Caractérisation de UiO-66 à l'issue de l'opération de mise en forme	147
4.3.	Caractérisation de UiO-66_NH ₂ à l'issue de l'opération de mise en forme	149
5.	Stabilité chimique de UiO-66_NH ₂ vis-à-vis de la vapeur d'eau	151
6.	Résistance de UiO-66 et UiO-66_NH ₂ vis-à-vis de l'irradiation gamma	154
6.1.	Présentation de l'installation IRMA	155
6.2.	Effet de l'irradiation gamma sur les solides UiO-66 et UiO-66_NH ₂ mis en forme	156
6.3.	Effet de l'irradiation gamma sur des phases pulvérulentes hydratées UiO-66 et UiO-66_NH ₂	160
6.4.	Etude de l'influence du modulateur de synthèse pour la préparation de UiO-66	166
7.	Rétention de l'iode marqué au sein de UiO-66_NH ₂ dans l'installation EPICUR .	171
7.1.	Présentation de l'installation EPICUR et du dispositif de marquage	171
7.2.	Résultats	176
7.3.	Analyses du MOF après l'expérience EPICUR	177
8.	Calcul du facteur de décontamination pour l'adsorption de l'iode dans UiO-66_NH ₂ (SAFARI)	179
8.1.	Description de l'installation SAFARI	179
8.2.	Facteur de décontamination de l'iode dans UiO-66_NH ₂	181
9.	Conclusions	181
10.	Bibliographie	184
Chapitre IV - Etude de la capture de RuO ₄ gazeux par le composé MOF UiO-66_NH ₂		188
1.	Présentation du Banc SAFARI	188
1.1.	Description du montage	188
1.2.	Calcul du facteur de décontamination	190
2.	Protocole d'un essai avec mise en place du composé MOF UiO-66_NH ₂	192
3.	Calcul du facteur de décontamination pour le composé UiO-66_NH ₂	192
4.	Analyses de l'échantillon de UiO-66_NH ₂ après test de filtration du RuO ₄	195
5.	Hypothèses et discussions sur la réaction entre RuO ₄ et UiO-66_NH ₂	207
6.	Conclusion	212
7.	Bibliographie	214

Conclusion générale et perspectives217

Annexes221

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à mes encadrants : mon directeur de thèse Thierry Loiseau, directeur de recherche CNRS et responsable de l'équipe « **MAT**ériaux **HYB**rides », mon co-directeur de thèse Christophe Volkringer, professeur des universités à Central Lille et mon tuteur IRSN Philippe Nerisson, docteur ingénieur à l'IRSN.

Je remercie Thierry pour ses conseils, de m'avoir intégrée dans son équipe, de m'avoir guidée au cours de mes trois années et deux mois et de m'avoir accordé sa confiance pour la réalisation de cette thèse.

Je remercie Christophe qui a été le premier à croire en moi et en mes compétences, dès le premier entretien je me suis toujours sentie soutenue et redevable. Ce jour-là, j'ai rencontré un chercheur toujours plein d'idées et de conseils. Durant toute ma thèse, j'ai été encadrée et encouragée, et cela même dans la période la plus compliquée des thésards et pour cela je le remercie.

Enfin je remercie Philippe pour m'avoir fait découvrir le monde du nucléaire, même à distance son encadrement m'a permis d'apprendre et d'avancer. Durant mes courts séjours à Cadarache, il a toujours fait en sorte que je me sente comme chez moi, dans mon labo à Lille.

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury : Philip Llewellyn docteur ingénieur à Total, Jean-Louis Paillaud directeur de recherche CNRS à Mulhouse, Caroline Mellot-Draznieks directrice de recherche CNRS au Collège de France et Alain Moissette professeur à l'Université de Lille d'avoir accepté de lire mon manuscrit avec attention et d'avoir enrichi mes travaux lors de la discussion durant ma soutenance.

Je tiens également à remercier l'ensemble de mes collaborateurs de l'IRSN et de Lille : Olivia Leroy et Laurent Cantrel (L2EC/Cadarache) pour les expériences sur EPICUR, Carina Balland, Hortense Desjonquères et Stéphane Poirier (SCA/Saclay) pour les expériences sur IRMA, Jérémy Dhainaut et Sébastien Royer (MATCAT/UCCS) pour la synthèse et mise en forme des MOFs, Till Bousquet et Lydie Pelinski (CASECO/UCCS) pour la partie chimie organique, Jean-François Paul et Siwar Chibani (MODSPEC/UCCS) pour les calculs d'énergies, Frédérique Pourpoint (RM2i/UCCS) pour les analyses RMN, Marielle Huvé (MISSP) pour les analyses MET et une nouvelle fois Alain Moissette pour la spectroscopie Raman.

Je remercie ensuite les personnes qui font tourner les laboratoires, « les petites mains » : Philippe Devaux qui a sauvé de nombreuses... nombreuses fois mes expériences, sans lui j'aurai passé ces trois ans à essayer de réparer les machines du laboratoire, Edouard Capoen et Maxence Vandewalle pour la partie technique, Laurence Burylo, Frédéric Capet et Pascal Roussel du plateau RX, Nora Djelal pour les ATG, Virginie Buchet, Eric Trehoux, David Porier et Barbara Declerck-Boulanger pour la partie secrétariat, Alice Viretto pour la formation MEB et Carine Boucault pour les analyses ICP.

Je remercie également mes stagiaires : Elise Leclercq à Lille, merci pour toutes ces synthèses, Florent Bernard et Antoine Coudoux à Cadarache, merci pour toutes ces analyses.

Ensuite j'aimerais remercier Natacha Henry pour son aide et son soutien, merci d'avoir été là.

Mes prochains remerciements vont aux nombreux thésards et post-doc que j'ai pu rencontrer. Les anciens : Nicolas Martin, Raynald Giovine (big brother), Sarah Nicoud (court Sarah !), Martin Pajot (pour toutes nos discussions près de ma hotte), Maxime Dufaye (pour tes figures de style), Paul-Henri Imbert (il est Fada celui-là !), Bastien Leclercq (pour être resté après 19h), Florian Joly (Jean-Mi) et Artem Belonosov. Les moins anciens : Matthieu De Campos, Anastasiia Zadioa, Diiana Nekrasova et Hanaa Houjeij. Les nouveaux : Florian Venel (le nouveau Raynald), Clément Leviel (Jafar), Batoul Almoussawi, Eléonora Abi-Rached, Nicolas Montroussier (va rédiger ton rapport !), Julien Dupont (ne t'inquiète pas ta GC arrive), Nelly Couzon (la post-doc découpeuse de tissu), Bakytzhan Yeskendir (Jan remue toi !), Carmen Ciotonea (M^{elle} Réacteur 5L), Coralie Alvarez (Coralie ça fuit là !), Elouan Le Fessant et mon duo qui a rendu ma dernière année plus belle, joyeuse et agréable Despoina Andriotou et Soukaina Mountadir (« Well, sometimes I go out by myself And I look across the water »). Et les très nouveaux : Julie Nguyen-Sadassivame et Pedro Henrique je vous souhaite bon courage, je suis certaine que vos thèses se passeront bien car je vous lègue mes encadrants prenez soins d'eux.

Enfin mes derniers remerciements vont à ma famille, mes parents qui m'ont toujours soutenue dans mes démarches, mes frères, mes amis de longue date, Margot pour les illustrations et Nicolas merci d'être dans ma vie.

Introduction générale

En France, le secteur de l'énergie nucléaire est une des industries phares de l'économie française, qui s'appuie sur 18 sites de centrales nucléaires, produisant 72% de l'électricité annuellement consommée dans notre pays.

La technologie nucléaire présente certains avantages par rapport aux autres énergies, notamment fossiles. En effet, ses émissions de gaz à effets de serre sont parmi les plus faibles, et les déchets générés, bien que certains soient hautement radioactifs, constituent des volumes modérés, stockés sur des sites dédiés, et ne sont pas polluants stricto sensu.

Cependant, comme nous le rappelle la catastrophe nucléaire de Fukushima au Japon (11 mars 2011), le risque d'accident ne peut pas être négligé malgré sa faible probabilité, et ses conséquences sur l'environnement et les populations deviennent alors dramatiques.

Lors d'un relargage accidentel de matières radioactives, les espèces chimiques gazeuses radiotoxiques apparaissent comme les plus difficiles à maîtriser et confiner dans ces conditions extrêmes, surtout dans les premiers temps d'une catastrophe. En effet, celles-ci, composées d'isotopes artificiels volatils très radioactifs, issus des multiples réactions de fission nucléaire (I, RuO₄, Xe, Kr...), ont une aptitude à se disséminer très rapidement dans la géosphère, en suivant différentes voies naturelles, que ce soit les circuits des vents et des nuages, ou, à une échelle moindre, les courants marins ou fluviaux. Une contamination radiologique avec un impact écologique fort, peut alors avoir lieu très rapidement, sur de grandes surfaces de territoires, qui ignorent les frontières des états de la planète.

Dans le cadre de ses missions liées à la sûreté nucléaire et à la protection de l'homme et de l'environnement contre les rayonnements ionisants, l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) mène des programmes de recherche sur le comportement des produits de fission en cas d'un accident grave, susceptible de survenir dans les installations nucléaires. Des études s'intéressent notamment au devenir des espèces moléculaires gazeuses contenant de l'iode ou du tétraoxyde de ruthénium, étant donné leurs abondances relatives parmi l'inventaire des produits de fission volatils potentiellement relâchés.

Dans le cas de l'iode, les isotopes ¹²⁹I et ¹³¹I sont particulièrement dangereux puisqu'ils se fixent facilement sur la thyroïde, favorisant l'apparition de cancer. La radiotoxicité de l'iode radioactif

est également accentuée par la très haute volatilité des molécules qui contiennent cet élément, telles que l'iode moléculaire (I_2) ou l'iodométhane (CH_3I).

Les effets biologiques du ruthénium sont moins connus, mais la volatilité et la dangerosité du tétraoxyde de ruthénium, qui existe sous forme gazeuse entre 20 et 120°C, couplées à la radioactivité des isotopes ^{103}Ru et ^{106}Ru , font de ces derniers des éléments dangereux et à surveiller en cas de dissémination dans l'environnement.

En cas d'accident majeur, les centrales nucléaires françaises sont équipées d'un circuit de dépressurisation et de filtration du réacteur, suivant une procédure appelée U5, permettant de réduire la pression dans l'enceinte de confinement du réacteur nucléaire et maintenir l'intégrité de celle-ci, par évacuation contrôlée des gaz. Ce système doit dans le même temps permettre de filtrer les espèces radioactives susceptibles de s'échapper de l'enceinte. En France, les éléments filtrants de cette ligne de dépressurisation sont constitués par un préfiltre métallique et un filtre à sable. Cet assemblage de filtres est efficace contre la majeure partie des éléments non volatils comme les aérosols, mais leur efficacité de rétention des espèces moléculaires gazeuses reste problématique et requiert des améliorations techniques.

En France ou à l'étranger, les dispositifs de filtration et de ventilation des installations nucléaires peuvent également contenir des filtres spécifiques pour la capture d'espèces iodées. Ils sont généralement constitués de composés poreux tels que les zéolites argentées ou bien de charbons actifs. Ces matériaux présentent certains inconvénients malgré leurs capacités de piégeage. Les zéolithes montrent une porosité modérée ($\emptyset$ pores $< 10 \text{ \AA}$), dont les micropores sont rapidement bouchés par des molécules parasites (e.g. nitrates, H_2O), limitant la capture de molécules radiotoxiques volumineuses telles que les espèces iodées ou RuO_4 . Bien que la porosité des charbons actifs soit supérieure, leur squelette carboné très combustible peut aggraver le risque d'incendie en situation d'accident nucléaire.

Depuis la fin des années 1990, une nouvelle classe de matériaux poreux hybrides est apparue. Ces matériaux cristallisés sont communément appelés *Metal-Organic Framework* (MOF). Ils sont construits par l'assemblage de clusters métalliques reliés entre eux par des ligands organiques (généralement polycarboxylates). Ces matériaux présentent l'avantage d'une organisation en trois dimensions offrant une porosité très importante (micro- et/ou mésoporosité) et des surfaces spécifiques élevées (jusqu'à $7000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Un autre avantage des solides de type

MOF, vis à vis des solides inorganiques habituels, est la présence d'un ligand organique connecteur fonctionnalisable. Cette fonctionnalisation permet le greffage de groupements chimiques pouvant améliorer les propriétés du matériau, notamment pour la capture et l'immobilisation de molécules dangereuses, telles que les espèces volatiles d'iode et de tétraoxyde de ruthénium au centre de ce sujet de thèse.

L'utilisation des matériaux MOFs en cas d'accident nucléaire, notamment pour la capture d'iodométhane, a déjà été initiée dans le cadre du projet MIRE (**MI**ttigation des **R**ejets à l'**E**nvironnement en cas d'accident nucléaire, PIA-ANR 2013-2022), piloté par l'IRSN et financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Ce projet vise à étudier et améliorer la limitation (dite mitigation) des rejets radioactifs volatils lors d'un accident grave de fusion du cœur d'un réacteur nucléaire. Un article résumant cette activité, vient de paraître dans la section « Cahier Partenaire » dans le numéro 518 de décembre 2020, de la revue de vulgarisation scientifique « Pour la Science » : « *l'iode radioactif volatil, un gaz à piéger* », rédacteur IRSN.^[1]

La mise en œuvre du projet MIRE a permis une collaboration structurante et fructueuse sur le sujet du piégeage d'espèces volatiles au sein de matrices poreuses MOFs, entre le **L**aboratoire **E**xpérimentation **E**nvironnement et **C**himie (L2EC) de l'IRSN à Cadarache et l'équipe **MAT**ériaux **HYB**rides (MATHYB) de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) à l'Université de Lille.

Cette collaboration a conduit à établir différents résultats marquants au sein de la communauté scientifique. Comme par exemple la première étude de la résistance sous irradiation gamma en conditions radiologiques^[2] des composés MOFs les plus employés, de l'influence de la fonctionnalisation des ligands organiques connecteurs pour la capture d'iode en milieu organique, ou bien l'influence du diamètre des pores de charpentes de MOFs pour la capture de iodométhane (CH₃I).^[3]

En parallèle de ces travaux en collaboration avec l'IRSN, l'équipe MATHYB s'est également intéressée à la tenue structurale des composés MOFs en présence de vapeur d'eau (thèse de Raynald GIOVINE, Université de Lille, 2018).^[4]

En Octobre 2017, mes encadrants Thierry LOISEAU, Christophe VOLKRINGER, coté UCCS, et Philippe NERISSON, coté IRSN, m'ont alors confié un sujet de recherche dans la continuité de ces travaux.

Ce projet s'inscrit dans cette dynamique et consiste tout d'abord à étudier la capture de l'iode gazeux dans des solide de type MOF, et notamment comprendre les effets de différents paramètres liés à la structure ou la fonctionnalisation des ligands organiques connecteurs influençant le piégeage et la capture de l'iode gazeux moléculaire I_2 . Au cours de cette thèse, il était également prévu d'étudier pour la première fois le confinement de l'iode radioactif (^{131}I) dans les matériaux MOFs en conditions accidentelles, en bénéficiant notamment d'installations spécifiques de l'IRSN. Enfin, un troisième objectif était également d'étudier pour la première fois la capture de RuO_4 gazeux dans un composé MOF.

En réponse à ces différents objectifs, mes travaux de thèse sont décrits dans le présent manuscrit, divisé en quatre chapitres, et organisé de la manière suivante :

Un chapitre bibliographique présentera le contexte d'un accident nucléaire grave et la chimie de l'iode et du ruthénium. Ensuite, des exemples de procédés de mitigation utilisés par l'industrie nucléaire seront décrits. Ce chapitre s'achèvera par un état de l'art sur la capture de I_2 et RuO_4 dans des matériaux poreux (zéolithes, silices mésoporeuses, MOFs...).

Le deuxième chapitre se focalisera sur la capture de l'iode gazeux par des matériaux MOFs à base de zirconium de type UiO-n. L'étude se concentrera sur l'influence de la fonctionnalisation organique des ligands connecteurs et de la taille de pores de ces solides. Afin d'analyser et comprendre le comportement de l'iode piégé au sein des cavités de la charpente des composés type UiO-n, une étude approfondie menée par spectroscopie Raman sera initiée.

Le troisième chapitre exposera les travaux sur la production à l'échelle de la centaine de grammes, et la mise en forme des matériaux UiO-66 et UiO-66-NH₂. En particulier, le solide UiO-66-NH₂ transformé en granulés millimétriques exempt de liant additionnel, sera utilisé dans une installation de filtration de l'IRSN (EPICUR-Cadarache), pour l'étude du confinement d'un isotope radioactif de l'iode (^{131}I) dans des conditions proches de celles rencontrées en cas d'accident nucléaire (température, pression et irradiation). En complément de ce travail en conditions drastiques, une étude sur la résistance de UiO-66 et UiO-66-NH₂ face aux irradiations gamma sera exposée (installation IRMA de l'IRSN-Saclay).

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à des résultats inédits, rendant compte de la capture de RuO_4 gazeux dans UiO-66-NH₂. Après une présentation du mode expérimental de la capture de

RuO₄ gazeux, nous décrirons les résultats détaillés des analyses des solides chargés en ruthénium et caractérisés à l'aide de différentes techniques, dont la microscopie électronique en transmission et la RMN solide. A l'aide de ces différentes observations, nous proposerons des mécanismes d'adsorption de RuO₄ au sein de UiO-66-NH₂.

Ce manuscrit s'achèvera par une conclusion et une présentation des perspectives offertes à la suite de ce travail de thèse.

Références

- [1] IRSN, 'L'iode radioactif volatil, un gaz à piéger', can be found under <https://www.pourlascience.fr/sr/article-partenaire/liode-radioactif-volatil-un-gaz-a-pieger-20513>, **2020**.
- [2] C. Falaise, Polymères de Coordination: Utilisation de Matrices Poreuses de Type MOF Pour La Capture Des Radionucléides et Cristallochimie Des Carboxylates d'actinides Léger (Th, U) Tétravalents, Lille, **2014**.
- [3] M. Chebbi, Piégeage d 'espèces Iodées Volatiles Sur Des Adsorbants Poreux de Type Zéolithique Dans Le Contexte d ' Un Accident Nucléaire Grave, Université de Lorraine, **2016**.
- [4] R. Giovine, Utilisation de Méthodes Avancées En RMN Des Solides Pour La Caractérisation de Matériaux de Type Metal-Organic Framework : Étude de Transformations Structurales et Des Effets de La Vapeur d ' Eau ., Lille, **2018**.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I

1. Contexte

1.1. L'industrie nucléaire

Avec 450 réacteurs (Figure 1), l'industrie nucléaire est le troisième fournisseur d'énergie mondiale.^[1] La France quant à elle possède 56 réacteurs répartis sur 18 sites de centrales nucléaires, qui ont généré environ 72 % de l'électricité produite dans ce pays en 2017 (Figure 1).

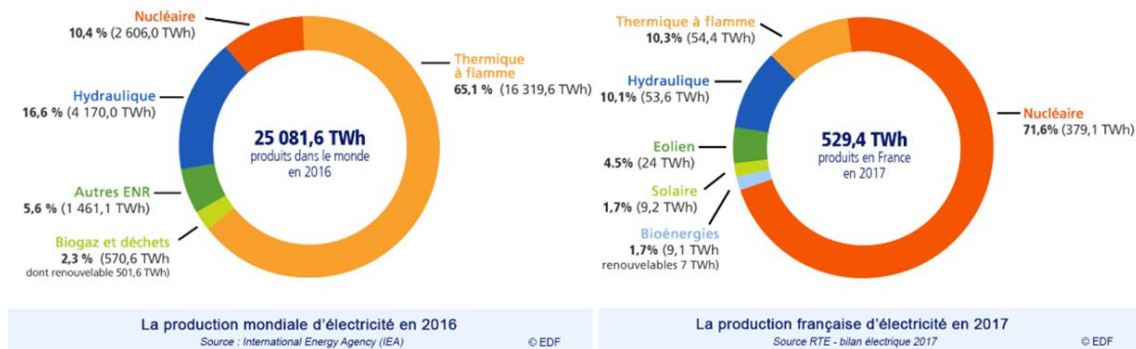


Figure 1 : Données d'EDF sur la répartition de la production d'électricité mondiale (2016) et française (2017).^[1]

Une centrale nucléaire se décompose en plusieurs éléments de construction. Parmi ceux-ci, une partie externe est appelée bâtiment réacteur (BR), généralement cylindrique et construit en béton, avec des dimensions d'environ 40 mètres de diamètre et 60 mètres de hauteur. A l'intérieur, il abrite une cuve en acier de 4 mètres de diamètre et 12 mètres de hauteur, avec des parois d'une vingtaine de centimètres d'épaisseur. L'enceinte métallique est dimensionnée pour résister aux fortes pressions, qui en fonctionnement nominal s'élèvent à 155 bars. Le combustible nucléaire est placé dans cette cuve ; l'ensemble est communément appelé réacteur nucléaire.

1.2. Fonctionnement d'un réacteur nucléaire

Dans le modèle français, le réacteur nucléaire produit de l'énergie issue de la fission des atomes de certains éléments fissiles. Le combustible nucléaire est constitué de pastilles d'oxyde d'uranium (UO_2 , dont 3 à 4% de l'uranium en masse est l'isotope ^{235}U fissile) ou d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium (combustible appelé « MOX » issu du retraitement du combustible usagé). Les fissions des atomes du combustible émettent des neutrons, qui provoquent à leur tour d'autres fissions, conduisant à une réaction en chaîne. Dans les réacteurs nucléaires de

production d'électricité, celle-ci est contrôlée à l'aide d'un modérateur de neutrons pour éviter son emballement. Ce processus dégage une grande quantité d'énergie (un réacteur de 900 MW produit en moyenne chaque mois 500 000 MWh^[1]), utilisée pour produire de la vapeur d'eau. Cette dernière sert à faire fonctionner les turbines qui produisent de l'électricité, en suivant un schéma identique à la plupart des centrales à combustibles fossiles.

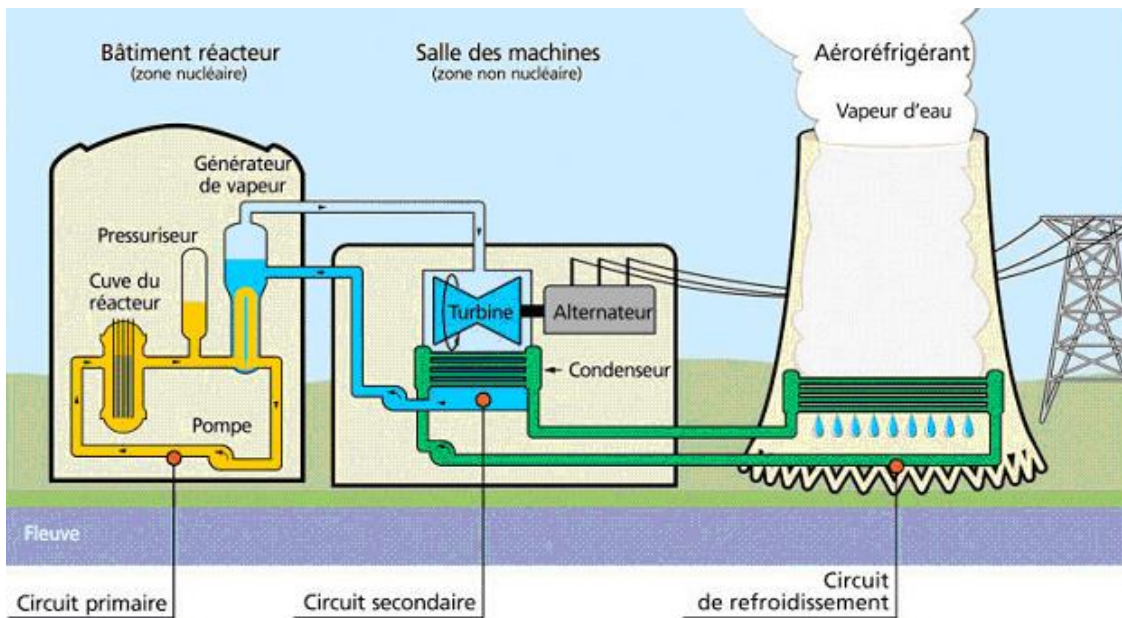


Figure 2 : Schéma de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée.^[2]

Les réacteurs nucléaires les plus répandus à l'échelle mondiale sont le réacteur à eau pressurisée (REP) et le réacteur à eau bouillante (REB). Le parc électronucléaire français est constitué par des REP uniquement. Ce type d'installation (Figure 2)^[2] utilise l'eau ordinaire (eau « légère ») comme agent de refroidissement et les atomes d'hydrogène de l'eau font office de modérateur neutronique. Il est tout d'abord constitué d'un cœur (cuve) disposé dans une enceinte de confinement (EC), celle-ci étant confondue avec le bâtiment réacteur (BR) dans le REP. Le circuit de refroidissement primaire, dans lequel circule le fluide caloporteur (eau liquide) sous très haute pression, traverse le cœur du réacteur. Cette eau atteint une température d'environ 325°C, maintenue sous une pression d'environ 155 bars afin de conserver son état liquide. Ce système est maîtrisé à l'aide d'un pressuriseur connecté au circuit primaire. La coexistence des circuits primaire et secondaire est réalisée au niveau du générateur de vapeur (GV) qui permet le transfert de chaleur entre eux. Dans ce circuit secondaire, la vapeur générée permet d'entraîner la turbine, elle est

ensuite condensée en aval de celle-ci, puis renvoyée de nouveau vers l'échangeur de chaleur du GV en contact avec le circuit primaire (« tubes en U »).

Le réacteur à eau bouillante (REB) produit de la vapeur dans le circuit primaire (CP) au-dessus du cœur du réacteur, à des températures et à une pression similaire. Il utilise également l'eau comme caloporteur et modérateur pour ralentir les neutrons. Mais contrairement au réacteur à eau pressurisée, l'eau de refroidissement est vaporisée dans le cœur et passe directement dans la turbine, sans circuit secondaire. L'enceinte de confinement (EC), incluse dans le bâtiment réacteur, empêche la dissémination de produits radioactifs en cas d'endommagement du cœur. Un défaut reconnu de ce type de système peut apparaître en cas de défaut d'étanchéité de la gaine de combustible. En cas de fuite, l'eau contaminée par des produits de fission radioactifs peut en effet se retrouver en contact avec la turbine.

1.3. Accident nucléaire

Malgré les conditions drastiques de sûreté et de sécurité mises en œuvre sur les réacteurs nucléaires, le risque d'accident n'est pas nul. Afin de prévenir ce type d'événement, l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (AIEA) a établi des normes de sûreté internationales appliquées dans tous les types d'installations nucléaires. Un réacteur doit notamment posséder plusieurs barrières de confinement. Pour les centrales nucléaires de type REP, la première barrière est la gaine en zirconium du combustible (crayons d' UO_2 ou UO_2/PuO_2), la deuxième est le circuit primaire fermé et la troisième est l'enceinte de confinement. On distingue deux types d'accident : les accidents dits de dimensionnement (AD) et les accidents graves (AG). Par définition, les AD sont prévus dès la conception et aboutissent à un relâchement d'uranium et des produits de fission (PF) limité et acceptable d'un point de vue sanitaire. A contrario, les accidents graves conduisent à des rejets significatifs d'uranium et de produits de fission dans l'enceinte de confinement.^[3] Un accident grave doit réunir à la fois la perte du refroidissement primaire due à un événement initiateur et la défaillance partielle ou totale des systèmes de sauvegarde. Dans cette hypothèse, les conséquences seraient la fusion du cœur du réacteur et la perte des deux premières barrières de confinement. Cela entraînerait la propagation des produits radioactifs dans le circuit primaire, puis dans l'enceinte de confinement. La gravité de l'accident dépend donc du degré d'endommagement du combustible et du degré de perte de confinement.

Au cours d'un accident grave, les phénomènes physiques susceptibles de se produire et de conduire à la diffusion de produits radioactifs dans l'enceinte de confinement sont les suivants :

- La vidange du cœur du réacteur (« dénoyage »).
- L'échauffement des crayons combustibles, dégradation des crayons, puis rupture des gaines.
- La fusion des matériaux (gaines et combustibles).
- La volatilisation et l'entraînement des produits de fission volatils hors du circuit primaire.
- La percée de la cuve par le corium, terme désignant le magma issu d'un mélange fondu du combustible, de produits de fission et de la gaine de zirconium.
- L'interaction corium-béton,^[4] au niveau du radier du bâtiment réacteur.
- Les fuites éventuelles au-delà de l'enceinte de confinement de certains produits de fission après filtration partielle (gaz ou aérosol), provoquant ainsi une contamination radioactive de l'environnement.

Parmi les nombreux produits de fission formés en situation accidentelle, certains sont volatils dans les conditions de température et de pression environnantes. Cette propriété engendre une dissémination potentiellement élevée et donc une dangerosité importante. Pour la détection de ces entités dans l'air, les organismes de radioprotection mondiaux sont notamment équipés de balises. En France, cette surveillance est réalisée par le réseau national de télémessure Télecay et le réseau de prélèvement OPERA-AIR, gérés par l'IRSN.

Le réseau Télecay permet de détecter rapidement toute élévation inhabituelle de la radioactivité ambiante. Il dispose au minimum d'une balise par département et d'une quinzaine de balises situées entre 10 et 30 km autour de chaque installation nucléaire (Figure 3).^[5] Ces dernières permettent d'analyser en continu la quantité de radioactivité avec un seuil de 1 Bq.m^{-3} .¹ Chaque semaine, le filtre à l'intérieur de celles-ci est analysé une deuxième fois en laboratoire, avec des détecteurs plus sensibles (de l'ordre du $0,01 \text{ mBq.m}^{-3}$).^[6] Le rayonnement mesuré fluctue au cours du temps en fonction des variations de concentration des éléments radioactifs naturels présents dans l'air. Ces variations temporelles sont normales et constituent le « bruit de fond » de la

¹ Le becquerel (Bq) mesure l'activité (nombre de désintégration par seconde) de la matière radioactive.^[135]

radioactivité naturelle. Il se situe entre 50 et 150 nSv.h⁻¹, suivant les régions L'alerte sanitaire est déclenchée lorsque la détection atteint 60 mSv.h⁻¹.²



Figure 3 : Cartographie des balises Téléray de surveillance par télémessure de la radioactivité en France.^[4]

Le Réseau OPERA-AIR vise à réaliser la surveillance de la radioactivité des aérosols atmosphériques.^[7] Il est composé de plus d'une quarantaine de stations dont 32 à proximité des installations nucléaires (Figure 4). Ce réseau permet de suivre quotidiennement la radioactivité des particules en suspension dans l'air (aérosols) et a un rôle essentiel pour évaluer l'ampleur des conséquences d'un rejet radioactif accidentel dans l'atmosphère. Ces stations filtrent l'air en permanence sur des durées de 1 (stations à faible débit) à 10 jours (stations très grand débit). Les filtres sont ensuite transmis aux laboratoires de métrologie de l'IRSN. Le réseau d'observatoires permet d'établir et de suivre l'évolution des niveaux des principaux radionucléides naturels (⁷Be, ²¹⁰Pb, ²²Na, ²²⁸Ac, ⁴⁰K, ²³⁴Th) et artificiels (¹³⁷Cs, ¹³¹I, ⁶⁰Co, ¹¹⁰Ag, ⁵⁴Mn, ¹⁰⁶Rh) depuis plus de 50 ans dans le milieu atmosphérique.

² le sievert (Sv) est l'unité de mesure des doses équivalente et efficace, qui permet d'évaluer l'impact du rayonnement sur la matière vivante. ^[135]



Figure 4 : Cartographie des balises OPERA-AIR de surveillance par prélèvement de la radioactivité en France.^[6]

En temps normal, un homme reçoit une radioactivité d'environ 4 à 5 mSv par an due aux radiations naturelles.^[8] Lors d'un accident nucléaire, par exemple celui de Fukushima (11 mars 2011), les personnes employées pour assurer l'arrêt à froid du réacteur et pour assainir le site ont reçu une dose allant jusqu'à 680 mSv dans les 5 mois suivant l'accident.^[9] Pour information, la dose maximale autorisée pour une personne travaillant dans un complexe nucléaire est de 20 mSv par an (catégorie A) et 6 mSv par an (catégorie B).^[8] Il a été prouvé qu'une exposition à une dose supérieure à 100 mSv provoque une hausse de 10% de risque de développer un cancer.^[10]

Parmi les espèces volatiles qui peuvent s'échapper des industries nucléaires, on compte les aérosols pouvant contenir de nombreux radionucléides (^{235}U , ^{238}U , ^{239}Pu , ^{137}Cs , ^{129}I , ^{131}I , ^{103}Ru , ^{106}Ru , etc), des gaz nobles (^{133}Xe , ^{135}Xe , ^{76}Kr , ^{79}Kr , ^{85}Kr), de l'iode (^{129}I , ^{131}I) sous forme de composés iodés (I_2 , CH_3I) et sous conditions oxydantes, du ruthénium (^{103}Ru , ^{106}Ru) sous sa forme tétraoxydé (RuO_4). Ce manuscrit développera plus particulièrement la thématique de la capture sous leurs formes gazeuses de l'iode (I_2) et du ruthénium (RuO_4).

2. L'iode

2.1. Caractéristiques générales

L'iode est un halogène (numéro atomique 53), possédant un isotope stable ^{127}I et de nombreux isotopes radioactifs. Parmi eux (cf. Tableau 1), six possèdent des demi-vies

conséquentes et deux (^{129}I , ^{131}I) sont des émetteurs à haute énergie. Ces deux derniers isotopes présentent le risque radiotoxique le plus élevé en cas de dissémination.

Tableau 1 : Propriétés des principaux isotopes de l'iode.

Isotopes	$\frac{1}{2}$ vie	Mode de désintégration
123	13 heures	β^+ , γ
124	4 jours	β^+
125	59 jours	β^+
127	stable	
129	$1,57 \times 10^7$ ans	β^-
131	8 jours	β^- , γ
135	7 heures	β^-

Le cœur d'un réacteur en fonctionnement génère une quantité d'environ 12 kg de ^{131}I et de ^{129}I . L'activité massique de ^{131}I ($4,59 \times 10^{15} \text{ Bq.g}^{-1}$) est nettement supérieure à celle de ^{129}I ($6,74 \times 10^6 \text{ Bq.g}^{-1}$).^{[11][12]} C'est pour cette raison qu'en général, les instituts de radioprotection s'intéressent en particulier aux rejets ^{131}I en cas d'accident nucléaire. L'iode-129 de par sa longue période de demi-vie, est davantage étudié lors du retraitement des déchets, comme par exemple à l'usine Orano de La Hague. Après l'accident de Tchernobyl (1986), l'activité associée à ^{131}I rejeté était supérieure à $1,75 \times 10^{18} \text{ Bq}$,^[13] soit une masse supérieure à 381 grammes. En situation accidentelle, l'iode est principalement disséminé sous forme d'aérosols ou sous forme gazeuse (iode moléculaire I_2 et organique CH_3I ou plus généralement R-I avec R la chaîne carbonée). Dans ce manuscrit, nous nous intéressons à la capture de l'iode gazeux sous sa forme diiode moléculaire (I_2).

L'iode présente une chimie très riche, pouvant adopter une grande variété de degrés d'oxydation (-1, +1, +3, +5, +7). De par son électronégativité élevée, il peut réagir avec la plupart des éléments, exceptés les composés inertes. De plus, l'iode est un bon oxydant dû à son caractère accepteur d'électrons et est meilleur réducteur que les autres halogènes.

Les affinités relatives avec l'iode peuvent être prédites par la théorie « *Hard Soft Acid Base* ».^[14] Selon ce principe, l'iodure I^- est décrit comme une base molle relative à une espèce de grande taille avec une charge peu élevée, donc fortement polarisable par les acides de Lewis. Les

acides mous auront une grande affinité pour l'iode et pourront facilement former des complexes covalents et stables. Parmi les acides mous, nous trouvons notamment les métaux monovalents tels que Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^+ . Pour I_2 , le concept est plus compliqué car il est également considéré comme acide mou. Néanmoins, la liaison I-I est facilement polarisable à l'approche d'un élément donneur d'électron (ex : oxygène ou azote, cf. Figure 5).

2.2. Applications

L'iode stable est un élément très utilisé dans l'agroalimentaire, ainsi que dans d'autres industries telles que la médecine ou la catalyse. Dans le domaine de la photographie, il est utilisé sous forme de cristaux d'iodure d'argent qui, lorsqu'ils sont exposés à la lumière, se décomposent pour enregistrer une photographie. L'iode est également utilisé durant les examens médicaux aux rayons X comme agent de contraste. En effet, il possède une forte opacité aux rayons X et permet alors d'opacifier les organes. Il est également exploité pour le traitement du cancer de la thyroïde et du sein. La réaction entre une molécule carbonée et de l'iode I_2 forme une molécule dérivée d'iodolactone (molécule active) et un iode radicalaire qui permettent à la fois de ralentir la prolifération et d'engendrer l'apoptose de la cellule cancéreuse.^[15]

L'iode-123 est utilisé en tant que traceur dans le corps humain pour des examens médicaux, comme la scintigraphie de la thyroïde. L'iode-125^[16] incorporé dans un disque d'or, est utilisé pour le traitement du mélanome choroïdien. Il remplace le ruthénium-106 qui a montré ses limites à cause d'un nombre de récurrences élevé.^{[17][16]}

Dans les réactions de synthèse organique, la réactivité du diiode est souvent utilisé pour la réaction d'iodation d'une molécule. La fonction iode pourra par la suite être facilement remplacée par un autre groupement. L'iode possède également un caractère accepteur de doublet d'électron, qui est utilisé comme acide de Lewis (Figure 5) pour permettre d'activer certaines réactions, notamment les additions-1,4 de Michael.^[18]

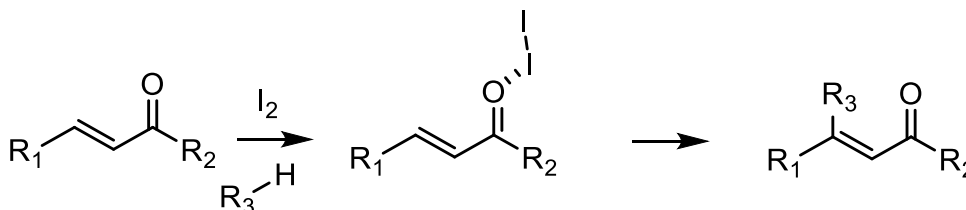


Figure 5 : Réaction d'addition de Michael catalysée par I_2 .

2.3. Effets biologiques

L'iode est un élément très important pour l'être humain car il intervient dans les synthèses des hormones thyroïdiennes, notamment la thyroxine et la triiodothyronine. Ces hormones agissent dans la plupart des métabolismes de base, et sont responsables du bon développement du cerveau et de la croissance des os. Lorsque l'iode radioactif est fixé sur ces hormones, cet élément engendre des défauts et des cassures qui vont apparaître sur l'ADN des cellules de la thyroïde. Ces défauts sont à l'origine de la formation de cancers, à plus ou moins long terme. Par exemple, suite à l'accident de Tchernobyl en 1986, on a recensé plus de 7000 personnes, âgés de moins de 18 ans au moment de l'accident, ayant contracté un cancer de la thyroïde.^[19]

Cependant, les effets radiotoxiques de l'iode peuvent être limités par l'ingestion de pastilles d'iodure de potassium (KI), afin de saturer la thyroïde en iode stable et éviter la fixation de l'iode radioactif.

2.4. Description des espèces iodées

Il existe un très grand nombre d'espèces iodées volatiles. En effet, l'iode relâché dans l'atmosphère peut se transformer en réagissant avec l'oxygène, l'eau, la lumière, etc. Fortin *et al.*^[20] ont recensé une multitude de réactions possibles entre l'iode et les espèces présentes dans l'atmosphère (Figure 6). Neutre, l'iode se présente généralement sous sa forme diiode I_2 . A température ambiante, il s'agit d'un solide grisâtre aux reflets métalliques violets. Sa température de fusion est de 113,7°C et sa température d'ébullition de 184,4°C. Le diiode solide peut se sublimer facilement à température ambiante, passant directement à l'état gazeux en formant des vapeurs violettes irritantes et réactives. Il est soluble dans les solvants organiques notamment l'acétone, l'éthanol, l'hexane, le benzène, le toluène et le chloroforme. Il est faiblement soluble dans l'eau, mais sa solubilité croît en augmentant le pH ou lorsque l'on ajoute de l'iodure de potassium (KI). Dans ces cas, on forme alors une solution contenant des ions polyiodures, comme par exemple des triiodures I_3^- , ou des iodates de type IO_3^- .

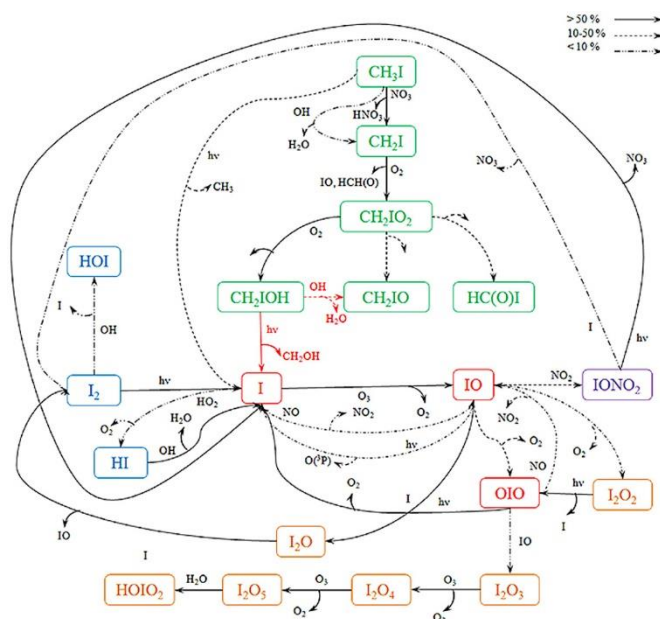


Figure 6 : Schéma représentant l'ensemble des dérivés iodés susceptibles d'être formés dans l'atmosphère d'après Fortin *et al.*.^[20]

2.5. Analyses de l'iode

Bien que l'iode soit un élément très souvent utilisé à l'échelle du laboratoire ou industriellement, il reste compliqué à analyser. A cause de la très grande volatilité du diiode, toutes les techniques d'analyses nécessitant un vide poussé (MEB, XPS, MET...) sont très difficilement exploitables pour son étude. L'isotope stable (^{127}I) est également un élément quadripolaire qui produit des signaux trop larges pour être observés avec un spectromètre de résonance magnétique nucléaire (RMN) à haute résolution. C'est également un élément lourd, propriété qui conduit à des analyses laborieuses par diffraction des rayons X, notamment lors de son insertion dans des solides poreux peu denses tels que les solides de type Metal-Organic Framework. La quantification de l'iode dissous peut être effectuée par ICP-MS (Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif). Mais cette méthode ne permet pas de préciser la nature des différentes espèces présentes au moment de l'analyse.

Certaines techniques de caractérisation semblent particulièrement adaptées à l'étude de cet élément. La spectroscopie UV-Visible permet d'observer les transitions électroniques de l'état fondamentale vers une orbitale vacante. Dans le cadre du diiode, la transition électronique observée est la transition d'une orbitale moléculaire de type Π_g anti-liante vers l'orbitale σ_u anti-liante (Figure 7).^[21] Le diiode I_2 est caractérisé par deux raies, une dans le domaine spectral de l'UV et

une autre dans le visible.^[22] En solution, les bandes de I_2 dépendent du caractère polaire du solvant.^[23] Dans un solvant dit inerte comme le tétrachlorométhane et le dichlorométhane, les raies apparaissent autour de 290 et de 510 nm.^[24] Dans des solvants polaires, comme l'éthanol par exemple, le nuage électronique de I_2 va avoir tendance à se déformer sous l'action du doublet non liant de l'oxygène, ce qui est attribué à la formation d'un complexe à transfert de charge. Celui-ci engendre la formation d'une nouvelle transition électronique associée au complexe à transfert de charge (Figure 7), laquelle se situe autour de 360 nm (dans l'éthanol) lorsque les raies correspondantes à l'iode apparaissent à 294 et 439 nm.^[24] Enfin, dans un solvant susceptible de générer des liaisons π avec l'iode (le benzène par exemple), les raies apparaissent à 297 et 500 nm.^[23] La forme triiodure I_3^- est généralement observée en solution aqueuse, déterminée par l'apparition de raies autour de 290 et de 360 nm.^{[25][26]}

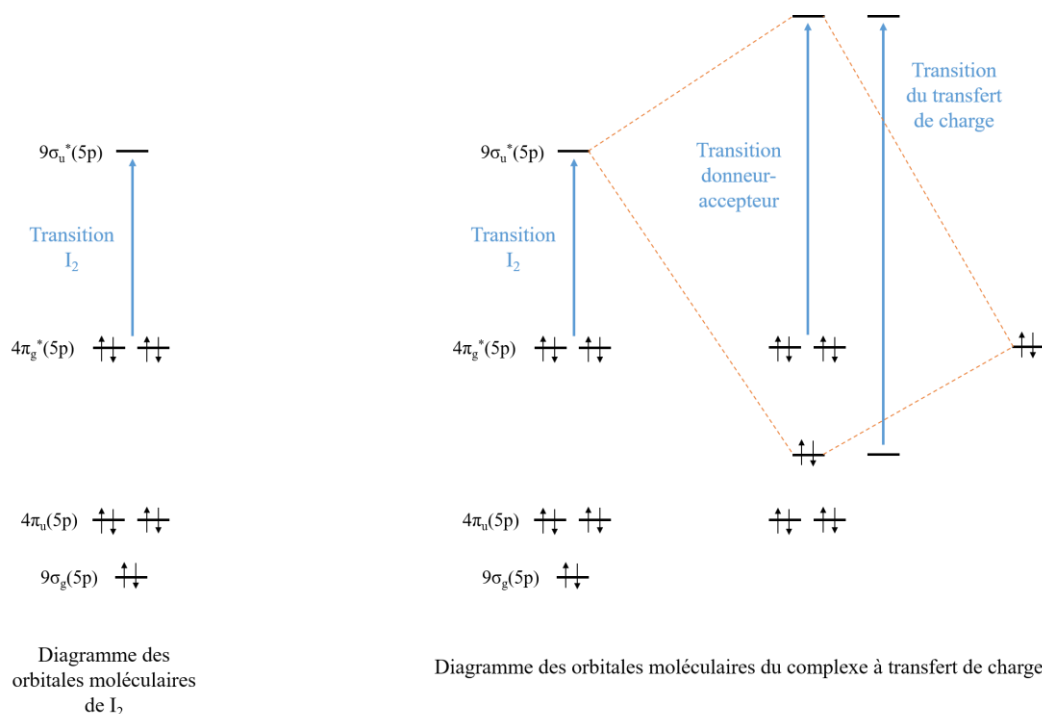


Figure 7 : Diagramme des orbitales moléculaires de l'iode I_2 (gauche) et du complexe à transfert de charge entre l'iode I_2 et un doublet non-liant d'un élément donneur (droite).^[21]

Le diiode étant une molécule linéaire homonucléaire appartenant au groupe de symétrie $D_{\infty h}$, il présente une seule vibration, qui est l'élongation symétrique de la liaison I-I. Cette élongation n'est pas observable en spectroscopie infrarouge (IR), mais active en spectroscopie Raman. Cette technique, très informative sur le comportement de l'iode au voisinage d'une surface,

sera au centre d'une étude réalisée dans le cadre de la thèse, concernant l'insertion d'iode dans certains solides de type MOF (Chapitre II).

Les bandes caractéristiques de l'iode en spectroscopie Raman sont comprises entre 100 et 300 cm^{-1} . Différentes formes de composés iodés ont été identifiés, montrant chacune une signature Raman spécifique à son environnement ou sa forme anionique. Ces différentes espèces ainsi que leur domaine de vibration sont les suivants :

- I_2 solide présente un pic situé autour de 180 cm^{-1} .^[27]
- I_2 gazeux montre une vibration autour de 215 cm^{-1} .^[28]
- Lorsque I_2 est inséré à l'intérieur d'un matériau, la liaison I-I est perturbée et I_2 est caractérisée par une fréquence de vibration autour de 200-209 cm^{-1} .^[29]
- I_2 adsorbé ou formant un complexe à transfert de charge possède une fréquence de vibration située dans une large gamme de nombres d'onde (150-180 cm^{-1}). Celle-ci est plus basse que celle observée pour I_2 solide en raison de l'interaction avec le donneur qui entraîne une diminution de l'ordre de liaison et l'augmentation de la distance I-I. Ce schéma est en accord avec la description moléculaire de cette nouvelle entité, qui montre que l'orbitale du donneur se combine avec l'orbitale σ^* antiliante de I_2 . D'après Deplano *et al.*^[30] il est possible de calculer la force d'interaction entre l'élément donneur et l'iode complexé avec la formule empirique ci-dessous :

$$d = d_0 - c \log n$$

Où d et d_0 sont respectivement les longueurs de liaisons de l'iode étudié et de l'iode solide. Dans cette équation, $d_0 = 2,715 \text{ \AA}$, c est une constante empirique de 0,85 $\text{\AA}$ et n représente la force du complexe à transfert de charge. Lorsque n est supérieur à 0,6, I_2 est considéré comme une molécule diatomique perturbée par un élément donneur d'électron. Lorsque l'interaction est forte, donc lorsque n est inférieur à 0,6, on considère la formation d'une entité trinuécléaire.

- En solution, le nombre d'onde de l'iode I_2 dépend du caractère polaire ou apolaire du solvant. En général, son nombre d'onde est compris entre 200 et 215 cm^{-1} .^[28]
- L'iode peut également se présenter sous la forme d'espèces anioniques de type polyiodures, présentes comme contre-anions dans des solides de type complexe de coordination. La littérature s'accorde à dire que la bande du mode de vibration principal ν_1 de l'espèce I_3^- est

détectée autour de 110 cm^{-1} , deux bandes secondaires ν_2 et ν_3 sont détectées autour de 50-70 et $130\text{-}140\text{ cm}^{-1}$.^{[31][32]} I_3^- linéaire est une espèce dite symétrique (Figure 8.a) et caractérisée d'un mode de vibration symétrique. Deplano *et al.*^[33] parlent aussi d'une espèce I_3^- asymétrique (Figure 8.b), dont les bandes ν_1 , ν_2 et ν_3 sont à 112, 143 et 167 cm^{-1} respectivement. L'espèce I_3^- asymétrique est considérée dans ce cas comme un résonateur I_2 en interaction et perturbée par l'espèce I^- . Cette organisation peut être assimilée à un complexe à transfert de charge où la charge est portée par le I^- .

- La littérature évoque la formation de I_5^- et d'autres espèces polynucléaires de type I_x^- dans les solides. Comme pour I_3^- , il existe plusieurs formes de I_5^- : la forme linéaire (Figure 8.c), la forme en V appelée « V-shaped » (Figure 8.d) et la forme en L appelée « L-shaped » (Figure 8.e). Ces espèces sont détectées par des nombres d'onde à 104 et 160 cm^{-1} , 114, 131 et 167 cm^{-1} et 106, 135 et 164 cm^{-1} respectivement.^[34] Les clusters polynucléaires de plus grandes tailles ($x > 3$) sont également décrits comme des combinaisons de type $[\text{I}^-(\text{I}_2)_n]$ ou $[\text{I}_3^-(\text{I}_2)_n]$. Cependant, la distinction entre I_3^- et les clusters iodés de plus grandes tailles fait encore débat, puisque Blake *et al.*^[35] énoncent que la spectroscopie Raman n'est pas adaptée pour différencier les clusters d'iode avec n supérieur à 2.

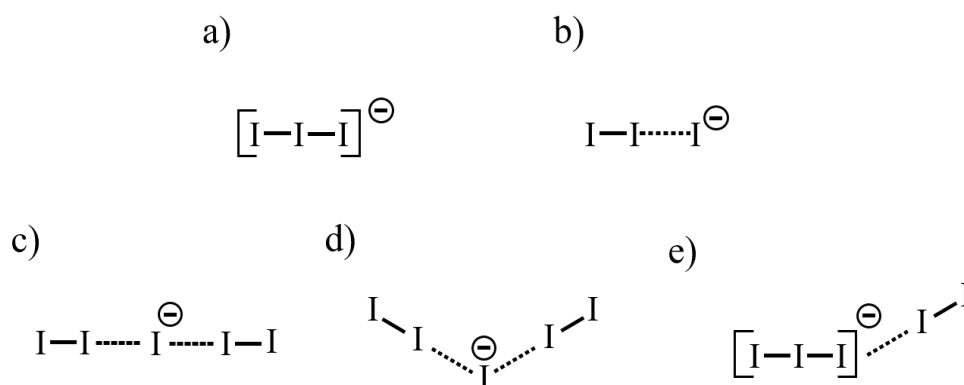


Figure 8 : Illustration des différentes formes de I_3^- et I_5^- : a) I_3^- symétrique, b) I_3^- asymétrique, c) I_5^- linéaire, d) I_5^- « V-shaped », e) I_5^- « L-shaped ».

Un récapitulatif des nombres d'onde caractéristiques observés par spectroscopie Raman pour l'iode et ses dérivés anioniques est résumé dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2 : Résumé des nombre d'ondes Raman des espèces iodées.

Espèces iodée	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
I ₂ solide	180
I ₂ gazeux	215
I ₂ libre	200-209
I ₂ adsorbé	150-180
I ₂ en solution	200-215
I ₃ ⁻ symétrique	110, 50-70, 130-140
I ₃ ⁻ asymétrique	112, 143, 167
I ₅ ⁻ linéaire	104, 160
I ₅ ⁻ V-shaped	114, 131, 167
I ₅ ⁻ L-shaped	106,135,164

3. Le ruthénium

3.1. Caractéristiques générales

Le ruthénium fait partie de la famille des métaux de transition. Comme l'iode, il peut adopter une grande variété de degrés d'oxydation : -4, -2, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7, +8. Ce métal possède sept isotopes stables et de nombreux isotopes radioactifs, dont quatre présentant des temps de demi-vie supérieurs à une heure (Tableau 3). Parmi ces derniers, seuls les isotopes ¹⁰³Ru et ¹⁰⁶Ru ont une période et une abondance significative par rapport à l'étude du terme source, lié aux produits de fission.^[36] ¹⁰³Ru et ¹⁰⁶Ru sont par ailleurs très radiotoxiques.

Tableau 3 : Les principaux isotopes du ruthénium.

Isotopes	½ vie	Mode de désintégration
96	stable	
97	2 jours	β ⁺
98	stable	
99	stable	
100	stable	
101	stable	
102	stable	
103	39 jours	β ⁻ , γ
104	stable	
105	4 heures	β ⁻
106	375 jours	β ⁻ , γ

3.2. Applications

En médecine, le ruthénium est utilisé sous forme de complexes servant d'agent anticancéreux. C'est le cas de l'imidazolate de tétrachlorure de ruthénium(III) ([ImH]*trans*-[RuCl₄(Im)₂]) employé pour le traitement du cancer colorectal.^[37] Le ruthénium succède au *cis*-platine (*cis*-diaminodichloroplatine(II)), qui a montré ses limitations à cause du développement d'une résistance des cellules cancéreuses vis-à-vis de ce dernier. Le mode d'action du complexe au Ru^{III} est de se réduire en Ru^{II} lorsqu'il est à l'intérieur d'une cellule cancéreuse.^[38] Cette réduction est possible grâce au pH acide présent à l'intérieur de ces cellules. Ensuite le complexe Ru^{II}, plus réactif, peut réagir avec l'ADN endommagé et déclencher l'apoptose de la cellule. ¹⁰⁶Ru était auparavant utilisé pour la mesure et le traitement de mélanome dans l'œil.^[39]

Comme les autres métaux nobles, le ruthénium se montre très efficace dans différents procédés catalytiques. Le dioxyde de ruthénium RuO₂ est utilisé en bioraffinerie,^[40] où il est employé comme catalyseur dans l'eau supercritique, pour transformer les polymères organiques en gaz d'intérêt énergétique (CO₂, CH₄ et H₂) (Figure 9).

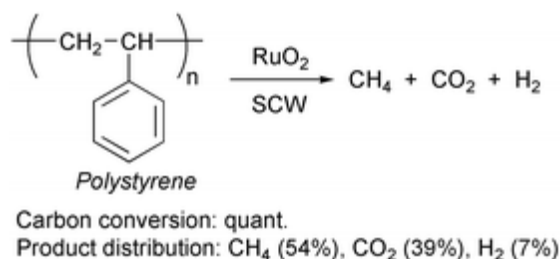


Figure 9 : Mécanisme de dégradation du polystyrène par l'action du RuO₂ dans l'eau supercritique (SCW).^[40]

RuO₄ est une autre forme oxydée du ruthénium pouvant également catalyser des réactions chimiques, telles que l'oxydation des alcènes (Figure 10 a) ou des alcools (Figure 10 b).^[41]

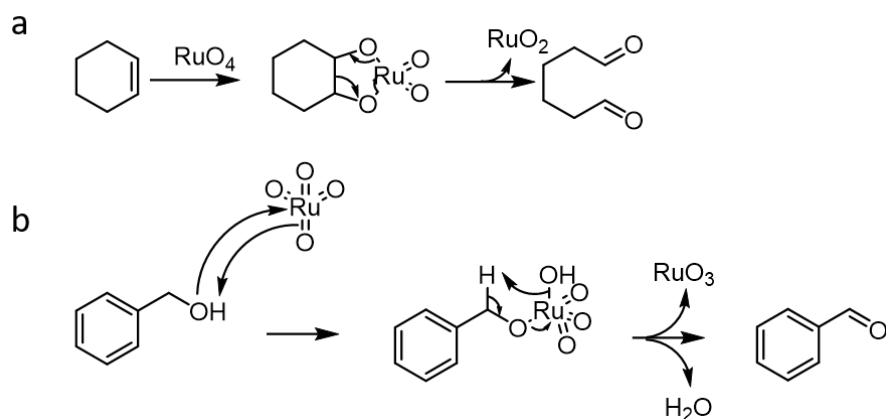


Figure 10 : Mécanismes d'oxydation par le RuO_4 du a) du cyclohexène en hexan-1,6-dial b) de l'alcool benzylique en benzaldéhyde.^[41]

Sous sa forme métallique, le ruthénium s'est montré efficace pour la réduction de cétone.^[42] Inséré dans un complexe organométallique ($[(\eta^5\text{-Ph}_4\text{C}_4\text{COHOCC}_4\text{Ph}_4\text{-}\eta^5)(\mu\text{-H})[(\text{CO})_4\text{Ru}_2]$), ce métal peut s'avérer intéressant pour des réactions d'hydrogénation d'alcyne.^[43]

3.3. Effets biologiques

Dans la littérature, les effets biologiques et l'absorption du ruthénium ont été étudiés uniquement sur les animaux.^[44] Ces travaux ne montrent pas d'accumulation dans les organes, mais Burykina^[44] observe une bioaccumulation du ^{106}Ru dans les os. Cependant, la très grande variété de degrés d'oxydation du ruthénium et ses propriétés catalytiques indéniables laissent supposer une forte réactivité et une potentielle toxicité à l'échelle du corps humain. Cette dangerosité a déjà été établie avec l'osmium, élément voisin du groupe 8 du tableau périodique.

3.4. Description des oxydes

Lors de la fission nucléaire au sein du réacteur, le ruthénium est généré sous sa forme métallique, considérée comme non volatile.^[36] Cependant, en conditions oxydantes qui seront décrites dans la partie 3.5, le ruthénium s'oxyde sous les formes monoxyde (RuO), dioxyde (RuO_2), trioxyde (RuO_3) et tétraoxyde (RuO_4), qui sont beaucoup plus volatiles (Tableau 4).

Tableau 4 : Températures de formation des oxydes de ruthénium en phase gazeuse.

RuO	$> 1600\text{ }^\circ\text{C}$
RuO_2	$> 1700\text{ }^\circ\text{C}$
RuO_3	$> 1000\text{ }^\circ\text{C}$
RuO_4	$< 120\text{ }^\circ\text{C}$

➤ RuO

Eicher *et al.*^[45] affirment que le RuO ne serait présent qu'à des températures supérieures à 1600°C. Le monoxyde RuO n'a été identifié que sous sa forme gazeuse, et sa structure cristalline n'a donc pas été décrite dans la littérature. Cependant, une étude théorique indique une liaison Ru-O de 1,713 Å.^[46]

➤ RuO₂

La forme gazeuse de RuO₂ est présente à des températures supérieures à 1700°C. En refroidissant, il se cristallise sous forme des cristaux bleus de RuO₂ anhydre.^[47] Sa structure cristalline adopte une symétrie de type rutile tétragonale (Figure 11).^[48] Elle est ainsi composée d'un arrangement d'octaèdres de {RuO₆} possédant 4 atomes d'oxygène à une distance Ru-O de 1,984 Å dans un plan équatorial et deux autres axiaux à 1,942 Å (Figure 11). Ces octaèdres sont reliés entre eux par arêtes communes (ponts de type μ_2 -oxo), conduisant à un assemblage infini sous forme des chaînes (Figure 11), connectées entre elles par sommets, et caractérisées par des distances Ru-Ru de 3,107 Å et 3,535 Å).

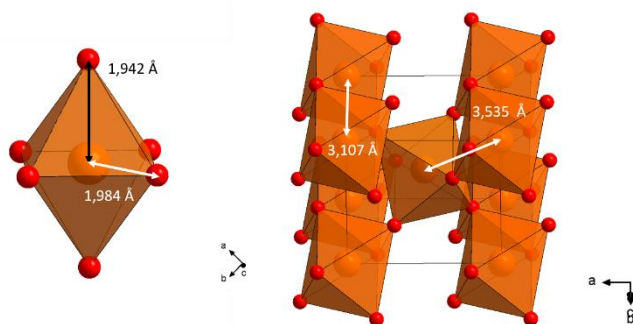


Figure 11 : Représentation structurale du RuO₂ anhydre (type rutile), illustration de l'octaèdre de RuO₆, (gauche) et vue d'ensemble de l'assemblage de ces octaèdres (droite).

McKeown *et al.*^[48] ont étudié une structure de RuO₂ hydraté, qui se présente sous la forme d'une poudre noire amorphe. D'après des données EXAFS, ils en déduisent une hypothétique structure de formule RuO₂·2,32H₂O. Comparée à celle de RuO₂ anhydre, les octaèdres {RuO₆} seraient toujours organisés sous forme de chaînes avec un mode de connexion par arête, mais indépendantes les unes des autres (Figure 12).

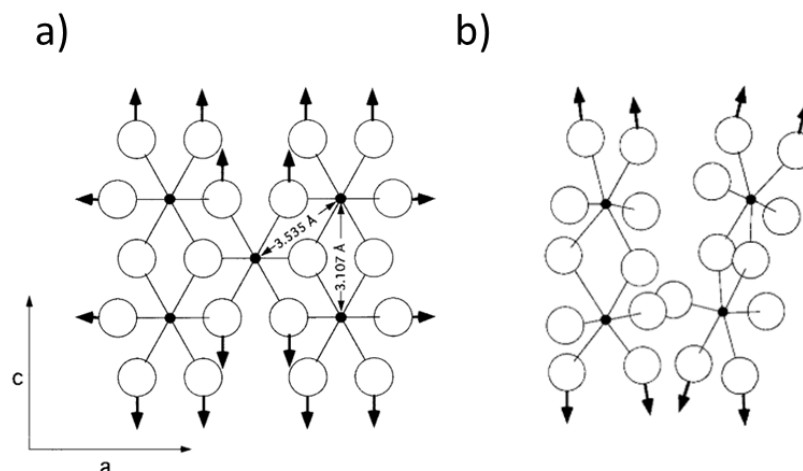


Figure 12 : a) Structure du RuO₂ anhydre, b) structure hypothétique sous forme de chaîne indépendantes du RuO₂ x 2,32H₂O d'après McKeown *et al.*^[48]

➤ RuO₃

L'existence du trioxyde RuO₃ a longtemps été controversée jusqu'à son identification par Bell en 1963.^[49] A l'instar du monoxyde RuO, RuO₃ n'existe que sous sa forme gazeuse et à des températures supérieures à 1000°C. Selon Cordfünke et Konings^[50], sa symétrie est trigonale prismatique, avec des liaisons Ru-O de 1,7 Å et un angle de 103°.

Les formes gazeuses de ces trois premiers oxydes sont stables uniquement à des températures très élevées (> 1000 °C), cependant proches de celles rencontrées dans le cœur d'un réacteur nucléaire. Le transport de ces oxydes a été étudié à l'IRSN au Laboratoire Expérimentation Environnement et Chimie (L2EC) par Onhet *et al.*^[51] Cependant, ces espèces ont été jugées, ne présentant pas de risque de dissémination dans l'environnement sous leurs formes gazeuses à température ambiante.^{[45][52]}

➤ RuO₄

A la différence des oxydes précédents, le tétraoxyde de ruthénium RuO₄ est une molécule neutre, qui peut être gazeuse en conditions standards, sur un intervalle de température allant de 20 à 120 °C.^[53] Il se présente sous forme de vapeurs jaunes. D'après Pley *et al.*^[54], on compte deux organisations structurales pour sa forme cristallisée (Figure 13). Une première présente une structure cubique de symétrie *P4-3n* (*a* = 8,509 Å), avec des entités tétraédriques {RuO₄} caractérisées par une longueur de liaison Ru-O de 1,695 Å. La deuxième variante structurale cristallise sous forme de baguettes et adopte un arrangement monoclinique, de symétrie *C2/c* (*a* =

9,302 Å, $b = 4,3967$ Å, $c = 8,454$ Å et $\beta = 116,82^\circ$). Les entités tétraédriques $\{\text{RuO}_4\}$ se retrouvent dans autre type d'arrangement avec des longueurs de liaison Ru-O de 1,697 Å et 1,701 Å. Ces deux structures sont comparables à des assemblages moléculaires, puisque chaque motif $\{\text{RuO}_4\}$ ne présente aucune liaison forte avec son voisin. Ces faibles interactions se traduisent par une faible enthalpie de formation de sa forme gazeuse (-180 kJ.mol^{-1} à 298 K), confirmant la volatilité de cette espèce.^[45]

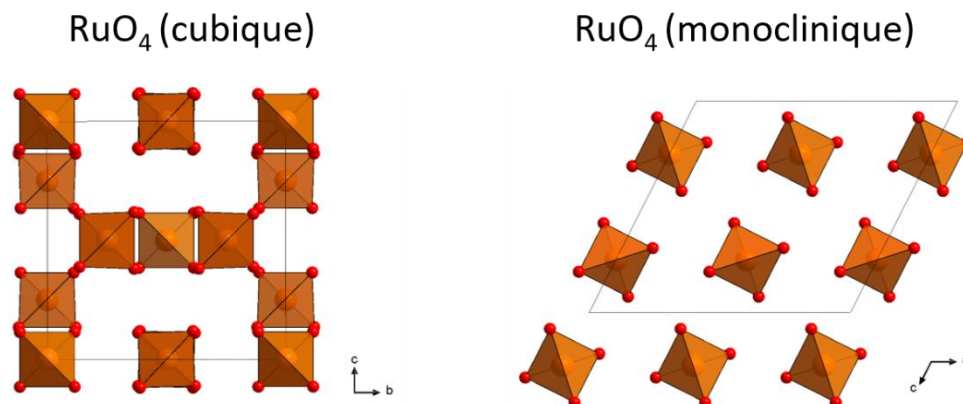


Figure 13 : Représentations des structures de RuO₄ cubique (gauche), RuO₄ monoclinique (droite).

Bien que RuO₄ puisse exister dans des conditions relativement standards, il est considéré comme instable thermodynamiquement. Cependant, sa cinétique et le mécanisme de décomposition sont encore mal définis. D'après Ortner *et al.*^[53], la décomposition du tétraoxyde de ruthénium s'opère à des températures supérieures à 125 °C, avec la perte de molécules d'oxygène, selon la réaction suivante :



Ils observent que la réaction nécessite une cinétique importante (de l'ordre de 6 à 10 heures à 98 °C)^[53] pour son initiation, mais ensuite elle s'autocatalyse avec l'apparition de RuO₂. L'eau est également un facteur important dans la décomposition de RuO₄ en RuO₂. En effet, RuO₄ se dégrade rapidement à 90 °C en présence de vapeur,^[55] après 16 h à 90 °C, le pourcentage de RuO₄ gazeux restant est de 65% en air sec, alors que ce pourcentage est de 10% en air humide.

Sakurai *et al.*^[56] ont étudié les interactions entre RuO₄ et l'acier inoxydable et observent par analyse XPS un dépôt noir de RuO₄ à la surface du métal. De plus, Mun *et al.*^{[55][57]} confirment que

le RuO_4 a une certaine affinité avec l'acier inoxydable et ajoutent qu'aucune étude expérimentale n'a été réalisée à ce jour sur les interactions entre le RuO_4 et la peinture (époxy).

3.5. Conditions de production de ruthénium en cas d'accident nucléaire grave

Deux scénarios sont possibles pour la mise à l'air de la cuve d'un réacteur nucléaire. Le premier (Figure 14) correspond à la vidange accidentelle de la cuve du réacteur, pendant le rechargement du combustible. ^{[36][58]} Ce procédé de rechargement oblige l'exploitant à arrêter temporairement l'installation afin d'ouvrir la cuve. Un accident provoquant la vidange de la cuve réacteur est alors envisageable, qui conduirait alors au « dénoyage » du cœur, impliquant la mise au contact du combustible avec l'air. Le second cas (Figure 14) correspond à la phase d'un accident de fusion du cœur, qui entraîne la rupture du fond de la cuve par le corium et une mise à l'air de l'installation. ^[59]

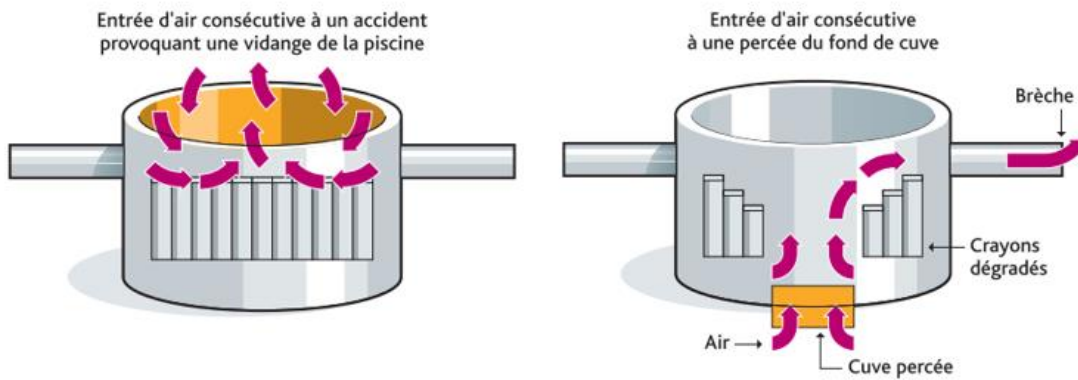


Figure 14 : Schémas des scénarios d'accidents graves avec entrée d'air dans la cuve d'un réacteur nucléaire.

Pour illustrer ce dernier, on peut citer la catastrophe du 26 avril 1986 de la centrale de Tchernobyl en Ukraine. L'accident a été déclenché par l'augmentation incontrôlée de la puissance d'un des réacteurs, conduisant à la fusion du cœur. Ce phénomène a entraîné la surchauffe de l'eau des circuits de refroidissement, provoquant par la suite une explosion et la libération d'importantes quantités d'éléments radioactifs dans l'atmosphère. On estime que la radioactivité totale rejetée dans l'atmosphère est de l'ordre de 1100 PBq ($1,1 \cdot 10^{18}$ Bq) sur une période de 10 jours. Le rejet total en ruthénium était de 168 PBq pour le ^{103}Ru et de 73 PBq pour le ^{106}Ru . ^[13]

Il existe d'autres types d'accidents pouvant conduire à une mise à l'air du combustible, notamment durant la manutention, le transport ou l'entreposage du combustible usé. Une

illustration de ce dernier cas est l'accident du 29 septembre 2017 sur le site de Mayak, au sud de l'Oural en Russie. Ce complexe industriel possède dix réacteurs nucléaires, ainsi qu'une installation de stockage de matières fissiles. Il a subi plusieurs accidents depuis 1950 et selon la CRIIRAD^[60], il fait partie des sites les plus contaminés de la planète. Le 2 octobre 2017, l'Italie informe avoir détecté une radioactivité de quelques millibecquerel par mètre cube provenant d'une dissémination de ^{106}Ru . Au même moment, les autorités de radioprotection européennes ont découvert la présence de ^{106}Ru dans d'autres pays de l'Europe. Sept jours après l'accident, les pays de l'est de l'Europe ont mesuré une activité volumique $> 50 \text{ Bq.m}^{-3}$ constituant un problème sanitaire (Figure 15).^[61] La cause la plus probable à cet accident serait une erreur de manipulation lors du retraitement du combustible nucléaire. D'après Masson, *et al.*^[61], ce combustible est issu de la production d'une nouvelle source hautement radioactive de ^{144}Ce , pour des applications de recherche en physique des particules dans le laboratoire national du Gran Sasso (Abruzzes) en Italie. Cette information expliquerait la pureté du ruthénium émis.

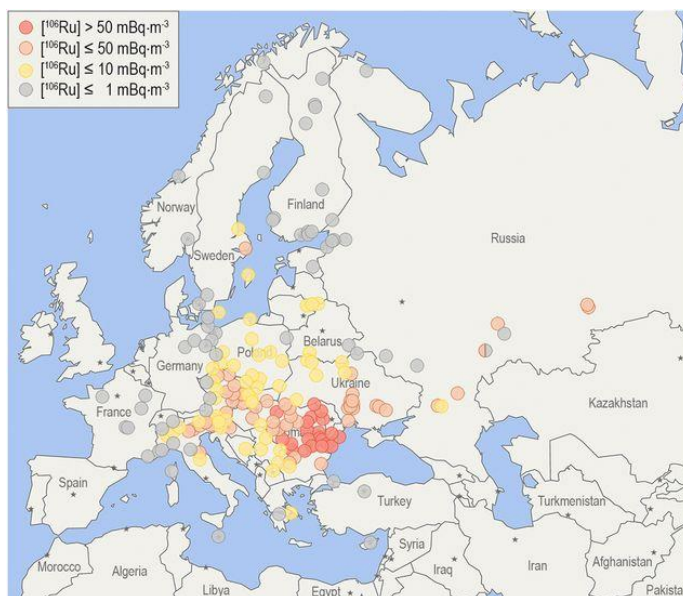


Figure 15 : Concentrations de ^{106}Ru (en mBq.m^{-3}) détectées par les stations européennes 7 jours après l'accident.^[61]

Des calculs réalisés par le système de logiciels ASTEC (*Accident Source Term Evaluation Code*) développé par l'IRSN, permettent de simuler l'ensemble des phénomènes qui interviennent au cours d'un accident de fusion de cœur^[62]. A l'aide de ce code calcul, il est possible d'estimer la production de plus d'une centaine de kilogrammes de ruthénium, en tant que produit de fission,

pour un REP 900 MWe à la suite d'un arrêt d'urgence. Les pourcentages de formation des isotopes ^{103}Ru et ^{106}Ru parmi l'ensemble des produits de fission formés sont différents selon le combustible utilisé, et favorisés par l'utilisation de MOX contenant du plutonium (cf. Tableau 5).^[62]

Tableau 5 : Pourcentages de production de ^{103}Ru et ^{106}Ru parmi l'ensemble des produits de fission formés suivant la source de ^{235}U (uranium seul) ou $^{235}\text{U} + ^{239}\text{Pu}$ (MOX).

Source Produits	^{235}U	$^{235}\text{U} + ^{239}\text{Pu}$
^{103}Ru	3,00%	5,80%
^{106}Ru	0,38%	5,00%

Des données expérimentales relatives à la spéciation du ruthénium montrent que sur une expérience d'une heure, 5% de RuO_4 est généré sur la masse totale de ruthénium, dans des conditions oxydantes, coïncidant dans la plupart des cas avec une entrée d'air dans la cuve du réacteur.^[63] Ces expériences ont été confirmées par Ohnet *et al.*^[51] à l'aide d'essais sur le banc d'installation appelé START de l'IRSN à Cadarache. Les auteurs obtiennent un pourcentage massique de volatilisation de ruthénium entre 1,5 et 5,4 %.

4. Systèmes de mitigation utilisés dans l'industrie nucléaire

À la vue des différentes sources de contamination détaillées dans les paragraphes précédents, plusieurs procédés ont été développés pour limiter les rejets d'éléments radioactifs dans l'environnement en cas d'accident nucléaire grave. Dans une telle situation, l'exploitant nucléaire doit en effet répondre à deux problématiques antagonistes majeures, à savoir :

- Limiter la montée en pression dans le bâtiment réacteur (qui est également l'enceinte de confinement assurant la troisième barrière, cf. paragraphe 1.3) pour préserver au maximum sa tenue mécanique, ce qui impliquerait une évacuation des gaz contrôlée.
- Confiner les radionucléides émis dans l'enceinte de confinement suite à l'accident pour éviter toute dissémination vers l'environnement, ce qui résulterait à un isolement complet vis-à-vis de l'extérieur.

Face à ces deux scénarios, un compromis doit être trouvé. Les différents systèmes de sureté existants sur le parc nucléaire mondial sont détaillés ci-après.

