



HAL
open science

Nouvelles membranes à base de matériaux 2D et procédés innovants pour la séparation sélective des ions et des gaz

Sarah Chevrier

► **To cite this version:**

Sarah Chevrier. Nouvelles membranes à base de matériaux 2D et procédés innovants pour la séparation sélective des ions et des gaz. Génie chimique. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASF017 . tel-04566066

HAL Id: tel-04566066

<https://theses.hal.science/tel-04566066>

Submitted on 2 May 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.

Nouvelles membranes à base de matériaux 2D et procédés innovants pour la séparation sélective des ions et des gaz

*Novel membranes based on 2D materials and innovative processes for selective
separation of ions and gases*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571, Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et
Biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **NIMBE (Université Paris-Saclay, CEA,
CNRS)**, sous la direction de **Jean-Christophe GABRIEL**, directeur de recherche, et le
co-encadrement de **Guy DENIAU**, directeur de recherche.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 3 avril 2024, par

Sarah CHEVRIER

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Maxime PONTIÉ Professeur, Université d'Angers	Président
Laurence MUHR Professeure, Université de Lorraine	Rapporteur & Examinatrice
Dominique TRÉBOUET Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur & Examineur
Carine LIVAGE Maître de conférence, Université de Versailles Saint-Quentin-en- Yvelines	Examinatrice
Alexandre CHAGNES Professeur, Université de Lorraine	Examineur

Titre : Nouvelles membranes à base de matériaux 2D et procédés innovants pour la séparation sélective des ions et des gaz.

Mots clés : membrane, matériaux 2D, recyclage, traitement de l'eau, séparation des gaz, métaux critiques

Résumé : Au cours des dernières décennies, les matériaux bidimensionnels (2D) ont fait l'objet de recherches approfondies dans le domaine des technologies membranaires. Leurs propriétés uniques de transport d'espèces chimiques confèrent aux membranes constituées de ces nanomatériaux des capacités exceptionnelles de séparation des constituants d'un mélange, liquide ou gazeux. De surcroît, ces membranes se révèlent être une solution de séparation à la fois durable et rentable, notamment pour divers enjeux environnementaux, tels que le traitement de l'eau, le recyclage des métaux des déchets électroniques et la séparation des gaz. Par conséquent, ces travaux de thèse présentent le développement et la caractérisation de nouvelles membranes composées de matériaux 2D pour la séparation de gaz et d'ions.

D'une part, les membranes constituées de pentoxyde de vanadium, V_2O_5 , ont montré un fort potentiel dans la séparation de mélanges binaires He/CO_2 et He/N_2 , surpassant l'état de l'art de certaines membranes polymères et inorganiques. D'autre part, les membranes à base de nanomatériaux 2D chargés, tels que la Na-bentonite ou l'acide phosphoantimonique $H_3Sb_3P_2O_{14}$ (H3), ont été appliquées à la séparation d'ions par osmose directe. Le matériau H3 a démontré une sélectivité exceptionnelle pour l'argent, qui s'avère très utile notamment pour le recyclage des panneaux photovoltaïques. De plus, des performances comparables ont été obtenues avec des phases modifiées de H3 par échange cationique. Enfin, ces membranes ont également été étudiées dans un dispositif microfluidique adapté à de l'osmose directe en flux tangentiels.

Title: Novel membranes based on 2D materials and innovative processes for selective separation of ions and gases.

Keywords: membrane, 2D materials, recycling, water treatment, gas separation, critical metals

Abstract: Over the past decades, two-dimensional (2D) materials have triggered much research interest in membrane science and technology. Nanomaterial based membranes exhibit exceptional separation abilities for constituents of liquid or gas mixtures, owing to their unique chemical species transport properties. In addition, these membranes are a sustainable and cost-effective solution for various environmental challenges, including water treatment, metal recycling from electronic waste, and gas separation. Therefore, this PhD work presents the development and characterization of new membranes made of 2D materials for separating gases and ions.

Firstly, vanadium pentoxide V_2O_5 based membranes have shown great potential in the separation of binary He/CO_2 and He/N_2 mixtures, surpassing the state of the art of some polymer and inorganic membranes. Secondly, membranes made of charged nanomaterials, such as Na-bentonite or phosphoantimonic acid $H_3Sb_3P_2O_{14}$ (H3), have been used for ion separation through forward osmosis. H3 material exhibited exceptional silver selectivity, which could be particularly useful in the context of solar panel recycling. Furthermore, similar results were achieved using H3 modified phases by cation exchange. Finally, these membranes were also studied in an adapted forward osmosis microfluidic device with tangential flow.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Dr Jean-Christophe Gabriel, de m'avoir offert l'opportunité de réaliser les travaux de cette thèse, dans un laboratoire international entre la France et Singapour. Je le remercie pour la richesse du sujet de thèse qu'il m'a proposé et confié, dans des contextes et enjeux actuels et environnementaux qui me tiennent à cœur. Merci de m'avoir suivi, conseillé, aiguillé pendant ces trois années de thèse, à distance pendant un an et demi lorsque j'étais à Singapour, puis en personne pendant la seconde moitié de ma thèse en France. Je le remercie également pour tous nos échanges très instructifs et professionnels.

Merci à mon co-encadrant, Dr Guy Deniau, pour son aide et nos discussions scientifiques.

Ces travaux de thèse ont été financés par : (i) la fondation nationale de la recherche, le bureau du Premier ministre de Singapour, le ministère du développement national de Singapour et l'Agence nationale de l'environnement du ministère de l'environnement et des ressources en eau de Singapour, sous le programme R&D « Closing the Waste Loop » du domaine des solutions urbaines et de la durabilité – Fonds d'intégration (Prix n° USS-IF-2018-4), pour la période passée à Singapour ; et (ii) l'agence nationale de la recherche française (ANR), projet 2D-MEMBA n°ANR-21-CE09-0034, pour la période passée en France.

Je remercie également Prof. Laurence Muhr et Prof. Dominique Trébouet, rapporteurs, Dr Carine Livage, Prof. Maxime Pontié et Prof. Alexandre Chagnes, examinateurs, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Merci aussi à Dr Damien Voiry, membre invité.

Ensuite, je remercie Prof. Madhavi Srinivasan pour son accueil au laboratoire SCARCE à l'université technologique de Nanyang (NTU) à Singapour. Merci aux chercheurs et post-doctorants de l'équipe SCARCE à Singapour pour nos discussions scientifiques, leurs entraides au laboratoire et leurs partages culturels. Je remercie tout particulièrement Dr Yamuna Jayaraman, Dr Sim Ying pour notre collaboration sur le recyclage des panneaux solaires et pour la fourniture de solutions de lixiviation, Dr Xia Dong, Dr Nicolas Charpentier, Dr Han Bo pour notre collaboration sur le développement et la caractérisation des membranes, Dr Jeremy Ang Koon, Dr Joseph Jeganroy et Dr Pham Huu Khue.

Je remercie également Dr Vincent Derycke pour sa bienveillance et son accueil au laboratoire LICSEN au CEA Saclay à mon retour en France. Merci aussi de m'avoir formé au MEB. Je remercie toute l'équipe du LICSEN pour leurs bonnes humeurs, leurs joies de vivre, leurs entraides au laboratoire également, et plus particulièrement Drs Bruno Jusselme, Frédéric Oswald, Pascal Viel, Stéphane Campidelli pour sa formation à l'ATG, Ludovic Torteche, Fanny Hauquier, Arianna Filoramo, Mme Jocelyne Leroy et M. Philippe Surugue pour son aide technique. Merci à l'équipe du « Fun » du labo : Dr Fabien Olivier, Alexandre Pistol, Emma Stephan, Dr Nicolas Charpentier, Emilie Roch, Thibault Rosier, Rébecca Bazin, Hindia Nahdi, Dr Yuemin Deng, Dr Mélanie François, Dr Guillaume Zante, Cynthia Banga-Kpako, Ewan Legeay, et Gwenaël Dupuis. Je remercie également Dr Lina Cherni pour notre collaboration sur les matériaux 2D étudiés pendant cette thèse et de m'avoir fourni la poudre de K3 et les phases $H_{3(1-x)}M_{3x}$.

Merci au laboratoire Singapore Membrane Technology Centre (SMTTC) du Nanyang Environment and Water Research Institute (NEWRI) à NTU, à Prof Rong Wang, Dr Goh Kunli et Dr Chuah Chong Yang pour les mesures de perméation des gaz.

Je remercie Drs Daniel Meyer, Patrick Davidson et Thomas Zemb pour la richesse scientifique des discussions que j'ai eues avec eux.

Merci à Vincent Mertens pour ses formations à la DRX, à l'ATG, au MEB-EDX, sa disponibilité et son aide. Nous remercions également Dr Damien Voiry pour les discussions sur les méthodes de caractérisation des membranes. Merci à Dr Tien Hoa pour les mesures par ATG du gel V_2O_5 , à Dr Ning Jia pour les acquisitions DRX de V_2O_5 et à Lim Hong Kit (Jeremy) pour les premières observations au MEB-EDX des membranes à Singapour. Je remercie aussi Dr Hélène Isnard, Céline Cruchet, Clairisse Narayanane et Mathis Monnin pour les mesures ICP au CEA.

Je remercie très chaleureusement ma famille, Maman, Papa, Maggy, Jo, Mamie Marie, Papy Jean-Marie, Mamie Nettele, Papy Louis, Camille, Pat, Tonton, Carole, Marina, Loris, Mathilde, Lucie, Alexis, Pauline, pour leur amour, leur présence, pour certains jusqu'à Singapour, et leur soutien sans faille, même lorsque je leur ai annoncé qu'on partait à Singapour pour au moins un an. Merci également à ma belle-famille.

Enfin, je remercie du fond du cœur celui qui est devenu mon mari, Fabien, pendant cette extraordinaire aventure qu'est la thèse. Celui qui a été présent presque tous les jours de ma thèse, aux laboratoires comme à la maison, à Singapour comme en France. Celui qui me donne tant d'amour. Mon plus précieux collègue. Merci de m'avoir toujours encouragé et tant conseillé, et de m'avoir supporté pendant ces mois de rédaction... Merci d'avoir partagé cette expérience unique ensemble. Mon Docteur Amore.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	10
Chapitre 1 : Les membranes à base de matériaux 2D et leurs applications étudiées	12
1.1. Introduction.....	12
1.2. Les membranes à base de matériaux 2D.....	12
1.2.1. Les membranes	12
1.2.2. Procédés de séparation membranaire	14
1.2.3. Fabrication de membranes à base de matériaux 2D	16
1.2.4. Les nanomatériaux 2D étudiés.....	19
1.3. Les applications étudiées.....	23
1.3.1. Séparation des gaz	23
1.3.2. Recyclage et récupération des métaux des DEEE	27
1.3.3. Traitement et purification de l'eau	35
1.4. Conclusion.....	39
Chapitre 2 : Étude de membranes à base de V_2O_5 pour la séparation des gaz.....	40
2.1. Introduction.....	40
2.2. Synthèse de V_2O_5	40
2.3. Caractérisation des gels de V_2O_5	43
2.4. Fabrication de la membrane composite V_2O_5 /AAO	44
2.4.1. Préparation des suspensions colloïdales de V_2O_5	44
2.4.2. Système de filtration et substrat	45
2.4.3. Définition et ajustement des paramètres de fabrication de la membrane	46
2.4.4. Caractérisation de la membrane à base de V_2O_5	47
2.5. Étude de membranes à base de V_2O_5 pour la séparation en phase aqueuse.....	49
2.5.1. Diagramme de phase de V_2O_5	49
2.5.2. Stabilité cinétique d'une membrane composite V_2O_5 /AAO.....	50
2.5.3. Perspectives.....	51
2.6. Étude des membranes à base de V_2O_5 pour la séparation des gaz.....	52
2.6.1. Méthode d'évaluation des performances de perméation des gaz.....	52
2.6.2. Gaz étudiés	53
2.6.3. Perméation des gaz avec des membranes V_2O_5 sur substrats AAO (pores de 0,1 μm)	54
2.6.4. Perméation des gaz avec des membranes V_2O_5 sur substrats AAO (pores de 0,02 μm).....	56
2.6.5. Perspectives.....	62
2.7. Conclusion.....	64
Chapitre 3 : Étude de membranes à base de nanomatériaux 2D pour la séparation des ions en osmose directe	65
3.1. Introduction.....	65

3.2. Membrane bentonite pour la séparation des ions	65
3.2.1. Fabrication de la membrane composite Na-bentonite/PVDF.....	65
3.2.2. Méthode d'évaluation des performances de séparation des ions	68
3.2.3. Performances de séparation des ions métalliques des DEEE	70
3.2.4. Performances de séparation des ions pour le traitement de l'eau	75
3.2.5. Perspectives.....	78
3.3. Membrane H3 pour la séparation des ions	79
3.3.1. Synthèse et exfoliation de H3.....	79
3.3.2. Caractérisation de H3	79
3.3.3. Fabrication de la membrane composite H ₃ Sb ₃ P ₂ O ₁₄ /PVDF.....	81
3.3.4. Performances de séparation des ions métalliques des DEEE	84
3.3.5. Application au recyclage des panneaux photovoltaïques.....	96
3.3.6. Performances de séparation des ions pour le traitement de l'eau	99
3.3.7. Compréhension des performances de séparation des membranes H3	102
3.4. Conclusion et perspectives	109
Chapitre 4 : Étude des phases H _{3(1-x)} M _{3x} Sb ₃ P ₂ O ₁₄ et Séparation des ions en procédés micro – et millifluidiques.....	111
4.1. Introduction.....	111
4.2. Étude des phases H _{3(1-x)} M _{3x} Sb ₃ P ₂ O ₁₄	112
4.2.1. Synthèse des phases H _{3(1-x)} M _{3x} Sb ₃ P ₂ O ₁₄	112
4.2.2. Caractérisation des phases H _{3(1-x)} M _{3x} Sb ₃ P ₂ O ₁₄	112
4.2.3. Échange cationique inverse de M3 vers H3	116
4.2.4. Étude de membranes à base de H _{3(1-x)} M _{3x} Sb ₃ P ₂ O ₁₄	119
4.3. Séparation des ions en procédés micro – et millifluidiques.....	128
4.3.1. Matériels et méthodes	128
4.3.2. Résultats de séparation.....	132
4.3.3. Perspectives.....	138
4.3.4. Séparation des ions en procédé millifluidique par extraction en phase solide	139
4.4. Conclusion et perspectives	140
Conclusion générale.....	142
Bibliographie	145
Annexes.....	185
Annexe 1. Caractérisation des gels en sortie de colonne résine échangeuse d'ions pour la synthèse de V ₂ O ₅	185
Annexe 2. Protocole de fabrication de membranes composites V ₂ O ₅ /AAO.....	186
Annexe 3. Étude de la cinétique de stabilité et des performances de séparation d'une membrane hybride V ₂ O ₅ /AAO en phase aqueuse	187
Annexe 4. Plan d'expérience de fabrication et d'étude de membranes hybrides V ₂ O ₅ /AAO (taille de pores du substrat : 0,02 µm) pour la séparation des gaz	190
Annexe 5. Détermination de l'épaisseur du film d'oxyde de vanadium sur un substrat AAO après test de séparation des gaz.....	192

Annexe 6. Perméances, perméabilités et sélectivités idéales des membranes V_2O_5/AAO	195
Annexe 7. Analyses thermogravimétriques des phases gel et surnageant de la bentonite dans l'eau après centrifugation.....	196
Annexe 8. Protocole de préparation de la cellule osmotique	197
Annexe 9. Rayons hydratés et énergies libres de Gibbs d'hydratation des espèces chimiques étudiées	198
Annexe 10. Synthèse et caractérisation du précurseur $K_3Sb_3P_2O_{14}$ à haute température par voie solide	199
Annexe 11. Synthèse de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ par échange ionique.....	200
Annexe 12. Analyses thermogravimétriques des phases gel et surnageant de H3 dans l'eau après centrifugation.....	201
Annexe 13. Images MEB d'une membrane composite H3/PVDF.....	202
Annexe 14. Rapide étude de l'effet de la température sur les performances de séparation de membranes hybrides H3/PVDF.....	203
Annexe 15. Dispositif de mise sous agitation de la cellule osmotique.....	204
Annexe 16. Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	205
Annexe 17. Titrage de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ par des bases alcalines	212
Annexe 18. Titrages de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ par des bases d'ammonium quaternaire	213
Annexe 19. Diffraction des rayons X du séchage de $TEA_3Sb_3P_2O_{14}$	215
Annexe 20. Article dans le journal <i>Nanoscale</i> ³⁹⁴	216
Annexe 21. Cinétique de perméation des ions avec les membranes à base de $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$	225
Annexe 22. Données thermodynamiques par simulation numérique (DFT).....	226
Annexe 23. Flux et perméance d'une solution de HNO_3 1 M à travers le substrat PVDF..	227
Annexe 24. Mouillage de la membrane avant filtration frontale	228
Annexe 25. Article dans le journal <i>Separation and Purification Technology</i> ⁵¹	229
Annexe 26. Article dans le journal <i>Chemical Engineering Journal</i>	248

ACRONYMES

2D	Bidimensionnel
AAO	Oxyde d'aluminium anodique (Anodic aluminium oxide)
ANR	Agence nationale de la recherche française
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATR-FTIR	Réflectance totale atténuée – spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
BV	Volume de lit (Bed volume)
CA	Acétate de cellulose (cellulose acetate)
CE	Composant électronique
COF	Réseau organique covalent (Covalent organic framework)
DEEE ou D3E	Déchet(s) d'équipements électriques et électroniques
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
DRX	Diffraction des rayons X
DTG	Dérivée thermogravimétrique
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray spectrometry)
EVA	Éthylène-acétate de vinyle (Ethylene vinyl acetate)
FO	Osmose directe (Forward osmosis)
GC	Chromatographie en phase gazeuse (gas chromatography)
GP	Séparation/perméation gazeuse (Gas permeation)
H3	$H_3Sb_3P_2O_{14}$
$H_{3(1-x)}M_{3x}$	$H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$
ICP-OES/AES	Spectroscopie d'émission atomique/optique par plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission spectroscopy)
IEA	Agence internationale de l'énergie (International Energy Agency)
IL	Liquide ionique (ionic liquid)
LDH	Hydroxydes doubles lamellaires (layered double hydroxides)
LIBs	Batteries lithium-ion (Lithium-ion battery)
LMH	$L \cdot \text{min}^{-1} \cdot h^{-1}$
LMHB	$L \cdot \text{min}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$
M3	$M_3Sb_3P_2O_{14}$
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEB-FE ou FESEM	Microscopie électronique à balayage à émission de champ (Field emission scanning electron microscopy)
MF	Microfiltration
MFC	Régulateurs de débit massique (mass flow controllers)

MMM	Membrane à matrice mixte
MOF	Réseau organométallique (Metal organic framework)
MWCNT-TNT	Nanotube de carbone multiparois – nanotube de titane
NEA	Agence nationale de l'environnement (National Environment Agency)
NEWRI	Nanyang Environment and Water Research Institute
NF	Nanofiltration
NRF	Fondation nationale de la recherche (National Research Foundation)
PA	Polyamide
PEI	Poly(éthylène imine)
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (Proton-exchange membrane fuel cells)
PEO	Poly(éthylène oxyde)
PES	Poly(éther sulfone)
PI	Polyimide
PIP	Pipérazine
PMMA	Poly(méthylmétacrylate)
PPO	Poly(propylène oxyde)
PPO	Poly(phénylène oxyde)
PTFE	Polytétrafluoroéthylène ou téflon
PV	Panneau(x) photovoltaïque(s)
PVDF	Fluorure de polyvinylidène
RO	Osmose inverse (reverse osmosis)
SMTC	Singapore Membrane Technology Centre
SPE	Extraction en phase solide (solid-phase extraction)
TBA	Tétrabutylammonium
TCD	Détecteur à conductivité thermique (thermal conductivity detector)
TEA	Tétraéthylammonium
TFC	Composite à fine couche (thin-film composite)
TFN	Nanocomposite à fine couche (thin-film nanocomposite)
TMC	1,3,5-benzènetricarbonyle
TOT	Tétraèdre-octaèdre-tétraèdre
TRL	Niveau de maturité technologique (Technology Readiness Level)
UE	Union Européenne
UF	Ultrafiltration
XRF	Spectrométrie de fluorescence des rayons X (X-ray fluorescence)
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les membranes constituent une technique de séparation d'espèces en solution ou de gaz et occupent une place prépondérante dans divers secteurs industriels.¹⁻⁸ Leur évolution constante vise à développer des membranes toujours plus performantes, créant ainsi de nouvelles opportunités dans le domaine de la séparation. Au cours des deux dernières décennies, l'émergence des matériaux bidimensionnels (2D) a suscité un intérêt considérable en tant que composants prometteurs pour la fabrication de membranes.⁹⁻¹³ En effet, comme le montre une analyse bibliométrique sur l'utilisation de membranes à base de graphène, un matériau 2D, pour la désalinisation de l'eau, plus de 1700 articles ont été publiés en dix ans (2011 à 2021) avec une augmentation croissante jusqu'à 350 articles en 2021.¹⁴ Ces matériaux ont révélé des propriétés de transport moléculaire remarquables,¹⁵⁻¹⁷ par leur finesse, leur porosité nanométrique et leur faible espace interlamellaire contrôlables, offrant ainsi des perspectives novatrices pour l'amélioration de la séparation d'entités chimiques de dimensions particulièrement réduites, telles que les ions et les gaz.

Notamment, la séparation et la récupération/purification des gaz, tels que l'hydrogène des gaz de purge des usines d'ammoniac,⁶ le dioxyde de carbone des gaz de combustion⁷ et le méthane de gaz naturels bruts,¹⁸ s'avèrent être un impératif majeur, tant du point de vue économique qu'écologique. Parallèlement, en solution aqueuse cette fois, la nécessité croissante de recycler et de récupérer les métaux issus des déchets électriques et électroniques constitue un enjeu environnemental contemporain. Le projet SCARCE (NTU-Singapore CEA Alliance for Research in the Circular Economy) à Singapour se concentre tout particulièrement sur cet objectif, pour lequel la capacité à séparer efficacement les ions métalliques est indispensable. En outre, la problématique de la rareté de l'eau douce et de l'accès à l'eau potable dans certaines régions du globe, conjuguée à l'abondance de l'eau de mer et des eaux usées, soulève la nécessité de développer des solutions innovantes pour la séparation des sels présents dans l'eau, des ions métalliques et d'autres substances indésirables. Ces défis, inhérents à la préservation des ressources naturelles et à la protection de l'environnement, incitent à explorer les avancées récentes dans le domaine des membranes, en particulier celles basées sur les matériaux bidimensionnels.

Par conséquent, cette thèse s'est focalisée sur le développement et l'étude de nouvelles membranes constituées de trois nanomatériaux distincts : le pentoxyde de vanadium (V_2O_5), l'acide phosphoantimonique ($H_3Sb_3P_2O_{14}$) et la Na-montmorillonite (ou Na-bentonite, une argile). Le premier matériau, relativement peu étudié dans le contexte des membranes et formant des nanorubans dans l'eau, a été employé pour la séparation des gaz. Les deux suivants, possédant une forte densité de charge surfacique et formant des nanofeuillets dans l'eau, ont été étudiés pour la séparation d'ions métalliques et des sels présents dans l'eau, en osmose directe.

Plus précisément, le premier chapitre de cette thèse présente un état de l'art des membranes à base de matériaux 2D ainsi que les contextes de la thèse. Ensuite, dans un deuxième chapitre, le développement de nouvelles membranes à base de nanomatériaux V_2O_5 , ainsi que l'évaluation de leurs performances de séparation de gaz sont présentés. Dans un troisième chapitre, la fabrication et l'étude des capacités de séparation des ions par de nouvelles membranes composées de Na-bentonite et de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ sont décrites. Ce chapitre aborde également les mécanismes de transport des ions à travers les membranes constituées de $H_3Sb_3P_2O_{14}$, par simulation numérique notamment. Enfin, un quatrième chapitre proposera, dans un premier temps, une étude, à la fois fondamentale et applicative, de mésophases issues de la modification du nanomatériau $H_3Sb_3P_2O_{14}$, pour la séparation membranaire des ions métalliques. Dans un second temps, des travaux complémentaires

– de cinétique, de stabilité et de régénération – sur les membranes à base de $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, seront décrits ; ces études ont été plus particulièrement réalisées dans un dispositif microfluidique fonctionnant en flux tangentiels continus.

Enfin, cette thèse a été réalisée dans deux laboratoires localisés dans deux pays différents. La première moitié de la thèse a été menée à Singapour, au laboratoire SCARCE à l'université technologique de Nanyang (NTU). La seconde partie de cette thèse s'est déroulée en France, dans le laboratoire LICSEN (Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences) au CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) Saclay.

Chapitre 1 : LES MEMBRANES À BASE DE MATÉRIAUX 2D ET LEURS APPLICATIONS ÉTUDIÉES

1.1. INTRODUCTION

Les membranes sont aujourd'hui largement utilisées industriellement dans de nombreuses applications. Constituant une technique de séparation d'espèces en solution ou gazeuses, les membranes sont appliquées au traitement et à la désalinisation de l'eau,^{2,19} dans les piles à combustible,⁵ pour la séparation des gaz,^{7,8} à l'hydrométallurgie,²⁰⁻²⁵ etc. Elles sont continuellement améliorées pour développer de nouvelles membranes plus performantes, ouvrant de nouvelles opportunités de séparation. Les matériaux bidimensionnels (2D), utilisés pour certains depuis des millénaires (comme l'argile), représentent de nouveaux matériaux d'intérêt pour la fabrication de membranes et ce depuis deux décennies.^{5,9} En effet, elles ont permis la mise en évidence de propriétés de transport moléculaire remarquables.²⁶ Ces nouvelles membranes permettent, entre autres, d'améliorer la séparation d'entités chimiques de très petites tailles, comme les ions ou les gaz.

Dans ce contexte, ce premier chapitre commence par présenter l'état de l'art sur les membranes, leurs compositions, morphologies et les procédés de séparation et de fabrication associés. Plus précisément, nous nous concentrons sur les membranes à base de nanomatériaux bidimensionnels, qui sont au cœur des travaux de cette thèse. Puis, les matériaux 2D étudiés pendant cette dernière sont décrits. Enfin, trois domaines d'application sont détaillés, qui sont ceux pour lesquels les membranes fabriquées lors de cette thèse ont été testées.

1.2. LES MEMBRANES À BASE DE MATÉRIAUX 2D

1.2.1. Les membranes

1.2.1.1. Définition et composition

Une membrane peut être définie comme une barrière sélective, généralement une fine couche semi-perméable, qui lui permet de laisser passer certaines espèces chimiques à travers sa structure particulière et d'en bloquer d'autres. Une membrane est ainsi une technologie de séparation des constituants chimiques d'un mélange, pouvant être liquides ou gazeux. Le mélange à séparer est aussi appelé « alimentation ». Comme schématisé dans la Figure 1, la phase contenant le constituant d'intérêt, qui a sélectivement traversé la membrane, est appelée perméat.

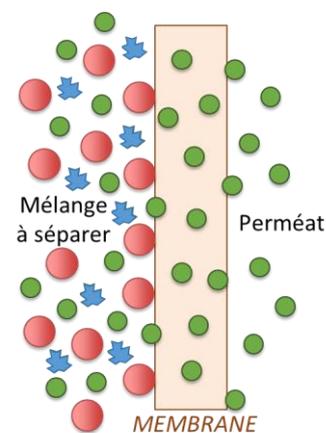


Figure 1 : Représentation schématisée d'une membrane sélective au constituant vert.

Les membranes peuvent être composées de matériaux organiques, inorganiques (minéraux) ou d'une combinaison des deux, appelées membranes composites (ou hydrides).²⁷⁻²⁹ Les matériaux organiques (des polymères), tels que le polyéthersulfone (PES),³⁰ le polyamide (PA),³¹ l'acétate de cellulose (CA),³² le polytétrafluoroéthylène (PTFE, teflon)³³ et le fluorure de polyvinylidène (PVDF),³⁴ sont les premiers matériaux membranaires à avoir été développés et utilisés pour de nombreuses applications dès les années 1960.^{5,35}

À la fin du 20^{ème} siècle, les matériaux inorganiques apparaissent dans la composition des membranes, pour contourner les instabilités chimique et thermique des premières membranes polymères, et la

difficulté de diminuer leur taille de pores à l'échelle nanométrique. Ces matériaux inorganiques, dont les zéolithes³⁶ et les céramiques^{5,37} (exemples : alumine – oxyde d'aluminium anodique (AAO)³⁸ – et silice³⁹), présentent en effet une meilleure résistance chimique et à la température, et leurs fabrications permettent pour certains d'obtenir des pores jusqu'à environ 1 nm.⁴⁰ Les membranes à base de MOFs (metal organic frameworks ou réseaux organométalliques)⁴¹ ou de COFs (covalent organic frameworks)⁴² ont des propriétés intermédiaires entre les deux classes précédentes, avec notamment une grande surface spécifique et une porosité régulière et contrôlée.⁴³ Malgré cela, les membranes polymères restent aujourd'hui les plus utilisées dans l'industrie, en raison de leurs coûts de fabrication moins élevés.^{5,27}

1.2.1.2. Structures et géométries

Les membranes peuvent être de morphologie symétrique (isotrope) ou asymétrique (anisotrope). Une membrane symétrique est constituée d'un seul matériau, pouvant être poreux, dense ou chargé électriquement, possédant les mêmes propriétés partout dans la membrane. Une membrane asymétrique peut être : (i) constituée d'un seul matériau mais possédant des caractéristiques et propriétés différentes dans l'épaisseur de la membrane ; (ii) composite (ou hybride, comme énoncé précédemment) et se composer alors de deux ou plusieurs matériaux différents, aux propriétés variables. Ces deux types de membranes (symétrique et asymétrique) sont des membranes solides, mais il existe également des membranes liquides, supportées ou non.²⁷⁻²⁹

Les membranes présentent différentes géométries en fonction de leurs applications et des opérations de filtration dans lesquelles elles sont utilisées. Ces configurations sont principalement les membranes planes, capillaires et tubulaires (de géométrie cylindrique), et à fibres creuses.^{29,44,45}

Les matériaux membranaires, leurs structures et leurs géométries sont rassemblés dans la Figure 2, mais nous n'y avons pas inclus les membranes liquides, qui ne sont pas le focus de ce travail.

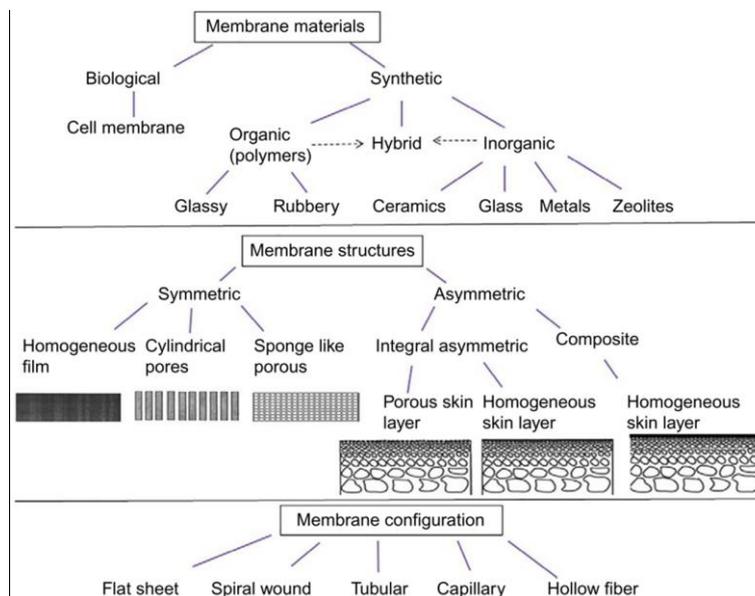


Figure 2 : Matériaux, structures et géométries des membranes (tiré de Gohil et al.⁴⁴ avec permission).

1.2.1.3. Les matériaux membranaires bidimensionnels

Plus récemment, depuis la découverte du graphène en 2004,⁹ des structures membranaires à base de matériaux bidimensionnels ont été développés. Ces matériaux 2D sont des couches (ou feuillets) avec une épaisseur d'un à quelques atomes, soit de l'ordre de quelques angströms à quelques nanomètres.^{26,46} En plus du graphène, on peut citer le MoS₂,⁴⁷ l'oxyde de graphène,⁴⁸ les argiles⁴⁹ et les MXènes,¹⁶ déjà étudiés depuis plusieurs années pour diverses applications membranaires. Les

MOFs,^{50,51} les COFs,⁵² les zéolithes^{53,54} et les aluminophosphates (AIPOs),⁵⁵⁻⁵⁷ des matériaux surtout connus pour leurs structures à trois dimensions (3D), existent également sous forme 2D.^{58,59} Outre les avantages des matériaux inorganiques donnés précédemment, leur faible épaisseur peut permettre un meilleur flux et réduire la résistance au transfert de masse à travers la membrane.²⁶

Les matériaux 2D peuvent être poreux, comme les zéolithes, les AIPOs, les MOFs et les COFs, ou non-poreux (denses), comme l'oxyde de graphène et les MXènes.^{26,60,61} Ces derniers forment des membranes lamellaires, constituées d'un empilement de couches de matériaux 2D avec une distance entre les couches (aussi appelée distance interfeuillet) définie. Les membranes à base de matériaux 2D poreux sont constituées d'une monocouche nanoporeuse (ou d'un assemblage de quelques couches).^{26,46,60,61} Les matériaux poreux peuvent posséder une porosité intrinsèque, définie cristallographiquement avec une faible dispersion en taille de pores,^{42,62} comme ceux cités précédemment, ou des pores artificiels, comme le graphène poreux, avec des pores obtenus par gravure ou perçage, pouvant présenter une distribution de taille de pores plus large.⁶³⁻⁶⁵ Les deux types de membranes (poreux et lamellaires) sont schématisés dans la Figure 3. Grâce à leur très faible diamètre de pores (jusqu'à environ 1 angström, soit 0,1 nm)^{5,26} et/ou leur courte distance interlamellaire, pouvant descendre jusqu'à 0,3 nm,²⁶ ces membranes à base de matériaux 2D peuvent présenter une grande sélectivité.

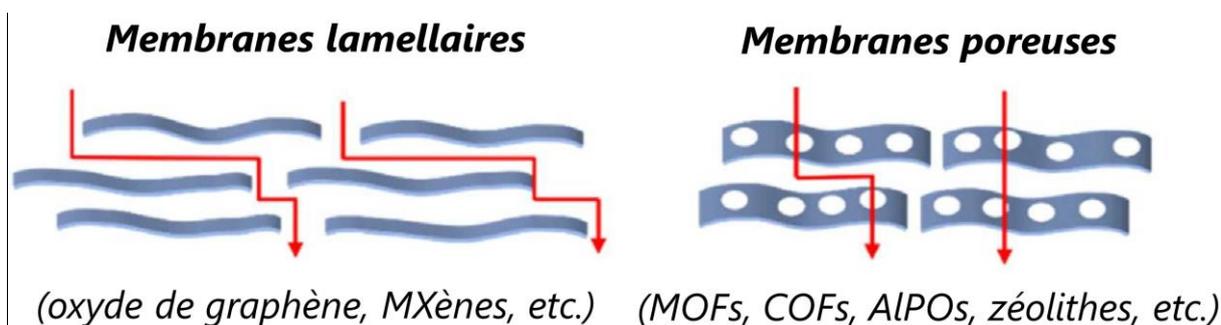


Figure 3 : Schéma des mécanismes de transport à travers des membranes constituées de matériaux 2D, de type lamellaires et/ou poreuses (adapté de Ying et al.⁶¹ avec permission).

Les matériaux 2D sont souvent supportés sur un substrat poreux (polymère ou inorganique), leur conférant une résistance/force mécanique,⁶⁶⁻⁶⁸ on peut alors également parler de membranes composites. En effet, dans le cas d'une fine couche ou d'une monocouche de nanofeuillets, sa manipulation et son application peuvent nécessiter l'utilisation d'un tel support pour résister à des conditions difficiles (différences de pression par exemple).⁶⁹ Le ou les couches de nanomatériaux sont alors déposées par différentes techniques sur ce support, qui sont décrites dans la section 1.2.3.2.

Les matériaux 2D constituent les matériaux d'intérêt de ma thèse et ceux étudiés seront présentés dans la section 1.2.4 de ce chapitre.

1.2.2. Procédés de séparation membranaire

Les principaux procédés membranaires existants sont regroupés dans la Figure 4, où ils sont classés par la force motrice appliquée au système pour permettre la séparation, par la taille des pores de la structure membranaire, et/ou par les composés à séparer.

Les procédés de microfiltration (MF),⁷⁰ ultrafiltration (UF),⁷¹ nanofiltration (NF),⁷² osmose inverse (RO pour « reverse osmosis » en anglais)⁷³ et de séparation gazeuse (GP pour « gaz permeation » en anglais)⁷⁴ utilisent une différence de pression comme force motrice. La séparation gazeuse, comme son nom l'indique, s'applique à la séparation des gaz, tandis que les quatre autres procédés traitent

des mélanges liquides. Les différences entre MF, UF, NF et RO résident dans les tailles de pores (MF > UF > NF > RO) et l'isotropie/anisotropie des structures laissant passer, ou non, des composés de tailles différentes.⁴⁴

Les procédés de pervaporation,⁷⁵ d'électrodialyse⁷⁶ et d'osmose directe (ou osmose)⁷⁷ présentent une gamme de taille de pores et de constituants à traiter similaires mais utilisent des forces motrices différentes. La pervaporation est un procédé fonctionnant par différence de potentiel chimique exprimé en fugacité, où une dépression est appliquée du côté du perméat. Pour l'électrodialyse (ED), la force motrice est la différence de potentiel électrique de chaque côté de la membrane, tandis que l'osmose directe (FO pour « forward osmosis » en anglais, ou dialyse) fonctionne grâce à un gradient de concentration. La distillation membranaire⁷⁸ peut s'appliquer sur une large gamme de taille de pores mais l'une de ses spécificités est que des différences de température et de pression sont appliquées pour la séparation.

Étant donné la finesse des pores et/ou le faible espace interlamellaire (précisé dans la section 1.2.1.3) des membranes constituées de matériaux 2D, elles sont plutôt utilisées dans les procédés de nanofiltration,⁷⁹ osmose inverse,⁸⁰ osmose,⁸¹ pervaporation,⁸² séparation gazeuse^{16,83,84} et parfois en ultrafiltration.^{26,85}

Quelques exemples de composés pouvant être rejetés selon le type de procédé membranaire sont proposés dans la Figure 4, comme les bactéries en microfiltration ou les ions métalliques en nanofiltration et en osmose inverse. En fonction du procédé employé, la morphologie des membranes diffère ; plus les composés à séparer sont de petite taille ($\leq 1\text{nm}$), plus les membranes auront une taille de pore réduite (dense dans certains cas). Au-dessus de la dizaine de micromètres, il s'agit là de méthodes de filtration plus conventionnelles, pour la séparation de particules micro – et macroscopiques, comme des particules de charbon, du sable, etc. Cette figure laisse entrevoir le large panel d'applications de procédés de séparation membranaire.

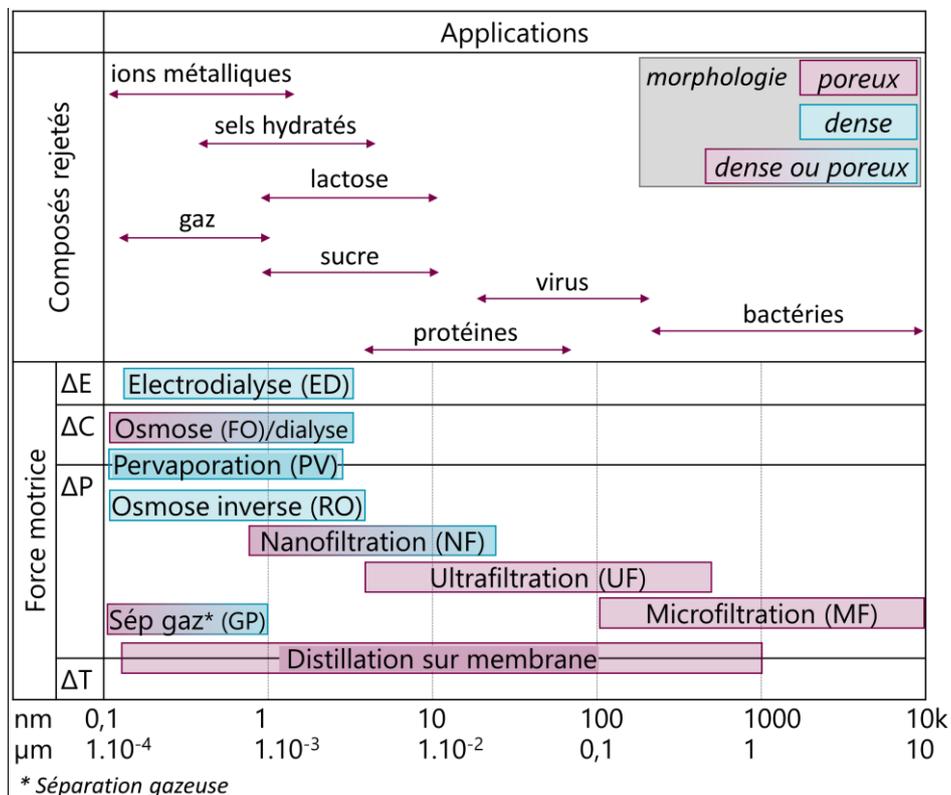


Figure 4 : Procédés membranaires en fonction de la gamme de la taille des pores et d'entités pouvant être rejetées par la membrane, les forces motrices et les morphologies associées (adapté et synthétisé de plusieurs sources^{1,3,5,27,86}).

1.2.3. Fabrication de membranes à base de matériaux 2D

1.2.3.1. Méthodes de fabrication des matériaux 2D

La fabrication des matériaux bidimensionnels peut être réalisée avec deux types de méthode : « top-down » et « bottom-up ».

1.2.3.1.1. Méthode « top-down » - exfoliation

L'approche « top-down » consiste à segmenter le matériau lamellaire pour former des nanofeuillets. Cette segmentation est appelée exfoliation ou délamination, qui permet la séparation des feuillets d'un matériau, comme schématisé dans la Figure 5. L'exfoliation d'un matériau lamellaire peut s'effectuer par l'intercalation d'ions dans un solvant, permettant le gonflement du matériau et l'affaiblissement des liaisons interfeuillets, accompagnée d'une agitation (cisaillement, ultrasons, thermique). L'échange ionique interfeuillet en solution peut également résulter en une exfoliation du matériau, toujours accompagné d'agitation.⁸⁷⁻⁸⁹ L'utilisation de rubans adhésifs pour décoller un par un les feuillets est aussi une technique d'exfoliation, mais elle a surtout été utilisée pour la réalisation de dispositifs pour la microélectronique.⁹⁰

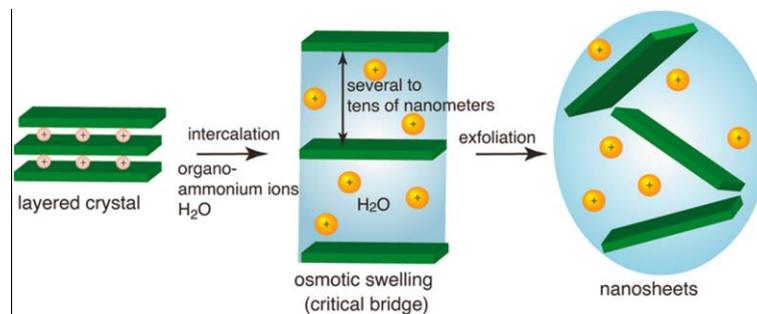


Figure 5 : Schéma de l'exfoliation d'un matériau lamellaire (tiré de Ma et al.⁹¹ avec permission).

1.2.3.1.2. Méthode « bottom-up »

La méthode « bottom-up » a pour objectif de partir d'atomes ou de molécules pour former le matériau 2D couche par couche. Parmi les techniques utilisées, il existe le dépôt chimique en phase vapeur, où des composés en phase gaz réagissent avec les atomes ou molécules pour former les nanofeuillets sur un substrat solide.⁹² Cette technique permet de préparer directement une membrane à base de nanomatériaux déposés sur un substrat.

Les synthèses hydrothermales et solvothermales (respectivement en milieu aqueux et organique), qui sont des réactions chimiques à des températures supérieures au point d'ébullition dans un réacteur fermé, sont également utilisées pour la fabrication de matériaux 2D.⁹³

1.2.3.2. Méthodes de fabrication des membranes

Comme évoqué dans la section 1.2.1.3, les matériaux bidimensionnels sont habituellement déposés sur un substrat poreux (polymère ou inorganique), pour former une membrane composite avec un film mince de nanomatériaux en surface. Pour préparer cette fine couche, plusieurs techniques ont été décrites dans la littérature et sont rassemblées, pour la plupart, dans la Figure 6.⁹⁴⁻⁹⁸

La première de ces méthodes est la filtration sous-vide (« vacuum filtration » en anglais). C'est celle qui a été utilisée lors de cette thèse pour la fabrication des membranes étudiées. C'est la technique la plus courante et la plus simple, et elle est utilisée pour la plupart des nanomatériaux, comme l'oxyde de graphène.²⁶ Elle consiste à filtrer une quantité donnée de nanomatériaux dispersés dans un solvant à travers un substrat poreux, où un vide est appliqué de l'autre côté du substrat. Le volume de solution filtré, la concentration en nanomatériaux, le temps de filtration et le vide appliqué sont

plusieurs paramètres facilement ajustables pour faire varier l'épaisseur et les propriétés du film.

La technique d'assemblage assistée par pression (« Pressure assisted assembly ») est similaire à la méthode précédente, à la différence que la pression est appliquée du côté de la dispersion de nanomatériaux, pour pousser et déposer les nanomatériaux sur le filtre et non côté substrat pour aspirer le solvant. Cette technique donne accès à une différence de pression $\Delta p > 1 \text{ atm}$ (1,013 bar), et donc supérieure à ce qui peut être fait par aspiration ; une étude avec l'oxyde de graphène a également montré une meilleure organisation des nanofeuillets avec cette technique en comparaison avec la filtration sous vide.⁹⁹

Ensuite, différentes méthodes de dépôts/revêtements sont utilisées, comme le revêtement par centrifugation (« spin coating »), par trempage (« dip coating »), par gouttes (« drop casting »), par pulvérisation/spray (« spray coating »), par racle (« bar/doctor blade coating »), par matrice à fente (« slot-die coating ») et par la méthode de la bulle.

Le spin coating consiste à déposer une petite quantité de nanomatériaux dispersés dans un solvant au centre d'un substrat posé sur une plaque tournante, tournant très rapidement (jusqu'à 10 000 rpm, rotations par minute) pour répandre les nanomatériaux sur toute la surface du substrat par force de cisaillement centrifuge. Cette technique, rapide et simple permet de préparer de très fines couches de nanomatériaux, avec un contrôle de l'épaisseur, notamment grâce à la vitesse de rotation, malgré des limitations en terme d'homogénéité du film sur de larges surfaces et des pertes de matière dispersée.⁹⁶

Pour le dip coating, le substrat est trempé dans une suspension de nanomatériaux dans un solvant ; l'évaporation du solvant au moment du retrait du substrat permet la formation d'un film de matériaux 2D sur le substrat. L'épaisseur peut ainsi être contrôlée par la concentration en nanomatériaux dans le solvant, la vitesse d'immersion et de retrait, la température, etc. Cette technique est simple et rapide avec une perte de matériaux réduite, mais elle engendre un dépôt des deux côtés du substrat, ce qui peut nécessiter des traitements supplémentaires.⁹⁶

Le drop casting fonctionne par dépôt de gouttes de nanomatériaux dispersés dans un solvant sur un substrat, mis ensuite à sécher par évaporation du solvant. Cette méthode simple présente cependant une faible reproductibilité, un temps de séchage dépendant de l'évaporation du solvant et des limitations sur de grandes surfaces de membrane.⁹⁴

Le spray coating utilise un pulvérisateur pour revêtir la surface du substrat de très petites gouttelettes de solution de nanomatériaux, suivi d'une étape d'évaporation du solvant. Cette technique peut être facilement utilisée sur de larges surfaces de substrat mais peut poser des problèmes d'homogénéité.

Le bar/doctor blade coating est également utilisé pour la préparation de fines couches de nanomatériaux pour les membranes. Cette méthode fonctionne en plaçant une suspension de nanomatériaux sur un substrat au niveau d'une lame (racle), cette dernière étant placée à une distance prédéfinie du substrat. Une translation relative et à vitesse constante de la lame par rapport au substrat est établie, qui permet à la suspension de se propager et de former une fine couche de nanomatériaux sur le substrat après évaporation. La distance entre le substrat et la lame, la viscosité du solvant, la concentration en nanomatériaux, la vitesse de mouvement relatif lame/substrat, etc. sont des paramètres influant sur les propriétés de la couche déposée. Cette technique, applicable à grande échelle (exemple avec une membrane à base d'oxyde de graphène, 13x14 cm² par Akbari *et al.*¹⁰⁰) et permettant de former de fines couches de 100 nm d'épaisseur, est toutefois affectée par la forme du substrat.⁹⁴

Le slot-die coating est une technique similaire au doctor blade coating, à la différence que la solution de nanomatériaux est déposée sur le substrat à travers une fente en mouvement au lieu d'être raclée

par une lame. Cette méthode, également applicable pour de grandes surfaces de substrat avec une épaisseur de couche aussi faible qu'environ 100 nm, permet une bonne organisation/alignement des feuillettes.^{94,101}

Beaucoup plus confidentielle dans son utilisation, la méthode de la bulle¹⁰² consiste à former une bulle, constituée d'une solution de surfactant contenant des nanomatériaux, et à la déposer sur un substrat.¹⁰³ Les paramètres du film de matériaux 2D peuvent être contrôlés par la concentration du surfactant, des nanomatériaux et le temps de dépôt.¹⁰² Le nombre de couches déposées peut également être contrôlé.¹⁰⁴ Cette technique à bas coût est compatible avec plusieurs substrats, et elle permet un dépôt uniforme, contrôlé et organisé de nanofeuillettes.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷

D'autres méthodes comme l'électropulvérisation (« electro spraying »), le dépôt couche par couche (« layer-by-layer ») et la méthode de Langmuir-Blodgett sont également utilisées pour la fabrication de films minces.^{95,97,98} L'électrospraying se rapproche du spray coating, sauf que la pulvérisation de gouttelettes de suspension de nanomatériaux sur le substrat se fait par application d'un champ électrique entre la suspension (contenue dans une seringue par exemple) et le substrat. Cette méthode est simple d'utilisation et permet des dépôts sur de grandes surfaces membranaires, mais elle n'est pas applicable à tous les liquides, comme les liquides isolants.¹⁰⁸

La technique layer-by-layer se rapproche du dip coating et utilise la force électrostatique. Comme les matériaux 2D isolés portent généralement des charges, en plongeant un substrat dans une suspension de nanomatériaux, puis dans une solution de polyélectrolytes de charge opposée, la couche de matériaux 2D et la couche de polyélectrolytes se déposent sur le substrat, couche par couche. Cette méthode peut s'appliquer à des substrats non plans, comme pour le dip coating. Elle permet de former un film stable avec des nanofeuillettes ordonnées.¹⁰⁹ L'épaisseur du film peut être contrôlée en fonction du nombre de couches réalisées et de la concentration des solutions de trempage.

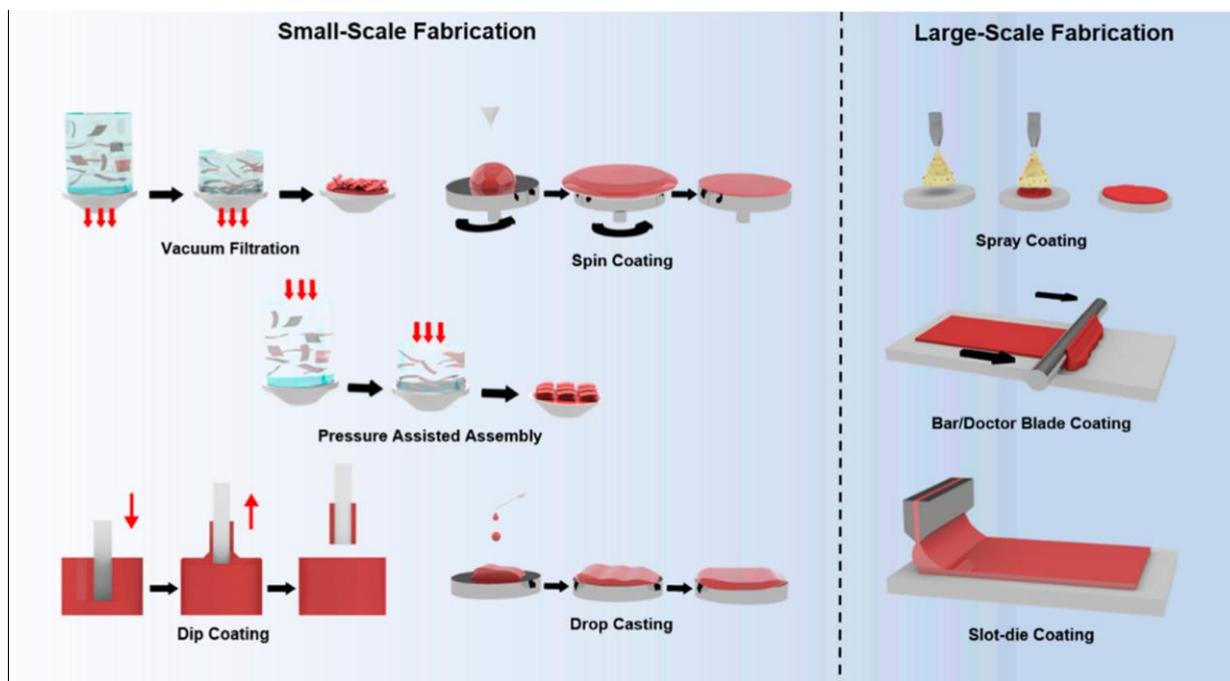


Figure 6 : Méthodes de fabrication de membranes à base de nanomatériaux 2D (tiré de Kwon et al.⁹⁴ avec permission).

En fonction des nanomatériaux et substrats utilisés, mais également selon la technique de dépôt employée, l'adhésion interfaciale des matériaux 2D avec le substrat est variable.^{26,90,110-114}

1.2.4. Les nanomatériaux 2D étudiés

Trois nanomatériaux bidimensionnels ont été étudiés au cours de cette thèse. Ils sont décrits dans cette section.