4.1. Système français

En situation d'accident grave, les centrales nucléaires françaises déclenchent la procédure dite « U5 ». Elle consiste à dépressuriser l'enceinte de confinement grâce à une ligne dédiée, pour éviter l'explosion du bâtiment réacteur, tout en limitant au maximum les rejets radioactifs dans l'environnement par filtration. Ce dispositif de dépressurisation et mitigation des rejets est communément appelée FCVS « *Filtered Containment Venting System* ».^[64] Ce système est devenu obligatoire en France, suite à l'accident de Three Mile Island (Pennsylvanie, Etats-Unis, 28 mars 1979). Les dispositifs de filtration équipant le FCVS des REP français sont composés d'un préfiltre métallique et un filtre à sable, montés en série sur la ligne (FCVS sec).^[65] Le préfiltre métallique (Figure 16) sert à piéger les particules de type aérosols, mais également les débris et poussières contenus dans le réacteur. Une fois que le préfiltre a atteint son maximum de piégeage (après environ 7 heures), il est contourné par un « *bypass* » (Figure 16) contrôlé par une vanne trois voies motorisée. Le gaz est alors directement dirigé vers le filtre à sable (de granulométrie supérieure à 100 μm) sans préfiltration. En général, ce dernier type de filtre (Figure 16) se présente sous la forme d'un lit de sable de 80 cm d'épaisseur, dans une structure de 7,3 m de diamètre sur 4 m de hauteur.^{[64][66]} Ce filtre présente l'avantage de retenir en grande partie les aérosols qui resteraient en suspension dans l'enceinte de confinement. Des études ont été menées sur la capacité de filtration des espèces gazeuses de type I_2 et RuO_4 .^{[67][68]} Elles tendent à montrer que la ligne U5 n'est pas adaptée à la rétention des espèces gazeuses, ce qui n'était d'ailleurs pas son objectif initial (dépressurisation).

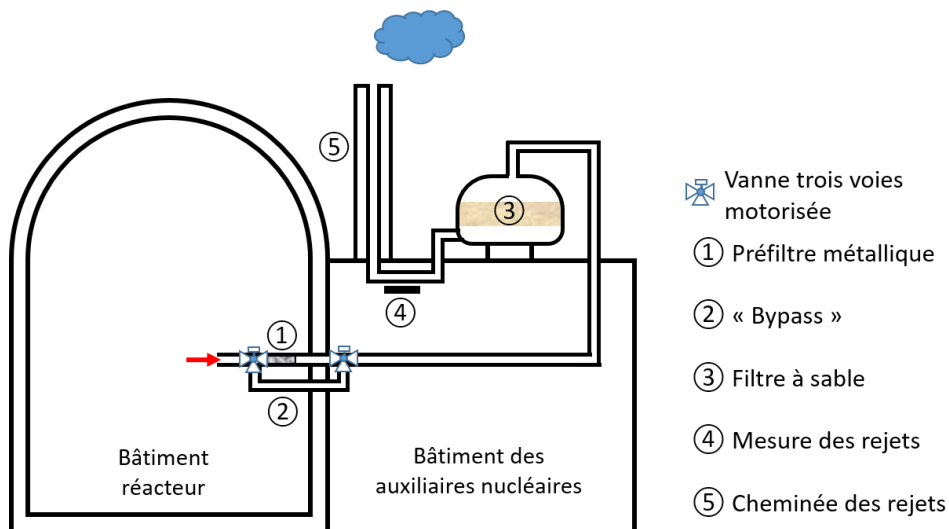


Figure 16 : Schéma de la ligne U5 déclenchée en cas de surpression dans le réacteur. ^[66]

4.2. Autres systèmes utilisés à l'étranger

Des entreprises comme l'ex-société AREVA-Siemens, SULZERCCI, le Karlsruhe Nuclear Research Centre KRANTZ-TKT et Westinghouse proposent chacune leur système de type FCVS,^{[64][69]} basés sur la combinaison de plusieurs principes (Figure 17). En effet, ils regroupent plusieurs étages de filtrations, utilisant des « *wet systems* » constitués de barboteurs remplis de différentes solutions (décrites dans la suite de ce chapitre), des « *dry systems* » souvent composés de filtres métalliques ou de solides poreux de type zéolithes argentées.^[70]

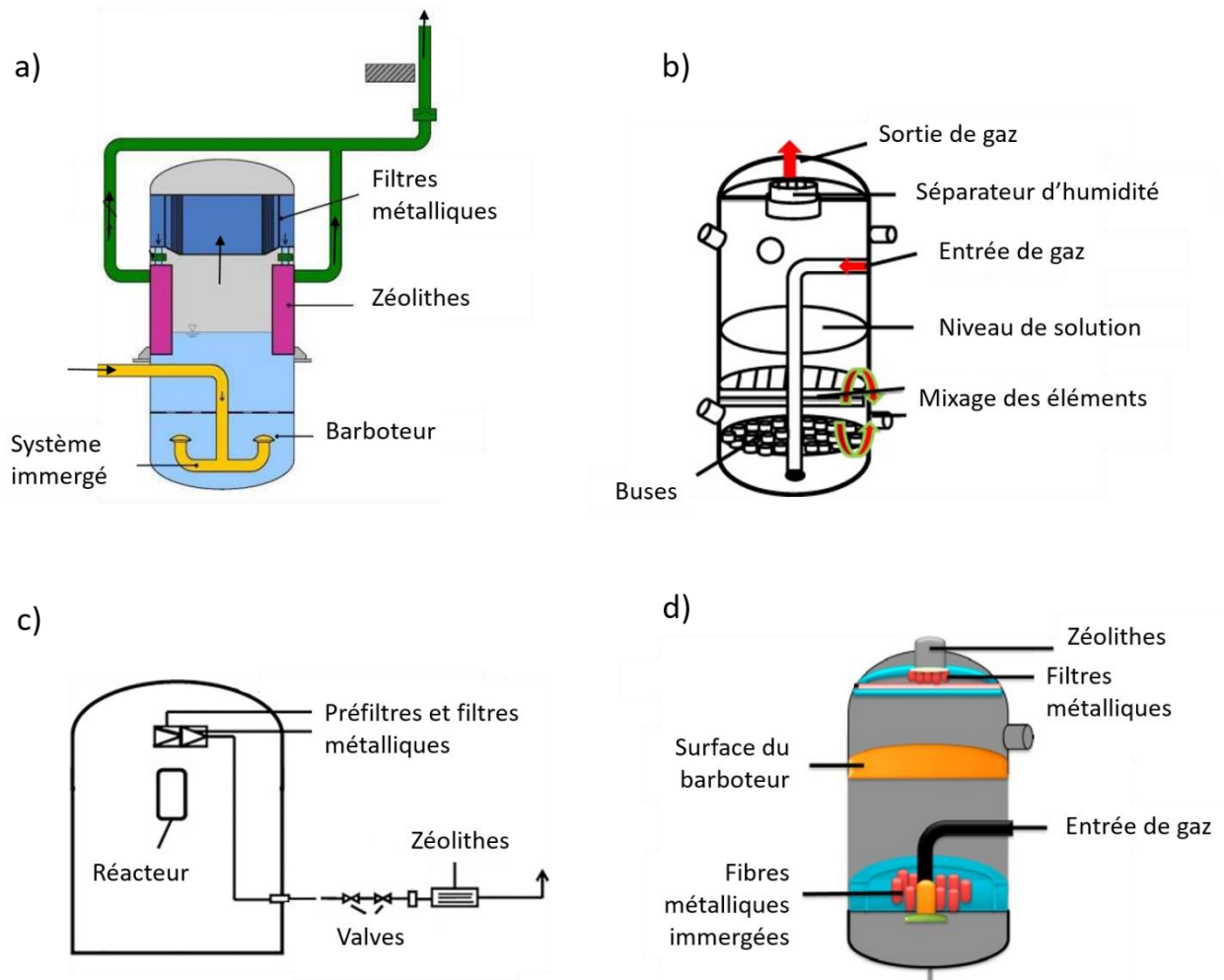


Figure 17 : Schémas des différents FCVS proposés par a) AREVA-Siemens, b) SULZERCCI, c) Karlsruhe Nuclear Research Centre KRANTZ-TKT, d) Westinghouse.^[69]

4.3. Les filtres à barbotage

Les « *wet systems* » (FCVS humide) sont composés de filtres à barbotages. Ils consistent en l'injection du flux gazeux contenant des radionucléides à l'intérieur de grands réservoirs remplis

de solutions aqueuses. Ces réservoirs doivent être refroidis en permanence pour pouvoir piéger les gaz condensables et les aérosols. Plusieurs solutions aqueuses ont été développées pour la filtration de l'iode gazeux : une solution basique de soude, une contenant du mercure appelée MERCUREX et une autre à base d'acide nitrique appelée IODOX. Les caractéristiques de ces mélanges sont résumées dans le Tableau 6.^[71] Dans la solution de soude, les anions hydroxyle vont réagir avec l'iode pour former des iodates et des iodures, stables en phase aqueuse. La solution MERCUREX utilise des nitrates de mercure pour former des iodures de mercure et des iodates mercuriques solubles. Enfin, la solution IODOX utilise une solution concentrée d'acide nitrique, qui va utiliser l'iode comme contre-ion des nitrates, pour maintenir l'iode en solution.

Tableau 6 : Composition et réactivité des solutions des procédés MERCUREX et IODOX contenues dans les différents filtres à barbotages.

Solutions	Composition	Réaction avec l'iode
Soude	NaOH (1-2 M)	$3\text{I}_2 + 6\text{OH}^- \leftrightarrow 5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$
MERCUREX	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (0,2-0,4 M) + HNO_3 (14 M)	$6\text{I}_2 + 6\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 5\text{HgI}_2 + \text{Hg}(\text{IO}_3)_2 + 12\text{HNO}_3$
IODOX	HNO_3 (20-23 M)	$\text{I}_2 + 4\text{HNO}_3 \leftrightarrow 2\text{I}^+ + 2\text{NO}_3^- + \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

5. Les matériaux poreux

Les petites molécules gazeuses ne sont pas efficacement piégées par les systèmes de filtration actuels. Ces derniers sont plutôt optimisés pour le piégeage des aérosols, nécessitant la mise au point de nouveaux procédés. Parmi les solutions envisagées, les matériaux poreux semblent être une réponse adaptée aux exigences de l'industrie nucléaire. *L'International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC)^[72] a défini trois types de solides poreux selon leur diamètre de pores :

- Microporeux (diamètre de pores < 2 nm)
- Mésoporeux (diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm)
- Macroporeux (diamètre de pores > 50 nm)

Les matériaux poreux sont généralement caractérisés par leur surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), souvent mesurée par physisorption de gaz. Dans cette thèse, les surfaces spécifiques ont été

mesurées par physisorption d'azote à 77 K en utilisant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller connue sous le nom BET. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. Grâce à cette mesure, il est possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, et donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

Les performances de piégeage des matériaux adsorbant sont exprimées avec plusieurs grandeurs :

- Q_{sat} est la capacité d'adsorption à saturation exprimé en $mg_{adsorbé} / g_{d'adsorbant}$
- η est l'efficacité de piégeage $\eta(\%) = \frac{C_{amont} - C_{aval}}{C_{amont}}$ avec C_{amont} et C_{aval} les concentrations des espèces contaminées en amont et aval de l'adsorbant
- Facteur de décontamination $DF = \frac{C_{amont}}{C_{aval}} = \frac{1}{1-\eta}$

Dans la suite de cette partie, la plupart des exemples décrits porteront sur la capture de l'iode gazeux par des matériaux poreux. Seul un exemple sera cité sur la capture du RuO_4 dans les zéolithes. Ce chapitre n'évoquera pas la capture d'autres molécules gazeuses contenant des radionucléides (ICH_3 , $Xe...$) et générées lors d'un accident nucléaire.

5.1. Les matériaux poreux utilisés dans les systèmes de mitigation

➤ Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallisés, issus de l'assemblage de tétraèdres de type SiO_4 et AlO_4 . La formule générale d'une zéolithe est $M_{x/n}[AlO_2]_x[SiO_2]_y \cdot zH_2O$, où :

- M est un contre ion (Ca^+ , Na^+ , etc) assurant la neutralité de la charpente,
- $x + y$ représente le nombre d'unité tétraédriques SiO_4 ou AlO_4 , par maille,
- z le nombre de molécules d'eau piégées dans les pores.

Le ratio x/y influence les propriétés du matériau : plus ce rapport est élevé, plus la zéolithe est résistante à l'humidité et aux acides. Les zéolithes sont généralement considérées résistantes vis à vis des conditions drastiques observées lors d'un accident nucléaire (irradiations, vapeur, température). Ces matériaux présentent généralement une porosité allant de 400 à 900 $m^2 \cdot g^{-1}$ et avec des pores compris entre 3 et 12 Å.

Il existe de nombreuses études décrivant la capture de l'iode dans des zéolithes dopées à l'argent, et référencées dans l'article de revue reporté par Huve *et al.*^[73] Une autre étude résume les capacités d'adsorption des zéolithes en conditions accidentelles.^[74] On peut voir dans ces travaux le bénéfice du dopage à l'argent pour la capture de l'iode dans les zéolithes. Pour la zéolithe appelée Y (Faujasite avec $\text{Si/Al} > 1,5$), la capacité d'adsorption d'iode est de 10 mg par gramme de matériau, alors que ce même matériau dopé à l'argent avec un rapport optimal 22,8Ag/Y permet d'augmenter sa capacité à 269 mg.g⁻¹. Dans cette zéolithe Y dopée (Ag), les auteurs observent 85% d'iode adsorbé par chimisorption et 15% par physisorption. Ces chiffres s'expliquent par l'affinité de l'iode pour l'argent, avec la formation de liaisons Ag-I. Pour compléter cette étude, les auteurs n'observent pas de changement significatif sur les capacités d'adsorption lorsque le matériau est préalablement soumis à des irradiations gamma. Cependant, l'incorporation préalable d'une trop grande quantité d'argent entraîne une diminution de la surface spécifique et l'obstruction des pores. La limite de ces matériaux se trouve lors de la capture de diiode en présence de composés inhibiteurs, comme le monoxyde de carbone ou les gaz de type NO_x.^{[75][76]}

Une autre famille de matériaux poreux cristallisés est constituée par les titanosilicates, structuralement analogues aux zéolithes, mais contenant du titane à la place de l'aluminium. Le titane étant un atome plus lourd que l'aluminium, les surfaces spécifiques des titanosilicates sont inférieures à celles des zéolithes aluminées et peuvent atteindre jusqu'à 350 m².g⁻¹. Parmi le peu d'exemples de la littérature, une étude marquante porte sur l'adsorption de l'iode par ces matériaux dopés à l'argent. D'après Wu *et al.*,^[77] un titanosilicate dopé à l'argent, Ag-ETS-2 a montré une adsorption de l'iode s'élevant à 255 mg.g⁻¹, alors que sa capacité d'adsorption sans argent s'élevait à 30 mg.g⁻¹. Cette capacité d'adsorption élevée est une fois de plus due à la présence d'argent à l'intérieur du matériau. Les limites de ce matériau apparaissent lorsque la capture se fait en présence d'eau^[77], avec une diminution de 30% de sa capacité d'adsorption. Les auteurs expliquent que la structure poreuse de l'adsorbant ETS-10 constituerait un point favorable pour la condensation de l'eau, ce qui limiterait l'accessibilité des molécules d'iode vers les sites argentés.

Dans la littérature, la zéolithe de type Clinoptilolite naturelle est le seul matériau qui a été testé expérimentalement pour la capture du RuO₄ gazeux.^[78] Cette étude montre que RuO₄ va se réduire au contact de l'oxyde de fer (Fe₂O₃) pour former RuO₂ et se déposer sur la zéolithe. Une fois le RuO₂ formé, cette espèce va catalyser la transformation de RuO₄ en RuO₂. Néanmoins, ce

phénomène a été observé à des températures supérieures à 100 °C. Mais nous avons vu précédemment (3.4) que le RuO_4 avait tendance à se dégrader en RuO_2 à des températures autour de 125 °C. Nous ne pouvons donc pas conclure sur l'origine de la dissociation de RuO_4 en RuO_2 (température ou réduction avec l'oxyde de fer).

➤ Les charbons actifs

Dans un autre contexte, les charbons actifs (CA) sont présents dans certains systèmes de ventilation au sein des installations nucléaires (systèmes actifs distincts des FCVS)-

Les charbons actifs sont des matériaux carbonés poreux obtenu par carbonisation puis activation d'une matière première d'origine végétale (ex : coques de noix de coco, bois de pin). Ces matériaux possèdent une surface spécifique allant de 300 à 4000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, et sont dotés de pores allant de 4 à 60 Å. Ils sont résistants aux acides et bases mais peu aux agents oxydants. En raison de leur faible coût, ils sont utilisés pour de nombreuses applications (purification de l'air, dépollution de l'eau, etc.). Dans le domaine nucléaire, les charbons actifs ne peuvent pas être utilisés dans les FCVS en raison du risque de propagation de feu en cas d'incendie. Néanmoins, ils sont exploités dans certains systèmes de ventilation, notamment dans les installations pour le retraitement des déchets (La Hague). Généralement, I_2 est adsorbé par les charbons actifs par chimisorption par le biais d'un dopage à la triéthylènediamine (TEDA) ou à l'iodure de potassium (KI). Grâce à ce dopage, leur capacité de capture atteint 460 mg.g^{-1} .^[79] Un autre inconvénient de ces matériaux est la réduction de leur capacité de capture lorsqu'ils sont en présence d'humidité à des températures supérieures à 100°C^[80] ou d'autres gaz parasites tels que les NO_x .^[80]

5.2. Autres matériaux poreux issus de la recherche académique pour la filtration de produits de fission gazeux

➤ Les oxydes poreux

Les oxydes métalliques poreux tels que l'alumine (Al_2O_3) et la silice (SiO_2), imprégnés de nitrate d'argent, montrent une bonne capacité de capture de l'iode. Par exemple, le composé à base de silice, AC-6120, a été exploité de façon industrielle par le Karlsruhe Nuclear Research Centre KRANTZ-TKT.^[81] Il possède une surface spécifique allant de 65 à 110 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et permet une imprégnation à l'argent à hauteur de 8 à 12 wt%. Ce composé montre une efficacité de piégeage de l'iode de $\eta = 99 \%$. En revanche, la présence d'eau limite drastiquement les capacités d'adsorption du diiode.

➤ Les silices mésoporeuses

La structure des silices mésoporeuses se caractérise par un système tridimensionnel de parois de silice amorphe, délimitant des cavités bien ordonnées à l'échelle mésoscopique. Bien que ces solides soient purement inorganiques, la présence de groupements silanols de surface permet le greffage de fonctions organiques.^[82] Typiquement, les silices mésoporeuses peuvent atteindre des surfaces spécifiques supérieures à $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et des tailles de pores de l'ordre de 3-10 nm. Dans la littérature, on trouve peu d'études sur la capture de diiode par ces matériaux.^{[83][84]} Mnasri *et al.*^[84] se sont concentrés sur l'adsorption des composés d'iode par la silice mésoporeuse MCM-41 imprégnée par différentes quantités d'argent métallique. Ces matériaux ont été testés pour l'adsorption de diiode à 35°C en phase gazeuse. Les capacités d'adsorption d'iode des matériaux non imprégnés étaient en moyenne comprises entre 90 et 130 mg.g^{-1} d'adsorbant. En présence d'argent, les performances ont été sensiblement améliorées, puisque la capacité d'adsorption de I_2 atteint 760 à 770 mg.g^{-1} . Une autre étude a été réalisée par Chebbi *et al.*^[83], qui discute de l'efficacité de capture de I_2 en fonction du pourcentage d'argent contenu dans le composé mésoporeux SBA-15. La capacité de capture augmente de façon linéaire avec l'augmentation du pourcentage d'argent. Mais à partir de 20% massique en Ag, ils observent un effet de seuil, avec des valeurs maximale de 179 mg.g^{-1} , ce qui correspond à un ratio $\text{I/Ag} = 0,76$ (alors qu'à 10% massique ils obtiennent 106 mg.g^{-1} avec un ratio $\text{I/Ag} = 0,90$). Ce phénomène, comme pour les zéolithes, s'explique par l'inaccessibilité des pores obstrués par l'argent, lorsque qu'il est présent en grande quantité.

➤ Les résines macroréticulaires

Les résines macroréticulaires synthétiques sont des structures macromoléculaires formées par des réactions de polymérisation (à partir de monomères vinylbenzène par exemple). Les groupes chimiques fonctionnalisés, tels que les esters acryliques et le polystyrène, peuvent être classés sur le cadre structurel des résines. Elles sont dotées d'une porosité pouvant aller jusqu'à $900 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et les pores présentent des diamètres compris entre 4 et 9 nm. La plupart des études réalisées sur les résines macroréticulaires (ou macroporeuses) commerciales portent sur le piégeage de I_2 en phase liquide.^[85] L'objectif de ces études était en général, de mettre au point un support filtrant à la fois moins cher que les adsorbants à base d'argent, et plus stable que les charbons actifs. Il n'existe que peu d'études sur ce sujet, car même si la résine Amberlyte XAD-12 obtient une

capacité de capture de 1360 mg.g^{-1} à 25°C , elle subit une forte diminution (50 mg.g^{-1}) lorsque la capture est réalisée à 50°C .^[75]

➤ Les polymères organiques poreux – POPs

Les POPs sont des polymères organiques poreux ou « *Porous Organic Polymers* », composés exclusivement de segments organiques. Deux types de POPs ont été étudiés pour la capture de I_2 : les CMPs (*Conjugated Microporous Polymers*) et les COFs (*Covalent Organic Framework*).

Les CMPs sont des composés amorphes généralement formés par l'interconnexion de multiples liaisons carbone-carbone ou de cycles benzéniques aromatiques, et offrent souvent de grandes structures conjuguées. En raison de la rigidité de leurs unités conjuguées au niveau moléculaire et de l'expansion de leurs structures conjuguées, les squelettes peuvent efficacement supporter un réseau poreux. Cette porosité se traduit par des surfaces spécifiques de l'ordre de $2600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et des tailles de pores allant de 2 à 13 Å. Les COFs sont des matériaux ordonnés poreux, mais à la différence des CMPs, ils présentent une structure organique cristalline. Leur surface spécifique peut atteindre $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et un diamètre de pore de 33 Å.

Il existe de nombreuses études académiques sur la capture du diiode par les polymères organiques poreux, qui sont répertoriées dans la revue de Xie *et al.*^[86] Parmi tous ces travaux, on peut citer celle de Geng *et al.*^[87] qui rapporte l'emploi d'un matériau de type CMP, qui se caractérise par la plus grande capture d'iode, soit une valeur de $4,9 \text{ g.g}^{-1}$. Ce composé, appelé TTPPA (N,N,N',N'-tetraphenyl-1,4-phenylenediamine) possède une surface spécifique de $512 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et des tailles de pore de 19 Å. Dans la famille des COFs, Wang *et al.*^[88] atteignent quant à eux d'autres records pour la capture d'iode dans les composés poreux avec la valeur de $6,2 \text{ g.g}^{-1}$ d'iode. Le composé COF correspondant est appelé TPB-DMTP (TPB = triphenylbenzene; DMTP = diméthoxytéréphthalaldehyde) et possède une surface spécifique de $1927 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et des tailles de pore de 33 Å. Malgré leurs records vis-à-vis de la capture d'iode, ces matériaux restent pour le moment au stade de l'étude académique car les polymères organiques poreux sont décrits comme difficiles à synthétiser avec l'utilisation de monomères organiques spécifiques, et ne sont pas produits à l'échelle industrielle pour l'instant.

6. Les matériaux à charpente métal-organique – MOFs

Grâce aux nombreuses structures de MOFs et leur porosité élevée, ces solides sont souvent utilisés pour la capture de diiode. On trouve également dans la littérature quelques exemples sur l'insertion du ruthénium dans les MOFs (décrits dans la partie 6.3). Enfin une seule étude théorique a été trouvée sur la capture du RuO_4 dans les MOFs avec une application de filtration, elle sera évoquée à la fin de ce chapitre.

6.1. Description des MOFs

Depuis une vingtaine d'années, la classe de matériaux hybrides appelée MOF (*Metal-Organic Framework*) connaît un intérêt croissant. En effet, ces solides cristallisés possèdent des surfaces spécifiques records (jusqu'à $7000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et des propriétés révolutionnaires telles que la respiration (phénomène d'ouverture ou de fermeture des pores sans perte de cristallinité). Parmi les familles de MOFs les plus connues, nous pouvons citer les matériaux de type MIL (Matériaux de l'Institut Lavoisier de Versailles) et UiO (Universitetet i Oslo). Les codes utilisés correspondent généralement au laboratoire ou à l'université où a été développé le matériau.

Les MOFs sont construits par l'assemblage d'unités de construction inorganiques à base de cations métalliques et de ligands organiques, mélangés dans un solvant puis chauffés (Figure 18).

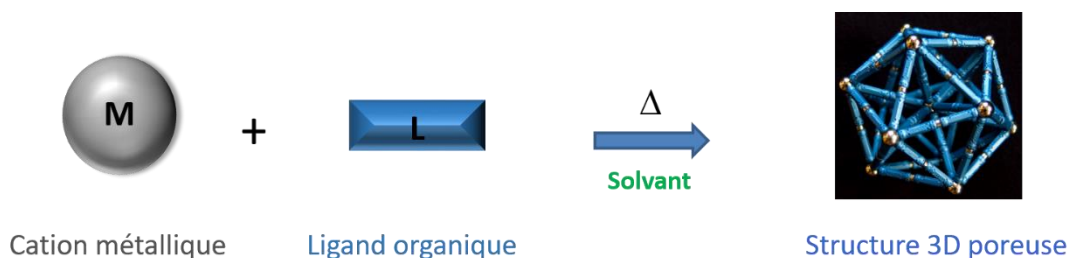


Figure 18 : Illustration schématique de la synthèse d'un MOF

Le sous réseau inorganique peut s'organiser sous forme de clusters poly-oxo isolés (0D) ou bien d'arrangements multidimensionnels, tels que des chaînes (1D), des plans (2D) ou un réseau tridimensionnel (3D). Le ligand organique relie les briques inorganiques entre elles, via des fonctions complexantes telles que O-donneur (carboxylate) ou N-donneur. Cet espaceur organique est à l'origine des diamètres de pores très importants, coïncidant très souvent avec la longueur du ligand organique. La grande diversité d'entités organiques et inorganiques utilisées engendre une large gamme de MOFs aux topologies et porosités variées (de microporeux à mésoporeux).

Le principal désavantage de ce type de matériau est leur sensibilité à l'hydrolyse, qui implique la rupture de la liaison associant le ligand organique à la partie minérale. Cependant, certains MOFs montrent malgré tout une très bonne résistance vis à vis de l'eau, grâce à un choix judicieux de métaux (Zr^{4+} , Cr^{3+}) et de ligands (hydrophobe et/ou doté d'un encombrement stérique), conduisant à des édifices particulièrement robustes en phase aqueuse.^{[89][90]} Leur stabilité thermique est aussi discutable face à des matériaux purement inorganiques tels que les zéolithes. En effet, la partie organique se décompose rapidement à partir de 300°C et conduit à l'effondrement de la charpente. Typiquement, les MOFs construits à partir du ligand téréphtalate sont les plus résistants à la température, pouvant conduire à un maintien de la structure jusqu'à une température maximale de 500°C (sous air) dans le cas du MIL-53(Al).^[91]

La capture de gaz radioactifs n'est qu'une facette des nombreuses applications envisagées pour les MOFs. Les MOFs ont des visées en catalyse,^[92] dans le domaine pharmaceutique,^[93] en imagerie,^[94] mais également pour le stockage d'énergie.^{[95][96]} Cet engouement pour ces matériaux nécessite une production et une commercialisation à l'échelle industrielle.^{[97][98][99]} C'est par exemple le cas de l'industriel BASF, qui produit les MOFs MIL-53-(Al) (nom commercial : Basolite™ A100), MOF-5-(Zn) (Basolite™ Z100H), IRMOF-8-(Zn) (Basolite™ Z200H) et HKUST-1-(Cu) (Basolite™ C300). D'autres industries se sont tournées également vers ce commerce à travers le monde, comme novoMOF (Suisse), STREMChemicals (USA), NuMAT Technologies (USA), Axel'One-PRODIA (consortium universités Européennes/industrie), MOFGen (BG).

Dans ce manuscrit, nous allons nous intéresser principalement aux MOFs synthétisés à base zirconium, tels que la famille des UiO ainsi que les solides appelés MOF-808. Ces composés sont constitués d'une brique de construction identique, décrivant un cluster oxo/hydroxo hexanucléaire de zirconium ($\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}$), liés entre eux par les fonctions carboxylates des ligands (le plus souvent aromatiques) di-, tri- ou tétratopiques. La famille isoréticulaire de type UiO (Figure 19) présente de nombreux avantages par rapport aux autres MOFs :

- Le métal utilisé est le zirconium (Zr), qui n'est pas classé cancérigène ni mutagène.^[100]
- La connexion entre le ligand de type carboxylate (R-COO^- , base de Lewis) et le zirconium tétravalent (Zr^{4+} , acide de Lewis dur) conduit à une liaison très forte entre le centre métallique et le ligand, générant les MOFs parmi les plus stables de la littérature.^[101]

- Les MOFs à base de zirconium conduisent à des structures isoréticulaires. Cette propriété permet de générer des MOFs possédant la même topologie, mais dotés de tailles de pores et/ou de fonctionnalisations différentes. Cette caractéristique nous permettra notamment d'étudier l'influence de la porosité et de la fonctionnalisation sur la capture de radioéléments.
- La synthèse de ces solides s'effectue avec des bons rendements (> 50%) et peut conduire à la production de plusieurs grammes de matériaux. Dans certains cas, avec l'aide de molécules dite minéralisatrices (ou modulateurs), telles que l'acide formique ou l'acide benzoïque, la synthèse de cristaux de grandes tailles (jusqu'à 1 mm) est également possible. Cette dernière propriété sera par exemple exploitée dans ce travail de thèse pour la localisation de l'iode au sein du cristal par cartographie Raman.

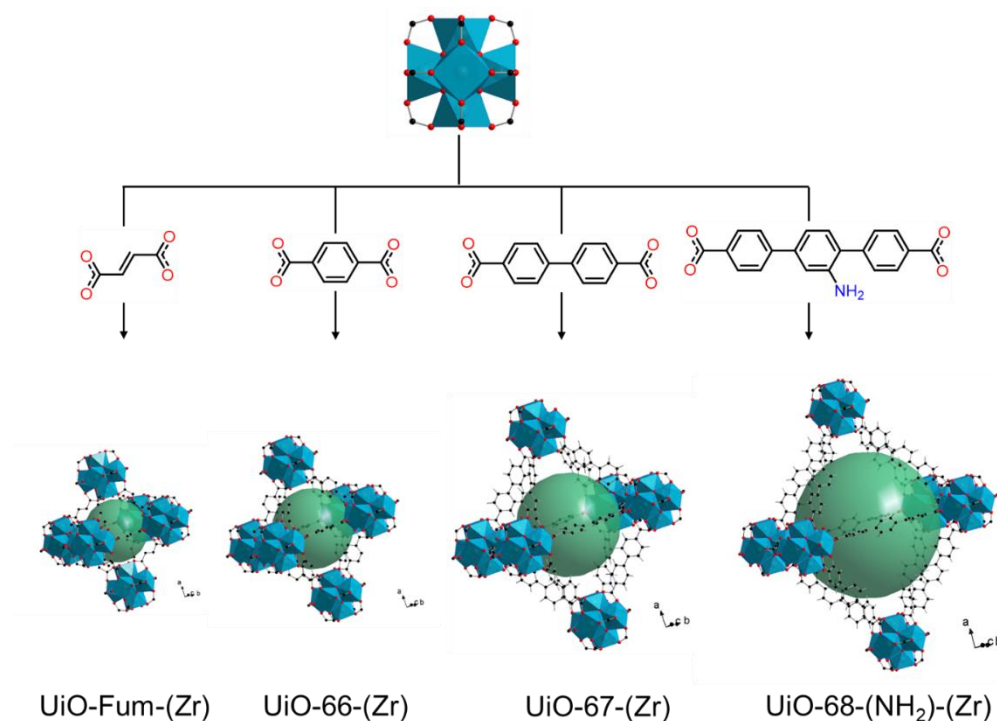


Figure 19 : Illustration de la famille isoréticulaire de type UiO, montrant la connexion des briques hexanucléaires $\{Zr_6O_4(OH)_4\}$ avec divers ligands dicarboxylates. Dans ce cas, une cavité octaédrique est générée et représentée par une sphère verte.

6.2. Capture de l'iode dans les MOFs

Initialement, les études rapportant l'adsorption d'iode dans les MOFs permettait de confirmer leur porosité et leur stabilité. En effet, la couleur intense de I_2 rendait compte facilement, de manière visible, de son piégeage dans ces cristaux (Figure 20.a).^[102] Dans ce cas, l'imprégnation se faisant en phase liquide en utilisant un solvant (principalement le cyclohexane), solubilisant aisément I_2 et ne détériorant pas la structure cristalline des MOFs (Figure 20.b).

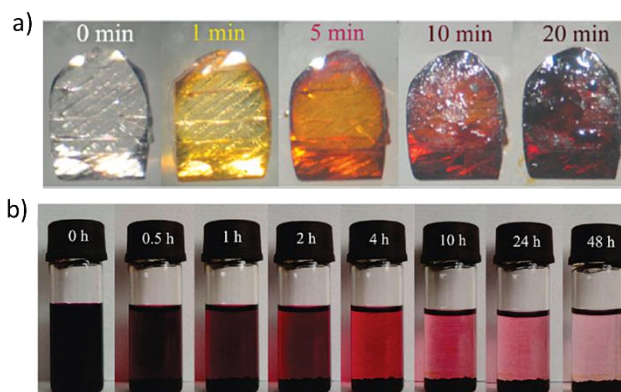


Figure 20 : Photographies a) du changement de couleur des cristaux de MOF au zinc en fonction du temps d'imprégnation de l'iode, b) du changement de couleur de la solution de cyclohexane contenant de l'iode et le MOF en fonction du temps. Images de la publication de Zeng *et al.* ^[102]

Depuis l'accident de Fukushima, de nombreuses investigations concernant la capture d'iode dans les MOFs ont été réalisées. Nous choisirons de discuter ici des travaux les plus marquants, ainsi que les travaux menés dans l'équipe MATHYB (UCCS – Lille) sur l'utilisation de MOFs en conditions accidentelles. Les valeurs de capacité d'adsorption d'iode gazeux sont rassemblées pour une série de composés MOFs, dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Récapitulatif des études sur la capture de l'iode gazeux par des MOFs. Acronymes des ligands : pdt : pyrazine2,3-dithiolate ; Im : 2-methylimidazole ; BTC : benzene tricarboxylate ; 5-tbip : 5-tert-butylisophthalate ; TMBP : 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazol ; pz : pyrazine ; BDC-(SH)₂ : 2,5-dithiol-1,4-benzenedicarboxylate ; 4,4-pba : 4-(4-pyridyl)benzoate ; BDC : benzene dicarboxylate ; Peb : 4,4'-(1,4-phenylenebis(ethyne-2,1-diyl))dibenzoate ; TCPB : 1,2,4,5-tetrakis(4-carboxyphenyl)-benzene ; L : biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate.

MOF	Métal	Ligand	Temps (h) / température (°C) d'imprégnation	Méthode de génération de I ₂ gazeux	Adsorption (mg I ₂ /g MOF)	Ref
Cu[Ni(pdt) ₂]	Cu ⁺	pdt	- / 50	Statique	-	[103]
ZIF-8	Zn ²⁺	Im	5-12h / 75	Statique	1250	[104]
HKUST-1	Cu ²⁺	BTC	0,5-9h / 75	Statique (P = 13,96 bar)	1750	[105]
a _m ZIF-8	Zn ²⁺	Im	4h / 77	Statique	190	[106]
[(Me ₂ NH ₂) ₂] [Cd ₃ (5- tbip) ₄]	Cd ²⁺	5-tbip	- / -	Statique	812	[107]
TMBP.CuI	Cu ⁺	TMBP	72h / 100	Statique	332	[108]
Ni(pz)[Ni(CN) ₄]	Ni ²⁺	pz	72h / 80	Statique	590	[109]
MIL-53-(SH) ₂	Zr ⁴⁺	BDC- (SH) ₂	48h / 25	Flux d'iode (argon)	325	[110]
Ni ₄ (4,4pba) ₈	Ni ²⁺	4,4-pba	336h / 23	Statique	1100	[111]
ZIF-8	Zn ²⁺	Im	7,5h / 75	Statique (P = 0,7 bar)	1170	[112]
HKUST-1	Cu ²⁺	BTC	7,5h / 75	Statique (P = 0,7 bar)	760	[112]
MIL-101-Cr-TED	Cr ³⁺	BDC	- / 150	Flux d'iode	380	[113]
UiO-Peb-Zr	Zr ⁴⁺	Peb	672h / 25	Statique	2790	[114]
HKUST-1@PES	Cu ²⁺	BTC	350h / 75	Statique	538	[115]
SBMOF-2	Ca ²⁺	TCPD	15h / 25	Statique	430	[116]
Cu-BTC@PES	Cu ²⁺	BTC	75h / 75	Statique	639	[117]
ZIF-8	Zn ²⁺	Im	1h / 110	Statique	240	[118]
MFM-300-(V ^{III})	V ³⁺	L	48h / 70	Statique	1420	[119]
MFM-300	Sc ³⁺	L	3h / 70	Statique (P = 11,8 mbar)	1180	[120]

➤ État de l'art (hors équipe MATHYB) sur la capture d'iode gazeux dans les MOFs

La capture de l'iode gazeux au sein des MOFs a été initiée par l'équipe de T. Nenoff (Sandia Nat. Lab., USA). Ces travaux ont commencé par l'adsorption d'iode gazeux par des MOFs de type *Zeolite Imidazolate Framework* (ZIF).^[104] Le ZIF-8(Zn) est composé d'un cation de zinc et d'un ligand, le 2-méthylimidazolate (Im) générant un composé poreux avec des cavités de 11,6 Å et des fenêtres de 3,4 Å. Ce matériau montre une grande similarité avec les zéolithes. En effet, les angles Si-O-Si ($\approx 145^\circ$) présents dans les zéolithes sont proches de ceux formés par les métaux divalents et le ligand imidazolate M-Im-M. En présence de vapeur d'I₂, le ZIF-8(Zn) piège jusqu'à 1250 mg.g⁻¹. Grâce à des études complémentaires impliquant la diffraction des rayons X sur poudre et des simulations moléculaires, les auteurs ont identifié deux sites de liaisons préférentiels de I₂ dans le MOF (Figure 21). Dans ces sites, l'iode est en interaction avec les trois atomes d'hydrogène du groupement méthyle et avec quatre atomes de carbone tertiaires du ligand 2-méthyl imidazolate (Figure 21).

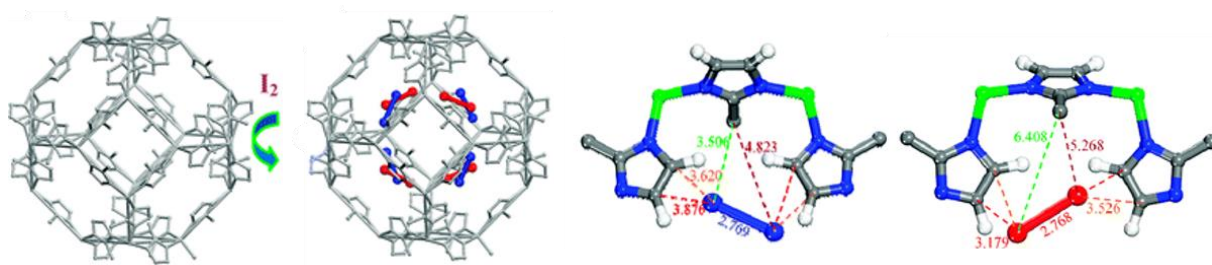


Figure 21 : Illustrations des sites préférentiels d'interactions lors l'adsorption de l'iode par le ZIF-8(Zn) (gauche) et des interactions avec les ligands (droite).

Ces travaux ont été complétés par l'étude des capacités d'adsorption de l'iode en fonction de l'amorphisation du ZIF-8(Zn).^[121] Suite à l'amorphisation du ZIF-8(Zn) (chargé ou non par l'iode) par mise sous pression ($\approx 0,34$ GPa), les liaisons métal-ligand sont conservées. Les interactions I-structure restent inchangées lors de l'amorphisation, mais cette transformation a l'avantage d'améliorer le confinement de l'iode dans les pores. Ces résultats ont été confirmés plus tard par Cheetham *et al.*^[106]

Par la suite, l'étude sur l'adsorption de l'iode moléculaire en compétition avec des molécules d'eau a été examinée avec un trimésate de cuivre de type MOF nommé HKUST-1(Cu). L'intérêt du HKUST-1(Cu) est de posséder un caractère hydrophile prononcé, du fait de la présence d'un site métallique lacunaire (position apicale du plan carré {CuO₄}), susceptible de compléter sa

coordinnence par adsorption d'une molécule d'eau (transition du plan carré $\{CuO_4\} \rightarrow$ pyramide à base carrée $\{CuO_4(H_2O)\}$). (Figure 22). Ce composé possède également un porosité importante, caractérisée par trois cavités de 13, 11 et 5 Å de diamètre (Figure 22).

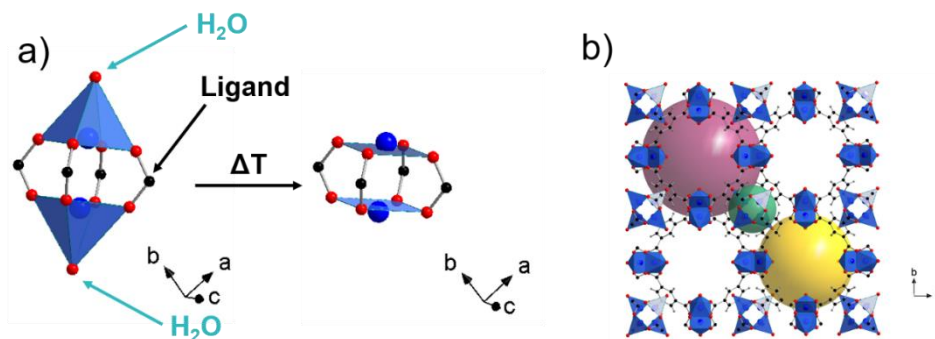


Figure 22 : Illustration du HKUST-1(Cu) a) cluster de cuivre "paddle wheel" et retrait de la molécule d'eau terminale par déshydratation, b) structure avec les différentes cavités. Couleurs des atomes : bleu cuivre, rouge oxygène, noir carbone.

Pour cette expérience, l'équipe de Nenoff ^[105] a utilisé une étuve chauffée à 75°C, soumise à un flux gazeux (vapeur H₂O + I₂), dans laquelle est disposé le composé HKUST-1(Cu).

Malgré le caractère hydrophile du HKUST-1(Cu), celui-ci adsorbe l'iode en grande quantité, jusqu'à 1750 mg.g⁻¹. Ce résultat est supérieur aux matériaux mésoporeux (MCM-41) dopés à l'argent et décrits précédemment (770 mg.g⁻¹).^[84] A l'aide des analyses par diffraction des rayons X et des simulations, les auteurs montrent que l'adsorption s'effectue en plusieurs étapes en fonction de la quantité piégée. Dans un premier temps, l'iode est adsorbé dans les petites cavités à proximité des molécules d'eau (coordinées au cluster de cuivre) qui forment des interactions avec l'iode (Figure 23 a). Ensuite l'iode est capturé dans les grandes cages avec des interactions avec le cycle benzénique du ligand (Figure 23 b).

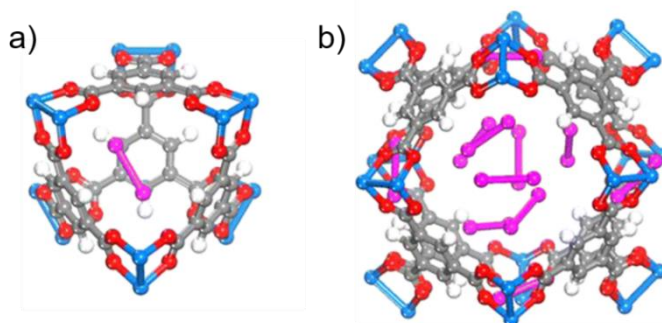


Figure 23 : Illustration des interactions entre l'iode et la charpente du HKUST-1(Cu) a) interactions dans la petite cage, b) interactions dans la grande cage. Couleurs des atomes : bleu cuivre, rose iode, rouge oxygène, gris carbone, blanc hydrogène.

Suite à ses résultats encourageants, l'équipe de Nenoff s'est intéressée au stockage des composés MOFs chargés en iode dans des matrices vitreuses.^[122] Cette stratégie coïncide avec la volonté de stocker sur le très long terme des déchets hautement radioactifs. Cette étude a montré qu'une matrice vitreuse (composée de bismuth, zinc et bore ou de bismuth, zinc et silicium) élaborée à basse température ($< 500^{\circ}\text{C}$) et dopée à l'argent métallique permet le confinement de l'élément radioactif, malgré des conditions drastiques (solution aqueuse chauffée à 90°C pendant 7 jours)

En parallèle d'autres équipes ont travaillé sur le sujet, notamment sur l'utilisation de la fonctionnalisation thiol $-\text{SH}$, pour la chimisorption de l'iode gazeux.

En s'inspirant du vivant, l'équipe de Xu^[123] a utilisé un MOF pour stabiliser l'iode à l'aide de fonctions thiols pour un but catalytique. Il s'est basé sur une étude pour le traitement du virus « *Tobacco Mosaic* » qui, lorsque celui-ci est exposé à l'iode, montre que les ponts disulfures ne peuvent pas se former et rendent le virus inactif, suite à la formation de liaisons S-I .^[124] Xu *et al.* ont utilisé une imprégnation de l'iode dans le chloroforme par un MOF de type UIO avec un ligand BDC fonctionnalisé par deux groupements $-\text{SH}$ (Figure 24). Par spectroscopie Raman, ils observent une bande qui apparaît à 360 cm^{-1} qu'ils attribuent à la liaison S-I . De plus, par spectroscopie infrarouge, ils observent la disparition de la bande $-\text{SH}$ (2560 cm^{-1}). L'analyse XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) indique la présence de deux espèces iodées à l'intérieur du MOF, I_2 moléculaire et le cation I^+ associé au groupement S-I . En chauffant, ils observent que l'iode libre I_2 disparaît alors que l'iode relié au soufre reste immobilisé dans la structure.

Néanmoins, la séquestration de l'iode par les groupements thiols n'est pas définitive car le simple ajout de 1,2-éthane-dithiol permet de rompre les liaisons S-I et donc de libérer I_2 .

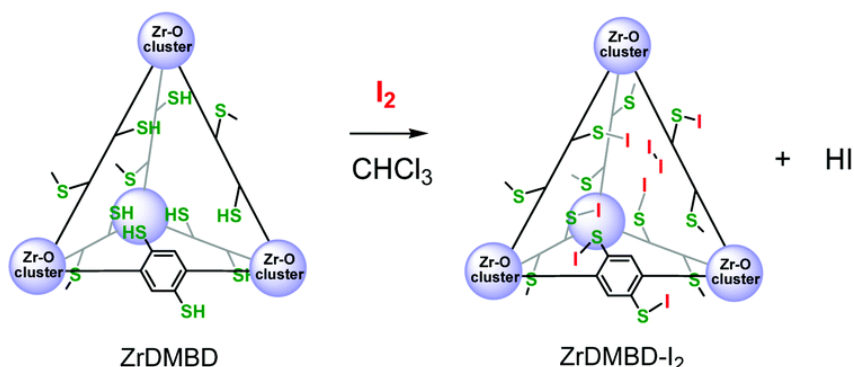


Figure 24 : Illustration de l'imprégnation de l'iode dans le MOF-(Zr).^[123]

Le record d'insertion d'iode au sein d'un MOF est détenu par Marshall *et al.*^[114] avec $2,79 \text{ g.g}^{-1}$. Ce composé MOF est un dérivé de la famille des UiO avec la même brique hexamérique de zirconium ($\{Zr_6O_4(OH)_4\}$) connectée au ligand Peb : (4,4'-(1,4-phenylenebis(ethyne-2,1-diyl))dibenzoate). Ce ligand, représenté sur la Figure 25, permet la construction d'un édifice poreux avec une surface spécifique de $2650 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et des diamètres de pores allant de 11 à $14,2 \text{ Å}$.

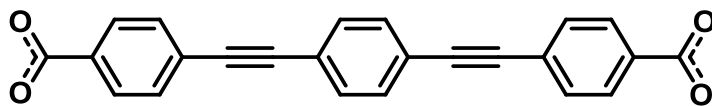


Figure 25 : Ligand organique Peb utilisé dans le UiO-Peb(Zr)

Ce MOF a été exposé à une vapeur d'iode durant 28 jours en dessiccateur. Grâce à ces deux fonctions alcyne, l'iode est adsorbé par physisorption et par chimisorption. En effet, il est possible de greffer au maximum quatre atomes d'iode par ligand. Les auteurs évaluent un taux de 80% de conversion des fonctions alcyne en fonctions alcène par RMN (cela représente $0,8 \text{ g}_{I_2}.\text{g}^{-1}$). Le reste est adsorbé dans les cavités par physisorption, l'iode ayant en effet une affinité avec les liaisons π des cycles aromatiques.

Comme vu précédemment, la spectroscopie est une technique de choix pour caractériser l'iode. Certaines études de la littérature ont également montré que cette technique était très utile pour identifier la chimie de l'iode suite à son adsorption dans des solides poreux de type MOFs. Schröder *et al.* ont étudié les espèces d'iode présentes par spectroscopie Raman (avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm) dans des composés MOFs nommés MFM-300(Sc)^[120] et le

MFM-300(V^{III})^[119]. Dans le MOF au scandium, ils observent une bande à 170 cm⁻¹ (marquée d'une étoile rouge dans la Figure 26 a), qu'ils attribuent à de l'iode I₂ adsorbé dans le matériau. Pour le MOF au vanadium, ils observent des bandes à 150 et 185 cm⁻¹ (marquées d'une étoile rouge dans la Figure 26 b), qu'ils attribuent à la formation de l'espèce I₃⁻. Dans la littérature, les bandes entre 150 et 180 cm⁻¹ sont plus souvent attribuées à de l'iode adsorbé et non à l'espèce I₃⁻. Les auteurs ne parlent pas des mécanismes d'oxydo-réduction pour la formation de cette espèce à partir de l'iode gazeux I₂, ni de quelles espèces de I₃⁻ sont observées.

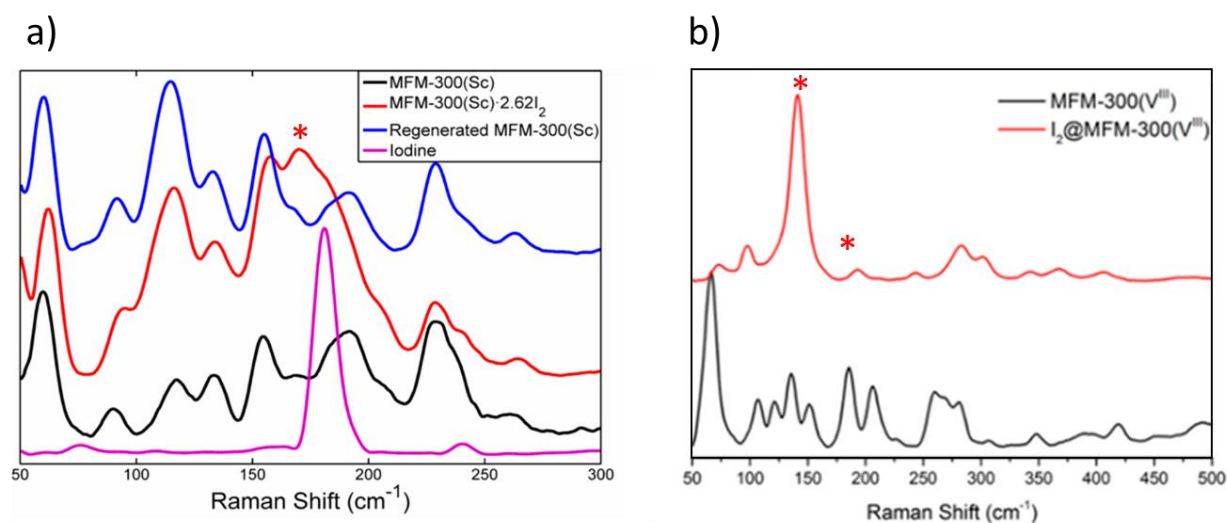


Figure 26 : Spectres Raman issus des articles concernant la capture de l'iode par Schröder *et al.* a) pour le MOF MFM-300(Sc)^[120], b) MFM-300(V^{III})^[119].

Parise *et al.*^{[125][116]} étudient principalement les MOFs de type SBMOF (SB : 4,4-sulfonyldibenzoate) et leur capacité d'adsorption de l'iode gazeux en présence d'humidité ou en fonction de la pression. SBMOF-1 et SBMOF-2 sont des matériaux à base de calcium lié respectivement à des ligands sdb (4,4'-sulfonyldibenzoate) et tcpb (1,2,4,5-tetrakis(4-carboxyphenyl)-benzene). La première étude porte sur la capture de l'iode à différentes pressions par le SBMOF-1 (Figure 27), l'étude par spectroscopie Raman s'est faite à une longueur d'onde d'excitation $\lambda = 785$ nm.^[125] Ils observent des changements d'espèces en fonction de l'augmentation de la pression. A des pressions comprises entre 1,1 et 3,6 GPa, ils observent la bande à 210 cm⁻¹ qui est I₂ en interaction avec le cycle benzénique du ligand. Lors de l'augmentation de la pression (> 4 GPa), ils observent l'apparition d'une bande à 160 cm⁻¹ avec un épaulement à 190 cm⁻¹, qu'ils attribuent à la formation d'un complexe à transfert de charge entre

l'iode et le groupement sulfonyle (SO_2) du ligand. Ils observent enfin l'apparition d'une raie à 110 cm^{-1} à une pression de 8,4 GPa, qu'ils attribuent à la formation de I_3^- . Encore une fois, les auteurs n'évoquent pas les mécanismes de formation de I_3^- (linéaire à la vue des raies observées). Il semblerait que l'augmentation de la pression force l'espèce I_2 à créer un complexe à transfert de charge, puis à se transformer en I_3^- .

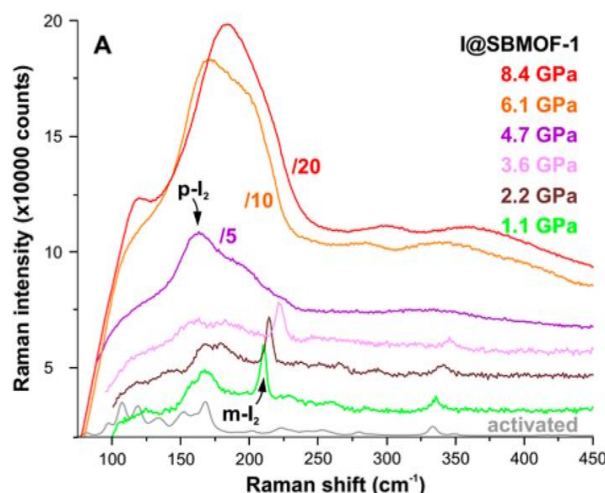


Figure 27 : Spectre Raman de SBMOF-1 après exposition à l'iode gazeux de Parise *et al.* [125]

La seconde étude porte sur les capacités d'adsorption d'iode gazeux par SBMOF-2 (430 mg.g^{-1}) avec et sans humidité.^[116] L'étude par spectroscopie Raman a été réalisée à une longueur d'onde excitatrice différente des études précédentes : $\lambda = 514 \text{ nm}$. C'est un choix judicieux car cette longueur d'onde est proche du maximum d'absorption de la molécule d'iode. Cela permet d'exalter les raies caractéristiques de l'iode par un effet de pré-résonance Raman. Ils observent différentes raies à 201 et 170 cm^{-1} , qu'ils attribuent à l'iode dans les pores et l'iode formant un complexe à transfert de charge avec un oxygène de la structure du MOF. Enfin, ils n'observent pas de changement majeur lors de l'adsorption en présence d'humidité sur les spectres Raman.

- Les travaux réalisés par l'équipe MATHYB dans le cadre de la capture d'iode en cas d'accident nucléaire grave

Les travaux sur l'utilisation de solides poreux de type MOF en cas d'accident nucléaire ont commencé en 2010 au sein de l'équipe MATHYB.

Initialement, l'équipe MATHYB a utilisé de l'iode dissout dans un solvant organique pour étudier sa capture dans les MOFs.^[126] Cette stratégie relativement simple à mettre en œuvre, est basée sur des mesures par spectroscopie UV-Visible *in situ* pour la quantification de l'iode piégé au sein des pores des composés MOF. Initialement, une étude systématique a été réalisée sur l'analyse de diverses structures de MOFs à base d'aluminium de type MIL-53-NH₂, MIL-100, MIL-101-NH₂, MIL-120 et CAU-1 et a permis la mesure d'une quantité massique d'iode adsorbé de 175, 64, 381, 174 mg.g⁻¹ et 306 mg.g⁻¹, respectivement. Grâce à cette approche, des paramètres contrôlant l'adsorption de I₂ ont été identifiés (Figure 28) :

- Si le diamètre des pores du MOF est inférieur au diamètre cinétique de l'iode moléculaire (4 Å), celui-ci n'adsorbera pas l'iode.
- Les plus grandes capacités d'adsorption d'iode sont observées avec les composés incorporant des ligands organiques décorés par des fonction électro-donneuses (ex : -NH₂, -OH). L'affinité iode/électro-donneur s'explique par la formation d'un complexe à transfert de charge entre le MOF et l'iode. Le taux de charge le plus important était de 381 mg.g⁻¹ et a été obtenu dans le solide MIL-101(Al)-NH₂ (possédant une surface spécifique de 2100 m².g⁻¹ avec des cavités de 25 à 29 Å de diamètre).
- Le meilleur confinement de l'iode est observé pour les MOFs dotés de groupements électro-donneurs et d'une taille de pore proche du diamètre cinétique de I₂. Dans le cadre de cette étude, le solide répondant à ces critères était le MIL-120(Al), structure constituée de canaux de dimension de 5 Å, d'une surface spécifique de 308 m².g⁻¹ et décorée de groupements hydroxyles en position pontante entre les atomes d'aluminium. Pour ce composé, le complexe à transfert de charge a été clairement identifié par spectroscopie UV-Visible avec une bande supplémentaire située à 360 nm en plus de celle observé à 475 nm pour I₂.

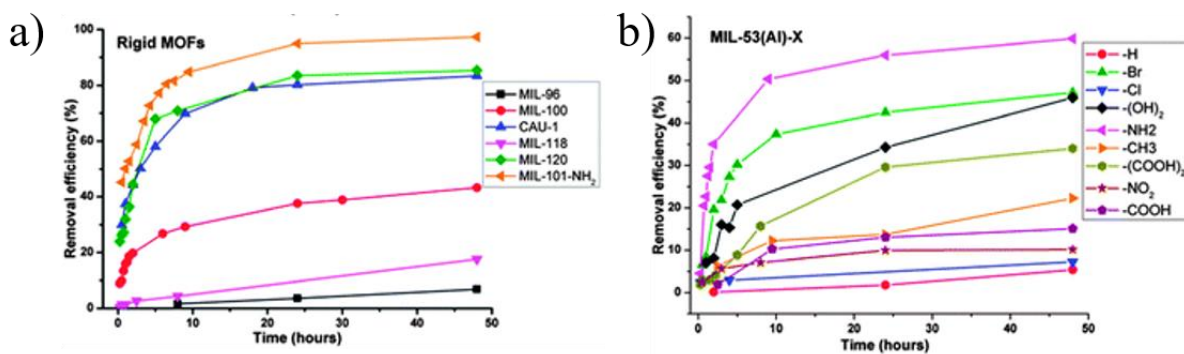


Figure 28 : Comparaison des cinétiques d'adsorption de l'iode par des MOFs différents : (gauche) de topologies différentes (MIL-96, MIL-100, CAU-1, MIL-118, MIL-120 et MIL-101-NH₂, droite) par des MOFs de type MIL-53-X fonctionnalisés (X = H, NH₂, (SH)₂, Br, (OH)₂, (COOH)₂, CH₃, COOH, NO₂, Cl).

Cette étude a été poursuivie avec l'utilisation d'une source gazeuse d'iode, laquelle a été expérimentée avec le MIL-53(Al)-(SH)₂.^[110] Ce travail a été rendu possible par le développement d'un banc de mesure permettant le suivi de la cinétique d'adsorption d'iode. Cette installation sera présentée en détail dans le manuscrit (Chapitre III). Par analogie avec le solide de type UiO-66-(SH)₂ utilisé par Xu,^[123] le composé MIL-53-(SH)₂(Al) est formé à partir du ligand téréphthalate fonctionnalisé avec deux groupements thiol en positions 2 et 5 (BDC_(SH)₂). Il permet également l'immobilisation de l'iode par chimisorption, avec la formation d'une liaison S-I. Cependant les capacités d'adsorption sont limitées par la formation d'une liaison S-S additionnelle entre les ligands téréphthalate opposés.

En parallèle des travaux menés sur la capture d'iode, l'équipe MATHYB s'intéresse également à la résistance des matériaux MOFs en conditions drastiques, notamment sous irradiation gamma (γ). Ainsi, une collaboration a été initiée^[127] avec l'équipe SCA (Service du Confinement et de l'Aérodispersion des polluants) de l'IRSN de Saclay, où se trouve l'installation appelée IRMA (IRradiation de MATériaux) (Figure 29). Cette cellule d'expérimentation est constituée d'une chambre d'irradiation panoramique de 24 m³, permettant d'étudier les effets de

dose induit par des photons γ issus d'une source radioactive de ^{60}Co , sur la solidité des matériaux à visée nucléaire.



Figure 29 : Photographies de la cellule d'irradiation IRMA

Dans le cadre de ce travail, les composés MOF modèles suivants ont été choisis : MIL-100(Al), MIL-120(Al), MIL-53-NH₂(Al), MIL-53(Al), ZIF-8(Zn), HKUST-1(Cu) et UiO-66(Zr). Cette diversité de types structuraux a permis l'analyse de nombreux paramètres structuraux tels que l'influence du ligand organique et de la nature du métal vis-à-vis du rayonnement gamma. Les différents matériaux ont été soumis à des doses théoriques allant de 0.75 à 2 MGy, et ont montré un comportement très différent selon la nature du métal qui les constituait. Typiquement, les MOFs à l'aluminium se sont avérés être les plus stables pour la gamme de doses analysées et ont montré la préservation de leur structure cristalline. Dans certains cas, il s'est même avéré que l'irradiation gamma améliore la porosité du matériau (gain de surface spécifique), par la décomposition des petites molécules de solvants organiques libres, obstruant certains pores. A l'inverse, d'autres composés MOFs ont montré une dégradation partielle, voire totale dans le cas de celui contenant du zinc (ZIF-8).

Une meilleure résistance des MOFs à base d'aluminium a été attribuée à cet élément qui possède la plus faible valeur de section efficace parmi les métaux (Al, Zn, Zr) utilisés dans cette étude (de 2,5 barns par atome pour l'aluminium à 8,0 barns par atome pour le zirconium). Cette plus faible section réduit les interactions entre le matériau poreux et l'onde ionisante gamma, limitant par conséquent la dégradation du matériau.

Farha et al.^[128] ont récemment rapporté l'influence de la nature des ligands organiques sur la résistance des MOFs aux irradiations γ . En effet, les auteurs ont étudié deux compositions de MOFs, le UiO-66 et le NU-1000, incorporant un métal identique, le zirconium impliqué dans le cluster hexamérique $\{Zr_6O_4(OH)_4\}$. La différence réside dans l'utilisation de deux ligands différents, à savoir respectivement, le téréphthalate (BDC) et le 1,3,6,8- tetrakis(benzoate)pyrene (TBAPy). Dans cette étude, il est observé que le NU-1000 est plus résistant que le UiO-66 en considérant trois paramètres : 1) le plus grand nombre de connexions sur le ligand, 2) une quantité plus faible de ligands liés au cluster métallique et 3) enfin une plus grande densité des briques de construction $\{Zr_6O_4(OH)_4\}$ par maille cristallographique.

En parallèle des travaux menés sur l'influence de l'irradiation γ , l'équipe MATHYB s'intéresse également à la résistance des matériaux de type MOF en présence de vapeur d'eau. La stabilité des MOFs vis-à-vis de l'eau (liquide ou vapeur) est relativement difficile à prédire et dépend principalement de la nature de la charpente des MOFs. Le phénomène qui endommage le composé MOF en présence d'eau est l'hydrolyse de la liaison entre le cluster métallique et le ligand organique. Sa stabilité est donc directement liée à l'encombrement stérique du cluster par ses ligands organiques, ainsi que la résistance de la liaison entre le métal et le ligand. En effet, Low *et al.*^[89] ont réalisé une étude dans laquelle ils constatent que l'augmentation de la charge ou de la coordinence du cation métallique permet l'amélioration de la stabilité des MOFs. Ainsi, il montre que les composés MOFs à base de métaux trivalents hexacoordinés tels que le MIL-53(Al) et le MIL-101(Cr) sont plus stables que ceux à base de métaux divalents tétracoordinés comme le MOF-5(Zn).

Notre équipe a également montré que la résistance des MOFs vis à vis de l'eau pouvait être augmentée à haute température.^[129] En effet, alors que le solide MOF de type HKUST-1(Cu), se dégrade très rapidement au contact de molécule d'eau sur une gamme de température RT-100 °C, celui-ci demeure intact à 200 °C en présence de vapeur d'eau. Ce résultat contre-intuitif s'explique par l'inhibition de l'adsorption de l'eau par le MOF à haute température, évitant ainsi l'hydrolyse de la charpente.

6.3. Capture de ruthénium dans les matériaux MOFs

A l'heure actuelle, la très grande majorité des études dédiées à la capture de ruthénium dans les matériaux MOFs est très éloignée de la problématique de l'énergie nucléaire. Seule une étude

parle de la capture de RuO_4 par des matériaux poreux destinées à l'industrie nucléaire. Ce travail sera décrit dans la suite de ce chapitre.

Comme introduit dans la partie 3.2, le ruthénium sous sa forme métallique est souvent utilisé en catalyse. Pour optimiser le processus catalytique, ce métal peut être introduit de différentes manières dans la matrice poreuse d'un composé MOF ; la porosité du matériau engendre une plus grande surface de contact entre le métal contenu dans le MOF et le substrat. Une première méthode d'insertion du ruthénium dans une matrice MOF, utilise une voie liquide, à partir d'un sel ou d'un complexe organométallique, et la seconde s'effectue par voie gazeuse.

➤ Par voie liquide

La première méthode dite à co-solvant, consiste à mettre en suspension de façon homogène le matériau poreux pulvérulent dans un solvant organique hydrophobe et d'ajouter goutte à goutte une solution aqueuse du sel métallique sous vive agitation. Par exemple, l'équipe de Bie^[130] utilise un catalyseur permettant la libération de $\text{H}_{2(g)}$ à partir de la décomposition de borazane (NH_3BH_3) en présence d'eau (Figure 30) pour générer des nanoparticules de ruthénium(0) métallique.



Figure 30 : Réaction catalytique utilisant le Ru@MOF pour la formation de dihydrogène.^[130]

Dans cette expérience, ils ont utilisé le MIL-101(Cr) constitué d'atomes de chrome(III) engagés dans une brique trinuécléaire, reliée au ligand téréphtalate (BDC). Ils dispersent l'échantillon de MIL-101 (Cr) dans du cyclohexane et ajoutent goutte à goutte une solution aqueuse acide ($1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$), contenant du RuCl_3 (2,3% ou 3,7% en masse de ruthénium) sous vive agitation. Le ruthénium est ensuite réduit par le tétrahydruoborate de sodium (NaBH_4) (Figure 31). Une quantité de 23 ou 37 mg.g^{-1} de ruthénium est ainsi piégée dans l'édifice poreux du MIL-101(Cr).



Figure 31 : Illustration du procédé d'incorporation de ruthénium dans le MIL-101(Cr) par la méthode des co-solvants et réduction du ruthénium (d'après Bie *et al.*)^[130]

La deuxième méthode consiste à mélanger les deux constituants (MOF et source de Ru) dans un seul solvant. Chen *et al.*^[131] ont utilisé le UiO-67_bipy (Zr) (composé au zirconium lié au ligand 2,2'-bipyridine-5,5-dicarboxylate) comme support du complexe aminé tris-(2,2'-bipyridine)ruthénium(II) ($\text{Ru}(\text{bpy})_3$). Le solide MOF et le complexe de ruthénium(II) sont mélangés dans le N,N-diméthylformamide (DMF) sous vive agitation à une température de 90 °C, jusqu'à la formation du solide mixte $(\text{nUiO-67})\text{-Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (13,85 wt%_{Ru}) (Figure 32). Ce dernier est utilisé pour l'imagerie cellulaire, grâce aux propriétés de fluorescence caractérisant le solide $(\text{nUiO-67})\text{-Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$.

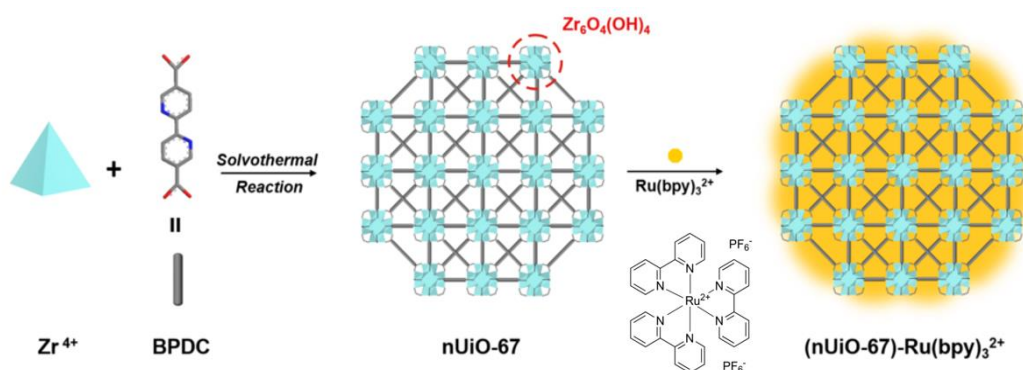


Figure 32 : Illustration schématique de la synthèse de $(\text{nUiO-67})\text{-Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (d'après Lee *et al.*)^[131]

Une dernière étude concerne l'insertion de RuO_2 dans le MOF-808 (composé à base de brique hexanucléaires $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}$ liés par des ligands benzène tricarboxylate), à partir de l'ion perruthénate RuO_4^- dissous dans l'eau.^[132] La synthèse consiste à incorporer, dans un premier temps, le réducteur 2-tert-butyl-4-méthylphenol (tBMP) dans la structure poreuse du MOF-808, pour ensuite le faire réagir avec les ions RuO_4^- (Figure 33 a). Le composé MOF-808 (500 mg) est ainsi mis en suspension dans une solution d'éther diéthylique contenant 50 mg de tBMP. Le

composé est ensuite séché à 120 °C sous flux d'azote pour éliminer le solvant et produire le composé tBMP@MOF-808. Ce dernier est ensuite mis en suspension dans une solution aqueuse contenant du perruthénate de potassium (KRuO_4 : 20mM). Les anions $\text{Ru}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$, au contact du tBMP, se réduisent en $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}_2$, piégé à l'intérieur des pores. Après une étape de séchage à 120 °C, on obtient le solide appelé $\text{RuO}_2\text{@MOF-808}$. La localisation des particules de RuO_2 avec une taille de 15 Å à l'intérieur des cristaux de MOF-808 a été confirmée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) qui montre une dispersion homogène (Figure 33 b). Le matériau a été utilisé *in fine* pour une réaction catalytique d'oxydation du monoxyde de carbone (CO) en CO_2 . La quantité de RuO_2 ainsi piégée dans le MOF-808 est estimée à 100 mg.g^{-1} .

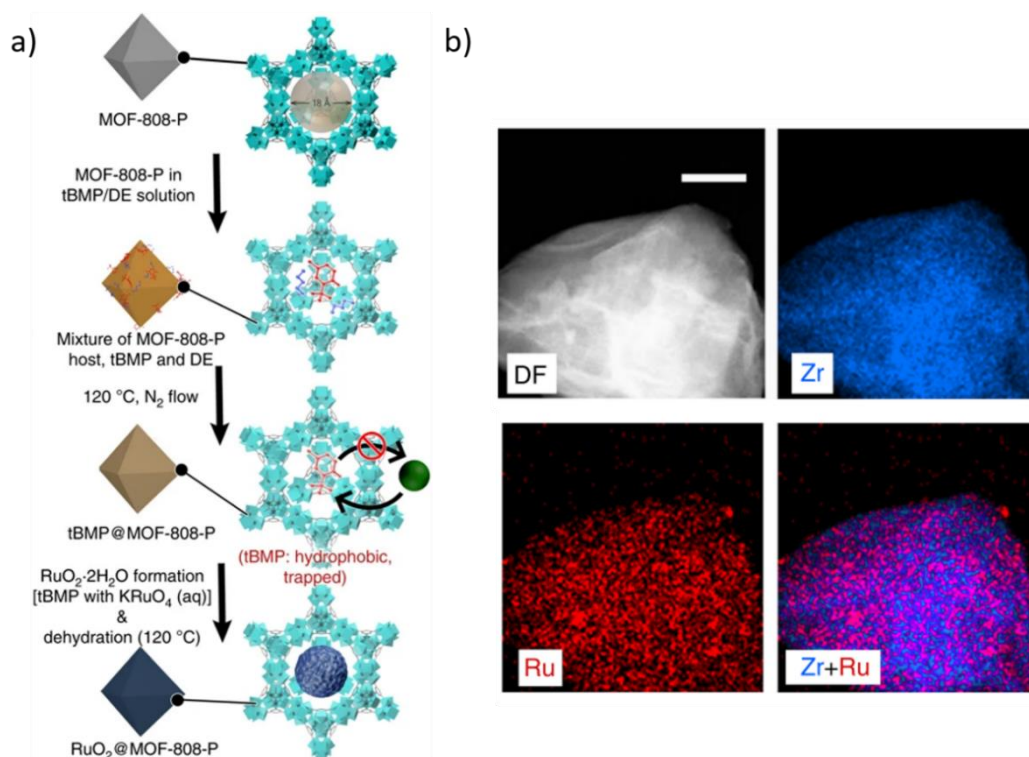


Figure 33 : a) Illustration des étapes de la synthèse du composé $\text{RuO}_2\text{@MOF-808-P}$, b) Images EDS du composé $\text{RuO}_2\text{@MOF-808-P}$.^[132]

➤ Par voie gazeuse

Cette méthode utilise le dépôt par phase vapeur, technique également appelée « *chemical vapor deposition* » (CVD). Schröder *et al.*^[133] ont utilisé cette méthode (Figure 34 a), qui consiste à préparer deux piluliers dans un Schlenk, l'un contenant le solide MOF (ex : MOF-5(Zn)) et l'autre

contenant un complexe organométallique du ruthénium-II (ex : $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$ (cod : 1,5-cyclooctadiène, cot : 1,3,5-cyclooctatriène)). Ce Schlenk est ensuite mis sous vide et scellé à température ambiante pendant 6 jours. Ils notent alors un changement de couleur du MOF-5(Zn) (passant de transparent à jaune). Suite à ce phénomène, ils en déduisent que le complexe $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$ se trouve piégé à l'intérieur du MOF-5(Zn). Il est ensuite réduit en ruthénium métallique par du dihydrogène sous pression (3 bar), pour former le composé Ru@MOF . Celui-ci est ensuite utilisé comme catalyseur pour la réduction du benzène ($\rightarrow$ cyclohexane) ou pour l'oxydation d'alcool ($\rightarrow$ acide carboxylique), après traitement respectif au dihydrogène ou au dioxygène (Figure 34 b).

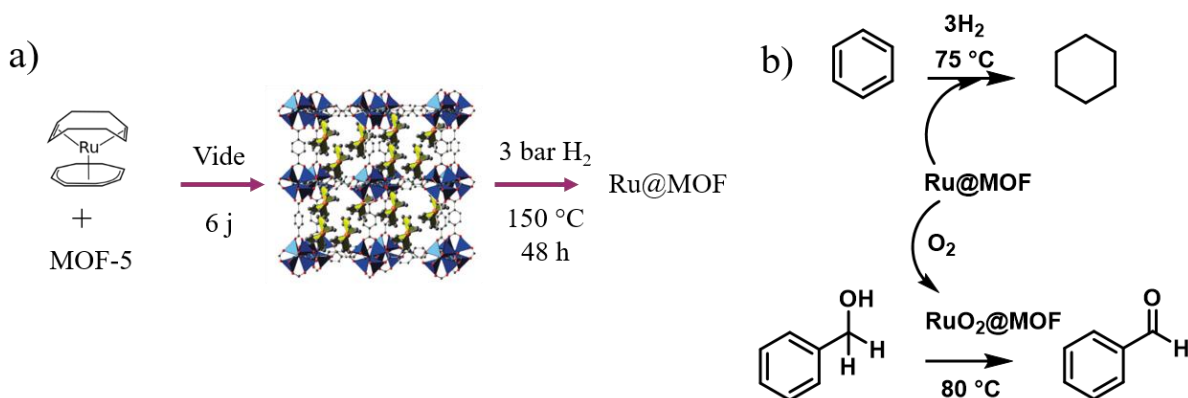


Figure 34 : a) illustration schématique de la synthèse du Ru@MOF , b) Schéma de l'utilisation du Ru@MOF comme catalyseur réducteur ou oxydant.

Les travaux répertoriés précédemment s'appuient exclusivement sur l'utilisation de sources de ruthénium, sous forme cationique et stabilisées par un contre anion (sel, complexe organométallique, ...).

La seule étude concernant la capture de ruthénium dans des MOFs dans un contexte nucléaire a été réalisée dans le cadre d'une collaboration IRNS/ UCCS.^[134] Il s'agit d'une étude théorique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui s'est intéressée aux énergies d'interaction entre la molécule gazeuse de RuO_4 et plusieurs solides microporeux hôtes (Tableau 8).^[134] Les matériaux sélectionnés sont six composés MOFs (MIL-53(Al), MIL-120(Al),

HKUST-1(Cu), UiO-66(Zr), UiO-67(Zr) et UiO-68(Zr)) et trois zéolithes (Mordenite – MOR – avec un rapport Si/Al de 11 ou 5, et Faujasite – FAU – avec un rapport Si/Al de 2,4).

Tableau 8 : Résultats obtenus pour les calculs des énergies d'interaction du RuO₄ à l'intérieur des pores des matériaux.

Composés poreux	$\Delta E_{\text{int}} (\Delta E_{\text{disp}})$ (kJ.mol ⁻¹)
MIL-53(Al)	-42,5 (-39,2)
MIL-120(Al)	-77,1 (-76,9)
HKUST-1(Cu): petite cage	-40,2 (-26,3)
HKUST-1(Cu): grande cage	-26,8 (-13,5)
HKUST-1(Cu) + H ₂ O: petite cage	-114,7 (-56,1)
HKUST-1(Cu) + H ₂ O: grande cage	-23,1 (-9,5)
UiO-66(Zr): cage tétraédrique	-39,7 (-40,7)
UiO-66(Zr): cage octaédrique	-17,3 (-18,3)
UiO-67(Zr): cage tétraédrique	-13,1 (-15,3)
UiO-67(Zr): cage octaédrique	-3,1 (-4,7)
UiO-68(Zr): cage tétraédrique	-2,5 (-3,1)
UiO-68(Zr): cage octaédrique	-0,1 (-0,5)
MOR (Si/Al = 11) : canaux	-50,7 (-44,2)
MOR (Si/Al = 5) : canaux	-68,8 (-58,8)
FAU (Si/Al = 2,4): grande cage	-61,6 (-24,3)

Pour chaque zéolithe, les auteurs ont étudié les possibilités d'interaction entre RuO₄ et les atomes d'hydrogène associés aux ponts hydroxyles (dus à la présence de l'aluminium) de la structure. En effet, l'établissement de liaisons hydrogènes semblent favoriser l'immobilisation de RuO₄ au sein de la structure. Parmi ces trois matériaux, on peut souligner la meilleure énergie d'interaction de RuO₄ dans la zéolithe MOR (Si/Al = 5) avec une valeur de -68,8 kJ.mol⁻¹.

Les résultats obtenus par les MOFs révèlent plusieurs caractéristiques concernant les schémas d'interactions entre RuO₄ et la charpente des composés MOF. La première est que RuO₄ présente des énergies d'interactions plus grandes dans les petites cavités, sûrement dû à un effet de confinement. L'autre est que le RuO₄ peut avoir une interaction avec les cycles aromatiques des ligands organiques.

Le HKUST-1(Cu) a été décrit précédemment dans la partie 6.2. Pour rappel, il possède deux types de cages (petite/grande) et deux compositions : l'une hydratée et l'autre déshydratée. La plus

grande énergie d'interaction entre la structure du MOF et RuO_4 est obtenue avec le HKUST-1(Cu) hydraté et à l'intérieur des petites cages ($-114,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ce résultat indique que RuO_4 sera une fois de plus, mieux confiné dans les petites cages du HKUST-1(Cu) que dans les grandes, et que la molécule d'eau joue un rôle dans la stabilisation du RuO_4 .

7. Références

- [1] EDF, 'Le nucléaire en chiffres', can be found under <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres>, **2017**.
- [2] IRSN, 'Fonctionnement d'un réacteur nucléaire', can be found under https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/reacteurs-nucleaires-France/Pages/1-reacteurs-nucleaires-France-Fonctionnement.aspx?dId=82471a77-677a-40cf-8010-5c30f29507df&dwId=231c8e52-c3bd-4187-990e-01a6e97b5418#, **2017**.
- [3] C. Lecomte, *Evaluation et Limitation Des Transferts de Radioactivité Lors d'un Accident Grave Hypothétique de REP*, **1994**.
- [4] *Developement de l'accident de Fusion Du Coeur : L'interaction Corium-Béton (ICB)*, **2013**.
- [5] *Téléray : Un Réseau plus Dense Au Service de La Protection de La Population*, **2010**.
- [6] L. D. E. L. A. Criirad, *SURVEILLANCE DE LA RADIOACTIVITE ATMOSPHERIQUE BALISE DU PEAGE-DE-ROUSSILLON*, **2014**.
- [7] O. Masson, 'Le réseau OPERA-AIR', can be found under <https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/outils-scientifiques/installations-moyens-experimentaux/Opera/Pages/reseau-Opera-Air.aspx#.Xn29wohKiUk>, **n.d.**
- [8] IRSN, 'Quelle est la dose annuelle moyenne de radioactivité reçue en France?', can be found under https://www.irsn.fr/FR/connaissances/faq/Pages/Quelle_est_la_dose_annuelle_moyenne_de_radioactivite_recue_en_France.aspx, **n.d.**
- [9] *Les Conséquences Sanitaires de l'accident de Fukushima Point de La Situation En Février 2013*, **2013**.
- [10] American Nuclear Society, *Am. Nucl. Soc.* **2012**, 39.
- [11] V. CHAMBRETTE, *Iode 131 Aspect Sanitaire*, **2001**.
- [12] C. Colle, C. Murlon, *Fiche Radionucléide : 129I*, **2002**.
- [13] Nuclear EnergyAgency, 'Tchernobyl: Évaluation des incidences radiologiques et sanitaires', can be found under <https://www.oecd-neo.org/rp/chernobyl/fr/c02.html>, **2002**.
- [14] G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 223–234.
- [15] M. Nava-Villalba, C. Aceves, *Prostaglandins Other Lipid Mediat.* **2014**, 112, 27–33.
- [16] L. Desjardins, L. Lumbroso, C. Levy, A. Mazal, S. Delacroix, J. C. Rosenwald, R. Dendale, C. Plancher, B. Asselain, R. Dendale, et al., *J. Fr. Ophtalmol* **2003**, 26, 269–276.
- [17] G. Y. Fujii, J. V. Rossi, *Epimacular and External Radiotherapy*, © 2010, Elsevier Inc. All Rights Reserved., **2010**.
- [18] D. Von Der Heiden, S. Bozkus, M. Klusmann, M. Breugst, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 4037–4043.
- [19] M. Schlumberger, B. Le Guen, *médecine/sciences* **2012**, 28, 746–756.
- [20] C. Fortin, V. Fèvre-Nollet, F. Cousin, P. Lebègue, F. Louis, *Atmos. Environ.* **2019**, 214, DOI 10.1016/j.atmosenv.2019.116838.
- [21] Hass, in *Inorg. Chem.*, **2020**, pp. 1–6.
- [22] O. J. Walker, **1935**, 1432–1438.
- [23] J. H. HILDEBRAND, H. A. BENESI, *Nature* **1949**, 164, 963–963.
- [24] Z.-B. Liu, J.-G. Tian, W.-P. Zang, W.-Y. Zhou, F. Song, C.-P. Zhang, J.-Y. Zheng, H. Xu, *Opt. Lett.* **2004**, 29, 1099.

- [25] S. V. Kireev, S. L. Shnyrev, *Laser Phys.* **2015**, 25, 75602.
- [26] M. Afrooz, H. Dehghani, *RSC Adv.* **2015**, 5, 50483–50493.
- [27] A. Anderson, T. S. Sun, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 6, 611–616.
- [28] W. Kiefer, H. J. Bernstein, *J. Raman Spectrosc.* **1973**, 1, 417–431.
- [29] W. Guo, D. Wang, J. Hu, Z. K. Tang, S. Du, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, DOI 10.1063/1.3549194.
- [30] P. Deplano, F. A. Devillanova, J. R. Ferraro, F. Isaia, V. Lippolis, M. L. Mercuri, *Appl. Spectrosc.* **1992**, 46, 1625–1629.
- [31] P. Klaboe, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3667–3676.
- [32] R. P. Cooney, P. J. Hendra, M. Fleischmann, *J. Raman Spectrosc.* **1977**, 6, 264–266.
- [33] P. Deplano, J. R. Ferraro, M. L. Mercuri, E. F. Trogu, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 188, 71–95.
- [34] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1649–1684.
- [35] A. J. Blake, F. A. Devillanova, R. O. Gould, W. S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 195–205.
- [36] C. Mun, Etude Du Comportement Du Produit de Fission Ruthénium Dans l' Enceinte de Confinement d' Un Réacteur Nucléaire , En Cas d' Accident Grave ., **2007**.
- [37] I. Kostova, *Curr. Med. Chem.* **2006**, 13, 1085–1107.
- [38] M. J. Clarke, S. Bitler, D. Rennert, M. Buchbinder, A. D. Kelman, *J. Inorg. Biochem.* **1980**, 12, 79–87.
- [39] E. Messmer, N. Bornfeld, M. Foerster, H. Schilling, A. Wessing, *Graefe's Arch. Clin. Exp. Ophthalmol.* **1992**, 230, 391–396.
- [40] K. C. Park, H. Tomiyasu, *Chem. Commun.* **2003**, 3, 694–695.
- [41] L. M. Berkowitz, P. N. Rylander, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6682–6684.
- [42] C. Michel, P. Gallezot, *ACS Catal.* **2015**, 5, 4130–4132.
- [43] Y. Shvo, I. Goldberg, D. Czerkie, D. Reshef, Z. Stein, *Organometallics* **1997**, 16, 133–138.
- [44] A. Letavet, A. Kurlyandskaya, Eds. , *Materials on the Toxicology of Radioactive Substances. Part 1*, Moscow, **1957**.
- [45] B. Eichler, F. Zude, W. Fan, N. Trautmann, G. Herrmann, *Radiochim. Acta* **1992**, 56, 133–140.
- [46] F. Miradji, S. Souvi, L. Cantrel, F. Louis, V. Vallet, *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 4961–4971.
- [47] J. A. Rard, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 1–39.
- [48] D. A. McKeown, P. L. Hagans, L. P. L. Carette, A. E. Russell, K. E. Swider, D. R. Rolison, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4825–4832.
- [49] W. E. Bell, M. Tagami, *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 2432–2436.
- [50] H. Kleykamp, R. Konings, *J. Nucl. Mater.* **1990**, 175, 270–271.
- [51] M. N. Ohnet, O. Leroy, A. S. Mamede, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2018**, 316, 161–177.
- [52] F. Garisto, *THERMODYNAMIC BEHAVIOUR OF RUTHENIUM AT HIGH TEMPERATURES COMPORTEMENT*, **1988**.
- [53] M. H. Ortnet, C. J. Anderson, P. F. Campbell, *Research and Development Studies on Waste Storage Process*, **1961**.

- [54] M. Pley, M. S. Wickleder, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3206–3209.
- [55] C. Mun, L. Cantrel, C. Madic, *Radiochim. Acta* **2007**, 95, 643.
- [56] T. SAKURAI, A. TAKAHASHI, G. FUJISAWA, *J. Nucl. Sci. Technol.* **1983**, 20, 81–83.
- [57] C. Mun, L. Cantrel, C. Madic, C. Mun, L. Cantrel, C. Madic, A. L. Review, *A Literature Review on Ruthenium Behaviour in Nuclear Power Plant Severe Accidents To Cite This Version : A Literature Review on Ruthenium Behaviour in Nuclear*, **2007**.
- [58] D. A. Powers, L. N. Kmetyk, R. C. Schmidt, **1994**.
- [59] C. Mun, L. Cantrel, *Etude Du Comportement Du Produit de Fission Ruthénium Dans l'enceinte de Confinement d'un Réacteur Nucléaire, En Cas d 'accident Grave*, **2007**.
- [60] CRIIRAD, *Rapport CRIIRAD N°11-18 D 1 Radioactivité Dans Les Environs Du Site Nucléaire Mayak En Russie.*, **2011**.
- [61] O. Masson, G. Steinhauser, D. Zok, O. Saunier, H. Angelov, D. Babić, V. Bečková, J. Bieringer, M. Bruggeman, C. I. Burbidge, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, 116, 16750–16759.
- [62] D. Jacquemain, *Relâchement Des Produits de Fission En Cas d'accident de Fusion Du Cœur*, **2013**.
- [63] U. Backman, M. Lipponen, A. Auvinen, U. Tapper, R. Zilliacus, J. K. Jokiniemi, *Radiochim. Acta* **2005**, 93, 297–304.
- [64] D. Jacquemain, S. Guentay, S. Basu, M. Lebel, L. Sonnenkalb, L. Ammirabile, H. Allelein, B. Martinez Liebana, B. Eckardt, *Status Report on Filtered Containment Venting*, **2014**.
- [65] S. Guieu, *Prevention of Delayed Containment Failure The Sand-Bed Filter Characteristics and Role in Severe Accident Management*, **2001**.
- [66] IRSN, *La Sûreté et La Radioprotection Du Parc Électronucléaire Français En 2016*, **2016**.
- [67] O. Leroy, C. Monsanglant-Louvet, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2019**, 322, 913–922.
- [68] P. Nerisson, H. Hu, J.-F. Paul, L. Cantrel, C. Vesin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2019**, 321, 591–598.
- [69] M. Bal, R. C. Jose, B. C. Meikap, *Nucl. Eng. Technol.* **2019**, 51, 931–942.
- [70] M. Bal, R. C. Jose, B. C. Meikap, *Nucl. Eng. Technol.* **2019**, 51, 931–942.
- [71] Daryl Haefner, *Methods of Gas Phase Capture of Iodine from Fuel Reprocessing Off-Gas: A Literature Survey*, **2007**.
- [72] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure. Appl. Chem* **1985**, 57, 603–619.
- [73] J. Huve, A. Ryzhikov, H. Nouali, V. Lalia, G. Augé, T. J. Daou, *RSC Adv.* **2018**, 8, 29248–29273.
- [74] B. Azambre, M. Chebbi, O. Leroy, L. Cantrel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 1468–1479.
- [75] D. W. Holladay, *A Literature Survey: Methods for the Removal of Iodine Species from off-Gases and Liquid Waste Streams of Nuclear Power and Nuclear Fuel Reprocessing Plants, with Emphasis on Solid Sorbents*, **1979**.
- [76] S. H. Bruffey, T. T. Jubin, K. K. Anderson, J. F. Walker, in *Fuel Cycle REsearch Dev.*, **2014**.
- [77] L. Wu, J. A. Sawada, D. B. Kuznicki, T. Kuznicki, S. M. Kuznicki, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2014**, 302, 527–532.
- [78] F. Kepak, S. Koutova, M. Kocorok, A. Zikanova, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1992**, 159, 317–334.
- [79] H. Sun, P. La, Z. Zhu, W. Liang, B. Yang, A. Li, *J. Mater. Sci.* **2015**, 50, 7326–7332.

- [80] R. T. Jubin, *Airborne Waste Management Technology Applicable for Use in Reprocessing Plants for Control of Iodine and Other Off-Gas Constituents*, Oak Ridge, TN (United States), **1988**.
- [81] F. Payot, F. Devisme, *Gaseous Iodine Trapping on Mineral Solid Filters*, Nime, **2004**.
- [82] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, 45, 3216–3251.
- [83] M. Chebbi, Piégeage d'espèces Iodées Volatiles Sur Des Adsorbants Poreux de Type Zéolithique Dans Le Contexte d'un Accident Nucléaire Grave, Lorraine, **2016**.
- [84] N. Mnasri, C. Charnay, L. C. De Ménorval, Y. Moussaoui, E. Elaloui, J. Zajac, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 196, 305–313.
- [85] P. Myers, 'Removal of Detergents from Biological Product Matrices', can be found under <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytical/purification/detergent-removal-biologicals.html>, **n.d.**
- [86] W. Xie, D. Cui, S.-R. Zhang, Y.-H. Xu, D.-L. Jiang, *Mater. Horizons* **2019**, 6, 1571–1595.
- [87] T. Geng, S. Ye, Z. Zhu, W. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 2808–2816.
- [88] P. Wang, Q. Xu, Z. Li, W. Jiang, Q. Jiang, D. Jiang, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1–7.
- [89] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15834–15842.
- [90] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5594–5617.
- [91] N. C. Burtch, H. Jasuja, K. S. Walton, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10575–10612.
- [92] V. I. Isaeva, L. M. Kustov, *Pet. Chem.* **2010**, 50, 167–180.
- [93] M. X. Wu, Y. W. Yang, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1–20.
- [94] D. Liu, K. Lu, C. Poon, W. Lin, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1916–1924.
- [95] I. Weinrauch, I. Savchenko, D. Denysenko, S. M. Souliou, H. H. Kim, M. Le Tacon, L. L. Daemen, Y. Cheng, A. Mavrandonakis, A. J. Ramirez-Cuesta, et al., *Nat. Commun.* **2017**, 8, 1–7.
- [96] C. L. Luu, T. T. Van Nguyen, T. Nguyen, T. C. Hoang, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, 6, DOI 10.1088/2043-6262/6/2/025004.
- [97] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1284–1293.
- [98] J. Ren, X. Dyosiba, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe, S. Liao, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 352, 187–219.
- [99] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 157, 131–136.
- [100] *Fiche de Données de Sécurité : Zirconium*, **2015**.
- [101] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13850–13851.
- [102] M. H. Zeng, Q. X. Wang, Y. X. Tan, S. Hu, H. X. Zhao, L. S. Long, M. Kurmoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2561–2563.
- [103] Y. Kobayashi, B. Jacobs, M. D. Allendorf, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4120–4122.
- [104] D. F. Sava, M. A. Rodriguez, K. W. Chapman, P. J. Chupas, J. A. Greathouse, P. S. Crozier, T. M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12398–12401.
- [105] D. F. Sava, K. W. Chapman, M. A. Rodriguez, J. A. Greathouse, P. S. Crozier, H. Zhao, P. J. Chupas, T. M.

- Nenoff, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2591–2596.
- [106] T. D. Bennett, P. J. Saines, D. A. Keen, J. C. Tan, A. K. Cheetham, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, 19, 7049–7055.
- [107] A. K. Chaudhari, S. Mukherjee, S. S. Nagarkar, B. Joarder, S. K. Ghosh, *CrystEngComm* **2013**, 15, 9465–9471.
- [108] J. He, J. Duan, H. Shi, J. Huang, J. Huang, L. Yu, M. Zeller, A. D. Hunter, Z. Xu, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 6837–6843.
- [109] G. Massasso, J. Long, J. Haines, S. Devautour-Vinot, G. Maurin, A. Grandjean, B. Onida, B. Donnadiou, J. Larionova, C. Guérin, et al., *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4269–4271.
- [110] A. S. Munn, F. Millange, M. Frigoli, N. Guillou, C. Falaise, V. Stevenson, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Cibir, R. I. Walton, *CrystEngComm* **2016**, 18, 8108–8114.
- [111] G. Mehlana, G. Ramon, S. A. Bourne, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 231, 21–30.
- [112] D. F. Sava Gallis, I. Ermanoski, J. A. Greathouse, K. W. Chapman, T. M. Nenoff, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 2331–2338.
- [113] B. Li, X. Dong, H. Wang, D. Ma, K. Tan, S. Jensen, B. J. Deibert, J. Butler, J. Cure, Z. Shi, et al., *Nat. Commun.* **2017**, 8, DOI 10.1038/s41467-017-00526-3.
- [114] R. J. Marshall, S. L. Griffin, C. Wilson, R. S. Forgan, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22, 4870–4877.
- [115] B. Valizadeh, T. N. Nguyen, B. Smit, K. C. Stylianou, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1–6.
- [116] D. Banerjee, X. Chen, S. S. Lobanov, A. M. Plonka, X. Chan, J. A. Daly, T. Kim, P. K. Thallapally, J. B. Parise, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 10622–10626.
- [117] Q. Zhao, L. Zhu, G. Lin, G. Chen, B. Liu, L. Zhang, T. Duan, J. Lei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 42635–42645.
- [118] V. V. Butova, E. A. Bulanova, V. A. Polyakov, A. A. Guda, A. M. Aboraia, V. V. Shapovalov, H. Y. Zahran, I. S. Yahia, A. V. Soldatov, *Inorganica Chim. Acta* **2019**, 492, 18–22.
- [119] X. Zhang, I. Da Silva, R. Fazzi, A. M. Sheveleva, X. Han, B. F. Spencer, S. A. Sapchenko, F. Tuna, E. J. L. McInnes, M. Li, et al., *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 14145–14150.
- [120] L. J. Small, R. C. Hill, J. L. Krumhansl, M. E. Schindelholz, Z. Chen, K. W. Chapman, X. Zhang, S. Yang, M. Schröder, T. M. Nenoff, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 27982–27988.
- [121] K. W. Chapman, D. F. Sava, G. J. Halder, P. J. Chupas, T. M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18583–18585.
- [122] D. F. Sava, T. J. Garino, T. M. Nenoff, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 614–620.
- [123] K. K. Yee, Y. L. Wong, Z. Xu, *Dalt. Trans.* **2016**, 45, 5334–5338.
- [124] H. Fraekel-contrat, *J. Biol. Chem* **1955**, 217, 373–381.
- [125] S. S. Lobanov, J. A. Daly, A. F. Goncharov, X. Chan, S. K. Ghose, H. Zhong, L. Ehm, T. Kim, J. B. Parise, *J. Phys. Chem. A* **2018**, 122, 6109–6117.
- [126] C. Falaise, C. Volkringer, J. Facqueur, T. Bousquet, L. Gasnot, T. Loiseau, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10320–10322.
- [127] C. Volkringer, C. Falaise, P. Devaux, R. Giovine, V. Stevenson, F. Pourpoint, O. Lafon, M. Osmond, C. Jeanjacques, B. Marcillaud, et al., *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12502–12505.
- [128] S. L. Hanna, D. X. Rademacher, D. J. Hanson, T. Islamoglu, A. K. Olszewski, T. M. Nenoff, O. K. Farha, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, acs.iecr.9b06820.

- [129] R. Giovine, F. Pourpoint, S. Duval, O. Lafon, J. P. Amoureux, T. Loiseau, C. Volkringer, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6681–6693.
- [130] T. Liu, Q. Wang, B. Yan, M. Zhao, W. Li, H. Bie, *J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 1–5.
- [131] R. Chen, J. Zhang, J. Chelora, Y. Xiong, S. V. Kershaw, K. F. Li, P.-K. Lo, K. W. Cheah, A. L. Rogach, J. A. Zapien, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 5699–5708.
- [132] T. Wang, L. Gao, J. Hou, S. J. A. Herou, J. T. Griffiths, W. Li, J. Dong, S. Gao, M. M. Titirici, R. V. Kumar, et al., *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1–9.
- [133] F. Schröder, D. Esken, M. Cokoja, M. van den Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 6119–6130.
- [134] S. Chibani, M. Badawi, T. Loiseau, C. Volkringer, L. Cantrel, J.-F. Paul, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 16770–16776.
- [135] IRSN, ‘Les bases de la radioactivité Les unités de mesure’, can be found under https://www.irs.fr/FR/connaissances/Nucleaire_et_societe/education-radioprotection/bases_radioactivite/Pages/11-unites-de-mesure.aspx#.X7-wkM1KiUl, **n.d.**

Chapitre II

Étude de la capture de l'iode gazeux par des composés MOFs de type UiO-n

Chapitre II

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique (Chapitre I), la littérature mentionne de nombreux travaux sur la capture de l'iode gazeux,^{[1][2]} mais aucun ne s'intéresse à l'influence combinée de la fonctionnalisation des ligands organiques connectant les briques de construction inorganiques et du diamètre d'ouverture des pores et/ou des fenêtres poreuses. Les travaux que nous avons menés se proposent de combler cette lacune, en se concentrant plus particulièrement sur l'étude d'une série de composés MOFs très connus : la famille isoréticulaire de type UiO-n à base de zirconium (Figure 35).

Dans un premier temps, les modes de préparation ainsi que les principales caractéristiques structurales de ces solides UiO-n seront brièvement décrits. Ensuite, ce chapitre comportera trois parties dédiées à l'adsorption de l'iode dans ces matériaux :

- La première traitera de l'influence de la fonctionnalisation du ligand organique espaceur dans les composés de type UiO-66_X (X représente une fonctionnalité – H, –Cl, –NH₂, etc. sur le cycle aromatique du ligand espaceur).
- La seconde partie portera sur l'influence de la taille des pores, au sein de la série des solides UiO-66, UiO-67 et UiO-68, en jouant sur la longueur de l'espaceur (phényle, biphényle, terphényle), pouvant être également fonctionnalisés par un ou plusieurs groupements –NH₂. Cette fonction chimique est d'intérêt car elle montre les meilleurs résultats d'interaction avec l'iode et favorise son adsorption.^[3]
- Ces composés ont été caractérisés dans la dernière partie de ce chapitre par spectroscopie Raman, afin d'étudier l'interaction et l'évolution de l'iode au sein de la charpente.

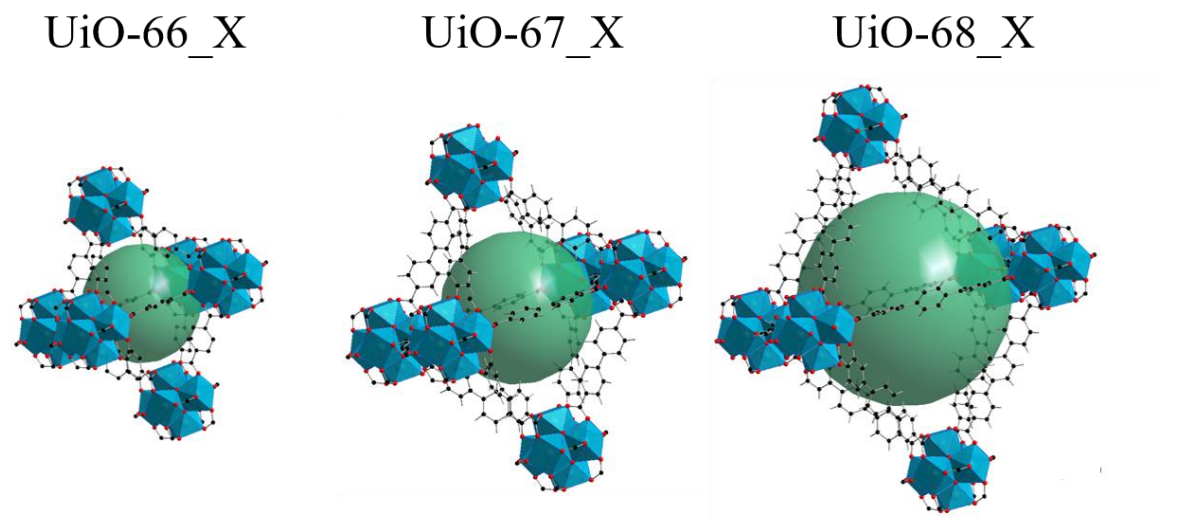


Figure 35 : Représentation des composés MOFs de la famille isoréticulaire de type UiO-n étudiés pour la capture de l'iode gazeux.

1. Synthèses des composés UiO-n

Pour rappel, la synthèse des composés UiO-n est réalisée à partir du mélange associant une source métallique (ZrCl_4 dans notre cas) avec un ligand organique dans un solvant.

L'ensemble des ligands utilisés pour les synthèses des composés UiO-n, ainsi que leurs noms usuels sont représentés dans la Figure 36. La plupart de ces ligands sont commerciaux ou bien disponibles au laboratoire, issus de collaborations antérieures à mon doctorat avec des collègues organiciens (encadré bleu). Les ligands restants (encadré rouge) sont également non commerciaux, et ont été synthétisés par mes soins durant cette thèse. Les stratégies de synthèse de ces ligands sont détaillées ci-dessous et la partie expérimentale, ainsi que les analyses sont données en annexe.

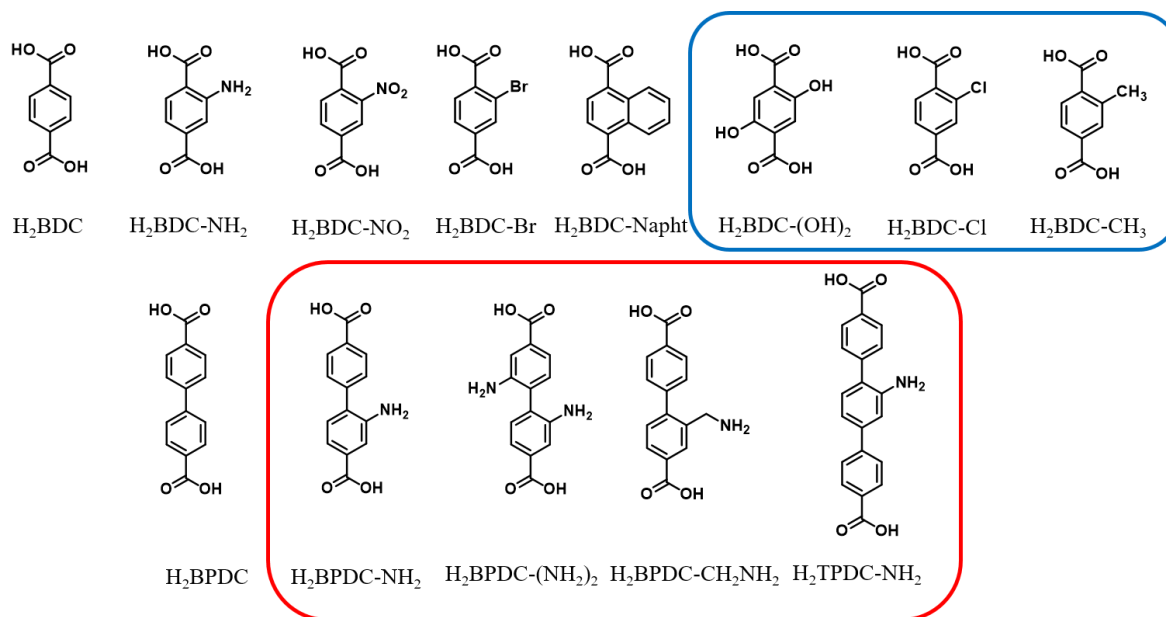


Figure 36 : Illustrations et acronymes des différents ligands organiques commerciaux, synthétisés au laboratoire en collaboration (encadré bleu) et synthétisés durant ma thèse (encadré rouge), utilisés pour les synthèses des composés UiO-n.

1.1. Synthèses des ligands organiques non commerciaux.

Les synthèses des ligands biphényles $H_2BPDC_NH_2$, $H_2BPDC_ (NH_2)_2$ et terphényle $H_2TPDC_NH_2$ ont été adaptés de protocoles existant déjà dans la littérature.^{[4][5]} Seule la synthèse de $H_2BPDC_CH_2NH_2$ n'a jamais été décrite auparavant. Ce dernier n'est différent du $H_2BPDC_NH_2$ que par l'insertion d'un carbone entre le cycle aromatique et la fonction $_NH_2$. Cette différence induit une rupture de la délocalisation du doublet non-liant de l'azote sur l'ensemble du ligand, et peut favoriser une interaction plus forte entre le diiode et cette fonction amine aliphatique.

La molécule appelée 4-4'-biphényldicarboxylate de diméthyle est utilisée comme réactif commercial (Fisher Scientific) pour la synthèse de trois ligands aminés : $H_2BPDC_NH_2$, $H_2BPDC_ (NH_2)_2$ et le $H_2BPDC_CH_2NH_2$.

La première synthèse totale est celle de $H_2BPDC_NH_2$ (ou 2-amino-biphényl-4,4'-dicarboxylique), et s'effectue en trois étapes (Figure 37) :^[4]

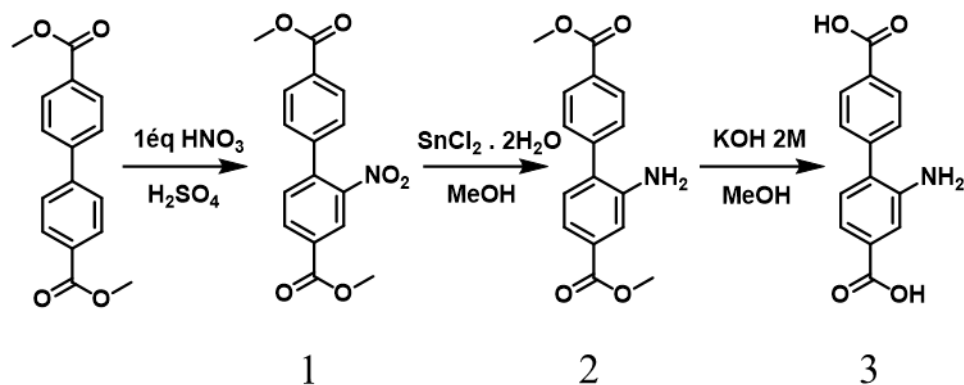


Figure 37 : Synthèse totale en trois étapes de l'acide 2-amino-biphényl-4,4'-dicarboxylique.

- La première est une réaction de nitration^[6] par une substitution électrophile aromatique (SEAr) avec l'acide nitrique dans l'acide sulfurique. Cette réaction exothermique génère généralement deux produits secondaires non désirés (les espèces mono-nitré et di-nitré), en plus du réactif n'ayant pas réagi. Afin de limiter la formation de l'intermédiaire di-nitré, la quantité d'acide nitrique est calculée pour n'introduire qu'un seul équivalent. Le rendement de cette réaction est de 73%.
- La deuxième étape est une réaction de réduction du groupement nitro (1) en amino (2) par du chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans le méthanol (rendement : 74%), réducteur sélectif de la fonction nitro.^[7] Dans cette réaction, la source d'hydrogène provient de l'eau associée au chlorure d'étain.
- Enfin, la dernière étape est une réaction de saponification des groupements ester en acide carboxylique par l'hydroxyde de potassium dans le méthanol, avec un rendement de 82%.

Ainsi, le rendement global de cette synthèse est de 44%, ce qui signifie que 5 g de réactif de départ (4-4'-biphényldicarboxylate de diméthyle), conduisent après trois étapes de synthèse, à environ 2,1 g.

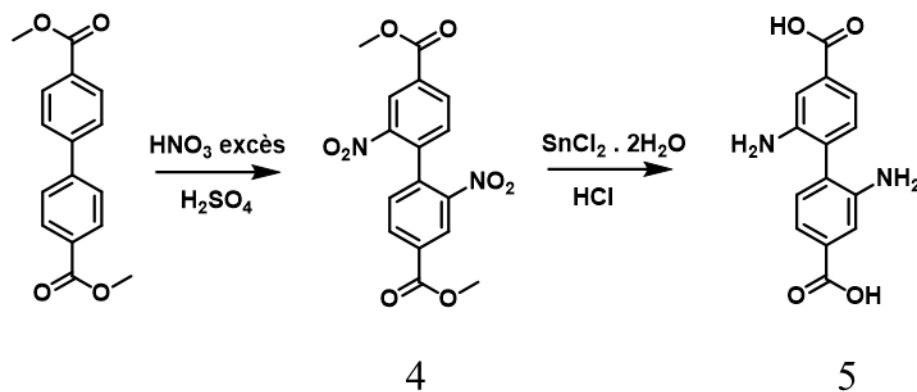


Figure 38 : Synthèse totale en deux étapes de l'acide 2,2'-diamino-biphenyl-4,4'-dicarboxylique

La synthèse de $\text{H}_2\text{BPDC}(\text{NH}_2)_2$ (Figure 38) s'effectue en deux étapes, comparables à celles décrites précédemment avec $\text{H}_2\text{BPDC}_\text{NH}_2$.^[4]

- En effet, la première étape est une réaction de nitration^[6] avec un excès d'acide nitrique. Cette réaction a un rendement de 96%, supérieur à la nitration de la synthèse du composé **2**, car l'excès d'acide nitrique n'engendre pas de fonction $-\text{NO}_2$ supplémentaire.
- Ensuite, la seconde étape utilise le chlorure d'étain dans l'acide chlorhydrique (37%), afin de réduire les groupements nitro en amino, mais également l'hydrolyse des groupements ester. Le rendement de cette synthèse est de 82 %.

Ainsi, le rendement global de cette synthèse est de 78%, ce qui signifie que 5 g de réactif de départ (4-4'-biphényldicarboxylate de diméthyle), conduisent après trois étapes de synthèse, à environ 3,9 g.

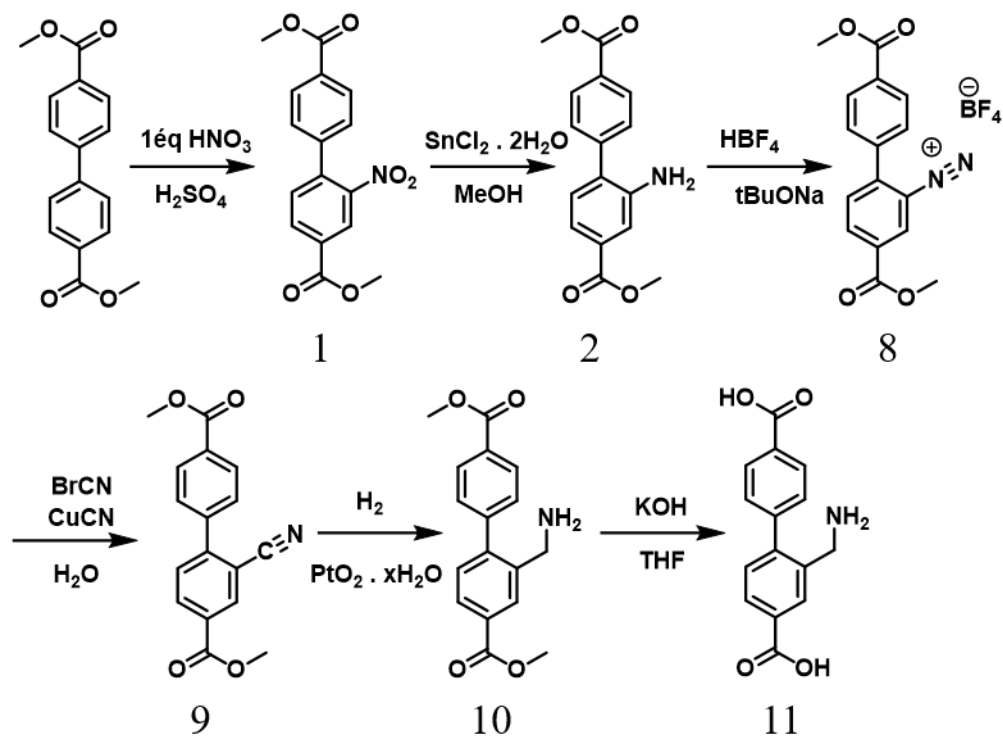


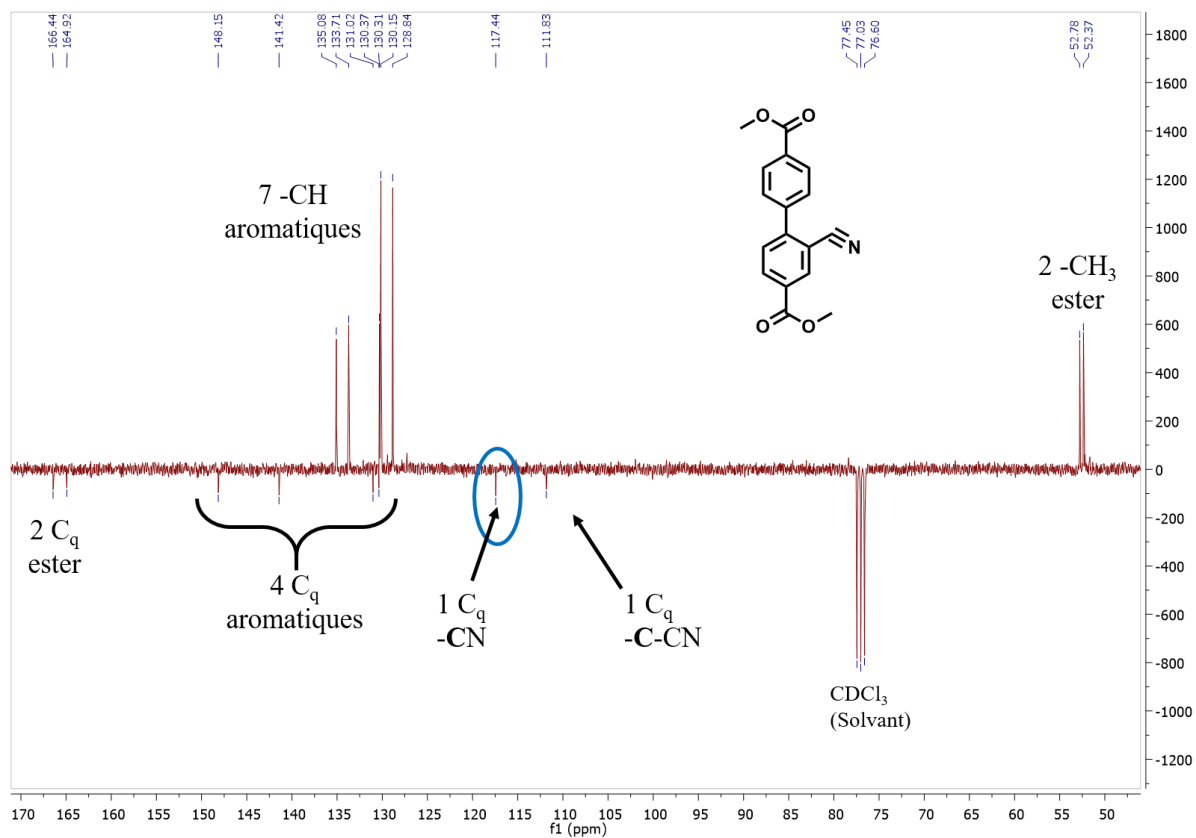
Figure 39 : Synthèse totale en 6 étapes du composé **11** l'acide- 2-(aminométhyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylique.

La synthèse de H₂BPDC-CH₂NH₂ (ou acide-2-(aminométhyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylique) **11** a nécessité six étapes de synthèse (Figure 39), dont les deux premières (composés **1** et **2**) sont identiques à celles de H₂BPDC-NH₂.

- La formation du composé **8** (4,4'-bis(méthoxycarbonyl)-[1,1'-biphenyl]-2-diazonium tétrafluoroborate) a été réalisée par la réaction entre le composé **2**, de l'acide tétrafluoroborique (HBF₄) et du sodium tertbutoxide (tBuONa). Cette réaction a été inspirée de la thèse de Cyrille Gosset (2019) effectuée à l'UCCS de Lille,^[8] permettant d'introduire une fonction diazonium à partir d'une fonction amino. La synthèse doit être réalisée à froid (0 °C) pour limiter la réaction de Balz-Schiemann, qui consiste à introduire une fonction fluor à la place du diazonium, rendant le produit inerte face aux réactions suivantes.^[9] Le rendement de cette réaction est de 86%.

- Ensuite, la réaction inspirée de Lord *et al.*^[10] pour former la molécule **9** est une cyanation dans l'eau, dite de Sandmeyer.^{[11][12]} L'ajout de ce carbone quaternaire appartenant à la fonction cyano est bien visible par RMN ¹³C liquide (à 117 ppm), dont la description complète est décrite ci-après (Figure 40). Le ligand est composé de 7 carbones tertiaires (CH dont les déplacements chimiques apparaissent entre 128 et 135 ppm), de 2 carbones primaires (CH₃ autour de 52 ppm),

et de 8 carbones quaternaires, dont 2 appartiennent aux fonctions ester (COO à 165 et 166 ppm), 4 appartiennent aux cycles aromatiques (entre 128 et 148 ppm), 1 est relié à la fonction cyano (C-CN à 111 ppm) et le dernier carbone est celui de la fonction cyano (CN). Le rendement de cette réaction est de 52%.



- L'étape suivante est la réduction du groupement cyano en amine ($-\text{NH}_2$) par réaction catalysée à l'aide de l'oxyde de platine hydraté ($\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), sous atmosphère d'hydrogène.^[13] Le carbone quaternaire de la fonction cyano se transforme en carbone secondaire (CH_2) visible en RMN ^{13}C grâce au déplacement du pic (de 117 à 37 ppm) (Figure 41). Le rendement de cette réaction est de 50%.

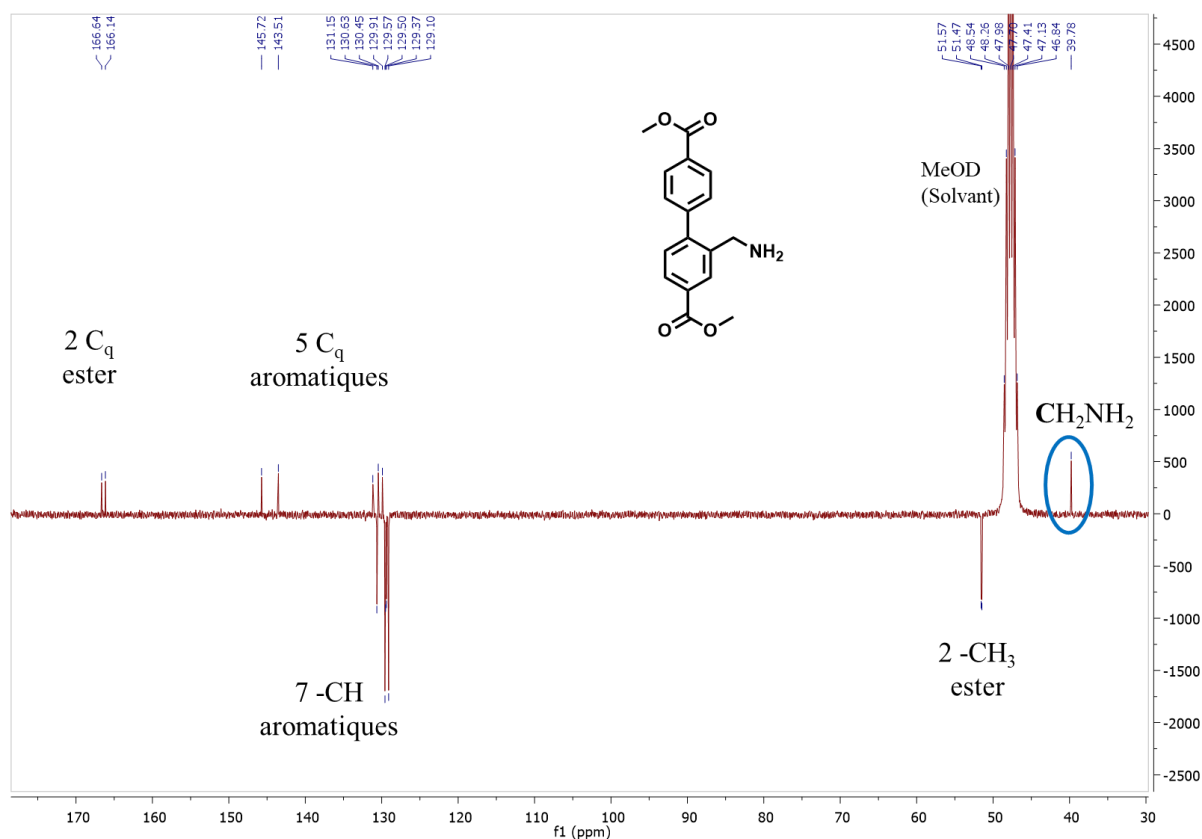


Figure 41 : Spectre RMN ^{13}C du composé **10** dans MeOD , montrant l'apparition du carbone secondaire de la fonction $\text{CH}_2\text{-NH}_2$.

- La dernière étape est la réaction de saponification des fonctions ester en acide carboxylique. Celle-ci est réalisée à l'aide de l'hydroxyde de potassium (1 M) dans le méthanol et conduit au composé **11**. Nous avons utilisé une colonne à échangeuse d'ions de type Amberlyte pour l'isolation de ce produit, mais avec une perte de produit non négligeable. Le rendement de cette réaction est de 65%.

Le rendement global de cette synthèse est cependant faible (8%), ce qui signifie que 5 g de réactif de départ (4-4'-biphényldicarboxylate de diméthyle), conduisent après trois étapes de synthèse, à environ 300 mg de produit **11**.

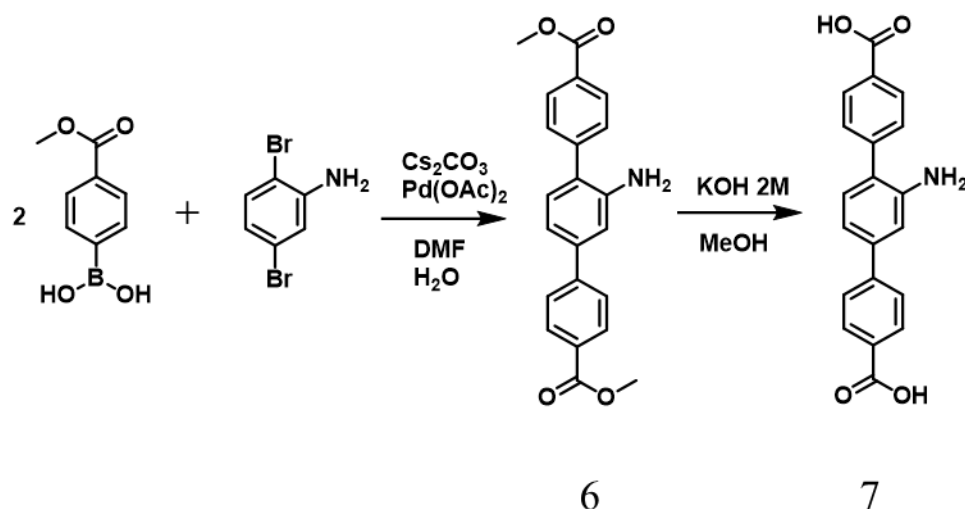


Figure 42 : Synthèse totale en deux étapes de l'acide 2'-amino-[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-dicarboxylique.

La synthèse totale du ligand $\text{H}_2\text{TPDC_NH}_2$ (Figure 42) est inspirée de la stratégie de Schaate *et al.*^[5] et est réalisée en 2 étapes.

- Elle commence par une réaction de Suzuki (réaction pallado-catalysée) entre l'acide 4-méthoxyphénylboronique et la dibromoaniline.^{[14][15]} Durant cette réaction de nombreux sous-produits sont formés (comme le 4-4'-biphényldicarboxylate de diméthyle, le méthyl 2'-amino-4'-bromo-[1,1'-biphényl]-4-carboxylate ou le méthyl 3'-amino-4'-bromo-[1,1'-biphényl]-4-carboxylate par exemple), ce qui baisse considérablement le rendement (34%).
- La seconde étape est la saponification des fonctions ester en fonction carboxylique, dont le rendement est de 68%.

Ainsi, le rendement global de cette synthèse est de 23% : à partir de 5 g de réactif de départ (dibromoaniline), nous obtenons après deux étapes de synthèse environ 1,4 g.

1.2. Synthèses des composés UiO-n.

L'ensemble des composés UiO-n présentés dans ce chapitre a été synthétisé au laboratoire, s'inspirant de procédures de la littérature et résumé dans le Tableau 9.^{[5][16][17][18]} Typiquement, une quantité de ZrCl_4 et de ligands sont dissous dans du DMF (N,N-diméthylformamide). Selon la procédure, nous ajoutons un modulateur tel que l'acide formique (AF), l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide benzoïque (AB). La solution est ensuite chauffée entre 120 et 130°C.

Tableau 9 : Récapitulatif des synthèses des composés UiO-n utilisés pour les tests de capture de I₂. AF : acide formique, HCl : acide chlorhydrique, AB : acide benzoïque.

MOF	m _{ZrCl₄} (g) / n (mmol)	Nom ligand	m _{ligand} (g) / n (mmol)	Modulateur (qté (mL ou g) / n (mmol))	DMF (mL)	Réacteur (mL)	Chauff age	Réf.
UiO-66_(SM)	1,100 / 4,72	H ₂ BDC	0,68 / 4,1	-	60	100	120 °C 24 h	[19]
UiO-66_(F)	8,000 / 34,33	H ₂ BDC	11,20 / 67,4	AF (130 / 3440)	650	1000	120 °C 24 h	[5]
UiO-66_(HCl)	1,084 / 4,65	H ₂ BDC	1,072 / 6,45	HCl 37% (8,6 / 103)	129	250	120 °C 24 h	[16]
UiO-66_NH ₂	4,000 / 17,16	H ₂ BDC_NH ₂	6 / 33,6	AF (32 / 900)	650	1000	120 °C 24 h	[17]
UiO-66_NO ₂	0,326 / 1,39	H ₂ BDC_NO ₂	0,294 / 1,39	AF (1 / 26,40)	5	12	120 °C 24 h	[17]
UiO-66_Cl	0,326 / 1,39	H ₂ BDC_Cl	0,279 / 1,39	AF (1 / 26,40)	5	12	120 °C 24 h	[17]
UiO-66_(OH) ₂	0,326 / 1,39	H ₂ BDC_(OH) ₂	0,275 / 1,39	AF (1 / 26,40)	5	12	120 °C 24 h	[17]
UiO-66_Napht	0,326 / 1,39	H ₂ BDC_Napht	0,301 / 1,39	AF (1 / 26,40)	5	12	120 °C 24 h	[17]
UiO-66_Br	0,326 / 1,39	H ₂ BDC_Br	0,341 / 1,39	AF (1 / 26,40)	5	12	120 °C 24 h	[17]
UiO-66_CH ₃	0,326 / 1,39	H ₂ BDC_CH ₃	0,250 / 1,39	AF (1 / 26,40)	5	12	120 °C 24 h	[17]
UiO-67	4,400 / 18,88	H ₂ BPCD	5,8 / 23,9	HCl 37% (32 / 275)	480	1000	120 °C 24 h	[16]
UiO-67_NH ₂	0,100 / 0,43	H ₂ BPCD_NH ₂	0,220 / 0,86	AB (1,5 / 12,28)	10	20	130 °C 48 h	[18]
UiO-67_(NH ₂) ₂	0,060 / 0,26	H ₂ BPCD_(NH ₂) ₂	0,044 / 0,16	AB (0,17 / 1,37)	10	20	130 °C 72 h	-
UiO-67_CH ₂ NH ₂	0,010 / 0,43	H ₂ BPCD_CH ₂ NH ₂	0,022 / 0,08	AB (0,150 / 1,22)	1	2	120 °C 24h	-
UiO-68_NH ₂	0,060 / 0,26	H ₂ TPDC_NH ₂	0,140 / 0,41	AB (0,47 / 3,85)	10	20	130 °C 72 h	[18]

L'ajout d'un modulateur a pour effet de ralentir la formation des solides UiO-n et d'améliorer la qualité cristalline de ces derniers.^{[5][20]} En fonction du modulateur organique choisi (acide benzoïque, formique, chlorhydrique...), celui-ci peut s'intégrer dans la structure en remplacement d'un ligand dicarboxylate et ainsi crée des défauts sous la forme de ligand dicarboxylate manquant.^[21] Dans le cas de UiO-66, l'influence des défauts sera étudiée à la fois dans ce chapitre, vis à vis de l'adsorption de l'iode, mais également dans le Chapitre III, lors de

l'étude concernant la résistance de UiO-66 sous irradiation gamma. Au cours de ces travaux, différents type de UiO-66 ont été préparés :

- celui obtenu sans l'ajout d'acide formique ou d'HCl, est appelée UiO-66_(SM),
- celui utilisant uniquement l'acide formique comme modulateur, est nommé UiO-66_(F),
- celui issu de synthèse utilisant de l'acide chlorhydrique est nommé UiO-66_(HCl).

Ces défauts seront quantifiés pour les trois synthèses de UiO-66 dans la suite de ce chapitre (partie 1.3).

Suite aux synthèses des composés UiO-n, une phase d'activation et de lavage des matériaux est réalisée (Tableau 10). Ces étapes permettent de dissoudre le ligand organique n'ayant pas réagi et pouvant se retrouver piégé à l'intérieur des pores. Les activations se font généralement dans le DMF ou dans le méthanol, selon la solubilité du ligand utilisé dans ces deux solvants. L'emploi du DMF pour l'activation est très efficace, mais nécessite de laver les composés UiO-n avec un solvant plus volatil (éthanol, méthanol ou dichlorométhane), qui pourra être évacué pendant le séchage. Nous verrons par la suite par spectroscopie infrarouge, que malgré des lavages intensifs, le DMF situé dans les pores reste difficile à évacuer. Les températures de séchage sont également différentes suivant les stabilités thermiques des matériaux. Les composés UiO-n les plus stables sont UiO-66, UiO-66_NH₂ et UiO-67 et sont séchés à 150 °C. Les composés UiO-n avec de plus grands pores sont les plus fragiles (UiO-67_NH₂, UiO-67_(NH₂)₂, UiO-67_CH₂NH₂, UiO-68_NH₂), et sont séchés à 100 °C. Les solides restants sont séchés à 120 °C.

Tableau 10 : Récapitulatifs des activations des composés UiO-n avant les essais de capture de l'iode.

MOF	Activations	Lavages	Séchages
UiO-66_(SM)	3x DMF ; TA ; 1 j	3x EtOH ; TA ; 1 j	150 °C ; 12 h
UiO-66_(F)	3x DMF ; TA ; 1 j	3x EtOH ; TA ; 1 j	150 °C ; 12 h
UiO-66_(HCl)	3x DMF ; TA ; 1 j	3x EtOH ; TA ; 1 j	150 °C ; 12 h
UiO-66_NH ₂	3x DMF ; TA ; 1 j	3x MeOH ; TA ; 1 j	150 °C ; 5 h
UiO-66_NO ₂	3x MeOH ; TA ; 1 j	-	120 °C ; 5 h
UiO-66_Cl	3x MeOH ; TA ; 1 j	-	120 °C ; 5 h
UiO-66_(OH) ₂	3x MeOH ; TA ; 1 j	-	120 °C ; 5 h
UiO-66_Napht	3x MeOH ; TA ; 1 j	-	120 °C ; 5 h
UiO-66_Br	3x MeOH ; TA ; 1 j	-	120 °C ; 5 h
UiO-66_CH ₃	3x MeOH ; TA ; 1 j	-	120 °C ; 5 h
UiO_67	3x DMF ; TA ; 1 j	3x EtOH ; TA ; 30 min	150 °C ; 12 h
UiO-67_NH ₂	3x DMF ; TA ; 1 j	3x DCM ; TA ; 20 min	100 °C ; 30 min
UiO-67_(NH ₂) ₂	3x DMF ; TA ; 1 j	3x DCM ; TA ; 20 min	100 °C ; 30 min
UiO-67_CH ₂ NH ₂	3x DMF ; TA ; 1 j	3x DCM ; TA ; 20 min	100 °C ; 30 min
UiO-68_NH ₂	3x DMF ; TA ; 1 j	3x DCM ; TA ; 20 min	100 °C ; 30 min

1.3. Description structurale des composés UiO-n

La famille de type UiO-n présente l'avantage d'être une famille isoréticulaire, dans laquelle les matériaux montrent une même topologie structurale (cubique $Fm\bar{3}m$) organisée autour de l'hexamère de zirconium $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$ (Figure 43.a), mais pouvant être relié par des ligands dicarboxylates de longueurs différentes.^{[22][23]} Chaque composé UiO-n possède deux types de cavités, avec une géométrie octaédrique pour la plus grande, et une géométrie tétraédrique pour la plus petite (Figure 43.d et .e).

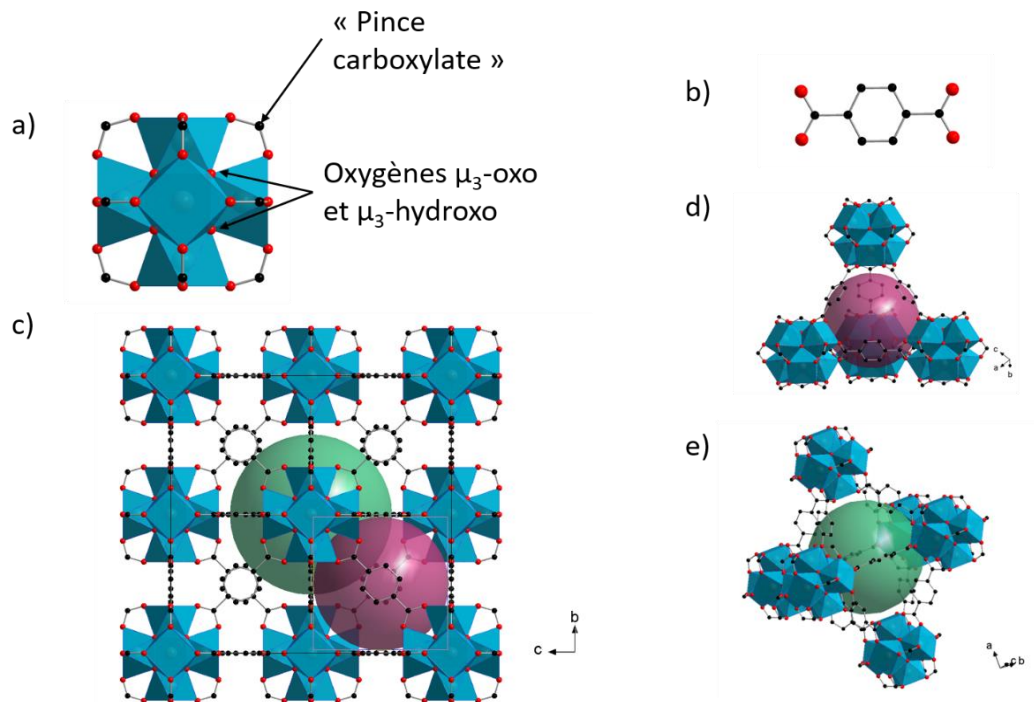


Figure 43 : Description du MOF UiO-66, représentation a) du cluster de zirconium $\{Zr_6O_4(OH)_4\}$, b) du ligand BDC, c) des différentes cavités dans structure. Les deux cavités sont représentées à l'aide de sphères colorées d) cavité tétraédrique (rose) e) cavité octaédrique (verte). Couleurs des atomes : bleu pour le zirconium, rouge pour l'oxygène, noir pour le carbone [23]

Typiquement, les paramètres de maille et la taille des cavités seront directement reliés à la longueur du ligand utilisé (Tableau 11). Plus le ligand est long, plus les diamètres de cages et le volume de maille sont grands.

Tableau 11 : Paramètres cristallographiques des composés UiO-n.

MOF	Ligand	Paramètre de maille (Å)	Volume de maille (Å ³)	Diamètre de la cage octa (Å)	Diamètre de la cage tétra (Å)	Diamètre des fenêtres poreuses (Å)	Ref
UiO-66	BDC	20,7465(2)	8929(26)	12	7	6	[22]
UiO-67	BPDC	26,8809(3)	19397(6)	23	12	8	[24]
UiO-68	TPDC	32,7135	35009(1)	25	16	10	[25]

Dans cette structure, le zirconium tétravalent se trouve en coordination VIII et est au centre d'un anti-prisme à base carrée. La face de cet anti prisme la plus proche du centre, est composée d'atomes d'oxygène provenant des groupements μ_3 -oxo et μ_3 -hydroxo, qui relient entre eux les six atomes de zirconium (Figure 43.a). A l'inverse, la face la plus éloignée du centre de l'hexamère

est formée par des atomes d'oxygène provenant de fonctions carboxylate, appartenant soit au ligand de structure (téréphtalate), soit au modulateur (formate). Le cluster dit « parfait » est stabilisé par 12 ligands téréphtalate, avec la formulation $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{12}]$. Cette brique de construction étant engagée dans un réseau tridimensionnel infini, le ligand téréphtalique ditopique connecte deux clusters et compte pour moitié dans l'écriture de la formule idéale qui est $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6]$.

Dans les faits, des ligands de type BDC sont partiellement substitués par des ligands formate (Figure 44). En l'absence d'acide formique dans les réactifs de départ, la présence du ligand formate est due à la décomposition partielle du DMF en acide formique, réaction catalysée par l'élévation de température ou en présence d'acide chlorhydrique. Dans ce cas, la formule de la charpente du solide UiO-66 pourra s'écrire $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{6-x}(\text{Form})_{2x}]$.

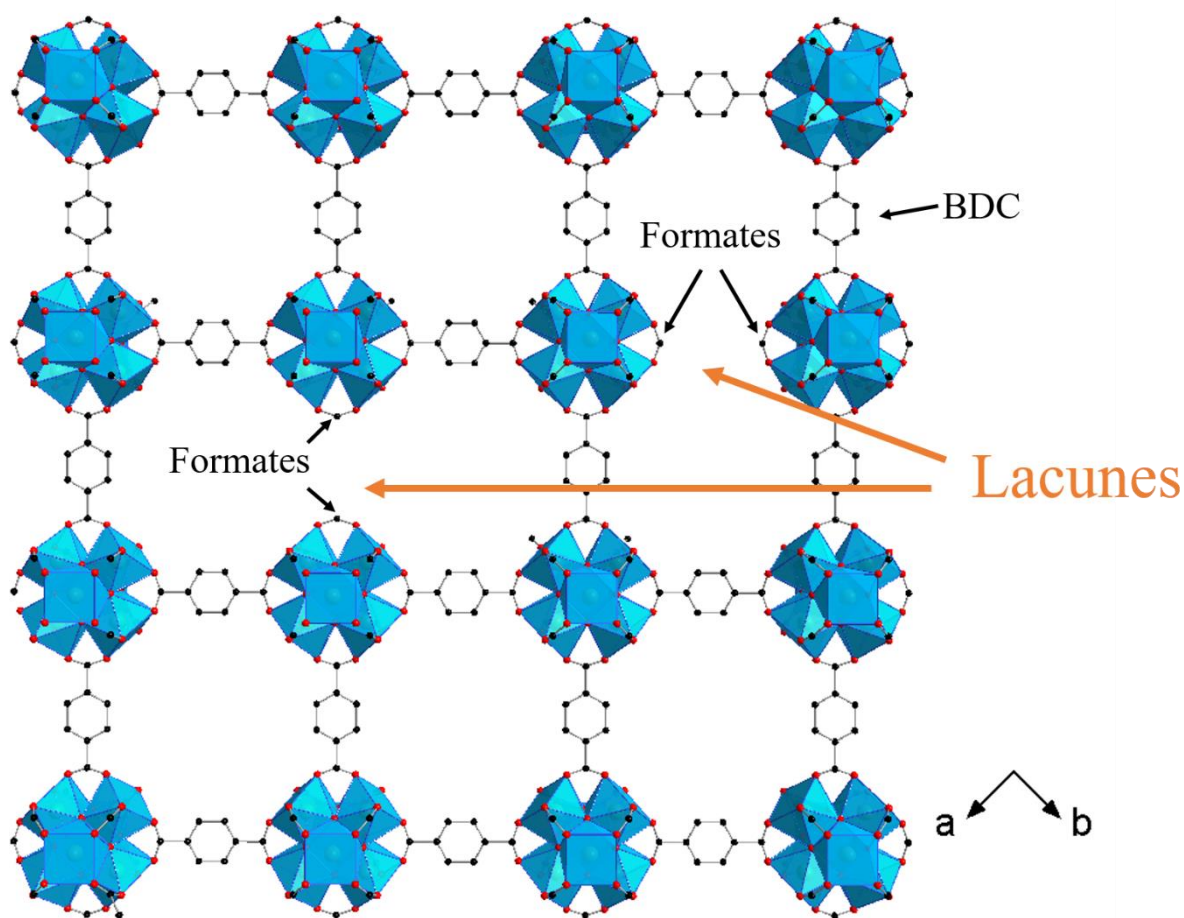


Figure 44 : Illustration en 2D représentant un exemple de lacunes formées par l'introduction de formates à la place d'un ligand BDC (téréphtalate) dans UiO-66.

La composition exacte en ligands téréphtalate et formate est calculée par RMN (^1H , 300 MHz) d'après le protocole suivant. Le composé UiO-66 (30 mg) est dissout dans une solution (1 mL) de NaOH (4 M) dans le D_2O . Afin d'accélérer le processus de destruction, la solution contenant le composé UiO-66 est placée 30 min dans un bain à ultrasons à 50 °C. Puis l'échantillon est filtré et le surnageant est analysé par RMN ^1H liquide. Le déplacement chimique du groupement CH du formate est situé à 8,10 ppm et celui du CH du groupement benzénique du téréphtalate à 7,52 ppm. A partir de l'intégration de ces deux derniers signaux (cf. exemple en Figure 45), nous en déduisons la formule du composé UiO-66, en incluant le taux de substitution formate/téréphtalate.

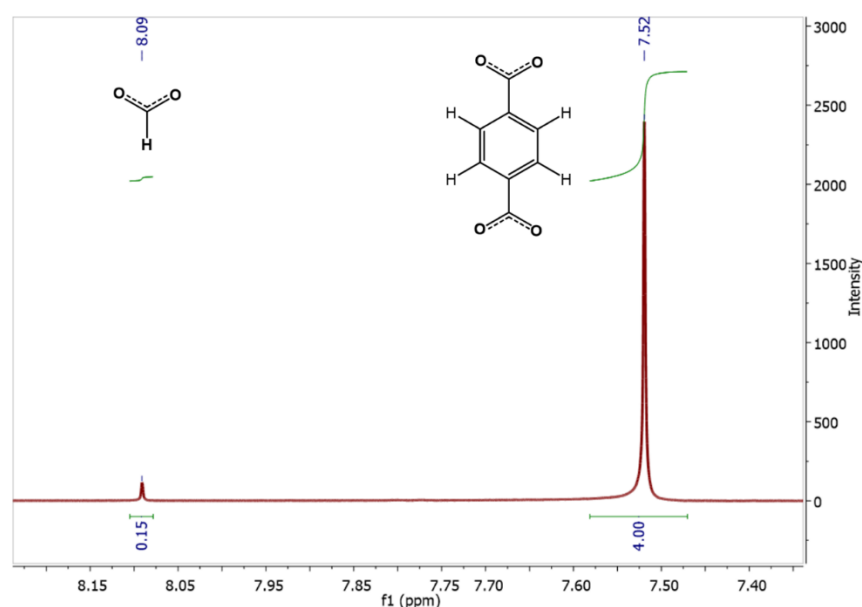


Figure 45 : Exemple de spectre RMN ^1H du liquide surnageant provenant d'un échantillon de UiO-66_(SM) dissous dans la soude 4 M.

Les résultats donnent les formules suivantes pour chaque composé :

- sans modulateur : $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{5,58}(\text{Form})_{0,84}$ pour UiO-66_(SM),
- avec ajout d'acide formique : $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{5,02}(\text{Form})_{1,96}$ pour UiO-66_(F),
- avec ajout d'acide chlorhydrique : $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{4,69}(\text{Form})_{2,62}$ pour UiO-66_(HCl).

Ces analyses révèlent que le composé UiO-66 possédant le plus grand nombre de ligands téréphtalate autour du cluster est celui issu de la synthèse sans modulateur. Il est suivi du composé UiO-66 issu de la synthèse avec l'ajout d'acide formique. Enfin, celui contenant le moins de ligands téréphtalate est obtenu en présence d'acide chlorhydrique.

1.4. Caractérisation des composés UiO-n

L'ensemble des composés UiO-n synthétisés a été analysé par diffraction des rayons X sur poudre et par mesure de porosité par physisorption de l'azote à 77K. Chaque diagramme RX a été comparé avec un diagramme calculé de UiO-n correspondant non-fonctionnalisé.^{[22][24][5]}

Les diagrammes RX poudre sont comparables à ceux calculés (Figure 46) et ne présentent pas de ligand cristallisé. Pour ce dernier, les raies principales devraient être observées à $2\theta = 17,3^\circ$ et $27,9^\circ$ pour le BDC, $2\theta = 16,8^\circ$ et 25° pour le BPDC et $2\theta = 20,7^\circ$, $21,0^\circ$ et $23,1^\circ$ pour le TPDC, mais ne sont pas visibles dans nos diagrammes RX.

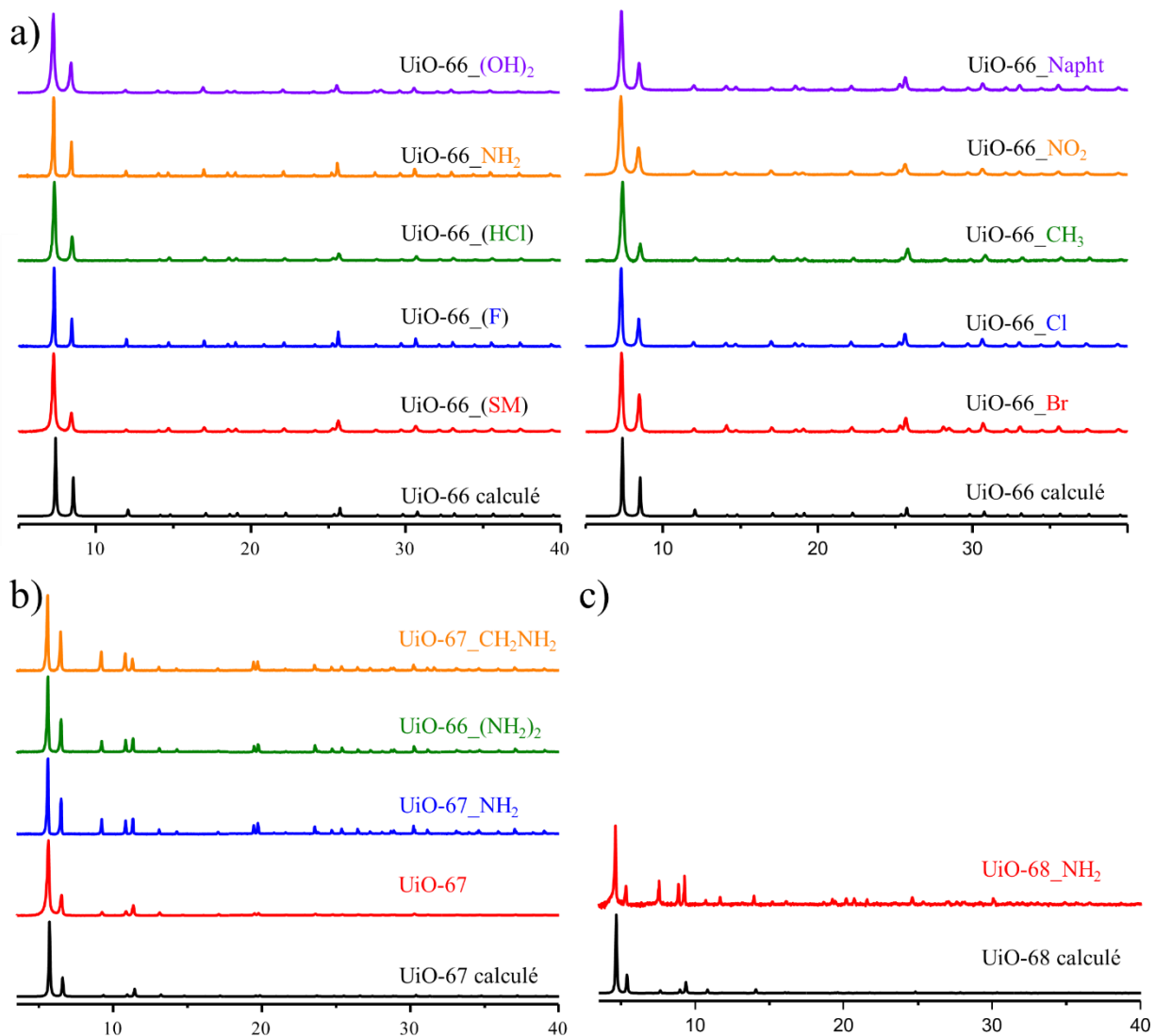


Figure 46 : Diffractogrammes RX (λ_{Cu} ; 2θ) a) des composés de type UiO-66_X comparés au diagramme calculé de UiO-66, b) des composés de type UiO-67_X comparés au diagramme calculé de UiO-67 et c) du composé UiO-68_NH2 comparé au diagramme calculé de UiO-68.

Les surfaces spécifiques de l'ensemble des composés UiO-n étudiés, ont été mesurées selon le modèle BET (S_{BET}) (Tableau 12). Les paramètres utilisés pour les calculs des surfaces spécifiques (BET) sont décrits en annexe. Les surfaces spécifiques des UiO-66 sont différentes suivant la méthode de synthèse. En effet, le composé présentant le plus de défauts (UiO-66_(HCl)) possède la plus grande surface spécifique ($1588 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), suivi du UiO-66_(F) ($1387 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et enfin du UiO-66_(SM) ($751 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Les valeurs de volume poreux suivent cette même tendance. Cette corrélation entre défauts structuraux et porosité avait déjà été démontrée dans la littérature.^[26] Elle

indique que le défaut de ligand ditopique est bénéfique pour l'augmentation de la porosité des matériaux UiO-66.

Ensuite, les surfaces spécifiques (BET) des différents solides fonctionnalisés de type UiO-66_X sont toutes comprises entre 600 et 900 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Il faut rappeler que cette série de composés a été obtenue en présence du modulateur acide formique et que les valeurs de surface spécifique sont donc plus faibles par rapport à la valeur de 1387 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, des solides non- fonctionnalisés. Cette différence s'explique par l'encombrement stérique des groupements fonctionnels présents sur le cycle aromatique, réduisant la surface spécifique.

Le solide UiO-67 (obtenu avec le modulateur HCl) présente une surface spécifique (BET) de 1599 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, qui est plus basse que la porosité optimale de ce matériau annoncée à 2500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (pour une synthèse similaire).^[16] Nous justifions cet écart avec cette surface spécifique très rarement reportée dans la littérature, par la très faible stabilité des solides de type UiO-67 et l'utilisation d'un processus d'activation modéré pour éviter leur destruction. Les composés UiO-67 fonctionnalisés ont été préparés en présence du modulateur acide benzoïque. UiO-67_NH₂ a une surface spécifique (BET) (1565 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) du même ordre de grandeur que UiO-67 et les composés UiO-67_(NH₂)₂ et UiO-67_CH₂NH₂ ont des surfaces spécifiques (BET) inférieures (1109 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et 1112 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement).

Comme évoqué précédemment avec UiO-67, la faible stabilité de UiO-68_NH₂ (obtenu en présence du modulateur acide benzoïque) ne nous a pas permis d'accéder à la porosité maximale de ce matériau, estimée théoriquement à 4170 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.^[27] De plus, aucune étude ne rapporte de valeur expérimentale de la surface spécifique (BET) du composé UiO-68_NH₂.

Tableau 12 : Récapitulatif des surfaces spécifiques (BET) et des volumes microporeux des MOFs testés.

MOF	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	Volume microporeux ($\text{m}^3.\text{g}^{-1}$)
UiO-66_(SM)	751 ± 28	0,37
UiO-66_(F)	1387 ± 18	0,56
UiO-66_(HCl)	1588 ± 20	0,65
UiO-66_ NH_2	825 ± 8	0,31
UiO-66_ NO_2	741 ± 4	0,24
UiO-66_ Cl	843 ± 6	0,29
UiO-66_ $(\text{OH})_2$	610 ± 3	0,18
UiO-66_Napht	848 ± 5	0,26
UiO-66_ Br	739 ± 5	0,24
UiO-66_ CH_3	1166 ± 9	0,39
UiO-67	1599 ± 8	0,41
UiO-67_ NH_2	1565 ± 3	0,83
UiO-67_ $(\text{NH}_2)_2$	1109 ± 26	0,48
UiO-67_ CH_2NH_2	1112 ± 28	0,51
UiO-68_ NH_2	1054 ± 12	0,38

Parmi tous les composés de la série UiO-n synthétisés ci-dessus, seul UiO-67_ CH_2NH_2 n'avait jamais été décrit dans littérature. Nous avons donc choisi de compléter sa caractérisation à l'aide de techniques complémentaires.