1.2.4.1. Pentoxyde de vanadium V_2O_5

1.2.4.1.1. Structure et synthèses

Le pentoxyde de vanadium, aussi appelé oxyde de vanadium ou V_2O_5 , est un composé inorganique, découvert au cours du XIX^{ème} siècle. Sa synthèse a été décrite pour la première fois en 1885.¹¹⁵ Il peut être synthétisé par plusieurs méthodes, sous différentes formes, telles qu'un gel, un xérogel, une solution colloïdale (« sol » en anglais) – de nanorubans,¹¹⁶ nanofeuillets,¹¹⁷ nanoparticules,¹¹⁸ nanotiges,^{119,119} nanofleurs¹¹⁸ –, une poudre, etc. Parmi les techniques de fabrication de V_2O_5 , les synthèses « sol-gel » ont été beaucoup étudiées, comme (i) par hydrolyse et condensation d'alcoolate de vanadyle,¹²⁰ (ii) par réaction entre la forme cristalline de V_2O_5 et le peroxyde d'hydrogène,¹²¹ (iii) par adsorption de métavanadate de sodium avec une résine échangeuse d'ions,¹²² etc. Les synthèses hydrothermales sont également utilisées, sous différentes conditions et à partir de réactifs variés selon la forme et les propriétés souhaitées.³³

La structure cristalline de V_2O_5 est un système orthorhombique, de paramètres de maille suivants: $a \approx 11,51 \text{ \AA}$, $b \approx 4,37 \text{ \AA}$ et $c \approx 3,56 \text{ \AA}$, et de groupe d'espace $Pmnm$.¹²³ La Figure 7 donne plusieurs représentations de cette structure. Les couches de V_2O_5 , constituées de pyramides de VO_5 , sont maintenues ensemble par de faibles interactions covalentes vanadium-oxygène.¹²⁴

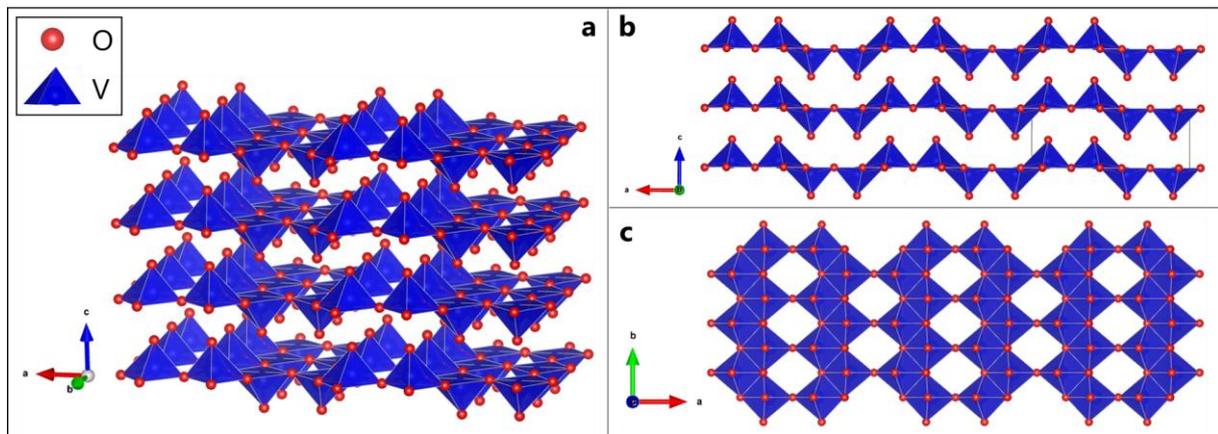


Figure 7 : Représentation de la structure de V_2O_5 : (a) vue tridimensionnelle de quatre feuillets, (b) trois feuillets selon l'axe b et (c) un feuillet selon l'axe c . Images réalisées sur le logiciel gratuit Vesta¹²⁵ à partir du fichier CIF de Enjalbert et al.,¹²⁴ obtenu sur Crystallography Open Database (COD) ID 2020756.

Dans cette thèse, la synthèse par résine échangeuse d'ions, une synthèse dite par « chimie douce »¹²⁶ bien documentée, facile à mettre en œuvre et répétable, a été préférée et utilisée pour la fabrication de V_2O_5 ; elle sera détaillée dans le Chapitre 2. Elle donne lieu à un gel de V_2O_5 , qui, après dilution dans de l'eau ultrapure, conduit à une suspension colloïdale de nanorubans de V_2O_5 , d'environ 1 nm d'épaisseur, 10 nm de large et quelques centaines de nm de long.¹²⁷ D'après la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek),^{128,129} ces nanorubans de V_2O_5 en suspension sont stabilisés par un équilibre entre les interactions électrostatiques répulsives et les forces attractives de van der Waals.^{126,127,130}

1.2.4.1.2. Propriétés et applications

Le pentoxyde de vanadium peut présenter les propriétés d'un cristal liquide,¹³¹ aussi appelé mésophase (ou phase intermédiaire). Un état cristal liquide est une phase intermédiaire entre la

phase liquide et la phase solide cristalline. C'est une phase à la fois fluide (conservation d'un désordre dans au moins une direction de l'espace) et anisotrope (possession d'un ordre de direction à longue portée). Il s'agit, de plus, ici de mésophases lyotropes, c'est-à-dire que les transitions de phases s'effectuent par un changement de concentration (en opposition aux mésophases thermotropes dont les changements de phases sont induits par des changements de température). Cet état peut conférer au matériau un caractère biréfringent, qu'il est possible d'observer optiquement, en plaçant la suspension de V_2O_5 entre deux polariseurs croisés. Cette particularité lui offre des propriétés optiques, électriques (semi-conducteur) et de conductivité ionique¹³² entre autres, qui ont été étudiées et utilisées dans de nombreux domaines, comme la photographie, la catalyse, l'électronique, et le stockage d'énergie (exemple : batteries lithium-ion, batteries à flux redox).¹³³⁻¹³⁶

Dans les batteries lithium-ion ou dans les supercondensateurs, des films ou membranes composites de V_2O_5 ont déjà été fabriquées et étudiées depuis plusieurs années, dans la composition des électrodes.¹³⁷⁻¹⁴¹ En membrane autoportée (c'est-à-dire non supportée), constituée d'une couche de feuillets de V_2O_5 (plutôt épaisse, d'environ 40 μm), ce matériau a également été développé et implanté dans un block polymère (un appareil nanofluidique), montrant une bonne conductivité protonique.¹⁴² Combiné au cuivre pour la fabrication d'une membrane conductrice mixte ionique et électronique, le V_2O_5 a aussi montré un potentiel pour la séparation de l'oxygène en séparation gazeuse.¹⁴³

1.2.4.2. Triacide phosphoantimonique $H_3Sb_3P_2O_{14}$

1.2.4.2.1. Synthèse et structure

Le triacide phosphoantimonique, $H_3Sb_3P_2O_{14}$, que nous appellerons aussi dans la suite du manuscrit « H3 », est un composé minéral, synthétisé pour la première fois en 1986 par Piffard *et al.*¹⁴⁴ Sa synthèse s'effectue à partir du phosphoantimoniate de potassium $K_3Sb_3P_2O_{14}$ (abrégié en K3) par échange ionique (K^+ / H^+).¹⁴⁴ K3 peut être fabriqué par synthèse haute température à l'état solide¹⁴⁵ ou par voie hydrothermale.^{146,147} La première méthode de synthèse a été utilisée et la synthèse complète de H3 sera détaillée dans le Chapitre 3.

La structure cristalline de H3 est similaire à celle de son précurseur K3, qui cristallise dans le système trigonal, de maille rhomboédrique et de groupe d'espace $R\bar{3}m$. Les paramètres de maille de K3, et plus exactement $K_3Sb_3P_2O_{14} \cdot 1,32H_2O$, sont les suivants : $a \simeq 7,147 \text{ \AA}$ et $c \simeq 30,936 \text{ \AA}$.^{148,148} La Figure 8 propose plusieurs représentations de la structure de K3, où les atomes de potassium ont été remplacés par des atomes d'hydrogène. Les atomes d'oxygène sont de plusieurs couleurs car dans la maille de K3 (et de H3), il y a quatre positions différentes de l'atome d'oxygène, chaque couleur représentant une position. Les feuillets covalents sont constitués d'un assemblage d'octaèdres SbO_6 et de tétraèdres PO_4 liés par leurs sommets.¹⁴⁵ Ces feuillets sont maintenus ensemble par de faibles liaisons hydrogène et van der Waals.¹⁴⁴

La poudre blanche de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ obtenue après synthèse est constituée d'un empilement de feuillets. Une fois dispersée dans l'eau, une suspension colloïdale de nanofeuillets chargés $Sb_3P_2O_{14}^{3-}$ se forme.⁸⁷ Il est possible de parler de nanofeuillets car leur épaisseur est de l'ordre de 1,1 nm,^{87,149} avec une taille moyenne pouvant être comprise entre environ 800 et 3 000 nm, selon la synthèse, et une polydispersité proche de 70 %.^{107,149,150}

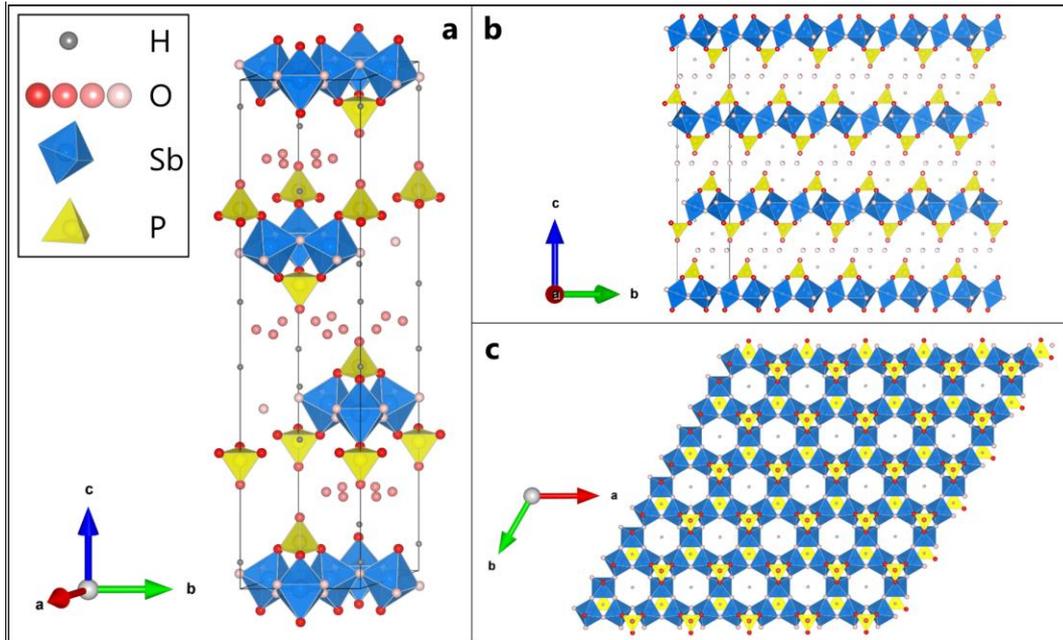


Figure 8 : Représentation de la structure de $H_3Sb_3P_2O_{14}$: (a) vue tridimensionnelle de la maille élémentaire, (b) trois feuillets selon l'axe a et (c) un feuillet selon l'axe c. Images réalisées sur le logiciel gratuit Vesta¹²⁵ à partir du fichier CIF de $K_3Sb_3P_2O_{14} \cdot 1,32H_2O$ (en remplaçant les atomes de potassium par des atomes d'hydrogène) de Lachgar et al.,¹⁴⁸ obtenu sur Crystallography Open Database (COD) ID 1530239.

1.2.4.2.2. Propriétés et études applicatives

H3 est une phase cristal liquide pouvant être de nature lamellaire, lyotrope ou nématique.^{87,149} En d'autres termes, lorsqu'ils sont dispersés dans un solvant (lyotrope), les nanofeuillets peuvent s'organiser en couches avec un ordre liquide au sein de la couche, soit un désordre dans deux directions de l'espace (lamellaire ou smectique). Dans la phase nématique, les nanofeuillets de H3 présentent un ordre orientationnel (les nanofeuillets s'orientent en moyenne parallèlement les uns aux autres).

En plus de ses propriétés liées à ses phases cristal liquide (exemple : la biréfringence, comme pour le V_2O_5), le matériau $H_3Sb_3P_2O_{14}$ a déjà montré ses capacités d'échange ionique par le remplacement des protons par des ions métalliques alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+)¹⁴⁴ dans la structure. Une étude d'échange ionique de lanthanides (La, Eu, Pr) et d'actinide (Am) a également démontré cette propriété de H3,¹⁵¹ et donc de son potentiel dans des applications de séparation.

Une membrane ionomère pour une pile à combustible à membrane échangeuse de protons, à base de H3 et de polymère polysulfone sulfoné, a également été proposée, avec une conductivité protonique de $0,135 \text{ S.cm}^{-1}$, doublée par rapport à une membrane sans H3.¹⁵²

Des travaux d'intercalation de molécules de *n*-butylamine dans l'éthanol entre les feuillets de H3 ont été publiés récemment pour étudier le processus d'intercalation, révélant une compétition entre l'amine et l'éthanol.¹⁵³

Les feuillets de H3 ont aussi été étudiés dans un électrolyte polymère gel pour augmenter la conductivité ionique et stabiliser l'interface électrode/électrolyte dans les batteries lithium-métal.¹⁵⁴

1.2.4.3. Argile bentonite

1.2.4.3.1. Structure

La bentonite, ou montmorillonite, est un minéral argileux naturel en partie d'origine volcanique, décrit pour la première fois par Knight en 1898.^{155,156} Dans les travaux de cette thèse, c'est la Na^+ -

montmorillonite (abrégée en Na-bentonite ou bentonite) qui a été étudiée ; c'est un type de smectite dont la formule chimique est : $\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^{157,158}, et qui forme une suspension colloïdale dans l'eau. Elle est disponible commercialement sous forme de poudre fine de couleur grise. C'est un matériau bon marché, disponible en abondance et non toxique.

La structure cristalline de la Na^+ -montmorillonite appartient au système monoclinique, de groupe d'espace $C2/m$,¹⁵⁹ dont une représentation est proposée dans la Figure 9. Elle correspond à une structure classique d'un smectite, en tricouches, constituées d'une première couche de tétraèdres SiO, puis une deuxième d'octaèdres Al,Mg-O,OH, et enfin une dernière couche de tétraèdre Si-O.¹⁵⁷ Cette configuration est alors appelée TOT pour tétraèdre-octaèdre-tétraèdre. Les liaisons au sein même du feuillet sont des liaisons covalentes, qui stabilisent mécaniquement le feuillet. Dans le solide, ces couches TOT chargées négativement sont retenues ensemble par des forces de van der Waals. Les ions Na^+ s'intercalent entre deux couches TOT et rendent ainsi la structure neutre.

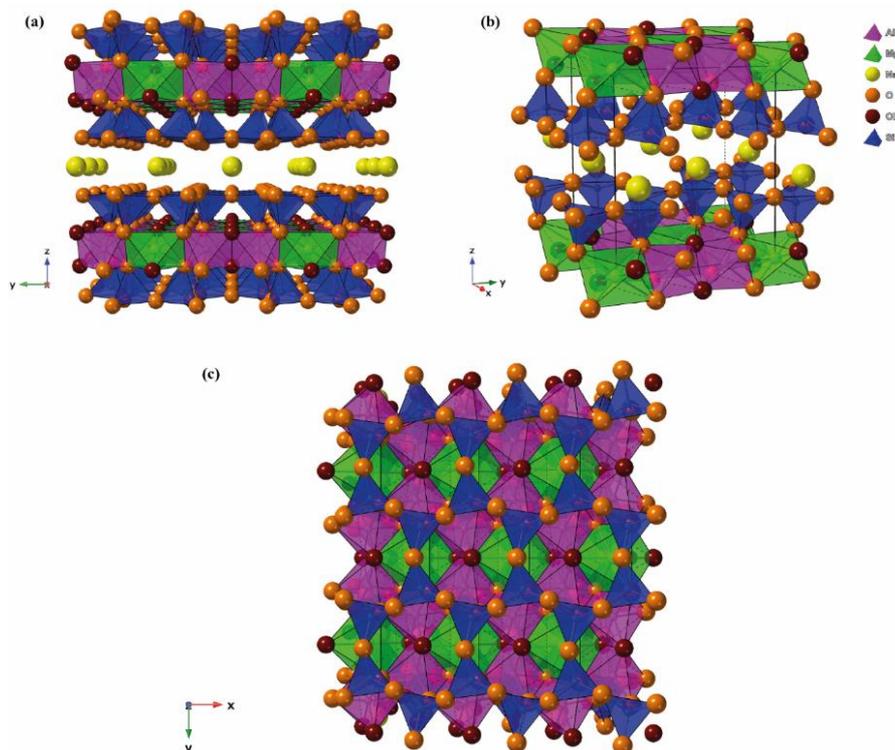


Figure 9 : Représentation de la structure de la bentonite Na^+ -montmorillonite : (a) deux feuillets selon l'axe x, (b) vue tridimensionnelle de la maille élémentaire, et (c) empilement de feuillets selon l'axe z (tiré de Cherni¹⁰⁷).

1.2.4.3.2. Propriétés et applications

Il a été observé qu'une suspension colloïdale de bentonite possède également une phase cristal liquide, de type nématique, lui conférant une biréfringence optique.^{160,161} Une mésophase nématique présente un ordre d'orientation à longue distance, sans ordre de position des feuillets de bentonite.

La bentonite possède de grandes capacités d'échange ionique, d'intercalation et de gonflement en présence d'eau.^{156,157} Elle est utilisée dans la fabrication de produits céramiques en tant qu'additif, dans le ciment, comme épaississant dans les peintures, dans les boues de forage d'eau douce, dans les produits cosmétiques et pharmaceutiques, dans l'alimentation (dans le vin par exemple), ou encore dans la modification de la surface des capteurs et électrodes.^{156,157,162-164} La bentonite est également un bon adsorbant de polluants inorganiques dans les eaux usées, comme certains ions métalliques toxiques voire même des anions, montrant ainsi son potentiel pour le traitement de l'eau.¹⁶³

Les argiles, et plus particulièrement la bentonite, ont déjà montrées depuis plusieurs décennies leur potentiel dans la fabrication de membranes semi-perméables pour la séparation de solutés.¹⁶⁵⁻¹⁶⁷ Ces membranes ont beaucoup été étudiées dans des systèmes de conductivité hydraulique pour la rétention de sels par exemple, où la bentonite sous forme solide est alors compactée entre deux filtres, formant un disque d'argile pouvant aller de quelques millimètres à plusieurs centimètres d'épaisseur.¹⁶⁸⁻¹⁷¹

De nombreuses études ont également été menées sur des membranes composites polymère/bentonite pour de l'ultrafiltration ou de la pervaporation,⁸² pour la séparation d'ions métalliques¹⁷² ou de colorants (membrane de quelques microns d'épaisseur)⁸⁵ par exemple. Enfin, très récemment, une membrane nanocomposite, combinant bentonite et MXène, deux matériaux 2D, déposés avec une épaisseur d'un micron sur un support polymère, a montré des capacités de séparation eau/huile.¹⁷³ Ces quelques exemples montrent les performances que peut fournir la bentonite, souvent associée à d'autres composés ou modifiée, pour la séparation de nombreuses espèces.

Ces trois matériaux 2D, V_2O_5 , $H_3Sb_3P_2O_{14}$ et Na^+ -montmorillonite (bentonite), présentent des propriétés d'intérêt pour la fabrication et l'étude de membranes à base de nanomatériaux bidimensionnels. De nombreux domaines d'application utilisent aujourd'hui les technologies membranaires pour la séparation d'entités d'intérêt. Dans cette thèse, nous avons sélectionné trois applications distinctes : (i) la séparation des gaz, (ii) le recyclage et la récupération des métaux des déchets électroniques et électriques, et (iii) le traitement de l'eau.

1.3. LES APPLICATIONS ÉTUDIÉES

1.3.1. Séparation des gaz

1.3.1.1. Définition et procédés

La séparation gazeuse consiste à séparer un ou plusieurs gaz à partir d'un mélange. La séparation des gaz est apparue au tout début du 20^{ème} siècle avec l'apparition de la technologie de liquéfaction de l'air, développée par Carl Linde,¹⁷⁴ qui lui a permis de créer la première usine en 1902 pour la production d'oxygène.

De nos jours, il existe plusieurs techniques pour séparer les gaz, incluant la séparation par distillation, par adsorption et par membranes.

La séparation par distillation utilise la différence de température des points d'ébullition des gaz pour les séparer. Le mélange de gaz liquéfiés à faible température passe par une colonne de distillation où les gaz vont être séparés sélectivement. Ce procédé est particulièrement énergivore, en raison des températures et pressions appliquées.

La séparation par adsorption utilise la différence d'affinité des gaz pour différents matériaux adsorbants, choisis spécifiquement en fonction du mélange à séparer. L'adsorption intervient dans un système pressurisé qui est ensuite remis à pression atmosphérique, ce qui consomme également beaucoup d'énergie.

La séparation des gaz par des procédés membranaires est apparue vers les années 1970-1980 et est aujourd'hui largement utilisée industriellement.^{40,175} Cette technologie peut permettre de réduire la consommation énergétique et les coûts d'opération, elle présente un faible impact environnemental, ainsi qu'une conduite/opération et une montée en échelle facilitées.^{15,16,176}

1.3.1.2. Enjeux et applications

Les procédés de séparation des gaz sont essentiels pour de nombreuses applications industrielles mais également dans le contexte de la transition énergétique. En effet, la séparation et la purification de l'hydrogène (H₂) utilisé pour le stockage d'énergie sont nécessaires pour les mélanges H₂/N₂ issus des gaz de purge d'usines de fabrication d'ammoniac, ou pour des mélanges H₂/CO₂ et H₂/CH₄, provenant de l'ajustement des ratios de gaz de synthèse (syngas), issus des procédés de gazéification notamment.⁸

Ensuite, il est utile de pouvoir séparer et capturer le dioxyde de carbone (CO₂) ou le méthane (CH₄), deux gaz à effet de serre participant au réchauffement climatique. La séparation des composants de l'air (oxygène et azote) ou le traitement des composés organiques volatils (COV) font également partie de besoins industriels en séparation des gaz.

La récupération et la purification de l'hélium, compris dans le gaz naturel en mélange avec CH₄, CO₂, N₂ et des hydrocarbures, est également nécessaire pour son utilisation dans de nombreuses applications scientifiques, industrielles et dans le médical par exemple.^{6,8,15,177,178}

1.3.1.3. Séparation des gaz par membranes

1.3.1.3.1. Généralités

Comme pour les autres procédés membranaires, les membranes polymères ont été les premières membranes utilisées pour la séparation des gaz, suivies par les membranes à base de matériaux inorganiques, les membranes mixtes/composites et les membranes carbonées.^{5,179} Les membranes polymériques sont limitées par un compromis entre perméabilité et sélectivité.¹⁸⁰⁻¹⁸² La perméabilité d'un gaz correspond à la capacité intrinsèque d'une membrane à permettre le passage (la perméation) de ce gaz et est calculée selon l'Équation 1-1.

Équation 1-1

$$P_i = \frac{N_i \times l}{\Delta P_i}$$

Où P_i est la perméabilité du gaz i , exprimée en barrer (1 barrer = $3,35 \cdot 10^{-16}$ mol.m.m⁻².s⁻¹.Pa), N_i est le flux molaire (en mol.m⁻².s⁻¹), l est l'épaisseur de la membrane et ΔP_i est la force motrice, soit la différence de pression partielle du gaz i entre l'alimentation et le perméat. Le flux molaire est la quantité molaire de gaz qui a traversé la membrane par unités de temps et de surface effective de la membrane.

La perméance d'un gaz, exprimée en GPU (1 GPU = $3,35 \cdot 10^{-10}$ mol.m⁻².s⁻¹.Pa) est la perméabilité divisée par l'épaisseur de la membrane (en micromètre).

La sélectivité correspond à la capacité de la membrane à séparer un mélange de deux gaz. Il existe deux manières d'estimer la sélectivité qui sont la sélectivité idéale et la sélectivité réelle (ou facteur de séparation). La sélectivité idéale est calculée par le ratio de la perméabilité ou de la perméance des deux gaz testés individuellement, comme traduit dans l'Équation 1-2.

Équation 1-2

$$\alpha_{i,j}^* = \frac{P_i}{P_j}$$

Où $\alpha_{i,j}^*$ est la sélectivité idéale des gaz i et j (sans unité), P_i est la perméabilité du gaz i (en barrer), et P_j la perméabilité du gaz j (en barrer) testés individuellement.

La sélectivité réelle est calculée suivant l'Équation 1-3, dans le cas d'un test de perméation d'un

mélange de gaz.

Équation 1-3

$$\alpha_{i,j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j}$$

Où $\alpha_{i,j}$ est la sélectivité réelle des gaz i et j , y_i et y_j sont les fractions molaires des gaz i et j dans le perméat et x_i et x_j sont les fractions molaires des gaz i et j dans l'alimentation.

Ce compromis (*trade-off*) entre perméabilité et sélectivité des membranes polymères traduit le fait qu'elles ont tendance à s'exclure mutuellement : une forte sélectivité induit une faible perméabilité et inversement, tandis que l'objectif idéal de performance de séparation serait de combiner à la fois une sélectivité et une perméabilité élevées.

L. M. Robeson¹⁸¹ a représenté graphiquement et ainsi défini cette limite de performance, appelée « upper bound », en collectant de nombreuses données de perméation de membranes polymères publiées dans la littérature scientifique. Ce travail a été réalisé en 1991,¹⁸¹ en 1994,¹⁸³ puis a été actualisé en 2008¹⁸² et en 2019^{184,185} avec les évolutions et améliorations des membranes, pour les gaz He, H₂, N₂, O₂, CO₂ et CH₄.

1.3.1.3.2. Mécanismes de transport des gaz à travers une membrane

La séparation des gaz au travers d'une membrane est permise par différents mécanismes de transport des gaz selon la composition et la morphologie des membranes et les gaz traités. Ces mécanismes sont rassemblés et schématisés sur la Figure 10.⁶ Ils incluent l'écoulement de Poiseuille (« Poiseuille flow » en anglais), la diffusion de Knudsen (« Knudsen diffusion »), le tamis moléculaire (« molecular sieving »), la condensation par capillarité (« capillary condensation »), la diffusion de surface (« surface diffusion »), la solubilisation-diffusion (« solution-diffusion ») et le transport facilité (« facilitated transport »). Une combinaison de plusieurs mécanismes peut parfois expliquer les propriétés de perméation de différents gaz à travers une même membrane.

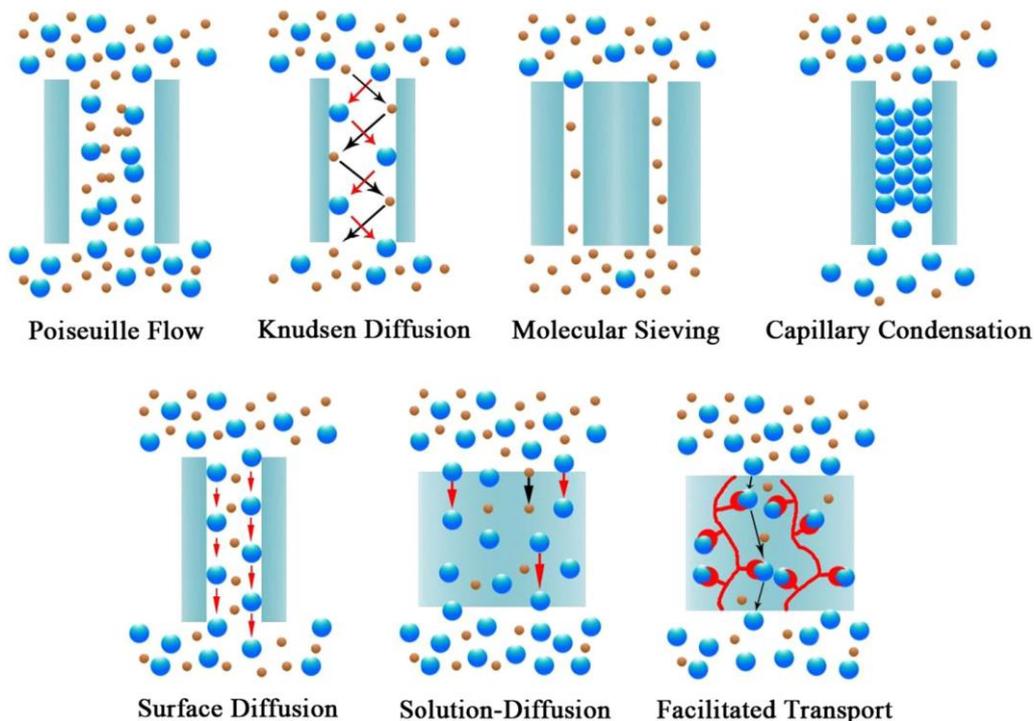


Figure 10 : Diagrammes schématisés des mécanismes de transport des gaz dans les membranes de séparation des gaz (tiré de Li et al.⁶ avec permission).

L'écoulement de poiseuille s'applique pour des membranes de tailles de pores élevées et n'est pas dépendant du type de gaz qui traverse la membrane. Ce mécanisme n'est pas favorable à la séparation des gaz. La diffusion de Knudsen intervient lorsque le rapport entre le rayon du pore et le libre parcours moyen des molécules de gaz est inférieur à 1. Le libre parcours moyen d'une molécule correspond à la distance moyenne qu'elle parcourt entre deux collisions.

Le tamis moléculaire est une séparation par restriction de tailles des molécules de gaz. La condensation capillaire se produit dans des pores étroits, avec la séparation de gaz condensables et non condensables, où les pores sont bloqués par un type de gaz, l'autre ne pouvant alors pas traverser.

La diffusion de surface consiste en une adsorption des molécules de gaz sur la surface de la paroi, qui se déplacent ensuite le long de la surface des pores et diffusent à travers les pores.

La « solution-diffusion » décrit le transport des gaz à travers une membrane dense, où les molécules sont absorbées par la surface de la membrane, puis elles diffusent au travers, sont désorbées et enfin diffusent dans le perméat.

Le transport facilité est un mécanisme de « solution-diffusion » auquel s'ajoute une réaction chimique entre le matériau de la membrane et les gaz qui y traversent.

1.3.1.4. Les membranes à base de matériaux 2D pour la séparation des gaz

Les matériaux 2D ont rapidement été employés dans les technologies membranaires pour la séparation des gaz, pour les mêmes raisons qu'évoquées section 1.2.1.3, et également pour dépasser la limite de Robeson (compromis entre perméabilité et sélectivité) subie par les matériaux polymères.

Des exemples de matériaux bidimensionnels, qui ont déjà pu faire l'objet d'études et de développements pour la séparation des gaz par membranes, sont les suivants : les MOFs pour la séparation H_2/CO_2 ,⁴¹ le graphène pour séparer les gaz H_2/CO_2 ¹⁸⁶ ou He/CO_2 et He/N_2 ,¹⁸⁷ l'oxyde de graphène pour la séparation H_2/CO_2 et H_2/N_2 ,¹⁸⁸ le MoS_2 pour séparer le dioxyde de carbone d'autres gaz,^{178,189,190} et les zéolithes pour la séparation de plusieurs mélanges binaires avec le dihydrogène,¹⁹¹ l'hélium^{62,191} et/ou le dioxyde de carbone¹⁹¹ (dont CO_2/CH_4).^{62,192} Parmi ces quelques exemples, les caractéristiques et principaux résultats de ceux spécifiques à l'hydrogène sont rassemblés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Exemples de travaux de recherche portant sur la séparation des gaz (l'hydrogène particulièrement) par des membranes constituées de nanomatériaux.

Matériaux 2D/support	Fabrication de la membrane	Gaz étudiés	Épaisseur (µm)	Sélectivité	Perméabilité H_2 (barrer)
MOF ($Zn_2(bim)_4$)/ α -alumine ⁴¹	Drop casting	H_2/CO_2	0,005	291	13,5
Graphène / Nitrure de silicium ¹⁸⁶	Drop casting	H_2/CO_2	0,1	31,3	22 300
Oxyde de graphène /AAO ou acétate de cellulose ¹⁸⁸	Filtration sous vide	H_2/CO_2 H_2/N_2	0,009	3 400 900	2,69
Oxyde de graphène – MoS_2 / AAO ¹⁹⁰	Filtration sous vide	H_2/CO_2	0,15	44,2	128,5
Zéolithe LTA / α -alumine ¹⁹³	Synthèse in-situ	H_2/CO_2 H_2/N_2	10,5	12,5 8,6	4 700 4 230

Ces résultats sont également représentés graphiquement sur la Figure 11, en comparaison avec les limites de Robeson (« upper bound ») pour les membranes polymères. Ces données sont ajoutées en complément de performances de séparation de l'hydrogène pour des membranes à base de graphène. Plus les données de sélectivités et de perméabilités sont placées au-dessus (coin supérieur droit) des limites de Robeson, plus les membranes sont performantes et dépassent ce compromis entre perméabilité et sélectivité. Il est alors possible d'observer les avantages et capacités de séparation des membranes à base de nanomatériaux, comparées aux membranes polymères.

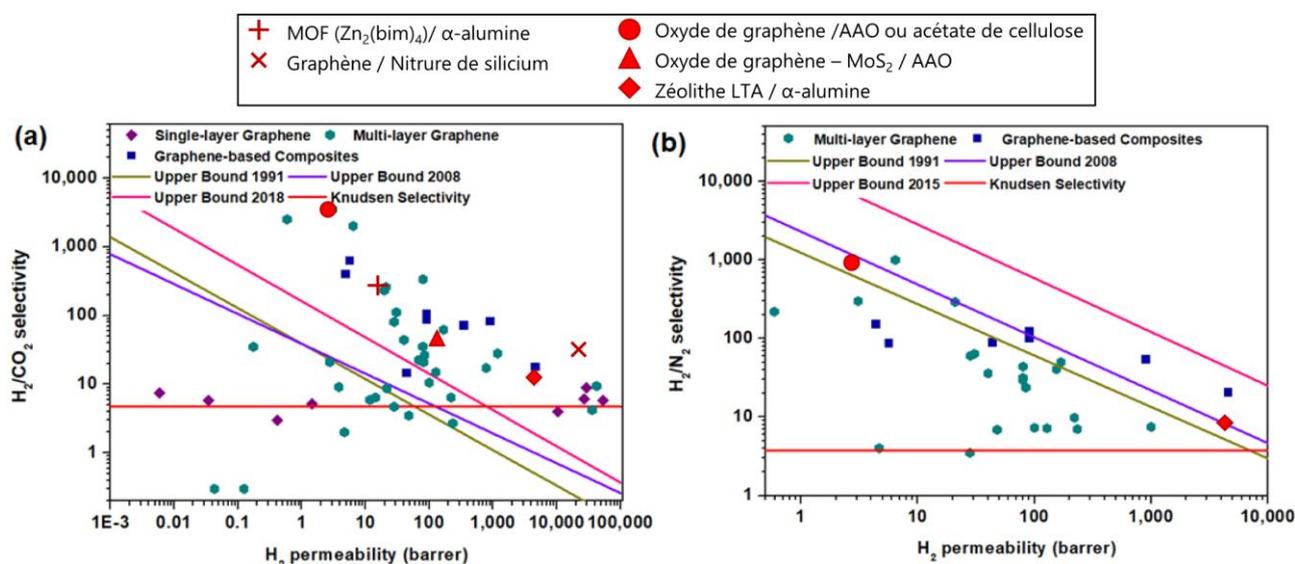


Figure 11 : Comparaison des performances de séparation des gaz ((a) : H₂/CO₂ et (b) : H₂/N₂) par des membranes à base de matériaux 2D avec les limites de Robeson pour les membranes polymères (adapté de Chuah et al.¹⁹⁴).

Dans le Chapitre 2, les travaux de recherche sur le développement de nouvelles membranes à base de nanomatériaux 2D, ici le pentoxyde de vanadium V₂O₅, seront présentés pour leur application à la séparation des gaz.

1.3.2. Recyclage et récupération des métaux des DEEE

1.3.2.1. Les DEEE, production et recyclage

Le sigle DEEE (ou D3E) désigne les déchets d'équipements électriques et électroniques, aussi appelés e-déchets. La directive 2012/19/UE de l'Union Européenne (UE) relative aux D3E¹⁹⁵ catégorise ces équipements en 6 groupes, comme suit : 1. équipements d'échange de chaleur (exemple : réfrigérateurs), 2. écrans (exemple : tablettes), 3. lampes (exemple : LED), 4. gros équipements (exemple : panneaux photovoltaïques, machines à laver), 5. petits équipements (exemple : microondes), 6. matériels informatiques (exemple : téléphones, ordinateurs). En France, les panneaux photovoltaïques passent dans une nouvelle 7^{ème} catégorie qui leur est dédiée, d'après le décret n° 2014-928, depuis le 15 août 2018.¹⁹⁶

En 2019, 53,6 Mt de déchets EEE ont été générés dans le monde, hors panneaux photovoltaïques, avec en moyenne 7,3 kg de déchets par personne. Cette quantité de e-déchets est en hausse depuis plusieurs années, avec une augmentation de 20,7 % en 5 ans et les prédictions annoncent une production de D3E de 74,7 Mt en 2030.^{197,198} Cette génération est inégale selon les continents, et c'est en Europe que la production de déchets EEE par habitant est la plus élevée (16,2 kg/personne), suivi de près par l'Océanie, puis l'Amérique. L'Europe est également, à contrario, le continent dont le taux de collecte et de recyclage (le traitement par incinération ou mise en décharge des déchets n'étant pas considérés comme du recyclage) est le plus élevé, avec 42,5 %, tandis que la moyenne mondiale n'est que de 17,4 %.¹⁹⁷

En France, d'après le rapport de l'ADEME, 995 kt de DEEE ont été collectés en 2021, un chiffre en hausse également (+17 % par rapport à l'année précédente), dont environ 77 % massique ont été recyclés.¹⁹⁹

1.3.2.2. Enjeux du recyclage des DEEE

Le recyclage des déchets s'inscrit dans une stratégie d'économie circulaire, qui vise à préserver les ressources et à protéger l'environnement, par plusieurs axes d'amélioration sur l'ensemble du cycle de vie d'un produit, schématisés sur la Figure 12.



Figure 12 : Représentation schématique de la stratégie d'une économie circulaire (tiré de EIT Raw Materials²⁰⁰).

Les e-déchets peuvent contenir des substances dangereuses (définies selon la directive 2008/98/CE²⁰¹), comme le mercure, les retardateurs de flamme bromés, le cadmium, le plomb, etc. Les jeter entraînerait une pollution de l'environnement et de la santé des êtres vivants.

Les D3E sont souvent désignés comme des « mines urbaines », de par leur composition très riche (jusqu'à 69 éléments du tableau périodique présents dans les EEE), mais néanmoins complexe et très variable. Ils constituent ainsi une importante source potentielle de matières premières secondaires (c'est-à-dire, issues du recyclage).

De plus, certains éléments qui les composent peuvent être précieux (ex. : or, argent, platine, palladium),¹⁹⁷ donnant un enjeu économique au recyclage, mais également critiques.²⁰² En effet, tous les trois ans depuis 2011, l'Union Européenne liste les matières premières critiques pour l'UE, définies comme celles « qui présentent un risque élevé d'approvisionnement » et qui sont « importantes » pour l'économie de l'UE.²⁰² La dernière liste de 2023²⁰³ comprend par exemple : (i) le cobalt, le lithium, le nickel et le manganèse, que l'on peut retrouver dans les batteries ; (ii) le silicium métal, présent dans les panneaux solaires ; (iii) les terres rares (légères et lourdes) et le tantale, présents dans les nombreux aimants et circuits imprimés des EEE et (iv) le cuivre, présent en grande partie à la fois dans les batteries, les panneaux solaires et les circuits imprimés. Ces matériaux sont essentiels aux technologies modernes et en progrès continus, comme les téléphones, et aux technologies durables, comme les panneaux solaires, mais aussi les éoliennes ou les voitures électriques.

En terme d'approvisionnement, les réserves mondiales de ces matières premières critiques sont bien supérieures aux productions minières de ces dernières années.²⁰⁴ Cependant, la demande croissante de certains de ces matériaux critiques indispensables à la transition écologique et aux objectifs de neutralité carbone en 2050,²⁰⁵ et les limitations en terme de capacités et de coûts de production des

matières premières (extraction, coûts des procédés et des minerais extraits)^{204,205} vont poser, à l'avenir, des problèmes d'approvisionnement.

L'UE met également l'accent sur la dépendance actuelle de l'Europe quant aux matières premières provenant majoritairement de pays externes à l'Europe, comme représenté sur la Figure 13. En effet, pour citer quelques exemples, la Chine fournit 98 à 99 % des terres rares à l'Europe, 78 % du lithium provient de Chili et 68 % du cobalt est approvisionné par la République démocratique du Congo.^{202,206} L'objectif de l'Europe face à cette dépendance est de diversifier les accès aux matières premières par la mise en place de plusieurs actions, dont celle d'augmenter l'approvisionnement de matières premières secondaires, c'est-à-dire de développer les ressources issues du recyclage.

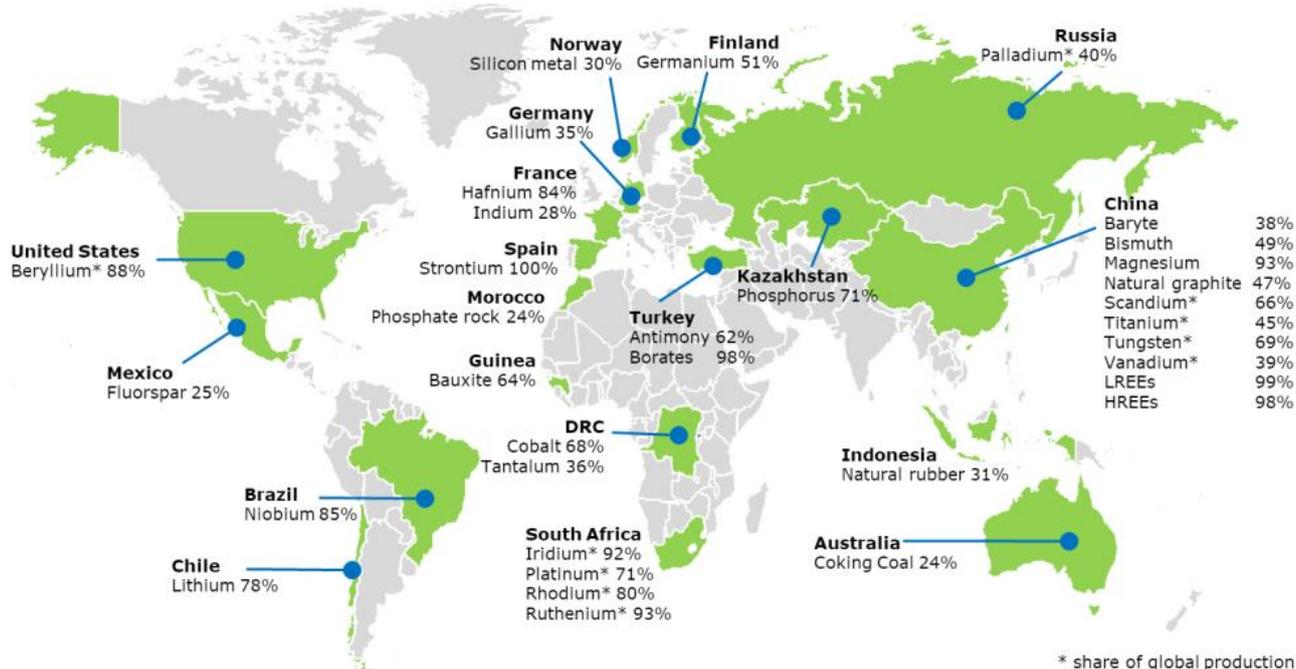


Figure 13 : Pays représentant la plus grande part de l'approvisionnement en matières premières critiques de l'UE (tiré de European Commission report²⁰⁶).

Ces constats et prévisions quant aux besoins futurs des matières premières, présentes entre autres dans les déchets électroniques et électriques, montrent l'importance et la nécessité de leur recyclage.

1.3.2.3. Procédés de recyclage des DEEE existants

Une fois collectés, les DEEE sont généralement triés par type de déchets (si ce n'est pas déjà fait au niveau de la collecte) et pour la plupart démantelés et dépollués. Les e-déchets sont ensuite habituellement broyés puis séparés par tri magnétique, pour séparer les éléments magnétiques des non magnétiques, et par courant de Foucault, par exemple, pour la séparation des éléments métalliques non magnétiques du reste (plastique, verre, papier, carton, etc.).²⁰⁷⁻²⁰⁹

Une fois ces fractions de déchets EEE pré-triés, celles contenant des métaux, comme les composants électroniques des circuits imprimés, vont subir un traitement métallurgique pour séparer et récupérer certains métaux. Ces fractions peuvent être davantage broyées et réduites en poudre avant l'extraction métallurgique. Étant donné la complexité et la variabilité de la composition des DEEE énoncées précédemment, la récupération des métaux présente un réel challenge. Deux principales voies de traitement existent : la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie, présentées ci-après.

1.3.2.3.1. Pyrométallurgie

La pyrométallurgie est la voie la plus ancienne pour la récupération des métaux des minerais et

elle est appliquée depuis plusieurs années pour le recyclage des e-déchets.²¹⁰ Elle consiste à traiter à haute température (environ 1 000-1 300°C) les fractions à recycler dans un four et, par réactions d'oxydoréduction, à séparer et récupérer les métaux puis à les purifier par raffinage.

Les entreprises telles que Erasteel (France/Europe),²¹¹ Umicore (Belgique/Europe),²¹² Aurubis (Allemagne),²¹³ Boliden (Suède/Europe),²¹⁴ Sanou Koura (France)²¹⁵ et Glencore (Canada)²¹⁶ recyclent et récupèrent certains métaux des déchets EEE principalement par voie pyrométallurgique. Cependant, ce procédé permet de récupérer peu de métaux (jusqu'à une dizaine, dont le cuivre, le plomb, le zinc, l'or, l'argent, le nickel, le cobalt, le platine et le palladium) parmi les 50 à 60 métaux pouvant constituer un DEEE. De plus, cette technique fonctionnant à haute température est très énergivore, elle nécessite un fort investissement en capital étant donné les besoins en équipements et infrastructures massifs, et génère des gaz toxiques.²¹⁷

1.3.2.3.2. Hydrométallurgie

La voie hydrométallurgique est utilisée depuis peu par les industriels pour le recyclage des déchets EEE.²¹⁰ Elle est principalement constituée (i) d'une étape de lixiviation (parfois spécifique) qui va permettre la mise en solution des métaux compris dans la fraction à recycler, préalablement broyée finement en poudre ; (ii) d'étapes de séparation et purification des métaux (extraction liquide-liquide, solide-liquide, précipitation sélective, filtration, etc.) ; et (iii) de la mise en forme des métaux selon leur réutilisation (métal pur, oxyde, alliage, etc.).

Certaines entreprises citées dans la section précédente complètent leur procédé de recyclage par de l'hydrométallurgie. Cette voie permet en effet de récupérer davantage de métaux, et plus particulièrement les métaux critiques comme les terres rares et le lithium. Ses rendements d'extraction et de récupération sont également plus importants. De plus, elle ne présente pas les désavantages de la pyrométallurgie car les procédés hydrométallurgiques opèrent à bien plus basses températures, et les opérations chimiques qui la constituent ne sont pas aussi massives en terme de capital nécessaire aux infrastructures. Elles sont également plus respectueuses de l'environnement, n'émettant pas de gaz toxiques tels que ceux générés en pyrométallurgie, et utilisant des solutions aqueuses pour l'étape de lixiviation.

Cette voie présente cependant des désavantages et défis quant au recyclage des déchets électroniques et électriques et au respect de l'environnement. En effet, sa consommation importante en eau et en réactifs pose des problématiques de rejets et de traitement des effluents (acides ou basiques), bien que moins complexes et coûteux que les rejets dans l'air de la pyrométallurgie. L'utilisation de certains réactifs coûteux, et/ou dangereux pour l'environnement (comme certains solvants d'extraction et acides de lixiviation), et/ou corrosif pour les installations (comme certains acides ou bases) sont également des désavantages qui peuvent toutefois être évités ou limités par l'utilisation d'autres réactifs. Une comparaison de l'analyse du cycle de vie entre un procédé hydrométallurgique et un procédé pyrométallurgique montre, en effet, des impacts environnementaux comparables entre les deux voies, notamment en raison de cette consommation de produits chimiques en hydrométallurgie.²¹⁸ Enfin, la variabilité en composition de ces déchets est un réel challenge en hydrométallurgie, qui est sensible à ce facteur en terme de conditions opératoires (température, concentration en acide ou base, temps de réaction, etc.) pour maintenir des rendements et taux de récupération constants, ainsi que pour contrôler le niveau et le type des impuretés. Cela nécessite un ajustement continu des paramètres opératoires ou le développement de procédés moins impactés par la variabilité.^{24,219-221}

C'est pourquoi la communauté scientifique continue depuis plusieurs années d'étudier et imaginer des procédés hydrométallurgiques plus innovants et répondant à ces challenges et problématiques

pour le recyclage des DEEE. On peut par exemple citer « les 12 principes d'une hydrométallurgie circulaire », proposés par des chercheurs de l'université KU Louvain en Belgique,²²² qui reprennent certains des points cités précédemment pour une voie hydrométallurgie plus durable et « circulaire », pour faire aussi référence à l'objectif d'une économie circulaire.

C'est dans cette voie hydrométallurgique et dans ce but d'amélioration et de durabilité des procédés de recyclage des e-déchets que ces travaux de thèse se sont en majeure partie inscrits, réalisés en premier lieu dans le laboratoire SCARCE à Singapour et poursuivis au CEA Saclay.

1.3.2.4. Laboratoire SCARCE

SCARCE, pour NTU Singapore CEA Alliance for Research in Circular Economy, qui signifie également « rare » en anglais, est un laboratoire commun entre le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives) en France et NTU (Nanyang Technological University) à Singapour. Ce laboratoire a été créé en 2018 dans le but de développer des solutions innovantes, à faible consommation d'énergie et respectueuses de l'environnement pour le recyclage des déchets électroniques et électriques. Dans sa première phase, d'août 2018 à février 2023, le laboratoire SCARCE s'est concentré sur le recyclage des 4 e-déchets suivants :

- les batteries lithium-ion,
- les panneaux photovoltaïques,
- les circuits imprimés (cartes électroniques),
- les plastiques des DEEE.

Des technologies allant de TRL (Technology Readiness Level) 1 à 9 ont pu être développées durant cette première phase du projet. Une seconde phase, d'une durée prévue de 5 ans, a démarré en février 2023 pour se focaliser sur les trois premiers déchets EEE cités ci-dessus, accélérer la montée en TRL (en échelle), pour industrialiser les procédés développés par des collaborations avec des industriels. Ce projet est financé par la NRF (National Research Foundation) et la NEA (National Environment Agency) à Singapour et principalement basé à Singapour.

Dans le cadre de ce projet, mes recherches se sont focalisées sur le recyclage des circuits imprimés des DEEE, avec également une ouverture sur le recyclage des panneaux photovoltaïques, qui sera également présentée dans ce manuscrit.

1.3.2.4.1. Recyclage des circuits imprimés

Les circuits imprimés, ou cartes électroniques, (voir Figure 14) représentent le cœur de la plupart des équipements électroniques et électriques. Ils sont majoritairement constitués d'une plaque, composée de fibre de verre et de résine époxy avec des dépôts de fines couches de cuivre, qui sert de support et de connexion électrique aux composants électroniques. Les composants électroniques sont fixés à la plaque par des soudures, pouvant contenir de l'étain, de l'argent, du cuivre et du plomb, selon leurs provenances et la date de fabrication.²²³ Ces composants sont de taille, de forme et de composition très variable, même entre deux mêmes types de composants, parmi les circuits intégrés, les connecteurs, les condensateurs, les contacteurs, les inducteurs, les puces, les résistances, etc.²²³ C'est dans les composants électroniques que se trouvent principalement les métaux.



Figure 14 : Photos de circuits imprimés réalisées à SCARCE.

Le Tableau 2 reprend quelques composants électroniques (CE) et les principaux métaux qui les composent (avec une concentration supérieure à 0,1 % massique, hormis les terres rares avec une concentration supérieure à 0,01 % massique).²²⁴

Tableau 2 : Métaux présents (>0,1 % massique) dans des composants électroniques des circuits imprimés dans les DEEE.
(Tableau adapté de Charpentier et al. ²²⁴).

Métal/CE	Circuit intégré / connecteur	condensateur				Inducteur	Processeur (CPU)	relai	résistance
		aluminium	baryum	polymère métallisé	tantale				
Aluminium (Al)		X		X		X		X	
Antimoine (Sb)	X			X	X		X	X	
Argent (Ag)	X		X	X	X	X	X	X	X
Baryum (Ba)	X		X			X			X
Calcium (Ca)		X	X	X		X		X	
Cuivre (Cu)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Étain (Sn)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Fer (Fe)	X	X	X	X	X	X		X	X
Manganèse (Mn)				X	X	X			
Nickel (Ni)	X	X	X		X	X	X	X	X
Or (Au)	X						X		
Palladium (Pd)				X		X			
Plomb (Pb)	X		X	X	X	X	X		X
Strontium (Sr)			X					X	
Tantale (Ta)					X				
Terres Rares (>0,01 wt.%)	X		X		X			X	X
Zinc (Zn)	X			X	X	X		X	X

Le laboratoire SCARCE a développé une nouvelle technologie de tri permettant de séparer les composants électroniques après leur démantèlement. Cette technologie utilise le tri optique combiné à la composition élémentaire obtenue par la spectroscopie de transmission à rayons X multi-énergie. L'objectif de ce système est d'obtenir des flux de déchets enrichis et concentrés en métaux spécifiques pour un recyclage facilité, comme schématisé et résumé Figure 15.

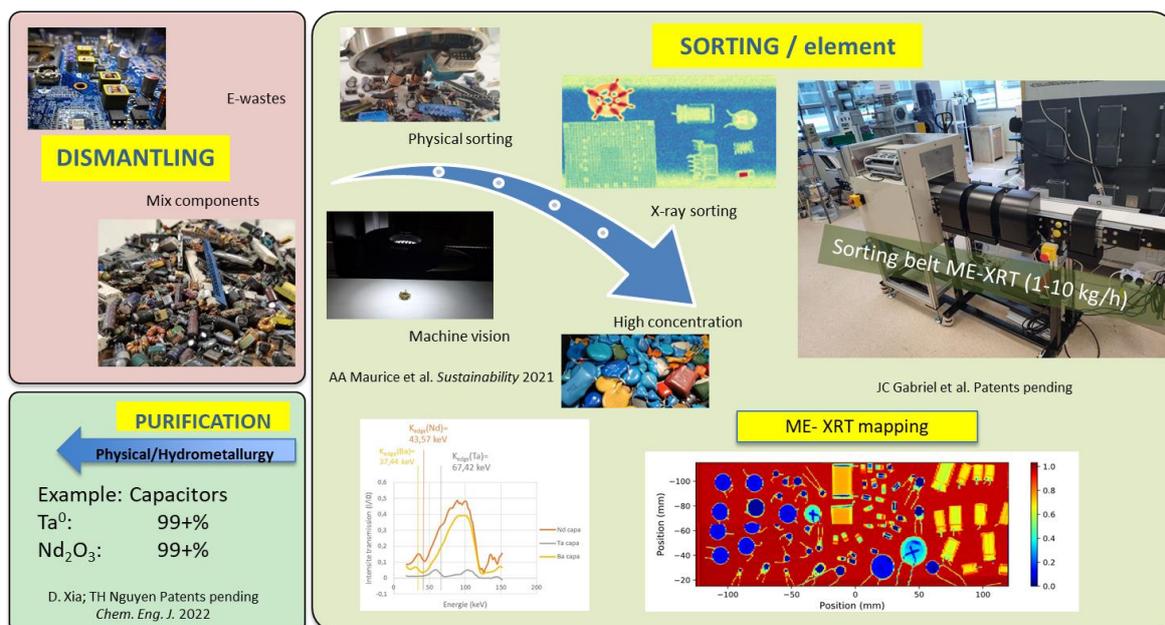


Figure 15 : Technologie de tris optique et par spectroscopie de transmission à rayons X multi-énergie développée par SCARCE pour le recyclage des circuits imprimés (tiré de Gabriel et al. ²²⁵).

Une fois triés, les composants sont broyés finement pour obtenir une poudre qui passe ensuite par un tri magnétique, avant d'être mise en solution lors de l'étape de lixiviation de la voie hydrométallurgique, déjà présentée section 1.3.2.3.2. L'un des buts du laboratoire SCARCE, pour satisfaire le respect de l'environnement de ses nouveaux procédés, est l'utilisation de réactifs de lixiviation faiblement concentrés, peu toxiques et/ou écologiques, comme l'acide sulfurique, chlorhydrique ou nitrique, et idéalement naturels et/ou biodégradables, comme l'acide citrique, notamment présent dans les peaux/écorces de fruits (orange, citron, etc.).^{222,226,227} Après lixiviation, sélective ou non, plusieurs méthodes de séparation sont étudiées et développées à SCARCE, mais également dans d'autres laboratoires de recherche, toujours dans une démarche de réduction de l'impact environnemental de ces techniques avec des procédés comme l'extraction liquide-liquide,^{24,219,228} solide-liquide,^{221,229} l'extraction par CO₂ supercritique,²³⁰ l'électrodéposition,²³¹ la précipitation sélective^{232,233} et la séparation membranaire.²³⁴⁻²³⁷

1.3.2.4.2. Recyclage des panneaux photovoltaïques

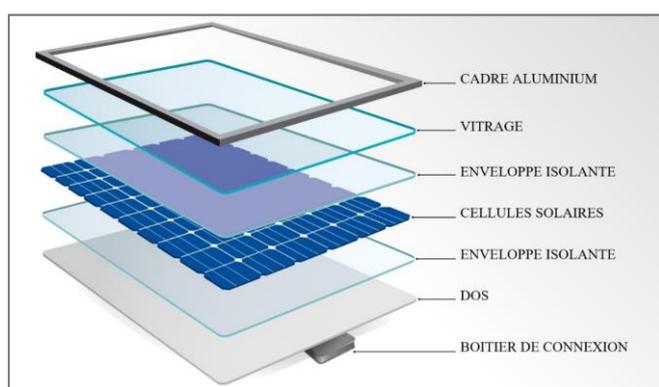


Figure 16 : Composition d'un panneau photovoltaïque (tiré de Triangle Energie⁵⁰⁰).

En 2020, 6,6 millions de panneaux photovoltaïques (PV) ont été mis sur le marché d'après le rapport annuel de l'Ademe. Cela correspond à environ 145 kilotonnes de PV, avec un poids moyen par panneau solaire d'environ 22 kg. Bien qu'en hausse de 37 % par rapport à 2019, ce chiffre varie d'une année à l'autre selon les demandes d'installation de parcs. Les PV produits sont principalement des panneaux avec cellules en silicium mono- et polycristallin (90 %).²³⁸

Leur composition, schématisée dans la Figure 16, comprend les éléments suivants : un cadre en aluminium, une couche de verre, des couches d'EVA (éthylène-acétate de vinyle) qui constituent les enveloppes isolantes, les cellules solaires contenant communément de la silice, du cuivre, de l'aluminium, de l'argent et du plomb, et le dos en polymère, généralement fluoré comme le PVDF.

Entre 3 000 et 5 000 tonnes de panneaux solaires usagés/en fin de vie ont été collectées par an entre 2019 et 2022 en France, d'après les données de l'éco-organisme Soren (anciennement PV Cycle en France).²³⁹ A l'international (Europe et Japon), PV Cycle est un organisme qui gère, entre autres, la collecte et le traitement/recyclage des PV. Ayant une durée de vie de 20 à 25 ans, les panneaux photovoltaïques installés majoritairement depuis 2010 en France représenteront une quantité significative de déchets collectés et à recycler (environ 50 000 tonnes par an) vers 2030.²³⁸

Le laboratoire SCARCE se focalise sur le recyclage de ces PV en silicium en fin de vie. Parmi les différentes techniques de recyclage actuellement utilisées, les premières étapes peuvent consister à (i) retirer le cadre en aluminium, les câbles et boîtiers de jonction ; (ii) délaminer la couche de verre et le dos des panneaux, par un traitement thermique, chimique et/ou mécanique. Ainsi, les cellules photovoltaïques encapsulées dans les couches d'EVA peuvent être broyées et traitées chimiquement par lixiviation, comme les autres DEEE, pour en extraire les métaux. Dans ce procédé, comme pour le recyclage des circuits imprimés, les objectifs de SCARCE sont de développer des traitements hydrométallurgiques respectueux de l'environnement, peu énergivores, tout en récupérant davantage de métaux que ceux récupérés dans l'industrie présentement.^{240,241} Afin de faciliter la récupération des métaux des cellules, SCARCE travaille également sur la séparation par

biodégradation des couches d'EVA pour libérer les cellules.

1.3.2.5. Membranes à base de matériaux 2D pour le recyclage des DEEE

Comme énoncé section 1.3.2.4.1, les technologies de séparation membranaire font partie des solutions d'hydrométallurgie respectueuses de l'environnement pour la séparation des métaux des DEEE mis en solution par lixiviation. Ces ions métalliques, de tailles autour de 0,1-0,5 nm, peuvent effectivement être séparés par des procédés d'osmose directe, d'osmose inverse ou de nanofiltration.

1.3.2.5.1. Notions sur la séparation des ions par membrane

Le flux d'eau (ou d'un autre solvant) à travers une membrane, dans le cadre de procédés d'osmose inverse ou de nanofiltration par exemple, s'exprime suivant l'Équation 1-4.

Équation 1-4

$$J_s = \frac{\Delta V}{A \times \Delta t}$$

Où J est le flux de solvant, exprimé en $L.m^{-2}.h^{-1}$ (ou LMH), ΔV est le volume d'eau qui a traversé la membrane au perméat (L), pendant le temps Δt (h), et A est l'aire effective de la membrane (m^2). La perméabilité de l'eau (ou d'un autre solvant) est calculée en divisant le flux d'eau par la différence de pression (bar) de part et d'autre de la membrane, exprimée en $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ (ou LMHB).

Le taux de rejet de l'ion i par la membrane est calculé par l'Équation 1-5.

Équation 1-5

$$R_i = \left(1 - \frac{C_{p,i}}{C_{a,i}}\right) \times 100,$$

Où R_i est le taux de rejet de l'ion i (%), $C_{p,i}$ et $C_{a,i}$ sont les concentrations de l'ion i dans le perméat et dans l'alimentation respectivement.

Enfin, la sélectivité entre l'ion i et l'ion j , s'écrit suivant l'Équation 1-6.

Équation 1-6

$$\alpha_{i/j} = \frac{C_{p,i}/C_{a,i}}{C_{p,j}/C_{a,j}}$$

Où $\alpha_{i/j}$ est la sélectivité réelle entre les ions i et j , $C_{p,i}$ et $C_{p,j}$ sont les concentrations molaires des ions i et j dans le perméat et $C_{a,i}$ et $C_{a,j}$ sont les concentrations molaires des ions i et j dans l'alimentation.

1.3.2.5.2. État de l'art

La séparation des ions métalliques par des membranes à base de matériaux 2D a déjà été étudiées, principalement pour leur application au traitement de l'eau.^{17,242,243} Ces études se focalisent alors davantage sur le rejet des ions plutôt que sur la sélectivité entre ces ions, ou n'examinent pas les performances de séparation des métaux présents dans les DEEE, comme le cuivre, l'argent, l'or, les terres rares, etc.

Toutefois, quelques exemples de travaux qui traitent de la séparation/sélectivité des ions pouvant être présents dans les DEEE, par des membranes constituées de nanomatériaux, sont proposés dans le Tableau 3. Ces membranes présentent de très bonnes performances de séparation des ions et des flux d'eau élevés.

Tableau 3 : Exemples de travaux de recherche portant sur la séparation des ions pouvant être présents dans les DEEE, par des membranes constituées de nanomatériaux.

Matériaux 2D/support	Fabrication de la membrane	Procédés	Alimentation (ions métalliques)	Séparation d'ions métalliques des DEEE	Perméabilité de l'eau (LMHB)
Oxyde de graphène / PES ²⁴⁴	Bar coating	Osmose	0,1 M dans l'eau distillée	Sélectivités Li/Co, Li/Ni et Li/Mn de 8,5, 18 et 19,3 resp.	N.A.
MXène (Ti ₃ C ₂ T _x) / PVDF ²⁴⁵	Filtration sous vide	Osmose	(concentration non fournie)	Sélectivités Li/Ca et Li/Ni ≈ 6, et Li/Al ≈ 23. Sélectivité liée à la taille et la charge des ions.	37,4
UiO-66-NH ₂ (PSS) - ZIF-8(PVP) / AAO ²⁴⁶ (MOFs)	Layer by layer	Osmose avec un courant (électro-osmose)	0,01 M dans l'eau distillée	Sélectivité Ca/Li de 52.	N.A.
MoS ₂ – nanofibrilles de soie / acétate de cellulose ²⁴⁷	Filtration sous vide	Filtration frontale sous pression	2 ou 5 mM (selon les ions) dans l'eau distillée (non testés en mélange)	Sélectivités idéales Cu/Pd, Pb/Pd et Ag/Pd > 300, et Cu/Au, Pb/Au et Ag/Au de 71, 70 et 58 resp.	121

Dans le Chapitre 3, les travaux de recherche sur le développement de nouvelles membranes à base de nanomatériaux 2D, composées de matériaux lamellaire cette fois présentant une forte densité de charge surfacique telles que le H₃Sb₃P₂O₁₄ ou la Na⁺-montmorillonite (bentonite), seront présentés pour leur application à la séparation des ions métalliques pour le recyclage et la récupération des métaux des DEEE.

1.3.3. Traitement et purification de l'eau

1.3.3.1. Enjeux de la ressource en eau

L'eau est une ressource essentielle pour de nombreux usages : boisson et alimentation en eau potable, autres utilisations domestiques (exemples : douche, linge), agriculture et élevage, industries, activités de tourisme et de loisirs (exemples : la pêche, la baignade) et énergie (exemples : refroidissement des centrales nucléaires, production d'hydroélectricité).²⁴⁸ 70 % de la Terre est recouverte d'eau mais seulement 3 % de cette eau est de l'eau douce. Parmi ces 3 %, environ 2/3 sont gelés ou indisponibles à l'exploitation (enfouis dans les sols).²⁴⁹ De plus, ces ressources en eau douce peuvent se raréfier, on parle de « stress hydrique », en raison: (i) des effets du changement climatique ; (ii) des activités humaines : augmentation de la population, pollution de l'eau ; (iii) de l'inégalité de la répartition en eau douce sur Terre ; (iv) d'infrastructures pour l'eau inadéquates ou endommagées.²⁵⁰⁻²⁵⁴

Pour une meilleure gestion de cette ressource en eau indispensable, plusieurs actions peuvent être mises en place à plusieurs étapes du cycle de l'eau pour une économie circulaire sur l'eau. Cela peut

consister, entre autres, à utiliser de nouvelles sources d'eau non conventionnelles en substitution à l'eau douce, en recyclant les eaux usées domestiques, les effluents industriels, agricoles et autres eaux rejetées dans l'environnement, ou en dessalant l'eau de mer (eau salée).^{251,255,256} De telles sources peuvent contenir des résidus solides, des particules fines, des matières organiques, des micro-organismes, de l'azote, du phosphore, des métaux toxiques (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn, Pb), et des teneurs en sels (exemples : chlore, sodium, potassium, magnésium, ammonium, nitrates etc.) supérieures aux critères de potabilité.^{257,258}

1.3.3.2. Procédés de recyclage et de traitement des eaux usées

Le traitement habituel des eaux usées (domestiques, industriels ou agricoles), avant rejet dans l'environnement, comprend un traitement « primaire » (dégrillage, tamisage/dessablage, dégraissage, décantation) puis un traitement « secondaire » / « biologique » (boues activées et clarification).²⁵⁹⁻²⁶¹ Ce traitement permet de respecter les limites de rejets autorisés dans l'environnement (Article R214-1 du Code de l'environnement et Arrêté du 24/08/17, entre autres, en France^{262,263}). Cependant pour permettre la réutilisation de ces ressources pour des applications industrielles, agricoles ou en eau potable, un traitement supplémentaire est nécessaire.

Dans cette optique, les technologies de filtration membranaires (micro-, ultra-, nanofiltration, osmose, osmose inverse, électrodialyse) déjà utilisées dans les procédés de potabilisation,^{1,2,264} sont également adoptées dans les programmes de réutilisation de l'eau existants.³ Par exemple, à Singapour, le programme NEWater, lancé en 2003, utilise une succession de filtrations membranaires (micro-, ultrafiltration et osmose inverse) suivie d'un traitement ultraviolet pour produire une eau recyclée pour des applications industrielles et d'eau potable (passage par le procédé de potabilisation avant consommation).²⁶⁵ Le procédé NEWater est schématisé Figure 17.

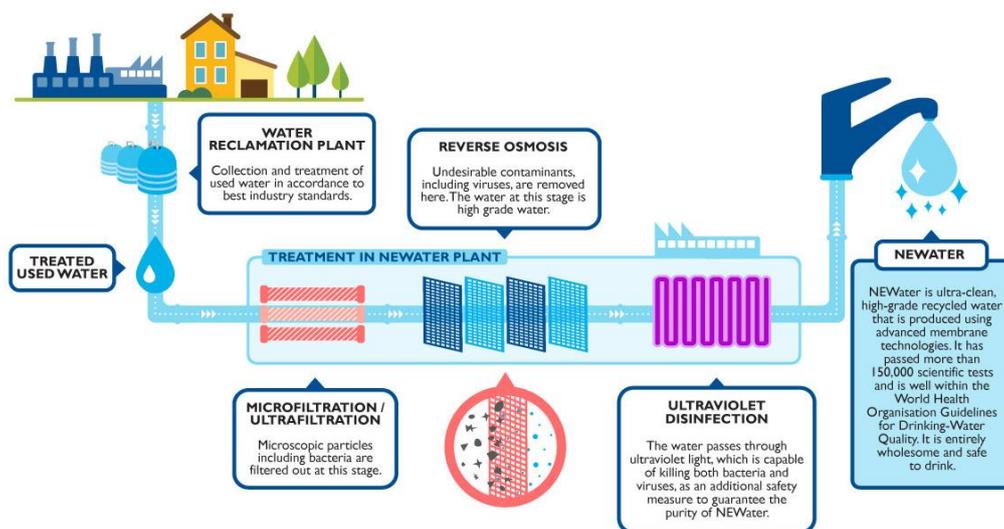


Figure 17 : Schéma du procédé de traitement et de réutilisation des eaux usées par NEWater à Singapour (tiré de PUB Singapore²⁶⁵).

1.3.3.3. Désalinisation de l'eau de mer

Le dessalement de l'eau de mer pour substituer l'eau douce existe depuis la fin des années 1950. Les deux principales techniques de dessalement de l'eau de mer sont l'osmose inverse ou l'électrodialyse et la distillation.³⁵ La distillation, première technique de désalinisation, est un procédé thermique énergivore, qui est majoritairement remplacée par l'osmose inverse dans l'industrie aujourd'hui, bien moins consommatrice d'énergie.²⁶⁶

Bien que l'utilisation de membranes pour la désalinisation de l'eau de mer réduit la quantité d'énergie

utilisée, la désalinisation de l'eau de mer reste critiquée en raison de ses rejets concentrés en sels. Souvent rejetés dans la mer, ils peuvent alors entraîner une augmentation de la salinité de l'eau. Parfois plus chauds que l'eau de mer, ces rejets peuvent avoir plusieurs impacts négatifs sur la faune et la flore marine. Cette problématique peut cependant être évitée en récupérant ces sels et en les réutilisant pour d'autres applications. L'utilisation d'énergies renouvelables dans les usines de désalinisation de l'eau réduirait encore davantage leur impact environnemental et leur permettrait de devenir une solution pérenne pour subvenir aux besoins en eau douce.^{267,268} Pour aller plus loin, d'après Cipollina *et al.*²⁶⁶, il faut environ 5 kWh/m³ d'eau produit pour le fonctionnement d'un procédé d'osmose inverse. Avec environ 8 milliards d'habitants dans le monde en 2024, et une consommation d'eau potable moyenne de 150 L/personne/jour²⁶⁹, il faudrait produire en moyenne 1,2 milliards de m³ d'eau potable par jour. Cela conduit à 6 000 GWh par jour soit 250 GW, contre une capacité mondiale d'électricité renouvelable estimée en 2022 à un peu moins de 4 000 GW d'après l'IEA.²⁷⁰

Les membranes utilisées en osmose inverse pour le dessalement de l'eau de mer étaient à l'origine des membranes polymères, qui dominent toujours ce domaine. Elles ont, au cours des années, été améliorées et ce sont les membranes polyamide composites à couche mince qui sont majoritairement utilisées aujourd'hui, composées à 100 % de polymères.¹⁹

L'osmose directe, appliquant un gradient de concentration, et non de pression comme l'osmose inverse, comme force motrice a également été étudiée pour dessaler l'eau de mer. L'utilisation de solution concentrée en sucre au perméat, par exemple, a déjà été plusieurs fois étudiée^{47,242,271} mais ne permet pas encore son utilisation à l'échelle industrielle pour la désalinisation.

1.3.3.4. Membranes à base de matériaux 2D pour le traitement et la désalinisation de l'eau

L'un des challenges pour les technologies membranaires appliquées au traitement de l'eau, et plus spécifiquement au recyclage des eaux usées et à la désalinisation, est l'encrassement des membranes polymères utilisées majoritairement actuellement. L'augmentation de la perméabilité et de la sélectivité des membranes est également un défi constant pour augmenter leur productivité et leur efficacité et diminuer leur consommation énergétique (pression appliquée) et leur coût.¹⁹ Les nanomatériaux ont alors été étudiés comme alternatives ou compléments aux polymères, formant des membranes dites nanocomposites à couche mince,²⁷² pour améliorer ces différents aspects.

Les matériaux 2D étudiés dans la littérature pour le traitement et la désalinisation de l'eau sont les zéolithes,¹⁷ l'oxyde de titane,²⁷³ les nanotubes de carbone,²⁷⁴ l'oxyde de graphène,^{80,242} le MoS₂,^{47,275} les MXènes,²⁷⁶ les MOFs,²⁷⁷ etc. Quelques exemples sont rassemblés dans le Tableau 4, fournissant les principales conditions de tests et les résultats obtenus (taux de rejet et perméabilités de l'eau). Ries *et al.*²⁷⁵ et Wang *et al.*⁴⁷ ont notamment fait un état de l'art exhaustif sur les performances de désalinisation de telles membranes à base de matériaux 2D.

Tableau 4 : Exemples de travaux de recherche où les performances de désalinisation de membranes constituées de nanomatériaux ont été étudiées.

Matériaux 2D/support	Fabrication de la membrane	Procédés	Alimentation NaCl (mol/L)	Agent osmotique ¹	Taux de rejet (%)	Perméabilité de l'eau (LMHB)
MFI / α -alumine ¹⁷	Synthèse hydrothermale	Osmose inverse	0,1	N.A.	98	0,012 flux = 0,34 LMH
Oxyde de graphène / acétate de cellulose ⁸⁰	Doctor blade		0,4	N.A.	90	2,6 flux = 65 LMH
MWCNT-TNT* / PS ²⁷⁴	Dip coating	Filtration frontale sous pression	0,03	N.A.	96,7	1,13 flux = 17,0 LMH
Acetamide-MoS ₂ / nylon ²⁷⁵	Filtration sous vide		0,1	N.A.	82,5	33,7 flux = 303 LMH
Oxyde de graphène réduit traité / nylon ²⁴²	Filtration sous vide	Osmose directe	0,1	Sucrose 3 M	99,6	0,0056 flux = 0,42 LMH
Ti ₃ C ₂ T _x (MXène) / polyamide ²⁷⁶	Filtration sous vide		0,1	Sucrose 0,2 M	98,6	0,06 flux = 0,29 LMH
Aryl-MoS ₂ / nylon ⁴⁷	Filtration sous vide		0,1	Sucrose 2 M	93,9	0,087 flux = 4,37 LMH

* MWCNT-TNT : nanotube de carbone multiparois – nanotube de titane.

1.3.3.5. Projet ANR 2DMEMBA

Dans cet objectif de développement de membranes hybrides à base de nanomatériaux pour le dessalement et la purification de l'eau, le projet ANR 2D-Memba (n°ANR-21-CE09-0034) a été créé et lancé en décembre 2021 pour quatre ans. C'est un projet en collaboration entre l'institut européen des membranes de Montpellier (IEM), le centre de recherche Paul Pascal (CRPP, une unité mixte de recherche du CNRS et de l'Université de Bordeaux) et le NIMBE (Nanosciences et Innovation pour les Matériaux la Biomédecine et l'Énergie) au CEA Saclay.

Le projet vise plus précisément à fabriquer des membranes composites à base d'une couche de nanofeuillets supportée par des nanopores gravés en polymère utilisés comme diodes ioniques nanofluidiques. Ces travaux de thèse s'inscrivent également en partie dans ce projet ANR.

Dans le Chapitre 3, les nouvelles membranes à base de nanomatériaux 2D, composées de H₃Sb₃P₂O₁₄ et de Na⁺-montmorillonite (bentonite), seront testées sur des mélanges de sels présents dans l'eau, pour la purification ou la désalinisation de l'eau, et sur des mélanges d'ions métalliques, pour le traitement et le recyclage des eaux usées.

¹ La notion d'agent osmotique sera décrite dans le Chapitre 3.

1.4. CONCLUSION

Les membranes à base de matériaux 2D intriguent la communauté scientifique depuis le début du 21^{ème} siècle et ont déjà fait leurs preuves dans de nombreux domaines, dont le traitement et la purification de l'eau, et la séparation des gaz.

La capacité à séparer les gaz, comme l'hydrogène, le dioxyde de carbone ou le méthane, présente en effet un réel enjeu, à la fois économique et écologique. Dans un autre objectif environnemental, le recyclage et la récupération des métaux des déchets électriques et électroniques devient également un besoin et la capacité à séparer les ions métalliques y participe. Enfin, la rareté de l'eau douce dans certaines régions du monde, et l'abondance de l'eau de mer et des eaux usées, nécessitent le développement de nouvelles solutions de séparation des sels de l'eau, des ions métalliques, et autres substances indésirables.

C'est pourquoi le développement de nouvelles membranes à base de nanomatériaux 2D sera présenté par la suite dans cette thèse. Les mésophases bidimensionnelles V_2O_5 et $H_3Sb_3P_2O_{14}$ (à forte densité de charge surfacique pour H3), très peu étudiées sous une telle forme pour la séparation d'espèces de tailles inférieures au nanomètre (ions métalliques ou gaz par exemple), ont été utilisées (i) pour la séparation des gaz et (ii) pour la séparation des ions métalliques et des sels de l'eau, respectivement. Le matériau 2D bentonite, une argile naturelle déjà beaucoup étudiée dans la littérature pour ses performances de séparation dans des membranes composites, a également été investigué dans ces travaux, pour la séparation des ions métalliques et des sels de l'eau.

Chapitre 2 : ÉTUDE DE MEMBRANES À BASE DE V_2O_5 POUR LA SÉPARATION DES GAZ

2.1. INTRODUCTION

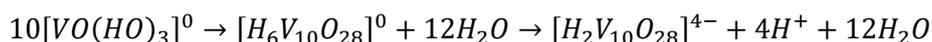
Parmi les matériaux 2D bien décrits et étudiés dans la littérature pour diverses applications, le pentoxyde de vanadium, possiblement synthétisé par une méthode de « chimie douce », forme des nanorubans de V_2O_5 dans l'eau. Par filtration sous vide à travers un substrat poreux, un empilement de nanorubans peut conduire à une membrane avec une sélectivité améliorée vis-à-vis d'espèces d'intérêt à séparer à partir d'un mélange. Ce matériau 2D, présente cependant un diagramme de phase complexe en solution qui indique une solubilité non nulle dans certaines conditions opératoires. De ce fait, son utilisation ne semble pas appropriée pour des applications en solution aqueuse sur le long terme pour la séparation de composés en phase aqueuse liquide. En revanche, il peut être un bon candidat pour la séparation de molécules en phase gaz.

La séparation des gaz par procédés membranaires existe et est employée depuis maintenant quelques dizaines d'années. Elle présente de nombreux avantages, énergétiques et environnementaux entre autres, comparée aux autres techniques de séparation des gaz (par distillation et par adsorption, voir Chapitre 1). Comme évoqué également dans le précédent chapitre (voir section 1.3.1.4), les matériaux membranaires bidimensionnels ont déjà fait leurs preuves dans ce domaine, pour la séparation de gaz essentiels à la société d'aujourd'hui et de demain (H_2 , He, N_2 , etc.), mais également critiques pour l'environnement (CO_2 , CH_4 , etc.).

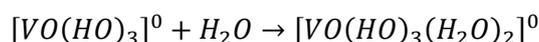
L'utilisation du V_2O_5 en fine couche membranaire supportée n'ayant pas encore été étudiée dans la littérature pour la séparation des gaz, ce chapitre présente une première investigation des performances de perméation gazeuse de membranes à base de V_2O_5 . Ainsi, dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation du matériau 2D est décrite. Le protocole de fabrication de nouvelles membranes nanocomposites d'oxyde de vanadium supporté sur un substrat en alumine est ensuite développé, suivi de la détermination de l'épaisseur de ces membranes. Après une rapide étude en phase aqueuse liquide de la stabilité du matériau 2D dans un tel environnement, une étude préliminaire de perméation des gaz hélium, dioxyde de carbone et diazote est proposée pour évaluer le potentiel de ses membranes pour la séparation des gaz.

2.2. SYNTHÈSE DE V_2O_5

Le pentoxyde de vanadium a été synthétisé par une méthode sol-gel, sur résine échangeuse d'ions, une approche dite de « chimie douce ». Cette synthèse a été décrite de nombreuses fois dans la littérature et conduit à la formation d'un gel de V_2O_5 .^{122,126,130,278} Elle consiste à faire passer une solution de métavanadate de sodium à travers une résine échangeuse d'ions pour former de l'acide décavanadique, qui polymérise spontanément en sortie de colonne et permet la formation d'un gel rouge foncé de $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Plus précisément, comme décrit dans plusieurs publications,^{132,278,279} le métavanadate ($[VO_4]^{3-}$) est tout d'abord protoné par la résine pour former des ions tels que $[H_2VO_4]^-$ jusqu'au précurseur neutre de la formation du gel $[VO(OH)_3]^0$. Cette espèce protonée polycondense ensuite pour donner l'acide décavanadique, vers pH = 2, de formule $[H_6V_{10}O_{28}]^0$ (coordinance du vanadium = 6). La déprotonation spontanée de l'acide fort décavanadique conduit à la formation de polyanions $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$. L'Équation 2-1 fournit les équations de ces deux réactions chimiques.



Comme expliqué par Livage *et al.*,²⁷⁹ la présence des molécules d'eau dans la précédente équation, plus nucléophiles que le précurseur neutre, conduit principalement à une augmentation de la coordinance suivant l'Équation 2-2, par l'ajout de molécules d'eau.



Le mécanisme de polycondensation proposé intervient alors par olation (plus rapide) et oxolation, selon les directions x et y respectivement, formant le gel V_2O_5 , comme schématisé dans la Figure 18.

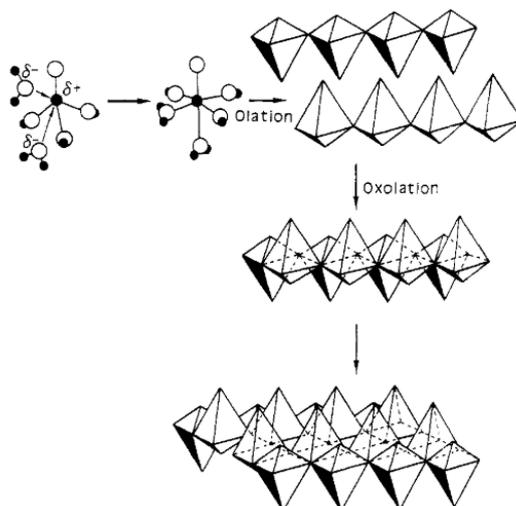


Figure 18 : Mécanisme de polycondensation par olation et oxolation de l'acide décavanadique pour former le gel de V_2O_5 (tiré de Livage *et al.*¹³² avec permission).

L'échange ionique a été réalisé sous hotte et à la température ambiante (laboratoire à 21 °C). Pour réaliser la synthèse, une colonne chromatographique d'environ 4 cm de diamètre avec un robinet de sortie a été remplie d'un morceau de coton au fond de la colonne (afin de retenir la résine), puis de 90 g d'une résine échangeuse de cations (résine Dowex 50 WX2 ; 50-100 mesh).²⁷⁸ D'après une documentation fournie par Lenntech²⁸⁰ sur la résine Dowex, le diamètre minimal de la colonne pour éviter d'éventuels effets de parois, qui pourraient gêner l'échange ionique et modifier les propriétés de la résine, doit être de 1,5 cm.

Avant de réaliser l'échange ionique, la résine a été lavée par trois cycles de lavage définis comme suit : (i) en milieu basique avec NaOH (97 %, Sigma-Aldrich) 1,0 M (100 mL), (ii) à pH neutre avec de l'eau ultrapure (Millipore, 18,2 MΩ.cm)² jusqu'à ce que la valeur de pH atteigne 7 (valeur lue avec un pH-mètre, SevenCompact, Mettler toledo), (iii) en milieu acide avec HCl (37 %, Sigma-Aldrich) 1,0 M (100 mL), et (iv) à pH neutre, à nouveau, avec de l'eau jusqu'à atteinte de pH = 7.¹³⁰ Le débit de lavage a été fixé arbitrairement à environ 2 BV/h (BV pour « bed volume » soit volume de lit, correspondant au volume de résine mouillé), soit environ 300 mL/h, ajusté avec une ampoule à décanter. Au premier cycle de lavage, le volume d'eau nécessaire pour atteindre une valeur de pH de 7 a été de 2 L et d'un peu plus d'1 L aux 2^{ème} et 3^{ème} lavages. Il a été observé que le volume de résine a diminué entre le premier et le dernier cycle de lavage.

² L'eau utilisée pour la synthèse, les préparations de solutions, les dilutions et les expériences d'osmose est exclusivement de l'eau ultrapure Millipore, 18,2 MΩ.cm à température ambiante.

La solution de métavanadate de sodium a été préparée à partir d'une poudre NaVO_3 disponible commercialement (pureté = 99,9%, Sigma-Aldrich), à pH ≈ 9 dans de l'eau, et introduit par l'ampoule à décanter en haut de la colonne, comme le montre la photo dans la Figure 19a. Au contact de la résine, la solution de NaVO_3 quasiment transparente prend une couleur jaune pâle, correspondant à la couleur de l'acide décavanadique.¹³² La solution a été éluée avec de l'eau jusqu'à ce que l'éluat, en sortie de colonne, ait atteint pH = 7, soit avec environ 300 mL d'eau. Une fois que l'éluat a commencé à se colorer, il a été collecté dans des contenants (flacons) de 20 mL en sortie de colonne. L'évolution du changement de couleur de l'éluat au cours du temps est proposée dans la Figure 19b-d.

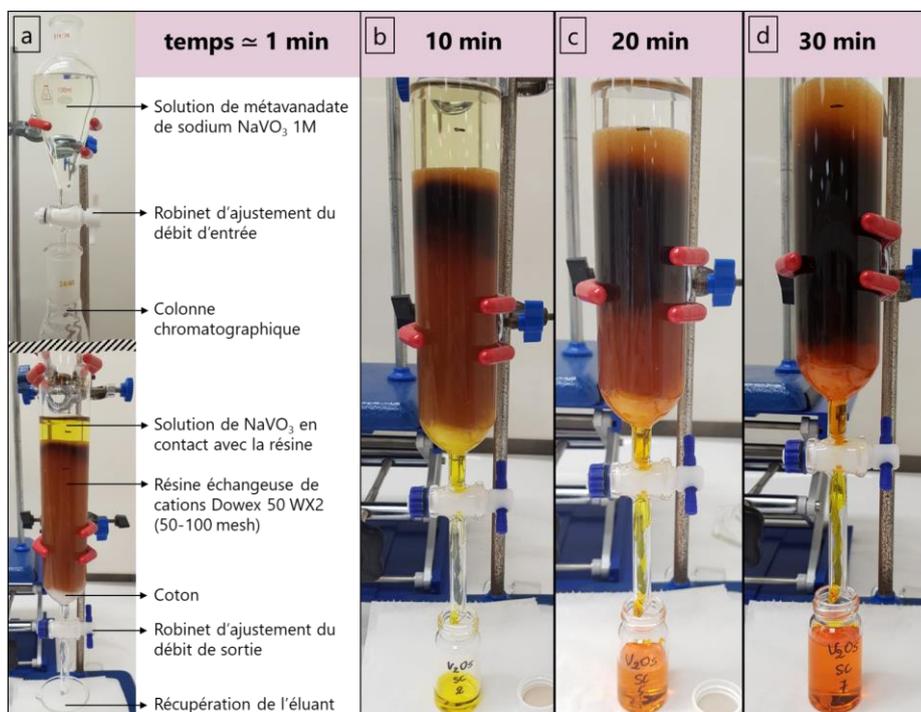


Figure 19 : Photos de la colonne à résine échangeuse de cations pour la synthèse de V_2O_5 à plusieurs étapes de l'échange ionique : (a) à $t \approx 1$ min à partir de l'ajout de la solution de NaVO_3 , avec annotation ; (b) à $t \approx 10$ min, 2^{ème} flacon d'éluat ; (c) à $t \approx 20$ min, 5^{ème} flacon d'éluat ; (d) à $t \approx 30$ min, 7^{ème} flacon d'éluat.

La gélification prend quelques heures, dans les flacons où la concentration en vanadium est supérieure à 0,1 mol/L, pour former des gels de V_2O_5 homogènes, visqueux, rouges foncés, biréfringents et stables pendant plusieurs années.^{130,132} Sur la Figure 20a-b, il est effectivement possible d'observer en 30 minutes le changement de texture et le début de la gélification entre le flacon numéro 8 en sortie de colonne (voir Figure 20a) et le même flacon laissé au repos pour 30 minutes (voir Figure 20b).

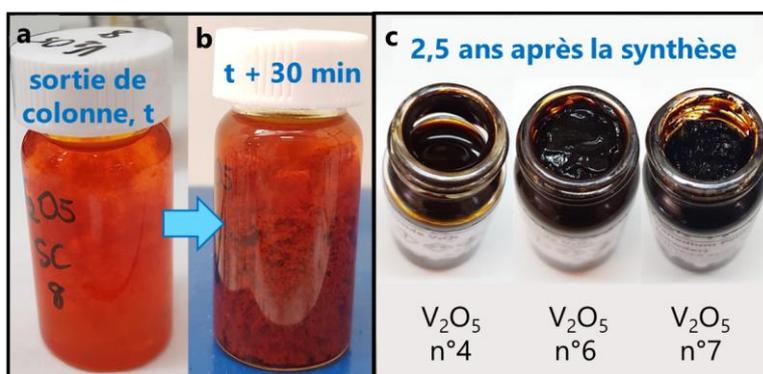


Figure 20 : Photos des flacons d'éluats en sortie de colonne de synthèse de V_2O_5 : (a) éluat n°8 après remplissage, (b) même éluat 30 min après sortie de colonne ; (c) textures de gels homogènes de V_2O_5 (éluats n°4, 6 et 7) 2,5 ans après la synthèse.

Seuls les éluats n°4 à 7 ont présenté une gélification homogène de V_2O_5 , ce qui correspond au total à environ 80 à 100 mL de gels (flacons remplis à un volume > 20 mL). Les gels n°4, 6 et 7 ont été photographiés deux ans et demi après la synthèse (voir Figure 20c), avec des textures identiques à celles qui avaient été observées quelques jours après la synthèse.

2.3. CARACTÉRISATION DES GELS DE V_2O_5

Pour caractériser les gels formés et valider la synthèse de V_2O_5 , des mesures de diffraction des rayons X (DRX) sur les gels homogènes n°4, 5, 6 et 7 ont été réalisées. Les gels ont préalablement été séchés dans un four à 60 °C (environ 1 g de gel) pendant une nuit dans une boîte de pétri pour obtenir des petites plaques/écailles, analysées ensuite par DRX (avec un appareil de modèle Bruker D8 advance, en utilisant une radiation Cu-K α , de longueur d'onde $\lambda = 0,1541$ nm).

La Figure 21a fournit le diffractogramme du gel n°5, présentant les pics des raies 00 l caractéristiques^{121,281-283} du gel de V_2O_5 : (001) à 7,8°, (003) à 24°, (004) à 31°, (005) à 40° et (007) à 58° (d'intensité plus faible). Ces plans 00 l montrent également l'organisation en feuillets selon l'axe c de la structure de V_2O_5 . Les diffractogrammes des gels n°4, 6 et 7 sont disponibles en Annexe 1.

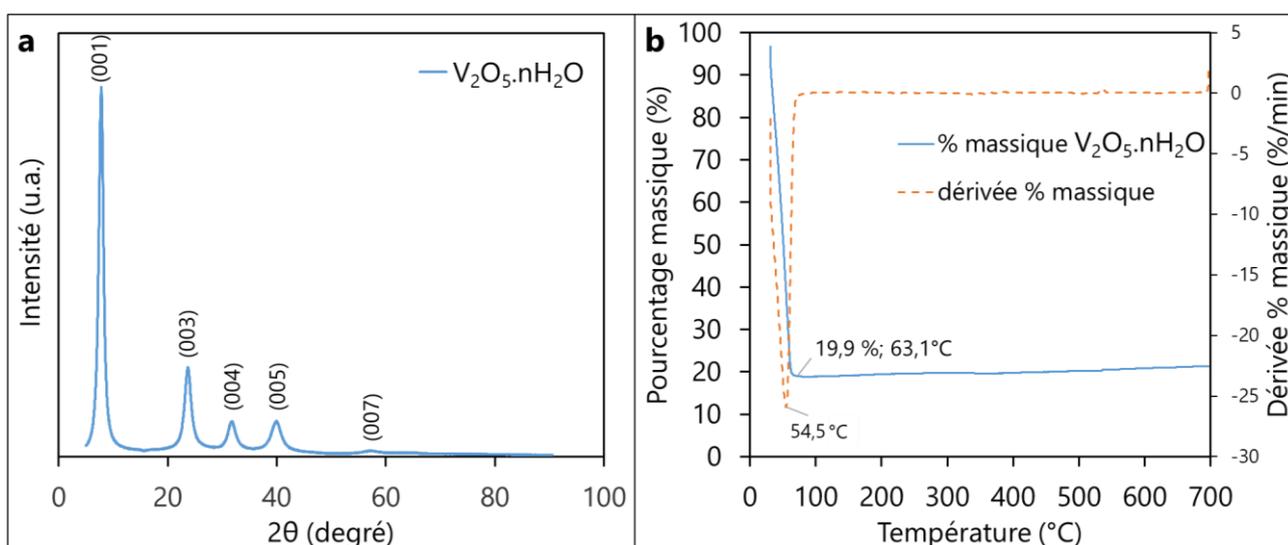


Figure 21 : (a) Diffractogramme obtenu par DRX et (b) courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) donnant le pourcentage massique restant (en trait plein, axe vertical de gauche) et la dérivée du pourcentage massique par rapport au temps (en pointillé, axe vertical de droite), en fonction de la température, du gel de V_2O_5 de l'éluat n°5.

Par la loi de Bragg, la distance interfeuille/ruban d peut être calculée par diffraction des rayons X, suivant l'Équation 2-3.⁴⁰

Équation 2-3

$$2d \times \sin(\theta) = n \times \lambda$$

où θ est l'angle d'incidence du faisceau des rayons X (radian), n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X. La distance interfeuille du premier ordre ($n = 1$) de V_2O_5 a été calculée à 1,13 nm.

La formule chimique générale des gels de pentoxyde de vanadium obtenus est $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Pour déterminer la valeur de n pour chaque gel, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur ces gels, sans modification préalable. Ces analyses ont été faites sur l'appareil TGA4000 de PerkinElmer, en chauffant le gel jusqu'à 700 °C avec une rampe de 10 °C/min dans l'air.²⁸⁴

Les courbes d'analyse thermogravimétrique du gel n°5 sont données dans la Figure 21b. Le

pourcentage massique de produit restant (ou perte de masse ; en trait plein sur le graphe) a été calculé et tracé en fonction de la température, et se lit sur l'axe de gauche. La dérivée du pourcentage massique par rapport au temps (DTG, dérivée thermogravimétrique ; en pointillé sur le graphe) se lit sur l'axe de droite. Le calcul de cette dernière est fourni dans l'Équation 2-4.

Équation 2-4

$$DTG_i = \frac{m_i - m_{i-1}}{t_i - t_{i-1}},$$

où m_i et m_{i-1} sont les masses (g) ou pourcentages massiques (%) de produit restant et t_i et t_{i-1} sont les temps (min) aux points i et $i-1$ respectivement.

Les données ATG au plateau permettent, avec la masse molaire de l'eau et de V_2O_5 , de calculer, suivant l'Équation 2-5, le nombre de molécules d'eau n dans le gel.

Équation 2-5

$$n = \frac{M_{V_2O_5} \times (1 - \% \text{ massique})}{M_{H_2O} \times \% \text{ massique}},$$

où $M_{V_2O_5}$ et M_{H_2O} sont les masses molaires de V_2O_5 et de H_2O (g/mol) et % massique est le pourcentage massique de produit restant au plateau (%).

Tableau 5 : Formules chimiques des gels de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ déterminées à partir des données ATG.

Les formules chimiques des gels $V_2O_5 \cdot nH_2O$ n° 4 à 7 sont rassemblées dans le Tableau 5. Une incertitude relative de 10 % a été appliquée arbitrairement en raison de la valeur du pourcentage massique au plateau choisie pour le calcul de n . Les courbes d'ATG des gels n°4, 6 et 7 sont disponibles Annexe 1.

Gel	Formule chimique
4	$V_2O_5 \cdot 106H_2O$ ($n = 106 \pm 11$)
5	$V_2O_5 \cdot 41H_2O$ ($n = 41 \pm 4$)
6	$V_2O_5 \cdot 66H_2O$ ($n = 66 \pm 7$)
7	$V_2O_5 \cdot 62H_2O$ ($n = 62 \pm 6$)

Le gel n°5, $V_2O_5 \cdot 41H_2O$, possédant la quantité d'eau minimale, a été choisi arbitrairement pour préparer les membranes à base de V_2O_5 qui sont présentées et étudiées dans ce chapitre.

2.4. FABRICATION DE LA MEMBRANE COMPOSITE V_2O_5 /AAO

Comme expliqué dans le Chapitre 1, la technique de filtration sous vide a été choisie pour la fabrication de membranes à base de V_2O_5 . Cette méthode consiste à filtrer sous vide, à l'aide d'une pompe à vide, une quantité de nanomatériaux dispersés dans un solvant à travers un substrat poreux.

2.4.1. Préparation des suspensions colloïdales de V_2O_5

D'après de nombreuses études portant sur le V_2O_5 dans la littérature, ce matériau forme des nanorubans de V_2O_5 dans l'eau, d'une dizaine de nanomètres de large, de plusieurs centaines de nanomètres de long et d'environ 1 nm d'épaisseur,^{132,136,281} comme cela a déjà été évoqué dans le Chapitre 1.

Le gel d'oxyde de vanadium synthétisé, issu de l'éluat n°5, a alors été dilué dans de l'eau, à plusieurs concentrations massiques arbitraires de gel $V_2O_5 \cdot 41H_2O$: 1,18 g/L (S1), 5,06 g/L (S2) et 10,6 g/L (S3). Les solutions ont été mises sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 min à 350 rpm pour obtenir une dispersion de nanorubans. Ces préparations sont de couleur jaune, orange et rouge respectivement, comme le montre la photo dans la Figure 22. Les concentrations équivalentes en pentoxyde de vanadium, massiques et molaires, sont données dans le Tableau 6.

Pour calculer la concentration massique en V_2O_5 , la masse de V_2O_5 dans le gel a été calculée suivant l'Équation 2-6.

Équation 2-6

$$m_{V_2O_5} = m_{V_2O_5 \cdot 41H_2O} \times \frac{M_{V_2O_5}}{M_{V_2O_5 \cdot 41H_2O}},$$

sachant que $n_{V_2O_5} = n_{V_2O_5 \cdot 41H_2O}$, où $m_{V_2O_5}$ et $m_{V_2O_5 \cdot 41H_2O}$ sont les masses de pentoxyde de vanadium et de gel $V_2O_5 \cdot 41H_2O$ respectivement (g), $M_{V_2O_5}$ et $M_{V_2O_5 \cdot 41H_2O}$ sont les masses molaires de V_2O_5 et de gel $V_2O_5 \cdot 41H_2O$ ($M_{V_2O_5} = 181,9$ g/mol et $M_{V_2O_5 \cdot 41H_2O} = 919,9$ g/mol) et $n_{V_2O_5}$ et $n_{V_2O_5 \cdot 41H_2O}$ sont les quantités de matière de V_2O_5 et de gel $V_2O_5 \cdot 41H_2O$ respectivement (mol).

Tableau 6 : Concentrations massiques et molaires en gel $V_2O_5 \cdot 41H_2O$ et en V_2O_5 des préparations S1, S2 et S3 dans l'eau.

	S1	S2	S3
Concentration massique en gel $V_2O_5 \cdot 41H_2O$ (g/L)	1,18	5,06	10,6
Concentration massique en V_2O_5 (g/L)	0,233	1,00	2,10
Concentration molaire en V_2O_5 ($\times 10^{-3}$ mol/L)	1,28	5,50	$1,15 \cdot 10^1$

Le phénomène de diffusion de la lumière par effet Tyndall a été étudié visuellement en éclairant les dispersions par un pointeur laser de couleur rouge, comme le montre la Figure 22. Le faisceau laser est visible à travers les échantillons de concentrations 5,06 et 10,6 g/L, confirmant qualitativement leur nature colloïdale, et suggérant une homogénéité des nanorubans de V_2O_5 exfoliés dans l'eau.^{278,285,286} Pour la solution à 1,18 g/L, le faisceau laser n'est pas visible, il n'est donc pas diffusé en raison d'une dilution trop grande du gel $V_2O_5 \cdot 41H_2O$.

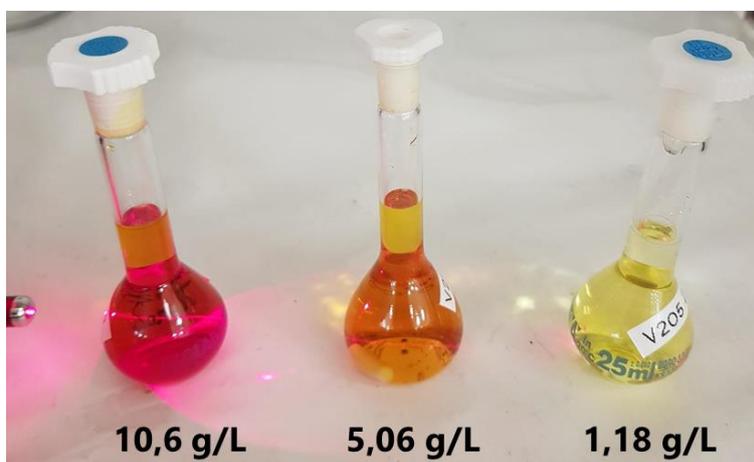


Figure 22 : Étude visuelle de la diffusion de la lumière par effet Tyndall sur les préparations de gel $V_2O_5 \cdot 41H_2O$ dilué dans l'eau à différentes concentrations massiques (S3 : 10,6, S2 : 5,06 et S1 : 1,18 g/L, de gauche à droite) en les éclairant par un pointeur laser rouge (à gauche de l'image).

Cette rapide étude visuelle de l'effet Tyndall a permis de choisir des concentrations de suspensions colloïdales d'environ 5 et 10 g/L de gel, avec une répartition homogène des nanorubans dans le mélange, pour la fabrication de membranes à base de V_2O_5 .

2.4.2. Système de filtration et substrat

Le système de filtration utilisé pour la préparation des membranes est présenté dans la Figure 23.

Un support de filtration, de type Büchner, de marque Whatman, constitué de trois pièces (un entonnoir en verre, une plaque perforée acrylique et un réservoir cylindrique en verre), a été utilisé. Le substrat poreux a été fixé entre la plaque perforée (posée sur l'entonnoir) et le réservoir cylindrique par trois pinces afin d'obtenir un système étanche.

Le vide a été appliqué au système une fois la suspension de nanomatériaux versée sur le substrat dans le réservoir. La filtration sous vide a été arrêtée manuellement lorsque tout le liquide a traversé le substrat. Les membranes ont ensuite été retirées du support de filtration à l'aide d'une pince et mises à sécher sous hotte sur un support à trous conçu et fabriqué par impression 3D au laboratoire (voir Figure 23b). Une fois séchée (environ 24 h), les membranes ont été conservées dans une boîte de pétri à température ambiante, protégées de l'humidité par du parafilm.

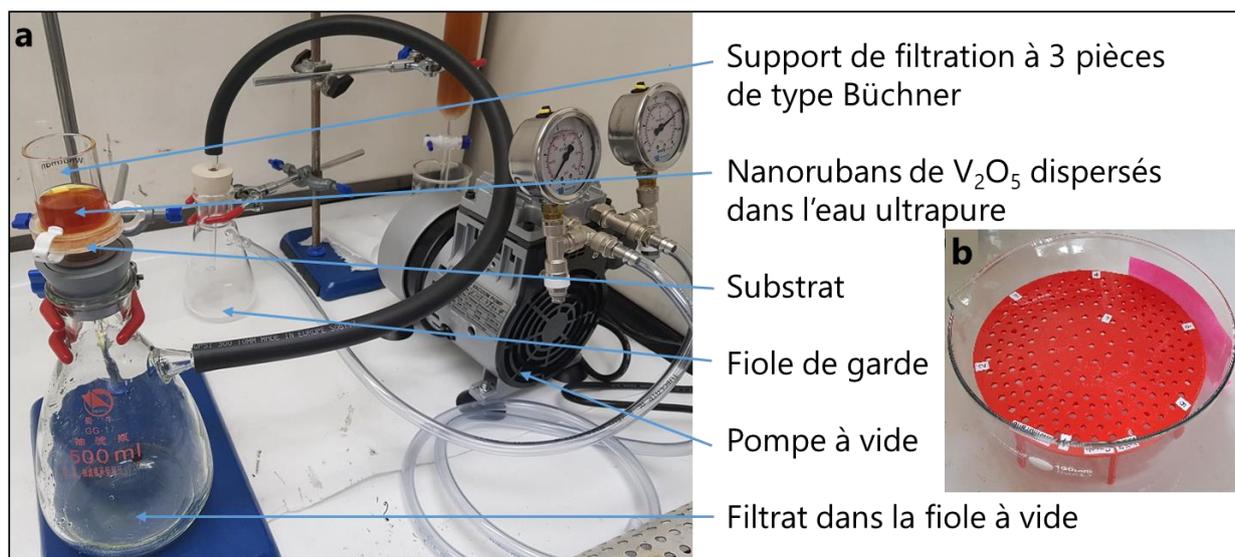


Figure 23 : (a) Photo annotée du système de filtration sous vide pour la fabrication de membranes à base de V_2O_5 ; (b) support à trou pour le séchage des membranes fabriqué par impression 3D.

Le substrat utilisé pour les membranes à base de V_2O_5 est un filtre poreux en oxyde d'aluminium anodique (AAO), de 47 mm de diamètre, avec des pores de 0,1 μm de diamètre (marque Whatman), et une épaisseur de 60 μm . Ce support a été choisi en raison de son utilisation courante dans les membranes composites pour supporter les matériaux bidimensionnels.¹⁵

2.4.3. Définition et ajustement des paramètres de fabrication de la membrane

Les premières membranes ont été fabriquées avec une pompe du laboratoire (pompe rotative à palette, modèle RE 2.5 de Vacuubrand), dédiée à une autre utilisation, avec un flux d'air (une vitesse de pompage en m^3/h) élevé sur une grande gamme de pression, soit une vitesse de descente en vide élevée. Le vide n'a pas été mesuré précisément, mais se situait autour de -1000 ± 13 mbar (pression relative), connaissant le « vide ultime » de la pompe de $-1012,95$ mbar. Les photos de ces membranes, préparées à partir des suspensions colloïdales à 5,06 g/L (10,0 mL) et 10,6 g/L (20,0 mL), sont données dans la Figure 24a et d respectivement. Les volumes de suspensions colloïdales filtrées, mesurés par éprouvette graduée, ont été fixés arbitrairement. Une irrégularité des deux dépôts d'oxyde de vanadium sur la membrane a été observée. On peut en effet remarquer sur les photos (Figure 24a et d) des zones circulaires plus concentrées (couleur rouge plus prononcée) à la surface de la membrane, qui montrent une répartition irrégulière des nanorubans sur la surface du filtre AAO.