L'analyse par MEB de ce matériaux montre une poudre homogène de cristaux octaédriques, typique des phases de type UiO-n, avec des dimensions d'environ 200 nm (Figure 47).

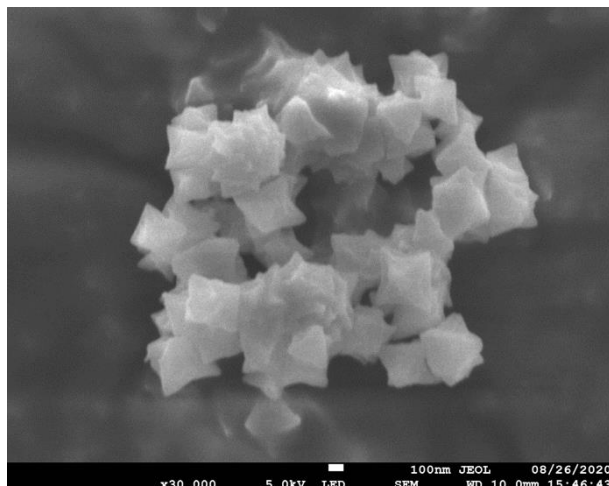


Figure 47 : Image MEB du composé UiO-67-CH₂NH₂.

L'analyse thermogravimétrique (TG) du composé UiO-67-CH₂NH₂ (Figure 48.a) montre deux pertes distinctes. La première est entre 20 et 200 °C, et nous l'attribuons à de l'eau ou au DMF provenant du solvant de synthèse (confirmée ci-après par spectroscopie infrarouge). La seconde perte de 45% se situe entre 200 et 500 °C, elle est associée à la décomposition thermique du ligand (BPDC-CH₂NH₂) et du modulateur de synthèse (acide benzoïque). Enfin, un plateau est atteint à 20% à partir de 500 °C, et correspond à la zircone ZrO₂.

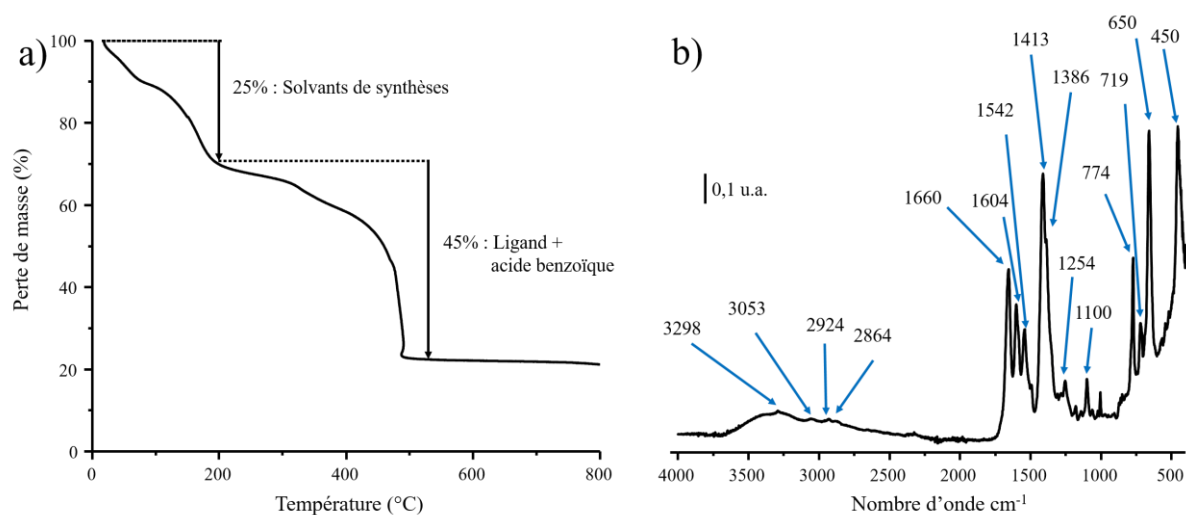


Figure 48 : a) analyse thermogravimétrique et b) spectre infrarouge du composé UiO-67-CH₂NH₂.

Le spectre infrarouge (IR Figure 48.b), confirme la présence du DMF libre dans les pores avec l'apparition de la bande à 1660 cm⁻¹ qui est attribuée soit à la vibration $\nu_{C=O}$. D'autres bandes associées au DMF apparaissent : celle à 1100 cm⁻¹ correspondant ν_{C-O} ,^[28] celle à 1254 cm⁻¹

correspondant à la torsion de la liaison CH (δCH_3) et les deux dernières à 2864 et 2924 cm^{-1} , qui sont attribuées aux vibration $\nu_{\text{N-H}}$.^[23] Les autres bandes peuvent pour la plupart, être attribuées grâce à une comparaison avec le spectre du UiO-67 décrit par Valenzano *et al* (Tableau 13).^[28] Enfin, il reste deux bandes non attribuées à 3053 et 3298 cm^{-1} , qui peuvent être associées aux fonctions C-H et N-H, du groupement $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ du ligand organique .^[29]

Tableau 13 : Comparatif des bandes issues du spectre infrarouge de UiO-67- CH_2NH_2 comparées à celle de UiO-67^[28] et brève description des bandes.

Bandes UiO-67- CH_2NH_2	Comparaison UiO-67 ^[28]	Description des bandes
3298	-	$\nu_{\text{C-H}}$ ou $\nu_{\text{N-H}}$
3053	-	$\nu_{\text{C-H}}$ ou $\nu_{\text{N-H}}$
2924	-	DMF $\nu_{\text{N-H}}$
2864	-	DMF $\nu_{\text{N-H}}$
1660	-	DMF $\nu_{\text{C=O}}$
1604	1607	Elongation asymétrique OCO
1542	1539	Liaisons C=C (aromatique)
1413	1408	Elongation symétrique OCO
1386	1367	Liaisons C=C (aromatique)
1254	-	DMF δCH_3
1100	-	DMF $\nu_{\text{C-O}}$
774	771	Torsion OH + torsion CH
719	711	Torsion OH + liaisons C=C (aromatique) + OCO torsion
660	673	Elongation $\mu_3\text{-O}$
450	447	Elongation $\mu_3\text{-OH}$

2. Description du montage pour la capture de l'iode gazeux

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'imprégnation des matériaux MOFs par l'iode gazeux peut se réaliser soit par adsorption statique, soit en flux dynamique. Habituellement, la première méthode utilise un dessiccateur chauffé à une température permettant de volatiliser l'iode en grande quantité ($> 50^\circ\text{C}$). La voie dynamique utilise le même procédé, mais la volatilisation se fait en amont de la filtration, et le diiode est entraîné par un gaz vecteur. Afin d'étudier l'efficacité des matériaux MOFs pour la filtration de l'iode gazeux dans le cas d'un

accident nucléaire, l'équipe MATHYB de l'UCCS-Lille a développé un banc à filtration alimenté en iode non-radioactif (^{127}I) (Figure 49).

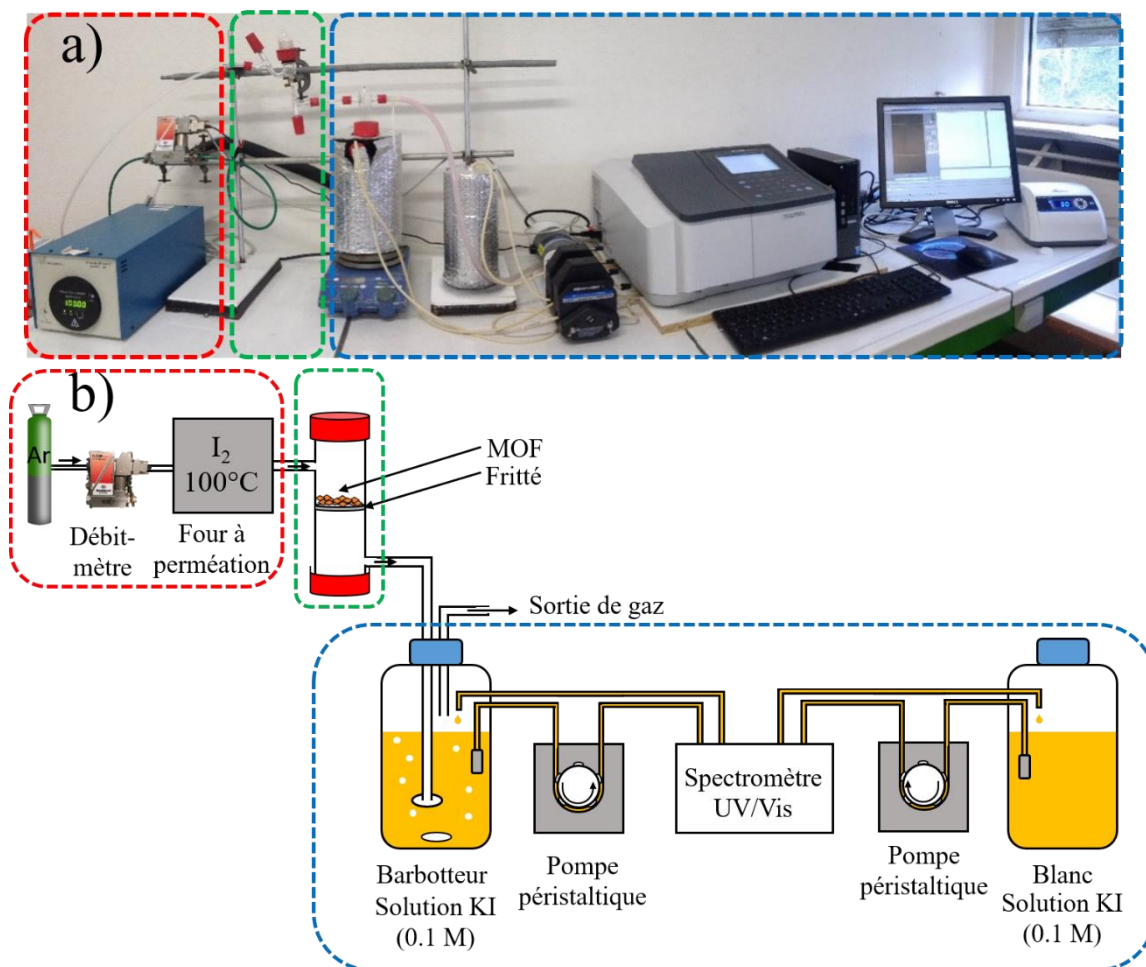
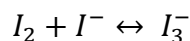


Figure 49 : a) Photographie et b) schéma explicatif du banc à filtration d'iode gazeux.

Ce montage est divisé en trois parties (Figure 49) : la génération de l'iode gazeux (encadré rouge), la filtration de l'iode (encadré vert) par un échantillon de MOF, et l'ensemble barbotage et analyse par spectrométrie UV-Visible (encadré bleu).

- La génération de l'iode gazeux est effectuée à l'aide d'un four à perméation (VICI Metronics Dynacalibrator® Model 150) chauffé à 100°C et contenant trois tubes renfermant des cristaux d'iode ($^{127}\text{I}_2$). Ce chauffage permet la sublimation de l'iode et ses vapeurs ($0,8 \text{ mg.h}^{-1}$) sont entraînées par un flux d'argon à un débit de 10 nL.h^{-1} , contrôlé par un débitmètre (Bronkhorst High-tech E-Flow).

- La cellule de filtration a été fabriquée par le verrier de Centrale Lille et contient un fritté de porosité 2, adapté à la largeur du tube (4 mm). Ce fritté va permettre de supporter l'échantillon poreux tout en laissant passer le flux gazeux.
- L'iode gazeux qui n'aura pas été piégé par l'échantillon MOF, est capté dans un barboteur de deux litres, rempli d'une solution d'iodure de potassium à 0,1 M. Cette solution permet de transformer chimiquement l'iode en I_3^- , par l'équation ci-dessous.



Le barboteur est muni d'un barreau aimanté afin d'assurer une agitation constante et l'homogénéité de la solution. A l'aide d'une pompe péristaltique (Cole-Parmer Masterflex L/S Model 77201-60), la solution de I_3^- est dosée en continu par un spectromètre UV/Visible Shimadzu UV1800. En parallèle, une solution de KI 0,1 M n'ayant pas été en contact avec de l'iode gazeux est dosée par ce même système de pompe péristaltique, afin d'avoir une référence en continu. La longueur d'onde d'analyse du spectromètre est réglée sur 352 nm, caractéristique du dosage de I_3^- . Un dosage de I_3^- dans les barboteurs est effectué toutes les quatre minutes sur une période de deux jours.

Pour chaque échantillon analysé, deux mesures sont généralement réalisées (Figure 50). La première correspond à une mesure à vide (blanc), afin d'obtenir le flux d'iode délivré par le montage durant l'expérience. La seconde mesure correspond à l'essai réel en présence d'un échantillon MOF. Une fois les deux mesures effectuées, la soustraction des intensités obtenues (différence entre mesure à blanc et mesure réelle) génère une troisième courbe (courbe bleue), dont l'ordonnée correspond à l'absorbance théorique associée à l'iode piégée dans les pores de l'échantillon MOF. Grâce à un étalonnage préalable, nous pouvons alors remonter à la quantité massique d'iode piégée par gramme de solide poreux et par unité de temps (cinétique).

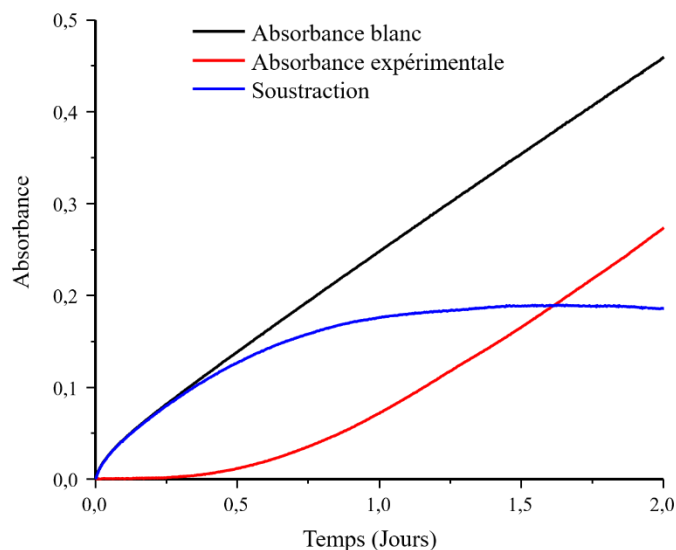


Figure 50 : Illustration de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps permettant d'obtenir la cinétique d'adsorption de l'iode dans un échantillon de MOF (exemple du UiO-66-NH₂).

A partir de la mesure de la différence d'adsorbance UV (blanc vs échantillon MOF), nous pouvons tracer la cinétique d'adsorption de l'iode moléculaire dans les différents échantillons MOF étudiés en milligramme d'iode adsorbé par gramme de MOF (notée $\text{mg.g}^{-1}_{\text{MOF}}$).

L'ensemble des MOFs testés sur ce banc a été synthétisé, activé et séché de la façon décrite dans la partie 1.2. Aussitôt sortis de l'étuve, les solides activés sont placés en boîte à gants MBraun LABstar MB10 pour éviter la réadsorption d'eau et/ou leur décomposition partielle. Dans la boîte à gants, l'échantillon de MOF est pesé précisément (environ 30 mg), puis est déposé sur le fritté dans la cellule. Celle-ci est ensuite fermée hermétiquement et sortie de boîte à gants pour être connectée au montage.

3. Etude de l'influence de la synthèse et de la fonctionnalisation de MOF de type UiO-66 sur la capture de I₂

Cette partie expose les travaux s'intéressant à l'influence des défauts et de la fonctionnalisation du UiO-66 sur la capture de I₂ gazeux. En premier lieu, nous avons étudié l'influence de la nature du modulateur de synthèse du UiO-66 sur la capture de I₂ dans ce matériau (Figure 51).

Le solide contenant le moins de défauts de formule $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{5,58}(\text{Formate})_{0,84}$ (nommé UiO-66_(SM)), capture la plus faible quantité de I₂ après 48h de contact avec le flux gazeux, avec une saturation à 178 mg.g^{-1} . Les deux matériaux contenant le plus de défauts de structure, le UiO-66_(F) (de formule $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{5,02}(\text{Formate})_{1,96}$) et le UiO-66_(HCl) (de formule $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{4,69}(\text{Formate})_{2,62}$) ont de meilleures capacités de capture de l'iode et piègent une quantité d'iode moléculaire respectivement de 227 mg.g^{-1} et 208 mg.g^{-1} , après 2 jours. De plus après ce temps de contact, ces solides n'ont toujours pas atteint la saturation, à la différence de UiO-66(SM)

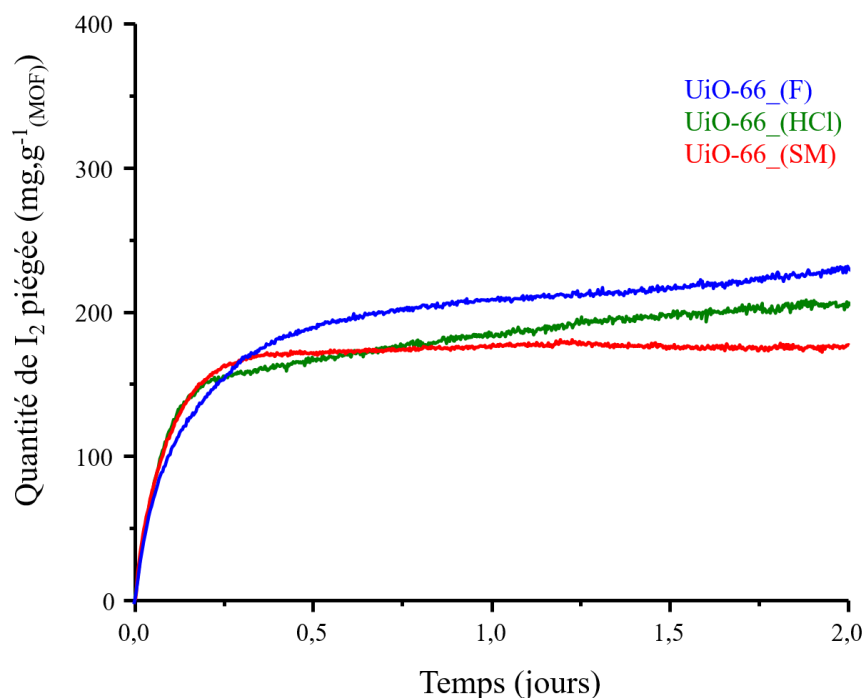


Figure 51 : Etude de la cinétique d'adsorption de l'iode I₂ gazeux par les échantillons de UiO-66 issus de trois synthèses différentes : synthèse sans modulateur (rouge), synthèse avec l'ajout d'acide formique (bleue) et synthèse avec l'ajout de l'acide chlorhydrique (verte).

La tendance semble montrer que la présence d'une quantité importante de ligand formate dans la structure, favorise la capacité adsorption de l'iode dans UiO-66.

Tableau 14 : Récapitulatif des surfaces spécifiques (BET) et des volumes microporeux des matériaux de type UiO-66 testés.

MOF	Quantité d'iode adsorbé par 1g de MOF après 2 jours d'exposition (mg.g ⁻¹)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (m ³ .g ⁻¹)
UiO-66_(SM)	178	751 ± 28	0,37
UiO-66_(F)	227	1387 ± 18	0,56
UiO-66_(HCl)	208	1588 ± 20	0,65

Comme nous l'avons vu précédemment, la majorité des MOFs fonctionnalisés de type UiO-66_X a été synthétisée à partir d'une voie de synthèse utilisant l'acide formique. Par conséquent, leurs capacités de filtration de l'iode seront comparées à celle de UiO-66_(F), que nous appellerons par la suite UiO-66. 7 MOFs de type UiO-66_X (X = _Cl, _Br, _NH₂, etc.) ont été investigués. Les cinétiques d'adsorption de I₂ montrent une disparité des capacités de piégeage de I₂ selon le groupement fonctionnel présent sur le cycle aromatique dans la charpente (Figure 52).

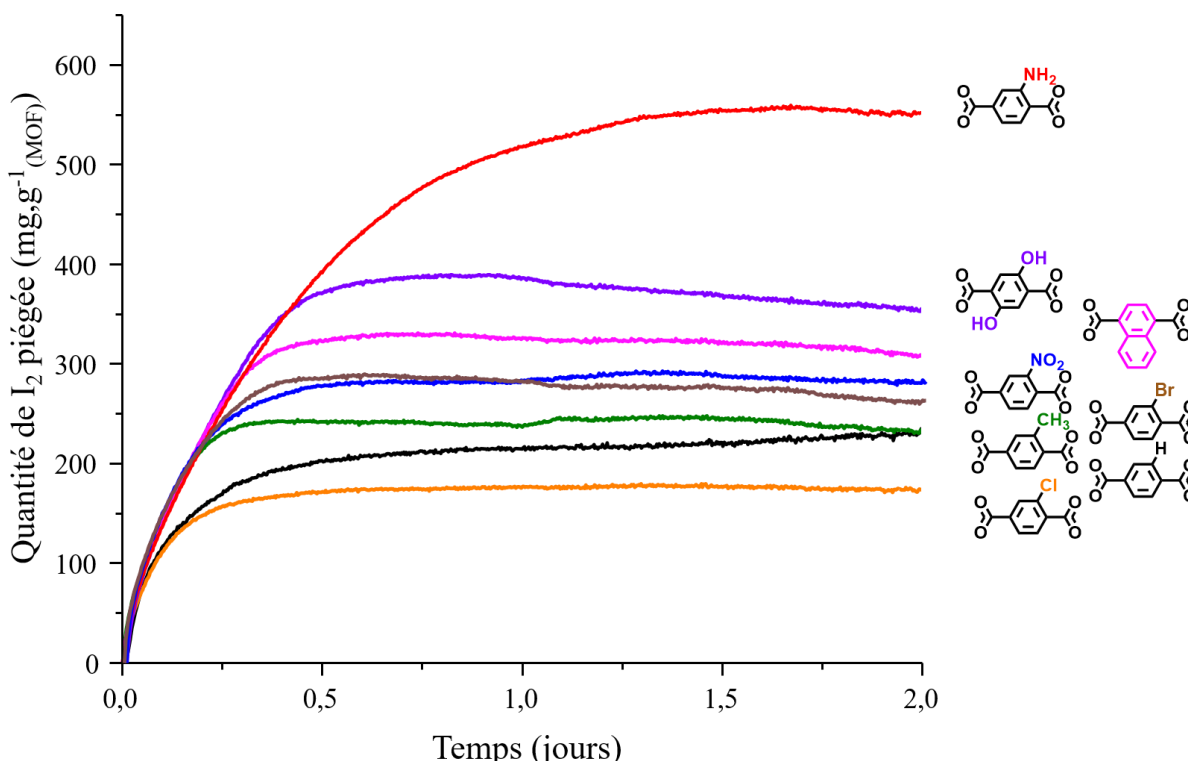


Figure 52 : Etude de la cinétique d'adsorption de l'iode I₂ gazeux par huit MOFs de type UiO-66_X : UiO-66_(F) (noir), UiO-66_Cl (orange), UiO-66_Br (marron), UiO-66_CH₃ (vert), UiO-66_NO₂ (bleu), UiO-66_NH₂ (rouge), UiO-66_(OH)₂ (violet), UiO-66-Napht (rose).

Le composé UiO-66_Cl est celui piégeant le moins d'iode (171 mg.g⁻¹). Ensuite, le UiO-66_CH₃ (227 mg.g⁻¹) piège autant que le UiO-66. Parmi les composés UiO-66_X améliorant le piégeage d'iode par rapport au UiO-66, nous observons dans l'ordre du moins efficace au plus performant, UiO-66_Br (262 mg.g⁻¹), UiO-66_NO₂ (282 mg.g⁻¹), UiO-66_Napht (300 mg.g⁻¹), UiO-66_(OH)₂ (353 mg.g⁻¹) et UiO-66_NH₂ (556 mg.g⁻¹).

Ces résultats montrent ne montrent aucune corrélation entre surface spécifique et quantité d'iode adsorbée (Tableau 15).

Tableau 15 : Récapitulatif des surfaces spécifiques (BET) et des volumes microporeux des matériaux de type UiO-66_X testés.

MOF	Quantité d'iode adsorbé par 1g de MOF après 2 jours d'exposition (mg.g ⁻¹)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (m ³ .g ⁻¹)
UiO-66_Cl	171	843 ± 6	0,29
UiO-66	227	1387 ± 18	0,56
UiO-66_CH ₃	227	1166 ± 9	0,39
UiO-66_Br	262	739 ± 5	0,24
UiO-66_NO ₂	282	741 ± 4	0,24
UiO-66_Napht	300	848 ± 5	0,26
UiO-66_(OH) ₂	353	610 ± 3	0,18
UiO-66_NH ₂	556	825 ± 8	0,31

Afin d'expliquer les interactions de l'iode avec la charpente de UiO-66 et ses dérivés fonctionnalisés, nous partons du principe que l'iode moléculaire n'interagit pas avec le cluster de zirconium. Ce cluster étant entouré de ligand, nous pensons qu'il est inaccessible de par son encombrement stérique. Par conséquent, nous supposons que l'iode n'interagit qu'avec le ligand organique, reliant les clusters de zirconium.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'iode aura une forte affinité avec le cycle benzénique. A priori la première interaction entre une molécule I₂ et un composé organique est de type interaction de Van Der Waals (VDW), mais cette interaction peut être amplifiée par la formation d'un complexe à transfert de charge.^[30] Le cycle aromatique étant donneur d'électrons avec une charge partielle noté δ⁻, il va avoir tendance à déformer le nuage électronique de la molécule de I₂. Celle-ci va se polariser et avoir des densités d'électrons différentes sur chaque iode

(δ^+ et δ^-) (Figure 53). C'est donc cette déformation du nuage électronique de l'iode par une entité δ^- que l'on appelle communément complexe à transfert de charge.

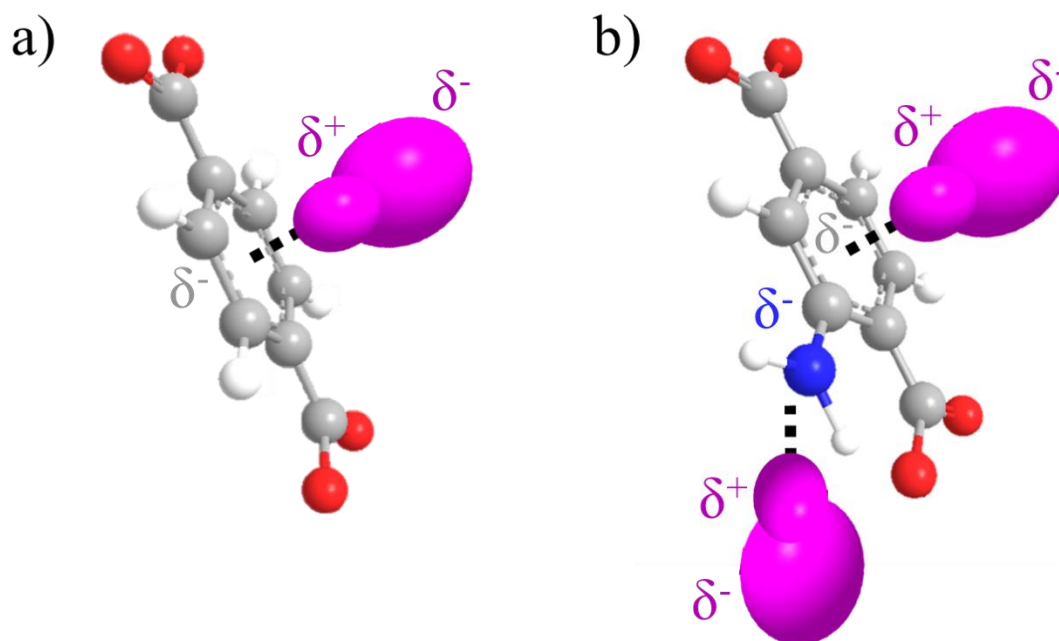


Figure 53 : Illustrations schématiques des complexes à transfert de charges entre l'iode et le ligand organique des MOFs a) UiO-66 et b) UiO-66_NH₂. Couleurs des atomes : violet (iode), gris (carbone), bleu (azote), rouge (oxygène).

Cependant, les caractères inductifs et mésomères des groupements X fixés sur le cycle benzénique semblent avoir une influence sur la capture de l'iode. Tout d'abord, les groupements possédant un effet inductif attracteur fort comme le chlore (_Cl) désactivent le cycle aromatique. Cette désactivation est due à la différence élevée des électronégativités de Pauling entre le chlore (3,16) et le carbone (2,55). Cet effet a tendance à attirer les électrons et donc à appauvrir le cycle. Les interactions entre l'iode et le cycle aromatique sont donc moins favorables, qu'en l'absence de groupement fonctionnel. On observe ainsi une capacité d'adsorption de 171 mg.g⁻¹ pour UiO-66_Cl, au lieu de 227 mg.g⁻¹ pour UiO-66.

La fonction brome (_Br) possède elle aussi, un effet inductif attracteur, mais l'expérience prouve que le UiO-66_Br piège mieux que le UiO-66 (262 au lieu de 227 mg.g⁻¹). Cela indique que l'effet inductif attracteur du _Br n'est que très peu influent sur les électrons du cycle aromatique. En effet, si on compare les électronégativités de Pauling du carbone (2,55) et du brome (2,96), la différence est bien plus faible qu'avec le chlore. Le gain de quantité d'iode piégé par le

UiO-66_Br peut-être expliqué par un léger effet mésomère donneur de la fonction _Br. En effet, là où les effets inductifs n'engendrent que la déformation du nuage électronique, les effets mésomères forcent les électrons à se délocaliser sur l'ensemble du ligand (Figure 54) et on le rappelle, un cycle riche en électrons aura plus d'interactions avec l'iode.

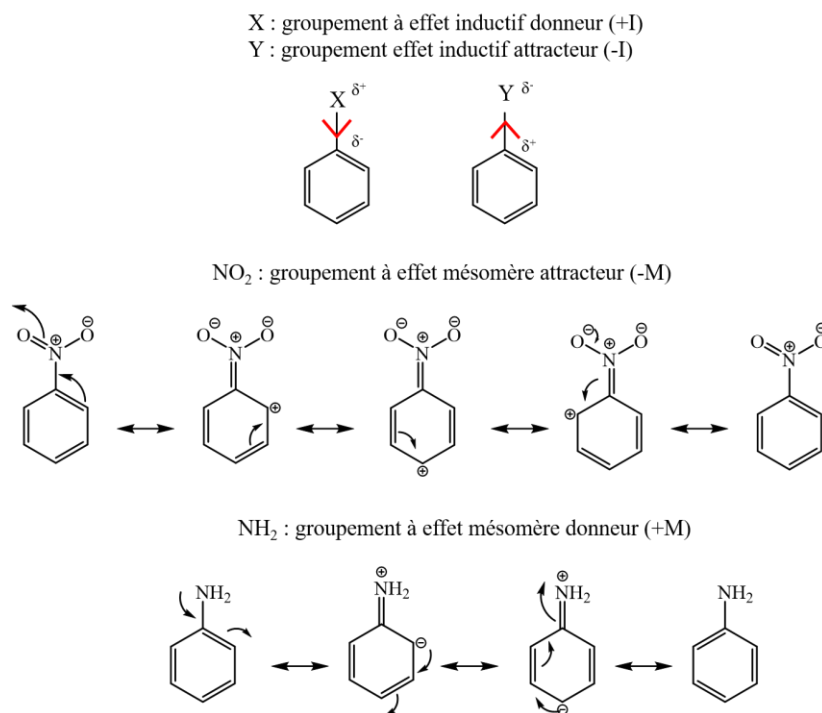


Figure 54 : Schéma d'explication des effets inductifs et mésomères.

Cette affirmation est confirmée pour l'ensemble des fonctions à caractère mésomère fort. En effet, les fonctions _NO₂, _(OH)₂ et _NH₂ appartiennent à cette catégorie et les MOFs correspondants piègent une quantité d'iode plus élevée que UiO-66 (respectivement 282, 353 et 556 mg.g⁻¹). Il y a tout de même une préférence, puisque l'iode a plus d'affinité avec les fonctions à caractère mésomère donneur (_OH et _NH₂), que pour les fonctions à caractère mésomère attracteur (_NO₂). Cette préférence, notamment avec la fonction amino, résulte de la création d'un complexe à transfert de charge avec l'iode, qui s'ajoute au complexe à transfert de charge déjà existant avec le cycle benzénique.^[3] Enfin, UiO-66_Napht se distingue par le fait qu'il ne possède pas de fonction supplémentaire à proprement parler, mais se caractérise par un deuxième cycle benzénique accolé au premier. Son espace de délocalisation est donc plus grand, ce qui justifie la meilleure capacité d'adsorption de l'iode comparée à celle de UiO-66 (300 au lieu de 227 mg.g⁻¹).

4. Etude de l'influence combinée de la taille des pores et de la fonctionnalisation

A partir de l'expérience acquise sur les composés de type UiO-66, nous avons étendu notre étude aux solides UiO-67 et UiO-68, dotés de pores de plus grandes tailles et pouvant être fonctionnalisés par un ou plusieurs groupements amino.

4.1. Cinétiques d'adsorption d'iode dans les composés UiO-67, UiO-68 et dérivés

Comme pour les composés de type UiO-66_X, nous avons testé leur capacité d'adsorption sur le banc de filtration de diiode (Figure 55).

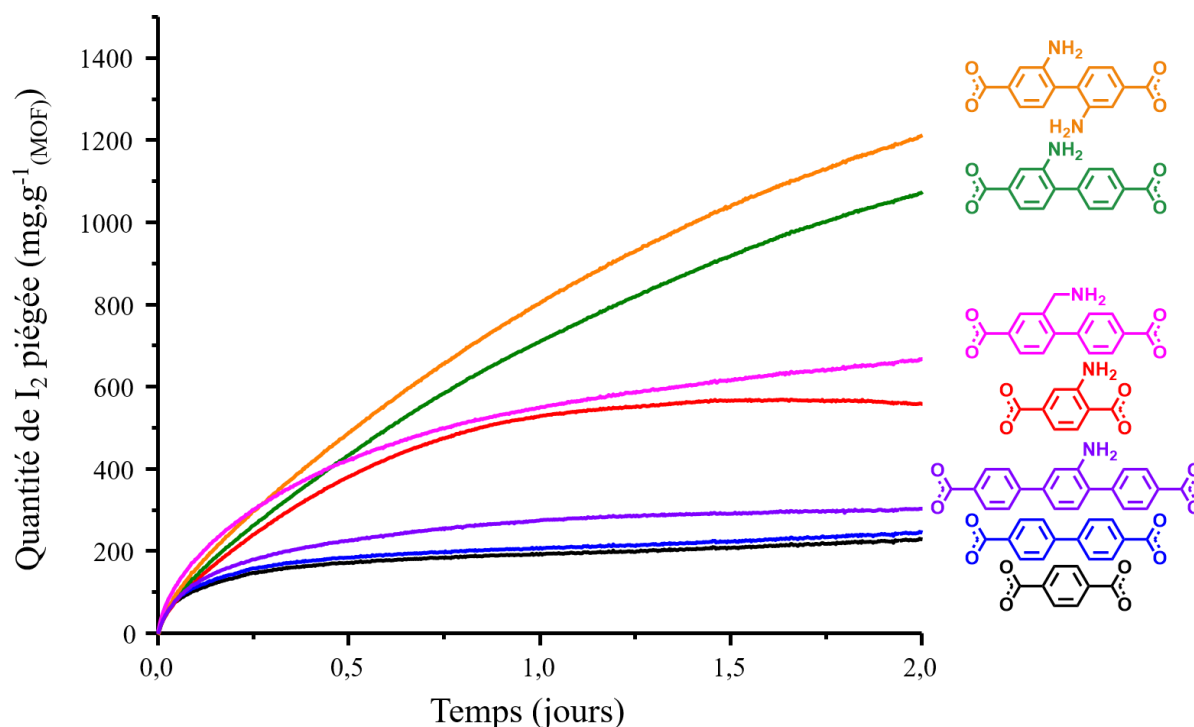


Figure 55 : Cinétiques d'adsorption de I_2 gazeux sur deux jours dans UiO-66 (noir), UiO-66_NH₂ (rouge), UiO-67 (bleu), UiO-67_NH₂ (vert), UiO-67_(NH₂)₂ (orange), UiO-67_CH₂NH₂ (rose), UiO-68_NH₂ (violet).

Comme attendu, le solide UiO-67 dépourvu de groupement amino offre une capacité d'adsorption d'iode peu élevée de $243 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, mais légèrement supérieure à celle de UiO-66 ($227 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). L'insertion d'une fonction aminométhyle dans UiO-67_CH₂NH₂ permet de tripler la capacité d'adsorption avec une saturation à $660 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ après 2 jours de contact. Le gain d'iode au sein des pores augmente encore avec une simple fonction amine présente dans le UiO-67_NH₂ et celui-ci possède une capacité de $1071 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, sans pour autant atteindre la saturation après 2 jours de contact. Le UiO-67_(NH₂)₂ détient la quantité la plus élevée d'iode piégée au sein des pores de

MOFs de la série avec 1211 mg.g^{-1} et sans atteindre la saturation. Enfin le UiO-68_NH₂ piège une quantité d'iode légèrement plus élevée (300 mg.g^{-1}) que UiO-67 (243 mg.g^{-1}), mais pas à la hauteur des autres composés UiO-n possédant une fonction amino.

Une fois de plus, la présence de groupement amine est très favorable à la capture d'iode et l'influence de la porosité semble modérée. A travers ces expériences, la structure de UiO-67_(NH₂) et UiO-67_(NH₂)₂ montrent les meilleures combinaisons fonctionnalisation/porosité pour le piégeage de I₂. UiO-66_NH₂ présente également de très bons résultats, mais sa porosité plus limitée ne permet pas d'accueillir la même quantité d'espèce invitée. A contrario, l'ouverture poreuse de UiO-68_NH₂ (diamètre de fenêtre poreuse de 10 Å) semble trop grande et la concentration en groupement _NH₂ trop faible, pour retenir de grande quantité d'iode.

Afin d'étudier plus en détails l'adsorption de l'iode au sein de ces différentes charpentes poreuses, celles-ci ont été étudiées à l'aide de différentes techniques.

4.2. Intégrité structurale des composés UiO-n imprégnés par l'iode gazeux

Les caractérisations des composés I₂@UiO par diffraction des rayons X ont été réalisées dans des capillaires ($\varnothing = 0,75 \text{ mm}$). Les échantillons de composés UiO-n ont été retirés de la cellule du banc d'adsorption d'iode, puis laissés dans l'atmosphère ambiante, à 4° C, pendant une durée variant de quelques jours à quelques mois. Le jour de l'analyse chaque échantillon a été broyé (au pilon) puis introduit dans les capillaires.

Les diffractogrammes RX du composé UiO-66 (Figure 56.a) avant et après exposition à l'iode montre un léger élargissement des raies d'environ $0,05^\circ (2\theta)$, qui pourrait être lié au désordre induit par la présence de l'iode dans le UiO-66. La très bonne conservation de la charpente est confirmé par spectroscopie infrarouge (Figure 56.b). La seule différence marquante est la diminution de la bande à 1660 cm^{-1} correspondant à du DMF. Nous supposons que le DMF est en partie extrait des pores grâce au flux d'argon durant l'imprégnation de l'iode.

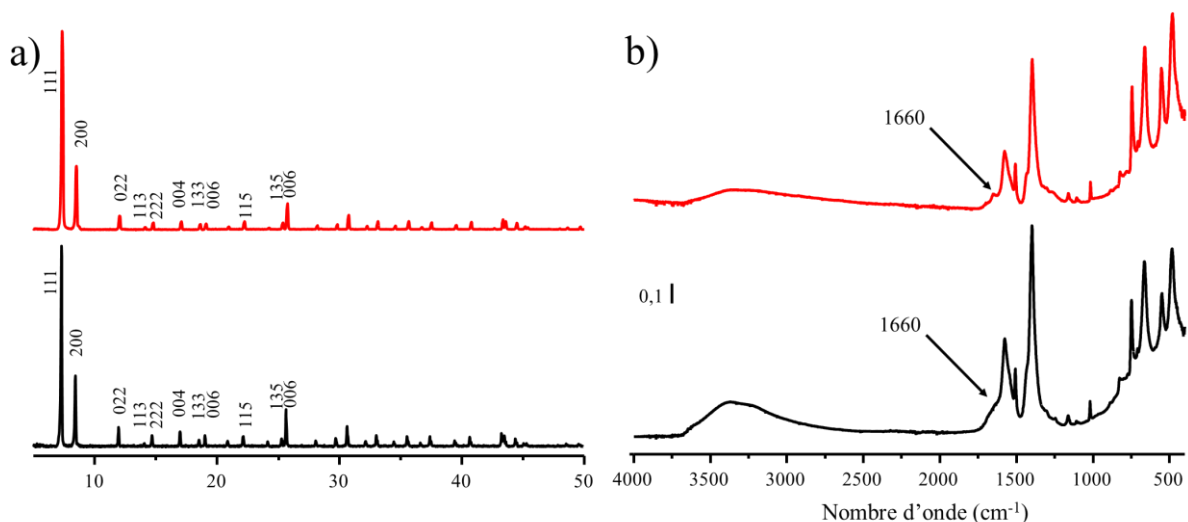


Figure 56 : a) Diffractogrammes RX et b) spectres infrarouge du composé UiO-66 avant (noir) et après (rouge) exposition à l'iode.

Les diagrammes RX des composés $I_2@UiO-66_NH_2$ (Figure 57.a) et $I_2@UiO-67$ (Figure 57.b) montrent une perte de cristallinité évidente par rapport aux solides non imprégnés. L'élargissement important reflète une dégradation des matériaux. Ceci est confirmé pour le $I_2@UiO-67$ (Figure 57.b) par le spectre infrarouge avec l'apparition du pic 1696 cm^{-1} correspondant à la bande $\nu_{C=O}$ de la fonction $-COOH$ du ligand H_2BPDC libre. Néanmoins le spectre infrarouge du $I_2@UiO-66_NH_2$ ne montre pas la bande à 1686 cm^{-1} correspondant au $\nu_{C=O}$ du ligand $H_2BDC_NH_2$. Cette dégradation instantanée des $I_2@UiO-66_NH_2$ et $I_2@UiO-67$ est surprenante puisque comme nous le verrons par la suite, les composés étudiés par spectroscopie Raman non broyés ne se sont pas dégradés. Dès lors, nous attribuons cette dégradation au phénomène de broyage fin qui était nécessaire à la préparation des échantillons (afin de mettre les composés en capillaire). Cette hypothèse a également été confirmée par des analyses RX sur monocristal, non présentées dans cette thèse sur d'autre composé de type MOF (HKUST-1(Cu)). Ce composé a montré une bonne conservation de l'intégrité de sa charpente suite à l'insertion de l'iode.

Le composé $I_2@UiO-67_ (NH_2)_2$ est quant à lui très dégradé comme en témoigne le diagramme RX (Figure 57.c). Le spectre infrarouge (Figure 57.c) indique l'apparition du ligand libre (1696 cm^{-1}).

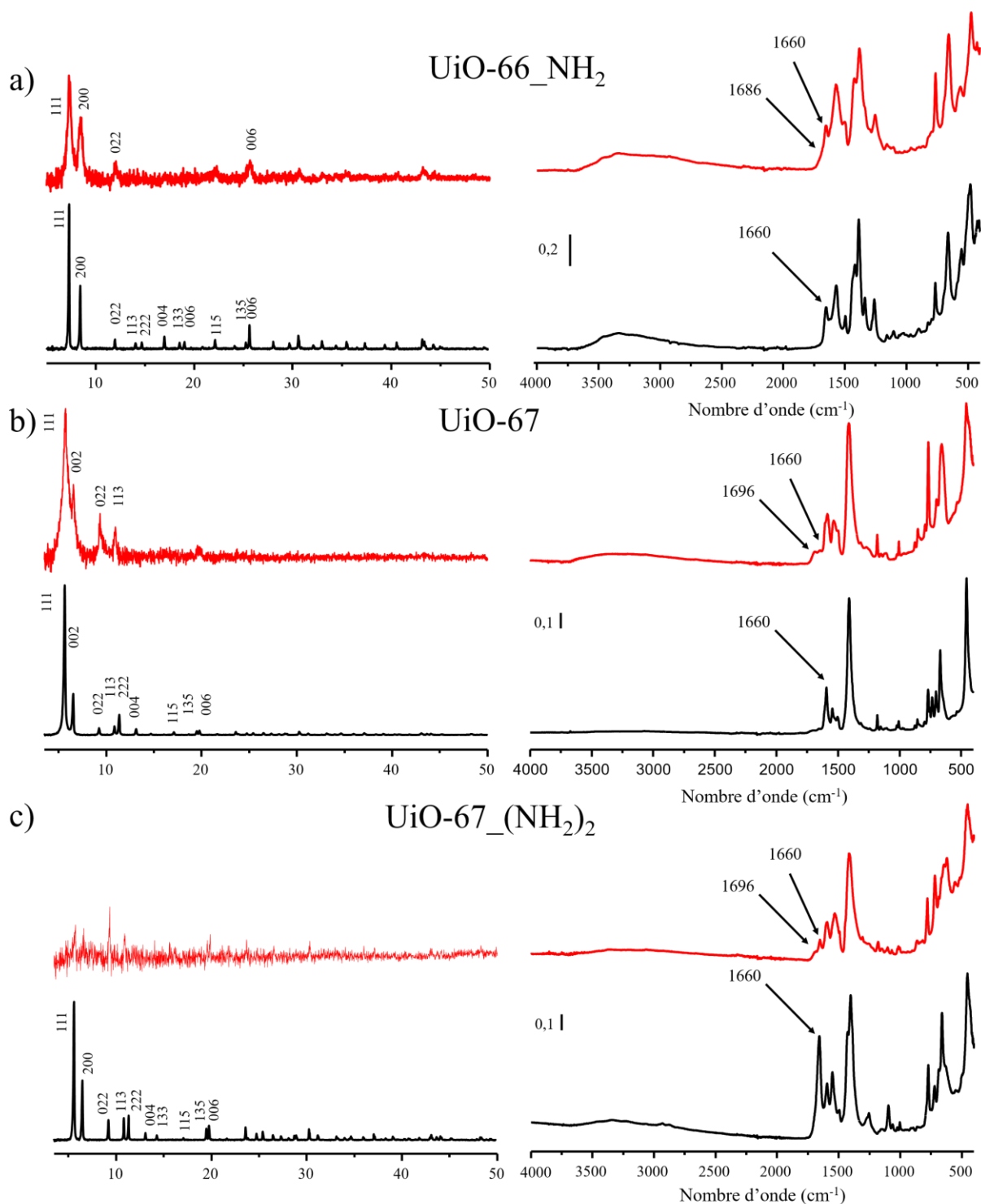
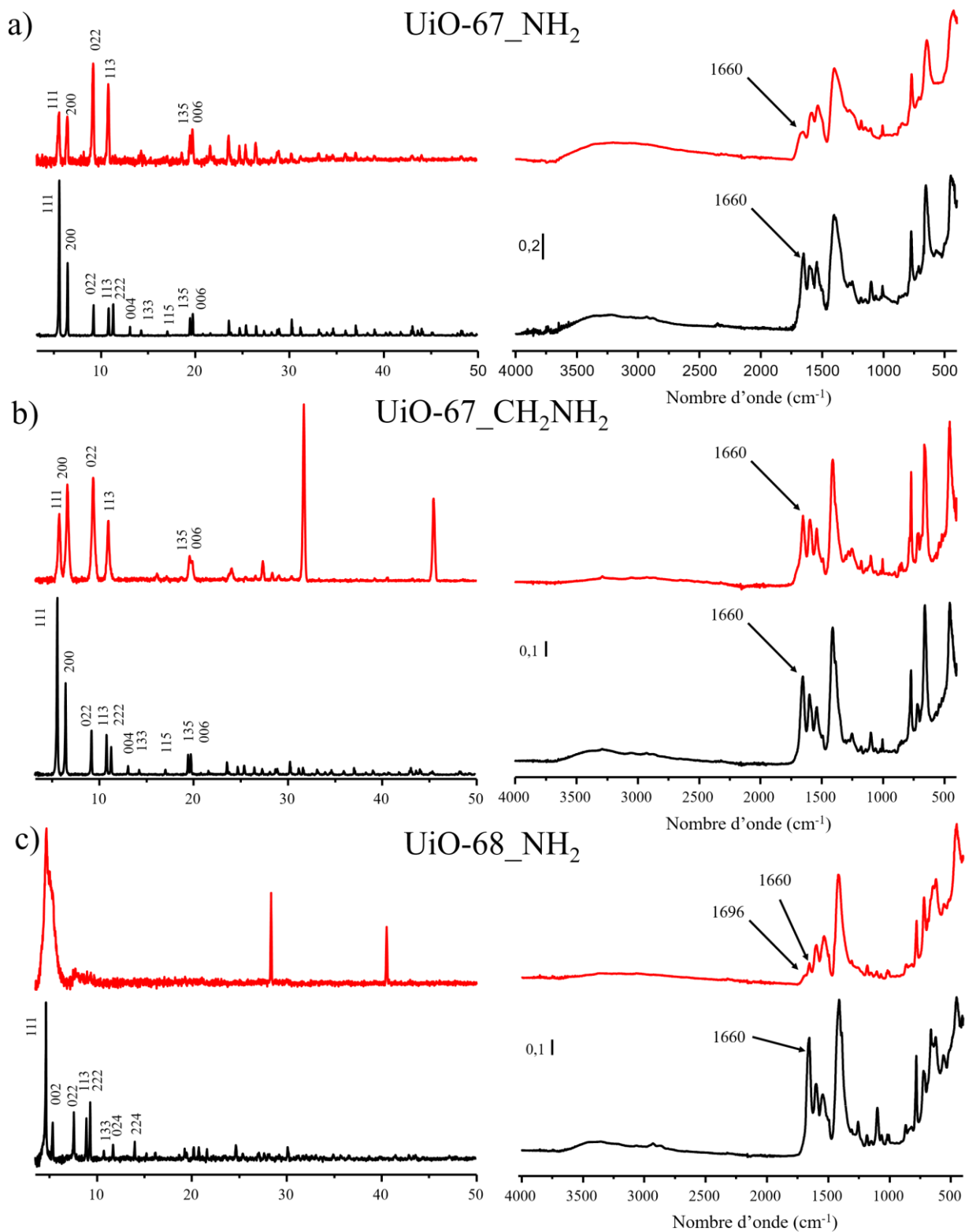


Figure 57 : Diagrammes RX (gauche) et spectres infrarouge (droite) des composés a) UiO-66-NH₂, b) UiO-67 et c) UiO-67-(NH₂)₂ avant (noir) et après (rouge) exposition à l'iode.

Les diagrammes RX (Figure 58.a) du composé UiO-67-NH₂ montrent aussi une perte d'intensité après contact avec l'iode, mais le spectre infrarouge ne montre pas de bande à 1687 cm⁻¹

(ligand libre). De plus, le diagramme RX montre une exaltation de certains plans, notamment les plans hkl : 0 0 2 et 1 1 3. Cela a pour effet d'inverser les intensités relatives des premiers pics ($2\theta = 5,56^\circ$ ($d = 15,55$), $6,43^\circ$ ($d = 13,46$), $9,24^\circ$ ($d = 9,46$) et $10,75^\circ$ ($d = 8,08$)). Cette observation pourrait être due à l'insertion organisée de l'iode au sein de la structure. L'exaltation de ces plans est également observée pour les composés $I_2@UiO-67-CH_2NH_2$ et $I_2@UiO-68-NH_2$ (Figure 58). De plus, pour ces deux derniers nous observons l'apparition de nouveaux pics de Bragg aux angles $2\theta = 31,70^\circ$ ($d = 2,82$) et $45,43^\circ$ ($d = 1,99$) pour le $I_2@UiO-67-CH_2NH_2$ et à $2\theta = 28,36^\circ$ ($d = 3,14$) et $40,47^\circ$ ($d = 2,23$) pour le $I_2@UiO-68-NH_2$. Ces nouveaux pics ne peuvent pas être attribués à la structure UiO, ni à un oxyde de zirconium, ou au ligand organique qui aurait pu recristalliser ($2\theta = 17^\circ$). A ce stade, nous n'avons pu interpréter ces modifications de diagrammes DRX avec précision.



Il est à noter qu'aucune information sur l'interaction entre iode et les ligands des MOFs n'est visible ni sur les diffractogrammes RX ni sur les spectres infrarouges des composés $I_2@UiO$.

4.3. Etude de la désorption thermique de l'iode piégé dans les composés type UiO-n

Afin de préciser l'affinité de l'iode avec les ligands des MOFs de type UiO-n, nous avons étudié les températures de revolatilisation de l'iode par analyse thermogravimétrique. Les courbes thermogravimétriques des composés $I_2@UiO$ -n sont caractérisées par une perte de masse à partir de la température ambiante jusqu'à un palier. Les températures de départ de I_2 sont estimées au croisement des tangentes de la perte de masse attribuée au départ de l'iode et celle du départ du ligand organique. Un exemple est présenté sur la Figure 59.a pour $I_2@UiO-66-NH_2$, qui a une température de relargage T de l'iode adsorbée à 280 °C. Toutes les valeurs de température de relargages sont mesurées de la même façon (Figure 59.c) et sont regroupées dans la Figure 59.b.

Les températures de relargage de l'iode sont presque identiques avec les valeurs de 200 °C pour UiO-66 et de 210 °C pour UiO-67, chacun dépourvu de groupement amino. Ces températures sont supérieures à la température de sublimation du diiode (184 °C) à pression atmosphérique, confirmant l'affinité de l'iode avec la structure.

Les matériaux possédant une ou plusieurs fonctions amino ont des températures de relargage supérieures. Les composés $I_2@UiO-67-NH_2$ et $I_2@UiO-68-NH_2$ ont une même température de relargage de l'iode à 245 °C. $I_2@UiO-66-NH_2$ a une température de relargage supérieure (280 °C) aux deux composés précédents. Enfin la température de relargage de l'iode pour le composé $I_2@UiO-67-CH_2NH_2$ est de 320 °C.

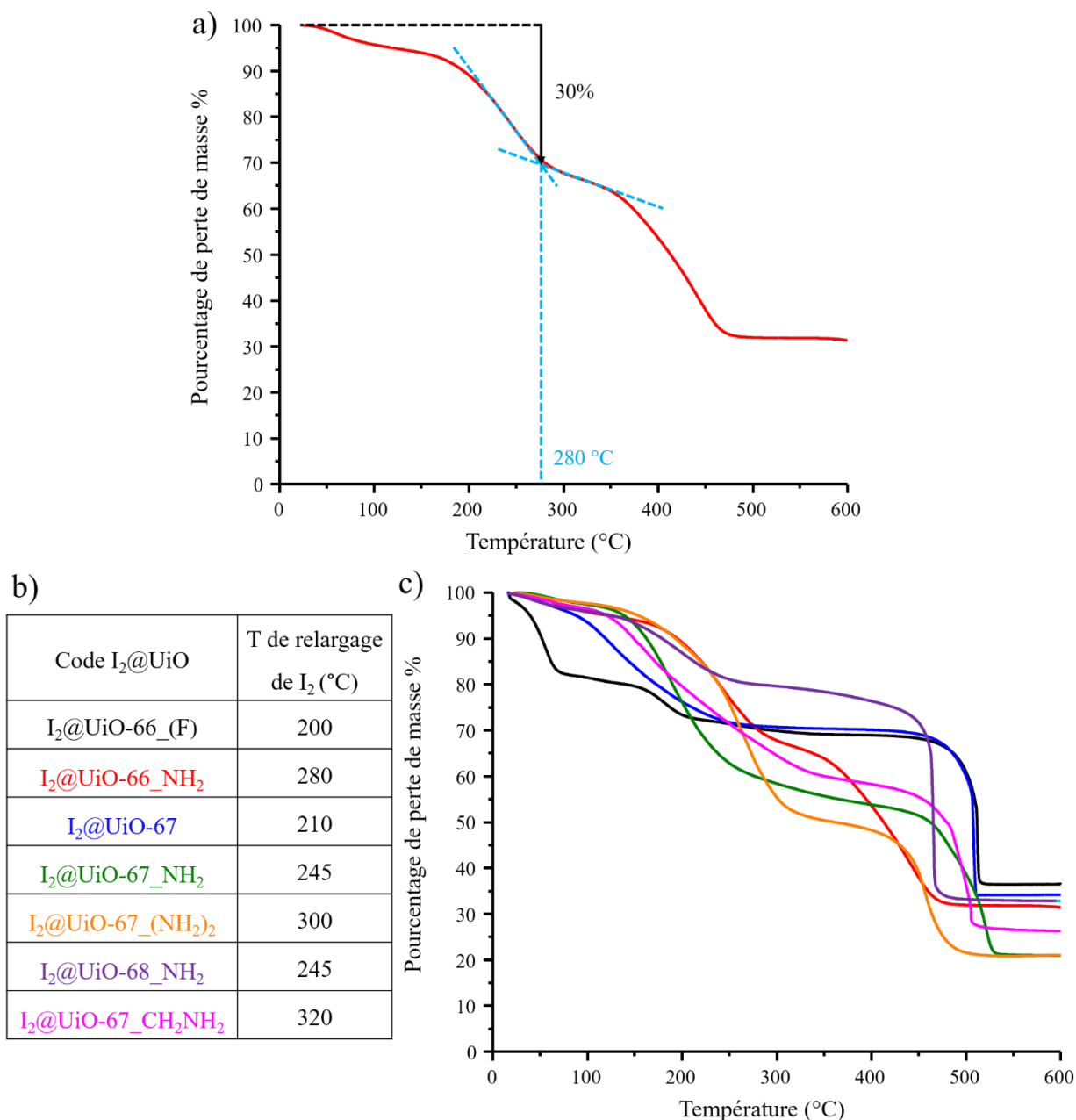


Figure 59 : a) analyses thermogravimétriques de $I_2@UiO-66_{-NH_2}$ montrant la méthode de détermination de la température de départ de I_2 par la méthode des tangentes, b) tableau récapitulatif des températures de relargage de l'iode déterminé par la méthode des tangentes, c) analyses TG des composés $I_2@UiO-66$, $I_2@UiO-66_{-NH_2}$, $I_2@UiO-67$, $I_2@UiO-67_{-NH_2}$, $I_2@UiO-67_{(NH_2)_2}$, $I_2@UiO-67_{-CH_2NH_2}$ et $I_2@UiO-68_{-NH_2}$.

A partir des analyses thermogravimétriques, nous avons ainsi mis en évidence une interaction différenciée de l'iode avec la charpente du solide UiO-n, en fonction de la décoration fonctionnelle des cycles aromatiques (absence de groupements amino ; nombre de groupements amino, groupement alkylamino) connectant les clusters hexamériques de zirconium.

Afin de pouvoir quantifier ces interactions, nous avons travaillé en collaboration avec Siwar Chibani, post-doc dans l'équipe MODSPEC (Modélisation et Spectroscopies) dirigée par Jean-François Paul de l'UCCS à Lille. Elle a estimé les énergies d'interactions entre iode moléculaire et les ligands organique des différents MOFs de type UiO-n, en fonction de leur localisation dans les grandes cavités (octaédrique) ou petites cavités (tétraédriques) de la charpente UiO-n. Les résultats de modélisation sont résumés Figure 60.

Les valeurs ΔE_{int} ont ainsi été déterminées par calculs DFT (**D**ensity **F**unctionnal **T**heory). Plus la valeur absolue ΔE_{int} est élevée, plus les énergies d'interactions entre l'iode et la charpente du MOF sont fortes.

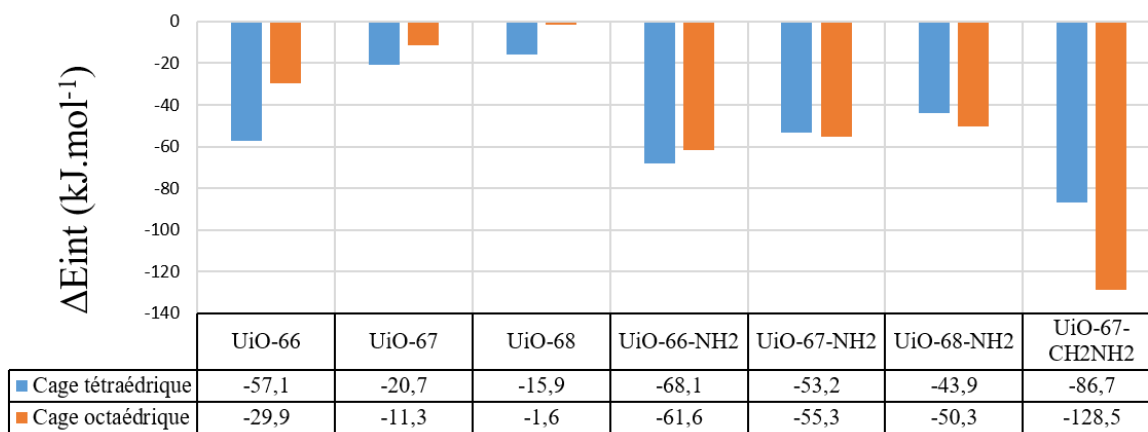


Figure 60 : Energies d'interactions (ΔE_{int}) entre l'iode I_2 et la charpente des MOFs étudiées dans les deux cages tétraédrique (bleu) et octaédrique (orange).

Typiquement, les composés de type amino (UiO-66_NH₂, UiO-67_NH₂ et UiO-68_NH₂) montrent une plus grande interaction avec l'iode que les composés non décorés (UiO-66, UiO-67 et UiO-68). Les composés présentant des petits pores de type UiO-66 décorés ou non, montrent une interaction plus forte avec l'iode que les composés possédant des pores plus grands de type UiO-67 et UiO-68. Ce phénomène est dû à l'effet de confinement des pores. Cependant, la meilleure interaction est obtenue par le composé présentant une fonction amine aliphatique (UiO-67_CH₂NH₂). Pour rappel, le doublet non liant de l'azote de l'amine aliphatique n'est pas délocalisable sur l'ensemble du ligand organique, ce doublet sera donc entièrement consacré à l'interaction avec l'iode.

La comparaison de ces résultats théoriques et des valeurs expérimentales issues des analyses thermogravimétriques, montre une bonne corrélation (Figure 61). En effet, plus les énergies d'interaction (ΔE_{int}) sont importantes, plus la température d'évacuation de l'iode dans les composés UiO-n est élevée également.

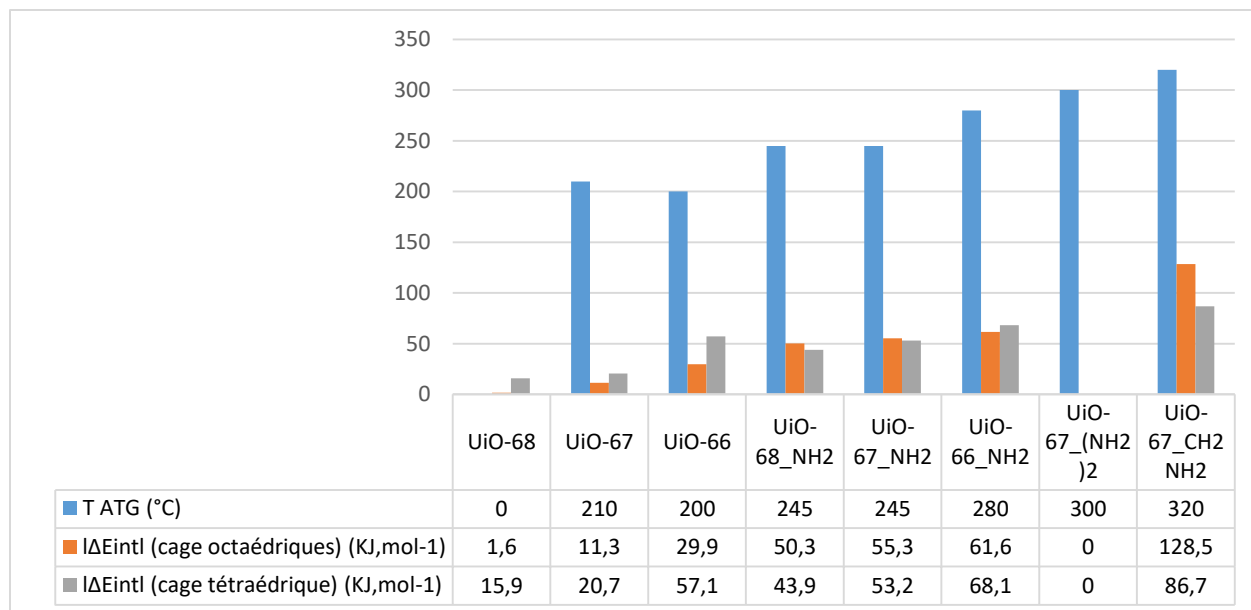


Figure 61 : Comparaison des températures de désorption de l'iode avec les valeurs théoriques d'énergies d'interaction entre l'iode et les ligands organiques des différents MOFs de type UiO-n.

Afin de poursuivre notre étude sur les interactions iode-charpente, nous avons étudié les propriétés optiques par spectroscopie, de certains solides UiO-n.

4.4. Analyse par spectroscopies UV et RAMAN de l'interaction iode charpente dans UiO-66 et UiO-66_NH₂

Une première observation visuelle de nos échantillons de I₂@UiO-66 et I₂@UiO-66_NH₂ est à l'origine de ces investigations. En effet, la couleur initiale des solides UiO-66, UiO-67 est blanche alors que celle des solides dotés de groupements _NH₂ est jaune pâle (Figure 62). Après une exposition à l'iode, puis une conservation des échantillons pulvérulents à la lumière du jour, la poudre blanche des composés UiO-66 et UiO-67 devient rose après l'adsorption de l'iode, puis se colore en orange/marron après une heure (Figure 62.a). Les solides dotés de fonctions amino (UiO-67_NH₂, UiO-67_(NH₂)₂, UiO-67_CH₂NH₂, UiO-68_NH₂), deviennent marron immédiatement après leur imprégnation à l'iode et leur couleur ne change pas avec le temps (Figure

62.b). Cependant, lorsque le composé $I_2@UiO-66$ chargé en iode est conservé à l'abri de la lumière, sa couleur (rose) ne varie pas. Un processus photochimique peut donc être suspecté afin d'appréhender ces variations de couleur avec le temps en fonction des conditions de stockage (lumière/obscurité). Ce changement de couleur peut être attribué à une transformation chimique de l'iode moléculaire initial qui pourrait subir un processus redox. Ainsi, dans la littérature, une transformation de I_2 en I_3^- en présence de lumière est discutée,^[31] mais le mécanisme n'est pas explicité.

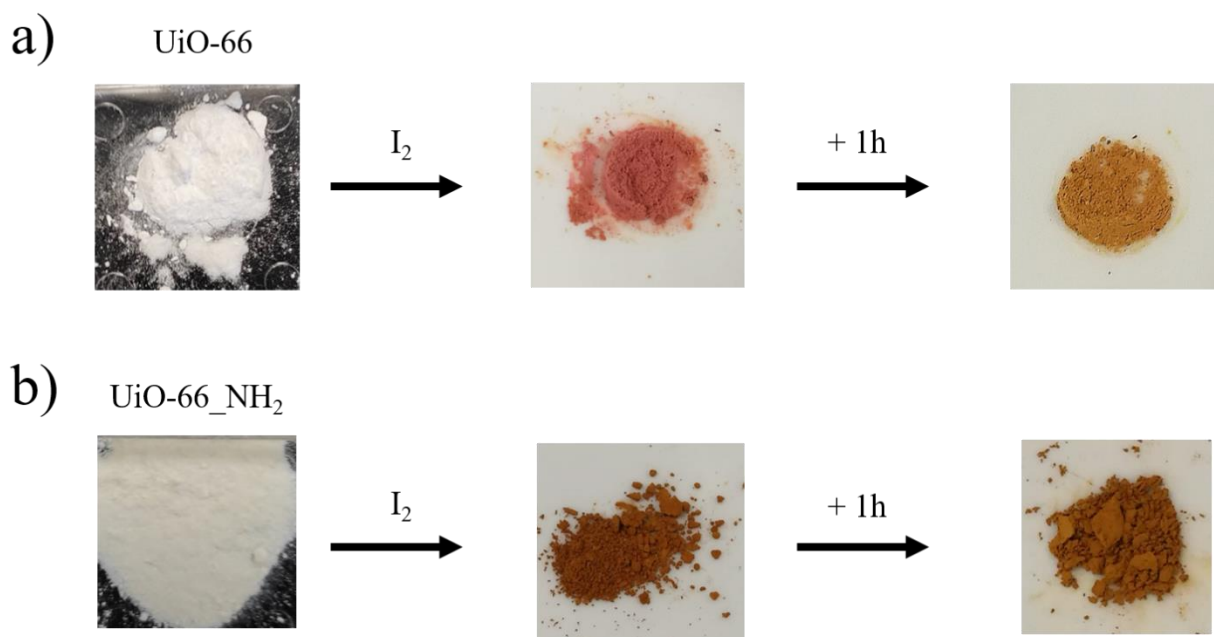


Figure 62 : Photographies des poudres de MOFs a) UiO-66 et b) UiO-66_NH₂ avant (gauche) et après 16h d'exposition à l'iode en sortie du banc (milieu) et 1 h après sortie du banc (droite).

Au vu du changement de couleur de ces composés à la lumière, nous avons réalisé une analyse par spectroscopie d'absorption UV-Visible de $I_2@UiO-66$ et $UiO-66_NH_2$. Nous avons utilisé un spectromètre Varian Cary 5000 appartenant au LASIRE (Laboratoire Avancé de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement). Le domaine spectral choisi s'étend de 200 à 800 nm avec une résolution spectrale de 1 nm. Le spectre UV-Vis du composé $UiO-66$ (Figure 63) avant exposition à l'iode ne montre qu'une seule bande localisée autour de 265 nm, qui est attribuée classiquement au transfert de charge entre le métal et le ligand.^[32] Le spectre UV-Visible à la sortie du banc d'iode (+ 30 min) montre l'apparition d'une bande à 390 nm, qui est attribuée au complexe à transfert de charge entre l'iode et le cycle aromatique du ligand

organique du UiO-66, comme cela a déjà été montré dans la littérature.^[33] Le spectre UV-Visible du composé $I_2@UiO-66$, collecté 24 h après l'exposition à l'iode, indique une évolution avec un dédoublement des bandes à 290 et 361 nm, qui est la signature de l'existence d'une autre espèce iodée I_3^- .^{[34][35]} Cette transformation $I_2 \rightarrow I_3^-$ est complètement inattendue dans nos systèmes et sera approfondie par la suite par spectroscopie Raman.

Le spectre UV-Vis de $UiO-66_NH_2$ présente également la bande autour de 265 nm qui correspond au transfert de charge entre le métal et le ligand.^[32] De plus, il présente deux bandes à 326 et 371 nm corrélées à la fonction amino du MOF.^{[36][37]} Le spectre UV-Vis de $I_2@UiO-66_NH_2$ collecté après 30 min (spectre rouge) est plus compliqué à interpréter, car les bandes ne sont pas aussi distinctes que pour le composé $I_2@UiO-66$. On observe ainsi une contribution très large et non résolue, de 300 à 500 nm. Néanmoins, le spectre UV-Vis enregistré après 24 h (bleu) indique une meilleure résolution, avec les bandes à 361 et 290 nm, relatives à l'espèce I_3^- , comme observé avec $I_2@UiO-66$.

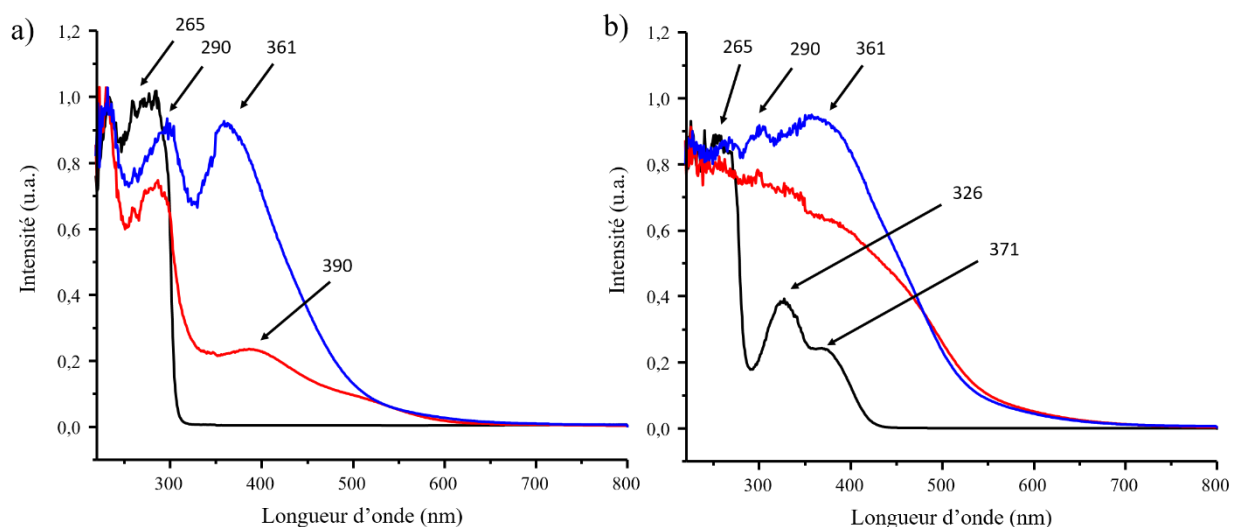


Figure 63 : Spectres UV-Vis des composés a) $UiO-66$ et b) $UiO-66_NH_2$ avant exposition à l'iode (noir) et après 16 h d'exposition à l'iode à la sortie du banc d'iode (+30 min, rouge) et 24 h (bleu) après la sortie du banc d'iode.

Afin d'obtenir des informations structurales sur les molécules adsorbées et mieux appréhender l'effet de l'environnement, notamment par l'observation des intensités relatives des bandes correspondant aux différentes espèces intermédiaires réactionnelles créées, les échantillons ont été analysés par spectroscopie Raman. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Alain

Moissette, professeur au LASIRE à l'université de Lille. Dans le cas de l'infrarouge, les spectres effectués sur les solides chargés en iode n'ont pas permis d'identifier des interactions particulières entre l'iode et les ligands des différents MOFs de type UiO-n. Cela est justifié par le fait que les bandes associées au diiode sont localisées entre 250 et 100 cm^{-1} , alors que les spectres infrarouge sont réalisés sur un intervalle de 4000 à 400 cm^{-1} .

Les spectres Raman à transformée de Fourier ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Bruker de type RFS 100/S utilisant une excitatrice à 1064 nm (laser Nd:YAG), dont la puissance est de 50 mW. L'enregistrement des spectres est réalisé sur le domaine spectral 50 - 3500 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le rapport signal sur bruit est acceptable pour un nombre d'accumulations de l'ordre de 600 scans. Le choix de la longueur d'onde (1064 nm) permet de s'affranchir à la fois du phénomène de luminescence parasite (fluorescence) des composés UiO-n décorés d'une ou plusieurs fonctions $-\text{NH}_2$ et de la photoréaction de l'iode (transformation de I_2 en I^- et I_3^-).^[38] La caractérisation par spectrométrie Raman a concerné trois études distinctes :

- Le premier travail porte sur l'influence de la fonctionnalisation de groupement amino en comparant les solides UiO-66 et UiO-66- NH_2 . Nous avons décidé d'étudier l'évolution des espèces iodées au sein de la charpente pour deux durées d'exposition arbitraires : 1 h et 16 h. Ces deux temps de mise en contact, nous permettent d'analyser le comportement de l'iode dans un composé peu chargé (environ 70 mg.g^{-1} I_2 pour UiO-66 et UiO-66- NH_2) et dans un composé plus chargé (environ 220 mg.g^{-1} I_2 pour UiO-66 et environ 475 mg.g^{-1} pour UiO-66- NH_2).
- La deuxième étude concerne les analyses du comportement de l'iode dans une série de composés UiO-67 (UiO-67, UiO-67- NH_2 , UiO-67- $(\text{NH}_2)_2$, UiO-67- CH_2NH_2) et UiO-68- NH_2 , en considérant une durée de mise en contact de 16 h uniquement.
- Enfin la dernière étude se propose de réaliser une cartographie de l'iode au sein d'un cristal de UiO-67- NH_2 afin de préciser sa localisation à l'échelle microscopique après 16h d'exposition à l'iode

A la suite de l'imprégnation des vapeurs d'iode dans les matériaux UiO-n, nous avons réalisé quatre analyses successives par spectrométrie Raman, associées respectivement à un code couleur :

- 1) en sortie du banc de filtration, soit $t = + 10$ min (spectre rouge),

- 2) après deux heures, $t = + 2$ h (spectre bleu),
- 3) après un jour, $t = + 24$ h (spectre vert)
- 4) après sept jours, $t = + 7$ jours (spectre orange).

Pour rappel, le Tableau 16 résume les nombres d'ondes associés aux différentes espèces iodées que nous pouvons observer dans notre système $I_2@UiO-n$.

Tableau 16 : Récapitulatifs des nombres d'ondes Raman des espèces iodées issus de la littérature

Espèces iodée	Nombre d'onde (cm^{-1})	Ref
I_2 solide	180	[39]
I_2 gazeux	215	[40]
I_2 « libre » dans les pores	200-210	[41]
I_2 « adsorbé »	150-180	[42]
I_2 en solution	200-215	[40]
I_3^- symétrique	110, 50-70, 130-140	[43][44]
I_3^- asymétrique	112, 143	[45]
I_5^- linéaire	104, 160	[46][38]
I_5^- V-shaped	114, 131, 167	
I_5^- L-shaped	106,135,164	

Les spectres Raman ont été mesurés à des nombres d'ondes allant de 3500 à 50 cm^{-1} . Nous avons remarqué que l'ensemble de raies issues de la structure des MOFs n'évoluent pas après leur exposition à l'iode. Donc les $I_2@UiO$ ne semblent pas être impactés par l'insertion de l'iode. Les bandes Raman caractéristiques des composés iodés sont comprises entre 300 et 100 cm^{-1} , nous avons donc présenté les spectres Raman sur cette plage de nombres d'onde. Tous les spectres ont été comparés avec les composés UiO-n ne contenant pas d'iode (courbes noires) et normalisés sur la première raie à 86 cm^{-1} . Cette dernière est attribuée à une bande de structure. Cette normalisation nous permet de comparer l'intensité des bandes entre elles et donc d'avoir une idée sur la concentration relative de chaque espèce.

Le premier composé étudié est UiO-66 (Figure 64.a), qui a été exposé à l'iode pendant 1 h (70 mg.g^{-1}). Le premier spectre rouge en sortie de la cellule du banc d'absorption (+ 10 min) montre l'apparition d'une seule bande à 206 cm^{-1} . Elle correspond à de l'iode que nous qualifierons de « libre » (I_2 moléculaire), n'ayant donc que très peu d'interaction avec le ligand. Après deux heures,

une diminution de l'intensité de la raie à 206 cm^{-1} est observée (spectre bleu) au profit de trois nouvelles raies à 180 , 169 et 157 cm^{-1} . Ces trois composantes sont toutes comprises dans la catégorie de l'iode « adsorbé » (formation d'un complexe à transfert de charge), reflétant une interaction marquée avec le ligand. Le spectre vert (+ 24 h) montre la même tendance que le spectre bleu (+2h), avec en plus l'apparition d'une nouvelle raie à 114 cm^{-1} . Cette nouvelle bande correspond à l'espèce I_3^- asymétrique. Enfin, le spectre orange (+ 7 j) montre que tout l'iode « adsorbé » ou « libre » a disparu au profit majoritairement de la raie à 114 cm^{-1} , et d'une contribution plus faible observée à 141 cm^{-1} . Cette dernière est probablement un autre signal relatif à I_3^- asymétrique.

Le deuxième composé UiO-66 (Figure 64.b) est analysé avec un temps d'exposition à l'iode plus long (16 h), et une quantité de chargement d'iode plus élevée (environ 220 mg.g^{-1}). On observe la même évolution des raies que précédemment, à la différence près que la raie à 173 cm^{-1} est un recouvrement des trois bandes à 180 , 169 et 157 cm^{-1} , correspondant à l'iode « adsorbé » pour l'échantillon à +24h. Il semble également que la raie à 140 cm^{-1} soit légèrement décalée à 145 cm^{-1} . Nous le verrons dans la suite (UiO-66- NH_2 par exemple), certains composés présentent également ces deux raies à 140 et 145 cm^{-1} . Si ces deux bandes correspondent à la même espèce I_3^- , il est possible qu'une interaction différente vienne la perturber.

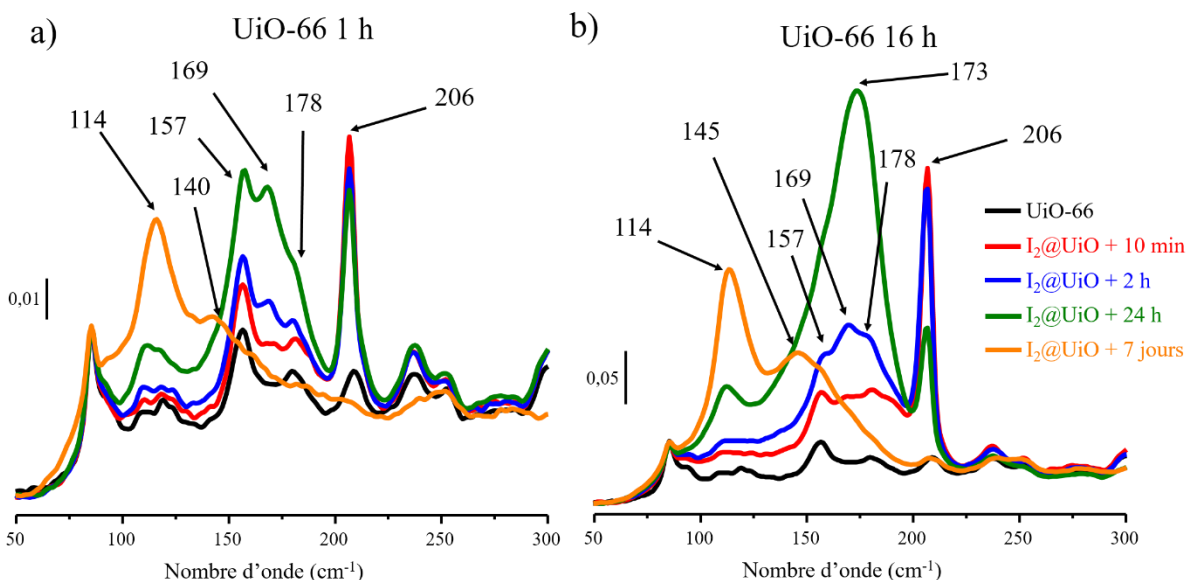


Figure 64 : Superposition des suivis cinétiques par spectroscopie Raman du UiO-66 avec un temps d'exposition à l'iode gazeux de a) 1 h et b) 16 h.

Dans la continuité de ces travaux, nous avons analysé les espèces iodées piégées dans le composé UiO-66-NH₂ (Figure 65), après des temps de mise en contact des vapeurs d'iode de 1h et 16h. La première remarque est que l'iode évolue plus ou moins de la même manière que dans UiO-66, en fonction du temps précédent la collecte des spectres Raman. En effet, les raies à plus hauts nombres d'onde (entre 170 et 210 cm⁻¹ ; à t = + 10 min ou t = + 2h) ont tendance à disparaître pour laisser la place aux raies à plus bas nombres d'onde (114 et 140 – 145 cm⁻¹) à t = + 1 jours ou + 7 jours. Cependant, la cinétique d'évolution de ces bandes est plus rapide dans UiO-66-NH₂ que dans son homologue sans groupement -NH₂. En effet les bandes à 114 et 140-145 cm⁻¹ apparaissent plus tôt car un épaulement est déjà visible à t = + 10 min. Dans UiO-66, elles n'apparaissent qu'après 24 h. La fonction amino semble alors avoir un effet significatif dans l'évolution de l'iode dans la charpente, comparable à un « aimant chimique », captant l'iode rapidement pour le transformer de façon quasi immédiate en iode « adsorbé ». En effet la bande de l'iode avec peu d'interaction (autour de 200 cm⁻¹) est peu prononcée (après 1 h d'exposition) et ne peut apparaître que sous la forme d'un épaulement (après 16 h d'exposition) dans UiO-66-NH₂, alors qu'elle est bien visible et très prononcée dans UiO-66.

De plus, de légers déplacements dans les nombres d'onde sont observables, notamment pour la raie à 202 cm⁻¹, qui était dans le composé sans groupement amino à un plus haut nombre d'onde (206 cm⁻¹). Ce déplacement indique que l'interaction faible de l'iode dit libre est légèrement plus forte dans le composé UiO-66-NH₂ que dans UiO-66.

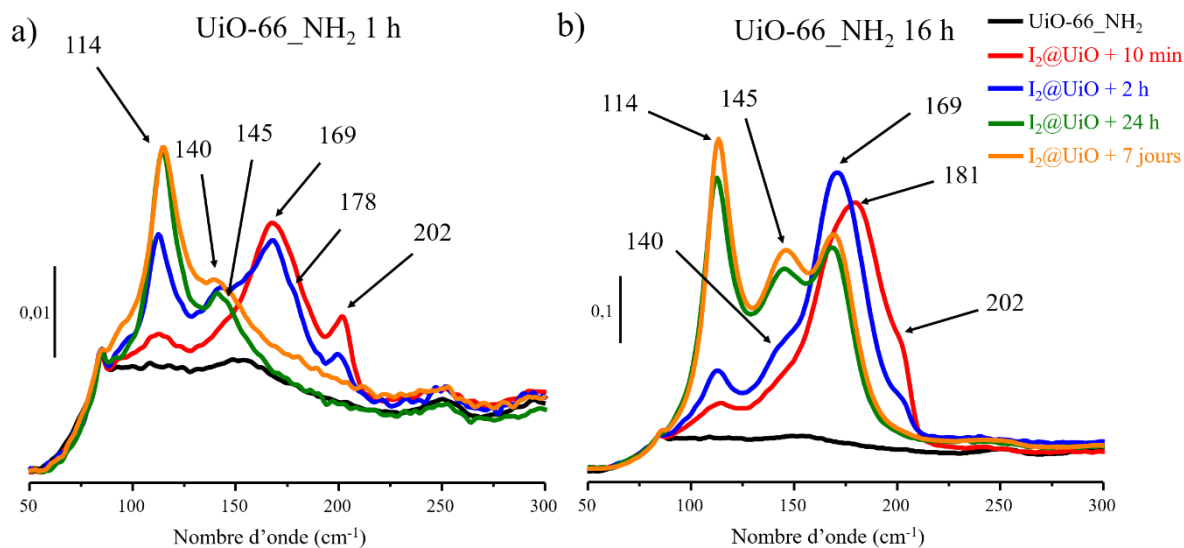


Figure 65 : Superposition des suivis cinétiques par spectroscopie Raman du UiO-66_NH₂ avec un temps d'exposition de a) 1 h et b) 16 h.

Cette étude a été étendue aux composés contenant des pores plus grands UiO-67 et UiO-68 non fonctionnalisés (UiO-67) et fonctionnalisés par une (UiO-67 et UiO-68) ou deux fonctions amino (UiO-67), pour un seul temps d'exposition des vapeurs d'iode de 16h (Figure 66).

Dans le cas du UiO-67 (Figure 66.a), la contribution de sa charpente, utilisée comme référence pour la normalisation (86 cm⁻¹) apparaît bien plus intense que pour les composés précédents. Ceci témoigne de la plus faible quantité d'espèces iodées au sein des cavités de UiO-67 au cours de l'analyse Raman. Les cinétiques d'adsorption de l'iode par les composés UiO-66 et UiO-67 étant sensiblement les mêmes (Figure 55), les spectres Raman devraient présenter les mêmes caractéristiques, notamment en terme d'intensités relatives des bandes de vibration. Cette baisse d'intensité est probablement due à une désorption partielle des espèces iodées, pouvant s'expliquer une décomposition partielle du solide sous air et peut être accentuée par le faisceau laser.

Les spectres de l'évolution de l'iode au sein de UiO-67_NH₂ (Figure 66.b) ressemblent à ceux du composé I₂@UiO-66_NH₂ (Figure 65.b). En effet, les nombres d'onde sont les mêmes sauf pour la bande à 202 cm⁻¹, qui après 10 min a déjà disparu pour laisser apparaître les bandes à plus bas nombres d'onde, caractéristiques des espèces iodées (I₃⁻ ou I₂ adsorbé). Les spectres des composés I₂@UiO-67_(NH₂)₂ (Figure 66.c) et I₂@UiO-68_NH₂ (Figure 66.e) sont très similaires,

à l'exception de la bande à 171 cm^{-1} . En effet, celle-ci semble diminuer plus lentement (+ 24 h) pour le composé $\text{I}_2@\text{UiO-67}(\text{NH}_2)_2$ que pour le composé $\text{I}_2@\text{UiO-68-NH}_2$

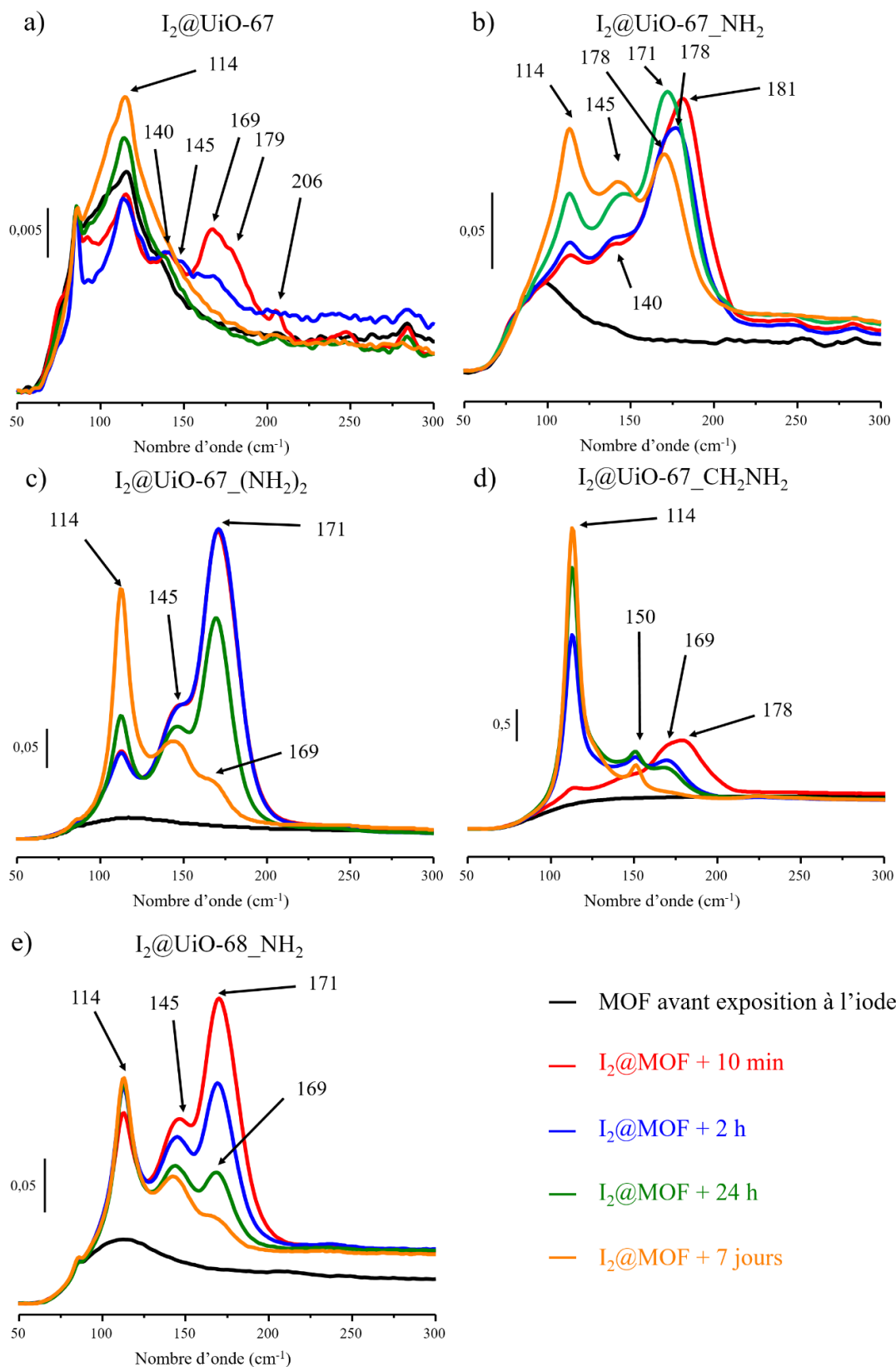


Figure 66 : Spectres Raman des composés a) $I_2@UiO-67$, b) $I_2@UiO-67-NH_2$, c) $I_2@UiO-67-(NH_2)_2$, d) $I_2@UiO-67-CH_2NH_2$ et e) $I_2@UiO-68-NH_2$ après 16 h d'exposition.

L'ensemble des raies observées lors des expériences en fonction du temps d'exposition et de la nature de l'échantillon est présenté dans le Tableau 17. Les raies à 206 et 202 cm^{-1} correspondent à l'iode I_2 « libre » peu perturbé par la charpente de UiO-n. Celles entre 181 et 157 cm^{-1} sont attribuées à l'iode I_2 « adsorbé » ou avec une forte interaction avec le ligand de UiO-n. Enfin, les bandes comprises entre 150 et 114 cm^{-1} sont associées à l'espèce I_3^- , sachant que certains travaux de la littérature attribuent aussi les bandes de cette région spectrale à des espèces complexes de type I_3^- ($\text{I}^{\cdots}\text{I}_2$) ou I_5^- ($\text{I}_3^-\cdots\text{I}_2$; $\text{I}_2^-\cdots\text{I}^{\cdots}\text{I}_2$). Il est à souligner, que malgré cette topologie très variée des complexes iodés, la plupart des travaux de la littérature rapporte le plus souvent la présence de I_3^- ou I_5^- piégé dans les matériaux MOF.^[47]

Tableau 17 : Récapitulatif de toutes les bandes observées en spectroscopie Raman dans les différents composés de type I_2 @MOF.

Nombre d'onde (cm^{-1})	206	202	181	178	173	171	169	157	150	145	140	114
UiO-66 1h	x			x			x	x		x		x
UiO-66 16h	x				x		x	x		x		x
UiO-66_ NH_2 1h		x		x			x			x	x	x
UiO-66_ NH_2 16h		x	x	x		x	x			x	x	x
UiO-67	x			x			x			x	x	x
UiO-67_ NH_2			x	x		x	x			x	x	x
UiO-67_(NH_2) ₂						x	x			x		x
UiO-67_ CH_2NH_2				x			x		x			x
UiO-68_ NH_2						x	x			x		x
Espèce iodée correspondant	I_2 « libre »		I_2 « adsorbé »						I_3^-			

Suite à ces expériences de spectroscopie, nous pouvons proposer le mécanisme suivant. L'iode entre dans les pores des UiO-n sous la forme I_2 gazeux. Cette forme que nous avons appelée I_2 « libre », offre peu d'interaction avec le ligand. Dans cette organisation, nous pensons que les interactions entre l'iode et le ligand organique sont de type Van Der Waals. Ensuite, l'iode interagit plus fortement avec le ligand organique en faisant l'hypothèse de la formation préférentielle de complexes à transfert de charge, avec le cycle benzénique et les fonctions amino (Figure 53). La

création du complexe à transfert de charge a pour effet de polariser l'iode (δ^+ , δ^-), conduisant à une élongation de la liaison I-I. En effet, la littérature rapporte cet allongement de la liaison I-I (liaison I-I solide théoriquement de 2,75 Å) dans des polymères de coordination, qui est associée à des nombres d'onde plus faibles en spectrométrie Raman.^[38] Cependant, aucune relation empirique relative à la variation distance I-I avec la position des bandes Raman n'a pu être établie. Cette élongation conduira au clivage hétérolytique de la liaison et la formation de deux ions d'iode, l'un chargé positivement et l'autre négativement. La formation de I_3^- peut donc se concrétiser avec l'ajout d'une autre molécule de I_2 déjà présente dans les pores. Cette proposition de mécanisme de la formation de I_3^- dans les pores des UiO-n est illustrée Figure 67. Ce mécanisme ne fait pas intervenir la lumière, bien que la lumière semble avoir une influence sur l'initiation de la transformation de l'iode en I_3^- .^[31] L'effet de la lumière sur le comportement de l'iode au sein de MOF est en cours d'investigation par la technique de Résonance Paramagnétique Électronique RPE (RPE, collaboration Hervé Vezin du LASIRE). Cette approche devrait nous permettre de préciser la formation de la paire I^-/I^+ , ou encore d'observer l'apparition de charges au sein du cluster hexamérique de zirconium (jouant le rôle de semi-conducteur type ZrO_2).

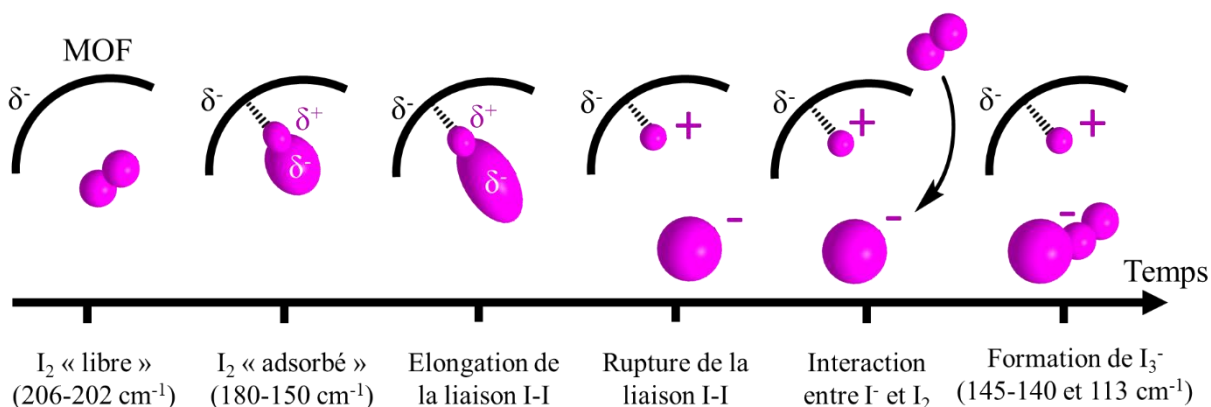


Figure 67 : Proposition de cinétique d'évolution de l'iode à l'intérieur des pores de la série UiO-n.

Dans une dernière partie, nous avons établi la distribution spatiale des espèces iodées pour un monocristal de UiO-67-NH₂ après 16h d'exposition aux vapeurs d'iode. Ce dernier solide a été sélectionné car il est le seul générant des monocristaux suffisamment grands (> 50 μm), adaptés pour une observation au microscope binoculaire du spectromètre Raman (Figure 68.a). Il est à noter que ces cristaux montrent pour la plupart la présence d'un trou clairement de quelques μm de diamètre, reflétant des défauts de croissance cristalline.

Les cartographies ont été réalisées grâce à un microspectromètre Raman LabRam HR-Evolution (Horiba scientific) utilisant un objectif Olympus 100 x 0,9 NA permettant d'accéder à une résolution spatiale de 1 μm . Le spectromètre, équipé d'un réseau holographique de 600 traits par mm, est couplé avec trois sources laser de longueurs d'onde 473 nm, 515 nm et 633 nm. Les données spectrales sont traitées avec le logiciel LabSpec6. Afin d'enregistrer des spectres Raman, et donc des cartographies, représentatifs de l'état d'avancement de l'échantillon, nous avons choisi d'utiliser la radiation excitatrice de 633 nm. Ce choix a été motivé par le fait que cette longueur d'onde ne correspond à aucune bande d'absorption des espèces iodées (Figure 63) et par conséquent, ne conduit pas à l'exaltation spécifique des intensités spectrales d'une espèce par rapport à une autre par effet Raman de résonance. Les intensités des bandes observées sont donc représentatives de la concentration spectrale relative des espèces iodées dans le cristal. De plus, pour éviter toute dégradation du cristal et ne pas photo-induire de réactions parasites des espèces iodées adsorbées, nous avons limité la puissance laser à 10% de sa valeur nominale.

La Figure 69 montre les cartographies obtenues pour le cristal présenté sur la Figure 68.a dont la taille de la face triangulaire supérieure mesure 40 μm . Visuellement les cartographies sont représentées en couleurs. Ces couleurs représentent donc les intensités des bandes sélectionnées, elle sont choisies de façon empirique et sont représentées sur des échelles à droite des cartographies (Figure 69). Les spectres Raman de ce cristal obtenus après 16h d'exposition à l'iode sont tous caractérisés par deux bandes observées à 113 et 170 cm^{-1} attribuées à I_3^- et à I_2 adsorbé (Figure 68.b).

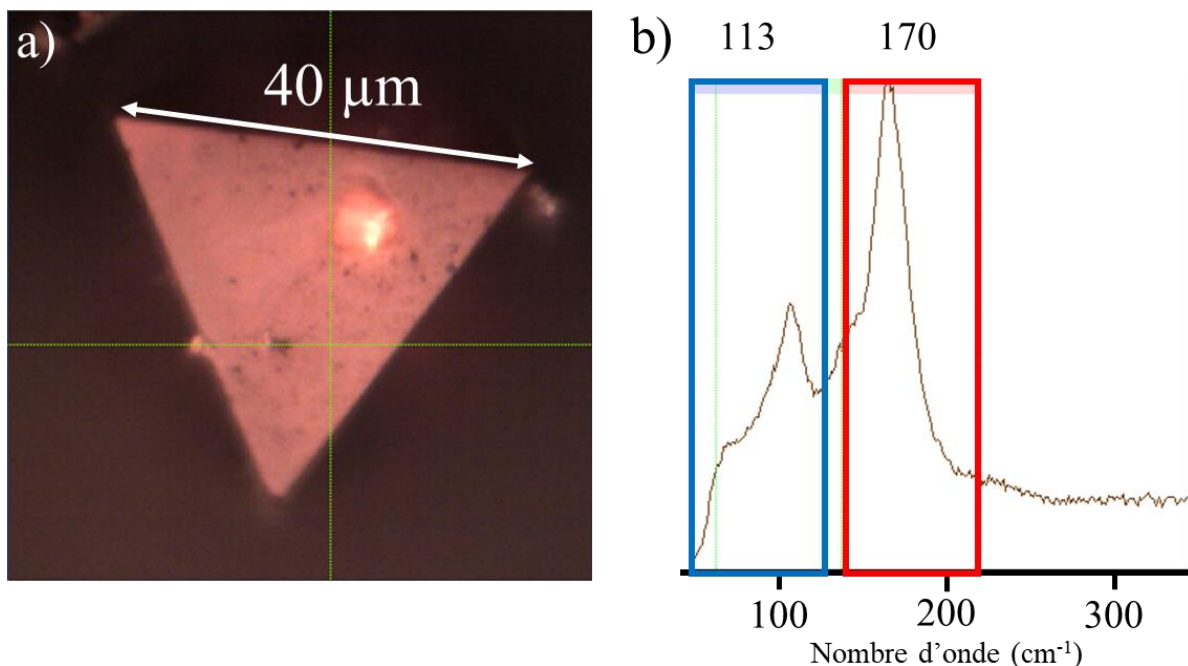


Figure 68 : a) Photographie d'un cristal de $I_2@UiO-67-NH_2$ et b) spectre Raman de l'iode mettant en avant les deux raies 113 (encadré bleu) et 170 cm⁻¹ (encadré rouge) qui ont été cartographiées

Afin de mettre en évidence la distribution de ces deux espèces, nous présentons séparément les cartographies correspondant à l'intensité intégrée des domaines spectraux caractéristiques des formes d'iode centrées sur 113 et sur 170 cm⁻¹, respectivement. La durée d'acquisition de chaque cartographie est de 5 à 10 heures en fonction de la taille du cristal et du pas choisi. L'échantillon restant sous illumination pendant toute la durée de la cartographie, il est à noter que l'expérience a été reproduite avec un pas plus grand sur le même échantillon à l'issue de la cartographie afin de vérifier l'intégrité du cristal. Les spectres obtenus lors de cette vérification ne montrent aucune différence en termes d'intensités relatives des deux espèces iodées, ce qui confirme la bonne optimisation des paramètres expérimentaux.

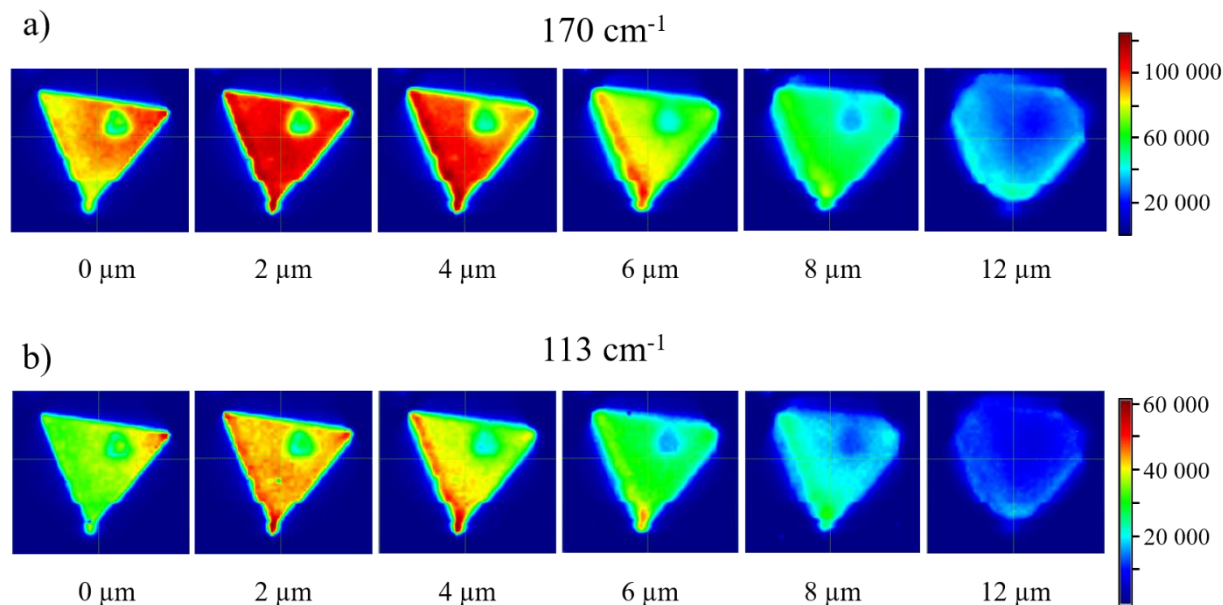


Figure 69 : Cartographies correspondant à l'aire du pic à a) 170 cm^{-1} et b) 113 cm^{-1} du composé $I_2@UiO-67-NH_2$ après 16h d'exposition.

La première série de cartographies montre la distribution de l'espèce I_2 adsorbée (170 cm^{-1}) en surface et sur une profondeur variant de 0 à 12 μm . En surface (0-2 μm), l'espèce « iode adsorbé » semble apparaître légèrement plus intense sur le côté gauche du cristal. Cette tendance se confirme par l'analyse en profondeur où la concentration en iode apparaît clairement plus forte sur la face gauche (6 μm). Après contact avec la surface de $UiO-67-NH_2$ et adsorption, la diffusion de l'iode semble se faire progressivement de la gauche vers le centre du cristal. De plus, les images montrent que la cavité présente à la surface du cristal sélectionné constitue un point d'arrêt à l'adsorption et à la diffusion de l'iode.

La focalisation du faisceau laser à 12 μm permet de mettre en évidence la forme octaédrique du cristal par l'observation d'un signal en périphérie. La baisse d'intensité observée pour les analyses en profondeur peut traduire une plus faible concentration en iode, mais aussi être liée à la plus faible intensité lumineuse excitatrice au point de focalisation, après avoir traversé le cristal et donc à un nombre de photons diffusés plus faible.

Les cartographies obtenues pour I_3^- (113 cm^{-1}) montrent exactement les mêmes tendances que celles décrites ci-dessus pour l'iode adsorbé avec une diffusion de la gauche vers la droite. Ce résultat est cohérent puisque les zones les plus riches en iode adsorbé doivent conduire à la

conversion plus forte en I_3^- . L'intensité de la raie à 113 cm^{-1} apparaît néanmoins plus faible que celle 170 cm^{-1} et tend à indiquer que I_2 reste prédominant. Cependant, il faut rappeler que l'intensité Raman dépend de la section efficace de diffusion de l'espèce et donc de sa géométrie. Par conséquent, de par les formes diverses possibles de I_3^- , voire $I_3^- \cdots I_2$ et de I_2 adsorbé en interaction avec la surface, la géométrie de ces espèces iodées n'est pas connue avec précision et il n'est pas possible de déterminer les concentrations en l'absence de calibration préalable.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons obtenu plusieurs résultats intéressants. Pour une même topologie de MOF (UiO-66, UiO-67), la fonctionnalisation du cycle benzénique des ligands connecteurs des briques hexamériques de zirconium, joue un rôle prépondérant sur la capacité d'adsorption de l'iode. En effet les effets mésomères des fonctions sur le cycle aromatique du ligand ont tendance à améliorer la capture de l'iode. Notamment la fonction amino favorise un complexe à transfert de charge avec l'iode et permet de le fixer au sein de la charpente poreuse des composés UiO-n. On note ainsi une quantité d'iode piégée de 243 mg.g^{-1} dans UiO-67 qui s'accroît à une valeur de 1071 mg.g^{-1} dans UiO-67-NH₂ avec une valeur maximale de 1211 mg.g^{-1} dans UiO-67-(NH₂)₂.

Nous avons également observé que la taille des cavités est également un paramètre très important à contrôler pour l'optimisation de la capture d'iode. En effet, les cavités plus petites (7 et 12 Å) du UiO-66-NH₂ sont saturées après deux jours d'exposition à l'iode. A l'inverse, des pores trop grands (16 et 25 Å) comme ceux du composé UiO-68-NH₂ ne semblent pas ajustés pour la rétention de l'iode. Les composés UiO-67-NH₂ et UiO-67-(NH₂)₂ sont les plus adaptés pour la capture de l'iode, et semblent être le meilleur compromis entre fonctionnalisation (présence groupements amino) et taille de pores (12 et 23 Å). Le composé UiO-67-(NH₂)₂ obtient un maximum de 1211 mg d'iode par gramme de MOF en deux jours.

Grâce aux analyses thermogravimétriques, nous avons montré que l'iode adsorbé interagit plus ou moins fortement en fonction de la nature des solides de la série UiO-n. En effet, les températures de thermo-désorption sont plus élevées lorsque l'iode est adsorbé dans des composés comprenant une ou plusieurs fonctions amino. Notamment avec UiO-67-CH₂NH₂, nous avons prouvé que l'iode avait une plus forte interaction avec la charpente de ce composé, du fait que la

fonction est une amine aliphatique. Nos résultats ont été validés par des calculs d'énergie d'interaction entre l'iode et la charpente des UiO-n, qui indiquent un doublement de la valeur de $-55,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour UiO-67_ NH_2 à $-128,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le UiO-67_ CH_2NH_2 de l'interaction $\text{I}_2 \cdots \text{H}_2\text{N-R}$.

L'analyse approfondie par spectroscopie Raman, nous a permis d'observer un processus photochimique de l'iode au sein des pores. En effet, l'iode moléculaire I_2 , forme rapidement un complexe à transfert de charge, pour conduire l'ion I_3^- selon un mécanisme qui doit encore être confirmé. Cette transformation, semblant être induite par la lumière, est accélérée quand le solide est pourvu d'une ou plusieurs fonctions amino. Cette observation était inattendue et offre des perspectives intéressantes pour le stockage de l'iode au sein de matrices poreuses de matériaux MOF, avec une rétention améliorée lorsque qu'ils sont laissés dans l'atmosphère ambiante. Cette transformation induite de I_2 en espèces chargées anioniques I_3^- , est susceptible de défavoriser les processus de relargage de ces espèces, et de conduire à une matrice de stockage plus sûre et performante.

6. Bibliographie

- [1] S. U. Nandanwar, K. Coldsnow, V. Utgikar, P. Sabharwall, D. Eric Aston, *Chem. Eng. J.* **2016**, 306, 369–381.
- [2] W. Xie, D. Cui, S. R. Zhang, Y. H. Xu, D. L. Jiang, *Mater. Horizons* **2019**, 6, 1571–1595.
- [3] S. Kobinata, S. Nagakura, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3905–3909.
- [4] H. Feuchter, Capture Sélective Du CO₂ Par Des Matériaux Porreux Métallo-Organiques, Université de Bourgogne, **2015**.
- [5] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, 17, 6643–6651.
- [6] V. K. Ol'khovik, A. A. Pap, V. A. Vasilevskii, N. A. Galinovskii, S. N. Tereshko, *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, 44, 1172–1179.
- [7] F. D. Bellamy, K. Ou, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 839–842.
- [8] C. Gosset, Réactions Photorédox Appliquées à La Valorisation Du Monoxyde de Carbone et Du 1 , 3-Butadiène, **2019**.
- [9] G. Balz, G. Schiemann, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* **1927**, 60, 1186–1190.
- [10] A. M. Lord, M. F. Mahon, M. D. Lloyd, M. D. Threadgill, *J. Med. Chem.* **2009**, 52, 868–877.
- [11] T. Sandmeyer, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1884**, 17, 2650–2653.
- [12] W. Xu, Q. Xu, J. Li, *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 231–235.
- [13] J. J. Powers, D. A. Favor, T. Rankin, R. Sharma, C. Pandit, A. Jeganathan, S. N. Maiti, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 1267–1269.
- [14] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437–3440.
- [15] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866.
- [16] M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colón, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9449–9451.
- [17] Z. Hu, D. Zhao, *Dalt. Trans.* **2015**, 44, 19018–19040.
- [18] N. Martin, Synthèse et Étude Cristallochimique de Carboxylates d'actinides Tétravalents (Th, U, Np) : Polymères de Coordination et Entités Moléculaires à Haute Nucléarité, **2017**.
- [19] N. Liu, L. Shi, X. Meng, *J. Chem. Sci.* **2019**, 131, DOI 10.1007/s12039-019-1628-3.
- [20] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 933–969.
- [21] G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 3749–3761.
- [22] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13850–13851.
- [23] S. Chavan, J. G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalieri, S. Jakobsen, M. H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K. P. Lillerud, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 1614–1626.
- [24] S. Øien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 5370–5372.
- [25] W. Y. Li, S. Yang, Y. A. Li, Q. Y. Li, Q. Guan, Y. Bin Dong, *Dalt. Trans.* **2019**, 48, 16502–16508.
- [26] M. R. DeStefano, T. Islamoglu, S. J. Garibay, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 1357–1361.

- [27] Y. Bai, Y. Dou, L.-H. Xie, W. Rutledge, J.-R. Li, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 2327–2367.
- [28] L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1700–1718.
- [29] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2000**.
- [30] A. J. A. Baskar, A. S. Rajpurohit, M. Panneerselvam, M. Jaccobb, D. RoopSingh, V. Kannappan, *Chem. Data Collect.* **2017**, 7–8, 80–92.
- [31] J. Kalmár, É. Dóka, G. Lente, I. Fábián, *Dalt. Trans.* **2014**, 43, 4862–4870.
- [32] L. Shen, R. Liang, M. Luo, F. Jing, L. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 117–121.
- [33] L. A. Walker, S. Pullen, B. Donovan, R. J. Sension, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 177–183.
- [34] J. M. Gardner, M. Abrahamsson, B. H. Farnum, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16206–16214.
- [35] N. Li, L. Shi, X. Wang, F. Guo, C. Yan, *Int. J. Anal. Chem.* **2011**, 2011, 1–7.
- [36] K. Hendrickx, J. J. Joos, A. De Vos, D. Poelman, P. F. Smet, V. Van Speybroeck, P. Van Der Voort, K. Lejaeghere, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 5463–5474.
- [37] K. Hendrickx, D. E. P. Vanpoucke, K. Leus, K. Lejaeghere, A. Van Yperen-De Deyne, V. Van Speybroeck, P. Van Der Voort, K. Hemelsoet, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 10701–10710.
- [38] A. J. Blake, F. A. Devillanova, R. O. Gould, W. S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 195–205.
- [39] A. Anderson, T. S. Sun, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 6, 611–616.
- [40] W. Kiefer, H. J. Bernstein, *J. Raman Spectrosc.* **1973**, 1, 417–431.
- [41] W. Guo, D. Wang, J. Hu, Z. K. Tang, S. Du, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, DOI 10.1063/1.3549194.
- [42] P. Deplano, F. A. Devillanova, J. R. Ferraro, F. Isaia, V. Lippolis, M. L. Mercuri, *Appl. Spectrosc.* **1992**, 46, 1625–1629.
- [43] P. Klaboe, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3667–3676.
- [44] R. P. Cooney, P. J. Hendra, M. Fleischmann, *J. Raman Spectrosc.* **1977**, 6, 264–266.
- [45] P. Deplano, J. R. Ferraro, M. L. Mercuri, E. F. Trogu, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 188, 71–95.
- [46] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1649–1684.
- [47] A. G. Al Lafi, B. Assfour, T. Assaad, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2020**, 30, 1218–1230.

Chapitre III

Production et mise en forme de matériaux
de type UiO-66 comme absorbants de
l'iode radioactif (^{131}I) en conditions
accidentelles (irradiation gamma, air
humide, température)

Chapitre III

Les solides poreux de type MOF semblent très prometteurs pour la capture de radionucléides (chapitre bibliographique),^{[1][2][3]} mais leur efficacité en conditions réelles d'accident nucléaire reste à démontrer.

Dans ce chapitre, nous présentons la stabilité de l'iode ($^{131}\text{I}_2/^{127}\text{I}_2$) confiné au sein d'un matériau MOF (UiO-66-NH₂) dans les conditions proches de celles rencontrées dans un système de filtration lors d'un accident nucléaire (irradiation gamma, humidité, température). Cette étude a été réalisée sur l'installation EPICUR (Études Physico-chimiques de l'Iode Confiné sous Rayonnement) de l'IRSN, située à Cadarache.

En parallèle, le facteur de décontamination a été mesuré avec la même série de matériau MOF (UiO-66-NH₂) à l'aide de l'installation SAFARI (meSure de l'efficAcité de Filtration de mAtériau vis à vis du Ruthénium ou de l'Iode), en utilisant l'iode naturel ($^{127}\text{I}_2$), puisque ce banc d'expérimentation ne permet pas les études avec des éléments radioactifs ; SAFARI est localisé en dehors de la zone radiologique.

L'utilisation de ces bancs d'essais dédiés notamment à l'étude de la filtration de l'iode, a nécessité la production de grandes quantités (de l'ordre de la centaine de grammes) de solides MOFs, qu'il a fallu mettre en forme en granulés de dimension millimétrique. Cette adaptation a été indispensable afin de répondre au cahier des charges des systèmes de filtration, la référence étant généralement le charbon actif. En parallèle de ces travaux, la résistance de MOFs (UiO-66 et UiO-66-NH₂) a également été étudiée en fonction de différents paramètres de synthèse (rôle du modulateur), du taux d'hydratation et de sa mise en forme, en présence d'irradiation gamma. Ces investigations ont été menées sur l'installation IRMA (IRradiation MAtériAUX) de l'IRSN située à Saclay, qui dispose de 4 sources scellées cylindriques de cobalt radioactif (^{60}Co). Les débits de dose de rayonnement gamma peuvent alors varier de 5 $\mu\text{Gy.h}^{-1}$ à 20 kGy.h^{-1} (à la date de renouvellement des sources de ^{60}Co).

1. Bref état de l'art sur la granulation

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les matériaux MOFs se présentent sous la forme d'une poudre micrométrique, propriété texturale qui complique leur utilisation industrielle. En effet, employés en grande quantité, ces solides très pulvérulents présentent des difficultés dans leur

manipulation et sont sources de problèmes avec la création de fines poussières, le colmatage, l'abrasion, etc.^[4] Une mise en forme des poudres de solides MOFs et l'adaptation de leurs procédés de synthèse sont donc souvent impératives, lorsqu'une application industrielle est envisagée. Différentes géométries de mise en forme existent pour les MOFs ou les autres solides poreux : granules, pastilles, films, monolithes, gels...^[5] A l'image de la plupart des filtres à iode renfermant des granulés de charbons actifs ou de zéolithes, nous avons choisi dans cette thèse, un procédé conduisant à la granulation sous forme de sphères millimétriques.

La granulation est un processus d'agglomération de particules formant des agrégats (dans notre cas des sphères), qui seront caractérisés par leur résistance mécanique (mesurée en Newton : N), notamment vis à vis de la compression. Cette résistance est améliorée en utilisant des liants organiques comme la cellulose, ou inorganiques comme par exemple les argiles. Cette solution induit néanmoins une influence négative sur la surface spécifique totale du matériau final (liant + solide poreux), du fait de l'ajout d'une masse de liant généralement non poreux. De plus, en raison de la stabilité thermique plus modeste des composés MOFs, il n'est pas possible d'éliminer les liants organiques lors d'une phase de traitement à haute température (frittage) post-mise en forme, comme dans le cas des zéolithes.

Il existe deux façons de procéder à cette mise en forme : la granulation sèche et la granulation humide :

- La granulation sèche est utilisée lorsque le matériau à mettre en forme est sensible aux solvants ou à la température. Cette voie consiste à compresser mécaniquement le solide pour former une pastille.^[5] Une fois compressé, il subit une abrasion, afin de donner une forme parfaitement sphérique aux particules.
- Le procédé de granulation humide s'effectue par la pulvérisation d'un solvant sur les particules, accompagné d'une agitation dans un mélangeur à haute énergie.^[4] Le liquide pénètre les pores de surface de la poudre, permettant la formation des premières nucléations, puis migre vers l'extérieur au fur et à mesure que la particule se développe. Ce liquide associé à l'agitation, forme la première étape de la granulation appelée « humidification et nucléation » (Figure 70.i)). La deuxième étape correspond à la consolidation et à la croissance du granulé (Figure 70.ii)). Les collisions entre deux granules, ou entre un granule et les parois des équipements, conduisent au compactage et

la croissance des sphères. Enfin, la dernière étape est l'attrition (Figure 70.iii)), qui entraîne la détérioration des grains les plus fragiles et le grossissement des particules les plus résistantes.

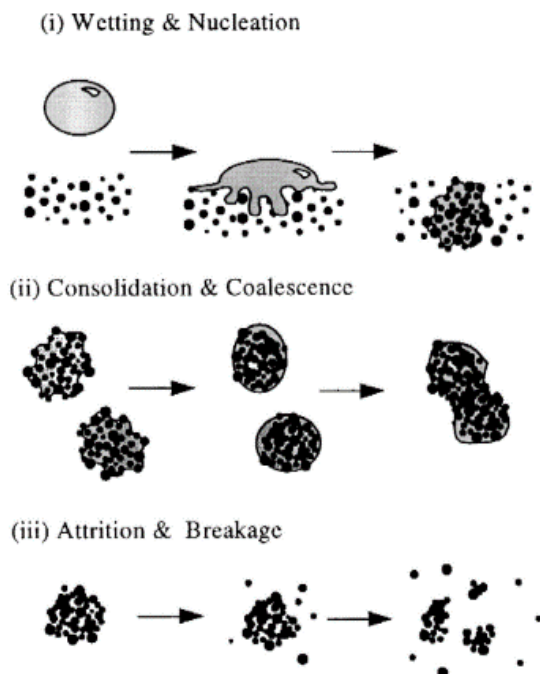


Figure 70 : Schéma explicatif des trois étapes de la granulation humide d'après Iveson *et al.*.^[4]

La mise en forme de MOFs est déjà documentée dans la littérature, mais est assez récente.^[5,6] En accord avec notre stratégie de synthèse, seules les études portant sur la granulation humide sont présentées dans le Tableau 18, qui regroupe l'emploi de différents composés MOFs. La bibliographie montre que la plupart des investigations utilisent l'eau comme solvant, accompagnée de divers liants organiques (saccharose, polymères...) ou inorganiques (BaCl_2 , silice mésoporeuse...). Ces derniers servent à renforcer la tenue mécanique des sphères, par des interactions chimiques avec le solide MOF. En général, celles-ci sont des liaisons hydrogène faibles, mais leur multiplication au sein de la structure agrégée renforce la tenue globale de la particule. Ce renforcement mécanique s'effectue cependant toujours au détriment de la porosité du MOF, car l'ajout du liant a tendance à obstruer les pores des MOFs. Il en résulte une baisse de la surface spécifique au-delà du simple facteur de dilution (par exemple pour 5% massique de liant non-poreux ajouté, la baisse de la surface spécifique sera de plus de 5%).

Tableau 18 : Récapitulatif des études sur la granulation humide de MOFs. NMP : N-Méthyl-2-pyrrolidone, PVA : Polyvinylacrylate, MRA : Mesoporous Rho Alumina, PVFM : polyvinyle formel.

MOFs	diamètres des sphères (mm)	solvant	Nom du liant (wt%)	% perte de surface spécifique	Test mécanique	année	Ref
ZIF-8(Zn)	2,5	NMP + eau	Polysulfone (20-50%)	57-64	-	2013	[7]
CPO-27(Ni)	2-3	Eau	Chitosan (15,25%)	16-25	Compression 23-29 N	2014	[8]
			BaCl ₂ (4-10%)	8-31	Compression 4-12 N		
			CaCl ₂ (4-10%)	0-20	Compression 3-12 N		
MIL-125(Ti)_NH ₂	2	Ethanol	PVA (8%)	26	-	2015	[9]
UiO-66(Zr)	0,5-15	Eau	Saccharose (10%)	51	Abrasion 5% 1h à 25 tr.min ⁻¹	2015	[10]
MIL-100(Fe)	1,18-1,70	Eau	Silice (10%)	9	Compression 2 kgf/unit	2015	[11]
MIL-100(Fe)	2-2,5	Eau	MRA (5%)	12	Compression 6,7 N	2017	[12]
MIL-101(Cr)				9	Compression 4,1 N		
UiO-66(Zr)				13	Compression 4,7 N		
UiO-66(Zr)_NH ₂				6	Compression 2,5 N		
UiO-66(Zr)_COOH	2,35	Eau	PVA (18%Vol)	51	Attrition (0%)	2018	[13]
ZIF-8(Zn)	0,25-7	Eau	PVFM (15%)	10	Compression 3 N	2019	[14]
UiO-66(Zr)	2,5-3	Eau	Alginate (2-15%)	4-17	Compression 4-24 N	2020	[15]

Nous avons recensé cinq travaux sur la mise en forme de MOFs au zirconium de type UiO, fonctionnalisés ou non. La première étude concerne le MOF UiO-66 par Ren *et al.*^[10] avec l'utilisation du saccharose comme liant. Les auteurs ont obtenu des sphères avec une très bonne résistance mécanique par abrasion (perte de 5% de poudre durant le test d'abrasion des granulés pendant 25 minutes à 25 tr.min⁻¹), mais les 10% en masse de liant affectent fortement la surface spécifique du matériau UiO-66, s'élevant à 674 m².g⁻¹ contre 1367 m².g⁻¹ pour la poudre (soit 51% de perte). Ce même constat est observé par Khabzina *et al.*^[13] avec des granules de UiO-66-COOH contenant 18% massique de Polyvinylacrylate (perte de 51% de la surface spécifique). Lee *et al.*^[15] semblent réduire la diminution de la surface spécifique (- 4 à - 17%) en utilisant l'alginate comme liant, tout en gardant une bonne tenue mécanique par compression (de 4 à 24 N). Une dernière étude intéressante utilise une alumine de transition mésoporeuse (Mesoporous Rho Alumina, 5% massique) comme liant inorganique en présence de UiO-66 et de UiO-66-NH₂.^[12] Nous remarquons qu'avec des conditions de mise en forme identiques, le pourcentage de perte de surface spécifique est plus ou moins proportionnel à la résistance mécanique. En effet, le composé UiO-66 possède une surface spécifique de 1050 m².g⁻¹ avant mise en forme et de 911 m².g⁻¹ après mise en forme (perte de 13%), avec une résistance mécanique de 4,7 N. Le composé UiO-66-NH₂ présente quant à lui une perte moins élevée de surface spécifique après mise en forme, 823 m².g⁻¹ contre 875 m².g⁻¹ pour la poudre (perte de 6%), mais sa résistance mécanique est également moins élevée (2,5 N).

Nous n'avons recensé aucune étude sur la granulation humide sans ajout de liant organique ou inorganique de MOFs.

Lors de ce travail de thèse, nous avons initié la fabrication de granulés de MOFs de type UiO-66 et de taille millimétrique, sans liant résiduel, organique ou inorganique. Cette stratégie dite « *binderless* », nous permettra de cibler uniquement les propriétés du MOF (la capacité de rétention de l'iode, résistance de la structure), tout en conservant une tenue mécanique des grains suffisante. De plus, les liants organiques ou inorganiques sont également susceptibles d'interagir avec l'iode et/ou avec le rayonnement gamma, et de fausser notre étude dédiée aux propriétés des matériaux MOFs vis-à-vis de la capture de radionucléides.

2. Présentation de la plateforme UPCAT

Afin de mettre en forme nos matériaux, nous avons démarré une collaboration avec Jérémy Dhainaut et Sébastien Royer de l'équipe MATCAT (**MA**Tériaux pour la **CA**Talyse) de l'UCCS. Cette équipe a développé une plateforme du nom de UPCAT (**UP**scaling of **CA**Talysts), qui vise à produire en grande quantité (échelle du kilogramme) et mettre en forme des matériaux poreux destinés à une utilisation en catalyse.

Nos travaux de synthèse se sont concentrés sur la production des solides UiO-66 et UiO-66-NH₂. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ces composés sont particulièrement bien adaptés pour la capture d'iode, et s'avèrent bien plus robustes chimiquement que les structures plus poreuses de type UiO-67 ou UiO-68. Le solide UiO-66-NH₂ mis en forme est également le matériau que nous avons choisi pour le test de comportement de l'iode, piégé dans un MOF, en conditions accidentelles sur l'installation EPICUR et pour le calcul du facteur de décontamination sur le banc SAFARI.

La première étape de notre travail est la synthèse des MOFs à grande échelle (« scale-up »), de l'ordre de la centaine de grammes, quantités requises pour le dispositif support de l'installation EPICUR, mais également par les techniques de mise en forme présentées par la suite. Cette stratégie de préparation garantira également une excellente homogénéité des poudres utilisées pour la suite.

Une première phase de production de MOFs fut réalisée dans un réacteur de 1L en verre de type DURAN. Après la validation de cette première étape, la synthèse a été étendue à un réacteur plus volumineux (8L). Sur la plateforme UPCAT, nous disposons d'un autoclave en acier inox de la marque Top Industrie (Figure 71). Il est composé d'une cuve de synthèse minérale d'une capacité totale de 8 L, d'un diamètre interne de 180 mm sur une hauteur interne de 320 mm. Elle est entourée d'un collier chauffant, relié à un thermocouple et protégée par une grille. L'ouverture et la fermeture de cet autoclave se fait par un boîtier de commande (système pneumatique) et la fermeture est maintenue par des vis. Cette installation permet de contrôler plusieurs paramètres durant les synthèses : la température (jusqu'à 150 °C), l'agitation (de 100 à 800 tours par minute), la pression (jusqu'à 30 bar) et l'atmosphère de synthèse (air, argon, azote, etc). À la fin de la synthèse, la vidange s'effectue par le bas du montage.

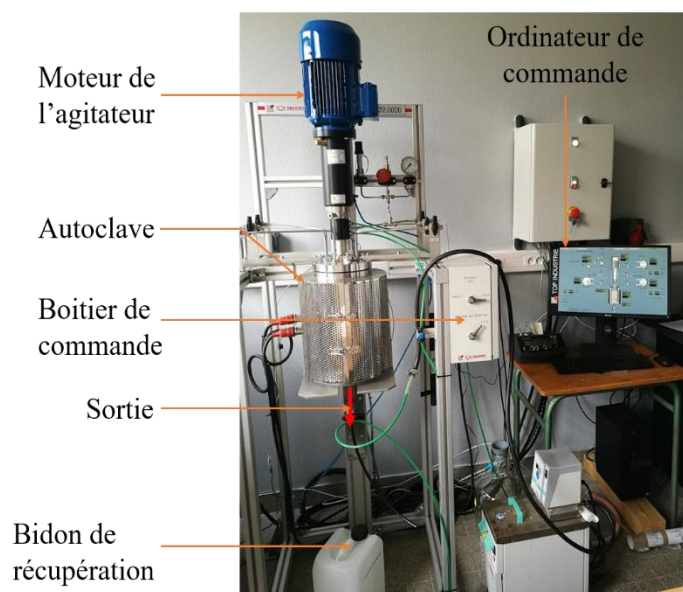
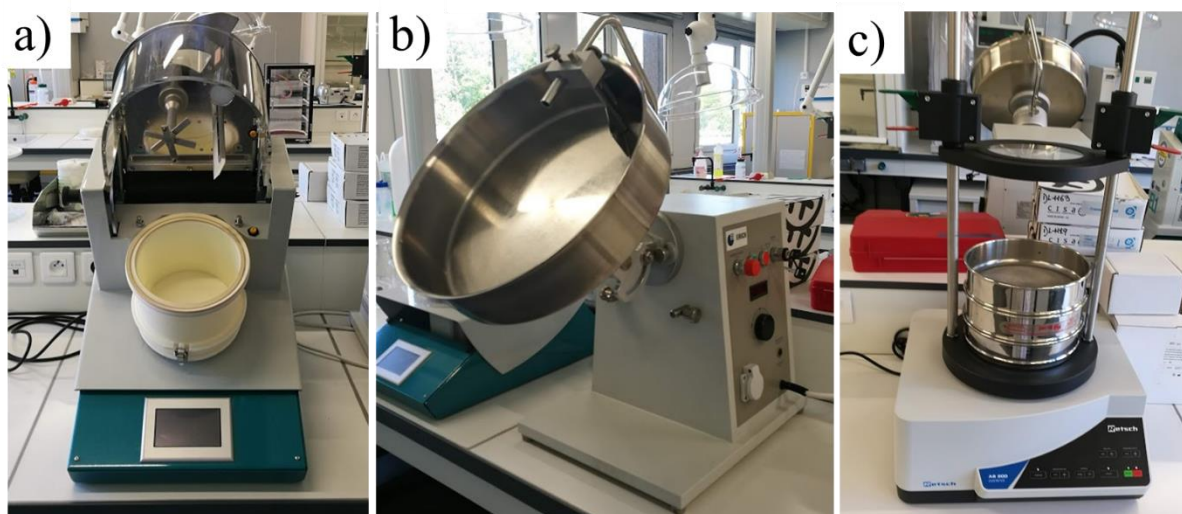


Figure 71 : Photographie de l'autoclave de 8L pour les synthèses en grande quantité.

La seconde étape a été la mise en forme des matériaux, à l'aide de trois appareils présentés sur la Figure 72. Le premier est un mélangeur (ou granulateur) de laboratoire EL01 Eirich (Figure 72.a), utilisé pour la nucléation. Il est composé d'un seau en polyamide d'une capacité d'un litre (minimum de 100 g de poudre de MOF) et d'une pale d'agitation en étoile, en acier inoxydable. Le deuxième appareil est une assiette tournante de granulation TR04 Eirich (Figure 72.b), permettant la croissance des grains. Elle est composée d'un disque incliné rotatif, qui entraîne les granules vers le haut de l'assiette, lesquelles retombent ensuite par gravité. Enfin, le dernier est un tamiseur (Figure 72.c) de la marque Retsch AS 200 Basic. Grâce au mouvement de vibration et aux tamis de tailles variables entre 1,5 et 0,5 mm, les grains sont classés en fonction de leur dimension.



Granulateur

Assiette tournante

Tamiseur

Figure 72 : Photographies des installations utilisées pour la mise en forme des MOFs.

3. Synthèses « scale-up » des composés UiO-66/UiO-66_NH₂

Différents lots de synthèse (Tableau 19) ont été réalisés avec les deux types de réacteurs 1L (P-1L-1 et P-1L-2) et 8L (P-8L-1 et P-8L-2), impliquant trois séries de mise en forme (MF-1, MF-2 et MF-3). Ils ont ensuite été employés pour les différentes installations (H₂O, EPICUR, IRMA ou SAFARI). Les solides pulvérulents issus de ces modes de préparation sont comparés avec ceux obtenus plus classiquement dans des conditions « habituelles » que nous avons décrites dans le chapitre 2.

Tableau 19 : Récapitulatif des synthèses et de leur destination sur les bancs d'étude de l'IRSN.

MOF	Nom du lot	Volume du réacteur de synthèse	Nom mise en forme	Bancs d'études visés
UiO-66	P-1L-1	1L	MF-1	IRMA
UiO-66_NH ₂	P-1L-2	1L	MF-3	H ₂ O*+EPICUR+SAFARI
UiO-66	P-8L-1	8L	MF-1	IRMA
UiO-66_NH ₂	P-8L-2	8L	MF-2	IRMA

* H₂O : banc d'exposition à la vapeur d'eau

3.1. Synthèse de UiO-66

Avant l'utilisation en autoclave de 8 L, des synthèses préparatoires ont été effectuées en réacteur de 1 L. Le protocole consiste à multiplier par 4 les quantités de réactifs de départ (ZrCl₄

et acide téréphthalique) précédemment utilisés dans des réacteurs de 1 L identiques (volume de solvant DMF et acide formique équivalent), et décrit dans le chapitre 2. Les volumes d'acide formique et de DMF n'ont pas été multipliés en raison de la contrainte de volume inchangée du réacteur 1L. La température et le temps de synthèse restent inchangés (120 °C, 24 h, cf. Tableau 20).

Tableau 20 : Récapitulatif des quantités de réactifs utilisés pour les synthèses du MOF UiO-66 en réacteur 1 L et en autoclave 8 L.

	ZrCl ₄		Acide Téréphthalique		Acide Formique		DMF
	Masse (g)	Mole (mmol)	Masse (g)	Mole (mmol)	Volume (mL)	Mole (mol)	volume (mL)
Synthèses Chap. 2	8	34,3	11	67,4	130	3,5	650
P-1L-1	32	137,3	44	269,7	130	3,5	650
P-8L-1	40	171,6	56	337,1	650	17,2	3250

Les synthèses effectuées en réacteur de 1L étant reproductibles (d'après les analyses par diffraction des rayons X), nous les avons mélangées (3 synthèses pour obtenir 90 g de poudre de UiO-66) afin d'avoir un seul et même batch, appelé P-1L-1. Nous verrons par la suite que ce lot sera mélangé à une synthèse effectuée en réacteur de 8L (P-8L-1, soit une masse de 40 g), pour avoir une quantité totale de UiO-66 de 130 g, suffisante pour sa mise en forme.

La synthèse du UiO-66 réalisée en autoclave 8 L est décrite dans le Tableau 20. Nous avons transposé les quantités de réactifs de départ en nous basant sur un total de 4 L (volume DMF + volume acide formique) de solvant, équivalent à une multiplication des masses de réactifs par 5, comparé au protocole décrit dans le chapitre 2. Les réactifs sont introduits dans l'autoclave selon l'ordre suivant : DMF, ZrCl₄, acide téréphthalique et enfin acide formique. Le mélange est chauffé à 120 °C pendant 24 h avec une agitation de 100 tr/min. Une fois la réaction terminée et l'autoclave refroidi, celui-ci est vidangé, puis le solide UiO-66 est séparé du surnageant par centrifugation (20 minutes à 4500 tr/min). Le produit MOF est ensuite dispersé pendant 24h dans 3 L de DMF. Cette opération de centrifugation-redispersion est répétée 3 fois. Après avoir récupéré pour la troisième fois le solide par centrifugation, celui-ci est dispersé pendant 24h dans 3 L de méthanol. Cette

opération est également répétée trois fois. Après une dernière centrifugation, le solide est séché 1 h à 100 °C puis 12 h à 150 °C.

En pratique, cette procédure nécessite 8 jours de manipulation pour obtenir la poudre de UiO-66 finale qui est de couleur blanche.

Les rendements des synthèses P-1L-1 sont d'environ 75% (≈ 30 g par synthèse, basé sur Zr) et sont légèrement en-dessous de ceux des synthèses « habituelles » ($\approx 80\%$) (Tableau 21). Cette baisse peut être due à une mauvaise homogénéisation des réactifs dans le réacteur 1 L. La synthèse P-8L-1 en autoclave 8 L conduit à un rendement de 85%, qui est légèrement au-dessus des rendements observés dans les conditions « habituelles » (chap. 2). Cette augmentation peut être due à l'agitation à l'intérieur de l'autoclave durant la réaction qui n'est pas présente dans les synthèses réalisées dans le réacteur 1 L.

Tableau 21 : Comparaison des rendements de réaction et valeurs de surface (BET) pour UiO-66 obtenu dans les conditions « habituelles », en réacteur 1L ou autoclave 8L.

Nom de synthèse	Masse (g) ZrCl ₄	Masse produit (g)	Rendement (%)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (m ³ .g ⁻¹)
Synthèse chap. 2	8	≈ 7	≈ 80	1387 $\pm$ 18	0,56
P-1L-1	32	≈ 30	≈ 75	1069 $\pm$ 26	0,46
P-8L-1	40	40,5	85	1129 $\pm$ 42	0,56

Les visualisations MEB montrent que les cristaux issus des synthèses P-1L-1 (Figure 73.b) et P-8L-1 (Figure 73.c) sont plus petits (de 0,1 à 0,3 μm) que ceux observés du chapitre 2 (0,5 – 12 μm , cf. Figure 73.a) dans les conditions « habituelles ». On note que les faciès octaédriques sont moins bien définis. Dans le cas de la synthèse P-8L-1, ces observations peuvent être liées à la présence d'une agitation continue, privilégiant la nucléation et évitant une sursaturation locale propice aux phénomènes de croissance. Ces différences ne sont pas transposables à l'échelle de la diffraction des rayons X sur poudre (Figure 74.a), puisque les différents solides produits en grandes quantités montrent une signature DRX comparable à celle de notre référence préparée dans les conditions usuelles.

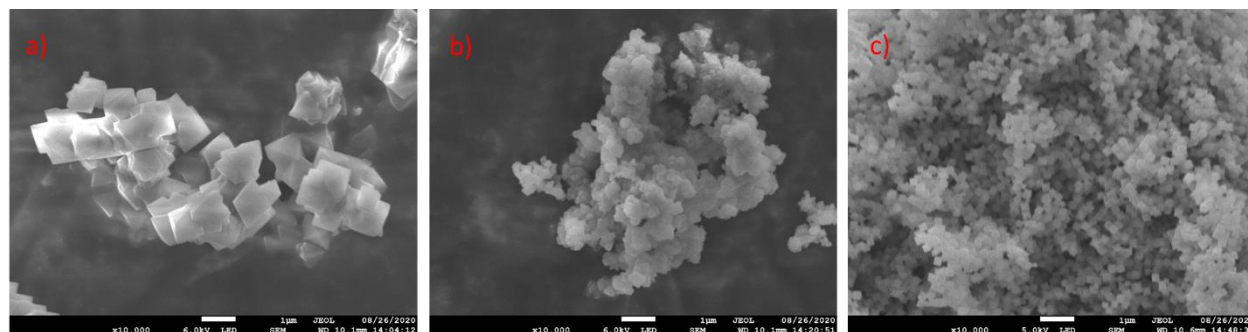


Figure 73 : Images MEB des cristaux de UiO-66 issus de différentes synthèses a) synthèses « habituelles » chap. 2, b) synthèses P-1L-1 et c) P-8L-1.

En revanche, la plus petite taille des cristaux UiO-66 observée par microscopie électronique se traduit par une diminution de la surface spécifique, qui est de l'ordre de 24% pour la synthèse P-1L-1 et de 19% pour la synthèse P-8L-1 (Tableau 21), rapportée à celle mesurée dans les conditions « habituelles ». Cette baisse peut également être corrélée à la présence de molécules de DMF résiduelles piégées au sein des pores, comme l'indique la comparaison des spectres infrarouge avec la variation de l'intensité de la vibration caractéristique ($\nu_{C=O}$) de la fonction carboxyle à 1660 cm^{-1} (Figure 74). Cette molécule de DMF serait alors plus difficilement extractible vis-à-vis des étapes de lavage (notamment avec le méthanol) dans les produits issus des préparations réalisées en grande quantité. Les largeurs à mi-hauteur des deux premiers pics ont été calculées et sont de $0,10$ et $0,09^\circ$, respectivement pour le lot P-1L-1 et de $0,11$ et $0,12^\circ$ pour la synthèse P-8L-1. Les analyses DRX et IR étant équivalentes pour les deux synthèses P-1L-1 et P-8L-1, seules les analyses de P-8L-1 sont représentées sur la Figure 74.

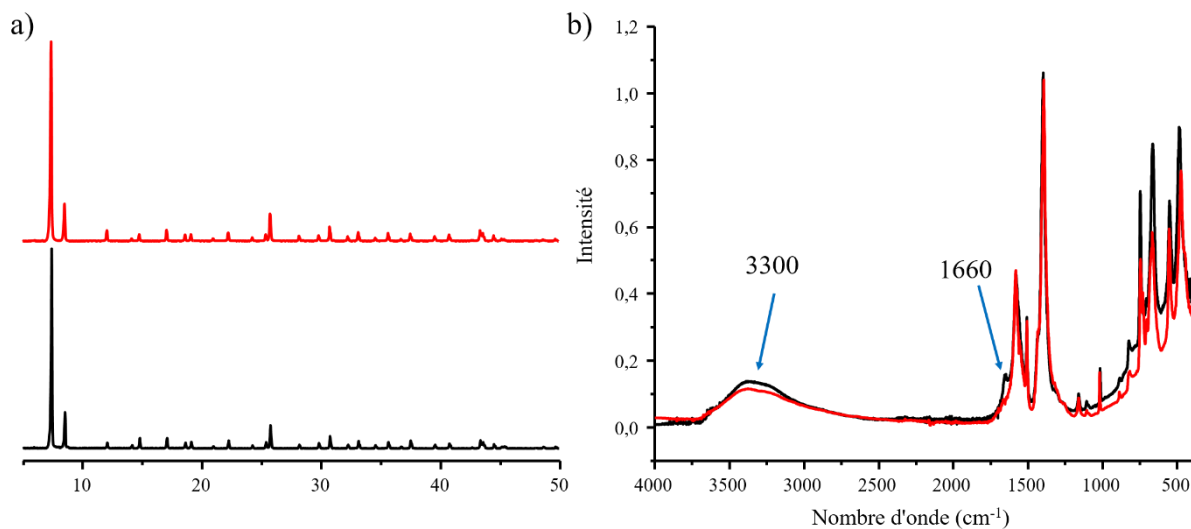


Figure 74 : Analyses a) par diffraction des rayons X sur poudre (λ_{Cu} ; 2θ) et b) par spectroscopie infrarouge du MOF UiO-66 issu d'une synthèse « habituelle » chap. 2 (noir) et de P-8L-1 (rouge).

3.2. Synthèses de UiO-66_NH₂

Comme pour le UiO-66, le composé UiO-66_NH₂ a été synthétisé dans des réacteurs 1L. Les synthèses reprennent le même protocole que celui rapporté dans le chapitre 2, mais en multipliant toutes les quantités de réactifs par 4 (Tableau 22). Pour obtenir suffisamment de quantité de poudre de UiO-66_NH₂, deux synthèses en autoclave 8L ont été réalisées et reprennent le protocole de UiO-66 (Tableau 20), mais en multipliant par les quantités de tous les réactifs par 20.

Tableau 22 : Récapitulatif des quantités de réactifs utilisés dans les synthèses du UiO-66_NH₂ en conditions « habituelles » (Chap. 2) en réacteur 1 L et autoclave 8L.

	ZrCl ₄		Acide 2-amino-téréphthalique		Acide Formique		DMF
	Masse (g)	Mole (mmol)	Masse (g)	Mole (mmol)	Volume (mL)	Mole (mol)	volume (mL)
Synthèses Chap. 2	4	17,2	6	33,6	32	0,9	162
Réacteur 1L	16	68,6	24	134,4	130	3,5	650
Réacteur 8L	80	343,3	120	662,4	650	17,2	3250

Dans le cas du UiO-66_NH₂, douze synthèses en réacteur 1L utilisant le même protocole (Tableau 22) ont été nécessaires pour la mise en forme MF-3. Les différents lots de poudre jaunâtres

montrant chacun la même signature DRX (en adéquation avec le solide de référence, cf. Figure 76.a), ont ensuite été mélangés et correspondent à l'échantillon unique appelé P-1L-2 (soit 202 g). Celui-ci présente une surface spécifique de 756 m².g⁻¹, qui est légèrement en dessous des surfaces spécifiques des synthèses habituelles (généralement autour de 800 m².g⁻¹, (cf. Tableau 23). Cette surface spécifique plus faible peut être due à nouveau à une moins bonne cristallinité et/ou à l'obstruction des pores par le DMF, confirmée par la présence de la bande $\nu_{C=O}$ visible à 1660 cm⁻¹ par spectroscopie infrarouge (Figure 76.b).

Les rendements des synthèses en réacteur 8L suivent la même tendance que ceux obtenus avec le UiO-66, c'est-à-dire une augmentation que l'on justifie par l'agitation présente dans l'autoclave et absente dans le réacteur 1L (cf. Tableau 23). Les deux lots réalisés apparaissent reproductibles avec la même signature par DRX et ont ensuite été mélangés pour former l'échantillon P-8L-2 (soit 176 g), avec une surface spécifique (BET) est de 605 m².g⁻¹. La justification de la diminution de la surface spécifique est similaire à celle exposée pour l'échantillon P-1L-2, à savoir une moins bonne cristallinité et la présence de DMF résiduel dans les pores. Les spectres infrarouges et les diffractogrammes RX étant identiques pour les deux types de synthèses, nous n'avons donné qu'une illustration de ces analyses sur la Figure 76.

Tableau 23 : Comparaison des rendements de réaction et valeurs de surface spécifique (BET) pour UiO-66_NH₂ obtenu dans des conditions « habituelles », issus des lots P-1L-2 et P-8L-2.

Nom de synthèse	Masse (g) ZrCl ₄	Masse produit (g)	Rendement (%)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (m ³ .g ⁻¹)
Synthèse chap. 2	4,0	≈ 4	≈ 75	825 ± 8	0,31
P-1L-2	16,0	≈ 17	≈ 75	756 ± 7	0,28
P-8L-2	80,0	87 et 89	87 et 88	605 ± 14	0,26

Les images MEB des lots P-1L-2 (Figure 75.b) et P-8L-2 (Figure 75.c) diffèrent, avec une distribution de taille de cristaux assez homogène autour de 0,3-0,5 μm pour P-8L-2, et deux populations de tailles de cristaux (0,1 μm et 1 μm) pour P-1L-2. Cette dernière observation est identique à celle de la préparation obtenue en condition « habituelle » (Figure 75.a).

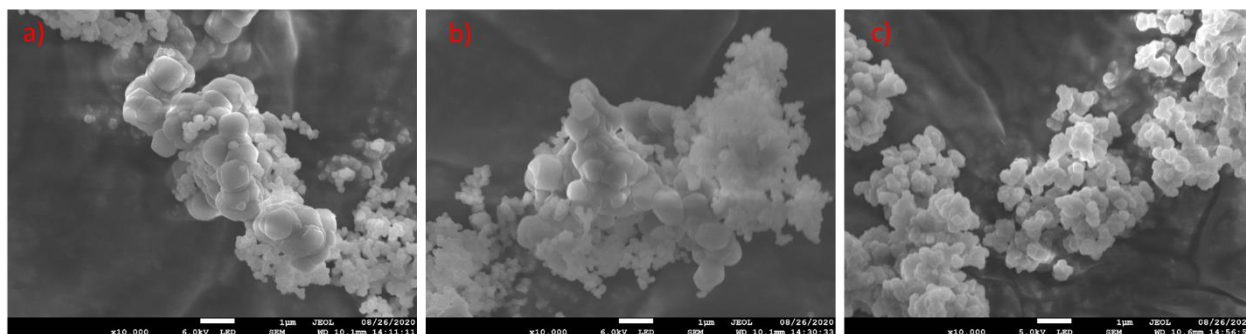


Figure 75 : Images par microscopie électronique à balayage du MOF UiO-66(Zr)₂NH₂ issu de différentes synthèses : a) synthèse « usuelle » Chap.2, b) P-1L-2 et c) P-8L-2.

A la différence des spectres infrarouges associés au UiO-66, celui du UiO-66_NH₂ montre une bande supplémentaire à 1686 cm⁻¹, attribuée à des fonctions carboxylique libres du ligand organique (ν_{C-OH}). La présence de cette bande peut avoir deux origines, soit de l'acide 2-aminotéréphtalique libre est resté ancré dans les pores du MOF, soit il s'agit de fonctions carboxylique de surface. La première hypothèse est peu probable car la synthèse de UiO-66_NH₂ est effectuée dans le DMF qui est un excellent solvant de l'acide 2-aminotéréphtalique. Comme nous le verrons par la suite, la deuxième proposition sera celle que nous retiendrons, et elle sera attestée par le mécanisme d'agrégation des grains lors de l'étape de mise en forme, impliquant ces fonctions carboxylique de surface.

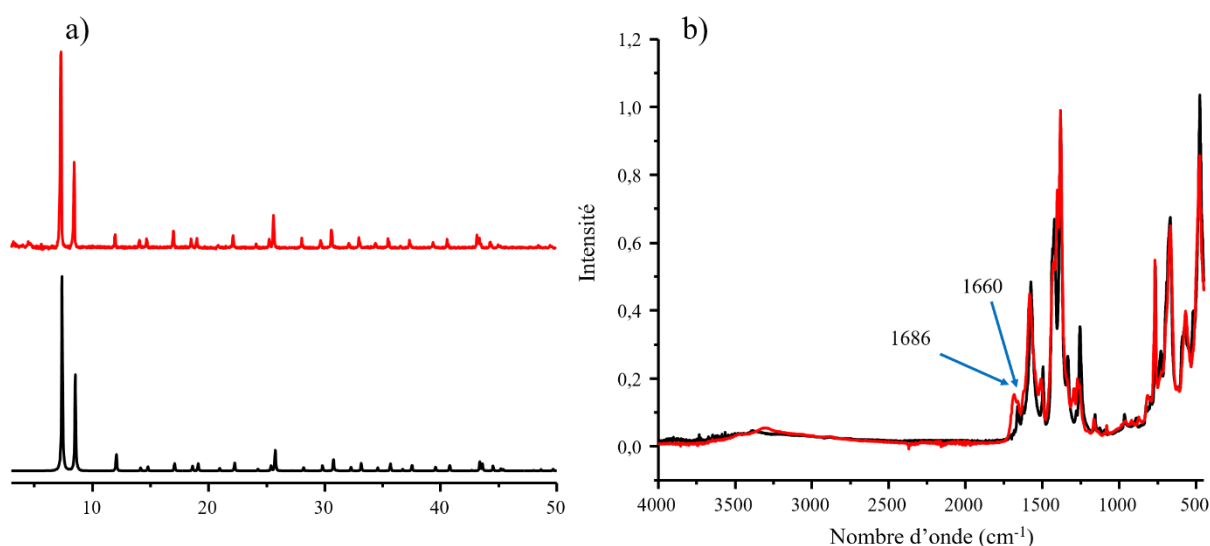


Figure 76 : a) diffractogrammes des rayons X (λ_{Cu} ; 2θ) et b) spectres infrarouges du MOF UiO-66_NH₂ issu d'une synthèse usuelle du chapitre 2 (noir) et du lot P-1L-2 (rouge).