Pour préparer des membranes plus uniformes, une pompe dédiée à la préparation des membranes (à piston, modèle Trittech TR40), avec une vitesse de descente en vide moins élevée, a été acquise. Une mesure et une régulation du vide étaient intégrées à la pompe. De nouvelles membranes, avec

une pression relative fixée arbitrairement à -666,6 mbar, ont été préparées, présentant un dépôt visuellement plus homogène, comme le montrent les photos de la Figure 24b et e. Ces deux membranes ont été préparées en filtrant 15,0 mL de nouvelles suspensions colloïdales à 5,04 et 10,1 g/L respectivement.

Pour homogénéiser les variations de pression et améliorer davantage l'uniformité du dépôt, il a été proposé d'ajouter un papier filtre (qualitatif standard, grade 1, Whatman) entre le filtre AAO et la plaque perforée (le dispositif expérimental est visible dans la Figure 24g-h). Les membranes fabriquées avec l'ajout de ce papier filtre, visibles dans la Figure 24c et f, ont été préparées avec les mêmes paramètres de volumes et concentrations des suspensions colloïdales que les membranes de la Figure 24b et e. Les photos montrent effectivement une uniformité nettement améliorée, voire totale à l'œil nu. La filtration de ces deux dernières membranes a duré entre 5 et 10 min environ.

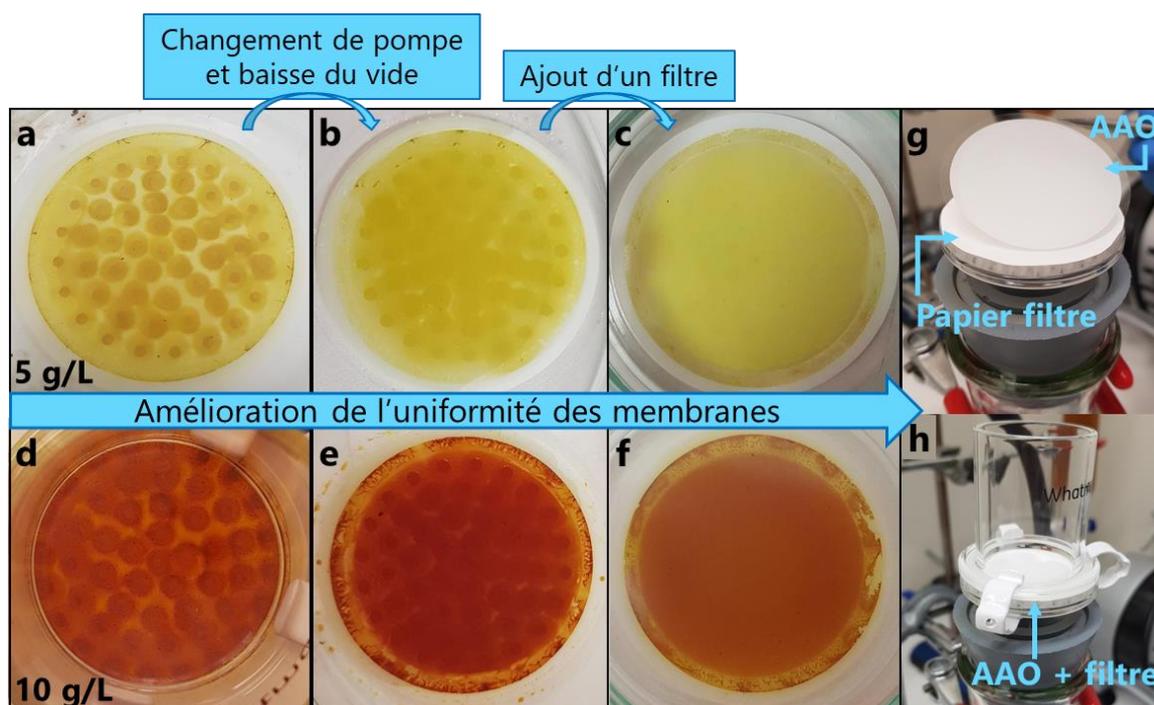


Figure 24 : Photos de membranes de V_2O_5 à différentes étapes de l'amélioration de l'uniformité visuelle des membranes, de gauche à droite, par changement de pompe et baisse du vide et ajout d'un papier filtre ; membranes (a), (b), (c) : environ 5 g/L ; membranes (d), (e), (f) : environ 10 g/L de gel $V_2O_5 \cdot 41H_2O$. Photos montrant : (g) l'ajout du papier filtre sous le substrat AAO et (h) le support de filtration complet.

Ces conditions de filtration, soit -666,6 mbar de pression relative et l'ajout d'un papier filtre sous le substrat AAO, ont été retenues et ajoutées au protocole de fabrication des membranes. Les paramètres de concentration (environ 5 et 10 g/L) et de volume (10,0 à 20,0 mL) de suspension de V_2O_5 filtrée ont été conservés dans un premier temps, permettant la formation d'un dépôt de pentoxyde de vanadium homogène.

Après ajustement des paramètres de fabrication de membranes composites V_2O_5 /AAO, le protocole détaillé associé est disponible Annexe 2.

2.4.4. Caractérisation de la membrane à base de V_2O_5

Les épaisseurs des membranes composites V_2O_5 /AAO ont été mesurées par microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FE, ou FESEM en anglais pour « Field emission scanning electron microscopy ») sur l'appareil de marque JEOL, modèle JSM-7600F. Les membranes observées au MEB-FE, ont été préparées en filtrant 10,0 mL de suspension colloïdale à 5,01 et 10,0 g/L de gel $V_2O_5 \cdot 41H_2O$, appelées V0-5 et V0-10 respectivement. Les images MEB-FE sont

proposées dans la Figure 25 (a : V0-10, et b : V0-5).

Les concentrations en suspension colloïdale ont varié d'une membrane à l'autre en raison de dilutions régulières du gel $V_2O_5 \cdot 4H_2O$, à un volume limité de 25,00 à 250,0 mL, avec une pesée du gel qui a varié d'une préparation à l'autre.

Pour mesurer leurs épaisseurs, les membranes ont été coupées pour permettre leur observation par la tranche. Cependant, le substrat AAO étant cassant et fragile, la découpe de la membrane composite V_2O_5/AAO à l'aide de ciseaux ou d'autres outils coupants a engendré une cassure nette mais incontrôlée en plusieurs morceaux du substrat AAO. À contrario, la couche d'oxyde de vanadium, légèrement flexible, n'a pas été coupée de manière nette en raison de cette cassure du substrat. Par conséquent, dans certains cas, le dépôt de nanomatériaux a débordé du substrat sur la tranche. Ce débordement est visible sur la Figure 25a de la membrane V0-10 (grossissement $\times 8000$), où la couche $V_2O_5^{(2)}$ au premier plan débordé sur le substrat au niveau de la tranche. En revanche, la couche de nanomatériaux décollée du substrat au second plan de l'image ($V_2O_5^{(1)}$) permet de mesurer l'épaisseur pour cette membrane V0-10, moyennée sur toute l'image à 616 ± 68 nm.

Pour la membrane V0-5, présentée à un plus faible grossissement ($\times 1000$) dans la Figure 25b, ce débordement est moins visible, bien qu'existant, et l'épaisseur moyenne du dépôt de V_2O_5 mesurée est de 348 ± 58 nm. L'écart-type sur la dizaine de mesures d'épaisseur, réalisées sur le logiciel ImageJ, traduit une certaine irrégularité de l'épaisseur, probablement due à ce débordement peu discernable de la couche de nanomatériaux irrégulièrement coupée. Le faible grossissement explique également l'écart-type élevé. Sur la Figure 25b, l'épaisseur du substrat AAO a été mesurée à $58 \mu m$, soit une épaisseur très légèrement inférieure à l'épaisseur nominale fournie par le fabricant ($60 \mu m$).

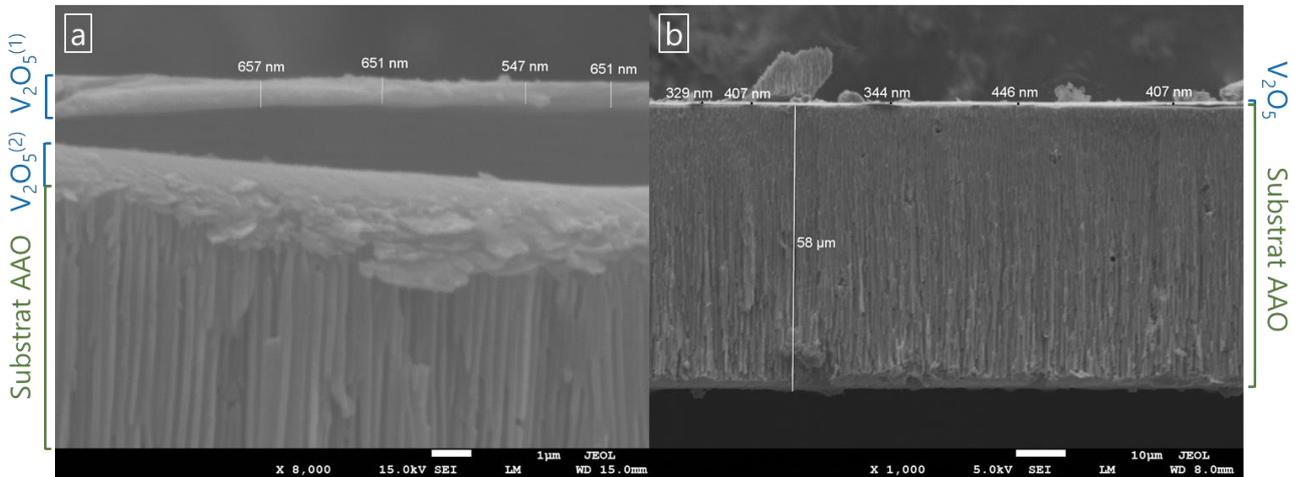


Figure 25 : Images MEB-FE (FESEM) de la tranche de membranes composites V_2O_5/AAO , fabriquées en filtrant 10,0 mL de suspension colloïdale de gel $V_2O_5 \cdot 4H_2O$ à : (a) 10,0 g/L (grossissement $\times 8000$) et (b) 5,01 g/L (grossissement $\times 1000$). Les images ont été annotées à l'aide du logiciel ImageJ.²⁸⁷ Annotations aux extrémités gauche et droite de la figure de la correspondance des couches observées ((1) couche de V_2O_5 au second plan et (2) au premier plan qui débordé sur le AAO).

Ces mesures d'épaisseurs, de plusieurs centaines de nanomètres, montrent la finesse des dépôts de matériaux 2D V_2O_5 sur le filtre AAO par la méthode de filtration sous vide. Ces deux épaisseurs sont rassemblées dans le Tableau 7. Ce dernier fournit également la quantité de nanorubans de V_2O_5 filtrés, calculée suivant l'Équation 2-7.

Équation 2-7

$$n_{V_2O_5} = \frac{C_{gel\ V_2O_5} \times V_{gel\ V_2O_5}}{M_{gel\ V_2O_5}},$$

où $n_{V_2O_5}$ est la quantité de nanorubans de V_2O_5 filtrée (μmol), $C_{gel\ V_2O_5}$ est la concentration de gel

$V_2O_5 \cdot 41H_2O$ dans la suspension colloïdale filtrée (g/L), $V_{gel V_2O_5}$ est le volume filtré (L) et $M_{gel V_2O_5}$ est la masse molaire du gel (g/ μ mol).

Tableau 7 : Paramètres des suspensions colloïdales de gel $V_2O_5 \cdot 41H_2O$ filtrées (concentration, volume et quantité de nanorubans) et épaisseurs des couches de V_2O_5 pour les membranes V0-5 et V0-11.

Membranes	Caractéristiques des suspensions colloïdales filtrées			Épaisseur du film de V_2O_5 (nm)
	Concentration de gel $V_2O_5 \cdot 41H_2O$ (g/L)	Volume (mL)	Quantité de nanorubans de V_2O_5 (μ mol)	
V0-5	5,01	10,0	54,5	348 \pm 58
V0-11	10,0	10,0	108,7	616 \pm 68

L'épaisseur du film d'oxyde de vanadium est proportionnelle à la quantité de nanomatériaux filtrés, en prenant en considération les incertitudes relatives de la mesure d'épaisseur. Il est précisé « quantité de nanomatériaux filtrés » car, étant donné la taille des pores du filtre AAO (100 nm) et les dimensions moyennes des nanorubans décrites dans la littérature (largeur \approx 10 nm x longueur \approx 500 nm), une certaine quantité de V_2O_5 filtré peut traverser le filtre AAO et se retrouver dans le filtrat lors de la filtration. Cela a effectivement été confirmé visuellement par la couleur jaune pâle, et non incolore, du filtrat, mais la quantité exacte de nanomatériaux dans le filtrat n'a pas été mesurée (par ATG par exemple).

2.5. ÉTUDE DE MEMBRANES À BASE DE V_2O_5 POUR LA SÉPARATION EN PHASE AQUEUSE

2.5.1. Diagramme de phase de V_2O_5

Le diagramme de phase des espèces à base de vanadium proposé dans la littérature^{132,278,288-290} contre-indique l'utilisation du V_2O_5 dans le cadre d'une application en séparation de composés en phase aqueuse. En effet, le diagramme de phase de J. Livage¹³² est reproduit dans la Figure 26 et montre les régions de stabilité des espèces contenant du vanadium à l'état d'oxydation +5 (V), en solution aqueuse et à 25 °C, en fonction du pH et de la concentration en vanadium. Sur la Figure 26, le domaine de stabilité de V_2O_5 est limité à une gamme de pH allant de 0 à 3 environ, avec une région de prédominance qui diminue lorsque la concentration en vanadium, et donc en V_2O_5 , diminue.

Si les membranes à base de V_2O_5 sont utilisées pour la séparation de composés en phase aqueuse, même si au début du procédé membranaire les conditions de concentration en vanadium et de pH sont dans le domaine de stabilité de V_2O_5 , la solution aqueuse en contact avec le film de V_2O_5 va continuellement laver la surface de V_2O_5 . Par le principe de Le Chatelier, une telle modification des conditions du système va entraîner une dissolution/décomposition du pentoxyde de vanadium en une autre espèce, qui sera solubilisée.²⁹¹ La couche de V_2O_5 ne sera donc pas stable dans le temps.

Cependant la cinétique de changement d'espèces et donc d'instabilité de la membrane n'est pas connue. C'est pourquoi de rapides tests ont été menés pour observer cette instabilité dans un système de séparation en phase aqueuse.

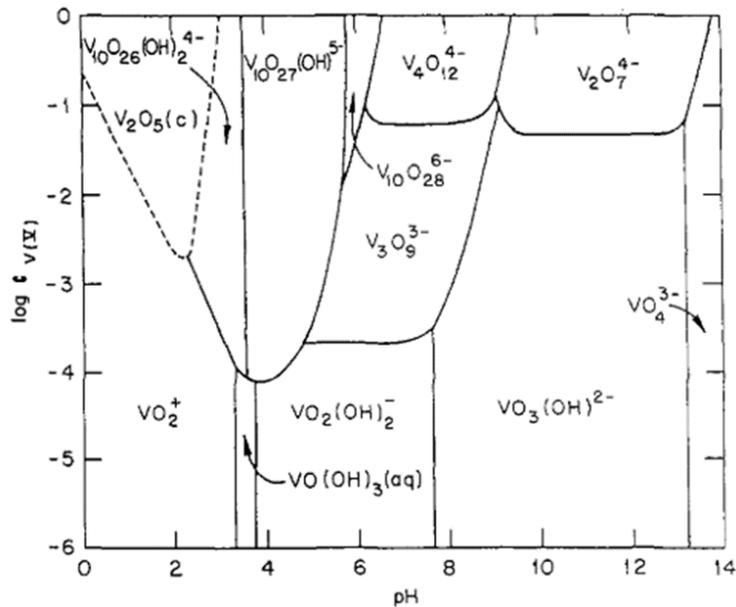


Figure 26 : Diagramme de phase des espèces contenant du vanadium (V) en fonction de la concentration en vanadium et du pH (tiré de Livage¹³² avec permission).

2.5.2. Stabilité cinétique d'une membrane composite V₂O₅/AAO

2.5.2.1. Système de test

Pour effectuer une rapide étude de stabilité d'une membrane composite V₂O₅/AAO, un système de test de séparation membranaire par osmose directe en phase aqueuse, présenté dans la Figure 27, a été mis en place. Ce système consiste en une cellule osmotique en forme de H composée de deux compartiments en verre, entre lesquels une membrane est coincée pour séparer les deux compartiments (rétentat et perméat). L'ensemble du système est maintenu par une pince, qui assure également son étanchéité.

La membrane à tester a tout d'abord été placée et fixée entre les deux compartiments en verre par la pince de maintien. Les deux compartiments en verre ont ensuite été remplis simultanément à volume identique par une solution aqueuse concentrée en ions au rétentat, côté couche de nanomatériaux, et par de l'eau au perméat, côté AAO. Le volume de part et d'autre de la membrane a été choisi afin de recouvrir totalement la surface de la membrane pendant la durée du test (42 mL dans chaque compartiment). Les expériences ont été conduites à température ambiante, sous hotte.

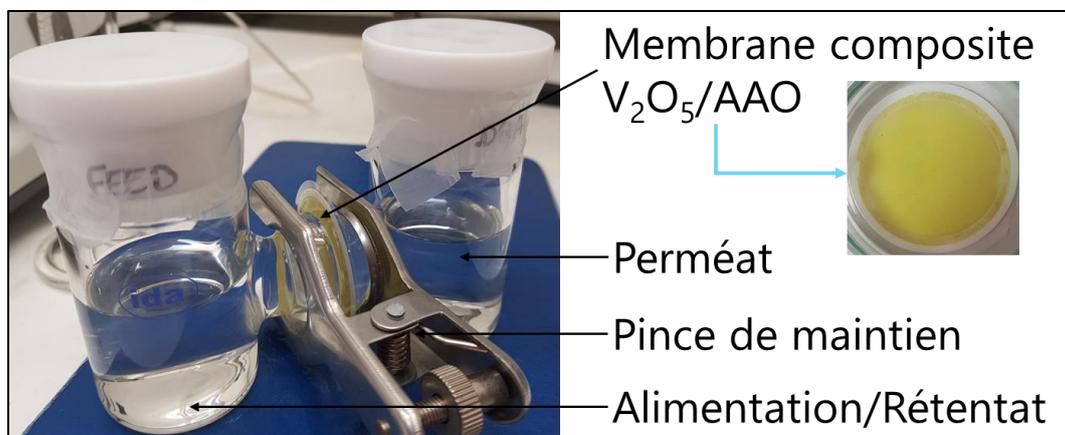


Figure 27 : Photo annotée du système de test de séparation membranaire par osmose en phase aqueuse utilisant une membrane composite V₂O₅/AAO.

2.5.2.2. Observations visuelles

Un premier test avec une solution d'alimentation à 0,01 mol/L de Cu^{2+} et Al^{3+} dans l'eau a été réalisé pendant 24 h avec une membrane préparée avec 10,0 mL de suspension colloïdale à 5,00 g/L de gel $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$, suivant le protocole précédemment décrit. Les ions Cu^{2+} (CuCl_2 , 97 %, Sigma-Aldrich) et Al^{3+} ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99 %, Sigma-Aldrich), disponibles au laboratoire, ont été choisis arbitrairement pour ce premier test préliminaire. La Figure 28 fournit les photos du système et de la membrane à $t = 0$ h (début de l'expérience) et à $t = 24$ h, à la fin du test. Sur la membrane après 24 h, l'aire du dépôt de pentoxyde de vanadium en contact avec le rétentat n'est plus visible. Seule la membrane AAO (blanche) est visible. Cette expérience montre l'instabilité, après seulement 24 h d'utilisation continue, de la couche de V_2O_5 en raison du principe de Le Chatelier.

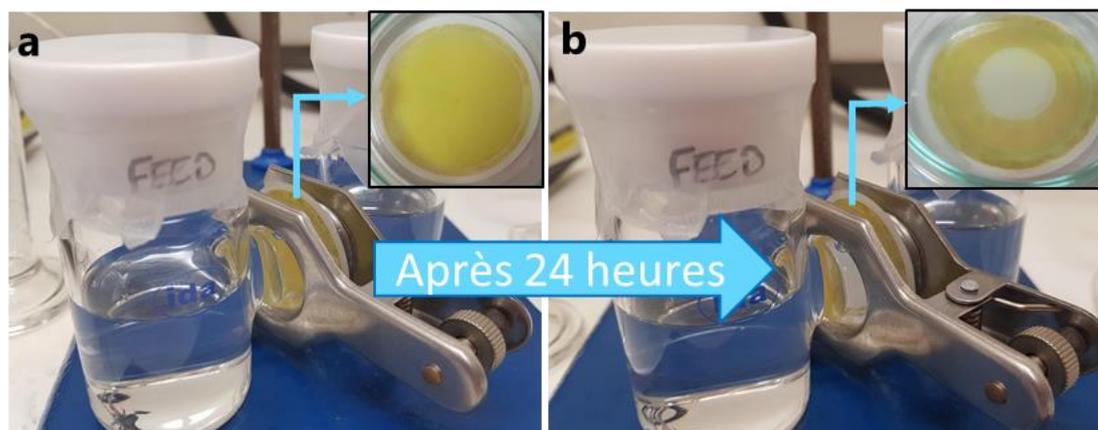


Figure 28 : Photos du système de séparation par osmose, pour le test de stabilité de la couche de V_2O_5 , et de la membrane à : (a) $t = 0$ h et (b) $t = 24$ h en phase aqueuse.

2.5.3. Perspectives

Une autre étude avec un suivi de la concentration au cours du temps des ions dans le perméat a été réalisée sur 5 h d'expérience, pour observer la stabilité du film de V_2O_5 sur une plus courte période. Cet essai a également permis d'étudier ses potentielles performances de séparation, dans un intervalle de temps court pour lequel on suppose que le film de V_2O_5 est stable. La concentration en ions potassium, cuivre et aluminium dans le perméat a été suivie au cours du temps grâce à l'analyse de la phase aqueuse par ICP-AES (les détails expérimentaux de cette étude sont disponibles dans l'Annexe 3). Elle montre une stabilité du dépôt de V_2O_5 après 5 h d'expérience et une sélectivité intéressante entre les ions chargés +1 et les ions chargés +2 et +3. Cependant, ces performances n'ont pas été davantage étudiées étant donné l'instabilité du pentoxyde de vanadium en phase aqueuse après 24 h ou moins.

Il a été envisagé, au cours de cette thèse, l'utilisation d'un surfactant, le pluronic F108 ($M_n \sim 14\,600$), un copolymère tribloc PEO-PPO-PEO (PEO : poly(éthylène oxyde); PPO : poly(propylène oxyde)) à 4,78 % massique dans la suspension colloïdale de V_2O_5 pour stabiliser le film en phase aqueuse. Un rapide test de stabilité pendant 24 h, dans les mêmes conditions qu'énoncées précédemment, a été réalisé, mais la même instabilité au bout de 24 h a été observée.

Cette cinétique rapide de dissolution ne permet pas d'envisager l'utilisation pérenne de ce matériau 2D, tel que déposé sur un substrat AAO, pour des applications de séparation d'espèces en phase aqueuse, comme pour le traitement de l'eau ou la séparation des ions métalliques issus des DEEE.

C'est pourquoi il a été proposé d'étudier ces membranes hybrides V_2O_5 /AAO en phase gazeuse pour investiguer leur potentiel dans des applications de séparation des gaz.

2.6. ÉTUDE DES MEMBRANES À BASE DE V_2O_5 POUR LA SÉPARATION DES GAZ

Comme précisé dans la section 2.3, le gel de pentoxyde de vanadium, de formule chimique $V_2O_5 \cdot 41H_2O$, issu de l'éluat n°5 de la synthèse par échange ionique, a été utilisé pour préparer les membranes à base de V_2O_5 pour la perméation des gaz.

2.6.1. Méthode d'évaluation des performances de perméation des gaz

Les membranes ont été préparées au laboratoire SCARCE à l'université NTU à Singapour, suivant le protocole présenté précédemment, et les expériences de perméation des gaz ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire SMTC (Singapore Membrane Technology Centre) de l'institut NEWRI (Nanyang Environment and Water Research Institute) de NTU par Dr Go Kunli et Dr Chuah Chong Yang.

Un système de perméation des gaz (modèle GTR-11F, GTR Tec Corporation) utilisant une méthode à pression égale a été employé pour les tests de perméation des gaz présentés dans ce chapitre. Il est schématisé Figure 29. Cet appareil est constitué d'une cellule de perméation à deux chambres/compartiments (perméat et rétentat) ; il est relié à une chromatographie en phase gazeuse (Shimadzu GC-2014) avec un détecteur à conductivité thermique (GC-TCD). L'argon (Ar, 99,9995 %, Air Liquide) était utilisé comme gaz vecteur, circulant en continu au perméat, et les gaz hélium (He, 99,9995 %, Air Liquide), azote (N_2 , 99,9995 %, Air Liquide) et dioxyde de carbone (CO_2 , 99,995 %, Air Liquide) étaient utilisés individuellement comme gaz d'alimentation au rétentat.

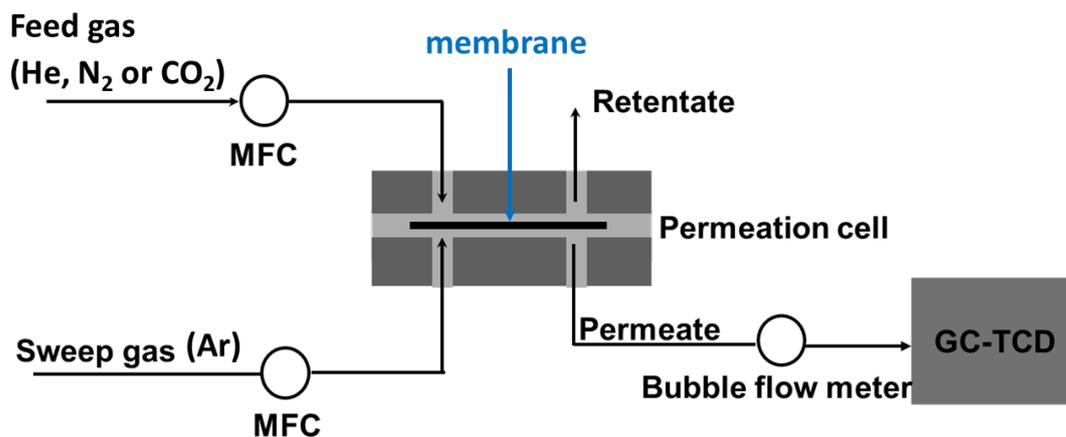


Figure 29 : Schéma du système de perméation des gaz avec chromatographie en phase gazeuse utilisant un détecteur à conductivité thermique (adapté de Jiang et al.¹¹⁰ avec permission).

Les membranes ont été recouvertes d'un masque adhésif en aluminium, imperméable et troué au centre, de chaque côté de la membrane, comme illustré sur la Figure 30. Cette technique peut être utilisée pour les matériaux cassants comme l'oxyde d'aluminium (AAO), pour protéger la membrane mais aussi pour contrôler l'aire effective de la membrane (qui correspond à l'aire du trou, soit $28,27 \text{ mm}^2$).^{292,293}

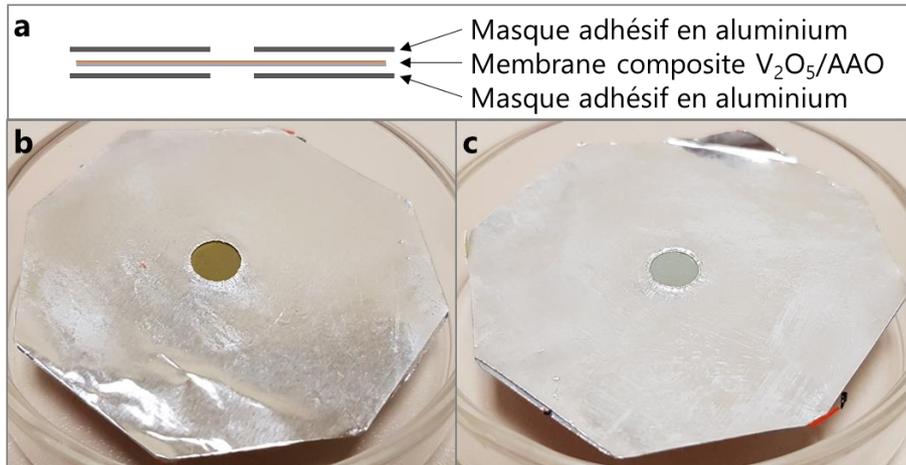


Figure 30 : (a) Schéma d'une membrane hybride V_2O_5/AAO recouverte côté nanomatériaux (photo (b)) et côté substrat AAO (photo (c)) d'un scotch en aluminium imperméable troué au centre de la membrane.

Les membranes ainsi préparées ont été placées et scellées dans la cellule de perméation avec du scotch d'aluminium supplémentaire et des joints toriques. Les débits des gaz vecteur (perméat) et d'alimentation ont été régulés avec des régulateurs de débit massique (MFC pour « mass flow controllers », visibles sur la Figure 29). Les tests de perméation gazeuse présentés dans ce chapitre ont tous été réalisés à une température de 25 °C et à une pression d'alimentation de 1 bar.

Des échantillons réguliers du gaz du perméat ont été analysés par GC-TCD. La chromatographie gazeuse fournit un signal de tension qui permet de déterminer la concentration de chaque gaz dans le gaz vecteur. Cette concentration a ensuite été employée dans le calcul de la perméance du gaz, déjà introduit dans le Chapitre 1 et rappelé dans l'Équation 2-8:

Équation 2-8

$$Perméance_i = \frac{N_i}{\Delta P_i}$$

Où N_i est le flux molaire ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) et ΔP_i est la force motrice, soit la différence de pression partielle du gaz i entre l'alimentation et le perméat.

La perméabilité du gaz a été calculée en multipliant sa perméance par l'épaisseur de la couche d'oxyde de vanadium de la membrane et la sélectivité idéale entre deux gaz i et j , testés individuellement, a été obtenue en calculant le ratio des perméances des gaz i et j .

Dans le cas d'un mécanisme de diffusion de Knudsen, la sélectivité théorique caractéristique entre deux gaz i et j est calculée suivant l'Équation 2-9 :

Équation 2-9

$$\alpha_{\text{Knudsen},i/j} = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}}$$

Où $\alpha_{\text{Knudsen},i/j}$ est la sélectivité théorique de Knudsen entre les gaz i et j et M_i et M_j sont les masses molaires des gaz i et j respectivement (g/mol).

2.6.2. Gaz étudiés

Les gaz He, CO_2 et N_2 sont les gaz qu'il a été possible de tester avec le système de perméation des gaz au centre SMTC de NEWRI. Leurs diamètres cinétiques sont respectivement de 0,260, 0,330 et 0,364 nm. Grâce à l'étude de la perméation de ces gaz, les performances en terme de sélectivités idéales entre les paires de gaz He/ CO_2 , He/ N_2 et CO_2/N_2 ont pu être évaluées. Ces données de

sélectivité sont utiles dans le cadre de la récupération et de la purification de l'hélium, et le captage du CO₂. L'hélium est considéré comme une matière première critique, par l'Europe notamment. Bien qu'abondant dans l'univers, sa disponibilité géologique sur Terre est limitée.²⁹⁴ Comme évoqué dans le Chapitre 1, ce gaz est principalement issu de l'extraction du gaz naturel, pouvant contenir de l'hélium (> 0,3 %), du CO₂, du N₂, etc.^{177,294,295} Il peut également représenter un premier substitut au dihydrogène H₂, utilisé pour le stockage d'énergie, éliminant ainsi les risques de sécurité associés à l'utilisation de ce gaz combustible et même potentiellement explosif.

2.6.3. Perméation des gaz avec des membranes V₂O₅ sur substrats AAO (pores de 0,1 μm)

2.6.3.1. Membranes étudiées

Les membranes V0-5 et V0-10, présentées précédemment dans la section 2.4.4, ont été testées une seule fois pour la perméation des gaz He, CO₂ et N₂. Les membranes V0-5 et V0-10 ont été préparées à partir de 54,5 et 108,7 μmol de V₂O₅, déposés sur des substrats en alumine (AAO) possédant des pores d'un diamètre de 0,1 μm. Leur épaisseur a été déterminée par MEB-FE à 348 et 616 nm respectivement. Le substrat seul a également été testé sur le système de perméation des gaz.

2.6.3.2. Résultats

2.6.3.2.1. Comparaison des performances de séparation avec le substrat AAO

Les données de perméances et de sélectivités idéales des trois gaz individuels à travers le substrat AAO et les membranes composites V₂O₅/AAO V0-5 et V0-10, sont présentées dans la Figure 31.

Étant donné la taille des pores du substrat (0,1 μm), environ 300 fois supérieure aux diamètres cinétiques des gaz employés, les sélectivités obtenues pour ces gaz avec le substrat seul sont proches de 1, traduisant une capacité de séparation des gaz quasiment inexistante. En revanche, avec l'ajout de la couche de nanomatériaux, les sélectivités idéales des trois paires de gaz, et en particulier les paires He/CO₂ et He/N₂, augmentent. De plus, avec les membranes V₂O₅/AAO, les gaz traversent moins facilement la membrane avec une perméance d'environ 40 à 3000 fois inférieure selon le gaz et la membrane V₂O₅/AAO employée, par rapport au substrat seul. Ces observations suggèrent l'absence de petits trous/irrégularités dans le film V₂O₅.

Ensuite, en comparant les deux membranes constituées de V₂O₅ entre elles, l'augmentation de la quantité de nanomatériaux, et par conséquent de l'épaisseur de la membrane, entraîne une augmentation de la sélectivité idéale entre les gaz et à contrario une diminution de la perméance.

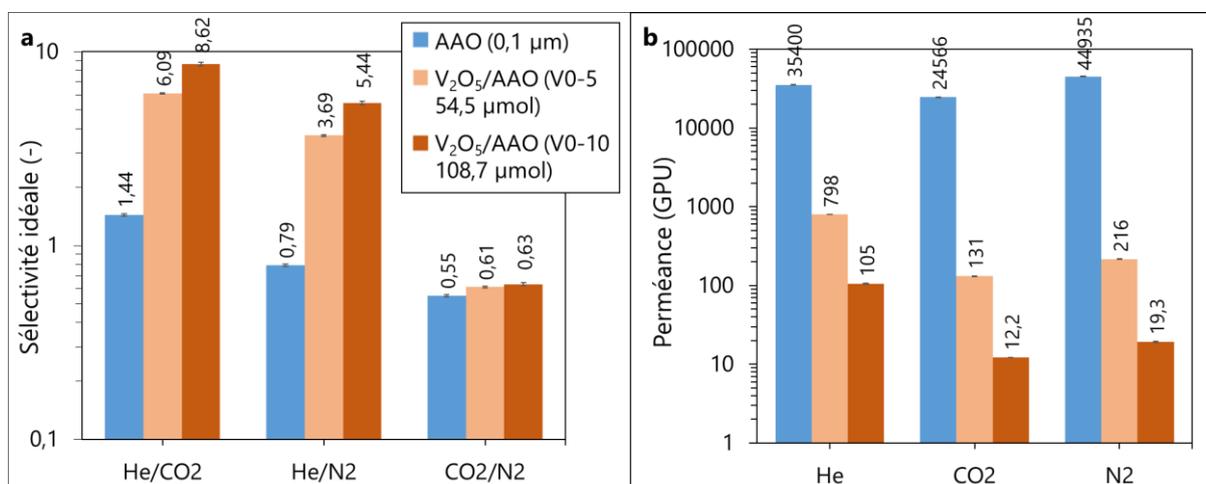


Figure 31 : (a) Sélectivités idéales He/CO₂, He/N₂ et CO₂/N₂ et (b) perméances des gaz He, CO₂ et N₂ à travers le substrat AAO et les membranes composites V₂O₅/AAO V0-5 et V0-10.

2.6.3.2.2. Transport des gaz

Les perméances des gaz ont été tracées en fonction de leurs diamètres cinétiques dans la Figure 32a. Pour les deux membranes V0-5 et V0-10, l'hélium, le gaz le plus petit, possède une plus grande perméance (3,7 à 8,6 fois supérieure) que les deux autres gaz, plus gros. Un mécanisme de séparation par la taille (« molecular sieve », voir Chapitre 1) pourrait alors être envisagé, pour un diamètre cinétique environ supérieur ou égal à 0,33 nm.²⁹⁶ Cependant, le gaz le plus gros, N₂, présente une perméance légèrement supérieure au CO₂. De plus, ce potentiel diamètre d'exclusion est plus faible que la distance lamellaire du gel de V₂O₅ de 1,13 nm (voir section 2.3). Les sélectivités idéales He/CO₂, He/N₂ et CO₂/N₂ ont alors été comparées aux sélectivités théoriques de Knudsen (3,3, 2,6 et 0,8 respectivement) dans la Figure 32b. Pour He/CO₂ et He/N₂, les sélectivités idéales obtenues sont assez différentes de celles de Knudsen mais pour CO₂/N₂, elles sont plus rapprochées de la valeur 0,8 de Knudsen, suggérant une potentielle diffusion de Knudsen. Ces différences de perméation entre l'hélium et les gaz CO₂ et N₂ pourraient également résulter de la présence de molécules d'eau intercalées dans l'espace interfeuille, bloquant/limitant la diffusion de certains gaz (ici le CO₂ et le N₂).²⁹⁷⁻³⁰⁰ Cependant, certaines expériences rapportent, au contraire, une meilleure perméabilité du CO₂ à travers des membranes en présence d'eau, en raison de la solubilité plus élevée du CO₂ par rapport à la plupart des autres gaz.^{297,301-303}

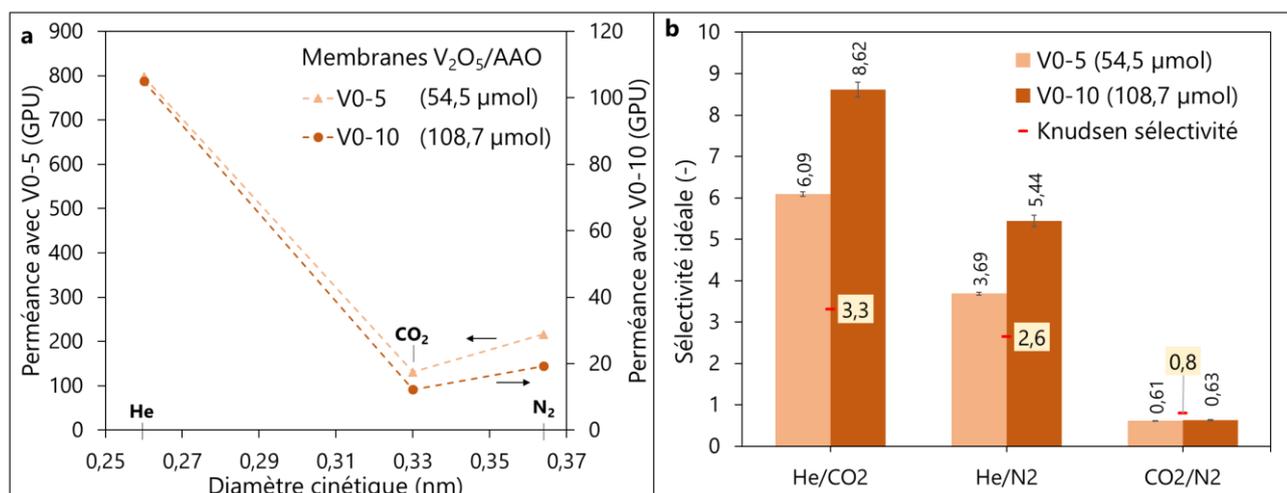


Figure 32 : (a) Perméance des gaz en fonction de leurs diamètres cinétiques et (b) sélectivités des gaz comparées aux sélectivités théoriques de Knudsen pour les deux membranes étudiées (V0-5 et V0-10).

2.6.3.2.3. Comparaison des performances de séparation avec l'état de l'art

Les graphes de la Figure 31 illustre une forme de compromis entre sélectivité idéale et perméance/perméabilité, avec une perméance relativement élevée et une sélectivité idéale relativement faible pour la membrane V0-5, et inversement pour l'autre membrane.

Comme évoqué dans le Chapitre 1, la limite (« upper bound ») de Robeson traduit l'état de l'art des membranes polymères par rapport à ce compromis qui existe entre la perméabilité et la sélectivité des gaz. Bien que les membranes présentées et étudiées dans ce chapitre sont composées de matériaux inorganiques et non pas polymériques, la comparaison des données de perméation des gaz à travers les membranes composites V₂O₅/AAO avec la limite de Robeson peut permettre d'évaluer les performances de séparation par rapport aux membranes polymères, qui sont aujourd'hui majoritairement utilisées dans l'industrie pour la séparation des gaz.

La limite de Robeson pour une paire de gaz i/j est calculée suivant l'Équation 2-10.

$$P_i = k\alpha_{i,j}^n,$$

Où P_i est la perméabilité du gaz i , $\alpha_{i,j}$ est la sélectivité entre les gaz i et j , et k et n sont respectivement le facteur de front et la pente limite supérieure de la limite de Robeson. Les variables k et n sont différentes pour chaque paire de gaz et évoluent à chaque nouvelle actualisation de l'état de l'art (1991, 2008, 2019).^{181,182,184} Les courbes correspondantes de 2008 et 2019 pour les gaz He/CO₂ et He/N₂ sont présentées dans la Figure 33, en échelle logarithmique.

Pour déterminer la perméabilité de l'hélium, la perméance de ce dernier a été multipliée par l'épaisseur du film de nanomatériaux mesurée. Sur la Figure 33, les membranes V0-5 et V0-10 se positionnent sous les limites de 2008, c'est-à-dire que leurs performances de séparation ne sont pas aussi bonnes que celles reportées avec des membranes polymères ces quinze dernières années.

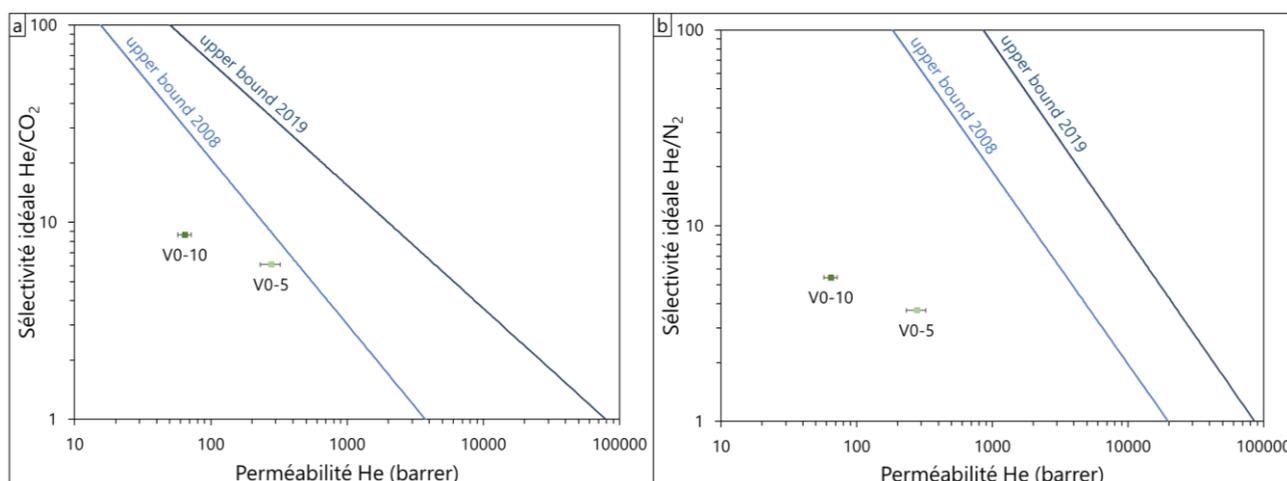


Figure 33 : Comparaison des données de sélectivité idéale des gaz, (a) He/CO₂ et (b) He/N₂, à travers les membranes en fonction de la perméabilité de l'hélium avec la limite (« upper bound ») des membranes polymères définies par Robeson et Wu et al.^{182,184}

En filtrant les suspensions colloïdales de V₂O₅ sur un substrat AAO de plus faible taille de pores, typiquement 0,02 μm , disponible commercialement, la couche de nanomatériaux pourrait présenter de meilleures performances de séparation des gaz, à quantité de nanomatériaux filtrés égale. De plus, la perte de nanorubans dans le filtrat par filtration sous vide à travers le substrat AAO pourrait ainsi être d'autant plus limitée.

C'est pourquoi de nouvelles membranes de pentoxyde de vanadium supportées sur un substrat AAO avec des pores de 0,02 μm (marque Whatman) ont été préparées, suivant le même protocole initialement décrit, pour tester leurs performances de séparation des gaz.

2.6.4. Perméation des gaz avec des membranes V₂O₅ sur substrats AAO (pores de 0,02 μm)

2.6.4.1. Membranes étudiées

Pour cette étude avec une taille de pores du substrat plus faible, de 0,02 μm au lieu de 0,1 μm , plusieurs membranes, à différentes quantités de nanorubans de V₂O₅ filtrées, et donc à plusieurs épaisseurs de film, ont été préparées et testées.

La fabrication de ces membranes, toujours à partir du gel V₂O₅·41H₂O sur un substrat AAO, suivait initialement un plan d'expérience à deux paramètres : la concentration en gel et le volume de la suspension colloïdale filtrée. C'est pourquoi, quatre suspensions colloïdales de 3,01 g/L, 5,01 g/L, 7,00 g/L et 10,0 g/L de gel ont été préparées et des volumes de 5,0 mL, 10,0 mL et 15,0 mL ont été

filtrés pour fabriquer ces membranes. Ce plan de fabrication des membranes, ainsi que les photos des membranes fabriquées, sont présentés en Annexe 4. Il a cependant été jugé plus précis par la suite de comparer les performances de séparation de ces membranes en fonction de la quantité totale de nanomatériaux filtrés, et de leur épaisseur, plutôt que des concentrations et volumes employés.

La liste et les caractéristiques de ces membranes, dont les capacités de perméation des gaz ont été évaluées, sont données dans le Tableau 8. Comme expliqué dans l'Annexe 4, ces membranes ont été nommées V1 à V8, dans l'ordre croissant de la quantité de nanomatériaux filtrés. Chaque membrane, et par conséquent chaque épaisseur de film et quantité de nanomatériaux, n'a pu être testée qu'une seule fois au laboratoire SMTC. La répétabilité de ces résultats n'a alors pas pu être évaluée, tout comme les résultats de perméation des gaz précédemment présentés.

Tableau 8 : Paramètres des suspensions colloïdales de gel $V_2O_5 \cdot 4H_2O$ filtrées (concentration, volume et quantité de nanorubans) et épaisseurs des couches de V_2O_5 pour les membranes V1 à V8 sur substrat AAO (pores de $0,02 \mu m$).

Membranes	Caractéristiques des suspensions colloïdales filtrées			Épaisseur du film de V_2O_5 (nm)
	Concentration de gel $V_2O_5 \cdot 4H_2O$ (g/L)	Volume (mL)	Quantité de nanorubans de V_2O_5 (μmol)	
V1	5,01	5,0	27,2	164** \pm 33
V2	3,01	10,0	32,7	98,2* \pm 19,6
V3	7,00	5,0	38,0	229** \pm 46
V4	3,01	15,0	49,1	173* \pm 35
V5	5,01	10,0	54,5	390* \pm 78
V6	5,01	15,0	81,7	491** \pm 98
V7	10,0	10,0	108,7	653** \pm 131
V8	10,0	15,0	163,1	1015* \pm 203

* épaisseur mesurée par analyse d'images MEB-EDX.

** épaisseur calculée par régression linéaire à partir des épaisseurs mesurées par MEB-EDX.

Les épaisseurs des couches de V_2O_5 ont été déterminées, pour les membranes V2, V4, V5 et V8 par analyse d'images acquises au MEB-EDX (MEB : Ultra-55, Zeiss ; EDX : XFlash 5030, Bruker). Les membranes ont été préalablement recouvertes d'une fine couche d'or par un évaporateur d'or (sputter coater, Agar) pour une meilleure conduction des électrons sur les membranes lors des observations au MEB. Le dépôt d'or a été réalisé à 0,08 mbar et 35 mA, pendant 30 secondes. Certaines images MEB sont disponibles sur la Figure 34. Les épaisseurs pour ces quatre membranes ont été moyennées sur plusieurs mesures d'épaisseur, comme cela est détaillé dans l'Annexe 5.

Pour les autres membranes, l'épaisseur a été calculée par régression linéaire à partir des épaisseurs de V2, V4, V5 et V8 obtenues, considérant que l'épaisseur du film de V_2O_5 est proportionnelle à la quantité de V_2O_5 filtré sur le substrat. Les données de la régression linéaire sont précisées en Annexe 5, le coefficient de détermination linéaire obtenu de 95 % validant cette méthode de calcul de l'épaisseur. Les épaisseurs des huit membranes sont fournies dans la dernière colonne du Tableau 8.

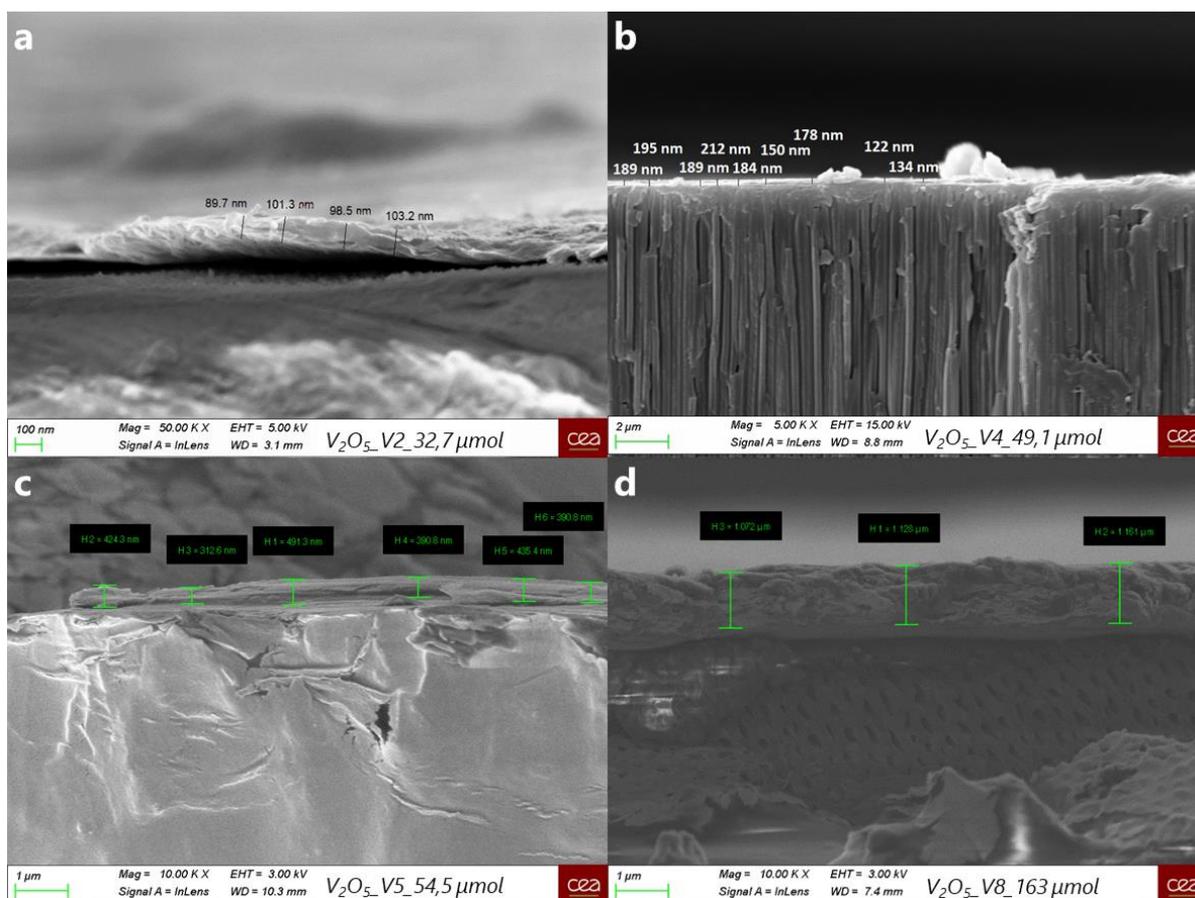


Figure 34 : Images MEB de la tranche des membranes composites V_2O_5/AAO : (a) membrane V2, grossissement $\times 50000$, (b) membrane V4 aux grossissements $\times 5000$, (c) membrane V5, grossissement $\times 10000$ et (d) membrane V8, grossissement $\times 10000$. Images annotées à l'aide des logiciels ImageJ²⁸⁷ et Zeiss.

2.6.4.2. Résultats

2.6.4.2.1. Comparaison des performances de séparation avec le substrat AAO

Comme pour le substrat en AAO avec des pores de $0,1 \mu\text{m}$, celui à $0,02 \mu\text{m}$ de taille de pores a également été analysé en perméation des gaz. Les données de perméance et sélectivité idéale du substrat AAO (avec les deux tailles de pores pour comparaison) sont fournies dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Perméances et sélectivités idéales des gaz He, CO_2 et N_2 à travers les substrats AAO (tailles des pores : $0,1 \mu\text{m}$ et $0,02 \mu\text{m}$)

Membrane	He (GPU)	CO_2 (GPU)	N_2 (GPU)	He/ N_2	He/ CO_2	CO_2/N_2
Substrat AAO (pores $0,1 \mu\text{m}$)	35400	24566	44935	0,79	1,44	0,55
Substrat AAO (pores $0,02 \mu\text{m}$)	35248	23022	35350	0,99	1,53	0,65

Avec cette fois-ci une taille de pores ($0,02 \mu\text{m}$) environ 50 fois supérieure aux diamètres cinétiques des gaz utilisés, les gaz traversent également très facilement la membrane (perméances élevées, similaires à celles obtenues avec des pores de $0,1 \mu\text{m}$ de diamètre) et la capacité de séparation des gaz du substrat seul est quasiment inexistante.

2.6.4.2.2. Performances de séparation en fonction de l'épaisseur de la couche de matériaux 2D

Les perméances des gaz He, CO₂ et N₂ à travers les membranes à base de V₂O₅ sont fournies dans la Figure 35a et montrent une légère tendance décroissante des perméances du CO₂ et du N₂ lorsque la quantité de V₂O₅ filtré augmente, soit lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde de vanadium augmente. Cette décroissance n'est pas observée pour l'hélium, qui présente une fluctuation importante et aléatoire de la perméance d'une membrane à l'autre (de 700 à 4500 GPU). Les données de perméance et de sélectivité sont disponibles en Annexe 6.

Les sélectivités idéales des paires de gaz sont tracées sur la Figure 35b en fonction de la quantité de V₂O₅ filtré, montrant tout d'abord une sélectivité CO₂/N₂ proche de 0,80 (entre 0,77 et 0,82) pour toutes les membranes, correspondant à la valeur de sélectivité théorique pour une diffusion de Knudsen. Ensuite, hormis la membrane V6, les sélectivités idéales des paires de gaz He/CO₂ et He/N₂ ont tendance à augmenter lorsque l'épaisseur de la couche de nanomatériaux augmente. La membrane V6 présente effectivement une sélectivité idéale pour ces deux paires de gaz élevée relativement aux autres membranes, de manière inexplicable.

La Figure 35c propose une comparaison des valeurs de perméances des trois gaz He, CO₂ et N₂ en fonction de leur diamètre cinétique, comme dans la section 2.6.3.2.2. À l'exclusion de la membrane V1 avec la plus faible quantité de V₂O₅, où la perméance de l'hélium n'est que faiblement supérieure aux perméances de CO₂ et N₂ (705, 519 et 632 GPU respectivement), les mêmes observations qu'avec le substrat AAO avec une taille de pore de 0,1 μm peuvent être faites. La perméation du gaz He est bien supérieure (4 à 30 fois supérieure) à celles du dioxyde de carbone et du diazote et la perméance du CO₂ est systématiquement inférieure à celle de N₂.

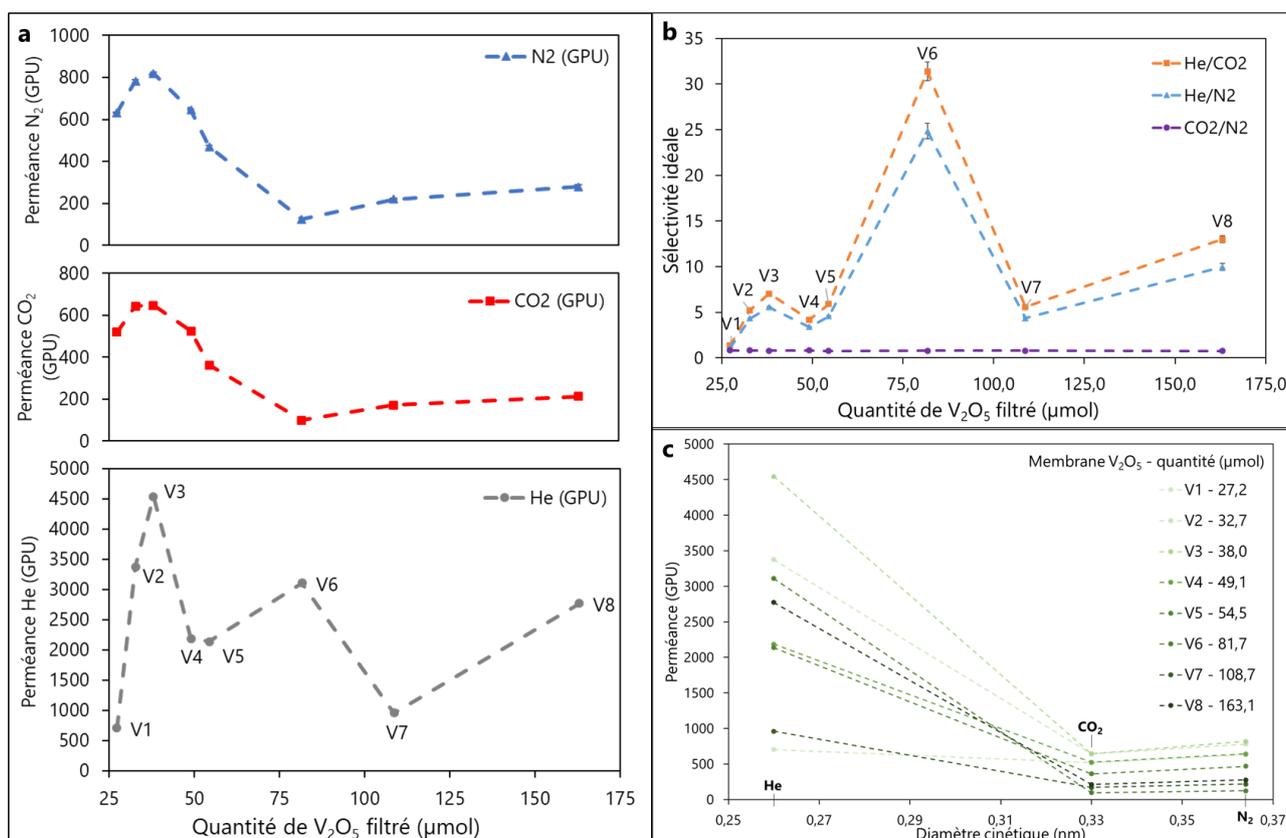


Figure 35 : (a) Perméance des gaz He, CO₂ et N₂ et (b) sélectivités idéales des paires de gaz He/N₂, He/CO₂ et CO₂/N₂ à travers les membranes composites V₂O₅/AAO, en fonction de la quantité de V₂O₅ filtré; (c) perméance des gaz en fonction du diamètre cinétique des gaz pour chaque membrane étudiée.

Ces résultats révèlent un potentiel pour la séparation des paires de gaz He/CO₂ et He/N₂, qu'il est intéressant de confronter à l'état de l'art afin d'évaluer la nouveauté et l'innovation de ces membranes dans ce domaine.

2.6.4.2.3. Comparaison des performances de séparation avec l'état de l'art

▪ Comparaison aux membranes polymères

Comme pour les membranes V₂O₅ supportées sur un substrat AAO avec des pores de 0,1 μm, ces membranes préparées sur des substrats de 0,02 μm ont été comparées à l'état de l'art des membranes polymères de 2008 et 2019 (« upper bound »).^{182,184} Les données de perméation des membranes étudiées, ainsi que les limites de Robeson pour les paires de gaz He/CO₂ et He/N₂, sont tracées sur la Figure 36. Pour cela, comme expliqué précédemment, la perméabilité de l'hélium a été calculée en multipliant sa perméance par l'épaisseur du film de V₂O₅ de chaque membrane. La valeur de perméabilité est alors affectée par l'incertitude sur l'épaisseur de la couche. La sélectivité théorique de Knudsen a également été tracée à titre indicatif et comparatif sur la Figure 36.

Premièrement, la membrane V1, avec la plus faible quantité de V₂O₅ présente une sélectivité idéale plus faible que la sélectivité de Knudsen, à la fois pour les paires de gaz He/N₂ and He/CO₂. Cela peut être expliqué par la présence de défauts micro – ou mésoscopiques^{304,305} dans la couche de nanomatériaux ou par une quantité insuffisante de nanorubans de V₂O₅ dans la membrane. Les sélectivités idéales des autres membranes sont toutes supérieures à la sélectivité de Knudsen, impliquant potentiellement un mécanisme de diffusion différent de ce dernier ou une déviation liée à la présence de molécules d'eau intercalées, comme évoqué précédemment.

Deuxièmement, pour la paire de gaz He/N₂ (Figure 36a), comparées aux « upper bounds », la majorité des membranes préparées se placent sous la limite de 2008 pour les membranes polymères, tandis que deux membranes, V6 et V8, parmi les membranes les plus épaisses, présentent des performances de séparation qui surpassent la limite de 2008. Pour la séparation des gaz He et CO₂ (Figure 36b), presque toutes les membranes présentent une performance supérieure à l'état de l'art des membranes polymères de 2008 (sauf les membranes V1, V2 et V4) et les membranes V6 (81,7 μmol) et V8 (163,1 μmol) transcendent la dernière limite de 2019. Ces résultats préliminaires sont ainsi d'autant plus encourageants pour la séparation des gaz et plus particulièrement pour séparer un mélange He/CO₂.

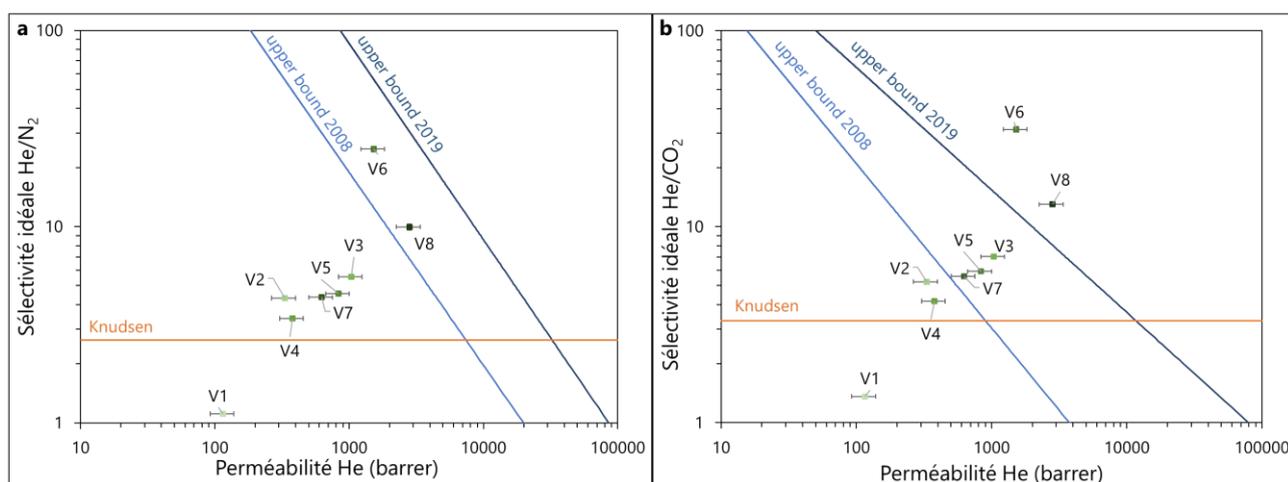


Figure 36 : Comparaison des données de sélectivités idéales des gaz, (a) He/N₂ et (b) He/CO₂, à travers les membranes en fonction de la perméabilité de l'hélium avec la limite (« upper bound ») des membranes polymères définies par Robeson et Wu et al.^{182,184}

Troisièmement, les membranes fabriquées à partir de substrats ayant une taille de pores différente

(0,1 μm ou 0,02 μm), à même quantité de nanomatériaux, soit V0-5 et V0-10 pour 0,1 μm et V5 et V7 pour 0,02 μm , peuvent être comparées en confrontant les Figure 33 et Figure 36. En filtrant la suspension de nanorubans de V_2O_5 sur un substrat avec de plus petits pores, les données de perméation se rapprochent de la limite de Robeson et suggère ainsi une amélioration des performances de séparation.

▪ **Comparaison aux membranes inorganiques ou composites**

Les expériences de séparation He/CO_2 sont souvent réalisées dans le but d'estimer les performances de séparation H_2/CO_2 , important pour la capture du CO_2 en précombustion (des combustibles fossiles)^{6,188} et la récupération du dihydrogène, gaz vecteur d'énergie. L'hélium est alors utilisé comme un modèle pour le dihydrogène, ce dernier présentant plus de risques de sécurité, comme évoqué section 2.6.2. Les gaz He et H_2 possèdent effectivement des diamètres cinétiques proches : 0,260 nm et 0,289 nm respectivement.¹⁷⁷

Outre les membranes polymères, le Tableau 10 propose quelques exemples d'études de séparation He/CO_2 avec des membranes composites à base de nanomatériaux. Ces membranes présentent des valeurs de perméabilités de l'hélium bien plus faibles que celles obtenues pour les meilleures membranes $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AAO}$ (V6 et V8) et des valeurs de sélectivités He/CO_2 plus basses également, excepté pour la membrane à base d'oxyde de graphène qui possède une sélectivité remarquable. En considérant à la fois la perméabilité et la sélectivité, les résultats de cette première investigation des membranes à base d'oxyde de vanadium sont meilleurs que ceux des membranes composites citées.

Tableau 10 : Perméabilités et sélectivités de membranes composites à base de nanomatériaux pour la séparation He/CO_2 , à 25-35°C.

Matériaux membranaires	Perméabilités He (barrer)	Sélectivités He/CO_2	Références
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{AAO}$ (V8)	2813	13	Ce travail
ZIF ^(a) -8/PPO ^(b)	621	1,38	Benedetti <i>et al.</i> ⁶²
Graphène/PPO	86	1,43	Rea <i>et al.</i> ¹⁸⁷
Oxyde de graphène/PEI ^(c)	0,99	270	Pierleoni <i>et al.</i> ³⁰⁶
Zéolithe-4A/PES ^(d)	10,4	4,48	Huang <i>et al.</i> ¹⁹¹
LDHs-ab ^(e) /PI ^(f)	33,57	5,31	Ahmadzadegan <i>et al.</i> ³⁰⁷

(a) ZIF : « Zeolitic Imidazolate Framework » ; (b) PPO : poly(phénylène oxyde); (c) PEI : poly(éthylène imine) ; (d) PES : poly(éther sulfone); (e) LDHs-ab: hydroxydes doubles lamellaires – amino benzoate; (f) PI: polyimide.

La séparation de la paire de gaz He/CO_2 est cependant peu utile dans un procédé de production et de purification de l'hélium, majoritairement issu de la production de gaz naturel (évoqué dans la section 2.6.2). Comme illustré dans un schéma du procédé proposé dans la Figure 37, le CO_2 est en effet généralement séparé dès le début du procédé, en même temps que le H_2S , dans une étape de séparation des gaz acides, par différents procédés tels que l'adsorption, l'absorption, la distillation cryogénique, etc. Cette étape de prétraitement permet, entre autres, de prévenir la corrosion en présence d'eau.^{18,177} Pour cette étape du procédé, les études de membranes disponibles dans la littérature se focalisent alors principalement sur la séparation des gaz CO_2/CH_4 et $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ et non sur He/CO_2 .^{18,308} Pour la paire de gaz He/N_2 , leur séparation présente, en revanche, un intérêt et besoin dans ce procédé, dans les étapes de récupération de l'hélium.

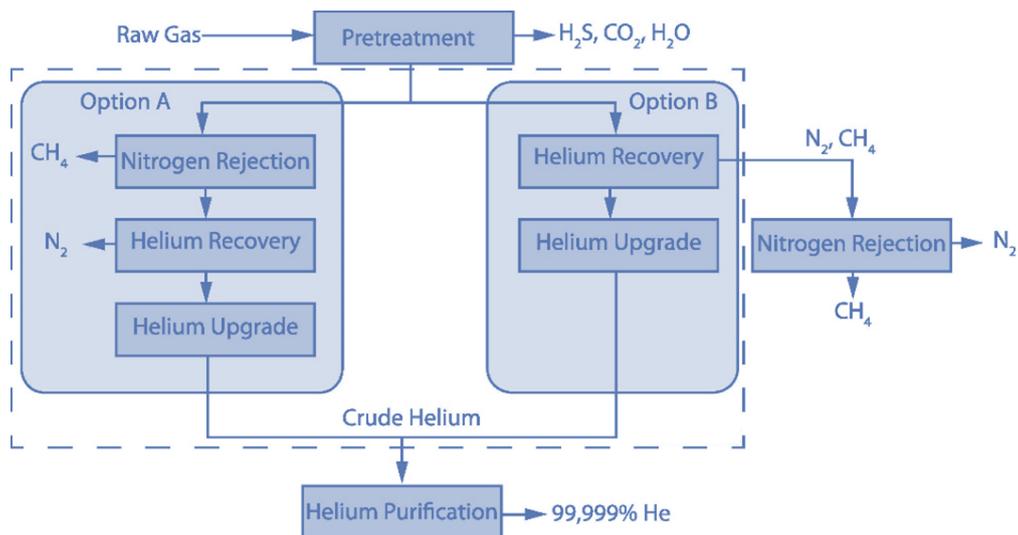


Figure 37 : Schéma du procédé de production et de purification de l'hélium.²⁹⁵

L'état de l'art des membranes inorganiques et composites pour la séparation He/N₂ a été représenté graphiquement par Dai *et al.*¹⁷⁷, en comparaison aux « upper bounds » des matériaux polymères, reproduit dans la Figure 38a et b respectivement. Les membranes composites sont ici plus précisément des membranes à matrice mixte (MMMs). Ce sont généralement des membranes préparées à partir d'une dispersion de composés inorganiques (possédant des propriétés de tamis moléculaire par exemple) dans une phase de matrice polymère. L'ajout de ces entités minérales, des nanomatériaux parfois, améliore leurs performances de séparation des gaz.

Les capacités de séparation obtenues avec la membrane V₂O₅/AAO V8, qui présente la meilleure dyade perméabilité/sélectivité des membranes fabriquées, ont été ajoutées manuellement aux deux graphes. La Figure 38a montre tout d'abord que les membranes céramiques en silice, qui ont été largement étudiées pour la séparation des deux gaz, transcendent, pour certaines, la limite des membranes polymères de 2019. Ensuite, bien que la membrane V₂O₅/AAO V8 n'atteigne pas l'état de l'art des membranes polymères de 2019, elle se positionne parmi les meilleures membranes inorganiques (à l'exception de certaines membranes silices) et MMMs recensées par Dia *et al.*

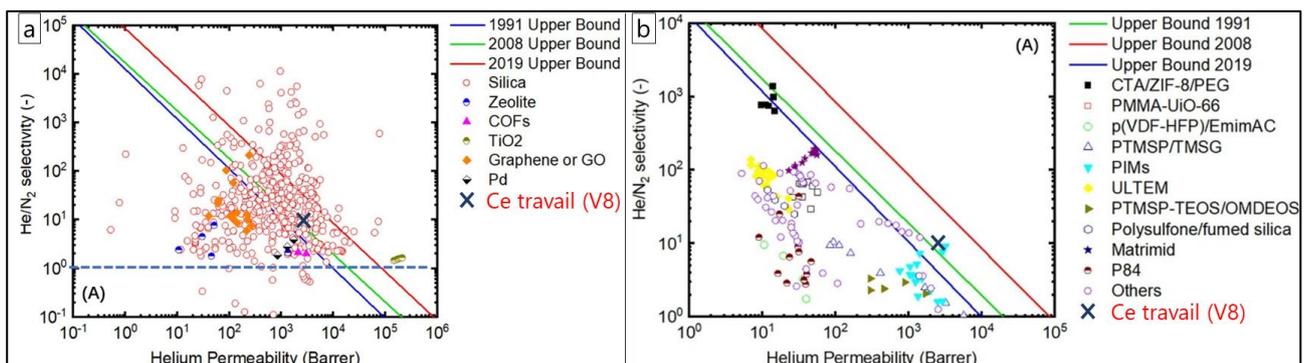


Figure 38 : Performances de séparation He/N₂ pour : (a) des membranes inorganiques et (b) des MMMs, et pour la membrane V₂O₅/AAO V8. Adapté de Dai *et al.*¹⁷⁷ avec permission.

2.6.5. Perspectives

Dans un premier temps, il est important de rappeler que les expériences de perméation des gaz par les membranes hybrides V₂O₅/AAO, présentées dans ce chapitre, sont préliminaires et n'ont pu être réalisées qu'une seule fois par membrane. Ceci est dû à l'accès très limité que nous avons eu à la plateforme de test des membranes (COVID, plateforme en arrêt, etc.). Un travail de reproduction des tests est encore nécessaire pour évaluer leur répétabilité et conforter ces premières investigations

très encourageantes.

Une seconde étape serait de tester des mélanges de gaz, en ratios représentatifs d'applications industrielles, sur les membranes à base de V_2O_5 pour déterminer le facteur de séparation des membranes, et non l'estimer par la sélectivité idéale des gaz testés individuellement. Pour identifier les mécanismes de transport des gaz en jeu, des caractérisations supplémentaires des membranes seraient également utiles, comme la diffraction des rayons X.

Ensuite, pour améliorer les performances de séparation des membranes, des membranes d'épaisseur relativement plus épaisses pourraient être étudiées, étant donné qu'une amélioration des performances de séparation semble être permise par une augmentation de la quantité de nanorubans dans la membrane. L'utilisation d'autres substrats poreux, moins cassants et fragiles, pour supporter le film nano – à micrométrique de V_2O_5 pourrait changer l'adhésion et l'interaction des nanomatériaux au substrat, comme des substrats en polymère (PVDF, PTFE). Le PEI est notamment utilisé comme adsorbant pour capturer le CO_2 ^{309,310} et pourrait ainsi être un bon candidat.

La couche de pentoxyde de vanadium pourrait également être modifiée pour améliorer ses capacités de séparation et sa résistance/stabilité. L'ajout de surfactants, comme déjà évoqué rapidement dans la section 2.5.3, serait intéressante à étudier, pour observer les modifications apportées à la structure du nanomatériau et de la couche sélective, et par conséquent les variations de perméation et de sélectivité des gaz. Dans ce même objectif, une polymérisation interfaciale de la membrane, largement employée dans la fabrication de membranes pour la nanofiltration, l'osmose inverse et la séparation des gaz,^{6,311-313} serait envisageable. Cela consiste à former une fine couche de polyamide par réaction de polymérisation interfaciale à l'interface entre deux phases immiscibles, une aqueuse et une organique, contenant chacune des monomères. Dans le cas des membranes V_2O_5 , le pH des monomères en solution est à prendre en considération dans le choix de ces derniers, pour rester dans le domaine de stabilité des nanorubans de V_2O_5 . Le monomère pipérazine (PIP) par exemple, couramment utilisé dans la phase aqueuse en polymérisation interfaciale avec le 1,3,5-benzènetricarbonyle (TMC) dans la phase organique,³¹⁴⁻³¹⁶ ne serait pas adapté étant donné son pH basique (pH = 11, mesuré dans l'eau à 0,2 % massique). Un schéma de la fabrication d'une membrane composite à base d'oxyde de graphène par filtration sous vide, utilisant justement ces deux monomères pour la réaction de polymérisation interfaciale, a été proposée par Lai *et al.*³¹⁷ (voir Figure 39) et pourrait être adaptée avec d'autres monomères pour des membranes de pentoxyde de vanadium.

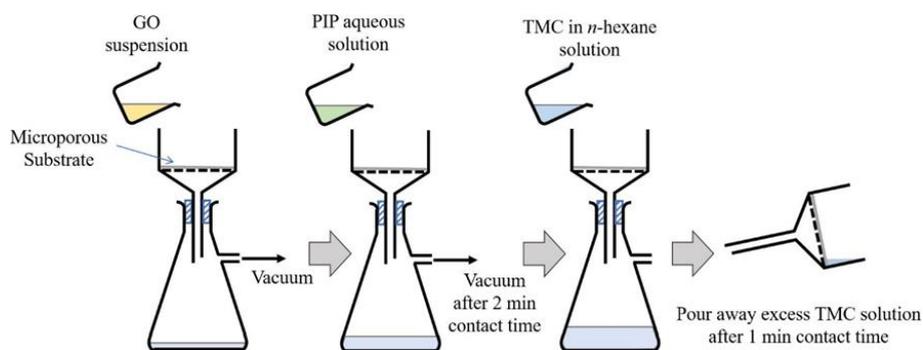


Figure 39 : Schéma de la fabrication de membranes composites à base de nanofeuillets par filtration sous vide avec une réaction de polymérisation interfaciale (tiré de Lai *et al.*³¹⁷ avec permission).

2.7. CONCLUSION

Ce chapitre a tout d'abord présenté la synthèse réussie de 100 mL de gels de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, par une méthode de chimie douce bien décrite dans la littérature. La fabrication de nouvelles membranes de nanorubans de pentoxyde de vanadium, synthétisées à partir des gels $V_2O_5 \cdot 41H_2O$, supportées sur un substrat poreux en oxyde d'aluminium anodique a été proposée par une technique de filtration sous vide. Ces membranes composites uniformes V_2O_5/AAO ont quelques centaines de nanomètres à 1 micromètre d'épaisseur, en fonction de la quantité de nanomatériaux filtrés sur le substrat.

Une courte étude visuelle et analytique de la dissolution/décomposition de V_2O_5 en phase aqueuse a montré une durée de stabilité du film de moins de 24 h, prouvant ainsi l'incapacité d'appliquer ce nanomatériau, déposé en fines couches sur un substrat poreux en alumine, à la séparation d'espèces en phase aqueuse à grande échelle et de manière durable.

Une analyse préliminaire de la perméation des gaz a ensuite été réalisée en utilisant ces membranes composées de pentoxyde de vanadium afin d'évaluer le potentiel de ce matériau 2D à structure cristalline liquide minérale dans la séparation des gaz. Les performances du film de V_2O_5 ont été explorées pour la première fois avec les gaz hélium, dioxyde de carbone et diazote, fournissant des données de perméation et de sélectivité idéale. Par rapport aux membranes polymères, inorganiques ou composites répertoriées dans la littérature, ce nanomatériau présente des capacités de séparation intrigantes et optimistes pour la séparation des paires de gaz He/ N_2 et plus particulièrement He/ CO_2 , qui surpasse le compromis entre perméabilité et sélectivité établi par l'état de l'art.

Des investigations complémentaires des membranes composites à base de V_2O_5 permettraient d'établir le mécanisme de transport des gaz à travers ce matériau 2D (diffusions de Knudsen et par tamisage moléculaire évoquées) et d'analyser ses performances de séparation sur des mélanges de gaz, de différentes compositions, mais également sous diverses conditions de température ou de pression.

Ces travaux de recherche sont prometteurs dans le développement de nouvelles membranes à base de nanomatériaux, pour répondre à des problématiques environnementales et industrielles dans le domaine de la séparation des gaz.

Chapitre 3 : ÉTUDE DE MEMBRANES À BASE DE NANOMATÉRIAUX 2D POUR LA SÉPARATION DES IONS EN OSMOSE DIRECTE

3.1. INTRODUCTION

Dans ce troisième chapitre, l'étude de membranes constituées de matériaux 2D pour la séparation de plusieurs ions est présentée. Pour favoriser la stabilité des membranes en phase liquide, nous avons étudié des membranes composées d'un matériau lamellaire stable chimiquement et présentant une forte densité de charge surfacique, tel que la Na^+ -montmorillonite (bentonite) ou l'acide phosphoantimonique ($\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, abrégé en H3).^{149,150,158,161} La première est disponible commercialement, ce qui n'est pas le cas du $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, dont la synthèse et la caractérisation sont décrites dans ce chapitre.

Comme pour l'oxyde de vanadium, ces membranes ont été fabriquées par filtration sous vide, permettant le dépôt d'une fine couche de matériaux bidimensionnels sur un substrat poreux, jouant notamment le rôle de support mécanique de la membrane. Un substrat plus flexible et moins cassant que l'oxyde d'aluminium anodique (AAO) a été sélectionné, pour une manipulation plus facile et une stabilité renforcées des membranes.

Comme décrit dans le premier chapitre, le développement de membranes à base de matériaux 2D pour la séparation des ions présente un enjeu environnemental, politique et sociétal important, dans le cadre du recyclage et de la récupération des métaux dans les DEEE, mais aussi du traitement et du recyclage de l'eau. Les performances de séparation des membranes à base de H3 ou de bentonite, appliquées à ces deux contextes, ont été évaluées dans une cellule osmotique en batch.

Enfin, une étude expérimentale et par simulation numérique (méthode quantique) des mécanismes de transport des ions à travers les membranes est proposée pour le matériau H3. Le mécanisme initialement supposé pour ce nanomatériau est un transport des ions dans l'espace interfeuille, présenté dans le Chapitre 1, mais les résultats de perméation suggèrent l'existence d'autres processus.

3.2. MEMBRANE BENTONITE POUR LA SÉPARATION DES IONS

Le second matériau bidimensionnel étudié dans cette thèse est la bentonite, Na^+ -montmorillonite, une argile naturelle qui s'exfolie directement dans l'eau.

3.2.1. Fabrication de la membrane composite Na-bentonite/PVDF

3.2.1.1. Préparation et caractérisation de la suspension colloïdale de Na-bentonite

La bentonite utilisée est disponible commercialement sous la forme d'une poudre fine (pureté > 95 % d'après le fournisseur Fisher Scientific). 20,01 g de poudre ont été dispersés dans 400,0 mL d'eau ultrapure³ ; la suspension colloïdale d'environ 50 g/L de nanofeuillets de bentonite exfoliée a été mise sous agitation magnétique pendant 3 h à 300 rpm. La suspension a été centrifugée à 3600 g pendant 10 min (centrifugeuse Jouan B4i), pour obtenir, d'une part une phase « surnageant », moins concentrée en nanofeuillets et composée des feuillets les plus petits, d'autre part une phase parfois

³ L'eau utilisée pour les exfoliations de bentonite, les préparations de solutions et les dilutions est exclusivement de l'eau ultrapure Millipore, 18,2 M Ω .cm à température ambiante.

appelée « gel », plus concentrée et contenant les feuillets de plus grandes tailles, et une phase solide, qui comprend les impuretés solides. La transition entre les deux phases est bien marquée, avec la phase surnageant en haut du tube à centrifuger (aspect légèrement laiteux), la phase gel plus dense et visqueuse en dessous, et la phase solide non exfoliée en bas, qui a été retirée. Environ 300 mL de phase surnageant ont été récupérés et concentrés dans un évaporateur rotatif (Rotavapor R-210, Büchi), pendant 1 h à 130 mbar à 60 °C, permettant de diminuer d'environ 50 % le volume de surnageant. Les concentrations de la phase surnageant ainsi concentrée et de la phase gel (sans modification supplémentaire) ont été déterminées par ATG (voir Annexe 7), à 3,00 et 9,02 % massique respectivement. Les tailles moyennes des feuillets de bentonite, déterminées par des images MEB à partir du même lot commercial par Dr. Lina Cherni,¹⁰⁷ sont de 315 nm pour le surnageant et 1500 nm pour la phase gel. L'épaisseur des feuillets, obtenue par L. Cherni par AFM, est d'environ $1,33 \pm 0,13$ nm.¹⁰⁷ Ces valeurs sont cohérentes avec celles reportées précédemment dans la littérature.¹⁵⁸

3.2.1.2. Méthode de fabrication des membranes

Afin de déposer une fine couche de nanomatériaux Na-bentonite sur le substrat poreux, la technique de filtration sous vide a également été choisie, comme pour les membranes V_2O_5 . Une pompe à membrane, modèle ME 4C NT Vacuubrand (équipée d'une mesure de pression), a été employée avec un vide de - 906,6 mbar (ou 106,7 mbar en pression absolue), pression relative minimale délivrée par la pompe. Un autre support de filtration, de type Büchner, marque Rocker, constitué d'un entonnoir surmonté d'un disque intégré en verre fritté, d'un réservoir en verre et d'une pince pour maintenir le tout et étanchéifier le système, a été employé. Ce support de filtration, en comparaison à celui utilisé pour les membranes V_2O_5 (support Whatman), a permis de déposer une couche de nanomatériaux avec un diamètre plus grand (39 mm contre 31 mm avec le support Whatman).

Le substrat utilisé pour les membranes à base de Na-bentonite est une membrane poreuse en PVDF, hydrophile, de 47 mm de diamètre, avec des pores de 0,22 μm (marque Merck), et une épaisseur de 125 μm . Ce polymère, couramment utilisé comme substrat pour les membranes composites,³¹⁸⁻³²² a été préféré au substrat en céramique AAO (cassant et fragile), en raison de sa robustesse, de sa stabilité et de sa flexibilité. De plus, pour des applications de séparation d'espèces à pH acide, comme pour des solutions de lixiviation de métaux (pH < 3 par exemple), l'oxyde d'aluminium anodique n'est pas adapté, car sa gamme de stabilité pH est comprise entre 3,5 et 9,5, alors que le matériau PVDF est compatible avec des solutions acides.

Pour préparer des membranes composites Na-bentonite/PVDF, le substrat poreux en PVDF a été coincé entre la base en verre fritté et le réservoir en verre par la pince de maintien. L'ajout d'un filtre supplémentaire (exemple : papier filtre comme pour la membrane V_2O_5) pour homogénéiser le film déposé n'a pas été nécessaire avec ce nanomatériau. Le vide a été appliqué au système une fois la suspension de bentonite versée sur le substrat dans le réservoir. La filtration sous vide a été arrêtée manuellement lorsque tout le liquide a traversé le substrat. Les membranes ont ensuite été retirées du support de filtration à l'aide d'une pince et mises à sécher sous hotte sur le même support à trous que celui utilisé pour les membranes V_2O_5 (voir section 2.4.2). Une fois séchée (pendant environ 24 h), les membranes ont été conservées dans une boîte de pétri à température ambiante, protégées de l'humidité par du parafilm.

3.2.1.3. Membranes composites Na-bentonite/PVDF étudiées

Des membranes à base de la phase gel ou de la phase surnageant ont été préparées pour comparer leurs performances de séparation, en fonction de la taille des feuillets. Typiquement, 5,0 mL de suspensions colloïdales à différentes concentrations en bentonite (BE), choisies arbitrairement de

1,00, 4,00 et 8,00 g/L, ont été filtrées. Environ 15 min de filtration ont été nécessaires pour fabriquer les membranes hybrides bentonite/PVDF. Le Tableau 11 reprend les paramètres de fabrication des différents types de membranes étudiées.

Tableau 11 : Paramètres des suspensions colloïdales de bentonite filtrées (phase, concentration, volume, masse) des différents types de membranes hybrides BE/PVDF étudiées.

Membranes	Phases bentonite	Caractéristiques des suspensions colloïdales filtrées		
		Concentrations de bentonite (g/L)	Volumes (mL)	masses (mg)
BE-S-1-5	Surnageant	1,00	5,0	5,0
BE-S-4-5	Surnageant	4,00	5,0	20
BE-S-8-5	Surnageant	8,00	5,0	40
BE-G-4-5	Gel	4,00	5,0	20
BE-G-8-5	Gel	8,00	5,0	40

Des photos des membranes BE-G-4-5, BE-G-8-5 et BE-S-8-5 sont fournies dans la Figure 40, a, b et c respectivement, montrant notamment une certaine flexibilité des membranes. La couche de bentonite déposée sur le substrat présente une bonne adhérence, à l'œil nu, avec le PVDF, et ne se délamine pas à température ambiante au bout de plusieurs mois de stockage.

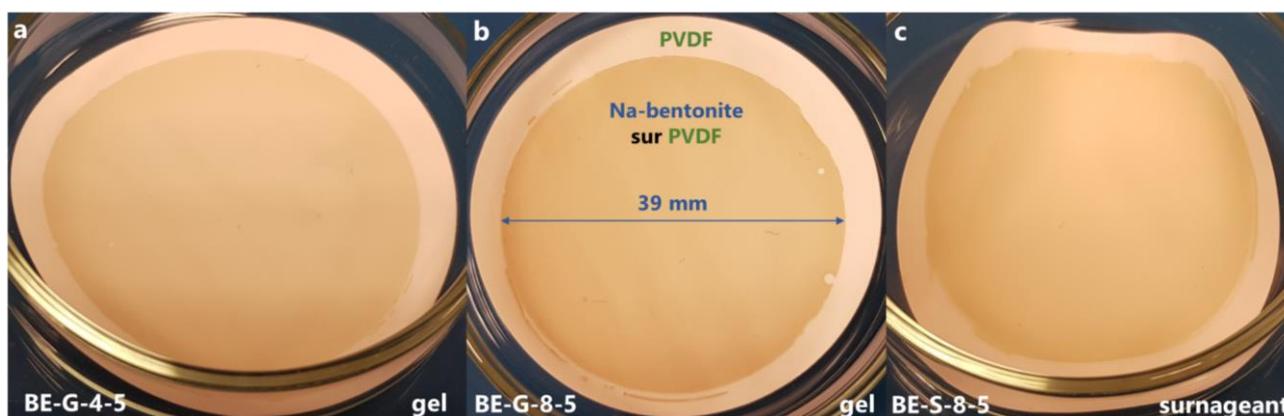


Figure 40 : Photos de membranes composites Na-bentonite/PVDF fabriquées à partir de 5,0 mL de suspension colloïdale de Na-bentonite : (a) à 4,00 g/L de la phase gel, (b) à 8,00 g/L de la phase gel, et (c) à 8,00 g/L de la phase surnageant.

3.2.1.4. Caractérisation de la membrane à base de bentonite

Des membranes composites Na-bentonite/PVDF, préparées à partir de la phase surnageant à 4,00 g/L de bentonite ou gel à 8,00 g/L de bentonite, ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB Ultra-55, Zeiss). Des vues des tranches des membranes, permettant de mesurer leur épaisseur, sont proposées dans la Figure 41. La membrane BE-G-8-5 (voir Figure 41a) présente une épaisseur moyenne de $12,46 \pm 0,23 \mu\text{m}$ et l'épaisseur de la membrane BE-S-4-5 (voir Figure 41b) a été moyennée à $4,78 \pm 1,84 \mu\text{m}$. L'écart-type de la membrane BE-S-4-5 est élevé, en raison notamment de la mollesse/flexibilité du substrat en PVDF et de la découpe de la membrane par une paire de ciseaux, qui rendent la détermination de l'épaisseur de la couche de nanomatériaux imprécise.

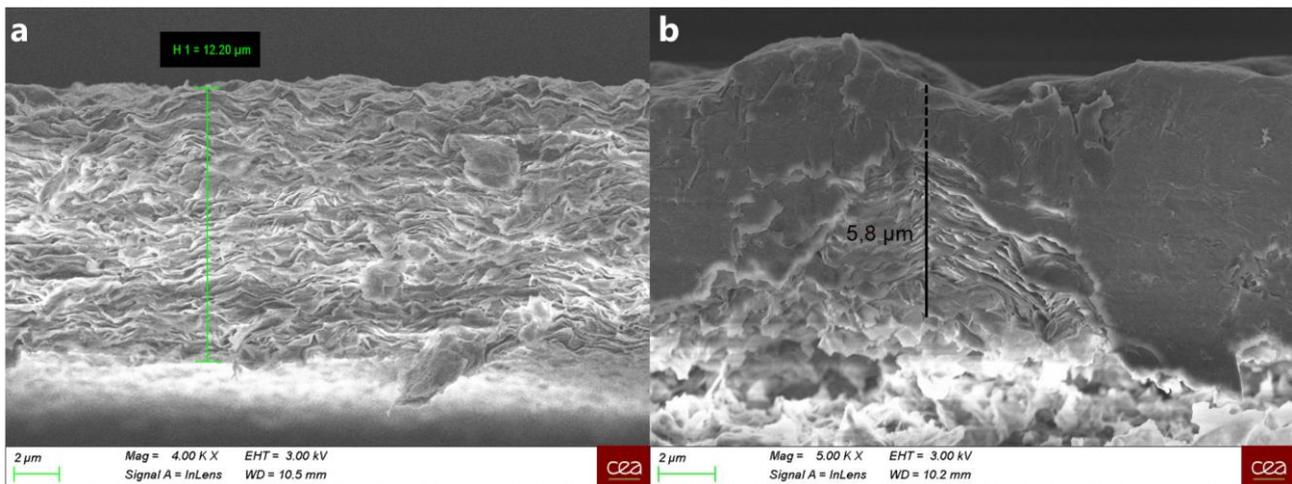


Figure 41 : Images MEB de membranes hybrides bentonite/PVDF vue de côté (tranche) : (a) BE-G-8-5, grossissement x4000 ; (b) BE-S-4-5, grossissement x5000. Annotations avec les logiciels Zeiss et ImageJ.

3.2.2. Méthode d'évaluation des performances de séparation des ions

3.2.2.1. Dispositif de test

Les membranes hybrides Na-bentonite/PVDF ont été étudiées dans une cellule osmotique, introduite dans le Chapitre 2, pour évaluer leurs performances de séparation des ions en osmose directe. Les ions étudiés, présents dans les lixiviats des déchets d'équipements électriques et électroniques ou dans les eaux usées, sont décrits ultérieurement. La Figure 42 propose une photo du système de test, avec les deux compartiments rétentat et perméat séparés par une membrane composite Na-bentonite/PVDF, coupée et entourée d'un ruban en PTFE pour assurer l'étanchéité du dispositif et limiter l'évaporation. Le protocole de préparation de la cellule osmotique est décrit en Annexe 8. Les tests ont été réalisés à température ambiante. Les compositions de l'alimentation et du perméat sont précisées par la suite en fonction de l'étude réalisée.

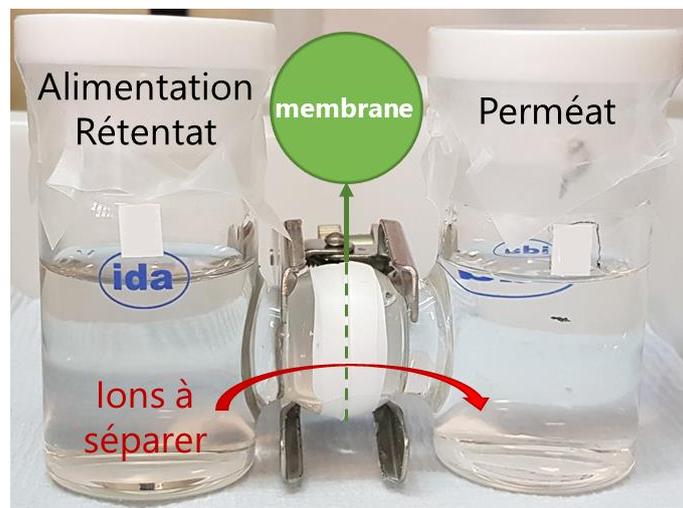


Figure 42 : Photo annotée de la cellule osmotique utilisée pour réaliser les tests de séparation des ions par les membranes.

3.2.2.2. Perméation des ions

Afin de mesurer l'évolution de la concentration en ions dans le perméat et le rétentat, des prélèvements de 0,6 mL, typiquement au bout de 7 h, 24 h, 48 h et 72 h de test, ont été réalisés à l'aide d'une pipette jaugée dans les deux compartiments. Le perméat et le rétentat étaient prélevés à un même volume pour maintenir un volume constant de chaque côté de la membrane (hors osmose). Après dilution à l'acide nitrique 2 % (préparé à partir de HNO_3 67-69 %, SCP Science), les

échantillons ont été analysés par spectroscopie d'émission atomique/optique par plasma à couplage inductif, ICP-OES (modèle Optima 8300, Perkin Elmer), déjà introduite en Annexe 3 du Chapitre 2. L'acide nitrique 2 % a également été utilisé pour la dilution des solutions étalons (étalons de contrôle multi-éléments QC 7 et QC 21, 1000 ppm, SPEX CertiPrep).

Le flux de perméation des ions J à travers la membrane a été calculé suivant l'Équation 3-1³²³.

Équation 3-1

$$J_{i,t} = \frac{\Delta n_{i,p,t}}{A \times \Delta t} = \frac{(C_{i,p,t} \times V_{p,t}) + \sum_{j=0}^{k-1} (C_{i,e,p,j} \times V_{e,p,j}) - (C_{i,p,0} \times V_{p,0})}{A \times \Delta t \times M_i},$$

où $J_{i,t}$ ($\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) est le flux de perméation de l'ion i au temps t , $\Delta n_{i,p,t}$ (mmol) est la variation de la quantité de matière de l'ion i au perméat au temps t , A (m^2) est l'aire effective de la membrane, Δt (h) est la variation de temps, $C_{i,p,t}$ et $C_{i,p,0}$ (mg/L) sont les concentrations de l'ion i dans le perméat au temps t et au temps $t = 0$ h respectivement, $V_{p,t}$ et $V_{p,0}$ (L) sont les volumes du perméat au temps t et au temps $t = 0$ h respectivement, k est le nombre de prélèvements réalisés au temps t , $C_{i,e,p,j}$ (mg/L) est la concentration de l'ion i dans l'échantillon prélevé j au perméat, $V_{e,p,j}$ (L) est le volume de l'échantillon prélevé j au perméat et M_i (g/mol) est la masse molaire de l'ion i . L'aire effective de la membrane est de $2,01 \text{ cm}^2$ (diamètre effectif = $1,6 \text{ cm}$). Les masses des solutions initiales et finales ont été pesées à l'aide d'une balance de précision, donnant les volumes initiaux V_0 et finaux V_f des deux compartiments. Le volume du perméat au temps t $V_{p,t}$ (hors temps initial et final) a été calculé par l'Équation 3-2.

Équation 3-2

$$V_{p,t} = V_{p,0} - \sum_{j=0}^{k-1} V_{e,p,j} + \frac{[V_{p,f} + \sum_{j=0}^n V_{e,p,j} - V_{p,0}]}{\Delta t_f} \times \Delta t,$$

↙	↓	↘
Volume initial	Volume des prélèvements	Variation du volume liée à la pression osmotique (positive si le volume augmente et négative s'il diminue)

où $V_{p,0}$ et $V_{p,f}$ (L) sont les volumes initial et final du perméat, n est le nombre total de prélèvements réalisés au cours de l'expérience, Δt_f (h) est la durée totale de l'expérience et k , $V_{e,p,j}$ et Δt ont été définis précédemment. La Figure 43 schématise la variation des volumes pouvant être observée dans la cellule osmotique lors d'une expérience de perméation des ions par osmose directe.

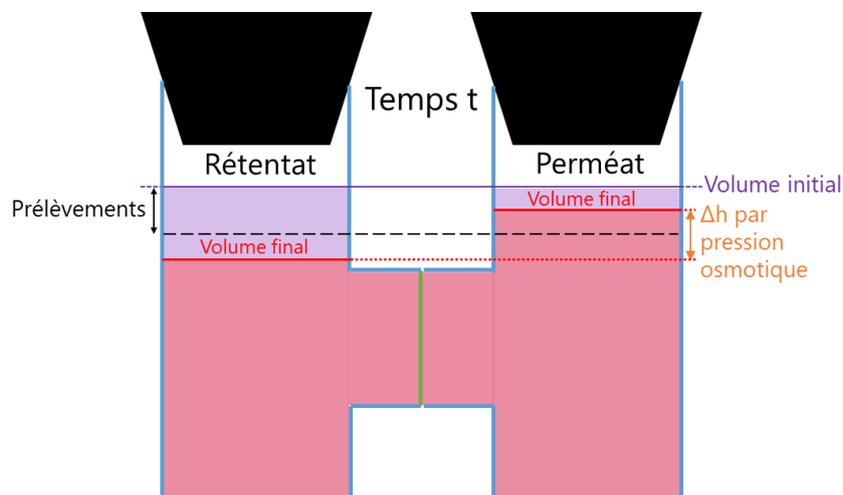


Figure 43 : Schéma de la variation des volumes au perméat et au réténat par pression osmotique.

Le taux de perméation des ions dans le perméat P a également été calculé pour observer la perméation au cours du temps, suivant l'Équation 3-3.

Équation 3-3

$$P_{i,t} = \frac{\Delta n_{i,p,t}}{n_{i,r,0}} \times 100,$$

où $P_{i,t}$ (%) est le taux de perméation de l'ion i au temps t , $n_{i,r,0}$ (mmol) est la quantité de matière de l'ion i dans l'alimentation (c'est-à-dire dans le rétentat à $t=0$) et $\Delta n_{i,p,t}$ a été défini dans l'Équation 3-1.

Dans le cadre du traitement de l'eau, le taux de rejet R des ions au cours du temps a été déterminé comme suit : $R_{i,t} = 1 - P_{i,t}$; le flux de solvant, l'eau, à travers la membrane par osmose, du compartiment le moins concentré (habituellement le rétentat) au plus concentré (généralement le perméat), a été calculé suivant l'Équation 3-4.

Équation 3-4

$$J_{solvant,t} = \frac{V_{p,t} + \sum_{j=0}^{k-1} (V_{e,p,j}) - V_{p,0}}{A \times \Delta t},$$

où $J_{solvant,t}$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ou LMH) est le flux de solvant au temps t et k , $V_{p,t}$, $V_{e,p,j}$, $V_{p,0}$, A et Δt ont été définis précédemment.

Enfin, la sélectivité entre l'ion i et l'ion j a été déterminée en calculant le ratio entre le taux de perméation des deux ions, afin de prendre en compte la différence de concentration entre les deux ions dans l'alimentation.

3.2.3. Performances de séparation des ions métalliques des DEEE

3.2.3.1. Produits chimiques : ions métalliques et acides employés

Dans le Chapitre 1, le Tableau 2 liste les principaux éléments chimiques présents dans les circuits imprimés des DEEE. Parmi ces éléments, neuf ions métalliques ont été étudiés: (i) le cuivre, le fer, le nickel, le plomb, l'aluminium et l'argent, présents dans de nombreux composants électroniques ; et (ii) le manganèse, le cobalt et le lithium présents plus majoritairement dans les batteries. Le cuivre, l'aluminium, le plomb et l'argent constituent également les cellules photovoltaïques. Ainsi les performances de séparation des membranes ont pu être évaluées sur des éléments chimiques issus de plusieurs types de e-déchets, et sur des ions de plusieurs valences.

Comme précisé dans le Chapitre 1, les procédés de séparation membranaire en hydrométallurgie interviennent généralement après l'étape de lixiviation. Les trois principaux acides minéraux de lixiviation utilisés dans les procédés hydrométallurgiques, du plus employé au moins employé, sont l'acide sulfurique (H_2SO_4), le moins cher,^{222,324} l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide nitrique (HNO_3). Les principaux avantages de ce dernier sont que : (i) c'est un oxydant puissant, qui permet de se passer d'autres oxydants, comme le peroxyde d'hydrogène, (ii) il permet de solubiliser une large gamme de métaux, en particulier l'argent qui est difficile à dissoudre en milieu sulfurique ou chlorhydrique et (iii) il peut être régénéré.^{222,325,326} De plus, les travaux de recherche du laboratoire SCARCE ont montré les performances de cet acide pour la lixiviation des DEEE.^{240,327} C'est pourquoi, HNO_3 a été majoritairement employé pour les tests de séparation membranaire. Les acides sulfurique et chlorhydrique ont cependant aussi été investigués pour comparaison.

La solution d'alimentation des tests de séparation a été préparée à partir de nitrates de cuivre ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 98 – 103 %), fer ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ≥ 98 %), nickel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ≥ 97 %), plomb ($Pb(NO_3)_2$, ≥ 99 %), aluminium ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ≥ 98 %), argent ($AgNO_3$, ≥ 99 %), manganèse ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, ≥ 97 %), cobalt ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ≥ 98 %) et lithium ($LiNO_3$, 99,99 %), de Sigma

Aldrich. Dans les circuits imprimés des DEEE, ces éléments peuvent être concentrés à des centaines ou milliers de ppm – comme l'argent, le manganèse ou le cobalt – jusqu'à parfois plusieurs dizaines de pourcents massiques – comme le fer, le cuivre ou l'aluminium.^{224,231,328,329} Une concentration molaire intermédiaire, de 10,0 mmol/L, identique pour chaque ion métallique, a été choisie pour les tests de séparation, pour étudier la perméation de ces ions à même concentration initiale. Les neuf nitrates de métaux ont été dissous dans une solution d'acide nitrique à 1,00 mol/L (préparée à partir de HNO₃, 68 % de VWR ou 70 % de Sigma Aldrich). Dans la littérature, la concentration en acide de lixiviation est souvent comprise entre 1 et 10 mol/L, voire plus.^{232,325,328,330,331} L'utilisation d'une concentration de 1 mol/L a alors été choisie pour limiter la consommation et les rejets en HNO₃.

Au perméat, une solution d'acide nitrique à 1,00 mol/L a été utilisée pour les tests de séparation présentés dans ce chapitre (voir Tableau 12). L'utilisation d'une concentration en acide identique de chaque côté de la membrane a été choisie pour permettre d'observer uniquement la séparation des ions métalliques par la membrane. Le Tableau 12 reprend les caractéristiques des solutions utilisées au rétentat (alimentation) et au perméat au début des expériences (à t = 0 h).

Tableau 12 : Composition des solutions au rétentat et au perméat au début des expériences (t = 0 h)

Solution rétentat à t = 0 h				Solution perméat à t = 0 h	
Ions	[ion]	Acide	[acide]	Acide	[acide]
Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Li ⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ et Al ³⁺	10,0 ± 1,0 mmol/L	HNO ₃	1,00 mol/L	HNO ₃	1,00 mol/L

3.2.3.2. Résultats de séparation

3.2.3.2.1. Perméation des ions métalliques au cours du temps

Les taux de perméation des neuf ions ont été tracés sur la Figure 44 en fonction du temps, pour une expérience utilisant une membrane de type BE-S-8-5, réalisée pendant quatre jours. Dans cette section, nous avons choisi arbitrairement une membrane produite à partir de la phase surnageant de la bentonite, afin d'effectuer une première estimation des performances du procédé de séparation membranaire.

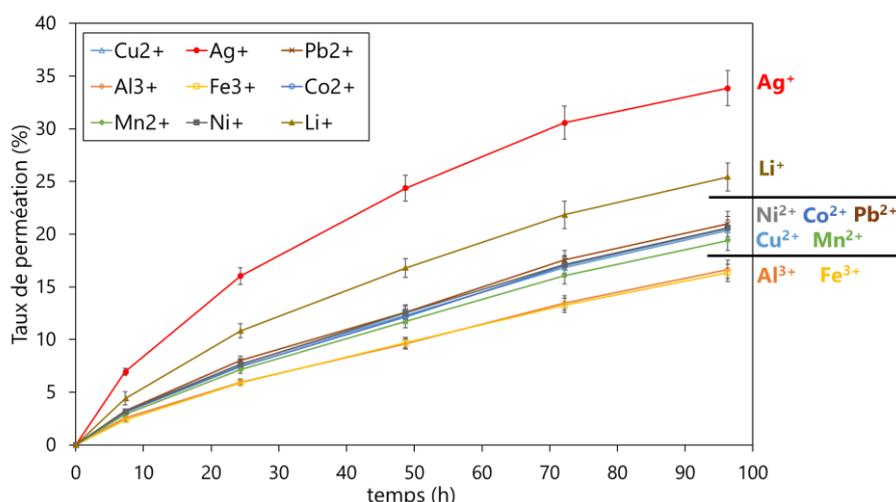


Figure 44 : Taux de perméation au cours du temps des ions Ag⁺, Pb²⁺, Li⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ et Al³⁺ à travers une membrane composite Na-bentonite/PVDF.