4. Procédé de mise en forme

4.1. Protocoles expérimentaux

Dans ce chapitre, trois expériences distinctes de mise en forme ont été réalisées (Tableau 24). Une seule expérience a été effectuée sur le composé UiO-66 (MF-1), qui sera employé pour des expériences d'irradiations sur l'installation IRMA. L'échantillon utilisé pour la mise en forme est issu du mélange des deux lots différents P-1L-1 et P-8L-1 (comme expliqué au paragraphe 3.1), provenant de synthèses effectuées en réacteurs de 1L et de 8L (soit 130 g au total). La surface spécifique (BET) mesurée de ce mélange est de 1092 m².g⁻¹.

Dans le cas de UiO-66_NH₂, l'échantillon mis en forme MF-2 dédié à l'installation IRMA, a été réalisé à partir du lot P-8L-2. L'échantillon de la mise en forme MF-3, à destination des installations H₂O, EPICUR et SAFARI, est issu du lot P-1L-2.

Tableau 24 : Récapitulatif des synthèses utilisées pour les différentes mises en forme et leurs destinations.

Nom du MOF	Nom de la mise en forme	Synthèses poudre P-XL-Y utilisées	Banc d'étude prévu
UiO-66	MF-1	P-1L-1+ P-8L-1	IRMA
UiO-66_NH ₂	MF-2	P-8L-2	IRMA
UiO-66_NH ₂	MF-3	P-1L-2	H ₂ O* + EPICUR + SAFARI

* H₂O : banc d'exposition à la vapeur d'eau

Quelle que soit la nature du composé MOF (UiO-66 ou UiO-66_NH₂), un unique mode opératoire de mise en forme a été utilisé. Dans une première étape, une quantité de poudre de MOF (> 100 g) est placée dans le seau du granulateur EL01, qui est ensuite fermé. Une fois mis en marche, le seau bascule vers l'avant, tourne dans le sens horaire et la pale dans le sens contraire. Cet effet mécanique en complément d'ajouts progressifs d'éthanol (120 mL) et d'eau (70 mL), engendre les premières nucléations. Cette étape nécessite 9 minutes à 900 tr/min, puis 2 min à 1200 tr/min pour une nucléation optimale. Une fois les grains de nucléation formés, le contenu du seau est tamisé, puis transféré dans l'assiette tournante pendant 3 h à 150 tr/min pour permettre la croissance de granulés sphériques. A la suite de cette étape, les particules sont tamisées pour obtenir deux calibres, l'un possédant un diamètre compris entre 0,5 et 1,5 mm (nommé Ø < 1,5 mm) et l'autre entre 1,5 à 2,5 mm (nommé Ø > 1,5 mm). Une illustration des granulés obtenus de UiO-66 et UiO-66_NH₂, est représentée Figure 77. La poudre résiduelle est constituée de particules de

diamètres inférieures à 0,5 mm et n'est pas mise en forme. Cette fraction n'est pas perdue et pourra être réutilisée pour des opérations ultérieures de mise en forme. L'ensemble est ensuite séché à l'étuve pendant 3 h à 100 °C puis 12 h à 150 °C.

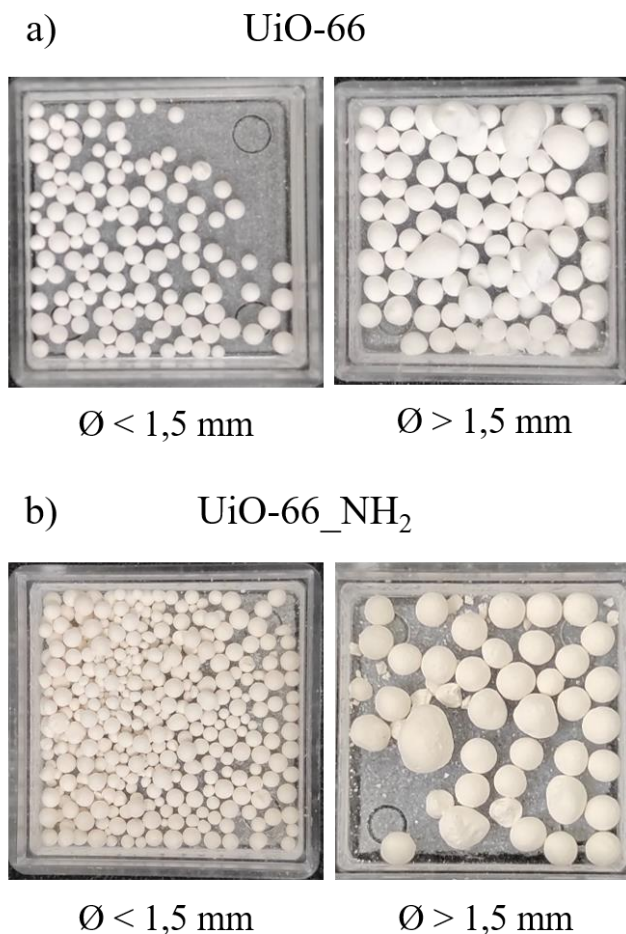


Figure 77 : Photographies des granulés sphériques $\varnothing < 1,5 \text{ mm}$ (droite) $\varnothing > 1,5 \text{ mm}$ (gauche) et préparés à partir des MOFs a) MF-1 (UiO-66) et b) MF-2 (UiO-66_NH₂).

4.2. Caractérisation de UiO-66 à l'issue de l'opération de mise en forme

L'analyse par DRX sur poudre ne montre pas de changement de cristallinité entre l'échantillon pulvérulent de départ et les granulés sphériques (Figure 78.a). Les diffractogrammes RX et spectres infrarouges étant les mêmes pour les deux diamètres de sphères ($\varnothing < 1,5 \text{ mm}$ et $\varnothing > 1,5 \text{ mm}$), seules les analyses des sphères avec $\varnothing > 1,5 \text{ mm}$ seront représentées dans les figures suivantes.

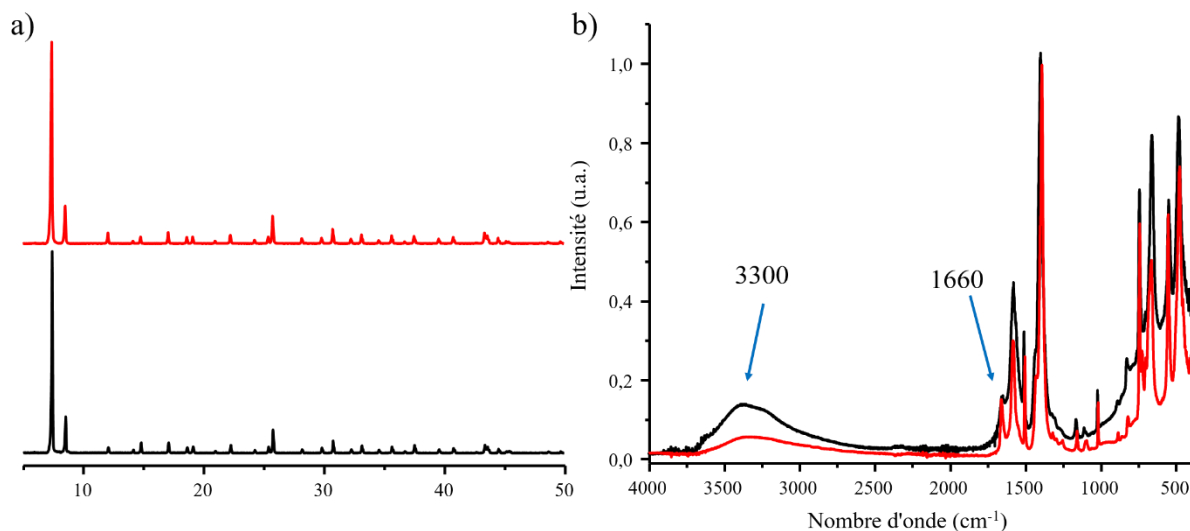


Figure 78 : Analyses par a) diffraction des rayons X (λ_{Cu} ; 2θ) et b) spectroscopie infrarouge du MOF UiO-66 avant (noir) et après (rouge) mise en forme MF-1 (sphères > 1,5 mm).

La surface spécifique (BET) de la fraction < 1,5 mm de l'échantillon UiO-66 montre une légère différence (+ 3% cf. Tableau 25) qui reste dans l'incertitude de mesure. Nous considérons donc qu'il n'y a pas de changement. Néanmoins la fraction > 1,5 mm (MF-1) montre une légère augmentation de la surface spécifique (BET) par rapport à la surface de la poudre initiale (+ 12% pour cf. Tableau 25). Cette augmentation, également observable par la suite avec UiO-66-NH₂, est attribuée à une meilleure évacuation de molécules de DMF ($\nu_{\text{C=O}}$ à 1660 cm^{-1}) et d'autres solvants comme le méthanol ($\nu_{\text{O-H}}$ à 3300 cm^{-1}) immobilisées dans les pores après synthèse (Figure 78.b), malgré les étapes d'activation initiales. En effet, le processus d'attrition et les chocs inter-particulaires, en présence des solvants (éthanol et eau), pourrait expliquer le départ de molécules fortement ancrées au sein de la charpente poreuse. La création d'une porosité inter-granulaire peut également participer à cette augmentation de surface spécifique.^[16]

Tableau 25 : Détails des résultats obtenus pour la mise en forme MF-1.

MF-1	Poudre initiale	Après mise en forme		
		Granulés Ø < 1,5 mm	Granulés Ø > 1,5 mm	Poudre restante
Quantités (g)	130,0	53,5	39,1	37,3
S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1092 ± 27	1130 ± 29	1220 ± 29	-
Volume microporeux ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,50	0,53	0,53	-

Le laboratoire dispose d'un appareil (VINCI – Versatile Mechanical Tester AT 00101) mesurant la résistance mécanique d'écrasement des matériaux après mise en forme (Figure 79). Chaque échantillon mis en forme a été testé sur cet appareil, avec une mesure s'effectuant à l'aide de dix granulés afin d'en accroître la précision. Les granulés du composé UiO-66 mis en forme (MF-1) ont une résistance à l'écrasement mécanique de $0,76 \pm 0,55$ N. Cette valeur est inférieure d'au moins un ordre de grandeur à celles rencontrées dans la littérature (Tableau 18), avec une gamme comprise entre 3 et 29 N. Elle est cependant significative si l'on considère l'absence de liant organique ou inorganique durant le processus de mise en forme, qui permet de conserver des surfaces spécifiques (BET) très élevées.



Figure 79 : Photographie de l'appareil VINCI - Versatile Mechanical Tester AT 00101 pour les tests mécaniques des mise en forme des MOFs.

4.3. Caractérisation de UiO-66_NH₂ à l'issue de l'opération de mise en forme

Les granulés issus de la mise en forme du composé UiO-66_NH₂ ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure 80.a), spectroscopie infrarouge (Figure 80.b) et par adsorption d'azote à 77 K (Tableau 26). Les analyses montrent une cohérence avec l'échantillon UiO-66 mis en forme : les diffractogrammes RX sont similaires avant et après la mise en forme, les surfaces spécifiques (BET) augmentent (Tableau 26, augmentation comprise entre 1 et 9%) et la bande de

vibration IR $\nu_{C=O}$ associée au DMF diminue (Figure 80.b). Nous observons aussi la disparition du pic à 1686 cm^{-1} , pour le lot P-8L-2.

Tableau 26 : Quantité et surface spécifique (BET) des échantillons issus des mises en forme MF-2 et MF-3 (UiO-66_ NH_2).

UiO-66_NH ₂	Poudre initiale	Après mise en forme		
		Sphères < 1,5 mm	Sphères > 1,5 mm	Poudre restante
MF-2				
Quantités (g)	176,0	109,9	41,2	24,7
S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	605 ± 14	662 ± 16	622 ± 14	-
Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	0,26	0,31	0,27	-
MF-3				
Quantités (g)	202,0	60,5	28,3	110,7
S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	756 ± 7	747 ± 19	796 ± 7	-
Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	0,28	0,35	0,29	-

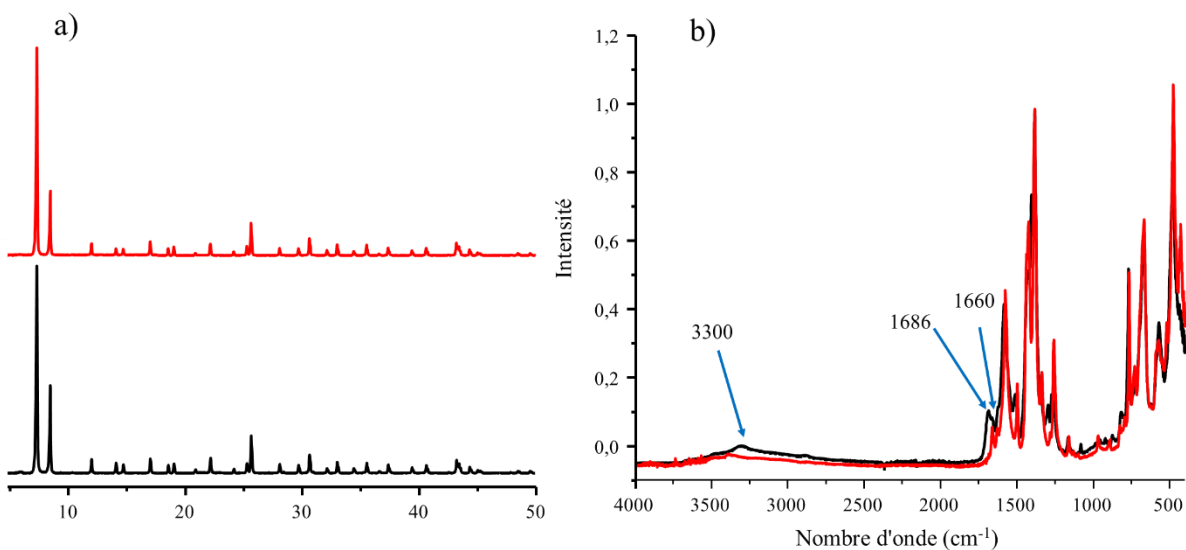


Figure 80 : Analyses par a) diffraction des rayons X (λ_{Cu} ; 2θ) et b) spectroscopie infrarouge du MOF UiO-66_ NH_2 avant (noir) et après (rouge) mise en forme (sphères > 1,5 mm).

Cette disparition s'explique par la formation de liaisons entre les fonctions carboxylique libres et les atomes de zirconium présents à la surface des grains (Figure 81). La réaction de complexation entre ces deux espèces est dans ce cas favorisée par les conditions de granulation, qui induisent ainsi la diminution du nombre de fonctions d'acide carboxylique libres.

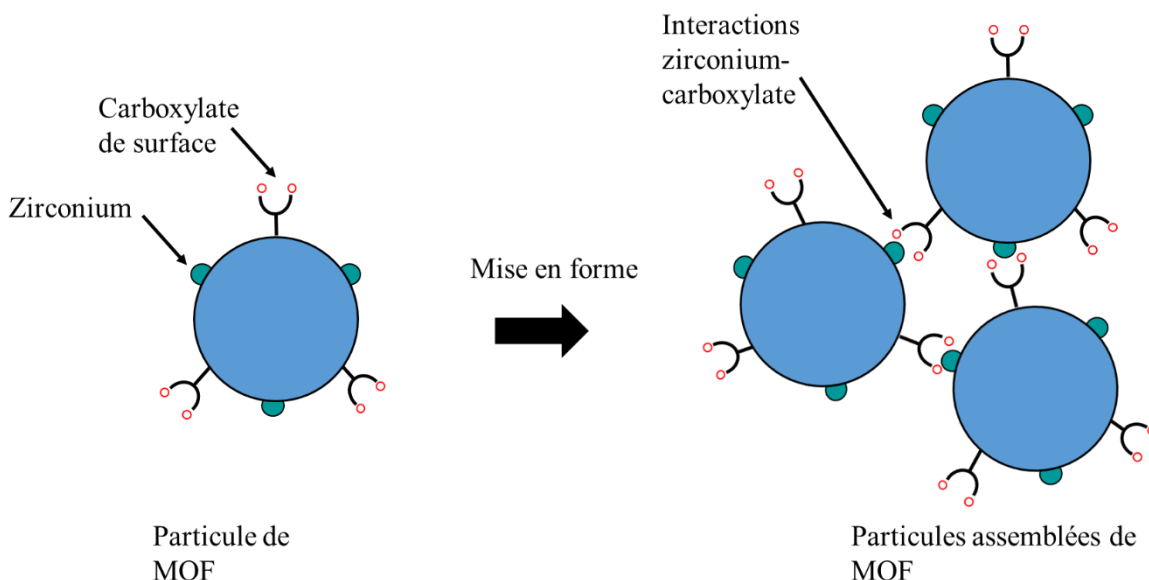


Figure 81 : Représentation schématique de la création d'interactions entre les groupements carboxylate de surface et les atomes de zirconium de plusieurs particules de UiO-66 pendant la mise en forme.

La résistance mécanique des granulés mis en forme du UiO-66_NH₂ (MF-2 et MF-3) est équivalente, avec une valeur de $0,21 \pm 0,14$ N et $0,32 \pm 0,16$ N respectivement, plus faible que celle observée pour UiO-66 ($0,76 \pm 0,55$ N). Comme pour UiO-66, elle est inférieure à celles rapportées dans la littérature.

5. Stabilité chimique de UiO-66_NH₂ vis-à-vis de la vapeur d'eau

A l'UCCS, dans le cadre de la thèse de Raynald GIOVINE,^[17] un banc d'essai a été développé pour l'étude de la stabilité chimique des matériaux MOFs vis-à-vis de la vapeur d'eau.^[18] En prévision de l'expérience sur l'installation EPICUR, nous avons mené une étude préliminaire sur le comportement du composé pulvérulent UiO-66_NH₂ (P-1L-2) et sur les granulés mis en forme (MF-3), en présence de vapeur d'eau. En se basant sur les travaux antérieurs menés au laboratoire, qui ont montré que la décomposition des matériaux MOFs était favorisée à 100 °C,^[18] nous avons reproduit cette expérience avec UiO-66_NH₂ et les paramètres suivants :

- Durée de l'expérience : 7 jours.

- Température : 100 °C.
- Humidité relative calculée à 100 °C : 43%.
- Flux de vapeur d'eau dans l'argon : 5g.h⁻¹.

Afin de limiter l'action de l'humidité de l'air, les échantillons sont préparés et stockés en boîte à gants (Ar), après le passage sur le banc d'essai.

Les diffractogrammes RX (Figure 82.a) des poudres avant ($t = 0$) et après exposition à la vapeur d'eau pendant $t = 7$ jours, ne présentent pas de différence notable, l'ordre cristallin à longue distance semble donc être conservé. Cependant, nous observons une augmentation de 360 m².g⁻¹ de la surface spécifique (BET) du composé soumis à la vapeur d'eau (Tableau 27). Ce phénomène, déjà observé au laboratoire dans le cas du HKUST-1(Cu) (à plus haute température), coïncide avec une activation des pores optimisée par le flux de vapeur d'eau.^[18] Celle-ci se traduit par spectroscopie infrarouge par la diminution de la bande $\nu_{C=O}$ à 1658 cm⁻¹ (Figure 82.b), attribuée à des molécules de DMF piégées dans les pores.

Tableau 27 : Récapitulatif des surfaces spécifiques (BET) de UiO-66_NH₂ issu du lot P-1L-2 à $t = 0$ et après exposition à la vapeur d'eau pendant $t = 7$ jours à 100 °C.

Lot P-1L-2	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)
$t = 0$	756 ± 7	0,28
$t = 7$ jours	1116 ± 12	0,45

L'analyse IR indique également la disparition de la bande à 1686 cm⁻¹, attribuée à des fonctions carboxyliques libres ν_{C-OH} , après la mise en contact de la poudre de UiO-66_NH₂ avec la vapeur d'eau. Comme précédemment dans le cas de la mise en forme, cette disparition est attribuée à la réactivité entre les fonctions carboxylique de surface avec des atomes de zirconium insaturés également présents à l'extérieur des grains. Cette réaction est certainement favorisée par la présence de vapeur d'eau à haute température et doit engendrer une agglomération de grains.

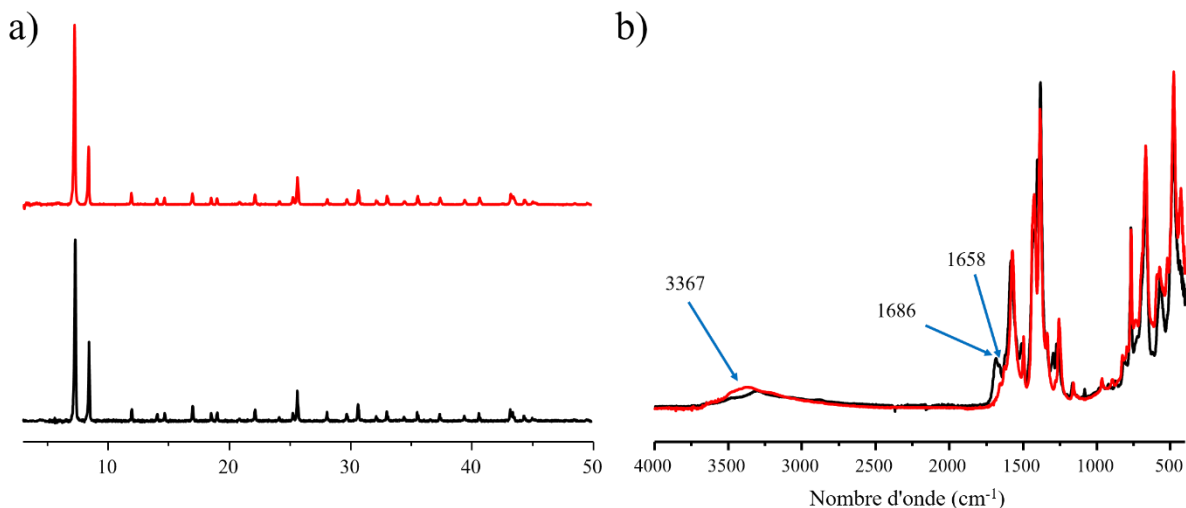


Figure 82 : Comparaison a) des diffractogrammes (λ_{Cu} ; 2θ) et b) des spectres infrarouge du composé UiO-66_NH₂ (P-1L-2) poudre avant (noir) et après (rouge) exposition à la vapeur d'eau à 100 °C.

L'étude de l'effet de la vapeur d'eau a été étendue aux granulés sphériques MF-3 d'un diamètre supérieur à 1,5 mm. Comme dans le cas de la poudre (P-1L-2), l'analyse par diffraction RX ne montre pas de transformation suite à l'exposition des grains de UiO-66_NH₂ à la vapeur d'eau.

Tableau 28 : Récapitulatif des surfaces spécifiques (BET) et des résistances mécaniques de UiO-66_NH₂ issu du lot MF-3 avant ($t = 0$) et après exposition à la vapeur d'eau pendant $t = 7$ jours à 100 °C.

Lot MF-3	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{mp} (cm ³ .g ⁻¹)	Résistance mécanique d'écrasement (N)
$t = 0$	796 ± 7	0,29	0,32 ± 0,16
$t = 7$ jours	1051 ± 11	0,41	0,43 ± 0,18

Les analyses d'adsorption d'azote à 77 K des granulés MF-3 (Tableau 28) révèlent également une augmentation de la surface spécifique (BET) de 254 m².g⁻¹, légèrement plus faible que celle observée pour la poudre P-1L-2 (+ 360 m².g⁻¹). Cette moindre augmentation peut s'expliquer par une moins bonne diffusion de l'eau à l'intérieur des pores des granulés, limitant ainsi l'efficacité du nettoyage des pores par la vapeur d'eau. L'accroissement de la surface spécifique (BET) est également corrélé par IR (Figure 83) avec la diminution de la bande à 1658 cm⁻¹ attribuée à la fonction carboxyle du DMF ($\nu_{C=O}$). Enfin, la résistance à l'écrasement

mécanique des granulés après exposition à la vapeur d'eau augmente légèrement, avec des valeurs de $0,32 \pm 0,16$ N ($t = 0$) à $0,43 \pm 0,18$ N après exposition à la vapeur d'eau pendant $t = 7$ jours. Cette augmentation reste dans l'incertitude de mesure et est donc trop peu significative pour indiquer une tendance.

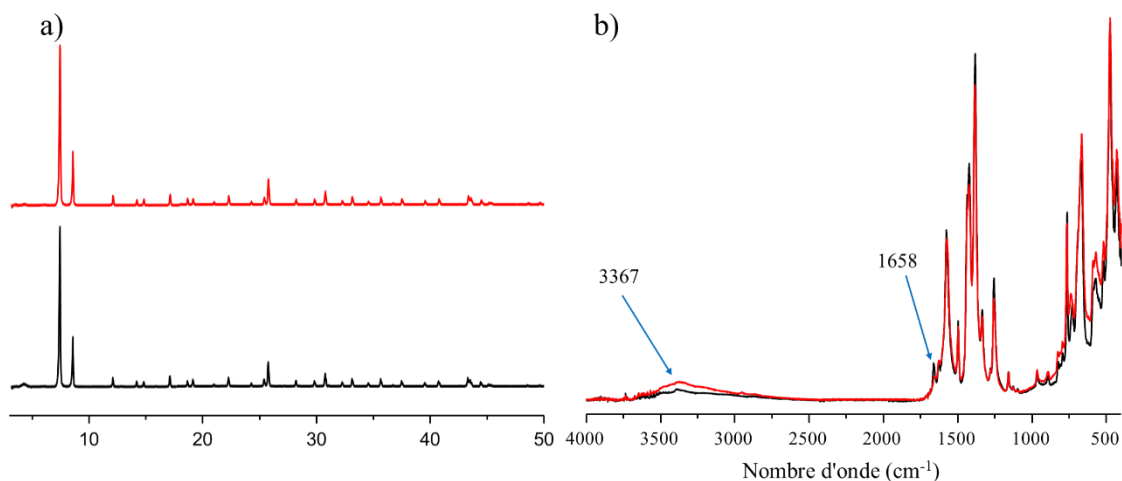


Figure 83 : Analyses a) par diffraction des rayons X (λ Cu ; 2θ) et b) spectroscopie infrarouge du UiO-66_NH₂ (lot MF-3 ; $> 1,5$ mm), avant (noir) et après (rouge) exposition à la vapeur d'eau pendant 7 jours à 100°C.

6. Résistance de UiO-66 et UiO-66_NH₂ vis-à-vis de l'irradiation gamma

L'équipe MATHYB collabore depuis plusieurs années avec l'équipe SCA (Service du Confinement et de l'Aérodispersion des polluants) de l'IRSN de Saclay, afin de déterminer la résistance des matériaux MOFs vis-à-vis des irradiations gamma. Une première étude a ainsi été publiée et montre la meilleure résistance des composés MOFs incorporant de métaux à petite section efficace tels que l'aluminium.^[19]

Dans la suite de ce travail, nous avons choisi les composés MOFs insérant le zirconium pour l'analyse de l'influence de nouveaux paramètres sur la résistance de ces solides vis-à-vis du rayonnement gamma. Trois études parallèles ont ainsi été menées.

- La première s'est intéressée à l'effet de l'irradiation gamma sur les solides UiO-66 et UiO-66_NH₂ mis en forme de granulés sphériques.
- La seconde concerne l'effet de l'irradiation gamma sur ces mêmes solides sous forme de poudre avec de l'eau piégée dans les pores.

- L'effet du modulateur de synthèse sur la résistance de la poudre de UiO-66 sous irradiation gamma a été le sujet de la troisième étude.

Pour chacune de ces trois études, les différents échantillons ont été soumis à une dose de 2 MGy dans l'installation IRMA de l'IRSN et ont été caractérisés avant et après irradiation à l'aide des techniques habituelles (DRX sur poudre, IR, adsorption d'azote à 77 K)

6.1. Présentation de l'installation IRMA

L'installation IRMA vise à étudier la résistance de matériaux vis-à-vis de l'irradiation gamma, et appartient au laboratoire d'expérimentation sur le comportement des équipements et de la ventilation du SCA de l'IRSN de Saclay. Elle est gérée par des personnes de l'IRSN, habilitées à son fonctionnement : Carina Balland, Hortense Desjonquères et Stéphane Poirier.

La cellule IRMA est équipée de quatre crayons cylindriques de cobalt-60 (^{60}Co) à double enveloppe qui mesurent 452 mm de longueur sur 11 mm de diamètre. ^{60}Co se désintègre en nickel-60 (^{60}Ni) émettant des rayons β et γ (Figure 84). Il est surtout caractérisé par deux désintégrations γ de 1,17 et 1,33 MeV, qui sont responsables de l'irradiation des matériaux.^[20]

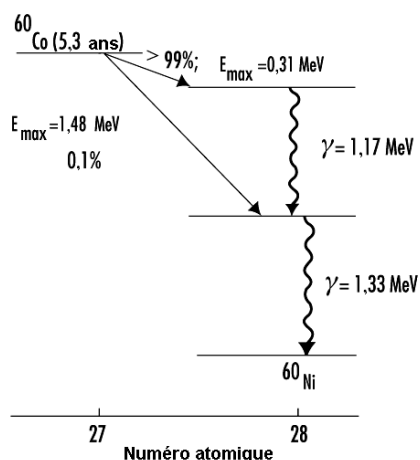


Figure 84 : schéma de désintégration du cobalt-60.^[20]

Lors de l'expérience, ces cylindres de cobalt métallique ^{60}Co sont placés dans un porte-crayon, situé au centre d'une chambre blindée de 24 m³ (Figure 86). Pour chaque expérience, l'équipe exploitant l'installation commence par faire des simulations de distance et de temps pour délivrer le bon débit de dose, en fonction de la décroissance du cobalt au moment t de l'expérience (Figure 85).

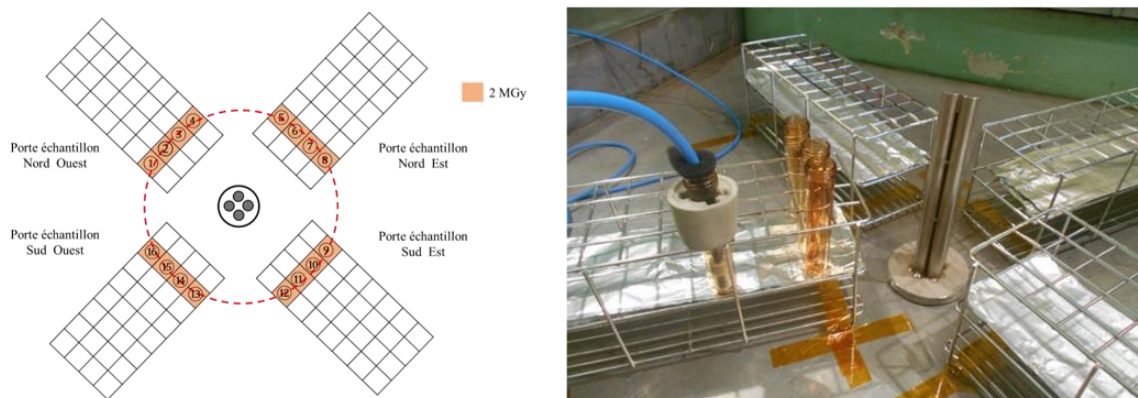


Figure 85 : Représentation schématisque (gauche) et photographie à la fin des simulations de doses pour l'évaluation des placements des échantillons (droite) à l'intérieur de la pièce blindée.

Le débit dose est réglé entre $5 \mu\text{Gy.h}^{-1}$ et 20 kGy.h^{-1} , selon l'ancienneté des sources et la dose souhaitée. Par exemple, pour une dose 2 MGy générée à partir d'une source d'activité totale de 826 TBq, des échantillons positionnés à 12 cm de la source seront soumis à environ $6,56 \text{ kGy.h}^{-1}$, pendant une durée d'exposition de 288 h (12 jours). Une fois l'étape de préparation terminée, les échantillons sont installés dans la pièce aux distances calculées précédemment (Figure 85). La cellule est scellée par une porte blindée plombée d'un mètre d'épaisseur, puis les manipulateurs utilisent les bras mécaniques pour installer les crayons de ^{60}Co (Figure 86).

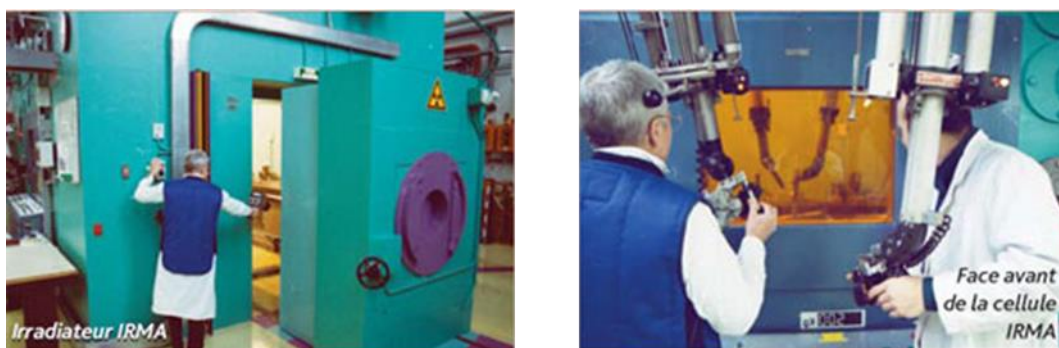


Figure 86 : Photographies de la porte blindée de la cellule IRMA (gauche) et de sa manipulation extérieure durant les expériences (droite).

6.2. Effet de l'irradiation gamma sur les solides UiO-66 et UiO-66_NH2 mis en forme

Comme indiqué dans le Tableau 24, les lots utilisés dans ces tests sont MF-1 et MF-2, seules les granulés avec $\varnothing > 1,5 \text{ mm}$ ont été testées dans IRMA.

6.2.1. Influence de l'irradiation gamma sur les granulés (MF-1) de UiO-66

L'observation des granulés de UiO-66 à l'aide d'un microscope optique binoculaire ne montre ni fissure ou ni éclatement des sphères (Figure 87) après une exposition au rayonnement gamma de 2 MGy. Il est à noter que l'observation des granulés n'a pas été possible par microscopie électronique, du fait de l'éclatement des particules sous le vide de la chambre d'analyse du microscope.

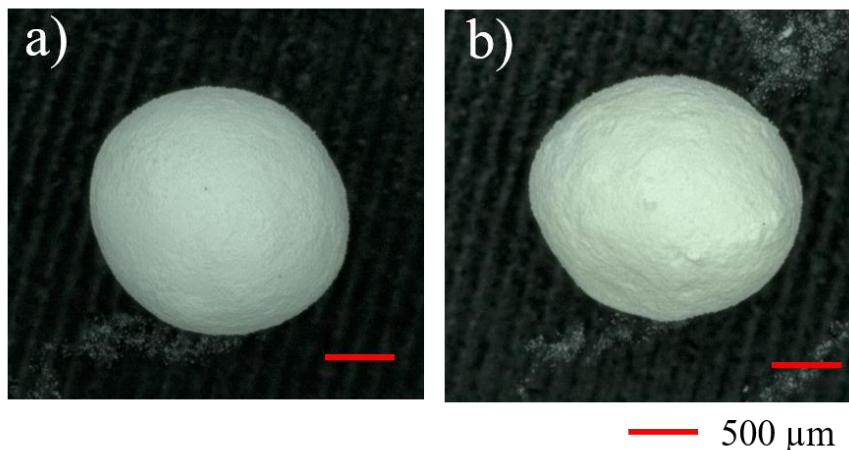


Figure 87 : Photographies de granulés (MF-1) du composé UiO-66 avant et après irradiation gamma.

Cette excellente tenue est également confirmée par DRX sur poudre ou IR (Figure 88.a), puisque qu'aucune modification majeure n'est observée.

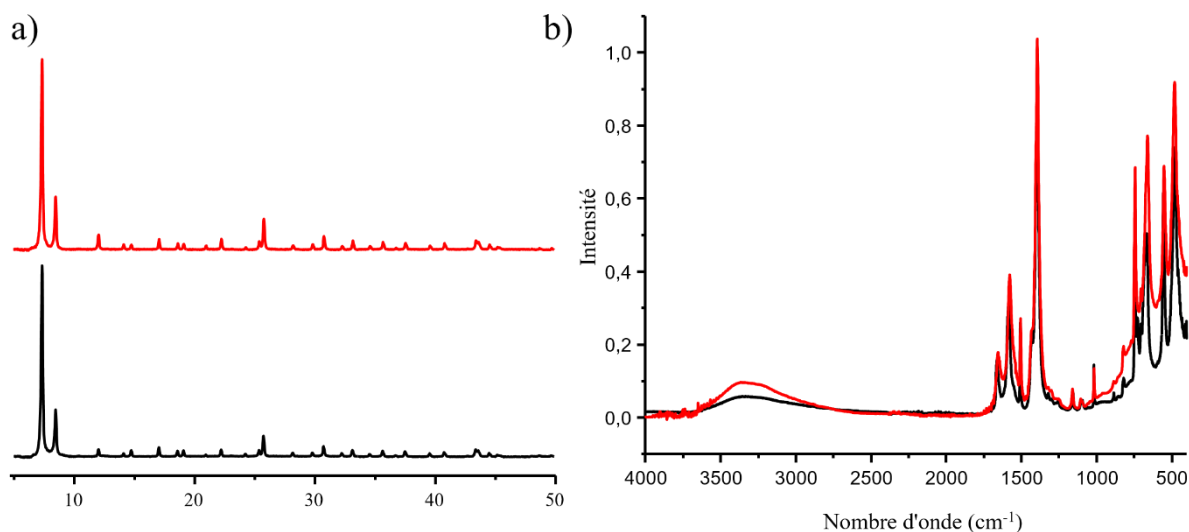


Figure 88 : Analyses par a) diffraction des rayons X (λ_{Cu} ; 2θ) et b) spectroscopie infrarouge du composé UiO-66 mis en forme (MF-1) avant (noir) et après (rouge) exposition à l'irradiation gamma.

Cependant une diminution de la surface spécifique (BET) (Tableau 29) de 10% est mesurée pour l'échantillon irradié ($1220 \rightarrow 1108 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Cette baisse de porosité sera également observée par la suite dans le cas des MOFs sous forme de poudre et rend compte d'une faible destruction de la structure. Ce phénomène avait déjà été observé par notre équipe pour UiO-66.^[19]

Tableau 29 : Récapitulatif des surfaces spécifiques (BET) et des résistances mécaniques de UiO-66 issu du lot MF-1 (> 1,5 mm) non irradié et irradié.

Lot MF-1 (> 1,5 mm)	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	$V_{\text{mp}} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$	Résistance mécanique d'écrasement (N)
Non irradié	1220 ± 29	0,53	$0,76 \pm 0,55$
irradié	1108 ± 26	0,49	$0,58 \pm 0,24$

L'irradiation gamma ne semble pas avoir d'impact sur la résistance à l'écrasement mécanique des granulés, avec une valeur comprise dans l'incertitude de mesure ($0,58 \pm 0,24 \text{ N}$).

6.2.2. Influence de l'irradiation gamma sur les granulés (MF-2) UiO-66_NH₂

Comme pour UiO-66, les analyses par microscopie optique binoculaire (Figure 89), diffraction des rayons X (Figure 90.a) et spectroscopie infrarouge (Figure 90.b) ne présentent pas de différence majeure entre les solides non irradiés et irradiés (2 MGy).

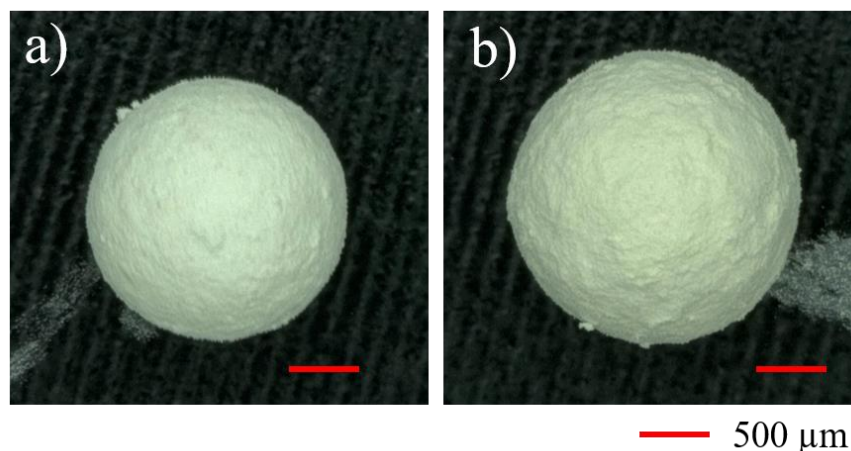


Figure 89 : Photographies des composés issus de lot MF-2 avant et après irradiation.

A la différence de UiO-66, le composé UiO-66_NH₂ voit sa surface spécifique (BET) augmenter très légèrement ($+ 38 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, 6%) après son exposition aux irradiations gamma (2 MGy) (Tableau 30).

Nous attribuons cette meilleure résistance à la présence de la fonction amine du ligand, jouant le rôle de « *scavenger* ». Ce groupement permet la capture des radicaux libres générés par la radiation gamma, limitant ainsi la propagation de la dégradation structurale. Nous attribuons cette augmentation à un très léger nettoyage des pores. Néanmoins ce nettoyage infime n'est pas observable par infrarouge (Figure 90). Ce phénomène a déjà été observé dans le cas du MIL-100(Al).^[19]

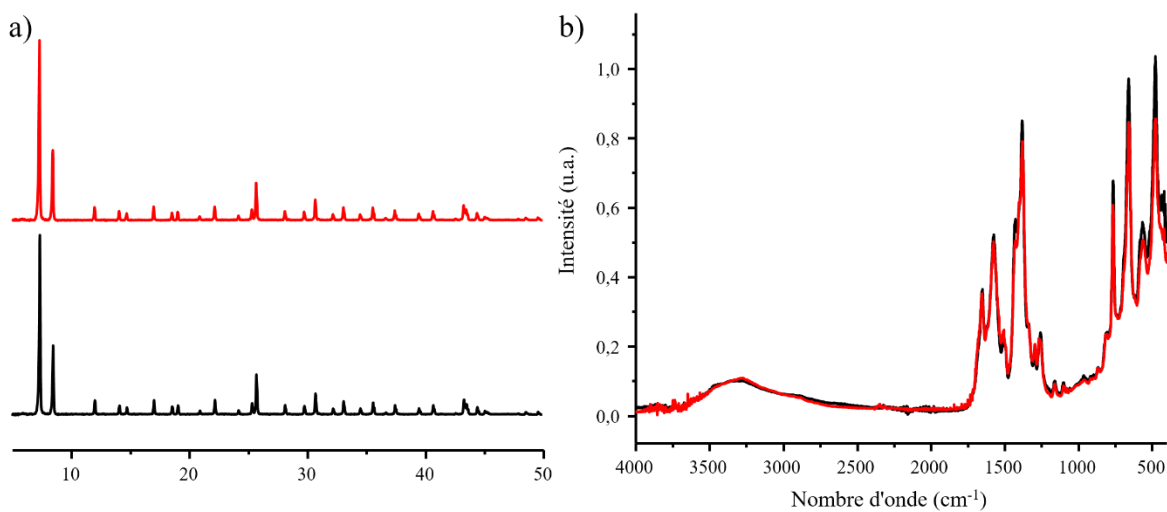


Figure 90 : Analyses par a) diffraction des rayons X (λ_{Cu} ; 2θ) et b) spectroscopie infrarouge du composé MF-2 avant (noir) et après (rouge) exposition aux irradiations gamma.

Comme pour le UiO-66 mis en forme, l'irradiation gamma ne semble pas avoir d'impact sur la résistance à l'écrasement mécanique des granulés de UiO-66_NH₂, qui reste constante ($0,23 \pm 0,20$ N, Tableau 30).

Tableau 30 : Récapitulatif des surfaces spécifiques (BET) et des résistances mécaniques de UiO-66_NH₂ issu du lot MF-2 (> 1,5 mm) non irradié et irradié.

Lot MF-2 (> 1,5 mm)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{mp} (cm ³ .g ⁻¹)	Résistance mécanique d'écrasement (N)
Non irradié	622 ± 14	0,27	$0,21 \pm 0,14$
irradié	660 ± 16	0,30	$0,23 \pm 0,20$

A la vue de ces résultats ne montrant pas d'influence de l'irradiation gamma (pour une dose de 2 MGy) sur la stabilité de MOFs mis en forme, cette étude sera poursuivie ci-dessous sur les échantillons pulvérulents.

6.3. Effet de l'irradiation gamma sur des phases pulvérulentes hydratées UiO-66 et UiO-66_NH₂

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre bibliographique, l'eau est un facteur limitant dans la résistance des matériaux MOFs en général. De plus, sous irradiation, les molécules se transforment en radicaux OH·,^[21] hautement réactifs et susceptibles d'accélérer la décomposition de matériaux.^[22] Dans ce contexte, nous avons initié une étude sur l'effet de l'irradiation gamma sur des phases MOF hydratées, qui a été réalisée sur les deux composés UiO-66 et UiO-66_NH₂. Les poudres utilisées dans cette partie sont issues des synthèses « habituelles », décrites dans le chapitre 2 et utilisant l'acide formique comme modulateur.

6.3.1. Protocoles d'hydratation des composés UiO-66 et UiO-66_NH₂ et compositions chimiques

Les protocoles d'hydratation des solides sont identiques pour les échantillons de UiO-66 et UiO-66_NH₂. Après le séchage à 150 °C, chaque lot est divisé en deux parties. Le premier est stocké en boîte à gants et nommé par la suite « MOF séché », en considérant l'échantillon exempt d'eau. Ces composés sont conditionnés en boîte à gants (sous argon) dans des piluliers de 12 mL (en verre borosilicaté) et munis d'un bouchon Wheaton étanche. La seconde partie est immergée dans de l'eau déionisée durant quinze minutes, puis laissée à l'air libre pendant une nuit ; celle-ci est appelée « MOF hydraté ». Ces composés sont placés dans les mêmes piluliers 12 mL, mais sous air, car il nous est impossible de diffuser de l'eau dans la boîte à gants.

La composition en ligands téréphtalate et formate est calculée par RMN (¹H, 300 MHz) d'après le protocole décrits dans le chapitre 2. Pour rappel, les MOFs de type UiO-66 peuvent être synthétisés de différentes manières. En effet, l'ajout ou non d'un modulateur permet la création de défauts dans la structure, qui engendrent des propriétés différentes. Les quantités d'eau présente dans UiO-66 et UiO-66_NH₂ hydratés sont calculées par analyse thermogravimétrique (Figure 91) et les formulations chimiques sont rassemblées dans le Tableau 31.

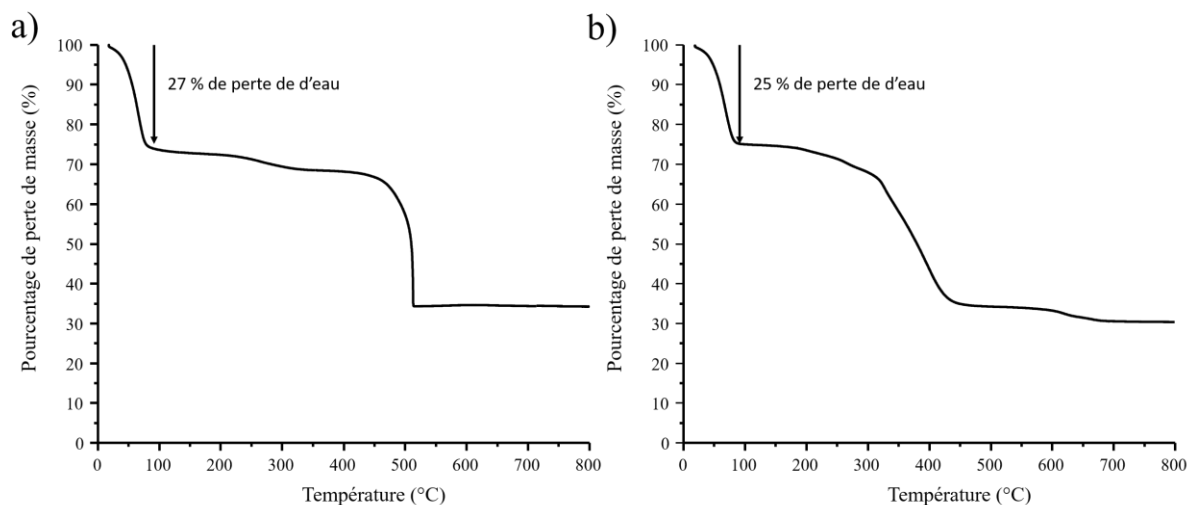


Figure 91 : Analyses thermogravimétriques des MOFs a) UiO-66 et b) UiO-66_NH₂ hydratés pour la détermination de la quantité d'eau dans les pores.

Tableau 31 : Récapitulatif des formules des composés UiO-66 et UiO-66_NH₂ séchés et hydratés utilisés dans l'expérience IRMA.

MOF	Formule du MOF séché	Formule du MOF hydraté
UiO-66	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{5,02}(\text{Formate})_{1,96}$	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{5,02}(\text{Formate})_{1,96}$ $(\text{H}_2\text{O})_{41,03}$
UiO-66_NH ₂	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC_NH}_2)_{4,55}$ $(\text{Formate})_{2,90}$	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC_NH}_2)_{4,55}$ $(\text{Formate})_{2,90}(\text{H}_2\text{O})_{34,19}$

Cette étude est divisée en trois parties :

- l'influence de l'irradiation gamma pour une dose de 2 MGy,
- l'influence de l'hydratation (en l'absence d'irradiation gamma),
- l'influence combinée de l'hydratation et de l'irradiation gamma (2 MGy).

Le Tableau 32 ci-dessous recense les surfaces spécifiques (BET) mesurées pour les différents échantillons UiO-66 et UiO-66_NH₂ analysés.

Tableau 32 : Récapitulatif des S_{BET} des solides UiO-66 et UiO-66_NH₂ non irradiés et irradiés (gamma) en fonction de leur conditionnement.

	UiO-66		UiO-66_NH ₂	
	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_p (m ³ .g ⁻¹)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_p (m ³ .g ⁻¹)
MOF séché non irradié	1361 ± 16	0,52	825 ± 8	0,31
MOF séché irradié	1038 ± 31	0,57	857 ± 20	0,37
% de différence avec MOF séché non irradié	- 24%	+10%	+ 4%	+19%
MOF hydraté non irradié	985 ± 25	0,46	813 ± 20	0,37
% de différence avec MOF séché non irradié	-28%	-12%	-1%	+19%
MOF hydraté irradié	884 ± 21	0,39	914 ± 23	0,42
% de différence avec MOF hydraté non irradié	-10%	-15%	+12%	+14%

6.3.2. Influence de l'irradiation gamma (dose de 2MGy)

Comme décrit précédemment, les échantillons UiO-66 et UiO-66_NH₂ séchés sont conditionnés et testés dans l'installation IRMA sous atmosphère inerte (Ar).

Quelles que soient les conditions (irradiés ou non), les solides montrent une signature très similaire par DRX sur poudre, indiquant la conservation globale de la structure tridimensionnelle du solide MOF (Figure 92). Cependant, comme dans le cas de l'étude précédente dédiée aux composés MOFs mis en forme, UiO-66 voit sa surface spécifique (BET) (1361 → 1038 m².g⁻¹) diminuer de 24%, alors que celle de UiO-66_NH₂ n'augmente que légèrement de 4% (825 → 857 m².g⁻¹). Encore une fois, la conservation de la valeur de surface spécifique (BET) de UiO-66_NH₂ s'explique par la présence de groupement amino protecteurs dit « *scavenger* » (cf. paragraphe 6.2.2) et l'augmentation de surface spécifique est reliée au nettoyage partiel des pores.

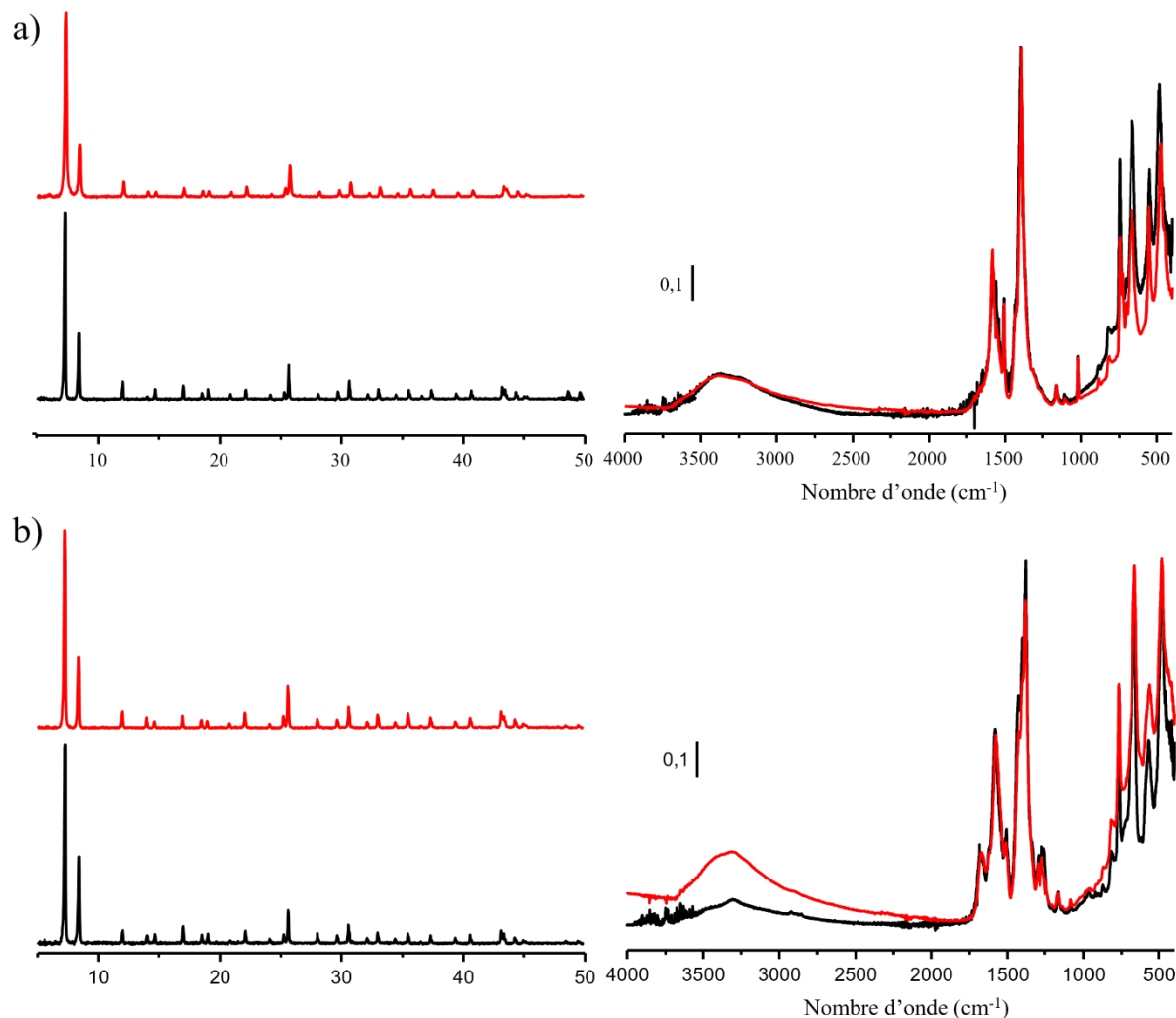


Figure 92 : Analyses par diffraction des rayons X sur poudre ($\lambda_{\text{Cu}} ; 2\theta$) et infrarouge des MOFs secs a) UiO-66(Zr) et b) UiO-66_NH₂ non irradié (noir) et irradié (rouge).

6.3.3. Influence de l'hydratation en l'absence d'irradiation gamma

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'hydratation est un paramètre limitant dans la stabilité de certains composés MOFs. En effet, la molécule d'eau va avoir tendance à hydrolyser la liaison métal-ligand, induisant sa rupture pour conduire à la dégradation partielle ou totale du réseau tridimensionnel du MOF.

Dans notre étude, l'analyse par DRX sur poudre ne montre pas de perte de cristallinité significative pour les solides UiO-66 et UiO-66_NH₂ hydratés non-irradiés (cf. Figure 93). En revanche, l'analyse des valeurs de surface spécifique (BET) (Tableau 32) indique une perte de 28% ($1361 \rightarrow 985 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) de la porosité de UiO-66, alors que celle-ci reste quasiment constante dans le cas de

UiO-66_NH₂ (cf. Tableau 32). Pour ce dernier, la meilleure conservation de S_{BET} est attribuée à l'encombrement stérique généré par la fonction amine du cycle benzénique, protégeant efficacement le cluster de zirconium $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}$ vis-à-vis de l'hydrolyse.

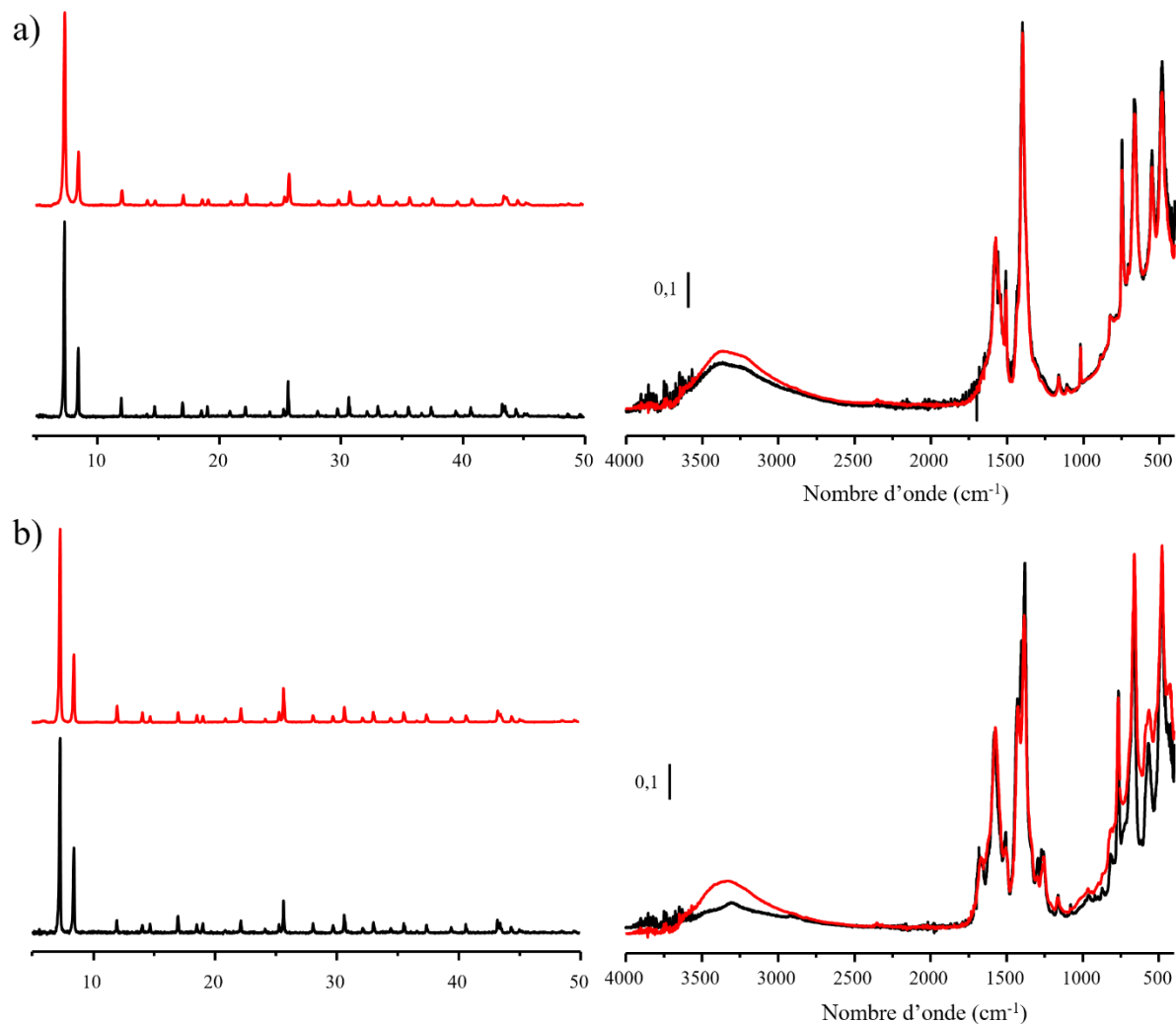


Figure 93 : Analyses par diffraction des rayons sur poudre (λCu ; 2θ) et infrarouge des composés a) UiO-66 et b) UiO-66_NH₂ séchés (noir) et hydratés (rouge).

6.3.4. Influence combinée de l'hydratation et de l'irradiation gamma (dose de 2MGy)

Les effets combinés du taux d'hydratation et de l'irradiation gamma ne sont pas facilement détectables par DRX sur poudre (Figure 94), mais ils se traduisent par des transformations locales caractérisables par adsorption de l'azote à 77K. Nous avons fait le choix de comparer les surfaces spécifiques (BET) de UiO-66 et UiO-66_NH₂ hydratés-irradiés à celles des échantillons hydratés non irradiés (données du Tableau 32). Ce choix est justifié par le fait que ces composés MOF

naturellement hydratés, ont été analysés pour expérimenter leur tenue sous irradiation gamma. Nous avons ainsi considéré que l'action de l'eau par hydrolyse sur le composé MOF était déjà présente préalablement à l'exposition aux irradiations gamma.

Le composé UiO-66 montre une baisse de surface spécifique (BET) de 10% ($985 \rightarrow 884 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) après hydratation et irradiation gamma (2MGy) comparée à celle du solide hydraté non irradié. Comparés aux 24% de la diminution de la surface spécifique (BET) de UiO-66 séché et irradié, elle est moins importante. Cette remarque suggère un effet « protecteur » de l'eau, qui limite les dégâts induits par l'irradiation gamma. Cette relative inhibition s'explique tout simplement par la présence d'eau en grandes quantités après hydratation (27% de la masse pour UiO-66 et 25% pour UiO-66_NH₂), permettant d'absorber une partie du rayonnement gamma. Malgré son absorption, les radicaux engendrés^[21] semblent donc n'avoir aucun effet sur le réseau du solide MOF. La surface spécifique (BET) de UiO-66_NH₂ augmente de 12% ($813 \rightarrow 914 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) par rapport à l'échantillon hydraté non irradié. Celui-ci semble être très robuste vis à vis de l'effet combiné de l'irradiation gamma et de l'hydratation. Il n'est donc pas étonnant que sa surface spécifique (BET) ne diminue pas. Cette augmentation peut être justifiée par l'échauffement des molécules de DMF soumises à l'irradiation gamma, qui génère leur évacuation partielle et libère ainsi de la porosité accessible. Néanmoins, cette activation est trop infime pour être détectable par analyse infrarouge.

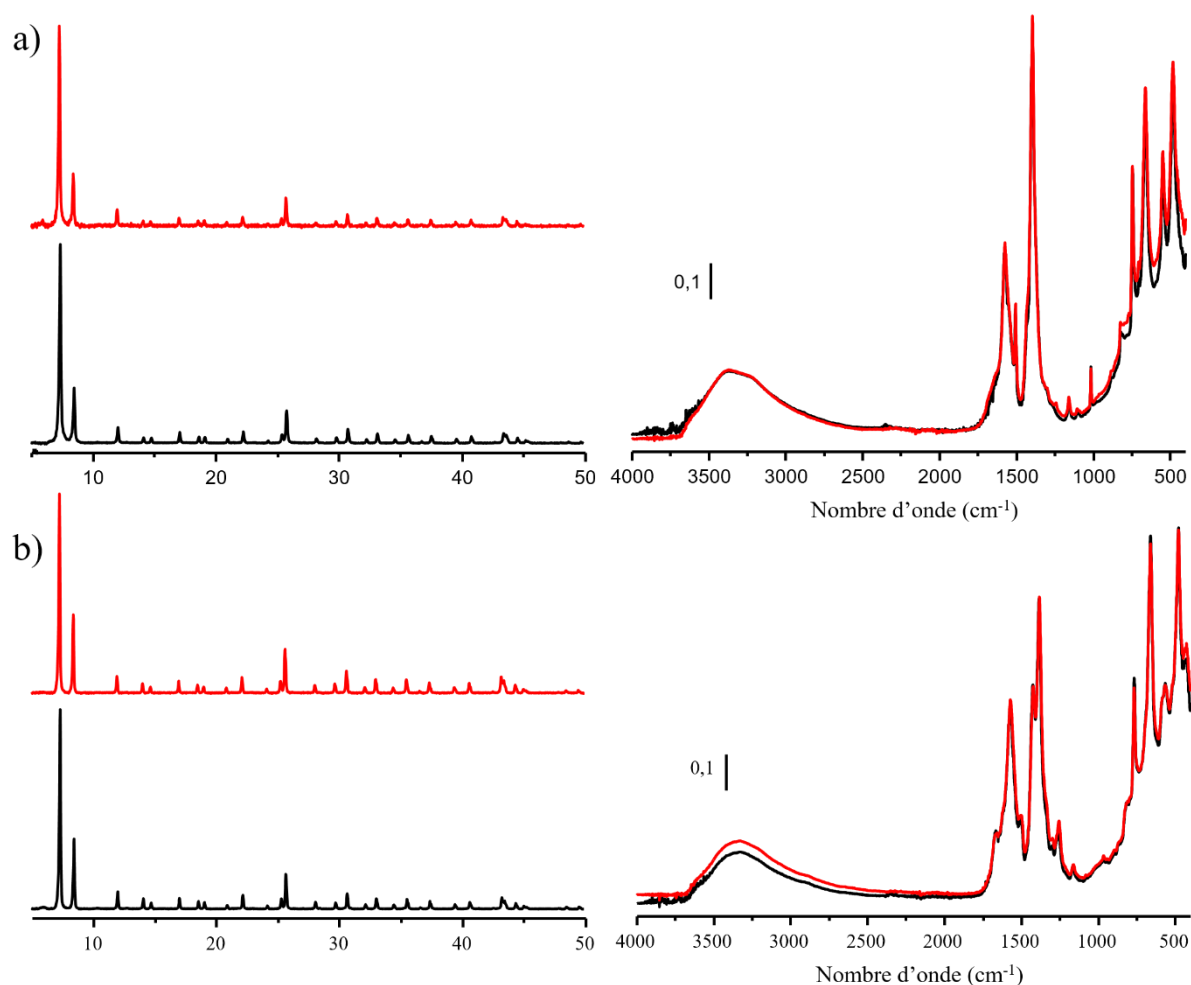


Figure 94 : Analyses par diffraction des rayons sur poudre (λ_{Cu} ; 2θ) et infrarouge des composés a) UiO-66(Zr) et b) UiO-66(Zr)_NH₂ hydratés non irradiés (noir) et hydratés irradiés (rouge).

6.4. Etude de l'influence du modulateur de synthèse pour la préparation de UiO-66

Dans cette étude, trois variantes de UiO-66 se distinguant par leur procédé de synthèse et par le modulateur utilisé ont été caractérisées. Le produit issu des différents modes de synthèse :

- sans modulateur et acide est appelée UiO-66_(SM),
- avec l'acide formique employé comme modulateur, est nommé UiO-66_(F),
- avec l'acide chlorhydrique comme acidifiant, est nommé UiO-66_(HCl).

Les trois synthèses et la détermination des formules par RMN ont été décrites dans le Chapitre II. Pour rappel, les analyses RMN ^1H donnent les formules suivantes pour chaque composé :

- sans modulateur : $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{5,58}(\text{Formate})_{0,84}$ pour UiO-66_(SM),
- avec ajout d'acide formique : $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{5,02}(\text{Formate})_{1,96}$ pour UiO-66_(F),
- avec ajout d'acide chlorhydrique : $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{4,69}(\text{Formate})_{2,62}$ pour UiO-66_(HCl).

Après les synthèses, les solides de la série UiO-66_(SM), UiO-66_(F) et UiO-66_(HCl) sont séchés à 150 °C, puis conservés et emballés en boîte à gants sous argon. Les tests d'irradiation gamma sont ainsi réalisés sous atmosphère inerte (Ar).

Les diffractogrammes RX (Figure 95) des solides avant ou après irradiation ne présentent pas d'apparition de nouveau pic de Bragg, ni d'élargissement, reflétant la conservation de l'ordre cristallin à longue distance.

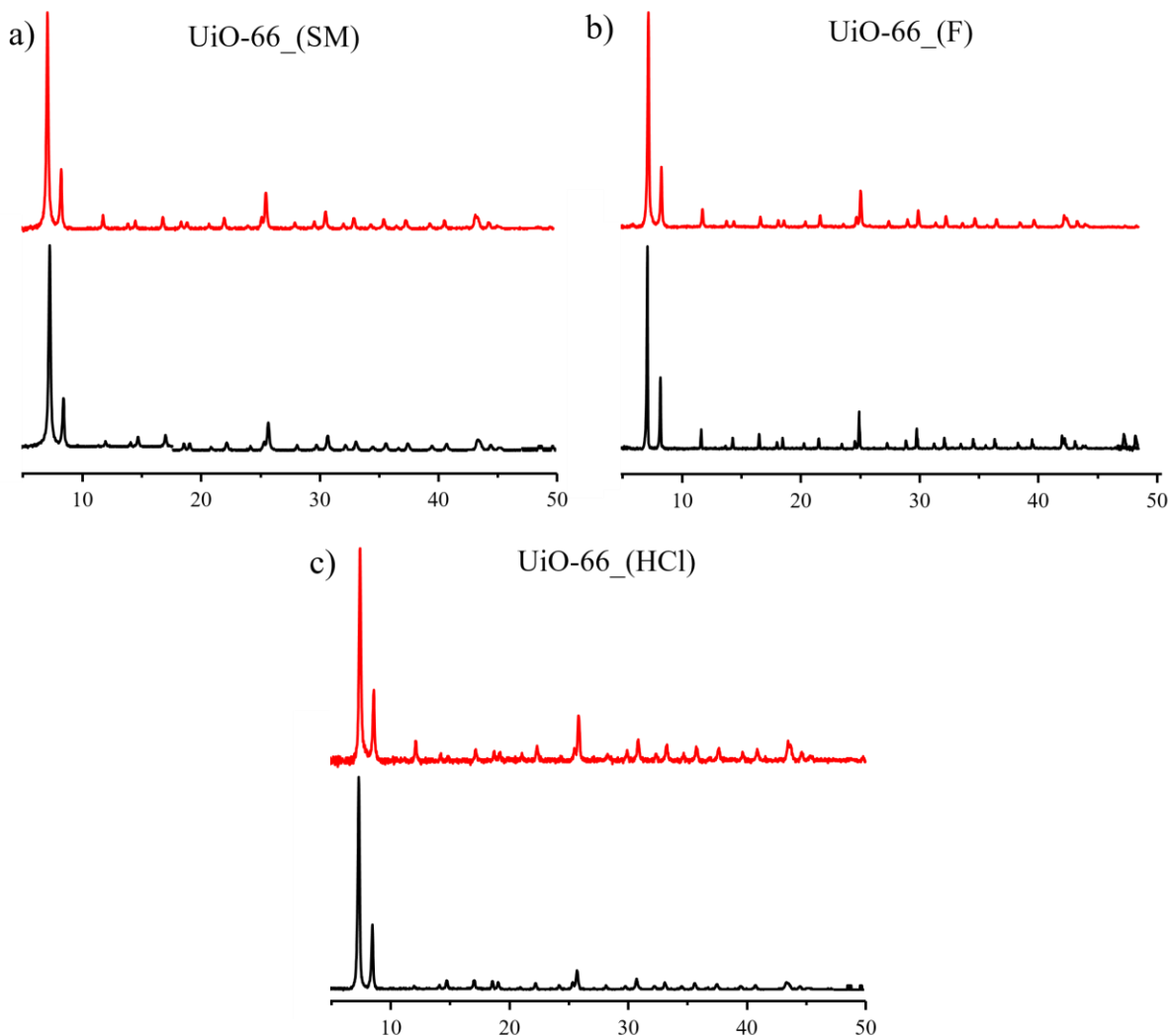


Figure 95 : Diffractogrammes RX sur poudre des composés a) UiO-66_(SM), b) UiO-66_(F) et c) UiO-66_(HCl) non irradié (noirs) et irradiés (rouge). (λ_{Cu} ; 2θ).

Cependant, les valeurs de surface spécifique (BET) indiquent des différences notables, avec une diminution allant de 18 à 25% par rapport à celles des composés non irradiés (Tableau 33).

Tableau 33 : Récapitulatif des surfaces spécifiques (BET) et des volumes microporeux (V_{mp}) des composés de type UiO-66 irradié et non irradiés.

MOF	UiO-66_(SM)		UiO-66_F		UiO-66_HCl	
Mesures	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_{mp} ($m^3.g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_{mp} ($m^3.g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_{mp} ($m^3.g^{-1}$)
Non irradiés	751 ± 28	0,37	1361 ± 16	0,52	1588 ± 20	0,65
Irradiés	568 ± 17	0,31	1038 ± 31	0,57	1306 ± 3	0,56
Pourcentage de perte	-25%	-16%	-23%	+10%	-18%	-14%

La comparaison des pourcentages de baisse de surface spécifique (BET) après irradiation peut être corrélée à la quantité de défauts dans la charpente de UiO-66. En effet, plus le cluster possède de ligands BDC autour de lui, plus la diminution de surface spécifique (BET) est importante. Ce résultat indique que le MOF possédant le plus grand nombre de ligands téréphtalate autour de son cluster sera le moins stable vis à vis de l'irradiation gamma. A l'inverse, celui possédant de nombreux ligands formate aura une meilleure tenue. Cette meilleure résistance malgré une topologie structurale identique, s'explique par une interaction moindre avec le rayonnement gamma, en raison d'une densité plus faible et à la présence de ligands plus petits (formate) (Figure 96). En effet, la présence de ligands formate engendre le remplacement d'un ligand téréphtalate par deux ligands formate, conduisant à la présence d'espace supplémentaire entre deux clusters $\{Zr_6O_4(OH)_4\}$, que l'on désigne par les termes de lacunes ou de défauts dans la structure. Il en résulte que la présence de lacunes, due à la substitution partielle des ligands téréphtalate par les formate est un facteur de stabilité de la charpente UiO-66 vis-à-vis de l'irradiation gamma.

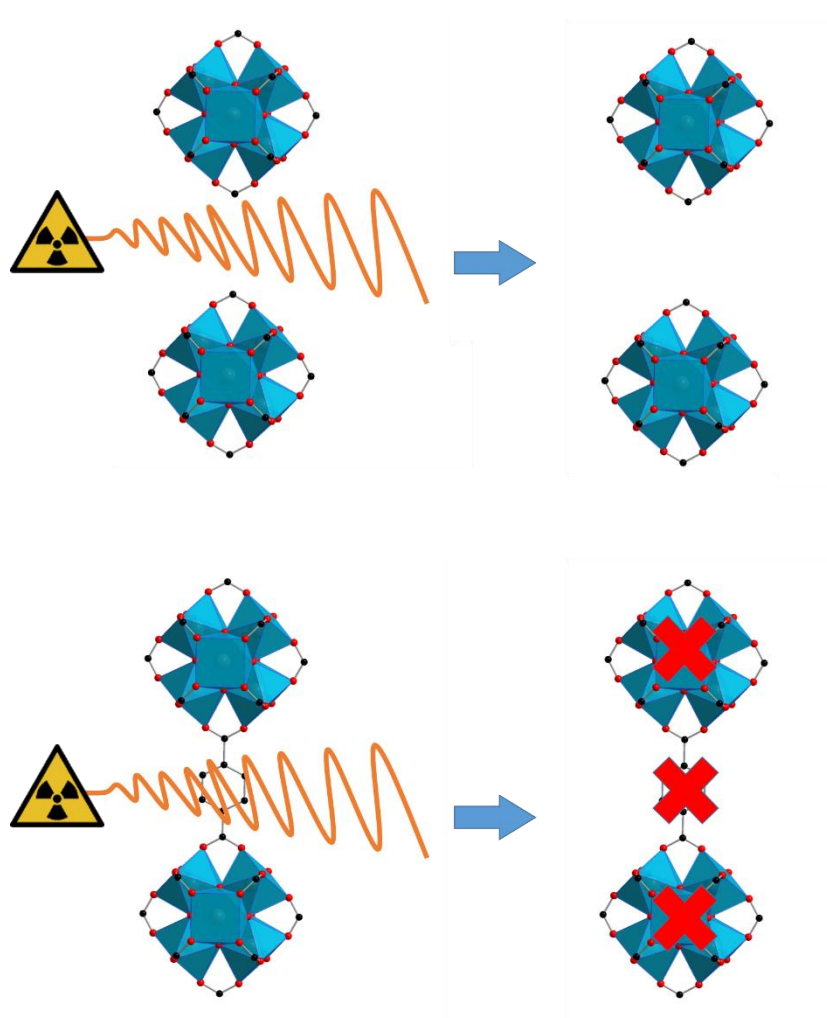


Figure 96 : Représentation schématique des chemins d'irradiation gamma au sein d'une charpente type UiO-66 possédant une lacune générée par la présence d'anions formate (haute) ou interagissant avec les ligands BDC reliant deux clusters hexanucléaires de zirconium (bas).

En résumé, le UiO-66_(HCl) semble être le plus résistant face aux irradiations gamma avec une perte de 14% de sa surface spécifique (BET). Ensuite le UiO-66_(F) est moins résistant avec une perte de 23% de sa surface spécifique (BET). Enfin le moins résistant est le UiO-66_(SM), ce matériau est celui contenant le moins de défaut. Dans la littérature, les UiO-66 contenant le plus de défaut sont en général les plus sensibles,^{[23][24]} mais dans notre cas (face aux radiations) les défauts leurs procurent une plus grande stabilité.

7. Rétention de l'iode marqué au sein de UiO-66_NH₂ dans l'installation EPICUR

Après avoir investigué la tenue des matériaux de type UiO-66 sous irradiation gamma, nous avons orienté notre travail vers l'étude de l'adsorption de l'iode radioactif (isotope ¹³¹) dans ces composés, à l'aide de l'installation EPICUR. Cet isotope est certes un émetteur principalement d'électrons bêta, mais ses désintégrations sont également accompagnées de l'émission de rayons gamma. Dans une récente étude, Elsaïdi *et al.*^[25] ont observé une bonne résistance du MOF SIFSIX-3_(Cu) vis-à-vis des émissions bêta, dans le but de capturer du krypton (⁸⁵Kr). N'ayant pas eu la possibilité d'analyser l'effet du rayonnement bêta sur nos solides MOF, nous nous sommes pour le moment, basés sur notre expérience du comportement des matériaux MOFs sous rayons gamma, en utilisant l'irradiateur IRMA. Il s'est avéré que le composé UiO-66_NH₂ est suffisamment stable vis-à-vis de l'irradiation gamma, et pourrait être un bon candidat pour des tests d'adsorption d'iode radioactif dans les matériaux MOF.

Sur l'installation EPICUR, il est nécessaire de tester des adsorbants préalablement mis en forme, ce qui nous a conforté dans le choix du composé UiO-66_NH₂. Comme nous l'avons vu précédemment, ce solide présente une excellente stabilité à la fois chimique (bonne tenue à la vapeur d'eau) et sous irradiation gamma, de très bonnes capacités de capture de l'iode moléculaire (jusqu'à 568 mg_{I₂}.g⁻¹) et l'avantage d'être produit en grande quantité (jusqu'à 200 g). Pour cette expérience, nous avons utilisé les deux lots MF-3 possédant les diamètres de granulés Ø < 1,5 mm et Ø > 1,5 mm, lesquels ont été mélangés manuellement, soit une granulométrie comprise entre 0,5 et 2,5 mm pour l'échantillon étudié sur le banc EPICUR. La surface spécifique (BET) de ce mélange est de 756 m².g⁻¹.

7.1. Présentation de l'installation EPICUR et du dispositif de marquage

L'installation EPICUR appartient au laboratoire L2EC (Laboratoire Expérimentation Environnement et Chimie) de l'IRSN à Cadarache, et est gérée par Olivia Leroy, habilitée à sa manipulation. L'objectif initial du banc d'essai EPICUR était de fournir des données expérimentales pour valider les modèles de la chimie de l'iode dans l'enceinte d'un réacteur nucléaire en situation accidentelle. Cette installation a ensuite été adaptée pour l'étude du relargage de l'iode piégé au sein de matériaux en répliquant les conditions accidentelles, susceptibles d'être provoquées dans une enceinte de réacteur nucléaire.

Afin de pouvoir suivre et quantifier l'iode piégé dans UiO-66_NH₂ puis désorbé, l'IRSN a établi un protocole en employant l'iode stable naturel (¹²⁷I₂) marqué partiellement par l'isotope radioactif 131 (¹³¹I₂). Sa quantification est mesurée à l'aide d'un spectromètre gamma, équipé d'un détecteur comprenant un scintillateur inorganique de type NaI(Tl). Grâce à l'activité spécifique de l'isotope ¹³¹I (4,59 x 10¹⁵ Bq/g), de la masse d'iode stable (¹²⁷I₂) connue (~200 mg) et de la mesure de l'activité de la solution initiale (5,4 x 10⁶ Bq), le rapport isotopique d'iode 131/127 est ainsi déterminé. Ainsi, grâce à l'activité (en Bq) corrélée au rapport ¹³¹I/¹²⁷I, la masse d'iode piégé par l'absorbant correspondra à celle de l'isotope ¹²⁷I, du fait que la masse d'iode-131 est négligeable devant celle de l'iode stable (rapport ~10⁹).

Pour mesurer la capacité de rétention de l'iode dans le matériau, les granulés de UiO-66_NH₂ doivent être chargés en iode avec les deux isotopes ¹²⁷I et ¹³¹I. Cette étape s'effectue au laboratoire LEAR (Laboratoire d'Etude et d'Analyses Radiologiques) à Cadarache. Cette opération s'effectue à l'aide d'un montage (Figure 97) constitué de quatre enceintes métalliques (inox), désignées par le terme « pot » (diamètre : 30,6 mm ; longueur : 23 mm), équipées d'une grille (taille du tamis : 10 µm) dans leur partie inférieure empêchant la dispersion des granulés et fermée à l'autre extrémité, avec un raccord pour le passage de gaz. Ces quatre pots sont empilés horizontalement. Les deux premiers pots (notés A et B) sont remplis d'environ 3,4 g de UiO-66_NH₂ chacun, et les deux suivants sont remplis de charbon actif (cf. schéma en Figure 97), le pot B étant au contact d'un des deux pots contenant le charbon actif. Ces deux derniers pots servent de filtres complémentaires pour éviter la dispersion d'iode marqué (¹³¹I₂), susceptible de ne pas être suffisamment retenu au sein des cavités de la charpente de UiO-66_NH₂.

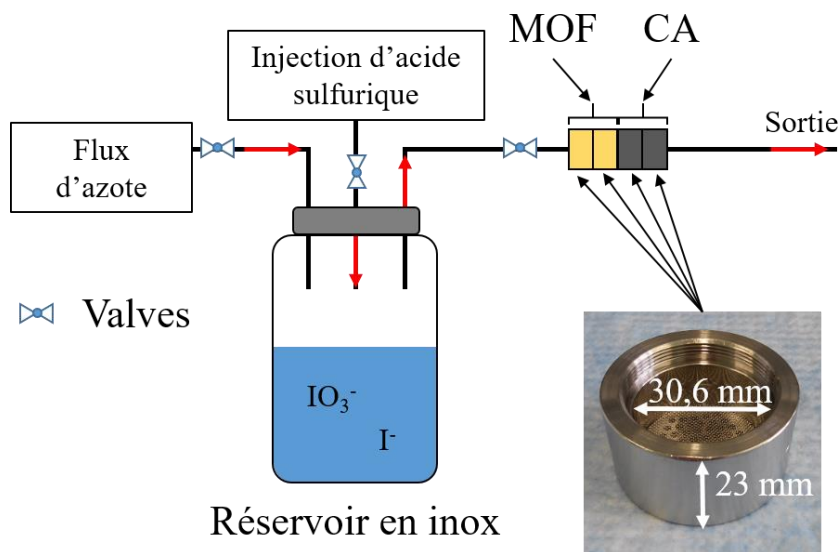
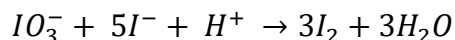


Figure 97 : Schéma du dispositif du transfert d'iode marqué dans les pots contenant les granules de UiO-66_NH₂ (noté MOF) et la charbon actif (CA) développé au LEAR.

Le chargement commence par la formation de l'iode I₂ gazeux à partir d'une solution aqueuse (450 mL) à pH ≈ 12 (NaOH 0,1 M), composée d'iodates (IO₃⁻) et d'iodures (I⁻) et placée dans un réservoir en inox (volume 3 L). A ce mélange IO₃⁻/I⁻ est ajouté un volume *v* de solution de Na¹³¹I dans NaOH (0,05 M). *v* est calculé de manière à avoir une activité ¹³¹I identique (5,4 x 10⁶ Bq) pour chaque expérience. Ce réservoir est ensuite fermé et une fois son étanchéité contrôlée, un volume prédéfini (25 mL) d'acide sulfurique (0,1 M) est injecté en une seule fois dans la solution aqueuse IO₃⁻/I⁻, afin de générer l'iode gazeux marqué (¹³¹I₂/¹²⁷I₂). Cette opération est initiée par acidification dès que le pH de la solution atteint la valeur de 3, via la réaction chimique se déroulant entre ions iodate et iodure, appelée réaction de Dushman :^[26]



Une ceinture thermostatée est préalablement placée autour du réacteur inox pour un maintien à 40 °C. Le ciel gazeux du réservoir est balayé durant 2 h en direction des pots contenant les adsorbants, UiO-66_NH₂ et le charbon actif, avec de l'azote (Figure 97). Le mélange de gaz N₂/¹³¹I₂/¹²⁷I₂ est injecté dans les pots, à une pression de 0,2 bar relatif, ce qui correspond à un débit de d'environ 24 L.min⁻¹, soit une vitesse de passage de 40 cm.s⁻¹. La génération d'iode gazeux est stoppée par ajout de 50 mL de NaOH (0,1 M), afin de basifier la solution aqueuse (pH > 11).

Ensuite débute l'expérience qui consiste à soumettre le matériau MOF chargé en iode à des conditions d'accident de réacteur nucléaire pouvant être rencontrées dans la ligne de filtration. L'installation EPICUR permet de fixer les paramètres, reproduisant les conditions accidentelles (température, humidité, irradiation, etc...) avec les valeurs suivantes :

- Température $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Flux air humide = $68,8\text{ g.h}^{-1}$.
- Humidité relative %HR = 20%.
- Débit dose de $1,9\text{ kGy.h}^{-1}$
- Durée d'irradiation = 30h (dose intégrée 57 kGy).

L'installation EPICUR (Figure 98) se compose d'un irradiateur panoramique à rayonnement gamma (6 sources de ^{60}Co délivrant un débit d'irradiation moyen de quelques kGy.h^{-1}) qui permet de simuler l'effet du rayonnement lors d'un accident. Il est situé dans une chambre à côté d'une boîte à gants recevant les échantillons d'adsorbants (MOF) piégeant l'iode marqué radioactif. La boucle d'essai comprend un réservoir cylindrique d'irradiation en inox (4,8L) où sont empilés trois pots (notés #1, #2 et #3) traversés par un flux d'air humide. Le pot fermé #1 contient UiO-66_NH₂ piégeant l'iode marqué (correspondant à l'échantillon A de l'expérience précédente) et reçoit en premier le flux d'air humide. Les deux autres pots (#2 et #3) contenant UiO-66_NH₂ qui n'a pas été au contact de l'iode) sont successivement mis en pile, en aval du pot #1 afin de mesurer en fin d'expérience, la quantité d'iode marqué ($^{131}\text{I}_2$) éventuellement re-larguée du pot #1 vers les pots #2 et #3, en raison du passage du flux d'air humide. La température du réservoir est contrôlable de 20 à 140 °C ; la pression est comprise entre 1,2 et 8 bar et différents gaz de balayage à taux d'humidité contrôlé peuvent être injectés dans le réservoir. Le montage possède également un dispositif de filtre appelé « Maypack » afin de déterminer la spéciation de l'iode qui ne serait pas retenu efficacement par l'empilement des trois pots #1, #2 et #3, renfermant le composé UiO-66_NH₂. Ce filtre, placé en aval de l'enceinte comprenant les pots 1, #2 et #3, est constitué de différents pots inox dans lesquels des constituants filtrants spécifiques aux espèces iodées sont insérés. Le filtre « Maypack » est constitué de différents filtres, disposés successivement dans 4 batteries en série :

- 1^{er} batterie : un filtre en fibres de quartz qui arrête les aérosols.
- 2^{ème} batterie : trois filtres de fibres de cuivre recouverts par un dépôt d'argent qui retiennent uniquement l'iode moléculaire.

- 3^{ème} batterie : un second groupe de trois filtres de fibres de cuivre recouverts par un dépôt d'argent qui retiennent uniquement l'iode moléculaire ayant traversé la batterie précédente.
- 4^{ème} batterie : trois filtres de charbon actif imprégnés en iodure de potassium, qui piègent toutes les espèces iodées qui n'auraient pas été retenues par les premiers pots, dont les iodes organiques (par exemple CH₃I).

Au-dessus de chaque batterie est disposé un compteur gamma pour évaluer la cinétique de piégeage d'iode par le filtre « Maypack ».

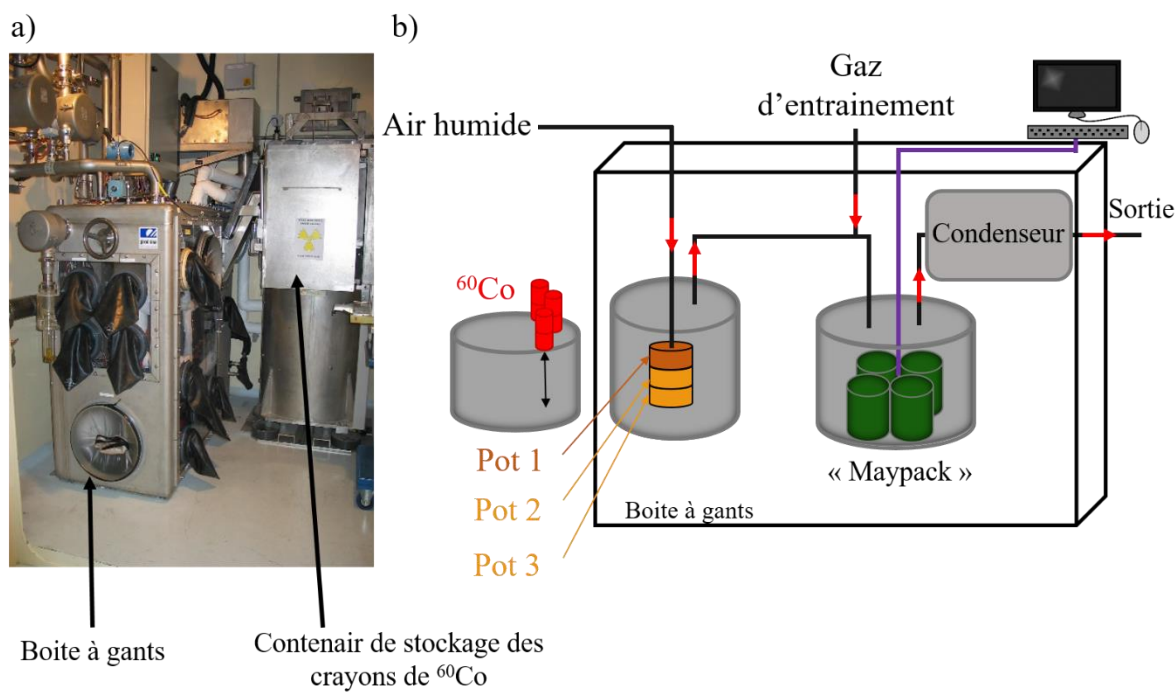


Figure 98 : a) photographie et b) schéma explicatif de l'installation EPICUR.

La quantification de relargage de l'iode marqué ¹³¹I₂ est divisée en trois étapes (Figure 99) : la phase de pré-irradiation, la phase d'irradiation et la phase de post-irradiation.

- Durant la phase de pré-irradiation, les matériaux sont soumis à un flux d'air à 20% d'humidité relative (à un débit de 68,8 g.h⁻¹ et un débit de vapeur d'eau de 5,5 g.h⁻¹) et à une température de 120 °C. Cette étape (7 heures) vérifie si les seules actions de la température et d'humidité suffisent à revolatiliser l'iode. Dans cette étape, la source de ⁶⁰Co est confinée dans une enceinte de stockage étanche aux radiations gamma (Figure 98.a).

- Durant une deuxième phase (30 heures), une exposition au ⁶⁰Co (six sources de ⁶⁰Co) délivrant un débit de dose de 1,9 kGy.h⁻¹ s'ajoute aux conditions rencontrées précédemment. Dans ce cas, la source de ⁶⁰Co est déplacée auprès de la boîte à gants contenant les différents pots et le système de filtre « Maypack ».
- Enfin, durant une troisième phase (post-irradiation) de 5 heures, les conditions d'expérience de la phase de pré-irradiation sont reprises. La source de ⁶⁰Co est remise dans son container étanche (Figure 98.a). Cette étape permet d'estimer la re-volatilisation de l'iode résiduel ¹²⁷I₂/¹³¹I₂ qui serait due à la dégradation de la charpente MOF engendrée par l'irradiation gamma. Ensuite, les composés UiO-66_NH₂ contenus dans les trois pots #1, #2 et #3, sont séchés pendant 1 heure par un flux d'air sec à 120 °C.

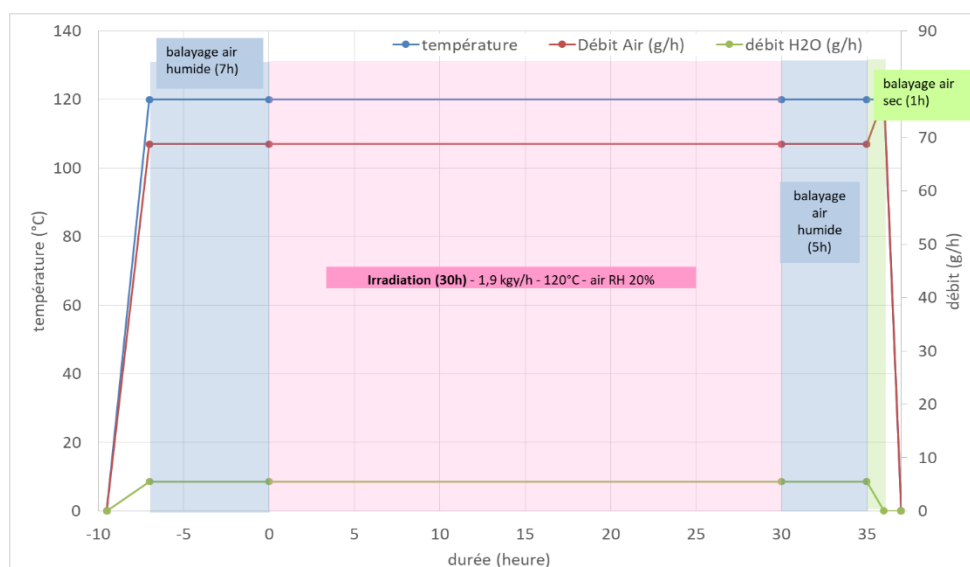


Figure 99 : Graphique de la température, du débit d'eau et du débit d'air au cours de trois phases de l'expérience EPICUR.

En fin d'essai, chaque système de filtre (pots #1, #2 et #3 et « Maypack ») est démonté et compté séparément par spectrométrie gamma, afin de déterminer plus précisément l'activité en ¹³¹I.

7.2. Résultats

Pour la préparation de l'échantillon (étape de chargement), les opérateurs ont rempli deux pots d'essai A et B de granulés de UiO-66_NH₂ (3,4 g chacun). Après cette préparation, ils ont mesuré une quantité de 26,6 mg d'iode total (¹²⁷I₂/¹³¹I₂) dans ce pot A, ce qui équivaut à un taux de piégeage en iode de 7.8 mg.g⁻¹_(UiO-66_NH₂). Cette valeur est bien inférieure à limite de saturation du UiO-66_NH₂ (jusqu'à 568 mgI₂.g⁻¹) du fait de la faible quantité d'iode générée lors du marquage.

Durant l'expérience sur le banc EPICUR, aucune trace de ¹³¹I n'a été relevée dans le dispositif « Maypack ». L'iode est donc resté piégé complètement dans le composé UiO-66_NH₂ (pot #1 d'essai + pots additionnels #2 et #3). Néanmoins, après l'essai, le comptage séparé des trois pots #1, #2 et #3 révèle une faible activité (0,8% comparée à celle mesurée dans #1) dans le pot additionnel #2, et aucune dans le pot #3. Cette observation peut être expliquée par deux hypothèses, soit par un léger relargage de l'iode du pot #1 vers le pot #2, soit par un transfert de poudre du pot #1 vers le pot #2 sous l'action du flux gazeux d'air humide (entraînement mécanique). En effet, les granulés de UiO-66_NH₂ pourraient subir une légère abrasion de surface sous l'effet des conditions accidentelles ou de la contrainte mécanique liée à leur compactage dans le pot d'essai.

7.3. Analyses du MOF après l'expérience EPICUR

L'utilisation de ¹³¹I nécessite certaines précautions, notamment l'attente de la décroissance de celui-ci avant de procéder à des analyses ultérieures des matériaux dans un laboratoire académique comme le nôtre. ¹³¹I ayant un temps de demi-vie d'environ 8 jours, les échantillons ont donc été stockés pendant 8 mois après l'expérience afin de s'assurer de l'absence totale de l'isotope 131, avant leur transfert dans le laboratoire académique à Lille. Après cette période, les échantillons sont considérés comme non-radioactifs et peuvent être manipulés sans précaution particulière.

Après avoir récupéré les composés UiO-66_NH₂, nous les avons caractérisés visuellement, par diffraction des rayons X et par adsorption d'azote. D'après les photographies (Figure 100) des composés avant et après les tests EPICUR, nous remarquons la destruction de certains des granulés et un changement de couleur avec des granulés blanc jaunâtre, qui s'assombrissent légèrement (Figure 100). Nous avons attribué ce changement de couleur à l'insertion de l'iode dans le MOF.



Figure 100 : Photographie des sphères de MOF UiO-66_NH₂ avant et après de test EPICUR.

Les diffractogrammes RX du composé testé sur EPICUR, présentés Figure 101, ne présentent pas de changement majeur et confirment la bonne stabilité du UiO-66_NH₂, dans les conditions sévères de l'expérience (flux air humide, 120 °C, rayonnement gamma).

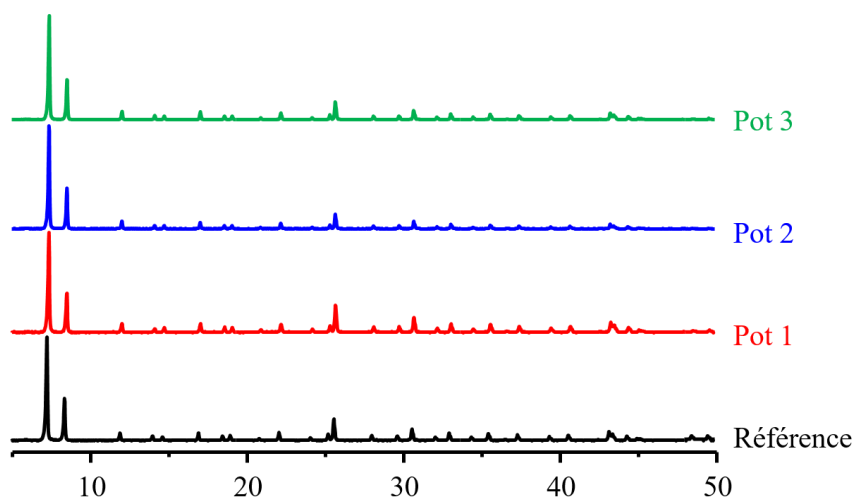


Figure 101 : Comparaison des diffractogrammes du MOF UiO-66_NH₂ testé sur l'installation EPICUR et de la référence, (λ_{Cu} ; 2θ).

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77K montrent une très légère augmentation de 1 à 3% (747 → 797_(EPICUR) m².g⁻¹) de la surface spécifique pour les trois pots #1, #2 et #3, mais elle demeure peu significative si l'on considère l'incertitude de la mesure (Tableau 34). Cette tendance n'est pas surprenante au vu des résultats obtenus lors de l'étude de la résistance face aux irradiations gamma réalisée sur l'installation IRMA.

Tableau 34 : Récapitulatif des surfaces spécifiques (BET) de UiO-66-NH₂ mis en forme MF-3 avant et après l'expérience EPICUR.

	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{mp} (m ³ .g ⁻¹)	Résistance mécanique d'écrasement (N)
MF-3 avant EPICUR	747 ± 19	0,28	0,32 ± 0,16
Pot #1 (pot marqué)	770 ± 18	0,35	0,45 ± 0,24
Pot additionnel #2	797 ± 19	0,36	0,59 ± 0,20
Pot additionnel #3	774 ± 19	0,35	0,47 ± 0,18

Les résistances à l'écrasement mécanique des granulés de UiO-66-NH₂ augmentent légèrement après l'expérience EPICUR, avec une valeur variant de 0,45 à 0,59 N. La même remarque a été faite lors de l'exposition des granulés à la vapeur d'eau (paragraphe 5), mais encore une fois les valeurs restent dans les incertitudes de mesures.

8. Calcul du facteur de décontamination pour l'adsorption de l'iode dans UiO-66-NH₂ (SAFARI)

L'efficacité de filtration se caractérise par un paramètre appelé le facteur de décontamination (DF), permettant de quantifier les capacités de piégeage d'un matériau vis-à-vis d'un polluant. Pour rappel, le DF est issu de l'équation : $DF = \frac{C_{amont}}{C_{aval}}$ où C est la concentration de l'espèce à piéger, ici l'iode. Au vu de la configuration du dispositif de transfert précédemment utilisé pour le marquage, il était impossible de calculer le DF pour UiO-66-NH₂ (pas de contrôle de la vitesse de passage).

Nous avons donc réalisé une autre expérience sur le banc de filtration appelé SAFARI (meaSurement of filtrAtion eFfiency of mAterial with regard to Ruthenium or Iodine) développé dans le même laboratoire L2EC et qui utilise l'iode naturel stable (¹²⁷I). SAFARI, à la différence de l'installation à Lille, se rapproche des conditions accidentelles (air, humidité et température).

8.1. Description de l'installation SAFARI

Le schéma du dispositif est représenté Figure 102. Comme pour le banc de filtration de Lille (chapitre 2), il est divisé en trois parties : la génération de l'iode (encadré rouge), la filtration (encadré vert) et le barbotage pour piégeage de l'iode non retenu par le composé MOF (encadré bleu).

L'iode gazeux est généré dans un four à perméation (VICI 150-C) chauffé à 100 °C, avec à l'intérieur, 3 tubes contenant des paillettes de diiode solide (VICI, 19,2 cm/tube). L'iode gazeux est porté par un gaz vecteur provenant d'une bouteille d'air comprimé, contrôlé par un débitmètre réglé à 0,13 g.min⁻¹ (0,1 Nl/min). Dans ces conditions, la cinétique de génération d'iode gazeux est mesurée à 2,1x10⁻⁸ mol (I) /min. Il est mélangé à un flux d'air humide (humidité relative de 20% à 120 °C) issu d'un générateur de vapeur délivrant un débit d'air de 7,7 g.h⁻¹ et un débit d'eau de 6,2 g.h⁻¹.

L'échantillon de granulés de UiO-66_NH₂ (MF-3) est disposé dans une colonne en verre de 1 cm de diamètre, sur une hauteur d'environ 3,5 cm (représentant 0,95 g de UiO-66_NH₂, maintenue à une température de 120 °C. L'iode traverse la phase UiO-66_NH₂ à une vitesse de 10 cm.s⁻¹. L'iode non retenu est conduit dans des barboteurs contenant une solution de soude 0,1 mol.L⁻¹. Cette solution est ensuite dosée par ICP-MS.

L'expérience du flux d'iode avec un mélange air/vapeur d'eau à une humidité relative de 20%, à travers l'échantillon de UiO-66_NH₂, est réalisée pendant 48 heures.

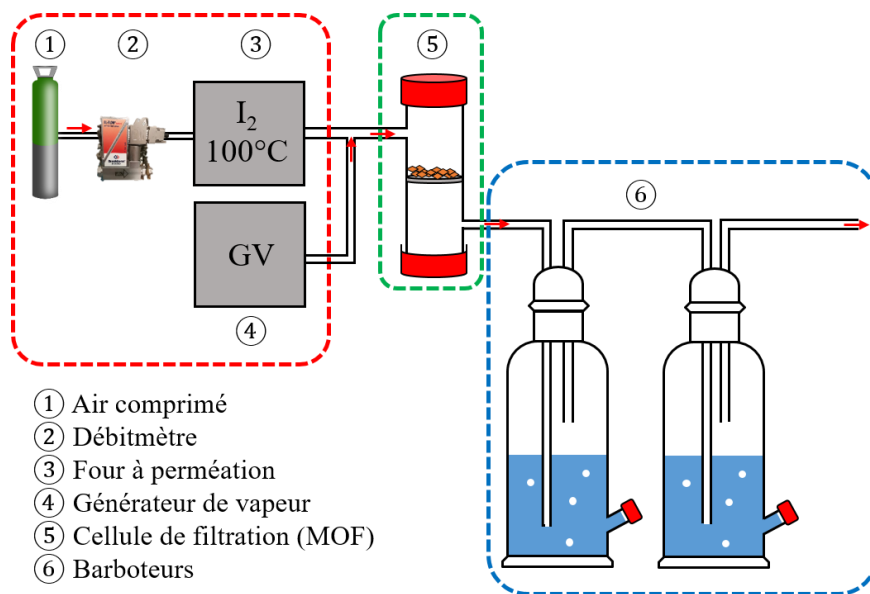


Figure 102 : Schéma du banc SAFARI pour le calcul du DF du UiO-66_NH₂ dans le cas du piégeage de l'iode gazeux.

8.2. Facteur de décontamination de l'iode dans UiO-66_NH₂

L'analyse régulière des barboteurs n'a révélé aucune trace d'iode, indiquant que UiO-66_NH₂ retient l'ensemble de l'iode généré sur une période de 48 h. Cela représente une capacité de piégeage minimal de 8 mg par gramme de UiO-66_NH₂. Aussi, en considérant la limite de détection de l'ICP-MS de 0,5 ppb (soit $\sim 4 \times 10^{-9}$ mol.L⁻¹ d'iode) pour estimer la concentration en iode en aval du UiO-66_NH₂, le DF est estimé à une valeur supérieure à 30 000 après 2 jours. Ces valeurs sont sans doute significativement inférieures à la capacité de piégeage maximale du matériau car le flux d'iode gazeux n'a traversé que la moitié du lit des granules de UiO-66_NH₂ (Figure 103). Le facteur de décontamination du MOF testé est largement supérieur à celui des charbons actifs (DF = 10 000 à 40 °C et diminue à 100 à 70 °C) ^[27] et est également supérieur à celui des zéolithes de type AgX qui est de l'ordre de 1 000 à 10 000 à 90 °C. ^[28]

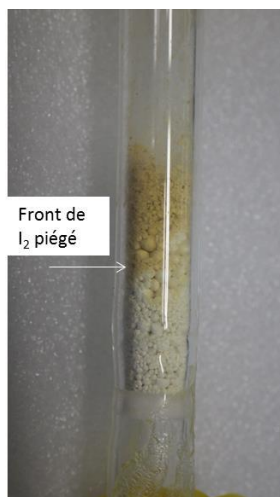


Figure 103 : Photographie de la cellule de filtration contenant UiO-66_NH₂ après deux jours d'exposition à l'iode sur le banc SAFARI.

9. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons vu plusieurs résultats marquants. En effet, nous avons prouvé qu'à l'échelle de notre laboratoire, nous pouvons synthétiser deux MOFs de type UiO en quantité de l'ordre de la centaine de gramme. Ensuite, ces deux matériaux (UiO-66 et UiO-66_NH₂) ont été mis en forme par un procédé appelé granulation humide « binderless » pour obtenir des sphères de taille millimétrique. Grâce aux analyses DRX et infrarouge, nous avons vu que le processus de mise en forme n'altère pas la structure des composés.

Ces sphères de UiO-66 et UiO-66_NH₂ ont montré une résistance mécanique d'écrasement comprise entre 0,2 et 0,7 N. Ces valeurs sont bien inférieures aux valeurs de la littérature, 2,5 et 4,7 N pour les UiO-66_NH₂ et UiO-66 respectivement.^[12] Néanmoins, nos valeurs ne sont pas comparables car les procédés de mise en forme sont différents (ajout d'un liant renforçant les sphères). En prévision des essais étudiant l'immobilisation de l'iode radioactif (EPICUR) dans le UiO-66_NH₂, nous avons étudié la résistance de ce composé face à la vapeur d'eau. Les résultats montrent que la poudre, ainsi que le solide mis en forme de UiO-66_NH₂ ont une très bonne résistance face à la vapeur d'eau.

Ensuite, toujours en prévision des essais EPICUR, les deux composés UiO-66 et UiO-66_NH₂ mis en forme ont été irradiés dans l'installation IRMA à une dose de 2 MGy. Les résultats montrent que l'irradiation n'a pas d'impact sur la résistance mécanique d'écrasement des sphères. Néanmoins le composé UiO-66 montre une légère baisse de sa surface spécifique (environ 10%), alors que le UiO-66_NH₂ montre une très légère hausse. Ensuite, les deux composés (poudres) séchés de UiO-66 et UiO-66_NH₂ ont été immergés dans l'eau et irradiés. Nous voyons que les deux MOFs UiO-66 et UiO-66_NH₂ n'ont pas le même comportement. En effet, là où le UiO-66_NH₂ ne semble être affecté ni par l'eau, ni par les irradiations (pas de perte de S_{BET}), le UiO-66 lui perd 23% de surface spécifique (BET) lorsqu'il est sec et irradié, 27% lorsqu'il est immergé dans l'eau et ce dernier perd encore 10% lorsqu'il est irradié.

Enfin, le composé semblant être le plus résistant (UiO-66_NH₂) a été testé sur l'installation EPICUR. Cette installation permet d'étudier l'immobilisation de l'iode-127 marqué par de l'iode-131, dans les conditions proches de celles rencontrées dans un accident nucléaire (température : 120 °C, humidité : %20HR, irradiation gamma de 1,9 KG.h⁻¹ pendant 30 h). Cette expérience a prouvé que le MOF UiO-66_NH₂ mis en forme est capable d'immobiliser l'iode au sein de sa structure malgré les conditions drastiques rencontrées dans EPICUR. De plus, le calcul du facteur de décontamination a été mesuré pour le MOF UiO-66_NH₂ mis en forme. Il montre un DF sous-estimé de 30 000 après deux jours d'exposition à l'iode sur le banc SAFARI (température 100 °C et humidité 20%HR).

En parallèle une étude a été menée sur l'influence du modulateur de synthèse du UiO-66 sur la résistance face aux radiations gamma. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 les modulateurs génèrent des défauts dans les UiO-66 correspondant. Ces défauts influent sur la

résistance des MOFs face aux irradiations gamma. En effet, plus le UiO-66 contient de défauts (UiO-66_(HCl)) plus il est résistant face aux irradiations gamma et au contraire, le MOF contenant le moins de défauts (UiO-66_(SM)) est le moins résistant.

10. Bibliographie

- [1] A. S. Munn, F. Millange, M. Frigoli, N. Guillou, C. Falaise, V. Stevenson, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Cibir, R. I. Walton, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8108–8114.
- [2] C. Falaise, C. Volkringer, R. Giovine, B. Prelot, M. Huve, T. Loiseau, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 12010–12014.
- [3] D. F. Sava, M. A. Rodriguez, K. W. Chapman, P. J. Chupas, J. A. Greathouse, P. S. Crozier, T. M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12398–12401.
- [4] S. M. Iveson, J. D. Litster, K. Hapgood, B. J. Ennis, *Powder Technol.* **2001**, *117*, 3–39.
- [5] B. Valizadeh, T. N. Nguyen, K. C. Stylianou, *Polyhedron* **2018**, *145*, 1–15.
- [6] U.-H. Lee, A. H. Valekar, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, *Chem. Met. Fram. Synth. Charact. Appl.* **2016**, 551–572.
- [7] L. Li, J. Yao, P. Xiao, J. Shang, Y. Feng, P. A. Webley, H. Wang, *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291*, 2711–2717.
- [8] A. I. Spjelkavik, Aarti, S. Divekar, T. Didriksen, R. Blom, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, n/a-n/a.
- [9] M. J. Regufe, J. Tamajon, A. M. Ribeiro, A. Ferreira, U. H. Lee, Y. K. Hwang, J. S. Chang, C. Serre, J. M. Loureiro, A. E. Rodrigues, *Energy and Fuels* **2015**, *29*, 4654–4664.
- [10] J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, A. Swartbooi, B. C. North, M. Mathe, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 4617–4622.
- [11] P. J. Kim, Y. W. You, H. Park, J. S. Chang, Y. S. Bae, C. H. Lee, J. K. Suh, *Chem. Eng. J.* **2015**, *262*, 683–690.
- [12] A. H. Valekar, S. G. Lee, K. H. Cho, U. H. Lee, J. S. Lee, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, S. J. Cho, J. S. Chang, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 55767–55777.
- [13] Y. Khabzina, J. Dhainaut, M. Ahlhelm, H. J. Richter, H. Reinsch, N. Stock, D. Farrusseng, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 8200–8208.
- [14] J. Cousin-saint-remi, S. Van Der Perre, T. Segato, M. Delplancke, S. Goderis, H. Terryn, G. Baron, J. Denayer, **2019**, DOI 10.1021/acsami.9b00521.
- [15] D. W. Lee, T. Didriksen, U. Olsbye, R. Blom, C. A. Grande, *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *235*, 116182.
- [16] B. Johansson, G. Alderborn, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2001**, *52*, 347–357.
- [17] R. Giovine, Utilisation de Méthodes Avancées En RMN Des Solides Pour La Caractérisation de Matériaux de Type Metal-Organic Framework : Étude de Transformations Structurales et Des Effets de La Vapeur d ' Eau ., Lille, **2018**.
- [18] R. Giovine, F. Pourpoint, S. Duval, O. Lafon, J. P. Amoureux, T. Loiseau, C. Volkringer, *Cryst. Growth Des.*

- 2018**, 18, 6681–6693.
- [19] C. Volkringer, C. Falaise, P. Devaux, R. Giovine, V. Stevenson, F. Pourpoint, O. Lafon, M. Osmond, C. Jeanjacques, B. Marcillaud, et al., *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12502–12505.
- [20] N. Robert, J. Cherry, ‘Les rayonnements ionisants’, can be found under <http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo048.htm>, **n.d.**
- [21] C. J. Hochenadel, *J. Phys. Chem.* **1952**, 56, 587–594.
- [22] J. Jiménez-Becerril, A. Moreno-López, M. Jiménez-Reyes, *Nukleonika* **2016**, 61, 473–476.
- [23] G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 3749–3761.
- [24] X. Feng, J. Hajek, H. S. Jena, G. Wang, S. K. P. Veerapandian, R. Morent, N. De Geyter, K. Leyssens, A. E. J. Hoffman, V. Meynen, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 3174–3183.
- [25] S. K. Elsaidi, M. H. Mohamed, A. S. Helal, M. Galanek, T. Pham, S. Suepaul, B. Space, D. Hopkinson, P. K. Thallapally, J. Li, *Nat. Commun.* **2020**, 11, 1–8.
- [26] S. Dushman, *J. Phys. Chem.* **1904**, 8, 453–482.
- [27] H. Deuber, in *Proc. 18th DOE Nucl. Airborne Waste Manag. Air Clean. Conf. Conf. 840806*, U.S. Dep. Energy, *Harvard Air Clean. Lab. Balt. Maryl.*, **1984**, pp. 44–64.
- [28] J. Wilhelm, J. Furrer, E. Schultes, in *Proc. Fourteenth ERDA Air Clean. Conf.*, **1963**.

Chapitre IV

Etude de la capture de RuO_4 gazeux par le
composé MOF UiO-66- NH_2

Chapitre IV

Ce dernier chapitre expose les premiers travaux expérimentaux sur la capture du tétraoxyde de ruthénium (RuO_4) gazeux par un matériau MOF, le UiO-66- NH_2 . Ce composé a été sélectionné pour donner suite aux travaux précédents rapportant sa capacité d'adsorption de l'iode gazeux et à sa stabilité face aux irradiations gamma et à l'humidité. Cette étude a été réalisée à l'aide du banc de filtration nommé SAFARI localisé au laboratoire L2EC à Cadarache.^[1] Pour rappel, il n'existe qu'une seule étude sur la capture de RuO_4 gazeux dans des matériaux poreux (zéolithes) par Kepak *et al.*^[2]. Les auteurs montrent qu'à haute température ($> 120^\circ\text{C}$) en présence de la zéolithe clinoptilolite, le RuO_4 se dégrade en RuO_2 . D'après Nerisson *et al.*^[1], cette dégradation serait plutôt associée à une dégradation thermique, car ces derniers observent une dégradation à haute température du RuO_4 au contact d'un filtre à sable.

1. Présentation du Banc SAFARI

1.1. Description du montage

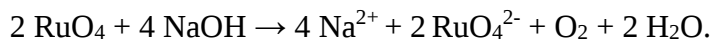
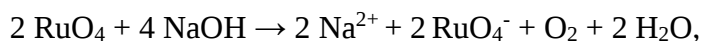
Le banc SAFARI (meSure de l'efficAcité de Filtration de mAtériaux vis-à-vis du Ruthénium et de l'Iode) a été précédemment employé au cours du chapitre 3, afin de déterminer le facteur de décontamination (DF) de UiO-66- NH_2 vis-à-vis de l'iode. La Figure 104 présente le montage dans une configuration adaptée au piégeage du ruthénium. Il est utilisé sous une sorbonne ventilée et divisée en trois modules, correspondant respectivement à la génération, à la filtration et au barbotage du RuO_4 gazeux.

- La génération de la forme gazeuse RuO_4 , s'effectue à l'aide d'une colonne en verre (hauteur : 10 cm ; diamètre : 4 cm), avec deux verres frittés aux extrémités, contenant de la poudre noire commerciale de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (≈ 550 mg, donnée fabricant Merck 54%wt de Ru). L'obtention du RuO_4 gazeux est réalisée par une réaction d'ozonation de l'oxyde pulvérulent $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$:
$$\text{RuO}_{2(s)} + 2/3 \text{O}_{3(g)} \rightarrow \text{RuO}_{4(g)}.$$

L'ozone est produit par un générateur spécifique (ozoneur de marque Anseros) à partir du dioxygène. Avec un débit de O_2 égal à $0,06 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$, la concentration d'ozone est stabilisée à $[\text{O}_3] = 75 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, à température ambiante.
- Le flux gazeux qui en résulte contient le mélange de RuO_4 orangé et l'ozone, qui rencontre ensuite le dispositif de filtration dans une colonne chauffée à 50°C . L'échantillon de UiO-66- NH_2 est placé dans une canne en verre, sur un support constitué d'un morceau de laine de roche. Un appoint de

gaz inerte (Ar) permet d'obtenir la vitesse de passage souhaitée sur le dispositif de filtration (débit Ar : 0,04 NL.min⁻¹).

- Le flux gazeux est ensuite guidé vers le module de barbotage en sortie de montage, composé de deux à trois barboteurs, munis de piquages de prélèvement et remplis de solution aqueuse NaOH (0,05 M selon configuration). Le premier bulleur est équipé d'une double enveloppe permettant le refroidissement de celui-ci par de l'eau thermostatée à 5°C (meilleur piégeage de RuO₄ à froid).^[3] Les barboteurs suivants sont sans double enveloppe (bulleurs de garde à température ambiante), et permettent par sécurité de piéger intégralement RuO₄ résiduel par barbotage, avant rejet vers la sorbonne. Dans la solution de NaOH, RuO₄ se dissout sous forme de perruthénate (RuO₄⁻) et/ou ruthénate (RuO₄²⁻), selon les équations suivantes :



Ce ruthénium non piégé par UiO-66-NH₂, est ensuite quantifié par dosage ICP-AES (prélèvements séquentiels dans les bulleurs tout au long de chaque essai).

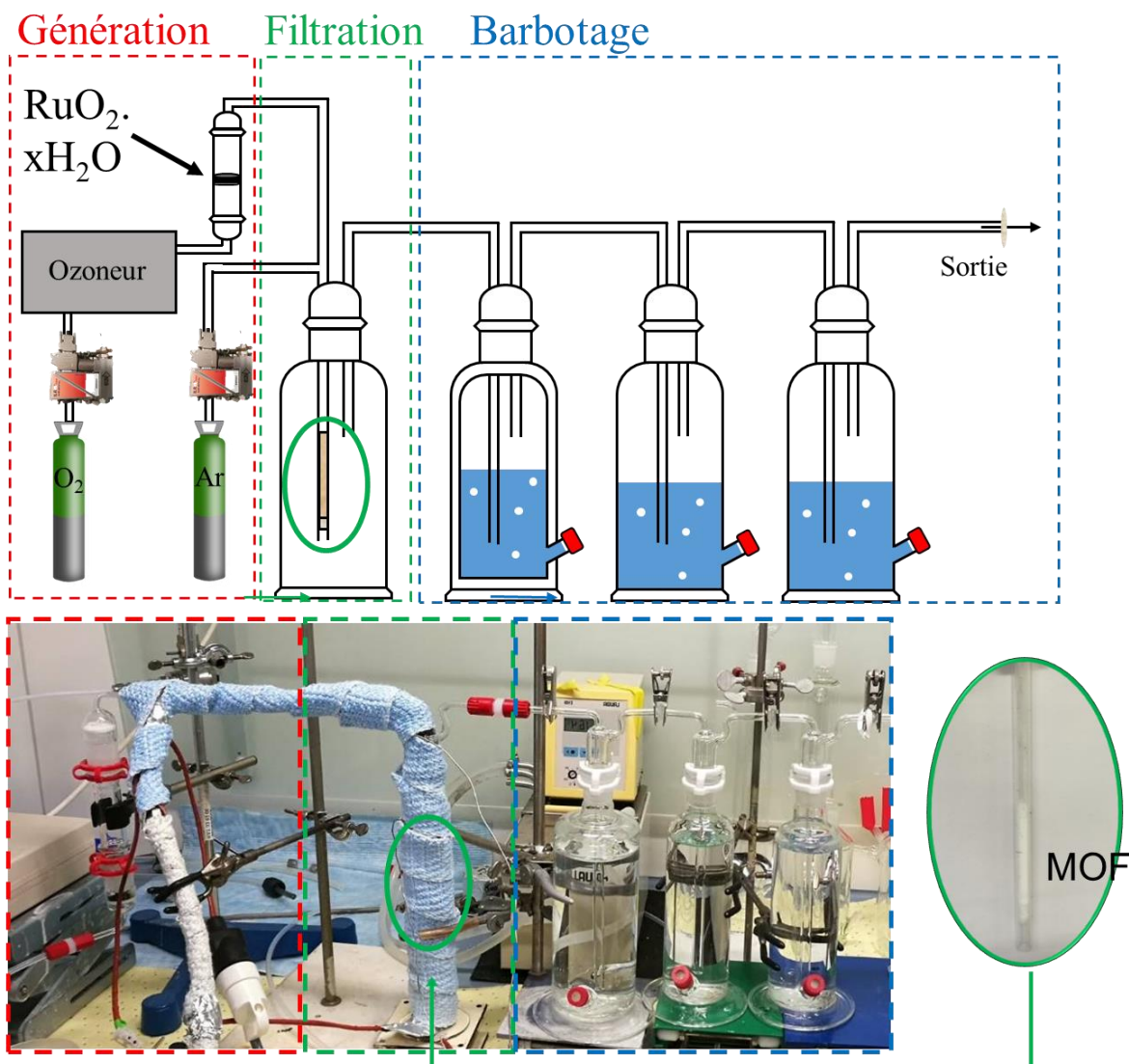


Figure 104 : Schéma explicatif et photographie du banc de filtration du RuO_4 gazeux appelé SAFARI.

1.2. Calcul du facteur de décontamination

L'objectif de cette expérience est la mesure de l'efficacité de filtration du lit de UiO-66-NH_2 , laquelle se traduit par un facteur de décontamination abrégé par le sigle DF (*Decontamination Factor*). Cette grandeur est classiquement estimée en calculant le rapport des concentrations en ruthénium dans le flux gazeux : $\text{DF}_{\text{Ru}} = [\text{RuO}_4]_{\text{amont}} / [\text{RuO}_4]_{\text{aval}}$. Ici, les concentrations $[\text{RuO}_4]$ amont et aval du dispositif n'étant pas facilement accessibles simultanément lors d'un même essai, la procédure suivante a été effectuée pour chaque essai :

- étape 1 : essai à « blanc », dans les conditions expérimentales souhaitées, sans l'équipement de filtration,

- étape 2 : essai « complet », dans les conditions strictement identiques à l'essai à blanc, avec mise en place de l'équipement de filtration.

Ainsi, le DF_{Ru} est calculé comme suit : $DF_{Ru} = [RuO_4]_{blanc}/[RuO_4]_{complet}$, en admettant que la génération de RuO_4 soit bien reproductible entre l'essai « blanc » et l'essai « complet ».

Dans le cas présent, la colonne de filtration est vide lors de l'étape 1 et contient le lit de solide MOF lors de l'étape 2, tous les paramètres étant identiques par ailleurs.

Cette procédure permet d'estimer les capacités de rétention du $UiO-66-NH_2$, par différence entre les quantités de ruthénium dosées à blanc et celles mesurées lors de l'essai complet. En pratique, l'évolution de DF_{Ru} au cours de l'essai est estimée à partir des quantités cumulées totales de RuO_4 récoltées dans les bulleurs : à chaque prélèvement, $DF_{Ru} = (masse\ RuO_4\ cumulée)_{blanc}/(masse\ RuO_4\ cumulée)_{complet}$. Les prélèvements sont réalisés à l'aide de seringues de 5 mL pour chaque mesure.

L'analyse des bulleurs par ICP-AES lors de l'essai à blanc, montre en moyenne une production de 100 mg de RuO_4 sur un délai de 2h15 (Figure 105).

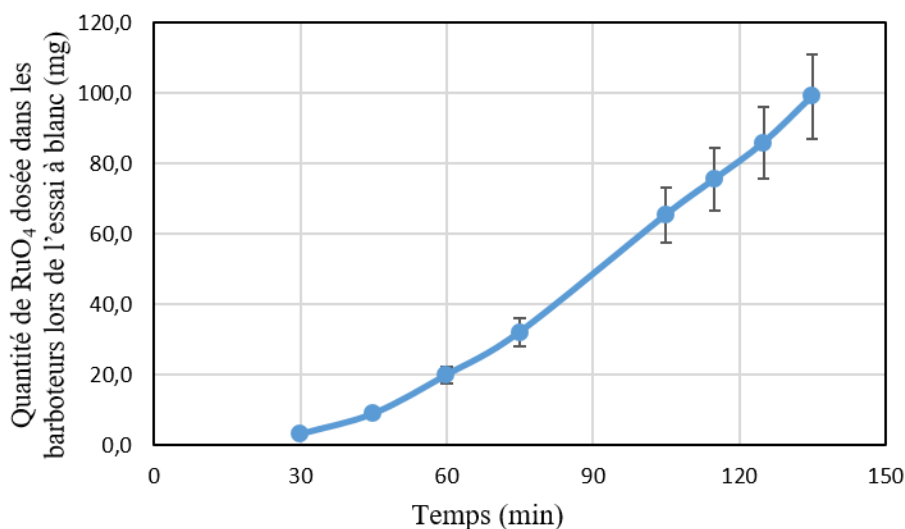


Figure 105 : Quantité de RuO_4 produit lors de l'essai à « blanc ».

Visuellement, nous pouvons facilement observer que lorsque les vapeurs gazeuses de RuO_4 atteignent le barboteur, celui-ci se colore tout d'abord en jaune puis en marron (Figure 106). Pour nos essais, cette indication visuelle donne une estimation rapide de la percée du RuO_4 à travers le $UiO-66-NH_2$.

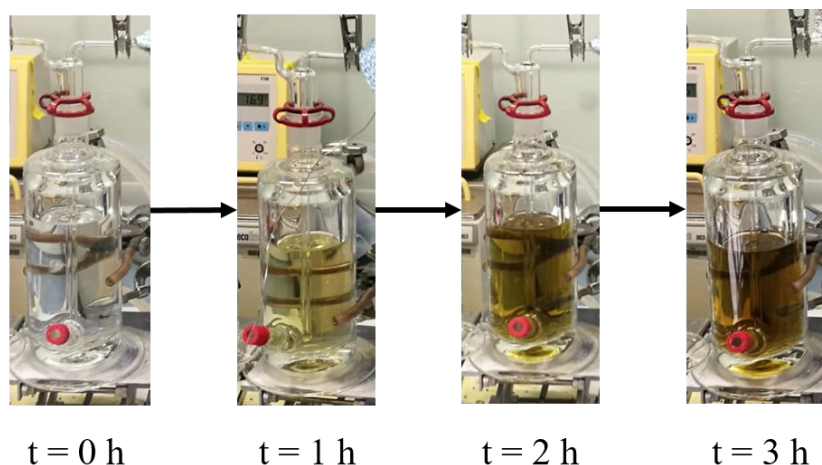


Figure 106 : Photographies du changement de couleur de la solution de NaOH dans les barboteurs pendant la mesure du blanc.

2. Protocole d'un essai avec mise en place du composé MOF UiO-66_NH₂

L'échantillon de UiO-66_NH₂, employé au cours de cette expérience, est identique à celui utilisé dans le chapitre 2 pour les mesures d'adsorption de l'iode gazeux. Il est issu d'une synthèse associant le modulateur acide formique résultant à la formule chimique $(\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC_NH}_2)_{4,55}(\text{Formate})_{2,90})$ et une surface spécifique $(825 \pm 8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1})$; son diffractogramme RX, offre la même signature. Le solide UiO-66_NH₂ a été conditionné de la même manière que présentée dans les chapitres précédents. Après le séchage (150 °C), le composé est stocké sous argon dans un pilulier hermétique. Il est ensuite introduit et pesé (96 mg) sous air dans la canne de filtration sur un bouchon de laine de roche qui permet son maintien à l'intérieur de celle-ci. La réaction du RuO₂xH₂O avec l'ozone est effectuée à température ambiante. En revanche, la zone de filtration comprenant l'arrivée de l'argon et la canne contenant l'échantillon UiO-66_NH₂ est thermostatée à 50°C, afin de s'affranchir de fluctuations de température inhérentes au laboratoire sur une journée. Le contrôle de cette température permet également d'éviter la dégradation thermique du RuO₄, typiquement observée pour $T > 100 \text{ °C}$.^[1] Lorsque le montage atteint la température de 50°C, l'ozoneur est allumé et l'expérience commence. Des prélèvements dans les bulleurs sont réalisés toutes les 30 minutes jusqu'à 3 h.

3. Calcul du facteur de décontamination pour le composé UiO-66_NH₂

Comme dans le cas de la mesure à blanc, la quantité totale de ruthénium présente dans les barboteurs est analysée par ICP-AES (Figure 107). Elles correspondent à la partie aval pour le

calcul du facteur de décontamination. On observe une coloration jaunâtre du premier bulleur après 105 minutes de mise en contact des vapeurs de RuO₄ avec UiO-66_NH₂. Cette observation est corrélée avec une quantité de $0,054 \pm 0,006$ mg de ruthénium qui n'est pas adsorbée par UiO-66_NH₂, indiquant le début de la percée de RuO₄. L'expérience est poursuivie pendant une heure supplémentaire afin de saturer au mieux le solide UiO-66_NH₂ en ruthénium. Il en résulte une poudre de UiO-66_NH₂ qui présente une couleur noire homogène en fin d'expérience.

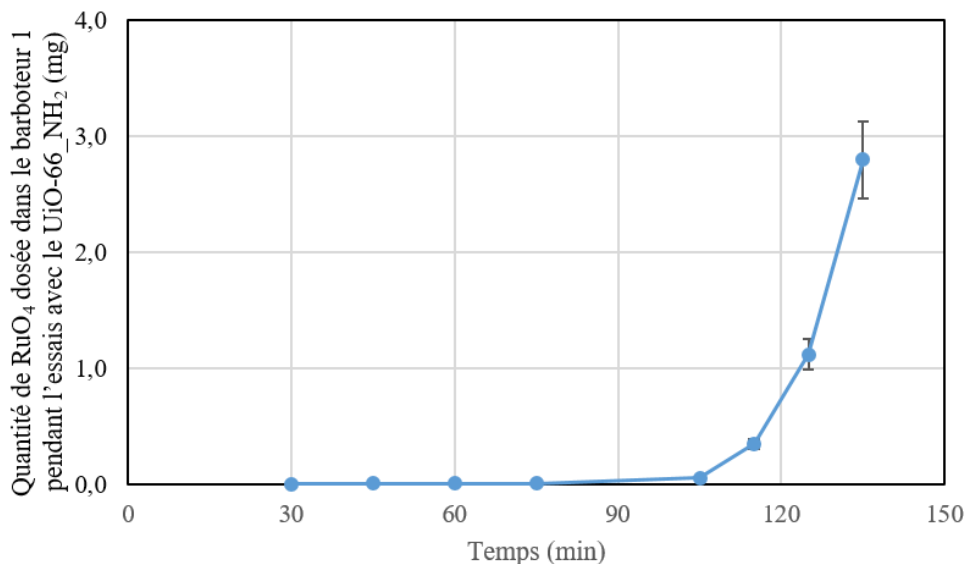


Figure 107 : Évolution de la masse totale de ruthénium recueillie dans les barboteurs au cours de l'expérience de filtration du RuO_{4(g)} par UiO-66_NH₂.

En utilisant la méthode explicitée précédemment (cf. section 1.2), on peut estimer le facteur de décontamination de ruthénium, en fonction du temps pour UiO-66_NH₂ (Tableau 35). On observe ainsi une augmentation linéaire de la valeur du DF_{Ru} (DF_{Ru} = 5764) jusqu'à 75 minutes, suivi d'une chute jusqu'aux environs de 1216 à partir de 105 minutes, puis proche de 1 (DF_{Ru} = 35) à 135 min.

Tableau 35 : Récapitulatif des quantités de RuO₄ en mg mesurées par ICP dans les trois barboteurs et des facteurs de décontamination en fonction du temps.

Temps (min)	Masse de RuO ₄ récoltée dans le barboteur pendant l'essai à blanc (mg)	Masse de RuO ₄ récoltée dans le barboteur pendant l'essai avec le UiO-66_NH ₂ (mg)	DF
30	2,952 ± 0,354	0,005 ± 0,001	569 ± 97
45	8,817 ± 1,058	0,006 ± 0,001	1586 ± 270
60	19,770 ± 2,372	0,006 ± 0,001	3556 ± 605
75	31,934 ± 3,832	0,006 ± 0,001	5745 ± 977
105	65,297 ± 7,836	0,054 ± 0,006	1216 ± 207
115	75,419 ± 9,050	0,348 ± 0,042	216 ± 37
125	85,745 ± 10,289	1,120 ± 0,134	77 ± 13
135	98,940 ± 11,873	2,796 ± 0,336	35 ± 6

La valeur maximale du DF_{Ru} est de 5745 à 75 minutes (Figure 108). Si l'on compare les valeurs de DF_{Ru} obtenues après une heure d'exposition aux vapeurs de RuO₄ dans des conditions similaires (50°C) avec UiO-66_NH₂ (DF_{Ru} = 3556) à d'autres matériaux, celles obtenues avec le MOF sont nettement supérieures. Pour les autres solides filtrants,^{[1][4]} il est rapporté un DF_{Ru} = 1 pour le sable, DF_{Ru} = 2 ou 4 pour les zéolithes de type Ag/13X dopées à l'argent ou de type Y, DF_{Ru} = 2 pour la silice et DF_{Ru} = 2 pour les charbons actifs dopés à l'EDTA ou non. Ces différents composés ne peuvent donc pas être considérés comme des filtres efficaces vis-à-vis de RuO₄.

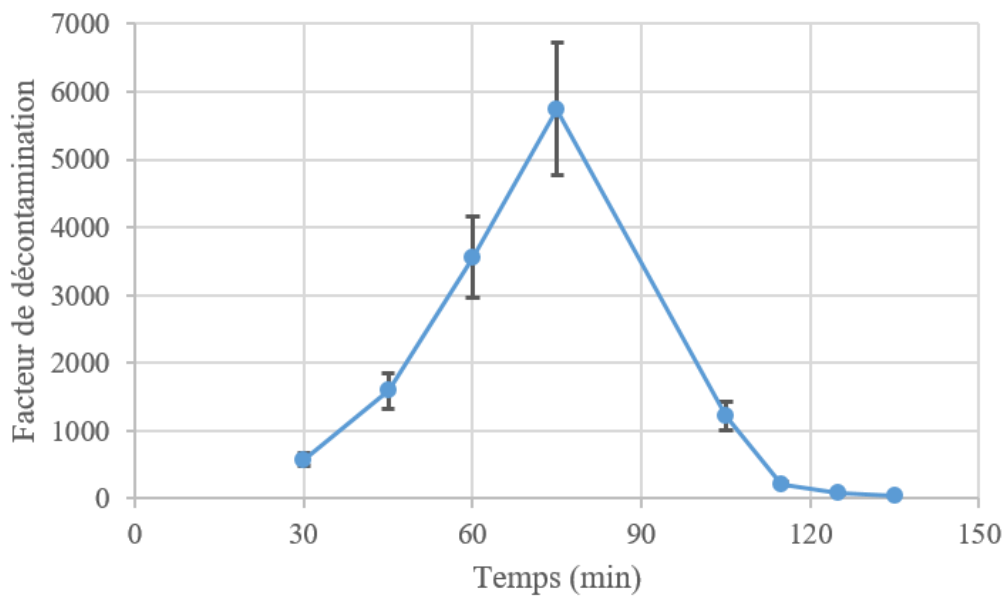


Figure 108 : Évolution de la valeur de DF_{Ru} du UiO-66_NH₂ en fonction du temps.

4. Analyses de l'échantillon de UiO-66_NH₂ après test de filtration du RuO₄

Le démontage de l'installation et le retrait du manchon chauffant autour de la cellule filtrante, permet d'observer l'échantillon de UiO-66_NH₂ après sa mise en contact avec RuO_{4(g)} pendant 2h15. Celui-ci, initialement de couleur jaunâtre avant l'expérience s'est coloré en noir suite au contact avec RuO₄ (Figure 109). Cette couleur est différente des vapeurs de RuO₄ (orangé), mais comparable à celle de l'oxyde de ruthénium RuO₂. N'ayant pas de certitude sur la nature exacte de l'oxyde de ruthénium présent dans le UiO-66_NH₂, ce solide sera appelé RuO_x@UiO-66_NH₂ dans la suite de ce chapitre.

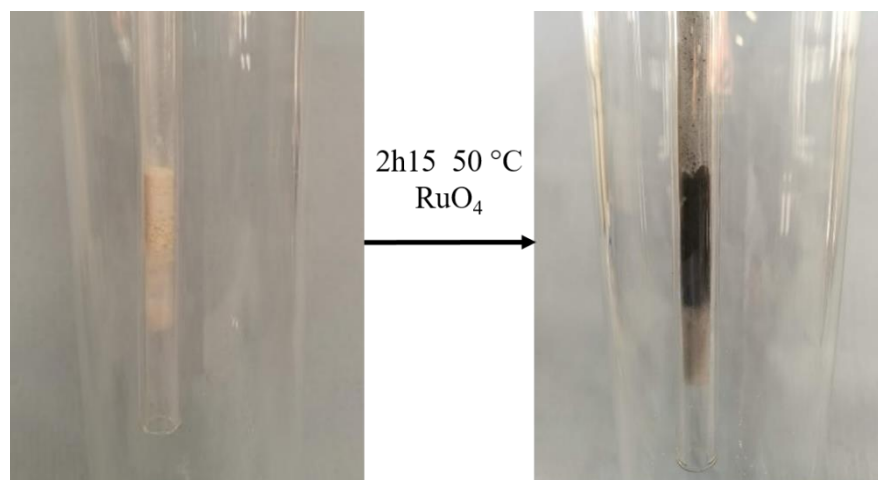


Figure 109 : Photographies de l'échantillon de UiO-66_NH₂ avant et après le test de filtration du RuO₄ pendant 2h15 à 50 °C.

Afin de confirmer l'insertion de RuO₄ au sein de la structure poreuse, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission (MET), en collaboration avec Marielle Huvé de l'UCCS à Lille et à l'aide d'un microscope FEI TITAN Themis 300. Ce dernier est notamment équipé d'une nouvelle génération de correcteur d'aberration, donnant accès à une excellente résolution spatiale (0,7 Å). La préparation de l'échantillon est réalisée sur une grille de cuivre à membrane de carbone. La poudre de RuO_x@UiO-66_NH₂ préalablement broyée, est immergée dans l'éthanol et déposée sur la grille. Ensuite, l'éthanol est évaporé pour ne laisser que le dépôt de poudre.

Avant les analyses par microscopie, les échantillons sont soumis à un vide secondaire dans la chambre d'analyse qui ne conduit à aucun dégazage d'espèces volatiles (telles que RuO₄). Cette première observation prouve que le ruthénium se présente sous une forme solide et non volatile au sein de l'échantillon. En se basant sur la littérature des oxydes de ruthénium (Chapitre 1), seul le dioxyde de ruthénium, RuO₂ présente une forme solide stable à température ambiante.

Les images par microscopie à balayage (Figure 110) montrent que la morphologie des cristaux avant et après exposition au RuO₄ est conservée.

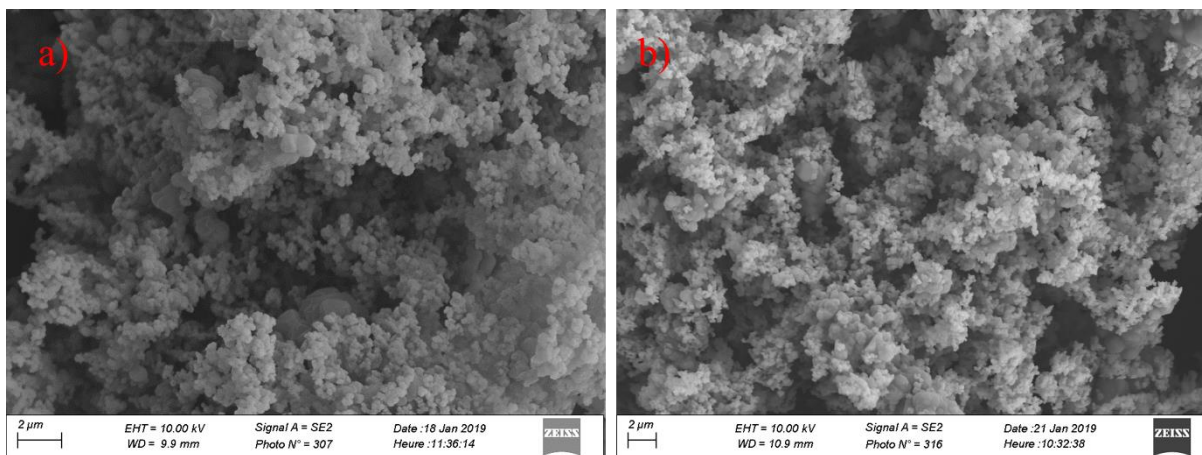


Figure 110 : Images MEB du composé UiO-66_NH₂ a) avant et b) après exposition au RuO₄.

Les images MET (Figure 111.a et c) et METB (Microscopie Electronique en Transmission à Balayage) (Figure 111.b et d) montrent que la morphologie caractéristique des cristaux octaédriques de UiO-66_NH₂ est conservée après l'exposition au RuO₄. Les images METB (Figure 111.b et d) ont également été analysées par la méthode HAADF (*High Angle Annular Dark Field Detector*). Cette technique génère notamment un contraste en fonction du numéro atomique Z des éléments et de l'épaisseur de l'échantillon. Les images issues de cette méthode ne montrent pas d'agglomérats de particules à la surface des cristaux de UiO-66_NH₂, indiquant l'immobilisation du ruthénium au sein de la matrice poreuse.

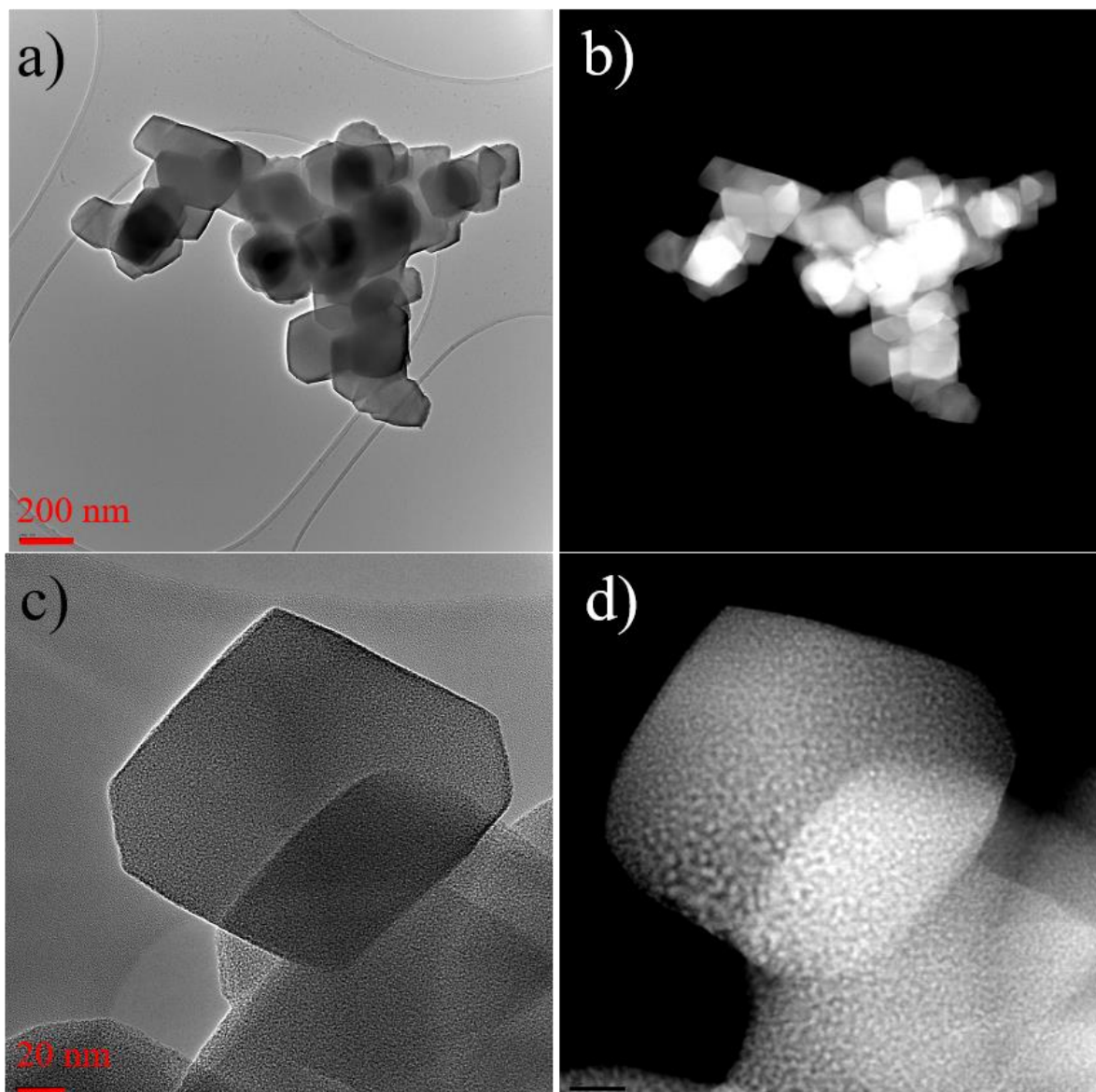


Figure 111 : Images a) et c) TEM et b) et d) METB du composé RuO_x@UiO-66_NH₂.

Dans le cas contraire, la présence de nanoparticules d'oxyde de ruthénium RuO₂ aurait été observée à la surface, comme cela a été montré récemment dans la littérature lors du piégeage de RuO₄ dans le composé MOF-808 (Figure 112).^[5]

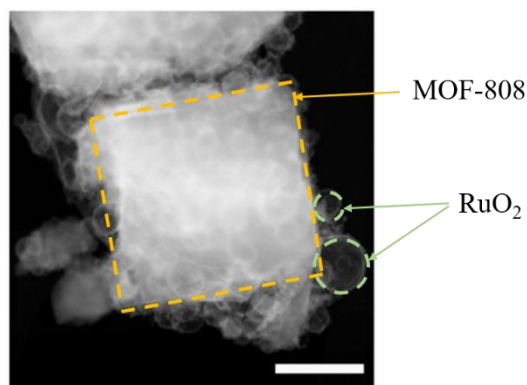


Figure 112 : Image MET de Wang et al.^[5] mettant en évidence les particules de RuO₂ à la périphérie des cristallites de MOF-808.

Une analyse plus précise par microscopie électronique à transmission permet d'obtenir une résolution à l'échelle atomique, mais au détriment de l'utilisation d'un flux d'électrons très élevé, qui est souvent préjudiciable à la stabilité des matériaux MOF en général. De fait, pour notre échantillon, un agrandissement de l'image rend compte de la présence de domaines nanoparticulaires (Figure 113), également présents sur les solides non exposés au ruthénium, et dont les distances interréticulaires de 2,95 et 2,10 Å sont attribuées à un oxyde de zirconium ZrO₂ (orthorhombique *Pnam*)^[6] reflétant du processus de décomposition du UiO-66_NH₂ opérant sous le faisceau d'électrons.^[7]

Aucun de ces domaines n'est attribuable à de l'oxyde de ruthénium (RuO_x, avec x = 2 ou 4), puisque leurs paramètres sont différents de ceux observés.^{[8][9]}

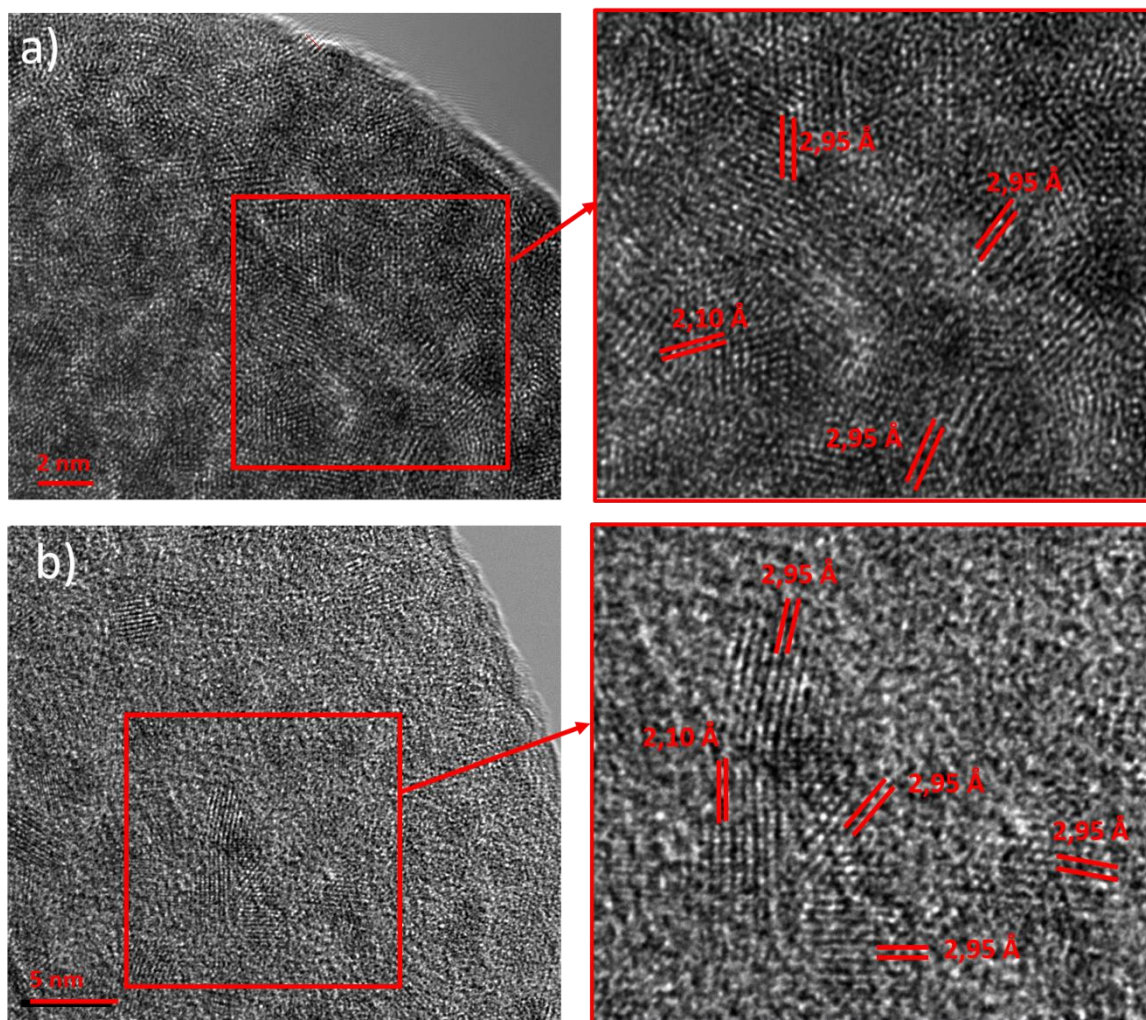


Figure 113 : images MET mettant en évidence les franges appartenant au ZrO₂ orthorhombique dans les composés a) RuO_x@UiO-66_NH₂ et b) UiO-66_NH₂.

Bien que les clichés précédents ne montrent pas de forme cristallisée d'oxyde de ruthénium, les cartographies élémentaires (Figure 114) indiquent une répartition homogène de l'élément Ru au sein de la charpente poreuse à base de zirconium. L'analyse quantitative conduit un rapport molaire Ru/Zr égal à 2 et nous permet de proposer la formule suivante pour RuO_x@UiO-66_NH₂ : Zr₆O₄(OH)₄(BDC-NH₂)_{4,55}(HCOO)_{2,90}(RuO_x)₁₂. Dans le cas le plus probable d'un piégeage de ruthénium sous sa forme RuO₂ amorphe, on aurait ainsi :

pour 1g UiO-66_NH₂ → masse molaire de 1620 g.mol⁻¹

n g (m_{totale} RuO₂) → masse molaire de 1596 g.mol⁻¹ (12 x MM_{RuO2}),

soit la masse totale de RuO₂ = (1 x 1596)/1620 = 0,985 g. On obtient donc 0,985 g de RuO₂ piégé par gramme de UiO-66_NH₂.