Dans une démarche d'optimisation du procédé, l'effet de la taille des feuilletts sera étudié par la suite (section 3.2.3.2.4). Il est tout d'abord possible d'observer que tous les ions étudiés passent à travers la membrane dès les premières heures de perméation. Aucun ion n'est préférentiellement rejeté par

la membrane. Ensuite, une ségrégation entre les ions mono -, bi - et trivalents semble apparaître, également dès les premières heures de l'expérience, avec un ordre de perméation comme suit : +1 (Ag^+ et Li^+) > +2 (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) > +3 (Fe^{3+} , Al^{3+}). La différence de taux de perméation entre les ions bivalents ainsi que celle entre les ions trivalents n'est pas très nette mais entre les ions monovalents, l'argent passe davantage à travers la membrane que le lithium, avec un taux de perméation de 33,9 % pour Ag^+ contre 25,4 % pour Li^+ après 96 h de test.

3.2.3.2.2. Comparaison des données de perméation avec les rayons hydratés des ions

Les flux de perméation des neuf ions ont été tracés sur la Figure 45a en fonction de leurs rayons hydratés r_H . Le rayon hydraté d'un ion prend en considération les molécules d'eau qui l'entourent. En effet, le caractère dipolaire de la molécule d'eau (1,85 D) se traduit par son atome d'oxygène chargé négativement, qui est donc attiré électrostatiquement par les cations, formant des coques/sphères d'hydratation autour des cations. Le rayon hydraté ainsi que d'autres caractéristiques ioniques (nombre d'hydratation, force d'hydratation, etc.) varient d'un ion à l'autre, en fonction notamment de son rayon ionique (non hydraté) et de sa charge.³³² Parmi les travaux disponibles dans la littérature proposant différentes valeurs de rayons hydratés, diverses méthodes et/ou hypothèses sont utilisées.³³²⁻³³⁹ Les données de Nightingale³³³ et Marcus³³⁴ ont été utilisées et comparées aux résultats de perméation. Les valeurs de rayons hydratés sont disponibles en Annexe 9, données en ångström (1 Å = 0,1 nm).

La capacité des ions à traverser la membrane dépend également de l'énergie libre d'hydratation de Gibbs³³⁴ $\Delta_{\text{hyd}}G$ (voir Annexe 9), qui traduit la stabilité de l'ion hydraté/la force d'hydratation. Plus l'énergie libre d'hydratation est faible (plus négative), plus les forces d'hydratation sont fortes, moins l'ion peut perdre les molécules d'eau dans ses sphères d'hydratation et, par conséquent, moins il peut passer à travers la membrane.³³² Les résultats de perméation ont également été comparés aux énergies libres de Gibbs d'hydratation $\Delta_{\text{hyd}}G$ des ions dans la Figure 45b.

D'après la Figure 45, l'ordre de perméation des ions est, de manière générale, corrélé aux propriétés d'hydratation des ions, notamment à leurs rayons hydratés et leurs énergies libres d'hydratation. En effet, plus le rayon hydraté est faible, plus l'ion passe rapidement à travers la membrane et inversement. Ces différences de vitesse de perméation entre les ions sont d'autant plus justifiées par les valeurs de $\Delta_{\text{hyd}}G$. Plus l'énergie libre est grande moins les sphères d'hydratation de l'ion sont stables, et plus l'ion passe rapidement à travers la membrane, ce qui est observé sur la Figure 45b.

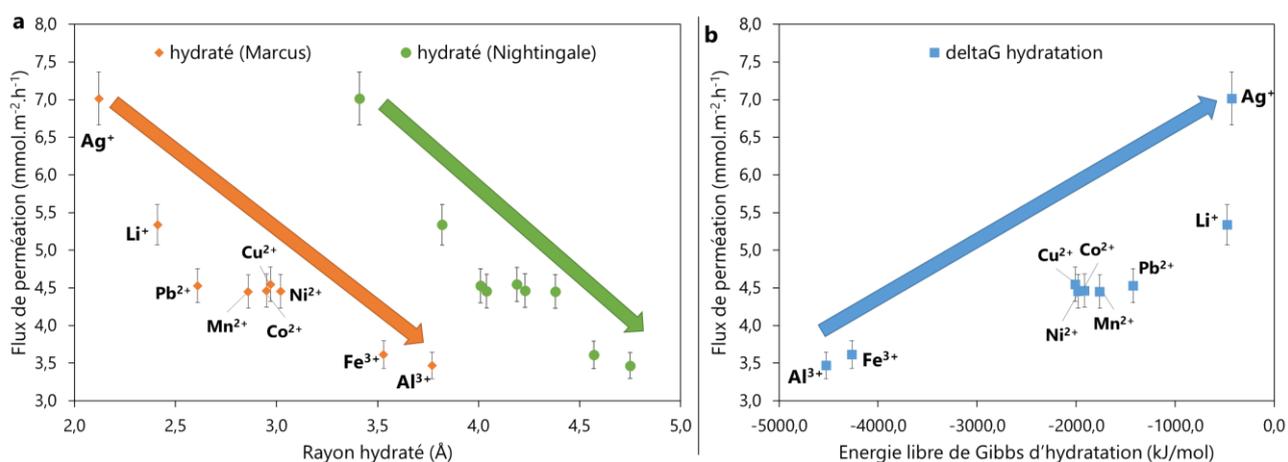


Figure 45 : Flux de perméation des ions Ag^+ , Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} à travers une membrane hybride Na-bentonite/PVDF avec HNO_3 1,0 M au perméat, au bout de 96 h de test, en fonction : (a) des rayons hydratés (Marcus³³⁴ (orange) et Nightingale³³³ (vert)) et (b) de l'énergie libre de Gibbs d'hydratation³³⁴ (bleu).

D'après plusieurs analyses DRX reportées dans la littérature de la Na-bentonite, l'espace interfeuillet,

entre les couches TOT (voir Chapitre 1) caractéristiques de la montmorillonite (principal constituant de la bentonite), est supérieure à 10 \AA .^{157,340-343} Cette distance peut augmenter en fonction de la quantité de molécules d'eau intercalées entre les feuillets. L'espace interfeuille est alors supérieur aux diamètres hydratés des ions étudiés, ce qui explique le passage des ions à travers la membrane, et plus particulièrement entre les feuillets, sans exclusion stricte par la taille pour les espèces étudiées.

3.2.3.2.3. Étude de la variation de la quantité de matériaux, soit de l'épaisseur de la membrane

Les performances de séparation de membranes hybrides bentonite/PVDF, fabriquées à partir de différentes quantités de Na-bentonite, de 5, 20 ou 40 mg (membranes de type BE-S-1-5 / 4-5 / 8-5, voir Tableau 11), ont été comparées après 96 h de test. La Figure 46a donne le flux de perméation des différents ions à travers ces trois membranes. L'augmentation de la quantité de matériaux 2D, et par conséquent l'augmentation de l'épaisseur de la membrane, entraîne une diminution du flux de perméation de tous les ions. Cette diminution est plus marquée pour les ions bi- et trivalents (entre 5 et 20 mg : 20-24 % de diminution pour les ions de charge +2 et 28 % environ pour les ions +3, contre 9 % pour Ag^+ et 17 % pour Li^+). L'augmentation de l'épaisseur de la membrane engendre alors une augmentation de la sélectivité, notamment entre les ions monovalents (Ag^+ et Li^+) et les autres ions, comme le montre la Figure 46b. Selon les ions, cette augmentation des sélectivités entre les ions est toutefois plutôt négligeable en considérant les incertitudes.

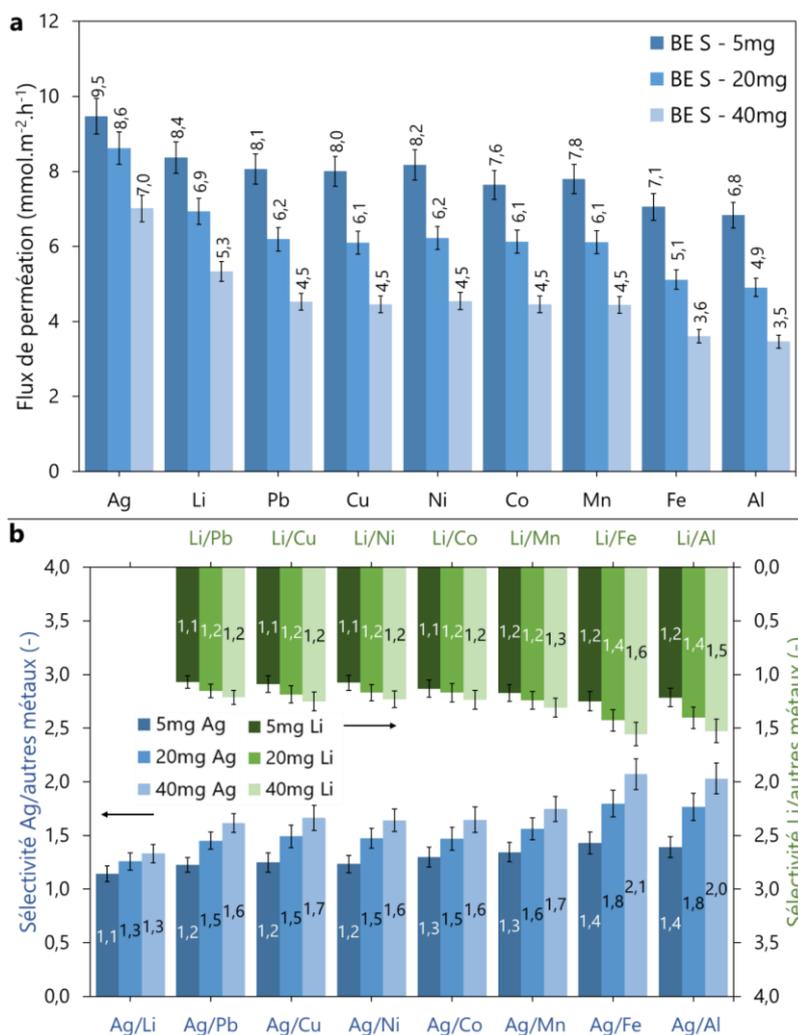


Figure 46 : (a) Flux de perméation des ions Ag^+ , Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} et (b) sélectivités Ag^+ /autres ions (axes vertical de gauche et horizontal du bas) et Li^+ /autres ions (axes vertical de droite et horizontal du haut) à travers des membranes Na-bentonite/PVDF fabriquées à partir de différentes quantités de BE, après 96 h de test.

3.2.3.2.4. Étude de la variation de la taille des nanofeuillets

Pour étudier la variation de la taille des nanofeuillets, les membranes Na-bentonite fabriquées à partir de la phase surnageant ou de la phase gel (membranes de type BE-[S ou G]-4-5 et -8-5) ont été testées et comparées après 96 h de perméation. Pour rappel, la phase surnageant présente les feuillets les plus petits, tandis que la phase gel est constituée des feuillets les plus grands. La Figure 47 propose les flux de perméation des neuf ions et les sélectivités Ag^+ /autres ions pour les phases surnageant et gel de la Na-bentonite. Seuls les résultats obtenus avec 40 mg de bentonite dans la membrane (BE-[S ou G]-8-5) sont présentés, mais les mêmes tendances ont été observées avec 20 mg de bentonite (BE-[S ou G]-4-5). Une augmentation des flux de perméation de tous les ions avec la phase gel de la bentonite est tout d'abord observée sur la Figure 47a par rapport à la phase surnageant. Ce comportement peut être dû à une obstruction plus importante des pores du substrat par les petits feuillets (phase surnageant), gênant ainsi la perméation des ions. Cela entraîne alors une diminution de leur vitesse de perméation avec la membrane à base de la phase surnageant.

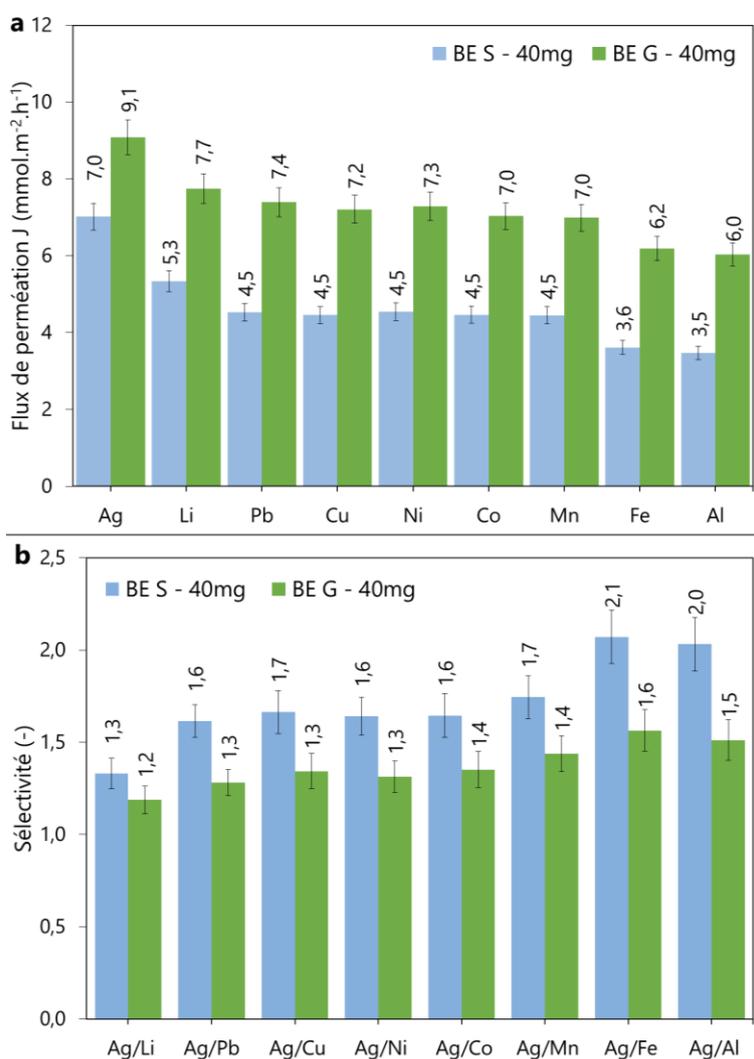


Figure 47 : (a) Flux de perméation des neuf ions métalliques et (b) sélectivités Ag^+ /autres ions à travers des membranes Na-bentonite/PVDF fabriquées à partir de 40 mg des phases surnageant (BE-S) ou gel (BE-G) de bentonite après 96 h d'osmose.

Les ions Ag^+ sont moins impactés en terme de flux de perméation par l'augmentation de la taille moyenne des feuillets (+ 29 % environ) que les autres ions (+ 45 % pour Li^+ et + 74 % pour Al^{3+} par exemple). Cette différence engendre une diminution des sélectivités Ag /autres ions de la membrane avec la phase gel, et par conséquent une moins bonne séparation des ions par ce type de membrane

(voir Figure 47b).

De manière générale, à la fois en changeant la quantité de matériaux 2D dans la membrane et en modifiant la taille moyenne des nanofeuillets, les membranes Na-bentonite/PVDF semblent présenter un compromis entre la sélectivité, entre ions monovalents et ions bi – ou trivalents, et le flux de perméation. Lorsque l'un augmente, l'autre diminue, et inversement.

3.2.4. Performances de séparation des ions pour le traitement de l'eau

Comme cela a été évoqué dans l'introduction de ce chapitre, les membranes à base de Na-bentonite ont également été étudiées, dans le cadre de problématiques liées au traitement des eaux polluées ou pour le dessalement de l'eau de mer. L'aspect naturel et non toxique de ces membranes à base de bentonite les rend particulièrement attrayantes pour une utilisation dans le traitement de l'eau. Comme pour les précédents tests, la cellule osmotique a été utilisée pour évaluer les capacités de séparation des ions par les membranes hybrides Na-bentonite/PVDF.

3.2.4.1. Produits chimiques : cations et agents osmotiques employés

Parmi les principales caractéristiques d'une membrane d'osmose directe pour le traitement de l'eau, le taux de rejet des espèces indésirables et le flux d'eau à travers la membrane sont évalués. On parle de membranes semi-perméables, qui laissent passer les molécules de solvant (l'eau) et bloquent les solutés (les sels NaCl et MgCl₂ par exemple).

Pour permettre un flux d'eau à travers la membrane, un gradient de concentration est créé entre l'alimentation – contenant des chlorures de sodium, magnésium, potassium, calcium par exemple – et le perméat. Pour cela, des solutés/agents osmotiques sont dissous dans l'eau, côté perméat, pour concentrer ce côté de la membrane et générer un flux d'eau. Les solutés/agents osmotiques doivent respecter plusieurs critères/propriétés, incluant : une grande pression osmotique, facilité de régénération, absence de toxicité, stabilité et solubilité dans l'eau, et avoir un faible flux inverse à travers la membrane (du perméat vers le rétentat).^{3,344} Parmi les agents osmotiques, le sucrose est souvent utilisé dans la littérature dans les études de membranes en osmose pour le traitement de l'eau.^{47,242,271,345} Malgré une pression osmotique plus faible que d'autres solutés à même concentration (exemples : solutés inorganiques tels que NaCl et KCl), le sucrose est très soluble dans l'eau, naturel, biodégradable, non-toxique, largement disponible, à faible coût et facile à produire.^{346,347} Les méthodes de régénération pouvant être utilisées pour le sucrose sont l'osmose inverse, la nanofiltration ou la distillation membranaire.³⁴⁵⁻³⁴⁸ La grande taille des molécules de sucrose peut être utile à la fois pendant l'étape d'osmose, pour limiter le flux inverse de sucrose vers le rétentat, mais également pour l'étape de régénération permettant un fort taux de rejet, comme schématisé dans la Figure 48.³⁴⁵ C'est pourquoi cet agent osmotique a été utilisé lors de notre investigation des performances de séparation des membranes pour le traitement de l'eau.

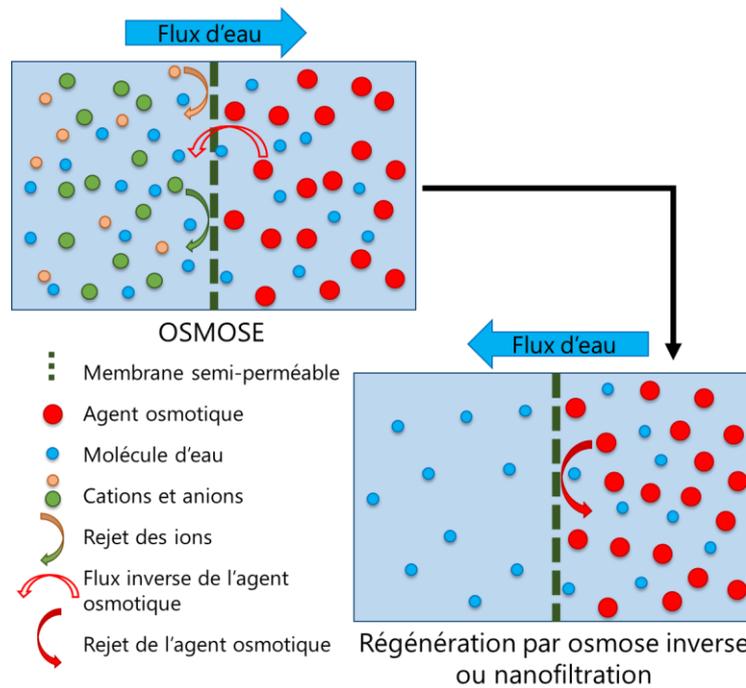


Figure 48 : Schéma du procédé d'osmose et de régénération de l'agent osmotique pour le traitement de l'eau. Adapté de Al-Zuhairi et al.³⁴⁹

Le sucre (sucre de table) a été dissous à 1,0 mol/L dans l'eau, parmi les concentrations en sucre utilisées dans la littérature.^{350,351} L'équation de van't Hoff dans des conditions idéales donne la pression osmotique Π (bar) en fonction de la concentration en soluté : $\Pi = iCRT$, où i est le facteur de dissociation, C est la concentration molaire en agent osmotique (mol/m^3), R est la constante des gaz parfaits ($\text{m}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) et T est la température (K). Pour des solutions de sucre à 1,00 mol/L dans l'eau, la pression osmotique Π équivaut alors à 25 bars à 25 °C. Dans un but comparatif, en dehors du cadre du traitement de l'eau, l'utilisation d'acide chlorhydrique (1,00 mol/L) dans le perméat, en remplacement du sucre, a également été étudiée, soit à une pression osmotique idéale de 50 bars.

Pour cette étude du potentiel des membranes à base de nanomatériaux Na-bentonite pour le traitement de l'eau, les capacités de rejet des cations potassium (K^+), sodium (Na^+), magnésium (Mg^{2+}) et calcium (Ca^{2+}) ont été évalués. Les sels KCl (99,0 – 100,5 %), NaCl ($\geq 99,0$ %), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,0 – 102,0 %) et $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (≥ 99 %) de Sigma Aldrich ont été utilisés pour préparer une solution d'alimentation à 0,100 mol/L de chaque cation, une concentration en sels couramment utilisée dans la littérature dans ce contexte.^{47,242,271,345}

Les concentrations en cations dans le perméat, en milieu sucre 1,00 M, ont été déterminées par analyse ICP, comme précédemment. Cependant, pour prendre en compte les effets de matrice par la présence de sucre dans les échantillons, la matrice de la gamme d'étalonnage a été modifiée par l'ajout de sucre dans les mêmes proportions que dans les échantillons de perméat. Le Tableau 13 reprend les caractéristiques des solutions utilisées au rétentat (alimentation) et au perméat au début des expériences (à $t = 0$ h).

Tableau 13 : Composition des solutions au rétentat et au perméat au début des expériences ($t = 0$ h)

Solution rétentat à $t = 0$ h		Solution perméat à $t = 0$ h	
Ions	[ion]	Agent osmotique	concentration
K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	$0,100 \pm 0,015$ mol/L	Sucrose ou HCl	1,00 mol/L

3.2.4.2. Résultats

L'évolution des taux de rejet des cations K^+ , Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} à travers une membrane Na-bentonite/PVDF, de type BE-S-4-5 (20 mg de BE), est tracée au cours du temps avec l'agent osmotique sucrose à 1,0 M dans la Figure 49a. Le taux de rejet diminue dans le temps, avec une vitesse de perméation qui augmente au fil des heures, jusqu'à atteindre 68,2 à 80,6 % de rejet au bout de 3 jours. L'expérience n'a pas été réalisée sur un temps plus long, mais les taux de rejet n'ayant pas atteint de plateau/stabilisation au bout de 3 jours de test, il est prévisible que ces taux de rejet continuent de baisser après plus de 3 jours.

L'ordre de perméation des cations concorde avec les précédentes observations : les ions monovalents passent plus rapidement à travers la membrane que les ions bivalents. Les caractéristiques d'hydratation des ions (rayons hydratés et énergies libres de Gibbs, Annexe 9) permettent également d'expliquer cet ordre de passage.

Avec l'acide chlorhydrique au perméat, les taux de rejet sont plus faibles au bout de 72 h qu'avec le sucrose (voir Figure 49b). Cette diminution des taux de rejet des cations avec HCl au perméat, traduisant une augmentation de la vitesse de perméation des ions à travers la membrane, peut être expliquée par la diminution de la viscosité du perméat. En effet, la viscosité de l'acide chlorhydrique à 1,0 M dans l'eau à 20 °C est proche de celle de l'eau, qui est environ 3 fois inférieure à celles du sucrose à 20 °C à 1,0 M.³⁵²⁻³⁵⁴ L'augmentation de la viscosité du perméat avec le sucrose semble donc gêner la perméation des ions,³³² ce qui pourrait être limité en réalisant les expériences sous agitation.

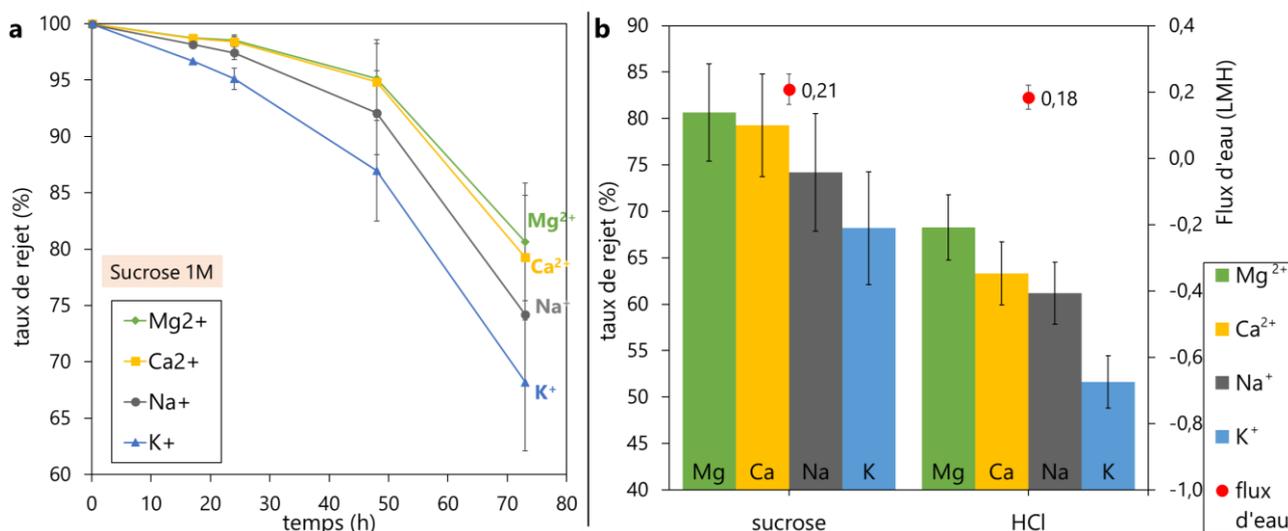


Figure 49 : (a) Taux de rejet des ions K^+ , Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} au cours du temps à travers une membrane hybride Na-bentonite/PVDF avec l'agent osmotique sucrose 1,0 M ; (b) taux de rejet des 4 cations (axe vertical de gauche) et flux d'eau (axe vertical de droite) avec différents agents osmotiques : sucrose (1,0 M) et HCl (1,0 M), après 72 h d'expérience.

Les flux d'eau avec les deux agents osmotiques (sucrose et acide chlorhydrique) sont similaires, de 0,21 et 0,18 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ respectivement. Cette similitude est assez étonnante car la pression osmotique idéale théorique de HCl est deux fois plus grande que celle du sucrose à concentration identique. Ces flux d'eau s'apparentent à des flux obtenus par d'autres travaux de séparation membranaire par osmose directe utilisant des nanomatériaux, dont certains sont listés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Exemples de performances de désalinisation (taux de rejet de Na⁺ et flux d'eau) avec des membranes à base de nanomatériaux, en osmose directe avec le sucre.

Matériaux 2D/support	Alimentation NaCl (mol/L)	Concentration sucre (mol/L)	Taux de rejet de Na ⁺ (%)	Flux d'eau (LMH)
Na-bentonite / PVDF (ce travail)	0,1 (en mélange avec KCl, MgCl ₂ , CaCl ₂)	1	74,2	0,21
Oxyde de graphène réduit traité / nylon ²⁴²	0,1	3	99,6	0,42
Ti ₃ C ₂ T _x (MXène) / polyamide ²⁷⁶	0,1	0,2	98,6	0,29
Aryl-MoS ₂ / nylon ⁴⁷	0,1	2	93,9	4,37
MoS ₂ -Li ⁺ / PVDF ³⁵⁵	0,1	2	96	1,35
Graphène - oxyde de graphène ³⁵⁶	0,1	3	97	0,5

Afin d'augmenter le flux d'eau à travers ces membranes à base d'argile, l'augmentation de la concentration en sucre dans le perméat, à 2,0 ou 3,0 M, permettrait d'atteindre des flux d'eau plus compétitifs. Cependant, malgré ce flux d'eau encourageant, le taux de rejet reste trop faible par rapport à ceux obtenus dans la littérature, plutôt entre 90 et 100 %, comme reporté dans le Tableau 14. Bien que les conditions expérimentales soient différentes dans les travaux de la littérature (alimentation avec uniquement NaCl, concentrations en sucre différentes), les taux de rejet resteront à priori faibles au vu de la distance interfeuille de la Na-bentonite.

3.2.5. Perspectives

Pour les membranes composites Na-bentonite/PVDF, il serait intéressant de réaliser des modifications du matériau afin d'améliorer ses performances de séparation et de rejet, tout en maintenant un flux de perméation des molécules d'eau comparable à ce qui est proposé dans la littérature. Ces modifications consisteraient par exemple à modifier l'espace interfeuille TOT de la montmorillonite par l'intercalation d'atomes ou molécules,³⁴³ ou à fonctionnaliser la surface des feuillets par greffage.^{357,358}

Dans le cadre du traitement de l'eau, il serait intéressant d'étudier cette membrane en l'état, à base de Na-bentonite non modifiée, sur la séparation d'espèces plus grosses, de taille supérieure à l'espace interfeuille, comme des molécules organiques (sucre), des protéines, des bactéries, des micropolluants, etc.¹

À l'exception du flux d'eau, comparable à l'état de l'art des membranes constituées de matériaux 2D, les membranes hybrides Na-bentonite/PVDF ne sont pas particulièrement sélectives à un ou plusieurs ions, parmi ceux étudiés. Or, comme présenté dans le Chapitre 1, la structure cristallographique de la Na-bentonite ne présente pas de pores/trous moléculaires dans ses nanofeuillets, tandis que les feuillets du matériau 2D H₃Sb₃P₂O₁₄ semblent présenter des caractéristiques poreuses dans sa structure. Cette porosité moléculaire potentielle de H3 pourrait engendrer de meilleures performances de séparation des ions que la Na-bentonite. C'est pourquoi, la prochaine partie de ce chapitre s'intéresse à ce matériau 2D, également à forte densité de charge surfacique, et à ses capacités de séparation membranaire.

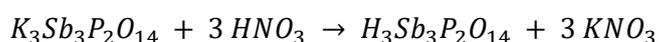
3.3. MEMBRANE H3 POUR LA SÉPARATION DES IONS

3.3.1. Synthèse et exfoliation de H3

La synthèse de poudres de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ s'effectue en trois étapes : la synthèse de son précurseur $K_3Sb_3P_2O_{14}$, puis l'échange cationique de K^+/H^+ et le lavage et séchage de H3. La première étape a été réalisée par une précédente doctorante du laboratoire, Dr Lina Cherni, en suivant le protocole décrit par Piffard *et al.*,³⁵⁹ qui consiste à chauffer à 300 °C sous air un mélange stœchiométrique de phosphate de monoammonium ($NH_4H_2PO_4$), d'oxyde d'antimoine(III) (Sb_2O_3) et de nitrate de potassium (KNO_3) pendant 4 h, puis à 1000 °C pendant 24 h. Les conditions de la synthèse, décrites par Cherni,¹⁰⁷ sont disponibles en Annexe 10.

Le matériau $H_3Sb_3P_2O_{14}$ a ensuite été préparé par échange ionique en solution aqueuse, décrit par Piffard *et al.*,^{144,360} suivant l'Équation 3-5.

Équation 3-5



Cette étape consiste à réaliser trois cycles définis comme suit : (i) une dispersion de 20 g de la poudre blanche de K3 dans 1 L d'acide nitrique concentré (7,5 M) dans un erlenmeyer monté d'un réfrigérant à eau, chauffé à 50 °C et mis sous agitation magnétique (280 rpm) pendant 24 h ; puis (ii) une centrifugation à 4500 g pendant 2 min. Le troisième cycle a été réalisé à 80 °C et pendant 48 h pour assurer un échange complet des cations K^+ en H^+ et le mélange a été centrifugé pendant 3 min.

La dernière étape de la synthèse, le lavage de la poudre blanche de H3 à l'éthanol, permet de retirer les ions nitrate NO_3^- restants, par centrifugation successive pendant 3 min à 5000 g, en retirant le surnageant et en le remplaçant par une nouvelle solution d'éthanol entre chaque centrifugation, jusqu'à ce que le surnageant ait atteint pH neutre. Le séchage du solide a été réalisé à 70 °C pendant environ 24 h. La synthèse est détaillée en Annexe 11. Cette poudre blanche, dont la caractérisation présentée dans la section suivante prouve la synthèse réussie de H3, a été exclusivement utilisée pour les travaux de cette thèse.

Comme évoqué dans le Chapitre 1, la poudre ainsi formée s'exfolie directement au contact de l'eau ultrapure (Millipore, 18,2 M Ω .cm),⁴ sans agitation ni autres techniques physiques ou chimiques d'exfoliation, pour former une suspension colloïdale de nanofeuillets, d'environ 1 nm d'épaisseur et de 2 à 3 μ m de large. L'exfoliation a également été observée au microscope optique (AxioScope A1, Zeiss) avec de l'eau distillée et de l'eau douce.

Après dispersion et exfoliation dans l'eau, une étape de dialyse peut être ajoutée à la synthèse pour réduire jusqu'à moins d'1 ppm la quantité de nitrate dans la suspension. Cette étape, nécessaire pour les études de physico-chimie structurales de ces suspensions colloïdales, n'est pas nécessaire pour les travaux de recherche détaillés ici. Elle consiste à introduire une concentration donnée d'une suspension de H3 dans l'eau dans un boudin de dialyse en cellulose, placé dans un cristalliseur d'eau. L'eau est remplacée toutes les 24 h jusqu'à ce que la concentration en ion nitrate descende en dessous de 1 ppm, par test nitrate, type JBL.⁸⁷

3.3.2. Caractérisation de H3

La poudre blanche de H3 a été caractérisée par diffraction des rayons X (modèle Bruker D2 Phaser,

⁴ L'eau utilisée pour les synthèses, les exfoliations de H3, les préparations de solutions et les dilutions est exclusivement de l'eau ultrapure Millipore, 18,2 M Ω .cm à température ambiante.

Cu-K α , $\lambda=0,1541$ nm) et le diffractogramme obtenu, donné en Figure 50a, a été comparé aux fiches PDF (« powder diffraction file ») disponibles des composés $H_3Sb_3P_2O_{14}\cdot nH_2O$, dont la fiche n°00 – 040 - 0218, de $H_3Sb_3P_2O_{14}\cdot 5H_2O$. Ce dernier composé correspond le mieux à la poudre synthétisée et a été ajouté à la figure. Les pics d'indices $00l$ ((003) à 9,6 °, (006) à 19 °, (009) à 28,7 °, (0012) à 38,6 °) ainsi que d'autres pics caractéristiques de H3 sont présents, montrant la synthèse réussie de H3.

Le matériau H3 synthétisé et dispersé à forte concentration dans l'eau peut également être centrifugé pour récupérer : (i) une phase « surnageant », moins concentrée en nanofeuillets et composée des feuillets les plus petits ; (ii) une phase « gel », plus concentrée et contenant les feuillets de plus grandes tailles ; et (iii) la phase solide, qui comprend les impuretés solides.^{107,149} Ce prétraitement par centrifugation, qui peut être qualifié de purification de H3, a été réalisé en préparant une suspension à 10 g/L de H3 dans de l'eau, agitée pendant 2 h par agitation magnétique (300 rpm), puis centrifugée à 3600 g pendant 15 min (centrifugeuse Jouan B4i). La centrifugation a été renouvelée une fois pour assurer une bonne séparation des phases. Une photo d'un échantillon après centrifugation est proposée dans la Figure 50b, montrant en haut du tube la phase « surnageant », en bas du tube la phase « gel » plus dense, et au fond du tube la phase solide. Une variation de couleurs, du rouge au violet, est visible de haut en bas. Ce sont des couleurs structurales, de différentes longueurs d'onde λ diffractées par le matériau lamellaire H3, qui peuvent être reliées à la période lamellaire d de ce dernier par l'Équation 3-6.¹⁵⁰

Équation 3-6

$$\lambda = 2nd \times \sin(\theta),$$

où n est l'indice de réfraction de l'eau ($n = 1,333$) et θ est l'angle d'incidence, avec $\sin(\theta) = 1$ pour une incidence normale ($\theta = \pi/2$). La période lamellaire correspond à la distance interfeuille. Ainsi, cette augmentation de la longueur d'onde observée de bas en haut de l'échantillon (d'environ 400 nm, violet, à environ 700 nm, rouge), lorsque la concentration en nanofeuillets diminue (ici par centrifugation), traduit une augmentation de la période lamellaire de H3. Ce phénomène a été prouvé analytiquement dans plusieurs rapports.^{87,107,149,150,361} Pour les travaux de cette thèse, la limite entre les deux phases surnageant et gel a été définie arbitrairement entre la couleur jaune et la couleur verte.

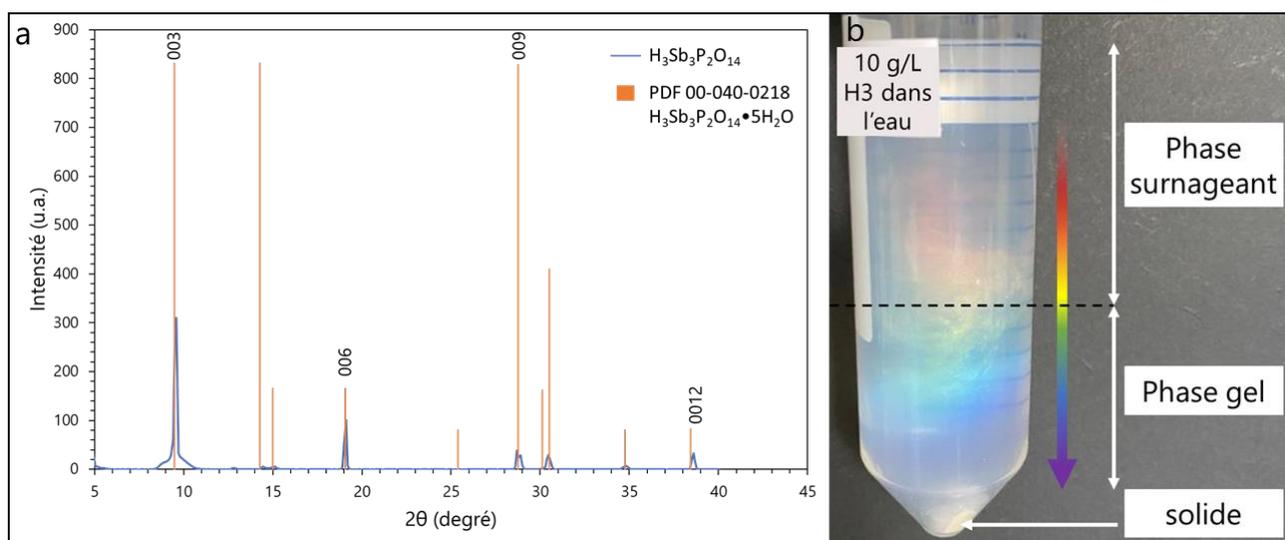


Figure 50 : (a) Diffractogramme de la poudre de H3 après synthèse et fiche PDF n°00-040-0218 de $H_3Sb_3P_2O_{14}\cdot 5H_2O$; (b) photo annotée d'un tube à centrifuger contenant 10 g/L de H3 dans l'eau après centrifugation.

Les concentrations en feuillets dans les deux phases, après avoir été séparées et homogénéisées par

agitation magnétique (1 h à 300 rpm), ont été déterminées par analyse thermogravimétrique (voir Annexe 12), à 0,586 % (5,88 g/L) pour la phase surnageant et 1,26 % (12,7 g/L) pour la phase gel. La concentration massique a été calculée à partir de la densité de la phase, mesurée à l'aide d'une balance de précision et d'une pipette jaugée. À chaque nouvelle préparation d'une solution concentrée de H3 centrifugée, les deux phases surnageant et gel ont été analysées par ATG pour déterminer la concentration exacte des deux phases. Plusieurs paramètres, dont la délimitation entre les deux phases, peuvent en effet faire varier la concentration ainsi que la taille des nanofeuillets de H3, d'une préparation à l'autre. Les dimensions des nanofeuillets n'ont pas été déterminées, mais elles sont prévues par MEB ou AFM.

3.3.3. Fabrication de la membrane composite $H_3Sb_3P_2O_{14}/PVDF$

3.3.3.1. Matériels et méthode de fabrication des membranes

Afin de déposer une fine couche de nanomatériaux H3 sur un substrat poreux, la technique de filtration sous vide a également été choisie, comme pour les membranes V_2O_5 et Na-bentonite. Le substrat poreux PVDF, identique aux membranes Na-bentonite, a aussi été utilisé comme support pour H3. Deux pompes à vide ont été utilisées pour les membranes H3 : la pompe à piston, modèle Trittech TR40, à Singapour, ou la pompe à membrane, modèle ME 4C NT Vacuubrand, en France. Les deux pompes ont été opérées à la même pression relative de - 906,6 mbar (ou 106,7 mbar en pression absolue). Le support de filtration, en verre fritté de marque Rocker, également utilisé pour les membranes en bentonite, a été employé pour la même raison.⁵ Après filtration, les membranes ont été mises à sécher sous hotte sur le support à trous en 3D, pendant 24 h, comme pour les membranes V_2O_5 et Na-bentonite, puis conservées dans des boîtes de pétri à température ambiante, protégées de l'humidité par du parafilm.

Les suspensions colloïdales de H3 utilisées pour fabriquer les membranes H3 ont été préparées à partir : (i) de la poudre blanche synthétisée, exfoliée dans l'eau (sans étape de « purification » par centrifugation), (ii) de la phase surnageant après centrifugation, diluée dans l'eau, ou (iii) de la phase gel après centrifugation, diluée dans l'eau. La source de H3 utilisée pour chaque membrane étudiée sera précisée. Pour filtrer typiquement 7,0 mL d'une suspension colloïdale de H3 à 1,00 g/L (paramètres choisis initialement arbitrairement), environ deux heures d'aspiration ont été nécessaires. L'utilisation de la pompe à membrane, dont le profil du débit d'air en fonction de la pression absolue diffère de la pompe à piston (voir Figure 51), a permis de diminuer le temps de filtration à 1 h 20 environ, selon la phase filtrée (surnageant, gel ou non centrifugée).

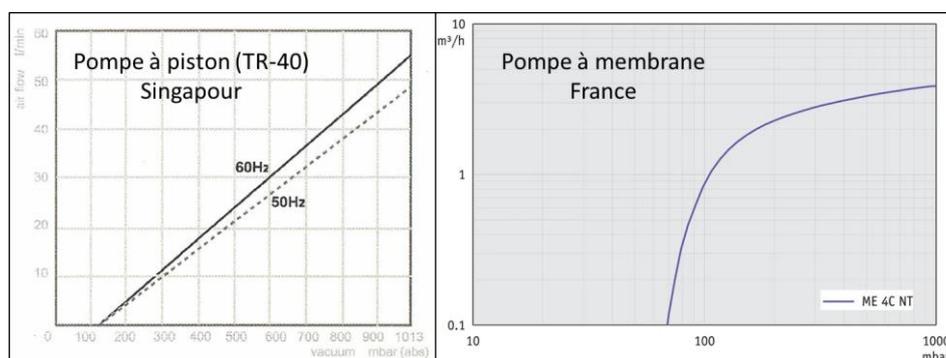


Figure 51 : Profil de débit d'air en fonction de la pression absolue des pompes à piston (gauche) et à membrane (droite).
(Tirés des documentations des pompes)

⁵ Des tests préliminaires de séparation avec des membranes H3 préparées avec les deux supports de filtration, réalisés dans des conditions similaires, n'ont pas montré de différences notables sur la qualité du film déposé.

Une fois séchées, les membranes hybrides H3/PVDF ainsi formées, à partir de différentes phases de H3 (gel, surnageant ou non centrifugée), apparaissent uniformes à l'œil nu, avec une bonne adhérence de la couche de H3 au substrat PVDF, comme observé sur les photos de la Figure 52a-c (a : phase gel ; b : phase surnageant ; c : poudre H3 exfoliée non centrifugée). L'aspect visuel des membranes n'a pas varié entre les deux pompes utilisées. L'ajout d'un filtre supplémentaire (exemple : papier filtre comme pour la membrane V₂O₅) pour homogénéiser le film déposé n'a également pas été nécessaire avec ce nanomatériau. La Figure 52b montre la flexibilité des membranes obtenues, cette flexibilité étant également présente sur les autres membranes.



Figure 52 : Photos de membranes composites H3/PVDF fabriquées à partir de 7,0 mL de suspension colloïdale de H3 à 1,00 g/L issue : (a) de la phase gel, (b) de la phase surnageant, et (c) de la poudre exfoliée non centrifugée.

3.3.3.2. Caractérisation de la membrane à base de H3

Des membranes composites H3/PVDF, préparées à partir de 7,0 mL de la phase gel après centrifugation à 1,00 g/L de H3, ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB Ultra-55, Zeiss). Pour les observations de la tranche de la membrane, cette dernière a été préalablement recouverte d'une fine couche d'or par un évaporateur d'or (sputter coater, Agar). La Figure 53 propose une vue du dessus d'une membrane à deux grossissements, montrant les feuillet de H3 de tailles variables, de quelques centaines de nanomètres à quelques microns de large, sur la surface.

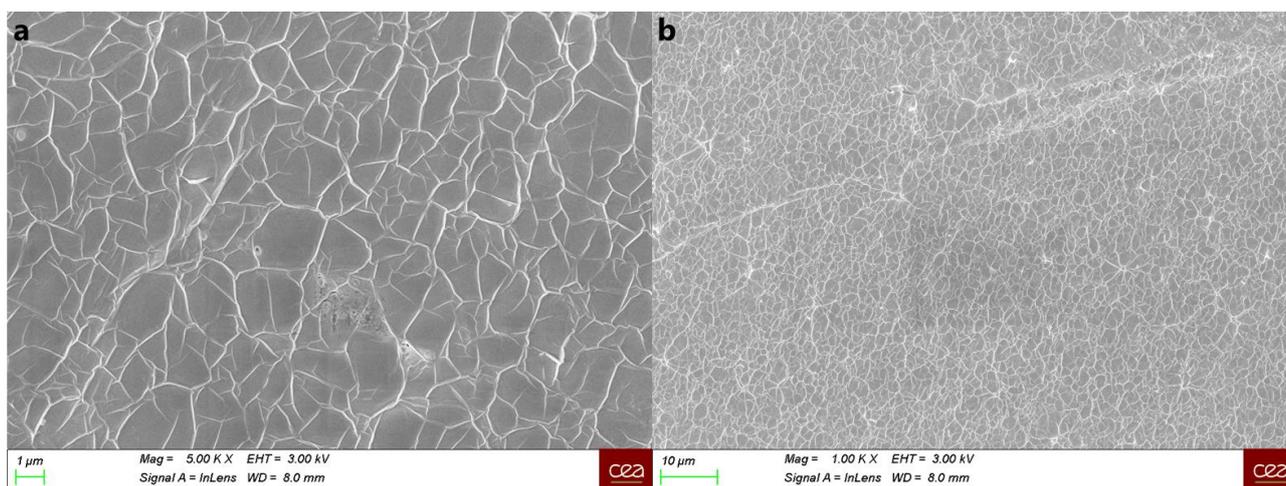


Figure 53 : Images MEB d'une membrane hybride H3/PVDF vue du dessus : (a) grossissement x5000 ; (b) grossissement x1000.

Pour mesurer l'épaisseur de la couche de H3 déposée sur le substrat PVDF, la tranche de la membrane a également été observée au MEB, comme le montre la Figure 54.

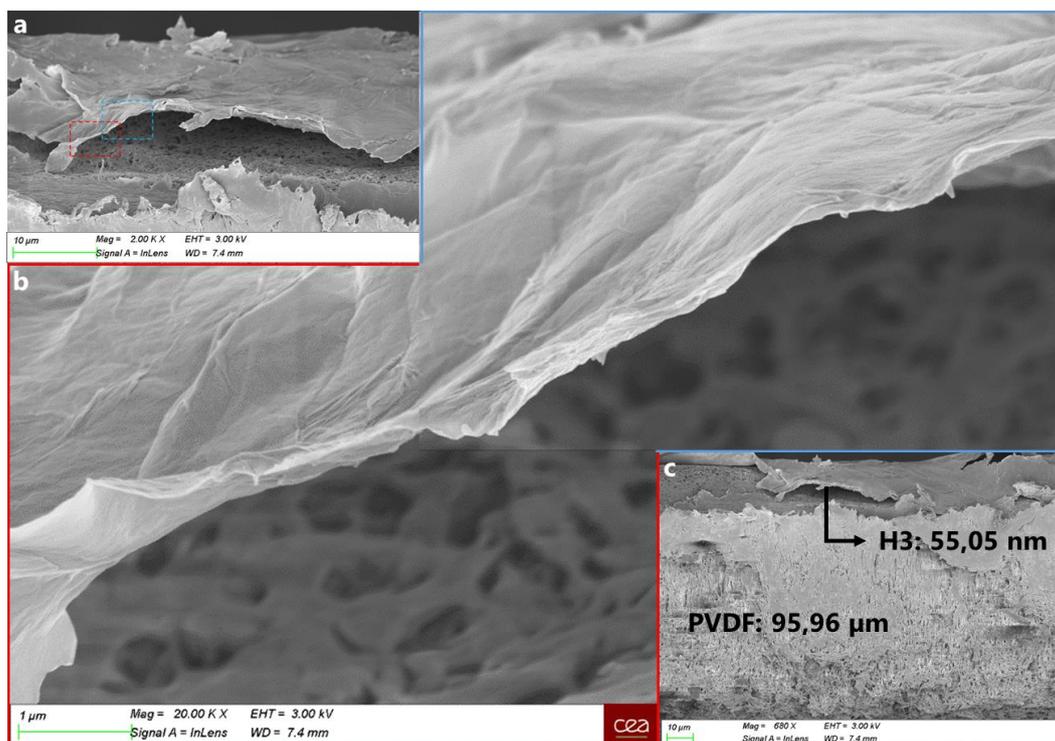


Figure 54 : Images MEB d'une membrane hybride H3/PVDF vue de côté (tranche) : (a) grossissement x2000 ; (b) assemblage de deux images au grossissement x20000 ; (c) grossissement x680 avec annotation des couches H3 et PVDF.

Des acquisitions par EDX pendant l'observation au MEB ont permis d'identifier la correspondance des couches observées (H3 et PVDF). La même zone a été acquise à plusieurs grossissements : (i) x2000 (Figure 54a) où la couche de nanofeuillets de H3 est décollée du substrat PVDF ; (ii) x20000 (Figure 54b) où un assemblage de deux images MEB est proposé, permettant de mesurer approximativement l'épaisseur ; et (iii) x680 (Figure 54c) montrant l'épaisseur totale de la membrane H3/PVDF.

Des mesures de l'épaisseur du film de H3 sur plusieurs zones ont permis de mesurer une épaisseur de $55,05 \pm 45,35$ nm. Cet écart type de presque 100 % peut traduire une très grande variabilité de l'épaisseur mais peut également être due à des altérations de la couche au moment de la découpe de l'échantillon ou des lectures faussées de l'épaisseur en fonction des plans de l'image MEB. Les images MEB complémentaires utilisées pour moyenniser l'épaisseur sont disponibles en Annexe 13. Des expériences complémentaires avec une découpe des membranes par faisceau d'ions focalisé (FIB), technique non disponible au laboratoire, sont prévues, qui permettront également de mesurer précisément l'épaisseur de la membrane formée avec la phase surnageant.

3.3.3.1. Membranes composites H3/PVDF étudiées

Afin d'étudier l'impact des paramètres de fabrication des membranes hybrides H3/PVDF sur leurs capacités de séparation, différentes membranes H3/PVDF ont été préparées et étudiées. Les paramètres de fabrication qui ont été variés sont : (i) le volume de suspension colloïdale filtrée (7,0 mL, 5,0 mL et 3,0 mL), (ii) la concentration de H3 exfolié dans l'eau (1,00 g/L, 0,500 g/L et 0,100 g/L) et (iii) la phase de H3 utilisée (non centrifugée (NC), surnageant (S) et gel (G)).

Les différents types de membranes fabriquées et testées sont listés dans le Tableau 15. La quantité de nanofeuillets de H3 filtrés a été calculée pour chaque membrane, comme pour les membranes V_2O_5 , à partir de la concentration et du volume de suspension filtrée et de la masse molaire de H3 ($M_{H3} = 654,4$ g/mol).

Tableau 15 : Paramètres des suspensions colloïdales de H3 filtrées (phase, concentration, volume et quantité de nanofeuillets) des différents types de membranes H3/PVDF étudiées.

Membranes	Phases H3	Caractéristiques des suspensions colloïdales filtrées		
		Concentrations de H3 (g/L)	Volumes (mL)	Quantités de nanofeuillets de H3 (μmol)
H3-NC-1-7	Non centrifugé	1,00	7,0	11
H3-NC-1-5	Non centrifugé	1,00	5,0	7,6
H3-NC-05-5	Non centrifugé	0,500	5,0	3,8
H3-NC-01-5	Non centrifugé	0,100	5,0	0,76
H3-S-1-7	Surnageant	1,00	7,0	11
H3-G-1-7	Gel	1,00	7,0	11

3.3.4. Performances de séparation des ions métalliques des DEEE

Les membranes à base de nanomatériaux $H_3Sb_3P_2O_{14}$ ont été étudiées pour la séparation des ions métalliques issus des déchets d'équipement électriques et électroniques.

3.3.4.1. Matériels et méthodes

Les membranes à base de H3 ont été testées sur des solutions synthétiques contenant les neuf ions métalliques (Ag^+ , Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+}) dans l'acide nitrique, en concentrations identiques aux solutions préalablement employées pour tester les performances de séparation des membranes bentonite/PVDF. Ces solutions ont été préparées à partir des mêmes produits chimiques décrits dans la section 3.2.3.1. En fonction des flux et de la sélectivité obtenus pour les différents ions, on pourra mettre en évidence des cas de recyclage des déchets pour lesquels l'utilisation de ces membranes est pertinente.

Afin de permettre des comparaisons, les acides sulfurique et chlorhydrique ont également été utilisées (dans le perméat et le rétentat) à la même concentration que l'acide nitrique, 1,00 mol/L, préparés respectivement à partir de H_2SO_4 95-98 % (Sigma Aldrich) et HCl 37 % (VWR). Toutes les solutions ont été mises sous agitation magnétique pendant 30 min à 300 rpm avant d'être utilisées au perméat ou au rétentat. Le Tableau 16 récapitule la composition des solutions d'alimentation (rétentat) et du perméat au début des expériences (à $t = 0$ h).