La masse initiale pesée de UiO-66_NH₂ (page 7) était de 0,096 g, soit une masse de RuO₂ = $0,985 \times 0,096 = 0,095$ g ou 95 mg de RuO₂ capté par l'échantillon de UiO-66_NH₂ à l'issue de l'adsorption de RuO₄, après 2h15 heures. Cette valeur massique de piégeage de RuO₂ dans UiO-66_NH₂ est légèrement surévaluée si l'on considère la production totale de 80 mg de RuO₂ (99 mg de RuO₄) au cours de l'expérience (page 6). Ce désaccord peut refléter l'inhomogénéité de la concentration de RuO₂ dans UiO-66_NH₂, avec un front supérieur du lit de poudre UiO-66_NH₂, plus riche en RuO₂ et le restant plus faible, même si l'intensité de la couleur noire de l'échantillon est identique dans sa globalité. Dans cette hypothèse, les cristallites de UiO-66_NH₂ analysées par microscopie électronique appartiendraient au front supérieur de la poudre, mais ne seraient pas représentatives de la quantité de ruthénium piégé dans l'ensemble de l'échantillon. L'analyse élémentaire avec le rapport Zr/Ru serait alors la méthode de choix pour obtenir une valeur quantitative de la capacité de capture de ruthénium dans l'échantillon de UiO-66_NH₂. Cependant, nous nous sommes confrontés à des problèmes de dissolution du composé $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC-NH}_2)_{4,5}(\text{HCOO})_{1,5} \cdot (\text{RuO}_x)_{12}$, pour lequel il n'a pas été possible de trouver un acide ou une base pour le dissoudre. En effet, dans toutes nos tentatives (acide chlorhydrique, acide nitrique, acide sulfurique et acide fluorhydrique), la solution aqueuse finale était toujours constituée de fines particules noires insolubles, correspondant sûrement à des oxydes de ruthénium, empêchant ensuite toute analyse quantitative par ICP, par exemple. Ces problèmes de dissolution des oxydes de ruthénium sont récurrents lors des travaux de R&D sur le Ru dans le milieu nucléaire. Une des alternatives ultimes consiste à effectuer une fusion alcaline des échantillons à analyser, méthode délicate à mettre en œuvre, en particulier sur les échantillons obtenus (davantage adapté à un dépôt sur surface solide, type verre).^[10]

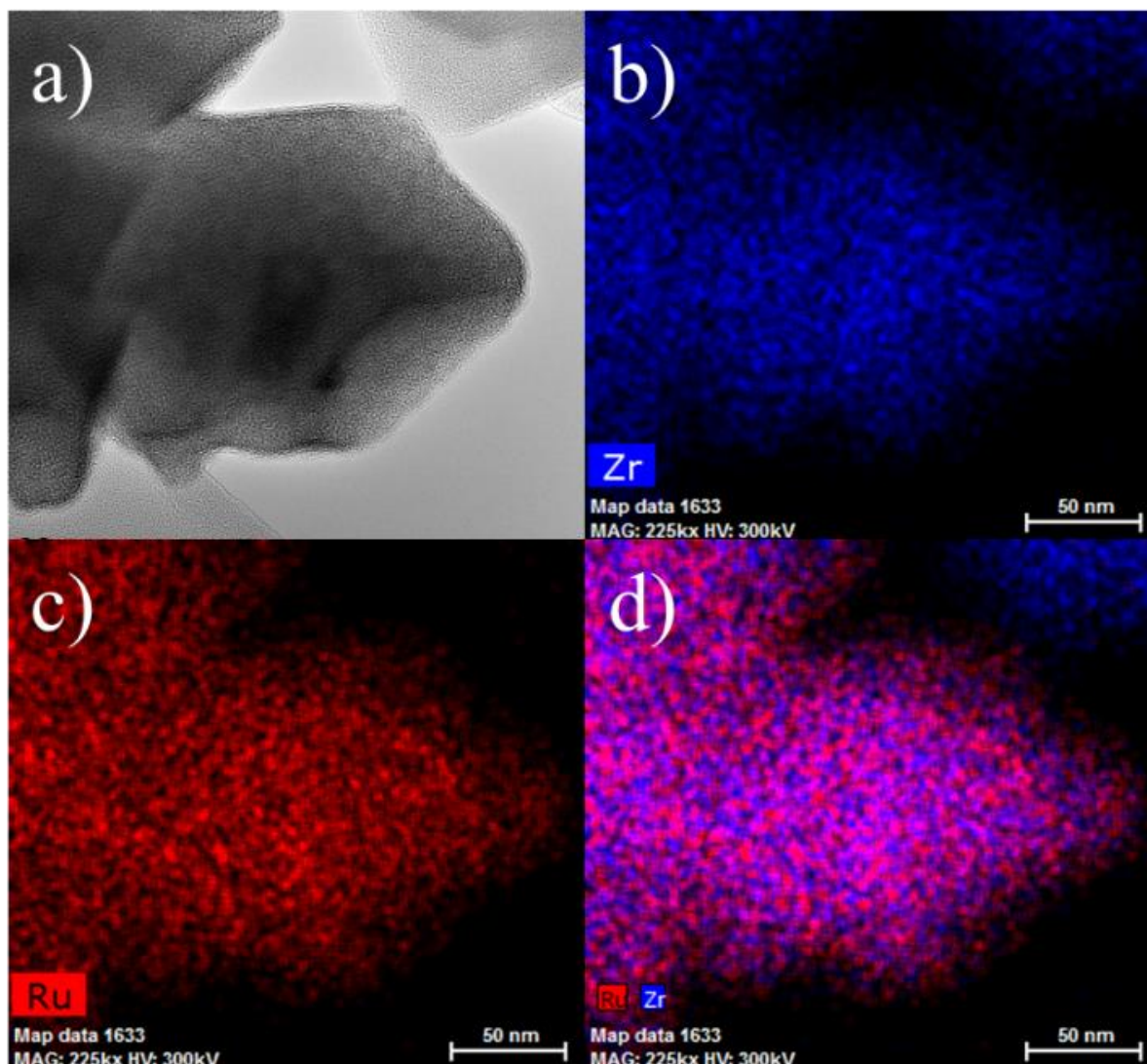


Figure 114 : Image MET a) d'un cristal de MOF RuO_x@UiO-66_NH₂, b) de la localisation du zirconium, c) de la localisation du ruthénium et d) de la superposition de la localisation zirconium et ruthénium au sein d'un cristal.

Comme attendu, la technique de DRX sur poudre ne révèle pas de phase d'oxyde cristallisé à base de ruthénium,^[11] pouvant correspondre à des nanoparticules piégées à l'intérieur ou à l'extérieur du matériaux. Ce dernier doit donc se retrouver sous une forme amorphe. Le diagramme RX du composé RuO_x@UiO-66_NH₂ est légèrement plus bruiteux (Figure 115), avec une atténuation des pics de Bragg associés à UiO-66_NH₂, nous suggérons alors une légère dégradation du matériau lié à l'insertion du RuO₄. Il est à noter qu'à la différence du diffractogramme (en capillaire) du solide broyé iodé de I₂@UiO-66_NH₂, ce composé RuO_x@UiO-66_NH₂ non broyé conserve son intégrité.

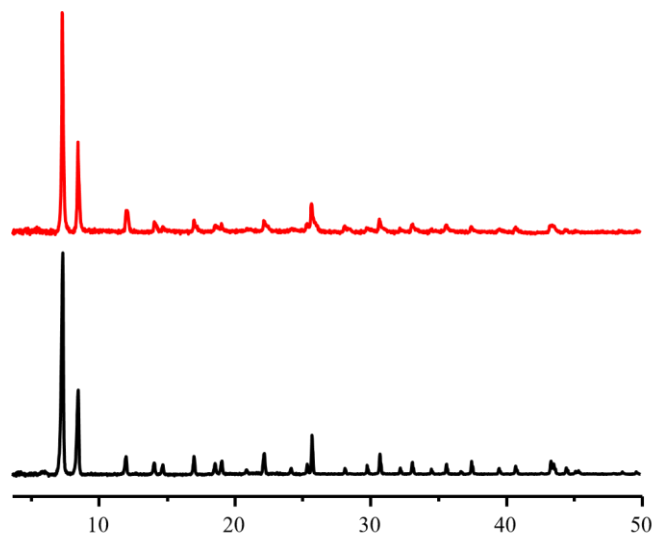


Figure 115 : Diffractogrammes RX (λ_{Cu} ; 2θ) du MOF UiO-66_NH₂ avant (noir) et après (rouge) test de filtration du RuO₄.

Afin d'évaluer l'affinité des molécules piégées au sein des pores avec la structure, une analyse thermogravimétrique (sous air) a été effectuée (Figure 116.a).

Typiquement, le composé UiO-66_NH₂ non chargé en ruthénium présente 3 pertes distinctes. La première perte de masse avant 100 °C est attribuée à des molécules d'eau présentes dans les pores (6%). La seconde a lieu entre 200 à 400 °C et correspond au départ de la partie organique formate et amino-téréphtalate (55%). Enfin, la dernière perte de masse entre 500 et 600 °C est due à la deshydroxylation du zirconium (6%), qui conduit au plateau final attribué à la zircone (33%).

Le comportement thermique de RuO_x@UiO-66_NH₂ est différent, puisque celui-ci se décompose sous air en une seule étape. Celle-ci est relativement longue et commence à température ambiante pour s'achever à 250°C. La décomposition de UiO-66_NH₂ semble donc catalysée en présence de ruthénium, puisqu'elle s'effectue à environ 150°C de moins que celle du composé de départ. Le résidu final a été analysé par DRX sur poudre (Figure 116.b) et montre un mélange de zircone ZrO₂ (cubique *Fm-3m* fiche PDF : 04-013-3441 et monoclinique *P2₁/c* fiche PDF : 00-036-0420) et d'oxyde de ruthénium RuO₂ (orthorhombique *Pnnm* Fiche PDF : 04-009-8496). Comme nous le verrons par la suite par RMN du solide, RuO_x@UiO-66_NH₂ est particulièrement hygroscopique et cette perte en masse doit donc faire intervenir à la fois le départ des molécules d'eau, la décomposition du ligand organique, ainsi que l'étape de deshydroxylation. Par

conséquent, en utilisant les données obtenues par MET (Rapport Ru/Zr) et la composition exacte du UiO-66_NH₂ déterminée par RMN en solution, nous pouvons à partir de l'ATG proposer la formule suivante : $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC-NH}_2)_{4,55}(\text{HCOO})_{2,90}(\text{RuO}_x)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{54,2}$. Cette formule nous indique que le composé $\text{RuO}_x@\text{UiO-66-NH}_2$ est très hydraté. Cette valeur de 54,2 molécules d'eau dans le composé $\text{RuO}_x@\text{UiO-66-NH}_2$ est trop élevée pour que toutes ces molécules soient à l'intérieur des pores. En effet, dans la littérature, Lillerud et al.^[12] ont calculé une valeur maximale de 30 molécule d'eau pour une brique $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Cela signifie que l'espace n'est pas suffisant pour l'insertion de ces 54,2 molécules d'eau. Nous pensons alors que l'eau vient se fixer à la surface du composé $\text{RuO}_x@\text{UiO-66-NH}_2$, rendu hygroscopique par le piégeage d'oxyde de ruthénium.

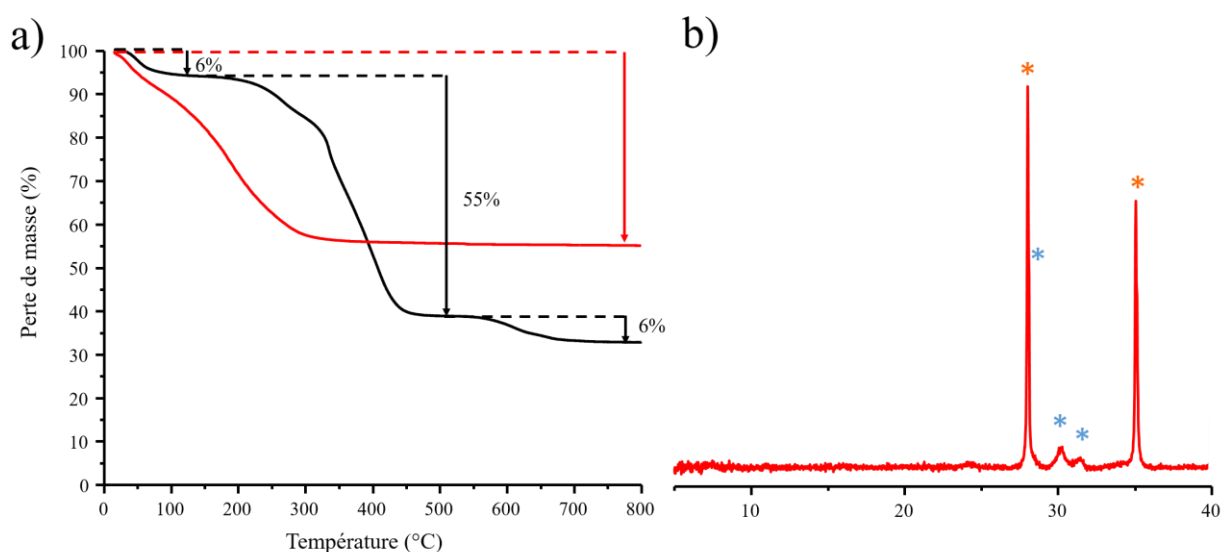


Figure 116 : a) Analyses thermogravimétriques sous air de UiO-66_NH₂ avant (noir) et après (rouge) filtration du ruthénium. Monté en température de 5 °C/min. b) analyse RX du résidu d'analyse TG du composé $\text{RuO}_x@\text{UiO-66-NH}_2$ (λ_{Cu} ; 2θ). Les étoiles représentent les raies de diffraction ZrO_2 (bleues) et RuO_2 (orange).

L'influence de l'oxyde de ruthénium sur la décomposition de la structure poreuse a également été étudiée par thermodiffraction sous air (Figure 117). Dans les deux cas (avant et après exposition au RuO₄), la baisse d'intensité des pics de diffraction commence à 200 °C ; en revanche, le composé $\text{RuO}_x@\text{UiO-66-NH}_2$ se décompose plus rapidement. En effet, les pics de diffraction caractéristiques du UiO-66_NH₂ disparaissent à partir de 260 °C, alors que sans ruthénium, ceux du composé UiO-66_NH₂ sont toujours visibles jusque 300 °C. Suite à la décomposition totale de

ce matériau à 260 °C, on note la cristallisation presque simultanée des oxydes ZrO₂ (fiches PDF : 04-013-3441 ZrO₂ cubique et 00-036-0420 ZrO₂ monoclinique) et RuO₂ (fiche PDF : 04-009-8496), identiques à ceux générés par l'ATG.

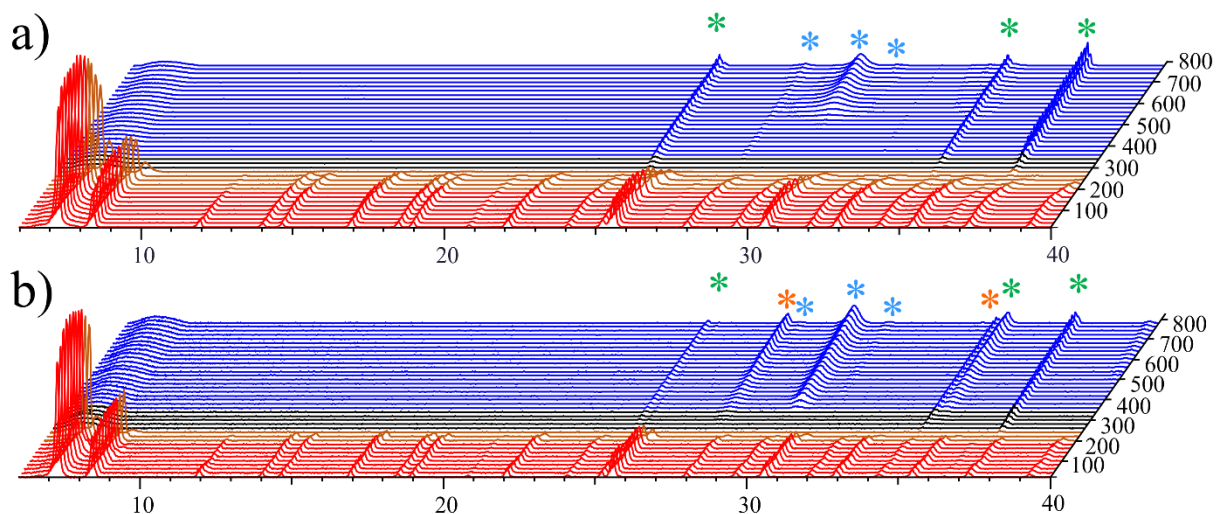


Figure 117 : Comparaison des thermodiffraction RX (λ_{Cu} ; 2θ) du UiO-66_NH₂ a) avant et b) après la filtration du RuO₄. Les étoiles représentent les raies caractéristiques du RuO₂ (étoiles oranges), du ZrO₂ (étoiles bleues), et du support pour l'analyse en alumine (étoiles vertes).

Afin d'expliquer la dégradation accélérée en présence de ruthénium, nous nous sommes intéressés aux propriétés catalytiques des oxydes de ruthénium. RuO₂ est par exemple employé dans l'industrie de la bioraffinerie dans le domaine du stockage d'énergie.^[13] En effet, c'est un catalyseur d'oxydation utilisé pour la dégradation de polymères, et générant des gaz tels que CO₂, CH₄, H₂ etc. Les composés MOFs étant constitués d'une partie organique, l'oxyde de ruthénium incorporé au sein des pores pourrait avoir le même effet catalytique, ce qui expliquerait la dégradation accélérée du matériau.

Afin d'estimer la localisation du ruthénium au sein de la charpente, en collaboration avec Frédérique Pourpoint de l'UCCS à Lille, nous avons caractérisé l'échantillon RuO_x@UiO-66_NH₂ par RMN de l'état solide. Suite à des premiers essais infructueux concernant l'étude du noyau ⁹⁹Ru, nous nous sommes concentrés sur les noyaux ¹H et ¹³C.

Le spectre ¹H (Figure 118) montre un pic d'eau très large qui recouvre l'ensemble des autres pics correspondant aux protons appartenant à UiO-66_NH₂. La présence de cette eau rend le spectre inexploitable.

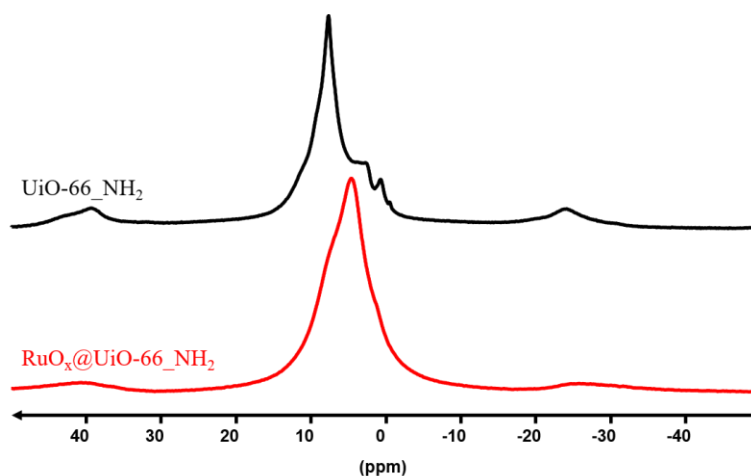


Figure 118 : Spectres RMN ¹H des composés UiO-66_NH₂ (noir) et RuO_x@UiO-66_NH₂ (rouge).

Dans le cas de l'étude par RMN du ¹³C (Figure 119), l'échantillon UiO-66_NH₂ non chargé en ruthénium se caractérise par cinq atomes de carbone quaternaires et trois tertiaires, dont l'attribution se base sur le travail de Devautour-Vinot *et.al.*^[14] Parmi les atomes de carbones quaternaires, C7 et C8 sont associés aux fonctions carboxylate et résonnent à 175 ppm. C3 et C6 appartiennent au cycle benzénique et se caractérisent par des pics à 140 et 125 ppm, respectivement. Le dernier signal à 150 ppm correspond à l'atome de carbone C1, appartenant au cycle benzénique et connecté à la fonction amine. Les atomes de carbone tertiaires (C-H) C2, C4 et C5 sont situés respectivement à 115, 125 et 130 ppm. Le dernier pic correspond au carbone quaternaire du ligand formate lié au cluster de zirconium {Zr₆O₄(OH)₄} résonnant à 165 ppm.

Le spectre RMN ¹³C du composé RuO_x@UiO-66_NH₂ est très différent du solide de départ, puisque trois signaux carbones disparaissent. Les pics en questions correspondent à celui du ligand formate (165 ppm), de C5 (130 ppm) et de C4 (125 ppm).

Dans le cas des atomes de carbone aromatique, le fait que les signaux associés à C1, C2 et C3 et C6 ne soient pas déplacés, signifie qu'ils ne sont pas perturbés par la présence de ruthénium. Cela indique que le ligand a conservé son aromaticité. Cette observation a déjà été confirmée précédemment par DRX sur poudre, indiquant le maintien de la structure après contact avec RuO_{4(g)}.

Que ce soit la disparition des signaux C4 et C5 associés au ligand téréphtalique, ou bien au carbone du groupement formate, celle-ci peut être attribué à la proximité d'un espèce

paramagnétique telle que RuO₂.^[15] En effet, RuO₂ peut engendrer un décalage important (plusieurs centaines de ppm) des signaux associés aux atomes de carbone à proximité.^[16]

Dans le cas du ligand formate, la disparition du signal associé à l'unique carbone C1 de la molécule peut aussi s'expliquer par une intimité avec le ruthénium, mais également par le départ et/ou la décomposition de ce groupement.

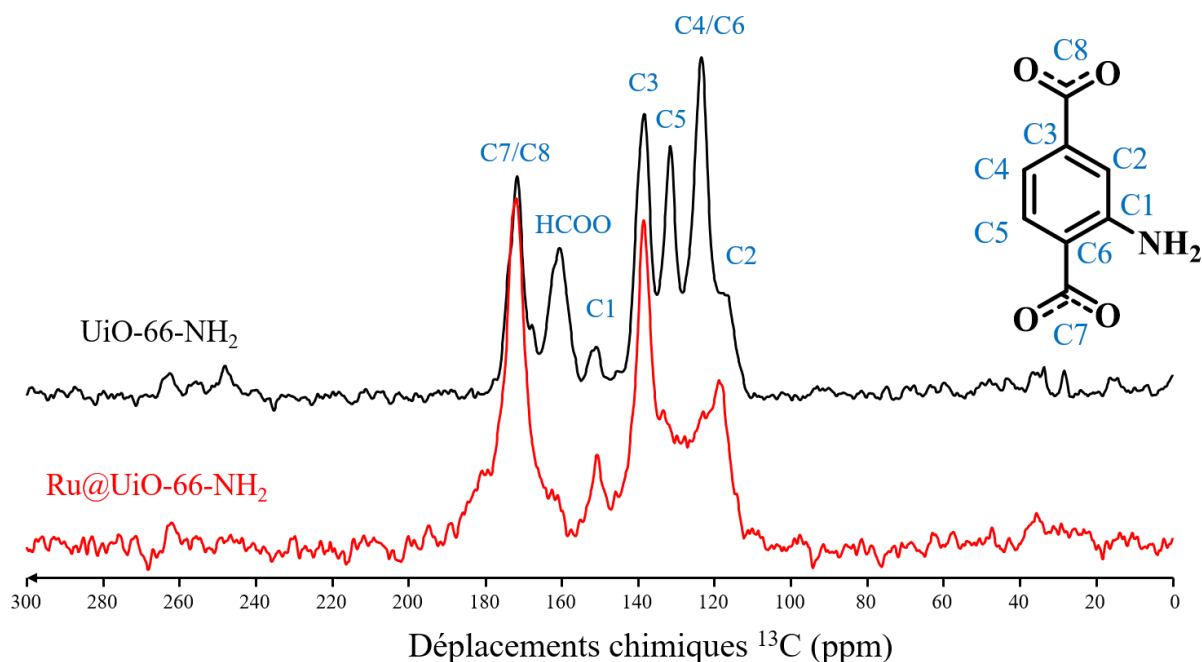


Figure 119 : Spectres RMN solide de UiO-66_NH₂ avant (noir) et après (rouge) exposition au ruthénium et représentation schématique du ligand BDC-NH₂ avec la numérotation des carbones.

5. Hypothèses et discussions sur la réaction entre RuO₄ et UiO-66_NH₂

Au regard de ces différentes analyses, plusieurs hypothèses s'offrent à nous concernant les mécanismes de piégeage de RuO₄ au sein du MOF :

- La première hypothèse énoncée et validée par RMN solide est celle (Figure 120) suggérant que le RuO₄ réagit préférentiellement avec le ligand formate. Pour rappel, la structure de UiO-66_NH₂ contient des ligands formate substituant des ligands téréphthalate. D'après la littérature, lors de l'oxydation de l'acide formique, celui-ci se décompose en plusieurs sous-produits (en CO₂ + H₂ ou CO + H₂O).^{[17][18][19]} En se basant sur ces informations et dans l'hypothèse que le ligand formate disparaît, nous proposons un mécanisme de décomposition de ligand formate (Figure 120). La formation de l'intermédiaire [6A] est issue de la fixation du RuO₄ (addition nucléophile) sur le

carbone du formate. Cette première réaction libère un atome d'oxygène sur le cluster de zirconium. Cet oxygène, par attaque nucléophile sur le ruthénium, conduit à l'intermédiaire [6B], où un atome d'oxygène ponté un atome de Zr et le complexe de RuO₄ est également substitué par le ligand formate. Le saut du proton appartenant au formate vers l'oxygène pontant (prototropie), conduit à une réaction en chaîne libérant du CO₂, de l'oxyde de ruthénium (RuO₃) et un groupement hydroxyle rattaché au cluster de zirconium [6C]. Selon le même mécanisme réactionnel, RuO₃ peut oxyder à son tour un second ligand formate et générer le dioxyde de ruthénium RuO₂ en fin de mécanisme. De plus, RuO₃ n'étant pas stable à température ambiante, sa transformation en RuO₂ est également très probable.^[20]

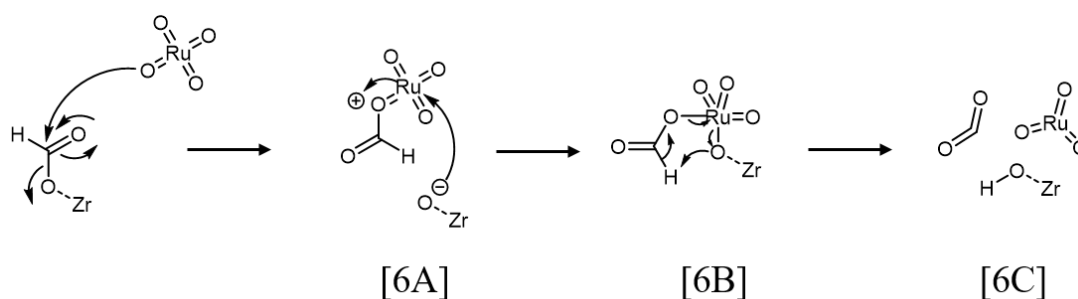


Figure 120 : Proposition de mécanisme de décomposition du formate par le RuO₄ en dioxyde de carbone.

- La deuxième hypothèse repose sur de la physisorption du RuO₄, qui s'est simplement déposé dans UiO-66_NH₂, sans interaction particulière avec le matériau. Cette hypothèse est démentie par les analyses par microscopie demandant un vide poussé. En effet, RuO₄ est une espèce très volatile qui se serait évaporée au sein de la chambre d'analyse du microscope.
- La troisième hypothèse est la réduction spontanée du RuO₄ en RuO₂ à la surface du MOF. Cette même transformation a déjà été observée dans le cas de test de filtration de RuO₄ par le sable, à des températures plus élevées (> 100 °C).^[1] Dans cette dernière étude, aucune espèce réductrice n'a été identifiée, malgré la réduction de Ru^{VIII} vers Ru^{IV}.

Dans notre cas, la microscopie ou la diffraction ne révèlent pas la présence de RuO₂ cristallisé à la surface ou à côté des cristaux de MOF. Cette troisième hypothèse est donc également démentie.

- La quatrième hypothèse (Figure 121) repose sur la réaction de RuO₄ avec le ligand BDC-NH₂ de UiO-66-NH₂. Ce mécanisme implique une réaction de type Diels-Alder [3+2] avec la double liaison du cycle,^[21] conduisant ainsi au produit [3A]. Celui-ci est composé de RuO₄ fixé aux carbones C4 et C5 du ligand. Le ruthénium passe donc d'un état d'oxydation +VIII à +VI.

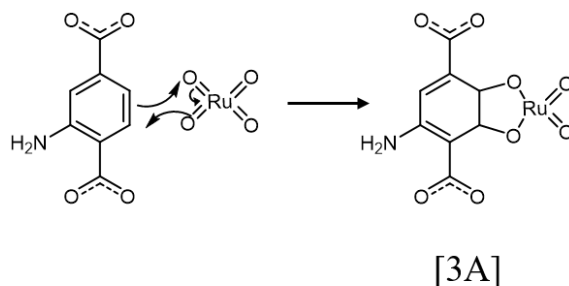


Figure 121 : Mécanisme de réaction de type Diels-Alder entre le ligand et le RuO₄.

Cette hypothèse est démentie par les analyses par RMN. En effet, la perte de l'aromaticité du ligand affecterait l'ensemble des environnements des carbones du ligand. Leurs déplacements chimiques seraient donc tous différents, ce qui n'est pas le cas, puisque seuls les carbones C4 et C5 semblent affectés.

- Le cinquième mécanisme (Figure 122) est dans la continuité de l'hypothèse précédente, mais fait intervenir la perte d'une molécule d'eau. Ce mécanisme permet de conserver l'aromaticité du cycle ainsi que le produit d'oxydation de ruthénium et conduit au produit [4A]. Cette hypothèse est bien supportée par l'analyse RMN, puisque dans ce mécanisme, seuls les carbones C4 et C5 sont à proximité de l'oxyde de ruthénium. Cette supposition pourrait expliquer en partie la forte teneur en eau des solides.

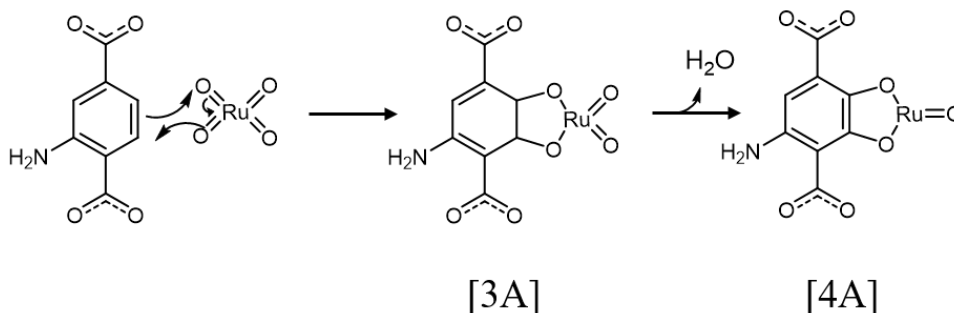


Figure 122 : Mécanisme de type Diels-Alder entre le ligand et le RuO₄ avec perte d'une molécule d'eau.

- Le dernier mécanisme (Figure 123), est également dans la suite de l'hypothèse 5, avec une oxydation des atomes de carbone C4 et C5 en fonctions alcool, et la production d'une espèce de type catéchol [5F]. Dans la littérature la formation de fonction catéchol est en général réalisée par des enzymes de type hydroxylase.^{[22][23]} Une autre méthode non biologique implique une espèce de type phénol oxydée par du peroxyde d'hydrogène.^{[24][25][26]}

Dans notre cas, la proposition de schéma réactionnel repose sur l'oxydation de cycle aminobenzénique par RuO₄ (Figure 123). La fonction amine a un effet mésomère donneur et ortho/para activant, conduisant à la délocalisation du doublet non liant de l'azote sur le cycle. Grâce à cela, une réaction addition nucléophile est possible en position ortho (C2 ou C6) ou para (C4) de la fonction amine. Cependant, il est très peu probable que RuO₄ réagisse avec l'un des carbones en ortho, du fait de l'encombrement stérique associée à cette position.

Le mécanisme proposé repose donc sur l'addition nucléophile en C4 du doublet du cycle aromatique sur le RuO₄, pour former la molécule [5A]. Lors de cette étape, le degré d'oxydation du ruthénium passe du Ru^{VIII} au Ru^{VI}. Ensuite, l'oxygène chargé négativement voulant retrouver sa stabilité, sépare un RuO₃ et un alcoolate, illustré dans l'intermédiaire [5B]. Suite à une prototropie (saut de proton), le cycle redevient aromatique et l'amine retrouve son doublet non liant. Cette transformation engendre une fonction alcool en para de la fonction amine dans l'intermédiaire [5C]. Le RuO₃ n'étant pas stable, nous pensons qu'il va de nouveau réagir avec le cycle du ligand.

La nouvelle fonction alcool possède également un effet mésomère donneur activant les positions en ortho et en para du cycle. Cette fois-ci, vue que la fonction para est occupée par la fonction amine, l'attaque nucléophile vers l'oxyde de ruthénium formé précédemment (RuO₃) est réalisée à partir du carbone C5, produisant l'intermédiaire [5D]. La séparation entre RuO₂ et le ligand conduit à l'intermédiaire [5E]. Ce dernier, suite au saut d'un atome d'hydrogène du cycle en C5 vers l'oxygène adjacent, conduira à la forme catéchol du produit [5F]. Ce groupement complexant pourra stabiliser le RuO₂ généré précédemment lors de la réaction [5G].

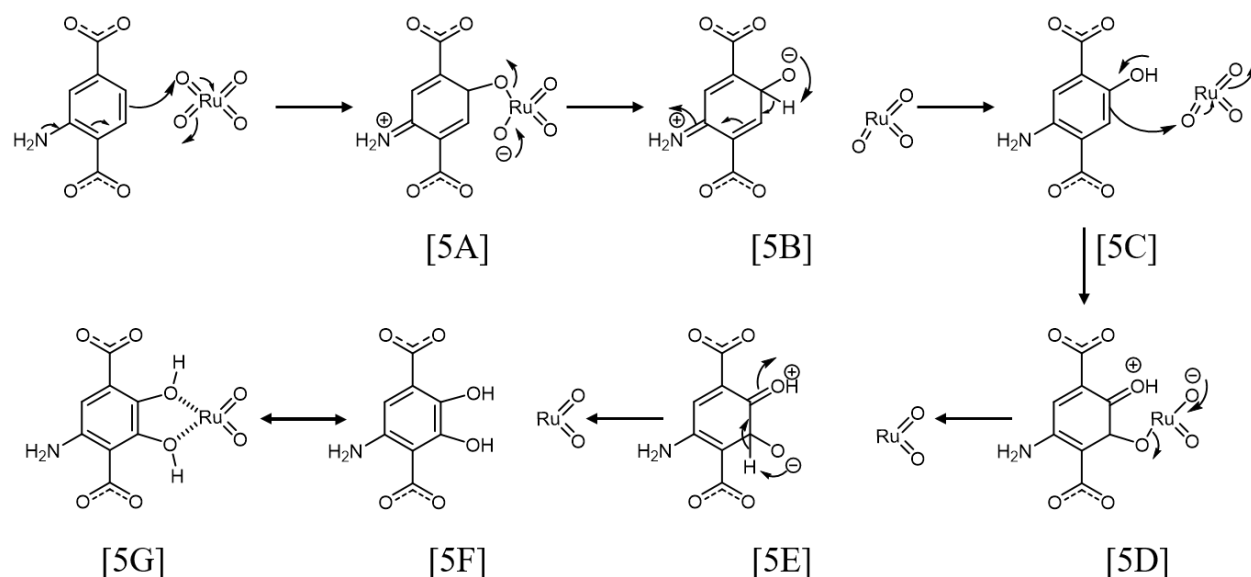


Figure 123 : Mécanisme de réaction entre le ligand et le RuO₄ formant un dérivé catéchol.

Ce dernier mécanisme est tout d'abord confirmé par la RMN ¹³C, puisque RuO₂ se trouve dans l'environnement immédiat de C4 et C5, pouvant expliquer la disparition des signaux RMN associés à ces atomes de carbone.

De plus, la spectroscopie infrarouge conforte également notre raisonnement, avec l'apparition d'une bande à 1868 cm⁻¹ (Figure 124), attribué à la vibration d'un groupement oxo (C=O) qui peut être formé grâce à l'équilibre cétoénolique (Figure 125) de la fonction catéchol.

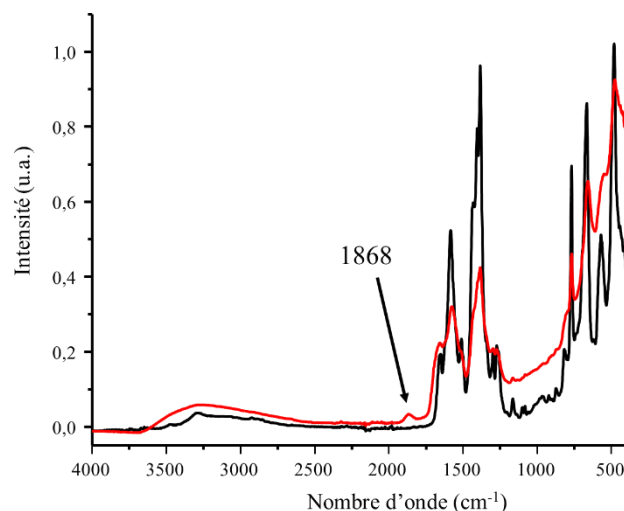


Figure 124 : Comparaison des spectres infrarouge du composé UiO-66_NH₂ avant (noir) et après (rouge) exposition au RuO₄.

La présence de la bande de vibration à haut nombre d'onde ($\nu_{C=O}$ généralement compris entre 1800-1650 cm^{-1}),^[27] peut être caractéristique de la proximité d'une espèce métallique perturbant le mode de vibration.

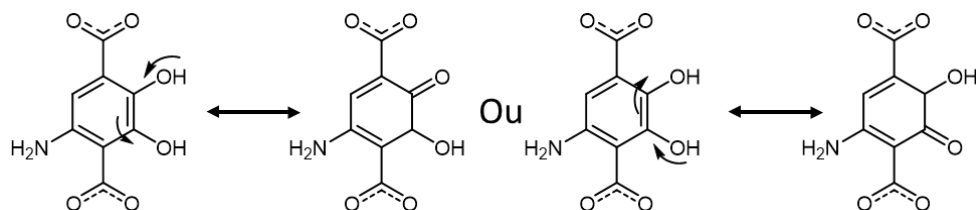


Figure 125 : Mécanisme transposition des formes énoliques en équilibre avec les formes cétoniques de la fonction catéchol.

En conclusion, l'adsorption de RuO_4 dans la matrice poreuse de UiO-66-NH_2 pourrait induire une réaction chimique conduisant à l'oxydation de cycle amino-benzénique, avec la formation de formes cétoniques/catéchol. Il en résulterait une perturbation chimique du linker organique entre les briques $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}$ sans pour autant provoquer sa destruction. Ce processus chimique conduirait à la réduction du Ru^{VIII} en Ru^{IV} , avec la formation de l'oxyde de ruthénium stable, RuO_2 (solide de couleur noire), qui condenserait alors dans les pores de UiO-66-NH_2 .

Cependant, le processus faisant intervenir la perte de molécules d'eau suite au contact avec RuO_4 ne peut pas être exclu et l'hypothèse de deux mécanismes réactionnels conjoints faisant intervenir RuO_4 , sont également possibles

6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons vu que le composé MOF UiO-66-NH_2 est capable de piéger RuO_4 , en utilisant le montage de filtration du banc SAFARI. Le facteur de décontamination DF_{Ru} obtenu (environ 6000), est très supérieur à celui d'autres matériaux poreux testés pour la capture de RuO_4 dans les mêmes conditions. Nous avons prouvé que le ruthénium est piégé au sein des pores du MOF, avec un ratio de 2Ru pour 1Zr pour les cristaux analysés. La présence de ruthénium perturbe la stabilité thermique du composé poreux. Suite aux analyses du composé $\text{RuO}_x@\text{UiO-66-NH}_2$, plusieurs mécanismes possibles de réactions entre RuO_4 et la charpente ont été proposés. Mais des points restent encore à clarifier, comme par exemple le processus de réduction du ruthénium suite à son introduction dans le solide poreux. Des analyses par XPS et

EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) sont en cours pour répondre à cette question. Enfin, de nombreux mécanismes peuvent exister et/ou coexister, et nous en avons proposés plusieurs qui semblent être en accord avec les analyses, même s'ils restent encore à l'état d'hypothèses. Par ailleurs, des essais complémentaires dans des conditions plus sévères et représentatives d'AG nucléaire, en termes de température et d'humidité (présence de vapeur d'eau), seront nécessaires pour envisager des applications des MOFs dans ce contexte.

7. Bibliographie

- [1] P. Nerisson, H. Hu, J.-F. Paul, L. Cantrel, C. Vesin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2019**, 321, 591–598.
- [2] F. Kepak, S. Koutova, M. Kocorok, A. Zikanova, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1992**, 159, 317–334.
- [3] R. Larsen, L. Ross, *Spectrophotometric Determination of Ruthenium*, **1969**.
- [4] P. Nerisson, M. Barrachin, L. Cantrel, M. Philippe, in *Glob. 2019 - Int. Nucl. Fuel Cycle Conf. TOP FUEL 2019 - Light Water React. Fuel Perform. Conf.*, **2020**, pp. 659–667.
- [5] T. Wang, L. Gao, J. Hou, S. J. A. Herou, J. T. Griffiths, W. Li, J. Dong, S. Gao, M. M. Titirici, R. V. Kumar, et al., *Nat. Commun.* **2019**, 10, 1–9.
- [6] J. Haines, J. M. Léger, S. Hull, J. P. Petit, A. S. Pereira, C. A. Perottoni, J. A. H. Da Jornada, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 1910–1914.
- [7] L. Feng, S. Yuan, L.-L. Zhang, K. Tan, J.-L. Li, A. Kirchon, L.-M. Liu, P. Zhang, Y. Han, Y. J. Chabal, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 2363–2372.
- [8] M. Pley, M. S. Wickleder, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3206–3209.
- [9] J. Haines, J. M. Léger, O. Schulte, S. Hull, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1997**, 53, 880–884.
- [10] M. N. Ohnet, O. Leroy, A. S. Mamede, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2018**, 316, 161–177.
- [11] D. A. McKeown, P. L. Hagans, L. P. L. Carette, A. E. Russell, K. E. Swider, D. R. Rolison, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4825–4832.
- [12] S. Øien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 5370–5372.
- [13] K. C. Park, H. Tomiyasu, *Chem. Commun.* **2003**, 3, 694–695.
- [14] S. Devautour-Vinot, G. Maurin, C. Serre, P. Horcajada, D. Paula da Cunha, V. Guillermin, E. de Souza Costa, F. Taulelle, C. Martineau, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 2168–2177.
- [15] A. J. Pell, G. Pintacuda, C. P. Grey, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2019**, 111, 1–271.
- [16] K. Kitagawa, K. Ishida, R. S. Perry, H. Murakawa, K. Yoshimura, Y. Maeno, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, 75, 1–9.
- [17] M. Czaun, A. Goepfert, J. Kothandaraman, R. B. May, R. Haiges, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *ACS Catal.* **2014**, 4, 311–320.
- [18] T. Sheng, J. Y. Ye, W. F. Lin, S. G. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 7476–7480.
- [19] W. Chen, L. P. Xu, S. Chen, *J. Electroanal. Chem.* **2009**, 631, 36–42.

- [20] C. Mun, Etude Du Comportement Du Produit de Fission Ruthénium Dans l ' Enceinte de Confinement d ' Un Réacteur Nucléaire , En Cas d ' Accident Grave ., **2007**.
- [21] J. Frunzke, C. Loschen, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3642–3652.
- [22] G. Ladino-Orjuela, E. Gomes, R. da Silva, C. Salt, J. R. Parsons, in *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **2016**, pp. 105–121.
- [23] Y. Tao, A. Fishman, W. E. Bentley, T. K. Wood, *Appl. Environ. Microbiol.* **2004**, 70, 3814–3820.
- [24] Q. Liu, J. Yu, Z. Wang, P. Yang, T. Wu, *React.Kinet.Catal.Lett.* **2011**, 73, 179–186.
- [25] R. Di Monte, J. Kašpar, *Top. Catal.* **2004**, 28, 47–57.
- [26] A. Dubey, V. Rives, S. Kannan, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, 181, 151–160.
- [27] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2000**.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ma thèse, différents matériaux MOFs de type UiO ont été considérés pour la capture de deux espèces gazeuses (I_2 et RuO_4), pouvant être disséminées en cas d'accident grave de réacteur nucléaire, en tant que formes volatiles de produits de fission. En parallèle, des études sur la viabilité de leur potentielle utilisation en industrie ont été réalisées. Cette famille de solides poreux s'inscrit dans les programmes de recherche menés par l'IRSN, relatifs à l'étude de matériaux innovants pour la capture et/ou la filtration (mitigation) de radionucléides en cas d'accident nucléaire.

Nous avons débuté nos travaux par une étude systématique sur le piégeage de l'iode moléculaire gazeux dans une famille isoréticulaire de composés MOFs ($UiO-6n$, $n = 6, 7$ et 8). Durant ce travail, douze membres de la famille $UiO-66$ fonctionnalisés par différents groupements (Br , CH_3 , NO_2 etc.) liés au cycle aromatique des ligands connecteurs, ont été utilisés pour l'adsorption de l'iode moléculaire. Cette première étude a mis en avant l'influence des groupements électro-donneurs, notamment la fonction $-NH_2$ par l'intermédiaire de la formation d'un complexe à transfert de charge, qui induit des interactions fortes entre le ligand organique connecteur et l'iode.

Après avoir identifié la fonction chimique favorable ($-NH_2$) pour la capture d'iode, nous avons regardé l'influence de la taille des pores avec les composés $UiO-67$ et $UiO-68$, avec des ligands organiques pouvant eux aussi être décorés par une ou plusieurs fonctions amino. Les cinétiques d'adsorption nous ont permis de définir une quantité massique d'iode après 2 jours de mise en contact. Cette capacité augmente dans les composés $UiO-67$ fonctionnalisés par un groupement aminométhyle d'une part (660 mg.g^{-1}), et une ou deux fonctions $-NH_2$ d'autre part (respectivement 1074 mg.g^{-1} et 1211 mg.g^{-1}). L'ouverture de pore et la porosité des solides de type $UiO-67$ semblent particulièrement bien adaptées à la capture de diiode, puisque ces derniers en piègent une plus grande quantité (pour une même fonctionnalisation) que des solides d'apparence moins poreux ($UiO-66$) ou ayant une ouverture de pore plus importante ($UiO-68$).

L'excellent confinement de l'iode dans les composés aminés a également été confirmé par des analyses thermogravimétriques. En effet, le départ de l'iode désorbé a lieu vers $200-210^\circ\text{C}$ pour les composés dépourvus de fonction $-NH_2$ et entre $245 - 320^\circ\text{C}$ pour les solides décorés de fonction amine. La température de désorption de l'iode la plus élevée revient au $UiO-67_CH_2NH_2$ (320°C)

et ce résultat a été confirmé par des calculs théoriques (DFT), prédisant l'énergie d'interaction entre l'iode et les ligands organiques connecteurs la plus élevée avec une valeur de 128 kJ.mol^{-1} .

Afin de comprendre les phénomènes régissant l'adsorption de l'iode dans les matériaux MOFs, un travail par spectroscopie Raman a été initié. Nous avons ainsi montré que suite à la physisorption de l'iode, celui-ci génère un complexe à transfert de charge (bandes comprises entre $150\text{-}180 \text{ cm}^{-1}$), qui favorisera la dissociation de l'iode (en I^+ et I^-), puis la formation de l'espèce I_3^- (bandes à 114 et $140\text{-}145 \text{ cm}^{-1}$).

Les travaux menés sur l'immobilisation de l'iode radioactif (^{131}I) dans UiO-66-NH_2 , sous conditions accidentelles, ont nécessité une phase préalable de sa mise de forme, pour son incorporation dans le banc de filtration EPICUR de l'IRSN.

Une quantité de l'ordre de la centaine de grammes a donc été synthétisée pour ce composé, mis en forme par la suite sous forme de sphères millimétriques. Nous avons souhaité des granulés dépourvus de liant organique ou inorganique, pour éviter toute interférence avec l'expérience d'immobilisation de l'iode. Pour réaliser cette formulation jamais rapportée dans la littérature pour un matériau MOF, nous avons développé un procédé spécifique de granulation dit « *binderless* ».

Tout au long des différentes expériences de résistance ou d'immobilisation de l'iode (^{131}I), les granulés ont présenté une excellente résistance vis à vis des conditions drastiques utilisées (vapeur d'eau, température, irradiation) et n'ont pas montré de relargage significatif d'iode sous ces mêmes conditions, représentatives des accidents graves nucléaires.

Enfin, au cours de cette thèse, nous avons étudié expérimentalement pour la première fois, la capture de RuO_4 gazeux dans un composé MOF (UiO-66-NH_2). L'expérience de filtration montre un facteur de décontamination maximum d'environ 6000, nettement supérieur à celui des solides inorganiques utilisés jusqu'à présent par l'industrie nucléaire (zéolithes : $\text{DF} = 2$; sable : $\text{DF} = 1$; silice : $\text{DF} = 1$).

Les différentes caractérisations semblent indiquer que le ruthénium est adsorbé sous sa forme RuO_2 . Les analyses par microscopie en transmission ont révélé une dissémination homogène du ruthénium au sein de la charpente du UiO-66-NH_2 et montré une quantité de 985 mg de RuO_2 pour 1 g de MOF dans les cristaux analysés.

L'analyse par RMN solide (^{13}C), a prouvé la proximité de ruthénium paramagnétique (certainement sous la forme RuO_2) avec le ligand amino-téréphtalate. Ce résultat nous a conduit à proposer un mécanisme réactionnel basé sur l'oxydation du ligand amino-téréphtalate et la transformation de RuO_4 en RuO_2 .

Suite aux résultats très encourageants de ce projet de thèse, les perspectives de travail sont nombreuses.

L'étude concernant la capture de l'iode gazeux par des matériaux MOFs, sera poursuivie afin de comprendre les phénomènes lumineux et électroniques influençant la transformation de l'iode au sein de la charpente poreuse. Ainsi, des analyses par **R**ésonance **P**aramagnétique **E**lectronique (RPE) seront entreprises, pour analyser les échanges électroniques entre le réseau de la structure MOF et l'iode, en l'absence ou en présence de lumière. En parallèle, des analyses par diffraction des rayons X sur monocristal de MOF (par exemple UiO-67-NH_2 , Figure 126) donneront des informations sur la localisation de l'iode au sein des pores, qui pourront être corrélées avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman.

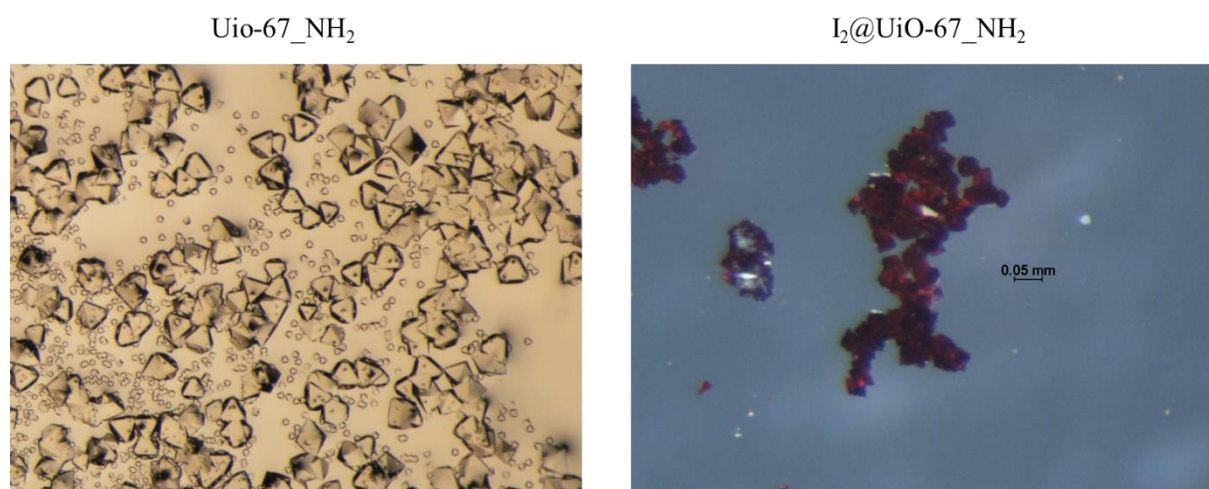


Figure 126 : Photographies des cristaux de UiO-67-NH_2 avant (gauche) et après (droite) imprégnation à l'iode.

Après avoir montré l'efficacité de UiO-66-NH_2 en conditions accidentelles, nous travaillons d'ores et déjà sur un procédé de mise en forme permettant l'amélioration de la résistance mécanique des granulés, mais également l'amélioration de la capture et l'immobilisation de l'iode.

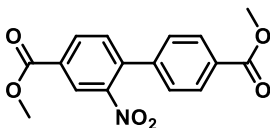
Les travaux dédiés à l'immobilisation de RuO_4 dans UiO-66-NH_2 seront complétés par des tests de filtration en présence de molécules « parasites », telles que l'eau ou les NO_x . Les mécanismes réactionnels proposés, impliquant un complexe de ruthénium-téréphtalate seront également confrontés à la modélisation DFT.

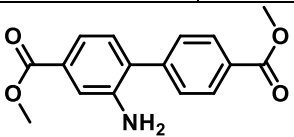
Enfin, les résultats de cette thèse ont encouragé l'IRSN et l'UCCS à poursuivre leur travail sur l'utilisation des matériaux MOFs pour la capture de « nouveaux » radionucléides, toujours dans la problématique du piégeage des produits de fission en situation d'accident nucléaire grave. Ainsi, une nouvelle thèse vient de débiter et concerne l'étude de la filtration du xénon et du krypton dans les matériaux MOFs. Ce travail utilisera certains de nos composés MOFs développés durant ma thèse.

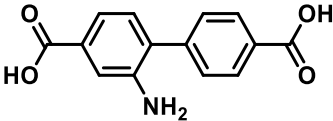
Annexes

Mode opératoire des synthèses de ligands :

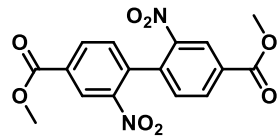
Synthèse de l'acide 2-amino-biphényl-4,4'-dicarboxylique :

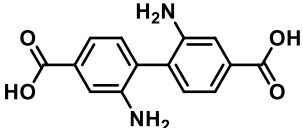
Dimethyl-2-nitro-4,4'-biphenyldicarboxylate		1
Formule brut : C ₁₆ H ₁₃ NO ₆	Rendement : 73%	
Masse molaire : 315,28 g.mol ⁻¹	Poudre jaune	
Le composé 1 est préparé à partir du 4,4'-biphenyldicarboxylate de méthyle (5 g, 0,02 mmol, 1 éq). Ce réactif est dissous totalement dans de l'acide sulfurique 95 % (25 mL). Une solution contenant de l'acide nitrique 65 % (1,28 mL, 0,02mol, 1éq) et de l'acide sulfurique 95 % (0,75 mL) est ajoutée pendant 45 minutes à 0 °C, sous vive agitation. Elle est ensuite agitée à température ambiante pendant 5 min. La solution obtenue est versée dans 100 mL d'eau glacée, un précipité blanc de texture pâteuse se forme. Ce dernier est solubilisé dans l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée trois fois à l'eau (30 mL), deux fois avec une solution saturée de bicarbonate de sodium (NaHCO₃) (30 mL) et deux fois avec une solution saturée de chlorure de sodium (NaCl) (30 mL). Puis elle est séchée sur sulfate de magnésium (MgSO₄). La phase organique est ensuite évaporée à l'évaporateur rotatif. La solution est traitée avec 25 mL d'acétonitrile, puis filtrée pour retirer le réactif n'ayant pas réagi. Le produit est purifié sur colonne chromatographique sur gel de silice avec comme éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle (90/10).		
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.55 (d, <i>J</i> = 1.6 Hz, 1H), 8.29 (dd, <i>J</i> = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 8.15 – 8.08 (m, 2H), 7.54 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.43 – 7.36 (m, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.95 (s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166.56, 164.82, 149.10, 141.19, 139.61, 133.22, 132.22, 131.18, 130.64, 130.17, 128.01, 125.61, 52.97, 52.43.		

Dimethyl-2-amino-4,4'-biphenyldicarboxylate		2
Formule brut : C ₁₆ H ₁₅ NO ₄ Masse molaire : 285,30 g.mol ⁻¹	Rendement : 74% Poudre jaune	
Le composé 1 (4,27 g, 0,01 mol, 1 éq) est dissous dans le méthanol (114 mL, 2,81 mol) et chauffé à reflux (70 °C). Ensuite le chlorure d'étain (II) dihydraté (10,88 g, 0,05 mol, 3,5 éq) est ajouté lentement sous vive agitation. Une fois l'ajout terminé, la solution est chauffée à reflux pendant 6 h. La solution est refroidie puis est placée au réfrigérateur pendant une nuit pour favoriser la recristallisation du composé 2. Enfin le solide est filtré sur fritté et lavé avec 50 mL de méthanol.		
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.53 (d, <i>J</i> = 1.6 Hz, 1H), 8.27 (dd, <i>J</i> = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 8.09 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H), 7.52 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.42 – 7.34 (m, 2H), 3.95 (d, <i>J</i> = 15.7 Hz, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 167.15, 166.88, 143.66, 143.52, 130.90, 130.64, 130.48, 130.37, 129.61, 129.01, 119.86, 116.82, 52.36, 52.25.		

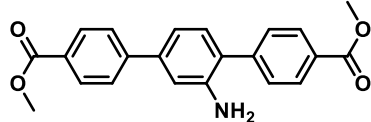
2-amino-biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid		3
Formule brut : $C_{14}H_{11}NO_4$ Masse molaire : 257,25 g.mol ⁻¹	Rendement : 82% Poudre jaune pâle	
Le composé 2 (2,57 g, 0,01 mol, 1 éq) est repris dans du méthanol (25 mL) à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium 2 M (25 mL, 0,91 mol). La solution est chauffée à reflux (70 °C) pendant 24 h sous agitation. Puis 25 mL d'eau sont ajoutés dans la solution, de l'acide chlorhydrique 6 M est ajouté goutte à goutte jusqu'à la formation d'un précipité. Celui-ci est alors filtré et lavé avec 300 mL d'eau. Le produit est ensuite mis à l'étuve (70 °C pendant 4h).		
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.55 (d, <i>J</i> = 1.6 Hz, 1H), 8.29 (dd, <i>J</i> = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 8.15 – 8.08 (m, 2H), 7.54 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 7.43 – 7.36 (m, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.95 (s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166.56, 164.82, 149.10, 141.19, 139.61, 133.22, 132.22, 131.18, 130.64, 130.17, 128.01, 125.61, 52.97, 52.43.		

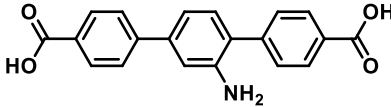
Synthèse de l'acide 2,2'-diamino-biphenyl-4,4'-dicarboxylique :

Dimethyl-2,2'-dinitro-4,4'-biphenyldicarboxylate		4
Formule brut : C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₈	Rendement : 96%	
Masse molaire : 360,28 g.mol ⁻¹	Poudre jaune	
Le composé 4 est préparé à partir du 4,4'-biphenyldicarboxylate de méthyle (5 g, 0,02 mol, 1 éq). Ce réactif est dissous totalement dans de l'acide sulfurique 95 % (25 mL), puis une solution contenant de l'acide nitrique 65 % (2 mL, 0,04 mol, 2,3 éq) et de l'acide sulfurique 95 % (0,75 mL) est ajoutée pendant 45 min à 0 °C, sous vive agitation. Elle est ensuite agitée à température ambiante pendant 5 min. La solution obtenue est versée dans 100 mL d'eau glacée, un précipité blanc de texture pâteuse se forme. Ce précipité est solubilisé dans l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée trois fois à l'eau (30 mL), deux fois avec une solution saturée de bicarbonate de sodium (NaHCO₃) (30 mL), deux fois avec une solution saturée de chlorure de sodium (NaCl) (30 mL), puis elle est séchée sur sulfate de magnésium (MgSO₄). La phase organique est ensuite évaporée à l'évaporateur rotatif. La solution est traitée avec 25 mL d'acétonitrile, puis filtrée pour retirer le réactif n'ayant pas réagi.		
¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ 8,90 (d, <i>J</i> = 1.6 Hz, 1H), 8,36 (dd, <i>J</i> = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 7,40 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 4,02 (s, 3H).		
¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) δ 164.65, 147.08, 134.34, 131.04, 126.24, 53.11.		

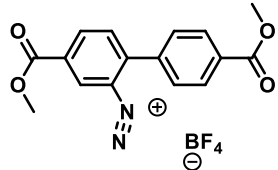
2,2'-diamino-biphényl-4,4'-dicarboxylic acid		5
Formule brut : $C_{14}H_{12}N_2O_4$ Masse molaire : $272,26 \text{ g.mol}^{-1}$	Rendement : 82% Poudre jaune	
Le composé 4 (5,03 g, 0,02 mol, 1 éq) est dissous dans de l'acide chlorhydrique 37 % (205 mL). Puis, le chlorure d'étain (II) dihydraté (26,50 g, 0,12 mol, 7 éq) est ajouté lentement sous vive agitation. Une fois l'ajout terminé, la solution est chauffée à 70 °C une nuit. La solution est refroidie puis filtrée sur fritté, le solide obtenu est lavé avec 250 mL d'eau. Le produit est mis à l'étuve à 40 °C. Le produit obtenu est de couleur jaune.		
^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 7.74 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.56 (dd, $J = 7.9, 1.6 \text{ Hz}$, 1H), 7.32 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H) ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 168.23, 141.76, 132.41, 132.31, 130.94, 122.52, 120.26.		

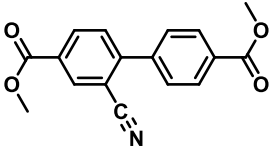
Synthèse de l'acide 2'-amino-[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-dicarboxylique :

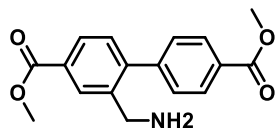
Dimethyl-2'-amino-[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4'-dicarboxylate		6
Formule brut : C ₂₂ H ₁₉ NO ₄	Rendement : 34%	
Masse molaire : 361,40 g.mol ⁻¹	Poudre jaune	
Pour synthétiser le composé 6, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte (Ar). Pour cela, le N,N-diméthyleformamide (DMF) (15 mL) et l'eau (15 mL) sont mis dans un Schlenk, trois dégazages à froid sont réalisés. La dibromoaniline (1 g, 4,22 mmol, 1 éq), l'acide 4-méthoxyphénylboronique (4,4 g, 0,03 mol, 6,8 éq), le carbonate de césium (5,31 g, 0,02 mol, 3,9 éq) et le palladium (II) acétate (20 mg, 89 µmol, 0,02 éq) sont ajoutés. Deux dégazages à froid sont réalisés de nouveau. Une fois le Schlenk sous argon, la solution est chauffée à 70 °C pendant 24 h sous agitation. La solution est ensuite refroidie puis la phase organique de couleur marron est extraite. La phase aqueuse est lavée trois fois avec du dichlorométhane (50 mL). La phase organique est évaporée à 40 °C pour retirer le dichlorométhane, puis à 80 °C pour évaporer l'eau. 20 mL de toluène sont ajoutés afin de retirer le DMF. Le produit est purifié sur colonne chromatographique sur gel de silice avec comme éluant le mélange dichlorométhane/éther diéthylique (98/2).		
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.18 – 8.05 (m, 4H), 7.70 – 7.64 (m, 2H), 7.63 – 7.56 (m, 2H), 7.23 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 7.10 (dd, <i>J</i> = 7.9, 1.7 Hz, 1H), 7.03 (d, <i>J</i> = 1.7 Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.95 (s, 3H).		
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 152.39, 145.53, 145.48, 145.45, 144.01, 141.13, 131.09, 130.37, 130.37, 130.23, 129.25, 129.21, 129.16, 129.16, 127.09, 126.38, 125.22, 118.01, 118.01, 52.34.		

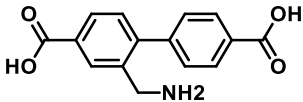
2'-amino-[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4'-dicarboxylic acid		7
Formule brut : C ₂₀ H ₁₅ NO ₄ Masse molaire : 333,34 g.mol ⁻¹	Rendement : 68% Poudre jaune	
Le composé 6 (0,53 g, 1,40 mmol, 1 éq) est repris dans du méthanol (6 mL) avec une solution d'hydroxyde de potassium 2 M (3 mL, 6 mmol). La solution est chauffée à reflux (70 °C) pendant 24 h sous agitation. La solution est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique 37 %, jusqu'à la formation d'un précipité (pH~1). Le précipité est alors filtré et lavé avec 300 mL d'eau. Le produit est mis à l'étuve. Le produit obtenu est une poudre de couleur jaune.		
¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 8.02 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 4H), 7.74 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 2H), 7.61 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 2H), 7.17 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 7.10 – 6.97 (m, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 167.52, 167.49, 145.49, 144.77, 143.98, 139.85, 131.21, 130.27, 130.15, 129.88, 129.47, 129.07, 126.84, 125.30, 116.27, 114.44.		

Synthèse de l'acide- 2-(aminométhyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylique :

4,4'-bis(méthoxycarbonyl)-[1,1'-biphenyl]-2-diazonium tétrafluoroborate		8
Formule brut : $C_{16}H_{13}N_2O_4BF_4$ Masse molaire : $384,09 \text{ g.mol}^{-1}$	Rendement : 86% Poudre blanche	
Le composé 2 (1,3 g, 3,38 mmol, 1 éq) est repris dans du méthanol (100 mL) et du dichlorométhane (10 mL). La solution est refroidie à 0 °C et le HBF_4 48% (1,2 mL) puis le $tBuONO$ (1,2 mL) sont ajoutés goutte à goutte. La solution est agitée deux heures et le produit est filtré sur fritté. Enfin le solide est séché à 70 °C pendant 3 h.		
1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 9.59 (d, $J = 1.7 \text{ Hz}$, 1H), 8.76 (dd, $J = 8.3, 1.8 \text{ Hz}$, 1H), 8.25 (dd, $J = 8.4, 2.6 \text{ Hz}$, 3H), 8.07 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H), 4.01 (s, 3H), 3.93 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 165.47, 162.83, 145.44, 140.39, 136.51, 134.54, 133.03, 131.97, 131.56, 130.37, 129.39, 116.40, 53.45, 52.60.		

Dimethyl-2-cyano-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylate		9
Formule brut : C ₁₇ H ₁₃ NO ₄ Masse molaire : 295,29 g.mol ⁻¹	Rendement : 25% Poudre blanche	
Le composé 8 (50 mg, 0,13 mmol) est dissous dans 3 mL d'eau. Puis le cyanure de sodium et le cyanure de cuivre sont dissous dans 1 mL d'eau. Cette solution est ajoutée à la première et la solution résultante est chauffée à 70 °C pendant 4 h. La solution est extraite par de l'acétate d'éthyle, séchée et évaporée. Enfin, le produit est chromatographié sur colonne de silice par un éluant acétate d'éthyle / éther de pétrole (10/90).		
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.45 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 8.31 (dd, J = 8.2, 1.7 Hz, 1H), 8.19 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.76 – 7.56 (m, 3H), 3.99 (s, 3H), 3.96 (s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 166.57, 165.06, 148.28, 141.56, 135.22, 133.85, 131.15, 130.51, 130.45, 130.28, 128.97, 117.57, 111.96, 52.91, 52.50.		

Dimethyl-2-cyano-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylate		10
Formule brut : $C_{17}H_{17}NO_4$ Masse molaire : 299,33 g.mol ⁻¹	Rendement : 50% Poudre blanche	
Le composé 9 (50 mg, 0,17 mmol) est dissous dans 5,85 mL de méthanol et 146 μL de chloroforme dans une bombe hydrothermale, le dioxyde de platine hydraté est ajouté (7 mg, 0,03 mmol). La bombe hydrothermale est fermée et mise sous atmosphère d'hydrogène. La réaction dure 48 h à 30 °C. La solution est ensuite filtrée sur célite puis évaporée. Le solide est recristallisé dans de l'éther diéthylique.		
¹H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.32 (s, 1H), 8.15 (dd, J = 12.0, 4.8 Hz, 3H), 7.52 (d, J = 8.1 Hz, 3H), 4.16 (s, 2H), 3.96 (d, J = 4.7 Hz, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, MeOD) δ 166.64, 166.14, 145.72, 143.51, 131.15, 130.63, 130.45, 129.91, 129.57, 129.50, 129.37, 129.10, 51.57, 51.47, 39.78.		

2-(aminométhyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylic acid		11
Formule brut : $C_{15}H_{13}NO_4$ Masse molaire : 271,27 g.mol ⁻¹	Rendement : 65% Poudre blanche	
Le produit 10 (150 mg, 0,5 mmol) est dissous dans 20 mL de méthanol, puis une solution 2 M d'hydroxyde de potassium est ajoutée. La solution est agitée à température ambiante pendant 16 h. Le méthanol est évaporé et la solution est chromatographiée sur colonne amberlyte.		
¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ 8.10 – 7.89 (m, 4H), 7.50 (d, J = 7.6 Hz, 3H), 4.27 (s, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, D₂O) δ 175.24, 174.63, 144.10, 141.75, 136.49, 135.95, 130.61, 129.35, 129.29, 129.15, 128.96, 40.45.		

Analyses de la surface spécifique :

Au cours de cette thèse, l'ensemble des matériaux de type MOF ont été caractérisés par physisorption d'azote à 77K, afin de calculer leur surface spécifique. La physisorption est un phénomène d'adsorption de molécules à la surface d'un solide par interaction de type Van Der Waals.

Généralement, les équilibres de physisorption sont représentés par des courbes isothermes. Celles-ci décrivent la quantité de diazote (N₂) adsorbée en fonction de la pression relative P/P₀, où P est la pression d'équilibre du gaz au-dessus du solide et P₀ est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure (77 K).

Les expériences de physisorption de diazote ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Micrometrics ASAP 2020. La préparation des échantillons se fait de la manière suivante. Tout d'abord le tube en verre est pesé à vide, puis environ 30 à 100 mg d'un échantillon est pesé avec précision. Ensuite, une étape de d'activation, permettant la libération des pores est effectuée. Cette activation est réalisée à 120 ou 150 °C, suivant les matériaux, sous un vide poussé (< 5 µmHg). Après cette étape, le tube est de nouveau pesé pour déterminer la quantité exacte de produit dégazé placé à l'intérieur du tube. L'isotherme est déterminée à 77 K selon une table de 50 points de pression relative P/P₀. Les données de l'isotherme sont ensuite traitées pour déterminer la surface spécifique du composé. Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode de Brunauer, Emmett et Teller, communément appelée modèle BET, utilisant l'équation :

$$S_{BET} = \frac{V_{mono} \cdot N_A \cdot \sigma}{V_m}$$

Où :

- V_{mono} est le volume de la monocouche statistique d'azote adsorbée sur le solide (exprimé en cm³ STP.g⁻¹ et égal à l'inverse de l'origine de la droite $\frac{1}{V_{ads} \frac{P_0}{P-1}} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ tracée dans un domaine linéaire de pression relative (dans notre cas à P/P₀ compris entre 0,015 et 0,15 Figure 127)) ;
- N_A est le nombre d'Avogadro (égal à 6,023.10²³ mol⁻¹) ;
- σ est la surface de projection d'une molécule de N₂ (égale à 16,2 Å²)

- V_m est le volume molaire de l'azote dans les conditions normales de pression et de température (22,414 L.mol⁻¹).

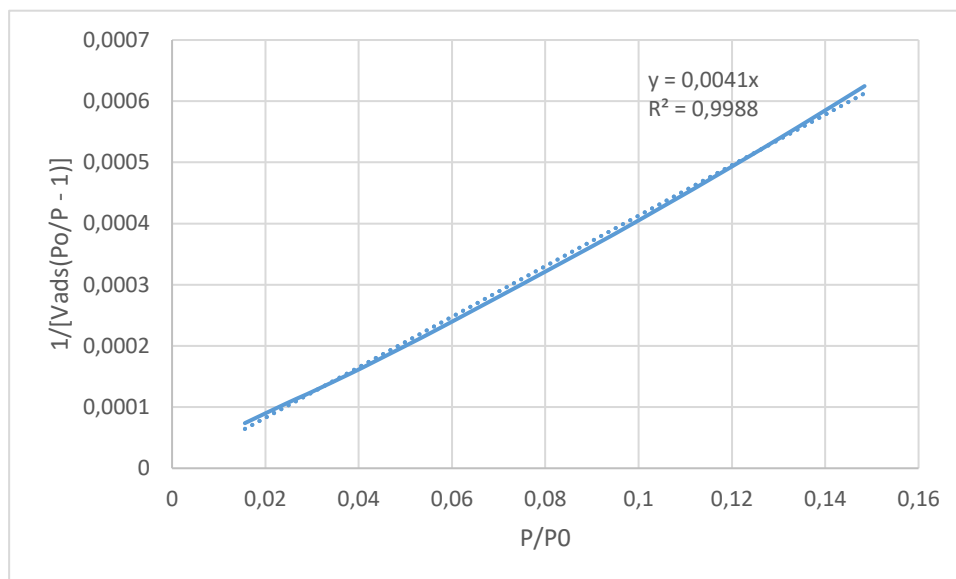


Figure 127 : Courbe représentant $1/(V_{ads} \cdot (P_0/P - 1)) = f(P/P_0)$

L'ensemble des isothermes d'adsorption des matériaux de type MOF synthétisés dans ce manuscrit, sont de type I aux basses pressions relatives. Cela correspond au recouvrement du solide par une seule couche de gaz physisorbé, elle est caractéristique des solides microporeux.

Le volume microporeux a été déterminé à l'aide de la méthode « *t*-plot » développée par Lippens et Bauer et approfondie par Hapkins et Jura, dans le domaine P/P_0 compris entre 0,1 et 0,3.

Résumé :

Les isotopes radiotoxiques de l'iode et du ruthénium, tels que ^{129}I , ^{131}I , ^{103}Ru et ^{106}Ru , sont produits en quantité significative durant la fission nucléaire. Après un accident de réacteur nucléaire, ces éléments peuvent être rapidement disséminés dans l'environnement, sous la forme d'espèces gazeuses très volatiles comme l'iode moléculaire (I_2) ou le tétraoxyde de ruthénium (RuO_4). Afin de limiter la dispersion de ces produits de fission en cas d'accident, des filtres composés de matériaux poreux (zéolites ou charbon actifs) peuvent être employés. Cependant, de tels solides poreux présentent des limitations dans le contexte d'accident nucléaire. En effet, la présence d'espèces empoisonnantes (par exemple NO_x , H_2O , CO_x) peut inhiber la capture d'espèces radiotoxiques. De plus, leur relative faible porosité n'est souvent pas adaptée au bon piégeage d'espèces volumineuses comme RuO_4 . Sur la base de ces limites, une classe récente de matériaux poreux appelés *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) pourrait s'avérer être un substitut efficace. En effet, les composés MOFs sont des matériaux hybrides cristallisés, constitués de clusters inorganiques liés les uns aux autres par des ligands organiques. Cette organisation peu dense offre une porosité importante et des surfaces spécifiques élevées (jusqu'à $7000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), nettement supérieurs à celles des solides poreux habituels.

Afin de renforcer nos connaissances sur les composés MOFs pour une potentielle utilisation en sûreté nucléaire, ce travail de thèse s'est intéressé à leur efficacité pour la capture de I_2 et RuO_4 volatils dans certaines matrices poreuses modèles (type UiO-66). Nous avons mis en évidence l'importance de la fonctionnalisation du ligand espaceur et du confinement de l'iode au sein du réseau poreux. Ainsi, l'iode crée une interaction forte avec le ligand des MOFs pour former d'autres espèces iodées de type I_x^- . Cette transformation a notamment été analysée par spectroscopie RAMAN.

Suite à cette première étude, nous avons sélectionné le solide UiO-66- NH_2 comme matériau de filtration de référence pour réaliser un essai dans l'installation EPICUR de l'IRSN. Celle-ci permet l'étude du confinement de l'iode radioactif (^{131}I) au sein de la charpente poreuse en conditions accidentelles (radiation, température, vapeur d'eau). Ce travail a nécessité, en amont, d'élaborer un protocole de mise en forme, afin de produire un matériau MOF avec une granulométrie sphérique millimétrique. En parallèle, un travail sur la résistance de ce matériau sous irradiation gamma a également été entrepris, dans l'installation IRMA de l'IRSN. Cette étude a confirmé l'excellente efficacité du UiO-66- NH_2 dans le contexte choisi.

Enfin, le matériau UiO-66- NH_2 a également été le candidat choisi pour la capture de RuO_4 gazeux. Les différentes analyses (MET, RMN) ont permis de quantifier le RuO_4 au sein des pores et de proposer des mécanismes réactionnels expliquant sa très bonne adsorption.

Abstract:

The radiotoxic isotopes of iodine and ruthenium, such as ^{129}I , ^{131}I , ^{103}Ru and ^{106}Ru , are produced in significant quantities during nuclear fission. After a nuclear accident, these elements can be rapidly disseminated in the environment, in the form of highly volatile species such as molecular iodine (I_2) or ruthenium tetroxide (RuO_4). In order to limit the dispersion of these fission products, in case of a nuclear accident, filters composed by porous materials (zeolites or activated carbon) can be used. However, such porous solids have limitations during a nuclear accident. Indeed, the presence of poisonous species (for example NO_x , H_2O , CO_x) can inhibit the capture of radiotoxic species. In addition, their relatively low porosity is often not suitable for the good trapping of large species such as RuO_4 . Based on these limitations, a recent class of porous materials called Metal-Organic Frameworks (MOFs) could be an effective substitute. Indeed, MOFs are hybrid materials, composed of inorganic clusters linked to each other by organic ligands. This low-density organization allows high porosity and high specific surface areas (up to $7000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), significantly higher than those of the usual porous solids.

In order to strengthen our knowledge of MOFs for potential use in nuclear safety, this thesis work focused on the effectiveness of some model MOFs for the capture of volatile I_2 and RuO_4 under accident conditions. We have highlighted the importance of the organic linker functionalization and confinement of iodine in the porous matrix. Thus, iodine creates a strong interaction with the framework of MOFs to form other iodine species of type I_x^- . This transformation was notably analyzed by RAMAN spectroscopy.

Following this first study, we selected the compound UiO-66- NH_2 as reference filtration material to be tested in an IRSN facility called EPICUR. This one allows to study the confinement of iodine (^{131}I) in within the porous framework in accidental conditions (radiation, temperature, steam). This work needs, upstream, to develop a shaping process in order to produce a MOF material with a spherical millimeter particle size. In parallel, an investigation on the resistance of this material under gamma irradiation was also undertaken in IRMA facility at IRSN. This study confirmed the excellent capacity of the solid UiO-66- NH_2 in the present context.

Finally, UiO-66- NH_2 was also the candidate of choice for the capture of gaseous RuO_4 . The various analyzes (TEM, NMR) made it possible to quantify the RuO_4 within the pores and to propose reaction mechanisms explaining its very good capture in UiO-66- NH_2 .