Tableau 16 : Récapitulatif de la composition des solutions au rétentat et au perméat au début des expériences ($t = 0$ h)

Solution rétentat à $t = 0$ h				Solution perméat à $t = 0$ h	
Ions	[ion]	Acide	[acide]	Acide	[acide]
Ag^+ , Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+}	10,0 ± 1,0 mmol/L	HNO_3	1,00 mol/L	HNO_3	1,00 mol/L
Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+}		H_2SO_4		H_2SO_4	
		HCl		HCl	

Comme détaillé dans la section 3.2.2, une cellule osmotique a été utilisée pour évaluer les capacités de séparation des ions par les membranes hybrides H3/PVDF. La concentration des ions au rétentat et au perméat ont été mesurées par ICP-OES. Les taux et les flux de perméation des ions ont été déterminés au cours du temps ainsi que la sélectivité entre les ions, avec les équations précédemment présentées.

3.3.4.2. Résultats de séparation

3.3.4.2.1. Comparaison entre une membrane H3/PVDF et une membrane PVDF

Dans cette partie, nous avons choisi arbitrairement une membrane produite à partir du matériau H3 non centrifugé, afin d'effectuer une première estimation des performances du procédé de séparation membranaire. Dans une démarche d'optimisation du procédé, l'effet de la taille des feuillets sera étudié par la suite (section 3.3.4.2.5). Une membrane de type H3-NC-1-7 a été testée sur une alimentation contenant les neuf ions métalliques à 10 mmol/L dans 1 M HNO₃ (perméat : HNO₃ 1 M) et la perméation des ions a été suivie au cours du temps. Dans le même temps et pour faire référence, une membrane PVDF, sans dépôt de nanomatériaux H3 par filtration sous vide, a également été testée dans les mêmes conditions. Le graphe de la Figure 55a représente le taux de perméation des ions en fonction du temps de l'expérience. Il montre une perméation de 40,0 % des ions Ag⁺ à travers la membrane H3/PVDF en 144 h (6 jours), correspondant à un flux de perméation de 6,1 mmol.m⁻².h⁻¹. Les ions Pb²⁺ traversent également la membrane avec un taux de perméation de 5,4 % (flux de perméation = 0,89 mmol.m⁻².h⁻¹), suivis par les ions Li⁺ à 0,79 %. Enfin les six autres ions sont presque totalement bloqués par la membrane, avec des taux de perméation inférieurs à 0,25 %. Avec l'échantillon de référence, la membrane PVDF sans H3 (voir Figure 55b), tous les ions présentent un taux de perméation élevé et du même ordre au bout de 6 jours d'osmose, entre 38,7 et 44,0 %. La couche de nanomatériaux apporte donc une sélectivité et permet une séparation significative, principalement entre l'argent et les autres ions.

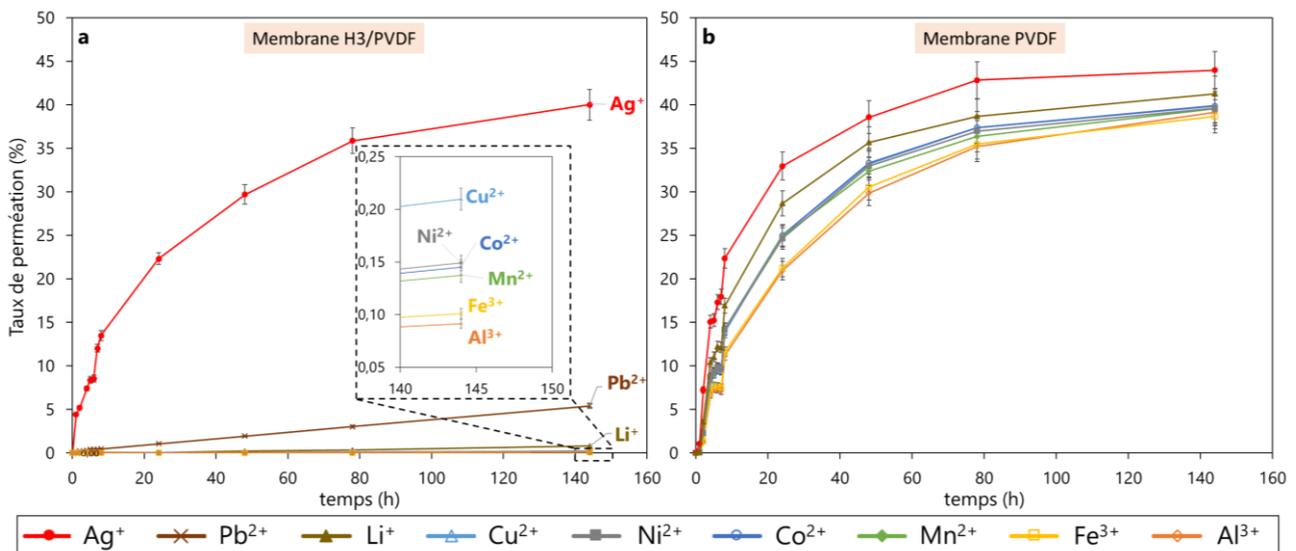


Figure 55 : Taux de perméation au cours du temps des ions Ag⁺, Pb²⁺, Li⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ et Al³⁺ à travers : (a) une membrane composite H3/PVDF et (b) une membrane PVDF.

En effet, sur le plan quantitatif, la Figure 56a donne les sélectivités entre l'argent et les autres ions pour les membranes H3/PVDF et PVDF au bout de 144 h, montrant : (i) une sélectivité très élevée entre l'argent et les ions trivalents Fe³⁺ et Al³⁺ (sélectivité de 397 et 439 respectivement) ; (ii) ainsi qu'avec les ions bivalents Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ (sélectivité entre 191 et 291) ; (iii) une sélectivité de 50 avec le lithium et de 7 avec le plomb, qui est donc la plus faible. La Figure 56b fournit la composition élémentaire de l'alimentation et l'évolution de la composition au perméat à différents temps de l'expérience. La membrane hybride H3/PVDF permet ainsi de passer d'une solution à neuf métaux, avec une composition molaire d'environ 11 % pour chaque ion, à une solution enrichie d'un facteur 8,6 en argent à 95,6 %, contenant 3,6 % de plomb en 8 heures de perméation. L'enrichissement en argent diminue au cours du temps, car les autres ions, y compris principalement le plomb, continuent de passer à travers la membrane.

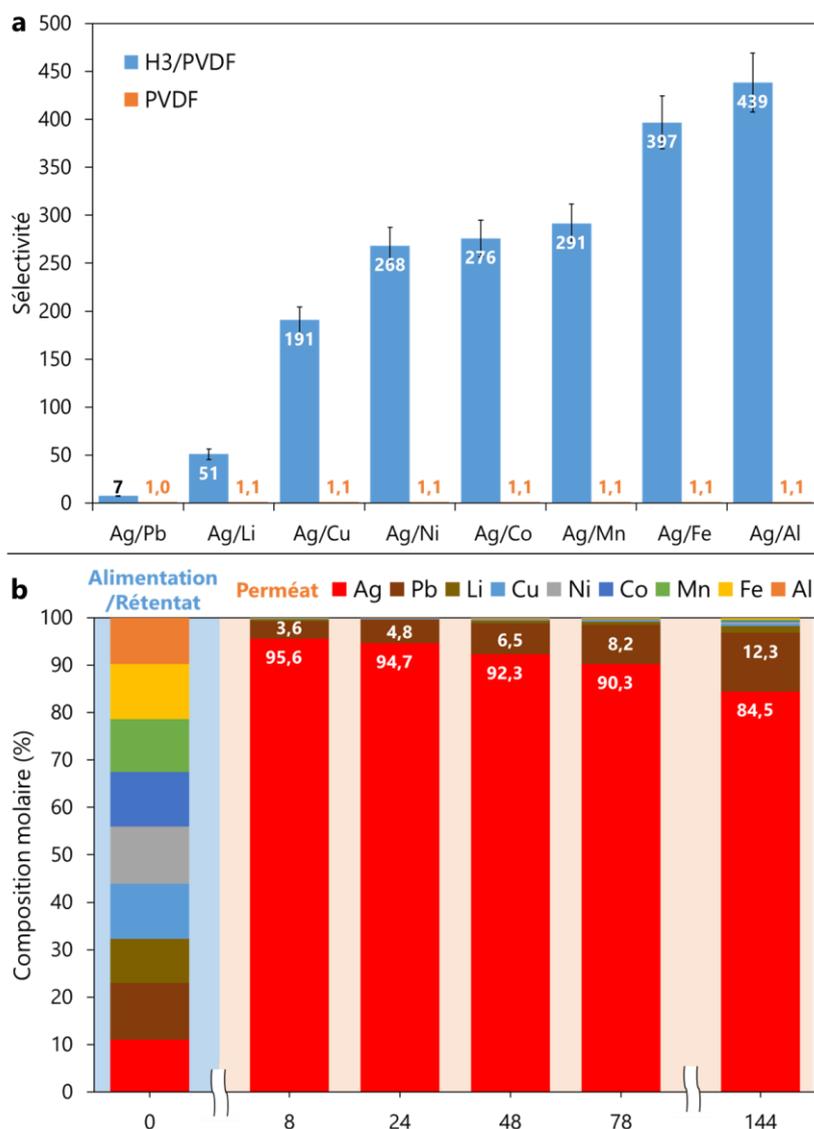


Figure 56 : (a) Sélectivité de l'argent avec les membranes H3/PVDF et PVDF après 144 heures de test ; (b) composition molaire en ions dans l'alimentation et dans le perméat au cours du temps.

Ces résultats de perméation des ions et de séparation sélective de l'argent majoritairement, sont particulièrement intéressants, d'autant plus que l'argent est un métal précieux présent dans de nombreux déchets électriques et électroniques, comme cela a été évoqué précédemment. On peut penser par exemple à la séparation des métaux après lixiviation des panneaux solaires qui contiennent de l'argent, du plomb et de l'aluminium.

3.3.4.2.2. Comparaison avec l'état de l'art

Ces performances de séparation de l'argent sont comparées, dans le Tableau 17, à des procédés permettant d'obtenir des taux d'extraction de l'argent de 80 à 100 % avec des puretés supérieures à 80/90%, dans diverses applications.

Les procédés de lixiviation et de précipitation sélectives de l'argent,³⁶²⁻³⁶⁸ l'électrodéposition³⁶⁹⁻³⁷¹ l'extraction solide-liquide (résine échangeuse d'ions),^{372,373} liquide-liquide (par solvant)^{366,374} et l'électrolyse^{375,376} ont déjà montré leur capacité à extraire sélectivement l'argent d'un mélange de métaux. L'électrolyse est plutôt appliquée à des solutions d'alimentation riches en argent, ce qui n'est pas le cas des solutions de lixiviation des DEEE.^{375,376} De plus, tout comme l'électrodéposition, ces deux techniques utilisent de l'électricité, générant des coûts d'opération supplémentaires. Pour la

récupération de l'argent des panneaux photovoltaïques, les lixiviats sont généralement simples, constitués de Ag avec Cu, Al et/ou Pb. Dans ce cadre, lors de l'électrodéposition de l'argent à la cathode, la pureté et l'efficacité sont élevées mais la présence de plomb ou d'autres impuretés et leur oxydation à l'anode conduit à une plus grande consommation d'électricité. Pour le recyclage de déchets électroniques ou pour la récupération de l'argent depuis des eaux usées, les mélanges sont beaucoup plus complexes, ce qui nécessite l'utilisation de moyens de purification (précipitation, extraction par solvant, résines échangeuses d'ions) qui consomment de grandes quantités de produits chimiques. Comme nous le montrerons dans le Chapitre 4, la membrane H3 est réutilisable, ce qui limite la consommation de réactifs par notre procédé membranaire.

L'extraction sélective de l'argent a aussi été démontré avec des procédés d'adsorption avec des matériaux 2D notamment (F-WS₂, oxyde de graphène, MoS₂).^{247,377-379} Plus marginalement, des membranes liquides ou échangeuses d'ions en électrodialyse³⁸⁰⁻³⁸³ ont également fait leur preuve pour séparer l'argent de mélanges contenant d'autres métaux. Nos recherches bibliographiques n'ont en revanche pas révélé l'existence de membranes à base de nanomatériaux pour la séparation sélective de l'argent.

Le taux de perméation/extraction de l'argent avec les membranes H3/PVDF est limité à 40 %, voire 50 % (voir résultats ultérieurs), avec le système étudié, soit un taux environ deux fois inférieur à la littérature. Toutefois, la pureté de l'argent obtenue est comparable aux performances de ces autres procédés reportés dans la littérature. Une future étude technico-économique du procédé membranaire développé avec le matériau H3 permettra d'évaluer sa faisabilité industrielle, en comparaison avec ces procédés.

Tableau 17 : Exemples de procédés de séparation de l'argent pour diverses applications et efficacités associées.

Applications	Mélanges initiaux	Procédés	Puretés Ag (%) (forme)	Taux d'extraction (%)	Références
Recyclage des DEEE	Ag, Pb, Li, Cu, Ni, Co, Mn, Fe et Al 10,0 mmol/L	Membrane composite H3/PVDF (osmose directe)	95,6 (8h) 84,5 (144h) (Ag ⁺ milieu nitrate)	13,5 (8h) 40,0 (144h)	Ce travail
Recyclage des circuits imprimés (DEEE)	Ag: 0,49%, Cu: 12,56%, Au: 0,08%, Pd: 0,04%	Lixiviation (H ₂ SO ₄) et précipitation (NaCl)	N.A. (AgCl + Cu)	93	Andreola <i>et al.</i> ³⁶⁵
	Ag: 930 ppm, Cu: 19 wt.%, Au: 315 ppm, Pd: 110 ppm	Lixiviation (HNO ₃), précipitation (NaCl)	« pure » (AgCl, Ag ₂ O et Ag métal)	82,7	Naseri Joda <i>et al.</i> ³⁶³
	Ag: 0,053 wt%, Al: 1,43 wt%, Cu: 13,83 wt%, Fe: 1,47 wt%, Ni: 0,32 wt%, Sn: 1,70 wt%, Zn: 0,043 wt%	Lixiviation sélective (H ₂ SO ₄ et H ₂ O ₂), précipitation (NaCl), solubilisation (NH ₄ OH) et réduction (citrate de sodium)	« pure » (nanoparticules d'Ag)	100	Caldas <i>et al.</i> ³⁶²
Traitement d'effluents contenant des métaux	Ag et Cu : 0,5 mM Ag et Cd : 0,5 mM Ag et Zn : 0,5 mM milieu nitrate	Membrane liquide supportée (support: cellulose triacétate, plastifiant: o-nitrophényl-pentyléther, vecteur ionique: calix[4]pyrroles), perméat: Na ₂ S ₂ O ₃	94,1 (Cu) 98,2 (Cd) 94,6 (Zn) (Ag ⁺ milieu nitrate)	98,9 (Cu) N.A. (Cd) 93,66 (Zn)	Nowik-Zajac <i>et al.</i> ³⁸¹
	Ag, Pb, Cd, Cu, Zn, Mg, Co et Ni: 50 mg/L milieu nitrate	Adsorption par des microcristaux de nanofeuillets de F-WS₂	N.A. (très sélectif) (Ag ⁺ milieu nitrate)	81,5	Wang <i>et al.</i> ³⁷⁸
	Ag: 4,78 mg/L, Na: 795 mg/L, K: 561 mg/L, Mg: 775 mg/L, Ca: 774 mg/L, Cu: 84,2 mg/L, Zn: 81,6 mg/L	Adsorption par de l' oxyde de graphène greffé au thiol (3D)	N.A. (très sélectif) (Ag ⁺ milieu nitrate)	96,8	Zhang <i>et al.</i> ³⁷⁹
	Ag: 10 mM Cu: 10 mM Milieu nitrate	Electrodialyse (membrane échangeuse de cations: « selemion CMV »+PEI et d'anions: « PC Acid 60 »), électrolyte: Na ₂ SO ₄	~95	~31	Tekinalp <i>et al.</i> ³⁸³ (étude similaire ³⁸²)
Traitement d'effluents (eaux de lavage d'une usine de photographie)	Ag: 51,3 mg/L, Na: 102,6 mg/L, K: 175,4 mg/L, Al: 154,5 mg/L, NO ₃ ⁻ : 379,2 mg/L, NO ₂ ⁻ : 76,5 mg/L, SO ₄ ²⁻ : 315,8 mg/L	Membrane liquide émulsionnée (surfactant (Span-80), vecteur mobile (D2EHPA) et solvant (kérosène sulfoné)) et réduction (H ₃ PO ₂) dans phase perméat	99,98 (Ag métal)	99,24	Tang <i>et al.</i> ³⁸⁰
Recyclage des panneaux	Ag: 128 g/m ³ , Al: 527 g/m ³	Extraction liquide-liquide (TOPO*) et	99,96	94,13	Cho <i>et al.</i> ³⁷⁴

photovoltaïques	dans HNO ₃	récupération (thiourée, Th=SC(NH ₂) ₂)	(Ag(Th) ₃ ⁺)		
	Ag: 1,5 g/L, Cu: 16,3 g/L, Al: 5,9 g/L, Nitrate: 70,5 g/L	Précipitation Cu, séparation hydrothermale Al puis précipitation Ag (NaCl)	98,1 (AgCl)	>99	Han <i>et al.</i> ³⁶⁷
	Ag: 100 mg/L, Cu: 20 mg/L, Pb: 10 mg/L dans H ₂ SO ₄	Electrocatalyse sélective (Pt/AC, H ₂ et air) puis électrowinning (anode et cathode en platine)	>99 (Ag métal)	86,4	Yashas <i>et al.</i> ³⁸⁴
Traitement des eaux usées de galvanoplastie	Ag: 200 mg/L Cyanide: 150 mg/L	Électrodéposition (cathode acier, anode graphite)	90,2 (Ag métal)	99,8	Gao <i>et al.</i> ³⁶⁹
Traitement de concentrés de flottation de cuivre (Lubin, KGHM, Pologne)	Ag: 50,7 mg/L, Cu: 3650 mg/L, Pb: 4780 mg/L, Co: 33,3 mg/L, Ni: 5,8 mg/L, Fe: 94 mg/L, Cl ⁻ : 150k mg/L	Électrodéposition sélective (disques d'ultramicro-électrodes d'or et de platine)	« très haute pureté » (Ag métal)	N.A.	Kowalska <i>et al.</i> ³⁷⁰
Traitement des eaux usées d'argenture	Ag: 1000mg/L KOH et KCN	Électrodéposition (avec champ électrique pulsé, anode : graphite poreux, cathode : acier)	« high purity » (Ag métal)	99	Su <i>et al.</i> ³⁷¹
Traitement des films radiographiques usés	Ag: 8,83 g/kg de film radio usé	Lixiviation ([FeEDTA] ⁻ , Na ₂ S ₂ O ₃ et Na ₂ SO ₃) et réduction par KBH ₄	99,5 (Ag métal)	95,8	Zhouxiang <i>et al.</i> ³⁶⁴
Extraction de métaux précieux (cuivre « unalloyed copper, SRM »)	Ag: 47,4 ppm, Cu: 99,9%, Zn: 405 ppm, Fe: 147 ppm, Sn: 50 ppm, Pb: 26,5 ppm, Ni: 11,7 ppm	Lixiviation (HNO ₃ + sodium tetraborate + trisodium citrate) puis extraction liquide-liquide (formazan dans dichloro-méthane) et récupération (HNO ₃)	>99% (Ag milieu nitrate)	94	Grote <i>et al.</i> ³⁶⁶
Extraction de l'argent de minerais	Ag: 25 mg/L, Cu: 18 g/L, Ca: 56 g/L, Mg: 1 g/L, Ni: 20 mg/L, Pb: 400 mg/L, Zn: 350 mg/L, Br: 20 g/L, HCl: 10 g/L	Résine échangeuse d'ions (d'anions faibles, groupe fonctionnel polyamine)	72	~100	Virolainen <i>et al.</i> ³⁷³
Extraction de l'argent d'eaux usées	Ag: 5 mg/L, Na: 120 mg/L; Ca: 60 mg/L; Mg: 10 mg/L	Résine échangeuse d'ions (« Ambersep GT74 », groupe fonctionnel thiol)	99	>90	Nawaz <i>et al.</i> ³⁷²

*TOPO : oxyde de trioctylphosphine

3.3.4.2.3. Discussion préliminaire du mécanisme de transport des ions

Les flux de perméation des neuf ions ont été tracés sur la Figure 57 en fonction de leurs rayons hydratés, déjà introduits dans la section 3.2.3.2.2.

D'après les données de Marcus et Nightingale, l'argent, qui passe à travers la membrane avec le flux de perméation le plus élevé, présente le plus faible rayon hydraté (2,12 Å selon Marcus et 3,41 Å selon Nightingale). À l'inverse, les ions possédant des rayons hydratés supérieurs : (i) à environ 4,02 Å selon Nightingale, ou (ii) à une valeur comprise entre 2,61 et 2,86 Å selon Marcus, ne passent quasiment pas à travers la membrane après 144 h d'expérience. Ces deux premières observations suggèrent un mécanisme basé sur de l'exclusion stérique par la membrane H3/PVDF. En revanche, les comportements des ions Li^+ et/ou Pb^{2+} sont plus étonnants. En effet, le plomb passe plus rapidement que le lithium à travers la membrane (à concentration initiale identique), alors que le plomb possède un rayon hydraté supérieur au lithium d'après les deux modèles. Les ions Pb^{2+} devraient passer moins rapidement que les ions Li^+ , si seule la différence de rayons hydratés est prise en compte.

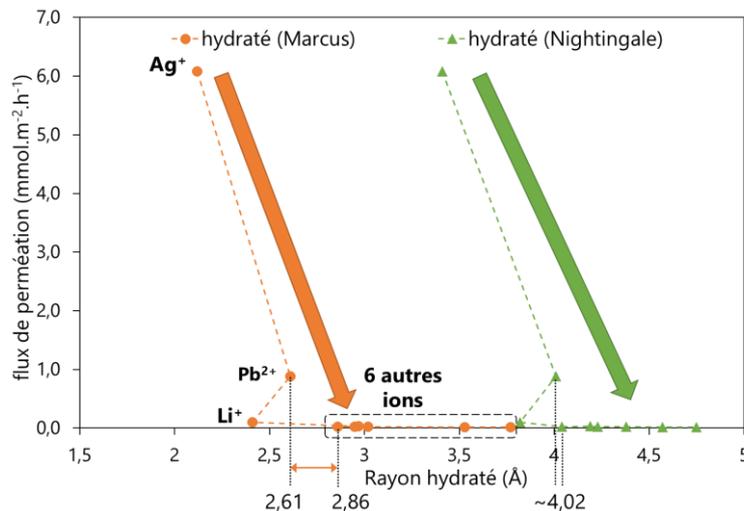


Figure 57 : Flux de perméation des ions Ag^+ , Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} (alimentation 10,0 mmol/L) à travers une membrane hybride H3/PVDF au bout de 144 h en fonction des rayons hydratés (Marcus³³⁴ en orange et Nightingale³³³ en vert) des cations.

Les données expérimentales ont également été comparées aux énergies libres d'hydratation de Gibbs. Cependant, l'énergie libre d'hydratation de Pb^{2+} (- 1425 kJ/mol) est inférieure à celle de Li^+ (- 475 kJ/mol) (voir Annexe 9), ce qui devrait également conduire à une perméation moins rapide des ions Pb^{2+} par rapport aux ions lithium. Certains paramètres, comme le pH (expérience en milieu HNO_3) et la température, peuvent également impacter la force de la sphère d'hydratation des ions³³² et donc la perméation des ions.

Avant d'étudier davantage les mécanismes de transport des ions à travers la membrane, les effets de la variation de certains paramètres sur les capacités de séparation ont aussi été étudiés.

3.3.4.2.4. Étude de la variation de la quantité de nanomatériaux et donc de l'épaisseur de la membrane

Les performances de séparation de membranes hybrides H3/PVDF, fabriquées à partir de différentes quantités de H3, de 11 à 0,76 μmol avec la phase non centrifugée (voir Tableau 15), ont été comparées après 72 h de test. La Figure 58a donne le flux de perméation des ions à travers ces différentes membranes. La diminution de la quantité de nanomatériaux, et par conséquent la diminution de l'épaisseur de la membrane, entraîne une augmentation du flux de perméation de

tous les ions. Cette augmentation des flux de perméation, bien qu'intéressante par exemple pour les ions argent, entraîne également une baisse de la sélectivité et donc de la pureté de l'argent récupéré dans le perméat.

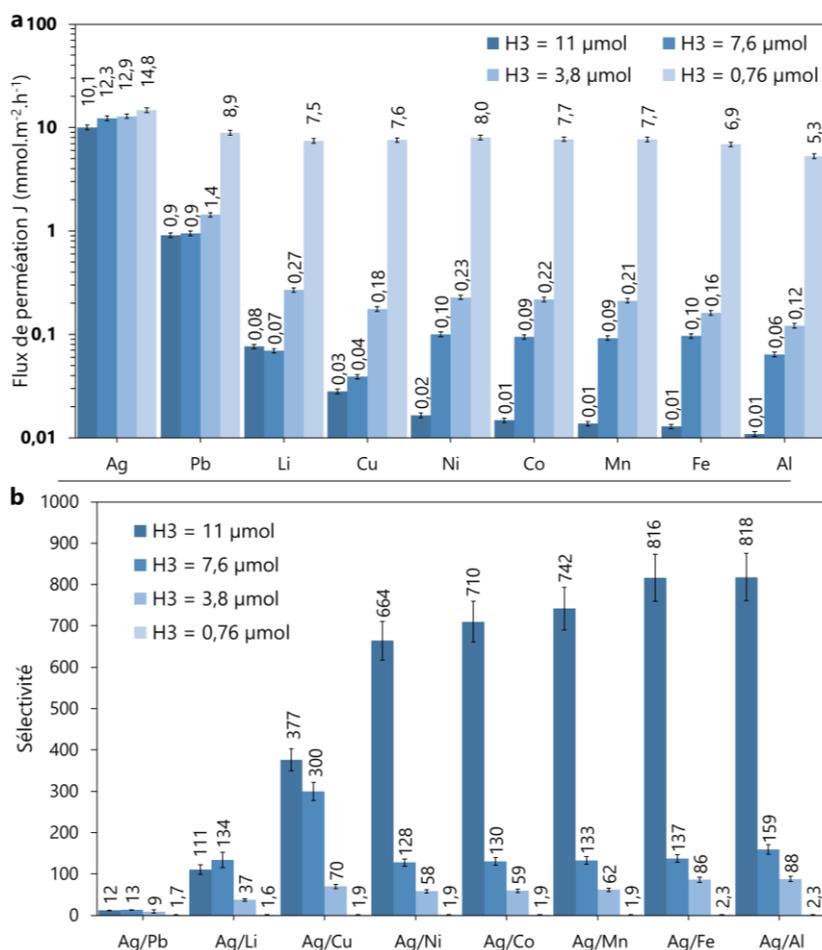


Figure 58 : (a) Flux de perméation des ions Ag^+ , Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} (échelle logarithmique) et (b) sélectivités à l'argent à travers des membranes composites H3/PVDF fabriquées à partir de différentes quantités de H3 (échelle linéaire), après 72 h de test.

Cette variation de la sélectivité entre Ag^+ et les huit autres métaux testés est représentée dans la Figure 58b. La diminution de la quantité de nanomatériaux filtrés sur le substrat PVDF, de 11 à 7,6 μmol de H3, diminue significativement cette sélectivité d'un facteur 5 à 6 selon les ions, excepté pour Ag/Cu où la baisse est plus modérée (facteur 1,3) et Ag/Pb et Ag/Li où les sélectivités restent inchangées dans l'intervalle d'incertitude. Entre 7,6 et 3,8 μmol , les sélectivités à l'argent baissent également, d'un facteur 2 environ, sauf pour les deux paires Ag/Cu et Ag/Li, où la sélectivité baisse d'un facteur 4. Avec 0,76 μmol de H3 dans la membrane, les flux de perméation des ions augmentent (d'un facteur 6 à 40 par rapport à la membrane avec 3,8 μmol de H3), sauf pour Ag^+ où l'augmentation est moindre, traduisant une baisse de la sélectivité Ag^+ /autres ions à environ 2. Cette limite d'efficacité de séparation de la membrane à partir d'une certaine quantité de H3, comprise entre 0,76 et 3,8 μmol , peut être due à un nombre insuffisant de couches de feuillettes.

Afin de maintenir une sélectivité élevée entre l'argent et les autres ions dans les prochains tests de perméation, les paramètres de concentration et volume de suspension colloïdale de H3 filtrée ont été maintenus à 1 g/L et 7 mL respectivement, soit 11 μmol de H3.

3.3.4.2.5. Étude de la variation de la taille des nanofeuillettes

Pour étudier la variation de la taille des nanofeuillettes et de la pureté du matériau 2D (avant et après

centrifugation), les membranes H3 fabriquées à partir de la phase non centrifugée, de la phase surnageant ou de la phase gel (membranes de type H3-NC-1-7, H3-S-1-7 ou H3-G-1-7) ont été testées et comparées après 48 h de perméation. La phase surnageant présente les nanofeuillets les plus petits en diamètre, tandis que la phase gel est constituée des feuillettes les plus grands et la phase non centrifugée contient toutes les tailles de nanofeuillets ainsi que des traces d'impuretés solides non exfoliées issus de la synthèse en phase solide initiale. La Figure 59a propose les flux de perméation des neuf ions pour les différentes phases de H3.

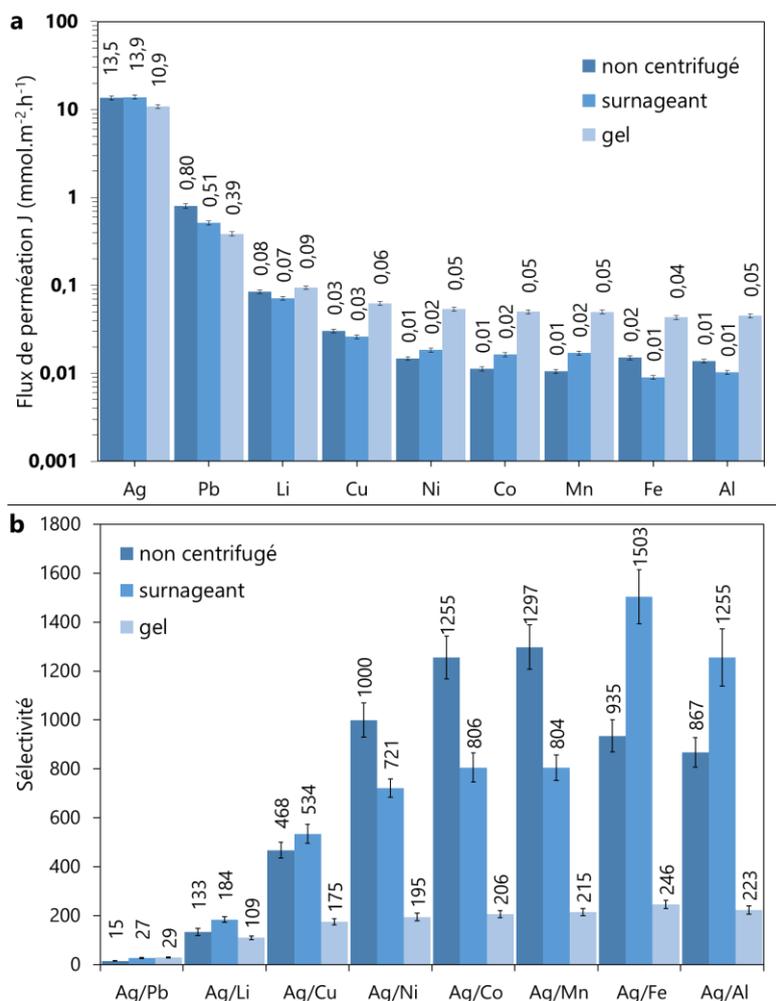


Figure 59 : (a) Flux de perméation des ions Ag^+ , Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} (échelle logarithmique) et (b) sélectivités à l'argent à travers des membranes composites H3/PVDF fabriquées à partir de différentes phases de H3, après 48 h de test.

Pour les ions Ag^+ , le flux de perméation avec la phase surnageant est similaire (en considérant les incertitudes) à celui avec la phase non centrifugée, tandis qu'avec la phase gel, le flux de perméation est inférieur à celui avec la phase NC. Cela montre qu'en diminuant la taille moyenne des feuillettes les ions Ag^+ passent plus rapidement à travers la membrane. Si le mécanisme de transport des ions Ag^+ à travers la membrane se fait via l'espace interfeuille, cette observation pourrait être expliquée par un parcours facilité/plus court avec de petits feuillettes par rapport à des grands feuillettes, comme schématisé dans la Figure 60.

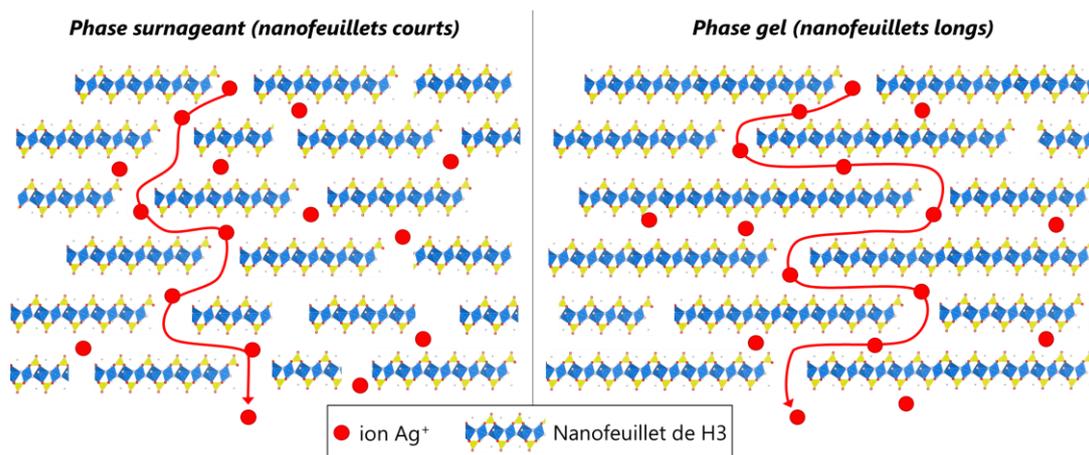


Figure 60 : Schéma du potentiel mécanisme de transport des ions (exemple de Ag⁺) via l'espace interfeuillelet à travers une membrane H3/PVDF formée avec la phase surnageant (gauche) ou la phase gel (droite).

En s'intéressant à la perméation du plomb, on observe qu'en retirant les impuretés solides, le plomb est davantage rejeté par la membrane, ce qui se traduit par une augmentation de la sélectivité Ag/Pb, comme le montre la Figure 59b. De plus, comme pour les ions Ag⁺, les ions Pb²⁺ passent moins rapidement à travers la membrane lorsque les feuillets de H3 sont les plus grands (phase gel). Pour les ions Li⁺, la variation du flux de perméation entre les différents types de membrane est négligeable.

La membrane formée avec les nanofeuillets issus de la phase surnageant rejette fortement les autres ions (hors Ag⁺, Pb²⁺ et Li⁺), avec un flux de perméation $\leq 0,03 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, comme avec H3 non centrifugé, maintenant une sélectivité de l'argent très élevée (supérieure à 400). Le flux de perméation de ces autres ions est en revanche plus élevé avec la phase gel, ce qui entraîne une baisse de la sélectivité entre l'argent et ces ions, observée sur la Figure 59b. Cette augmentation des flux avec les feuillets les plus grands peut s'expliquer par un encombrement/une obstruction moins importante des pores du substrat par les feuillets. En effet, il est possible que les petits feuillets obstruent en partie les pores du substrat, comme schématisé dans la Figure 61. Cette obstruction potentielle ne concorde cependant pas avec la perméation des ions Ag⁺ et Pb²⁺, favorisée avec la phase surnageant.

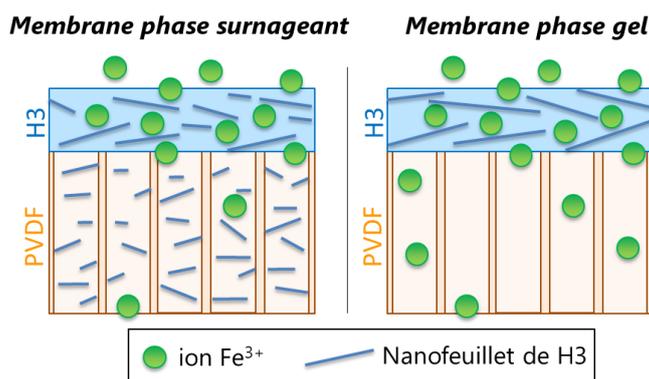


Figure 61 : Schéma de l'obstruction potentielle des nanofeuillets de H3 de diamètre $< 0,22 \mu\text{m}$ (taille des pores du substrat en PVDF) de la phase surnageant, bloquant la perméation de certains ions (exemple de Fe³⁺).

Cette première étude de l'influence de la taille des nanofeuillets montre ainsi une augmentation de la sélectivité Ag/Pb, d'un facteur 2 environ, par purification (par centrifugation) de la phase H₃Sb₃P₂O₁₄ et un flux de perméation de l'argent et une sélectivité entre Ag⁺ et les ions Li⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ et Al³⁺ supérieurs avec une membrane H3 surnageant qu'avec une membrane H3 gel. Une optimisation de ce paramètre sera donc à faire. La phase surnageant a alors été généralement préférée pour la fabrication de membranes H3/PVDF dans les études suivantes de

performance de séparation.

Une rapide étude de l'impact de la température sur les performances de séparation de la membrane a également été réalisée et est disponible en Annexe 14.

3.3.4.2.6. Étude de la perméation des ions pris individuellement

À ce point de l'étude, une question se pose aussi sur l'influence des ions les uns sur les autres dans ces phénomènes de perméation. Afin d'établir une ligne de base pour chacun de ces neuf ions métalliques, ils ont également tous été testés individuellement (à 10,0 mmol/L et dans HNO₃ (1,0 M)) sur des membranes de type H3-S-1-7 (phase H3 surnageant). Les flux de perméation des ions au bout de 48 h d'osmose ont été comparés dans la Figure 62 à ceux obtenus avec une alimentation multi-ions. Quel que soit l'ion testé, sa perméation est plus rapide en test mono-élémentaire que multi-élémentaire. L'augmentation du flux des ions argent est assez limitée (+15 %) ; la présence des autres ions ne semble donc pas beaucoup impacter leur perméation. En revanche, pour les ions Pb²⁺, Li⁺ et Ni²⁺, les flux de perméation sont respectivement environ 4, 19 et 15 fois plus rapides sans les autres ions dans le rétentat. Ainsi la présence des autres ions semble inhiber la perméation des ions Pb²⁺, Li⁺ et Ni²⁺. Les variations pour les ions cuivre, cobalt et manganèse ne sont pas discutées, car elles sont peu significatives, en considérant l'intervalle d'incertitude. Les ions trivalents Fe³⁺ et Al³⁺ restent quant à eux presque totalement rejetés par la membrane. Une observation surprenante également est le flux de perméation des ions Li⁺ testés seuls, qui égale le flux du plomb. Ainsi la présence des autres ions, et probablement surtout Ag⁺ et Pb²⁺, inhibe la perméation du lithium. Ces différences de perméations en mono-élément et en système multi-composants ont également été reportées dans la littérature, résultant principalement d'une compétition de transport entre les ions, selon leurs charges, leurs mobilités, leurs interactions avec la membrane (électrostatiques par exemple), etc.³⁸⁵⁻³⁸⁸ Une sélectivité réelle Li⁺/Mg²⁺ (en système multi-composants) inférieure à une sélectivité idéale (mono-élément) Li⁺/Mg²⁺ a notamment été observée par Saif *et al.* avec une membrane composite polymérique.³⁸⁸

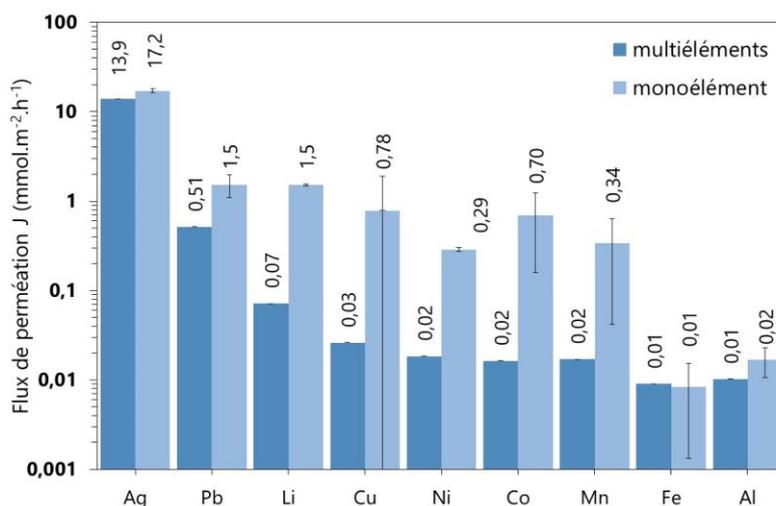


Figure 62 : Flux de perméation des ions Ag⁺, Pb²⁺, Li⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ et Al³⁺ (échelle logarithmique), testés individuellement à travers des membranes composites H3/PVDF, après 48 h de test.

3.3.4.2.7. Utilisation d'autres acides

Deux autres acides, H₂SO₄ et HCl, ont été utilisés pour observer les différences de perméation et de sélectivité entre les espèces en fonction de l'anion présent (Cl⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻), ce dernier pouvant influencer la spéciation des ions. Comme l'argent et le plomb précipitent en milieu acide chlorhydrique, il a été décidé de se focaliser ici sur les ions lithium, nickel, cobalt, manganèse et cuivre, qui sont les

éléments principaux constituant les batteries lithium-ion NMC (un oxyde lithium, nickel, cobalt et manganèse de proportions variées).^{227,389-392} L'alimentation est donc un mélange équimolaire (10,0 mmol/L) des cinq ions dans 1,0 M d'acide (perméat : même acide à 1,0 M). Les membranes H3/PVDF utilisées étaient de type H3-S-1-7, c'est-à-dire qu'elles étaient fabriquées avec la phase surnageant H3. Les flux de perméation des ions sont présentés dans la Figure 63 pour les deux acides de lixiviation employés. Les données avec l'acide nitrique n'ont pas été représentées sur ces graphiques, car les expériences ont été réalisées avec les neuf éléments précédemment étudiés. La présence ou l'absence d'argent et de plomb dans l'alimentation peut faire varier la perméation des autres ions, comme cela a pu être observé avec les tests monoélémentaires, en plus de l'impact du changement d'acide de lixiviation.

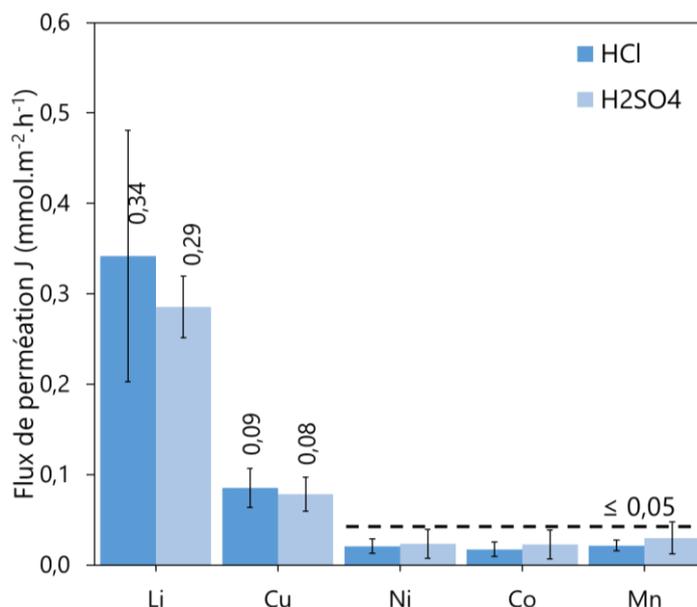


Figure 63 : Flux de perméation des ions Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} dans deux acides de lixiviation (HCl ou H_2SO_4) à travers des membranes composites H3/PVDF, après 48 h de test.

D'après les données de la Figure 63, le flux de perméation de chaque ion à travers la membrane est identique, dans l'intervalle des incertitudes, entre les deux acides utilisés. Le flux de perméation des ions lithium reste faible (autour de $0,3 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), par rapport à celui de l'argent par exemple, précédemment testé ($13,9 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$). Cependant, la différence de perméation entre le lithium et les autres ions suggère des potentiels de séparation intéressants dans le cadre du recyclage des batteries lithium-ion. Une étude plus complète consisterait à comparer les performances de séparation avec l'acide nitrique, dans les mêmes conditions d'alimentation.

Dans le cadre de la séparation entre l'argent et/ou le plomb et les autres ions testés, un mélange de neuf métaux pourrait être testé avec l'acide sulfurique, le plomb et l'argent étant également solubles dans cet acide, pour comparer les flux et sélectivités avec les tests en milieu acide nitrique.

Les études préalablement présentées ont permis de mettre en exergue les capacités de séparation de l'argent, et dans une moindre mesure du plomb et du lithium dans certaines conditions, par des couches minces de H3. Parmi les DEEE contenant de l'argent, les panneaux photovoltaïques (PV) peuvent contenir de faibles quantités d'argent et de plomb dans les cellules photovoltaïques, qui peuvent se retrouver dans les lixiviats en mélange avec d'autres ions potentiellement plus concentrés, comme le cuivre. C'est pourquoi, la prochaine section s'intéresse à cette problématique, en évaluant les performances de séparation des membranes H3/PVDF sur des solutions synthétiques et de lixiviation de cellules photovoltaïques.

3.3.5. Application au recyclage des panneaux photovoltaïques

Le laboratoire commun CEA/NTU SCARCE à Singapour travaillant sur le recyclage des panneaux photovoltaïques (PV), des membranes H3/PVDF ont été testées sur des solutions synthétiques et des lixiviats issus du traitement de PV en fin de vie.

3.3.5.1. Solutions de lixiviation et synthétiques étudiées

Après isolement et broyage des cellules photovoltaïques encapsulées dans les couches d'EVA, comme cela a été introduit dans le premier chapitre, plusieurs étapes de lixiviation s'ensuivent pour dissoudre les métaux afin de les séparer. À l'issue de ces étapes, développées par l'équipe de recherche du laboratoire SCARCE sur les PV (non détaillées dans ce manuscrit), une solution à 1,0 mol/L d'acide nitrique, contenant principalement du cuivre, du plomb, de l'argent et de l'aluminium, est obtenue. Cette solution a été préparée et fournie par une post-doctorante de SCARCE, Dr. Sim Ying. Au total, deux solutions, une issue de la lixiviation de PV et une autre synthétique préparée en laboratoire ont été utilisées. Le Tableau 18 précise les concentrations molaires des quatre éléments dans ces deux solutions. La solution synthétique Synt-1, fabriquée à partir des sels de nitrates des métaux donnés dans la section 3.2.3.1, a été préparée à des concentrations proches de la solution PV-1, pour permettre des tests comparatifs.

Tableau 18 : Concentrations molaires en éléments Ag, Pb, Cu et Al dans les solutions d'alimentation utilisées pour l'application des membranes H3/PVDF au recyclage des panneaux photovoltaïques.

Solutions	Préparation	Concentrations molaires dans HNO ₃ 1,0 M (mmol/L)			
		Ag	Pb	Cu	Al
PV-1	Lixiviation PV	3,00	1,38	116,2	0,102
Synt-1	Synthétique	2,30	1,03	108,8	0,149

Des valeurs du Tableau 18, nous observons que : (i) la concentration en cuivre est supérieure à celle de l'argent, d'un facteur 38, (ii) la concentration en plomb est environ deux fois inférieure à celle de l'argent et (iii) la concentration en aluminium est au niveau de traces (102 µmol/L). La question se pose alors de savoir si la membrane H3 a la capacité de rejeter majoritairement le cuivre, même à une concentration 10 fois supérieure à celle étudiée précédemment et dans un rapport ~50 pour 1 avec l'argent, tout en permettant le passage de l'argent et du plomb, et à quels flux?

Des étapes de lixiviation complémentaires, réalisées par l'équipe des PV à Singapour, ont également permis par la suite d'extraire le plomb et l'aluminium de la précédente solution de lixiviation, laissant alors uniquement l'argent et le cuivre dans le lixiviat. Le ratio de concentrations $[Cu^{2+}]/[Ag^+]$ obtenu par cette lixiviation sélective des PV est d'environ 50. Une solution synthétique d'un mélange cuivre/argent à un ratio similaire a donc aussi été préparée et testée avec les membranes H3. Afin d'étudier un cas extrême de différence de concentrations entre le cuivre et l'argent, pour prendre en considération la variabilité de la composition des déchets, une solution avec un ratio $[Cu^{2+}]/[Ag^+]$ d'environ 4500, fixé arbitrairement, a également été employée. Le Tableau 19 indique les concentrations en argent et en cuivre dans les deux solutions synthétiques ainsi décrites.

Tableau 19 : Concentrations molaires en éléments Ag et Cu dans les solutions d'alimentation utilisées pour l'application des membranes H3/PVDF au recyclage des panneaux photovoltaïques.

Solutions	Préparation	Rapport $[Cu^{2+}]/[Ag^+]$	Concentrations molaires dans HNO ₃ 1,0 M (mmol/L)	
			Ag	Cu
Synt-2	Synthétique	51	3,47	176,2
Synt-3	Synthétique	4473	0,040	178,9

3.3.5.2. Résultats de séparation

3.3.5.2.1. Séparation d'un mélange Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Al^{3+}

La solution de lixiviation PV-1 a été testée en cellule osmotique avec des membranes H3/PVDF de type H3-NC-05-5 (phase H3 non centrifugée, 0,500 g/L et 5,0 mL, paramètres choisis arbitrairement) (perméat : HNO_3 1,0 M). Les flux de perméation des ions et les sélectivités avec l'argent sont présentés dans la Figure 64. Les données à 48 h et environ 10 jours d'expérience sont fournis, ainsi que les résultats d'une expérience avec la solution synthétique Synt-1, à titre de comparaison.

On s'intéresse dans un premier temps uniquement à la séparation de la solution de lixiviation après 48 h (Figure 64a). On constate que les ions Ag^+ passent à travers la membrane à un flux de $6,16 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, tandis que les ions Cu^{2+} restent principalement bloqués par la membrane, malgré une concentration bien supérieure des ions Cu^{2+} dans l'alimentation. Une sélectivité entre l'argent et le cuivre particulièrement élevée (de 636) est alors obtenue, comme le montre la Figure 64c. Les ions Pb^{2+} passent également à travers la membrane avec un flux molaire de $0,53 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, limitant la sélectivité entre l'argent et le plomb.

Avec la solution synthétique sur 48 h d'osmose, les flux de perméation des ions argent et plomb sont réduits par rapport à la solution de lixiviation, de 54 et 89 % respectivement. Bien que la concentration initiale dans l'alimentation soit inférieure d'environ 25 % entre PV-1 et Synt-1 pour les deux ions, cela n'explique pas en totalité une telle différence de flux de perméation. À l'inverse, le cuivre passe davantage à travers la membrane avec la solution synthétique (+321 %), alors que la concentration dans l'alimentation est inférieure de 6 %. La présence d'autres espèces dans la solution de lixiviation, résultant de la dissolution potentielle d'espèces non analysées/suivies dans les cellules PV usées, pourrait justifier cette variation des performances de séparation par rapport à la solution synthétique. Une différence de spéciation de Ag, Pb et Cu pourrait également expliquer ces différences ou d'autres phénomènes; qui ne seront pas investigués davantage dans ces travaux.

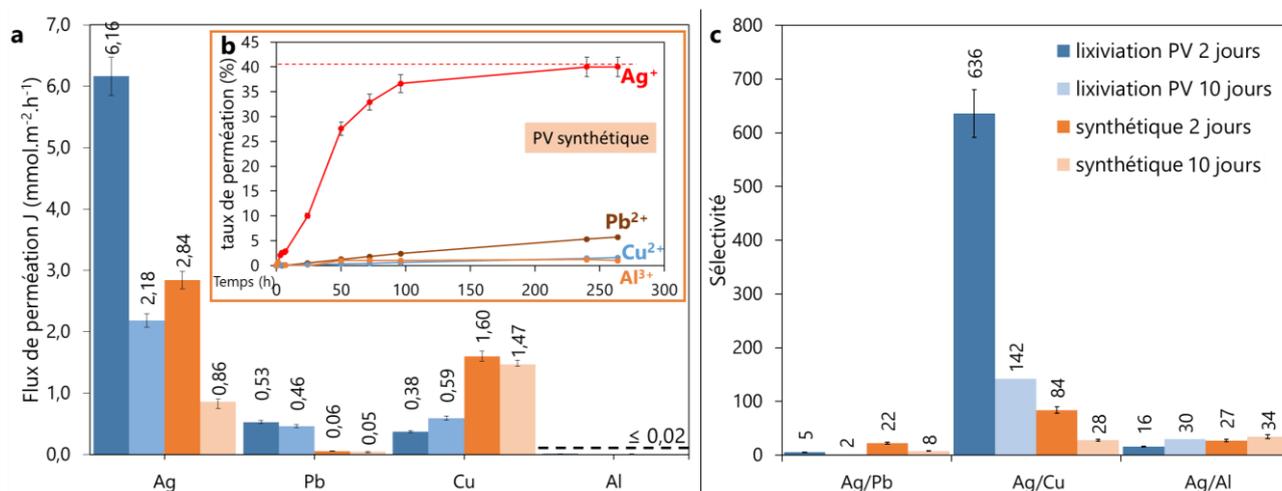


Figure 64 : (a) Flux de perméation des ions Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Al^{3+} avec une solution de lixiviation ou synthétique, (b) taux de perméation des ions au cours du temps pour l'expérience avec la solution synthétique et (c) sélectivités argent/autres ions à travers des membranes composites H3/PVDF, après 48 h et 10 jours de test. Légendes des graphes (a) et (c) identiques.

Au bout d'environ dix jours de test avec la solution synthétique, une stabilisation/un plateau du taux de perméation des ions Ag^+ apparaît, comme le montre la Figure 64b, ce qui signifie que la quantité d'argent dans le perméat stagne. Ce plateau se traduit par une diminution du flux de perméation de l'argent entre 2 et 10 jours d'expérience. Les flux de perméation du plomb et du cuivre sont quant à eux plutôt constants au cours du temps.

3.3.5.2.2. Séparation d'un mélange Ag^+ , Cu^{2+}

Les solutions synthétiques Synt-2 et -3, constituées d'ions Cu^{2+} et Ag^+ en rapport de concentrations d'environ 50 et 4500 respectivement, ont été testées avec des membranes H3/PVDF de type H3-S-1-7 (phase H3 surnageant, 1,0 g/L et 7,0 mL). En ratio $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+] \approx 50$, une première étude de l'influence de l'agitation sur la cinétique et les performances de séparation a été réalisée. En effet, les tests de perméation des ions dans la cellule osmotique ont tous été réalisés sans agitation, excepté le test précisé dans cette section. L'agitation permet notamment de limiter les phénomènes de polarisation de concentration des ions à la surface de la membrane, pouvant réduire les performances de séparation.^{244,271} Le dispositif mis en place pour agiter les deux compartiments est présenté en Annexe 15. L'évolution du taux de perméation des ions Ag^+ et Cu^{2+} au cours du temps est donnée dans la Figure 65, pour les expériences : (i) en ratio de concentrations ≈ 50 (sans agitation), (ii) en ratio ≈ 50 avec agitation et (iii) en ratio ≈ 4500 (sans agitation).

En comparant les expériences au ratio d'environ 50, avec et sans agitation, ce graphe montre tout d'abord une augmentation de la vitesse de perméation des ions Ag^+ grâce à l'agitation du perméat et du rétentat, sans impacter significativement la perméation des ions Cu^{2+} . La différence de perméation est d'autant plus importante au bout de 24 h, avec un taux de perméation environ 1,5 fois supérieur avec l'agitation de la cellule osmotique.

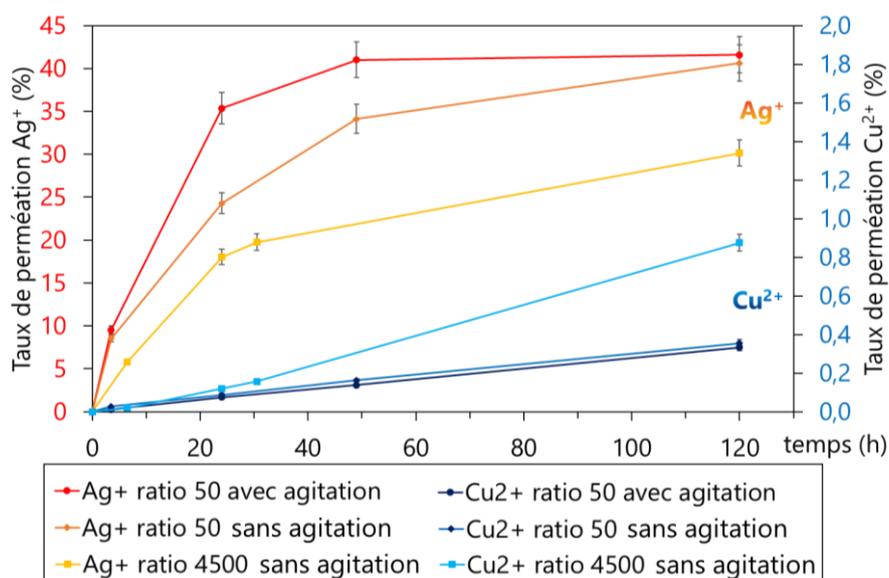


Figure 65 : Taux de perméation des ions Ag^+ et Cu^{2+} au cours du temps à travers des membranes composites H3/PVDF, avec $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+] \approx 50$ (dans l'alimentation) avec et sans agitation de la cellule, et avec $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+] \approx 4500$ (sans agitation).

Ensuite, en comparant les expériences avec des rapports de concentrations différents dans l'alimentation, le taux de perméation de l'argent est plus faible tout au long de l'expérience avec le rapport $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$ d'environ 4500. À l'inverse, les ions cuivre passent davantage à travers la membrane, avec un taux de perméation de 0,88 % au bout de 120 h. Bien que ce taux soit faible, la concentration dans l'alimentation étant particulièrement élevée par rapport aux ions Ag^+ , ce taux de perméation se traduit par une baisse d'environ un ordre de grandeur de la sélectivité Ag/Cu (sélectivité = 35 avec le ratio 4500 contre 461 avec le ratio 50) après 120 h d'expérience. A des différences de concentration extrêmes, la capacité de séparation des ions argent et le rejet des ions cuivre est donc réduite mais reste significative.

Les compositions molaires à différents temps des trois types d'expériences réalisées ont été calculées au perméat et comparées à la composition initiale ($t = 0$ h) des rétentats (alimentations). Cette composition molaire au cours du temps est tracée dans la Figure 66. L'observation précédente au

ratio 4500, indiquant une diminution du taux de perméation de l'argent et une augmentation de celui du cuivre, s'exprime par une très faible proportion d'argent dans le perméat (partie droite du graphe). Un enrichissement d'un facteur 150 de l'argent est tout de même obtenu après 24 h par rapport à la solution d'alimentation. Au ratio 50 (partie gauche du graphe), malgré une composition initiale de l'alimentation environ 50 fois plus concentrée en cuivre, la membrane composite H3/PVDF permet d'enrichir le perméat avec une pureté de 84,6 % en argent au bout de 24 h de perméation. Grâce à l'agitation de la cellule, cette pureté s'élève à 90,4 % d'ions Ag^+ dans le perméat.

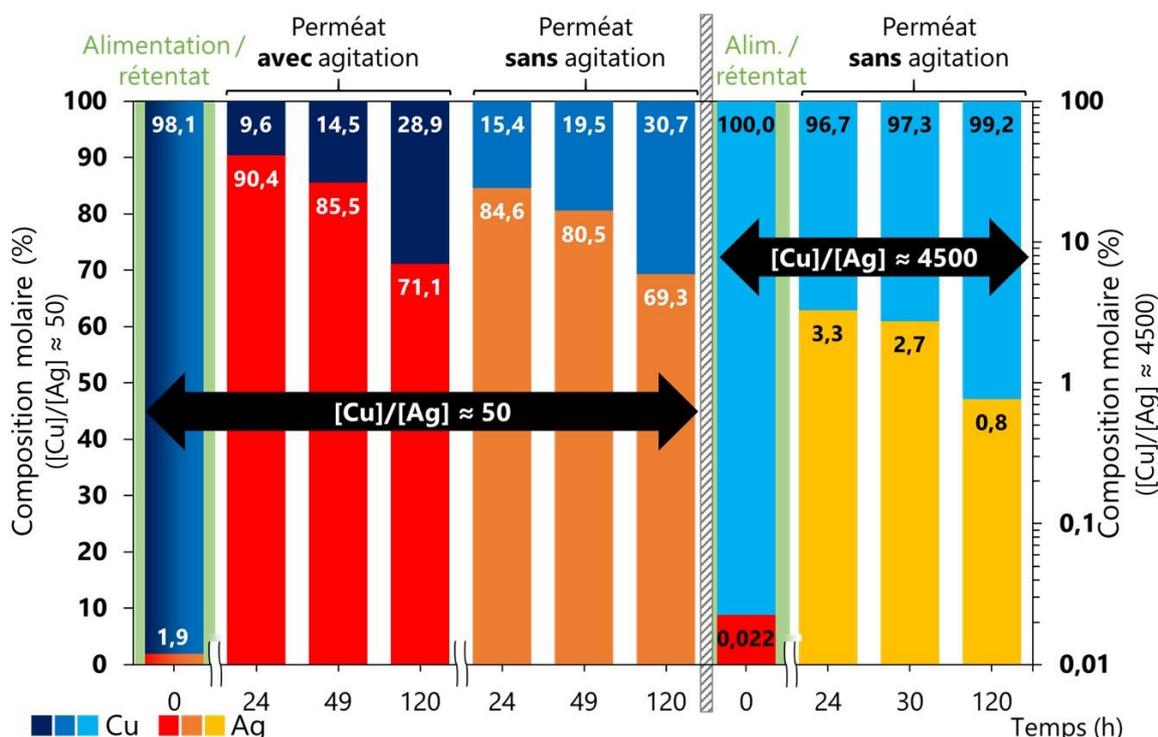


Figure 66 : Compositions molaires en ions Ag^+ et Cu^{2+} dans l'alimentation (alim.) et dans le perméat au cours du temps pour les trois expériences : avec $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+] \approx 50$ avec et sans agitation de la cellule (partie gauche, échelle linéaire), et avec $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+] \approx 4500$ (sans agitation) (partie droite, échelle logarithmique).

Ces résultats de séparation de l'argent dans le cadre du recyclage des panneaux solaires sont particulièrement prometteurs. Afin d'étudier la faisabilité industrielle de ces membranes pour la récupération de l'argent, une étude en procédé continu serait nécessaire, à de faibles temps de contact de l'alimentation avec la membrane pour obtenir des flux enrichis à 90 % ou plus en argent au perméat. Son applicabilité dans un processus à plusieurs étapes pourra également être évaluée dans une étude ultérieure. Il permettrait notamment d'augmenter le taux d'extraction global de l'argent.

Parmi les exemples de travaux de recherche sur l'extraction sélective de l'argent, listés dans le Tableau 17, quelques procédés ont permis de séparer l'argent de mélanges contenant initialement de l'argent et du cuivre, à des rapports de concentration également élevés (rapport $[\text{Cu}]/[\text{Ag}]$ de 10 à 20 000), avec d'autres métaux également présents. Ces procédés utilisant la précipitation sélective^{362,363,365-367} ou l'électrodéposition³⁷⁰ ont permis d'obtenir des taux d'extraction proches de 100 % avec des puretés comparables voire meilleures à celles obtenues avec les membranes composites H3/PVDF. De telles performances de séparation n'ont en revanche pas été trouvées dans la littérature avec des membranes composites solides à base de nanomatériaux.

3.3.6. Performances de séparation des ions pour le traitement de l'eau

Comme cela a été évoqué dans l'introduction de ce chapitre, les membranes à base de $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$

ont également été étudiées, dans le cadre de problématiques liées au traitement des eaux polluées ou pour le dessalement de l'eau de mer.

3.3.6.1. Matériels et méthodes

Les membranes à base de H3, de type H3-S-1-7, ont été testées sur la même solution d'alimentation synthétique que celle utilisée avec les membranes Na-bentonite, avec le même agent osmotique (sucrose) dans le perméat à une concentration de 1,00 M et 2,00 M. Comme avec la bentonite, l'agent osmotique HCl à 1,0 M a également été investigué. Ces solutions ont été préparées à partir des mêmes produits chimiques décrits dans la section 3.2.4.1. Le Tableau 20 reprend les caractéristiques des solutions utilisées au rétentat (alimentation) et au perméat au début des expériences (à $t = 0$ h).

Tableau 20 : Compositions des solutions au rétentat et au perméat au début des expériences ($t = 0$ h)

Solution rétentat à $t = 0$ h		Solution perméat à $t = 0$ h		
Ions	[ion]	Agent osmotique	Concentration (mol/L)	Pression osmotique idéale à 25 °C (bar)
K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	$0,100 \pm 0,015$ mol/L	sucrose	1,00	25
			2,00	50
		HCl	1,00	50

Comme pour les précédents tests, la cellule osmotique a été utilisée pour évaluer les capacités de séparation des ions par les membranes hybrides H3/PVDF. La concentration des ions au rétentat et au perméat ont été mesurées par ICP-OES, avec modification de la matrice de la gamme d'étalonnage pour les échantillons contenant du sucrose, comme expliqué dans la section 3.2.4.1. Les taux de rejet et les flux d'eau ont été calculés avec les équations présentées dans la section 3.2.2.

3.3.6.2. Résultats

Les taux de rejet des cations K^+ , Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} à travers la membrane H3/PVDF au bout de 72 h sont tracés pour les différents agents osmotiques dans la Figure 67. Avec le sucrose au perméat, les cations sont rejetés quasiment totalement ($R \geq 99,0\%$), sans différence significative de rejet entre une concentration en agent osmotique de 2 ou 1 M. Le flux d'eau avec 2 M de sucrose est supérieur à celui avec 1 M, en raison de la différence de pression osmotique existante (50 et 25 bars à 25 °C pour les solutions de sucrose à 2 et 1 M respectivement). Ce flux d'eau supérieur avec 2 M est toutefois très faible ($3,2 \cdot 10^{-3}$ LMH) ; avec 1 M de sucrose, le flux d'eau est inversé (du perméat vers le rétentat). Cette dernière observation peut être expliquée par une pression osmotique théorique dans l'alimentation de 24 bars générée par la concentration des quatre sels dans l'eau. Ces données de flux d'eau ne sont pas encourageantes pour une application des membranes H3 pour le traitement de l'eau par osmose, notamment en comparaison avec la membrane composite Na-bentonite/PVDF, qui présente un flux d'eau autour de 0,2 LMH avec une solution à 1 M de sucrose.

Afin de comparer ces performances de séparation avec d'autres membranes fabriquées à partir de matériaux 2D reportées dans la littérature, de futures expériences consisteraient dans un premier temps à tester uniquement le chlorure de sodium dans l'alimentation pour une application au dessalement de l'eau de mer par exemple. Des travaux avec des membranes à base de MXène ou MoS_2 ont en effet montré des taux de rejet supérieures à 89,5 % de NaCl et des flux d'eau de 0,17 à 8,5 LMH, soit environ 50 à 2600 fois supérieurs aux nôtres, pour une alimentation à 0,1 mol/L de NaCl et 2 M de sucrose au perméat.^{47,271,355}

À titre de comparaison, l'emploi d'acide chlorhydrique à 1,0 M au perméat montre un flux d'eau proche de celui obtenu avec 2M de sucrose, ce qui confirme une pression osmotique théorique

similaire entre les deux solutés. Le taux de rejet des ions est en revanche bien plus faible avec HCl pour les ions monovalents, avec des taux de rejet de 88,4 et 48,0 % pour Na^+ et K^+ respectivement au bout de 72 h d'expérience. Comme proposé dans la section 3.2.4.2, où les mêmes observations ont été faites avec la bentonite, la différence de viscosité (environ 3 et 28 fois supérieure avec le sucre à 20 °C à 1,0 et 2,0 M respectivement) peut en effet expliquer ces différences de perméation.

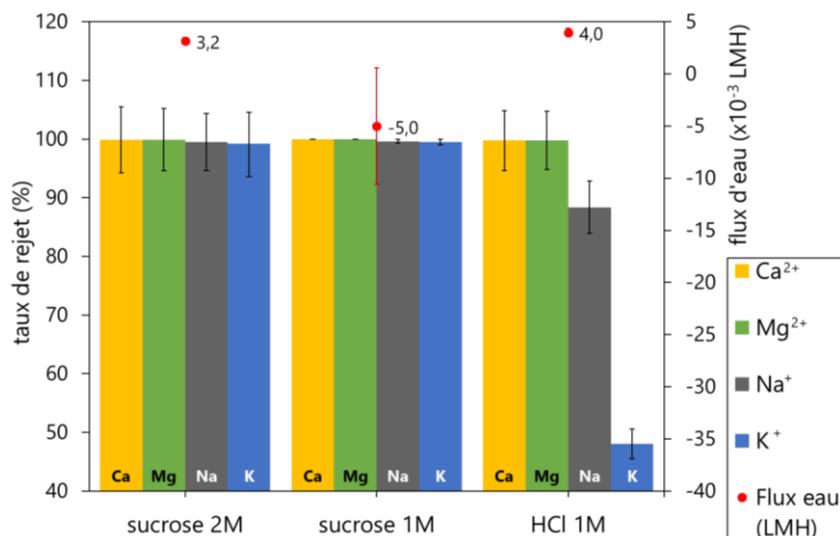


Figure 67 : Taux de rejet des ions K^+ , Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} à travers des membranes hybrides H3/PVDF et flux d'eau avec différents agents osmotiques : sucrose (2,0 M ou 1,0 M) ou HCl (1,0 M), après trois jours d'expérience.

Comme pour les cations métalliques des DEEE étudiés, les flux de perméation de K^+ , Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} obtenus au bout de 72 h avec HCl au perméat ont été comparés à leurs rayons hydratés^{333,334,350} sur la Figure 68. Les rayons hydratés des quatre ions, et du sucrose à titre indicatif, sont fournis dans l'Annexe 9. Une corrélation entre ces derniers et les flux de perméation est à nouveau observée. En effet, plus le rayon hydraté est élevé, plus les ions sont rejetés par la membrane. Une potentielle exclusion de taille, pour des rayons hydratés supérieurs : (i) à une valeur entre 3,58 et 4,12 Å (selon Nightingale³³³), ou (ii) à une valeur entre 2,18 et 2,71 Å (selon Marcus³³⁴), concorde avec les précédents résultats de la section 3.3.4.2.3 (environ $\geq 4,02$ Å selon Nightingale ou entre 2,61 et 2,86 Å selon Marcus), à l'exception de la perméation du plomb et/ou du lithium.

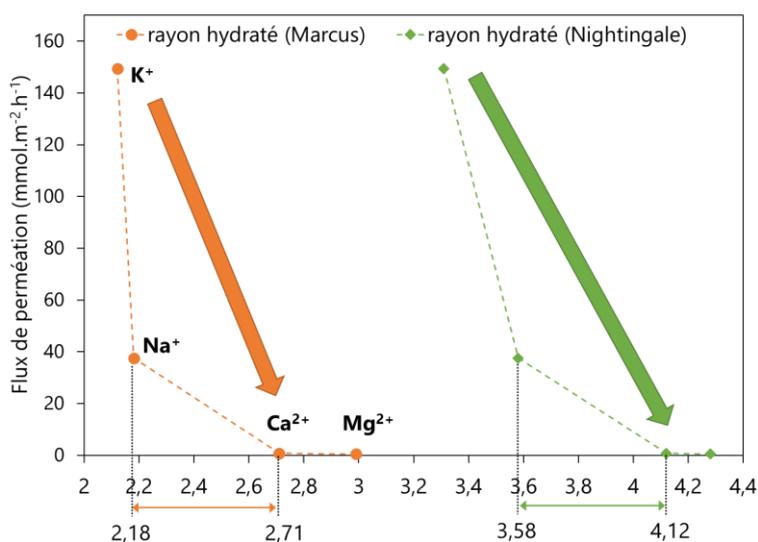


Figure 68 : Flux de perméation des ions K^+ , Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} (alimentation 0,10 mol/L) à travers une membrane H3/PVDF avec HCl 1,0 M au perméat, au bout de 72 h de test, en fonction de leurs rayons hydratés (Nightingale³³³ et Marcus³³⁴).

Les différences d'énergies libres d'hydratation entre les quatre ions testés, disponibles dans l'Annexe 9, sont également cohérentes avec l'ordre de perméation obtenu.

3.3.6.3. Perspectives

Parmi les investigations qu'il serait intéressant de réaliser pour compléter les travaux de cette thèse, le flux inverse des molécules de sucrose (du perméat vers le rétentat) serait à évaluer par analyse du carbone organique total. Le rayon hydraté du sucrose, estimé par Joshi *et al.*³⁵⁰ à 5,01 Å, étant supérieur aux rayons hydratés des ions les plus rejetés par la membrane (exemples : Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}), il est possible que les molécules de sucrose ne traversent pas la membrane, si un mécanisme de séparation par exclusion de taille est confirmé.

Ensuite, le suivi de la perméation des anions, ici le contre-ion Cl^- , par chromatographie ionique ou conductivité, serait également nécessaire pour évaluer leurs taux de rejet. L'utilisation d'autres agents osmotiques, et en particulier avec une pression osmotique supérieure, serait également intéressant pour augmenter le flux d'eau à travers la membrane H3 pour le traitement de l'eau. De plus, un seul type de membrane, et par conséquent une seule épaisseur de membrane, a été étudié pour ces premiers tests, mais la variation de la quantité de matériaux 2D filtrés, ainsi que le changement de phase (phase gel par exemple), pourrait également améliorer ce flux.

D'autres ions et contaminants (organiques par exemple) de l'eau pourraient également être testés. Les précédents résultats de la section 3.3.4.2, décrivant les performances de séparation de membranes H3/PVDF pour la séparation des ions métalliques dans les DEEE, pourraient également s'appliquer à une problématique de recyclage et de traitement de l'eau. En effet, des eaux usées, de sources industrielles par exemple, peuvent contenir certains de ces ions métalliques, comme cela a été introduit dans le Chapitre 1. Il est nécessaire de retirer ces ions métalliques pour limiter les rejets dans l'environnement ou dans un procédé de production d'eau potable. Le taux de perméation très faible de certains ions, comme Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , soit un taux de rejet proche de 100 %, serait utile dans ce cadre, tout en travaillant sur une amélioration du flux d'eau à travers les membranes hybrides H3/PVDF, par fonctionnalisation des nanofeuillets par exemple.

3.3.7. Compréhension des performances de séparation des membranes H3

Dans le Chapitre 1, il a été rappelé que le transport et la séparation des ions à travers une membrane constituée de nanomatériaux peuvent être gouvernés par principalement deux différents mécanismes : interlamellaire, avec le passage des espèces entre les feuillettes du film de matériau 2D, et intralamellaire, avec le transport des composés à travers les pores du ou des nanofeuillets. Ces deux mécanismes sont schématisés dans la Figure 69.

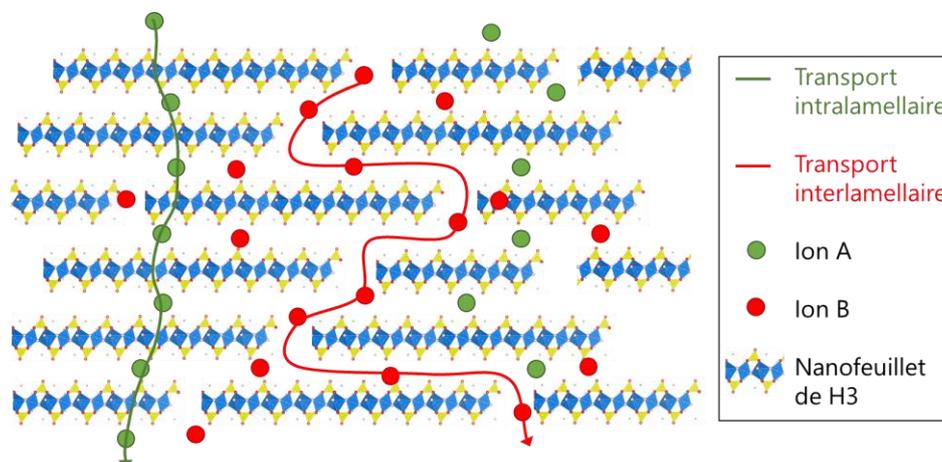


Figure 69 : Schéma simplifié des mécanismes de transports des ions intralamellaire et interlamellaire étudiés.

Dans les parties précédentes, la comparaison des performances de séparation de la membrane hybride H3/PVDF aux rayons hydratés et aux énergies libres d'hydratation des ions testés suggère une potentielle exclusion par la taille, bien que les flux de perméation des ions Li^+ et Pb^{2+} ne concordent pas. Le rayon limite d'exclusion serait d'environ 4,02 Å (selon les données de Nightingale) ou entre 2,61 et 2,71 Å (selon les données de Marcus), soit un diamètre limite d'environ 8,04 ou 5,32 Å respectivement.

3.3.7.1. Transport interlamellaire

En considérant en première instance un mécanisme de transport des ions interlamellaire, la distance entre les feuillets de H3 a été déterminée par la loi de Bragg, par diffraction des rayons X (appareil DRX modèle Bruker D2 Phaser, $\text{Cu-K}\alpha$ $\lambda=0,1541$ nm), comme expliqué dans le Chapitre 2.

Les diffractogrammes de membranes de type H3-G-1-7 et H3-S-1-7, avant et après test de perméation sur une solution d'alimentation contenant neuf ions métalliques (DEEE) à 10,0 mmol/L, sont proposés dans la Figure 70. Les analyses DRX ont été réalisées sur des membranes séchées à température ambiante, sous hotte pendant plusieurs jours. Le diffractogramme de la poudre de $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ synthétisée, avant exfoliation et purification, a été ajouté à la Figure 70 pour comparaison. Les distances interfeuillets des pics de diffraction du premier ordre ($n = 1$) des membranes analysées ont été calculées et ajoutées sur la Figure 70.

La distance interfeuillets est identique entre les feuillets H3 déposés par filtration sous vide sur le substrat PVDF (phase surnageant ou gel) et les feuillets empilés dans la poudre de H3 ; elle est égale à 9,2 Å. Cette distance interfeuillets est plutôt grande, comparée à la taille limite des ions hydratés rejetés par la membrane qui est d'environ 5,32 ou 8,04 Å.

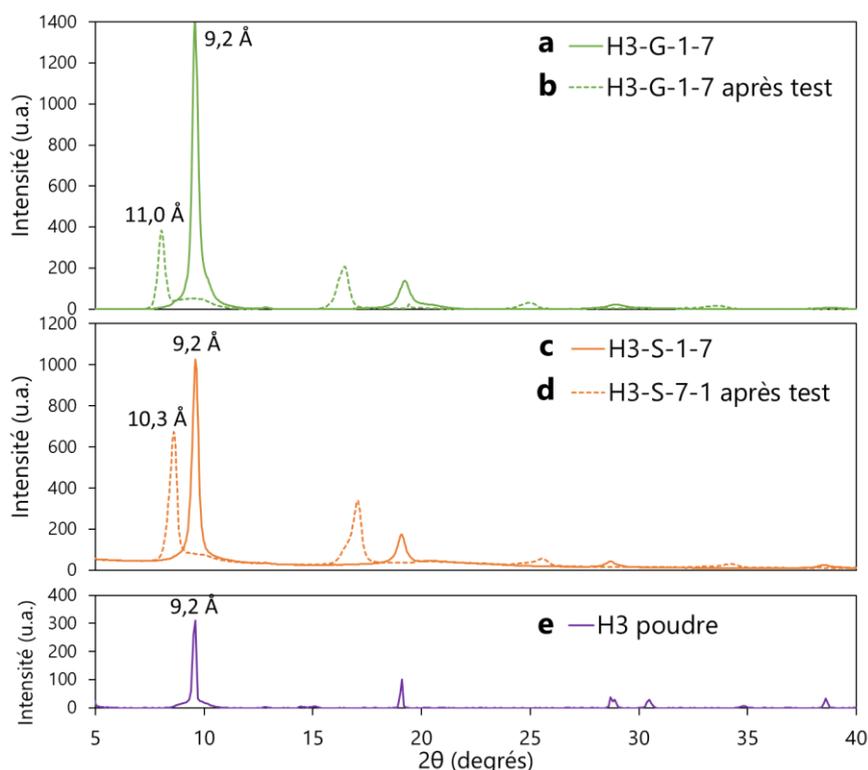


Figure 70 : Diffractogrammes (a) d'une membrane de type H3-G-1-7 et (b) d'une membrane de type H3-G-1-7 testée ; (c) d'une membrane de type H3-S-1-7 et (d) d'une membrane de type H3-S-1-7 testée ; et (e) de la poudre $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$.

Après l'expérience de perméation des ions, la distance interfeuillets de H3 sur les deux membranes augmente à 10,3 Å pour la phase surnageant et 11,0 Å pour la phase gel. Cette augmentation de 1,1 à 1,8 Å peut être due à un gonflement des feuillets par la présence de molécules d'eau emprisonnées

entre les feuillets, et/ou à la présence d'ions intercalés entre les feuillets. Des mesures par ATG et EDX de ces membranes seront réalisées pour vérifier ces hypothèses.

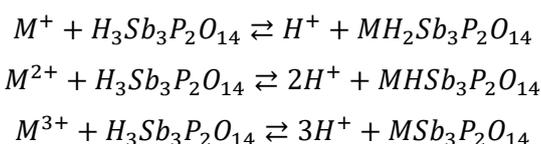
Les valeurs de distances interfeuillelet, couplées aux données de rayons hydratés des ions, ne permettant pas d'expliquer à elles seules les résultats de séparation obtenus, un autre mécanisme de transport, intralamellaire cette fois, a été considéré.

3.3.7.2. Transport intralamellaire

La structure cristallographique du matériau bidimensionnel H3 (décrit dans le Chapitre 1) révèle la possible présence de pores dans le feuillet anionique $Sb_3P_2O_{14}^{3-}$. Ces pores sont occupés par deux sites de l'atome d'hydrogène de même occupation (0,618), soit par un à deux atomes d'hydrogène. Or, de précédents travaux ont montré la capacité du matériau à échanger ces protons par des ions alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+) par échange ionique avec la base alcaline correspondante (LiOH, NaOH, etc.).^{144,393,394} Une hypothèse consiste alors à supposer que certains ions, en contact avec une membrane H3, ont la capacité de passer à travers les feuillets du matériau par échange ionique avec les protons dans les pores. Un mécanisme d'adsorption/désorption des ions dans les pores des feuillets aurait alors lieu.

Les équations d'échange cationique correspondantes seraient les suivantes, en fonction de la charge des cations (voir Équation 3-7).

Équation 3-7



Afin d'apporter une première validation expérimentale à cette hypothèse, un stagiaire en Master 2, Thibault Rosier, qui a travaillé pendant quelques mois sur ce sujet, a proposé de faire varier le pH au perméat et au rétentat. D'après les trois précédentes équations (Équation 3-7), la variation du pH, et donc de la concentration en protons de part et d'autre de la membrane, devrait favoriser (en augmentant le pH / en diminuant $[H^+]$) ou inhiber (en diminuant le pH / en augmentant $[H^+]$) l'échange cationique. La variation du pH devrait impacter d'autant plus les ions bi – ou trivalents, pour lesquels la réaction d'échange libère deux à trois protons au lieu d'un seul pour les ions monovalents. Une concentration en protons initialement élevée pourrait donc ralentir la réaction d'échange.

3.3.7.2.1. Courte étude de l'impact du pH

Pour observer les effets d'une diminution du pH sur les performances de séparation, une concentration en acide nitrique de 5,0 M a été choisie pour préparer les solutions d'alimentation et du côté perméat. Pour limiter les quantités de réactifs et ions étudiés, seuls les ions Ag^+ (ion monovalent), Pb^{2+} (comportement particulier), Cu^{2+} (ion bivalent) et Fe^{3+} (ion trivalent) ont été testés, à 10,0 mmol/L comme précédemment dans le cadre du recyclage des DEEE.

Les résultats de séparation à cette forte concentration en acide nitrique ont été comparés à ceux obtenus avec des solutions à 1,0 M d'acide nitrique (les autres paramètres restants inchangés). Des membranes de type H3-S-1-7 ont été employées dans les deux cas. La Figure 71 compare les flux de perméation et les sélectivités à l'argent des membranes en milieu $HNO_3 = 1,0 M$ et $5,0 M$. La principale observation qui en ressort est l'inhibition totale de la perméation des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} avec une concentration 5 fois plus forte en protons. La baisse de perméation est d'autant plus flagrante pour le plomb (-98 %), qui est complètement bloqué par la diminution du pH, tandis qu'à

l'inverse, les ions Ag^+ présentent un flux de perméation un peu plus élevé (+33 %). Ces conditions de pH négatif ($\text{pH} = -0,70$) entraînent donc une sélectivité nettement supérieure entre l'argent et les autres ions qu'avec un $\text{pH} = 0$. Ce blocage des ions bi- et trivalents en augmentant la concentration en protons dans le milieu concorde avec l'hypothèse posée.

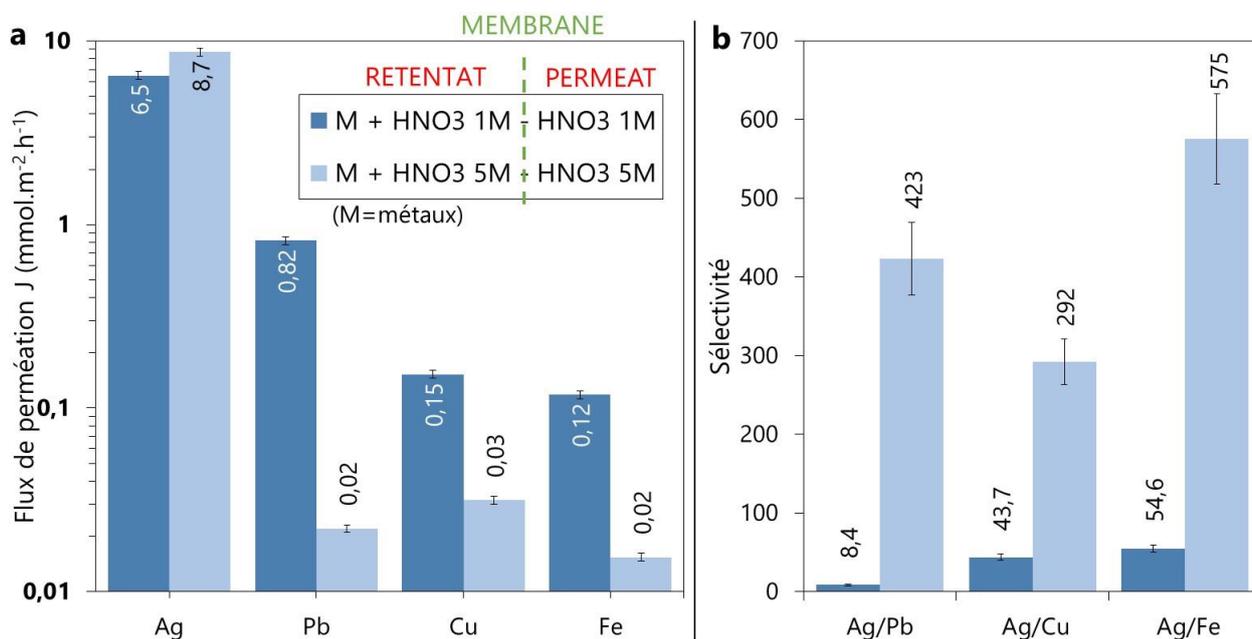


Figure 71 : (a) Flux de perméation des ions Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} (alimentation : 10,0 mmol/L) (échelle logarithmique) et (b) sélectivités argent/autres ions à travers des membranes composites H3/PVDF après 118 h (environ 5 jours) de test, en milieu acide nitrique 1,0 M et 5,0 M. Légendes des graphes (a) et (b) identiques.

Des tests complémentaires utilisant une plus large gamme de pH, avec $0,1 \text{ M} \leq [\text{HNO}_3] \leq 5,0 \text{ M}$ par exemple, permettront de conforter davantage le mécanisme de transport proposé. Il sera aussi intéressant de tester les ions Li^+ qui présentent un comportement potentiellement particulier.

3.3.7.2.2. Simulation numérique par modèle quantique

Lors de son stage, Thibault Rosier a proposé de simuler numériquement par une méthode quantique, la théorie de la fonctionnelle de la densité, cet échange cationique d'ions dans le nanofeuillet $\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$. L'acronyme anglais DFT, pour Density Functional Theory, est également utilisé dans cette partie. La simulation par DFT, proposée par Hohenberg et Kohn,³⁹⁵ puis développée par Kohn et Sham,³⁹⁶ permet de déterminer l'énergie de l'état fondamental (énergie minimale) d'un système (atomique ou moléculaire), exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique. Cette approche se substitue aux méthodes dites « traditionnelles » de résolution approchée de l'équation de Schrödinger pour des systèmes multiélectroniques, comme la théorie de Hartree-Fock, qui nécessitent le calcul complexe de la fonction d'onde de N corps. La Figure 72a schématise cette différence d'approche. Cette densité électronique est obtenue par un système itératif, schématisé dans la Figure 72b, initialisé par une première estimation de la densité, utilisée ensuite pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Une nouvelle densité est alors calculée et réutilisée jusqu'à un niveau de convergence définie.³⁹⁷⁻⁴⁰¹

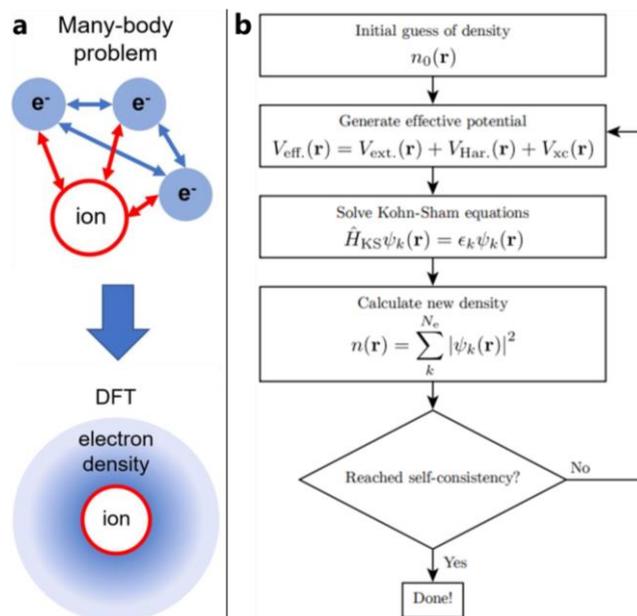
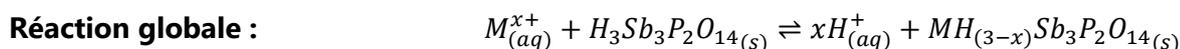


Figure 72 : (a) Illustration schématique de l'approche par DFT (densité électronique) versus le système multiélectronique des méthodes quantiques traditionnelles (adapté de Posysaev⁴⁰²) ; (b) Différentes étapes du calcul itératif de la densité électronique par Kohn-Sham (tiré de Tidholm⁴⁰³).

L'objectif est de calculer l'énergie totale de la réaction d'échange cationique, par bilan thermodynamique, pour les neuf ions métalliques testés des DEEE, pour déterminer si cette réaction est thermodynamiquement favorable ou non. Pour cela, une décomposition de la réaction en étapes élémentaires d'énergie connue ou calculable a été proposée :



Réaction en 5 étapes élémentaires :

- 1) Dé-solvatation de M^{x+}: $M_{(aq)}^{x+} \rightleftharpoons M_{(g)}^{x+}$
- 2) Dé-ionisation de M : $x = 1 : M_{(g)}^+ + e^- \rightleftharpoons M_{(g)}$
 $x = 2 : M_{(g)}^{2+} + e^- \rightleftharpoons M_{(g)}^+ ; M_{(g)}^+ + e^- \rightleftharpoons M_{(g)}$
 $x = 3 : M_{(g)}^{3+} + e^- \rightleftharpoons M_{(g)}^{2+} ; M_{(g)}^{2+} + e^- \rightleftharpoons M_{(g)}^+ ; M_{(g)}^+ + e^- \rightleftharpoons M_{(g)}$
- 3) Échange des cations: $M_{(g)} + H_3Sb_3P_2O_{14(s)} \rightleftharpoons xH_{(g)} + MH_{(3-x)}Sb_3P_2O_{14(s)}$
- 4) Ionisation de H (× x) : $H_{(g)} \rightleftharpoons H_{(g)}^+ + e^-$
- 5) Solvatation de H (× x) : $H_{(g)}^+ \rightleftharpoons H_{(aq)}^+$

Les bilans d'énergie libre de Gibbs (ΔG) des étapes (1), (2), (4) et (5) sont disponibles dans la littérature.⁴⁰⁴⁻⁴⁰⁶ En revanche, l'étape (3) nécessite la différence d'énergie structurelle de ses composants (réactifs et produits) ; ces énergies sont alors calculées par DFT. L'Annexe 16, majoritairement extraite du rapport de stage de Thibault Rosier, décrit les approximations supplémentaires pour la simulation, l'implémentation du modèle sur le logiciel CP2K et des tests préliminaires pour valider le modèle employé et les approximations.

Plus précisément, les énergies suivantes ont ainsi été calculées par simulation DFT : (i) l'énergie structurelle d'un feuillet isolé (distance interfeuillet de 15 Å, supérieure à la distance réelle) de H₃Sb₃P₂O₁₄, représenté dans une cellule fictive à partir des données cristallographiques de K3 ;¹⁴⁵ (ii) l'énergie d'un feuillet de MH_(3-x)Sb₃P₂O₁₄ (simplifié par MH(3-x)) (avec l'atome M positionné dans le pore du feuillet anionique) ; et (iii) les énergies des atomes isolés gazeux M_(g) et H_(g), sur un réseau monoélémentaire cubique avec un pas de 30 Å qui doit suffire pour considérer les atomes isolés.

Les énergies libres du bilan énergétique thermodynamique de l'échange cationique/adsorption des

ions métalliques dans H3 pour former MH(3-x) sont représentées dans la Figure 73a pour les neuf ions métalliques précédemment testés. Le calcul de ces énergies à partir des énergies des cinq étapes élémentaires sont fournies dans l'Annexe 16 (section A16.6). Le tableau, répertoriant les données thermodynamiques issues de la littérature et calculées par simulation DFT, est également proposé en Annexe 16. La Figure 73b compare les énergies libres totales obtenues avec les flux de perméation observés expérimentalement avec les membranes H3, avec une alimentation multi – ou monoélément.

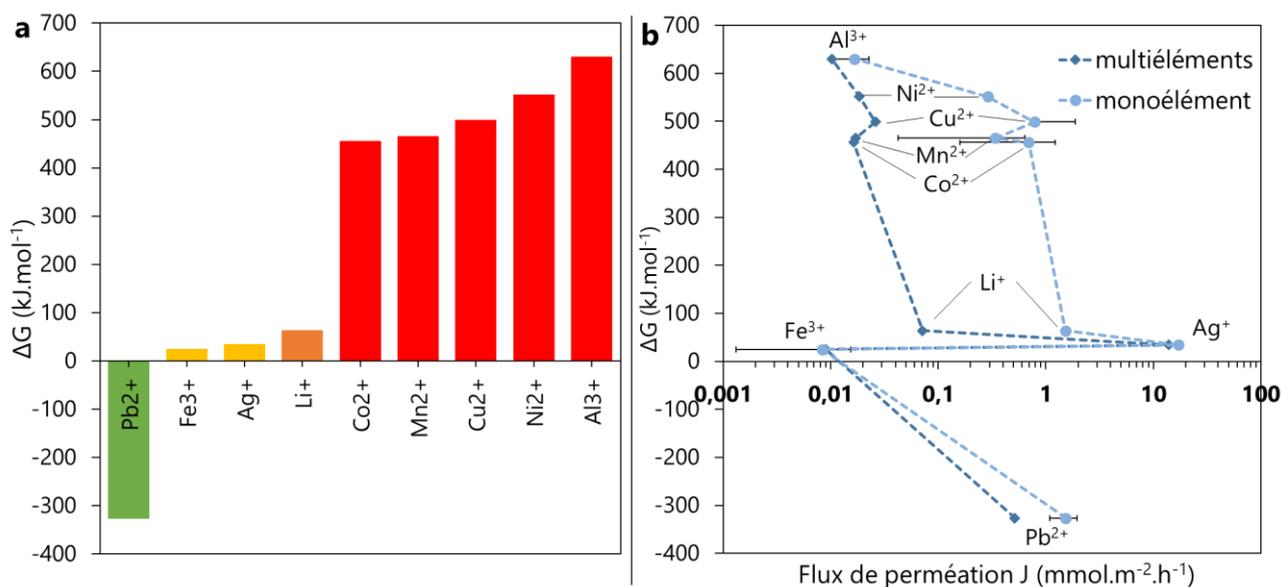


Figure 73 : (a) Énergies libres totales ΔG de l'échange cationique/adsorption des ions Ag^+ , Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} dans H3 pour former MH(3-x) ; (b) Énergies libres totales en fonction des flux de perméation des cations métalliques des expériences en cellule osmotique, en multiéléments et monoélément (échelle logarithmique).

Les résultats du modèle montrent tout d'abord que l'échange cationique/adsorption du plomb dans le matériau 2D est favorable thermodynamiquement ($\Delta G < 0$), tandis que la réaction est défavorable pour les autres ions. L'argent, entre autres, n'a donc pas, dans ce modèle, une incitation thermodynamique à s'absorber sur la membrane. En considérant la simulation valide, la perméation des ions Ag^+ ne semble alors pas être gouvernée pas cette hypothèse d'une absorption dans le feuillet/la membrane par échange cationique. Cela est cohérent avec les tests préliminaires de variation du pH, qui n'ont que faiblement fait varier le flux de perméation des ions Ag^+ .

L'adsorption favorable thermodynamiquement des ions Pb^{2+} sur la membrane expliquerait les flux et taux de perméation du plomb relativement élevés, par rapport aux autres ions (excepté Ag^+), à travers la membrane en milieu HNO_3 1M. De plus, le test à faible pH ($HNO_3 = 5,0$ M) a entraîné une inhibition de sa perméation et donc potentiellement de son adsorption dans la membrane. Comme l'échange cationique du plomb entraîne la libération de deux protons dans la solution, l'équilibre de la réaction peut effectivement être impacté dans ces conditions.

La comparaison entre les expériences de perméation multi – et monoélémentaire (section 3.3.4.2.6) a montré que la perméation des ions Li^+ est inhibée lorsque les ions Pb^{2+} et/ou Ag^+ sont présents dans l'alimentation. Dans cette hypothèse d'adsorption dans les pores, une majorité des pores de la membrane étant favorablement occupée par le plomb, la perméation des ions Li^+ en présence d'ions Pb^{2+} serait alors effectivement limitée. L'échange cationique du lithium avec H3 est toutefois thermodynamiquement défavorable ($\Delta G \approx 64$ kJ.mol⁻¹), donc sa perméation ne suit peut-être pas ce mécanisme. À l'exception des ions Fe^{3+} , les autres ions expérimentalement bloqués par la membrane présentent une énergie libre d'adsorption positive très élevée donc thermodynamiquement

défavorable.

Dans cette comparaison entre les énergies libres calculées par simulation numérique et les résultats expérimentaux, il convient de souligner que les énergies d'adsorption sont des données thermodynamiques, tandis que les données cinétiques expérimentales ne sont pas représentatives du système d'osmose à l'équilibre thermodynamique. De plus, dans l'hypothèse posée, la perméation complète des ions comprend l'adsorption et la désorption des cations pour qu'ils passent à travers la membrane. Or, bien que thermodynamiquement les différences d'énergies d'adsorption et de désorption du cation soient identiques, il se peut qu'expérimentalement, hors équilibre thermodynamique, des variations entre les mécanismes d'adsorption et de désorption apparaissent. Cela pourrait expliquer l'absence de corrélation évidente, excepté pour le plomb, entre les données expérimentales et les simulations par méthode quantique. D'autres points comme les approximations pour la DFT ou les modèles utilisés (maille à 3 sites d'hydrogène, feuillet isolé, etc.) pourraient également expliquer ces différences, bien que des validations concluantes aient été faites.

Les données relatives aux ions Pb^{2+} montrent toutefois que l'hypothèse d'un mécanisme de transport des ions intralamellaire, au travers des pores du feuillet anionique de H3, expliquerait la perméation de ces ions. Pour des ions de faible rayon hydraté comme les ions Ag^+ , Na^+ ou K^+ , une perméation entre les feuillets de H3 serait alors privilégiée. Une représentation schématique des deux mécanismes ainsi proposés est donnée dans la Figure 74.

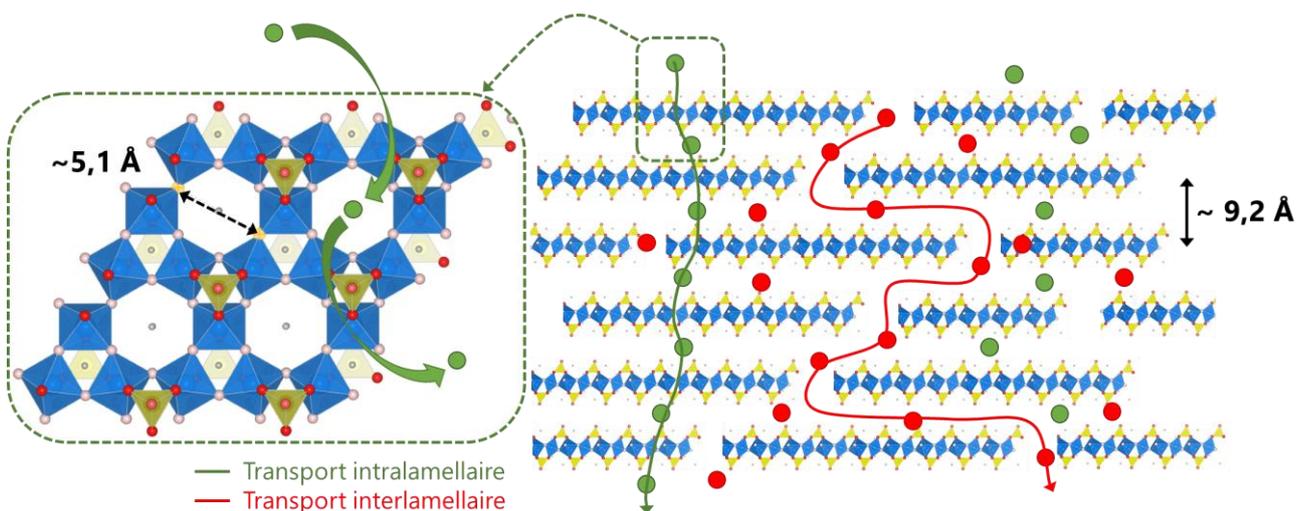


Figure 74 : Représentation schématique des mécanismes de transports intra – et interlamellaires proposés pour la membrane H3.

Plusieurs membranes à base de matériaux 2D ont déjà été reportées dans la littérature pour le transport intralamellaire d'espèces chimiques, à travers : (i) des nanopores ou défauts intrinsèques au matériau (exemples : MOFs, COFs et zéolithe)^{26,61,407-409} ; ou (ii) des nanopores artificiels percés (exemples : graphène, oxyde de graphène, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXène, MoS_2 , etc.).^{60,410-414} Comme évoqué dans le Chapitre 1, ces derniers peuvent être générés par gravure chimique (exemple : oxydation avec H_2SO_4), par faisceau d'électrons, etc.^{92,408,411} Ces nanopores permettent le transport des molécules d'eau,^{408,412,414} des gaz,^{298,299,407} ou d'autres espèces de petites tailles.⁴¹³ Ces travaux ont notamment montré le rejet des ions métalliques (plutôt que leur passage), par exclusion stérique pour le traitement de l'eau par exemple. Kim *et al.*²⁴⁴ ont en revanche étudié le transport sélectif d'ions métalliques (Li, Co, Mn, et Ni) à travers des nanopores d'oxyde de graphène par DFT (sans échange ionique comme pour H3).

De la même manière, le passage d'espèces chimiques dans l'espace interlamellaire de nanofeuillets, comme l'oxyde de graphène,^{242,415,416} le $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXène,²⁷⁶ le MoS_2 ,⁴¹⁷ etc.,⁴¹⁸ a principalement été

observé pour les molécules d'eau, avec la rétention d'ions, de colorants, de sels, etc. Ren *et al.*,²⁴⁵ Lu *et al.*⁴¹⁹ et Huang *et al.*⁴²⁰ ont cependant montré le transport sélectif d'ions monovalents (Li^+ , Na^+ et K^+ ou uniquement Li^+) entre des nanofeuillets de MXènes.

Pour le matériau H3, le mécanisme de transport entre les feuillettes reste toutefois discutable, en raison du très faible, voire inexistant, flux de perméation des molécules d'eau à travers la membrane observé lors des tests pour le traitement de l'eau, alors que les molécules d'eau présentent un diamètre ($2,8 \text{ \AA}^5$) bien inférieur au diamètre hydraté de l'argent. D'autres phénomènes interviennent alors probablement pour expliquer les performances de séparation des membranes H3. Cette moins bonne diffusion de l'eau par rapport à l'argent pourrait être due à une possible structuration de l'eau confinée dans l'espace interfeuille.^{421,422} La perméation particulièrement rapide des ions Ag^+ par rapport aux autres ions pourrait également résulter de certaines propriétés particulières de l'argent, comme sa conductivité ionique déjà reportée dans la littérature.^{423,424}

3.4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Premièrement, ce chapitre a présenté la fabrication de membranes composites Na-bentonite/PVDF, visuellement uniformes et stables, par la méthode de la filtration sous vide. Ces membranes ont été testées sur un dispositif de séparation par osmose directe en batch, pour la séparation d'ions métalliques pouvant être présents dans les DEEE et sur des sels de Na, K, Ca et Mg dans le cadre du traitement de l'eau. Les résultats expérimentaux ont montré un ordre de perméation des ions par leur degré d'oxydation ($+1 > +2 > +3$), qui semble principalement gouverné par les énergies libres d'hydratation/solvatation des ions. La distance interfeuille TOT de la montmorillonite dans l'argile étudiée étant supérieure à la taille des ions testés, ce matériau 2D, présentant des flux d'eau intéressants, serait probablement plus utile à la séparation/rejet d'espèces de taille supérieure à 10-15 Å. La Na-bentonite n'étant pas particulièrement sélective à un ou plusieurs ions métalliques testés, un autre matériau 2D chargé, $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, potentiellement poreux d'après sa structure cristallographique, a été étudié.

Ainsi, des membranes composites constituées d'une fine couche de $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, préalablement synthétisé et exfolié dans l'eau, supportée sur un substrat poreux hydrophile en polymère (PVDF), ont été fabriquées par la même méthode. Le film de matériaux 2D obtenu fait en effet quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur et présente une bonne adhérence au substrat à température ambiante. La membrane hybride H3/PVDF, testée en procédé osmotique, présente une sélectivité remarquable pour l'argent, qui passe à travers la membrane avec un taux de perméation de 40 à 50 %, à la différence des autres ions testés, majoritairement bloqués. Ces membranes laissent également passer, dans une moindre mesure par rapport à l'argent, le plomb et le lithium, avec des taux de perméation environ 7 et 50 fois moins élevés que l'argent respectivement.

Ensuite, ces membranes H3/PVDF sélectives à l'argent, un métal précieux, ont été appliquées à des vrais lixiviats de panneaux photovoltaïques, constitués d'une faible quantité d'argent contre environ 50 fois plus de cuivre en proportion molaire. Malgré cet écart de concentration, les membranes à base de H3 ont permis de séparer l'argent du cuivre et d'obtenir des solutions enrichies en ions Ag^+ jusqu'à 90 % molaire. D'autres procédés de séparation ont montré l'extraction sélective de l'argent, avec des rapports $[\text{Cu}]/[\text{Ag}]$ également élevés dans l'alimentation,^{362,363,365-367,370} avec des puretés comparables à celles obtenues avec les membranes composites H3/PVDF. En revanche, d'après nos recherches bibliographiques, ces membranes à base de nanomatériaux sont les premières à présenter de telles capacités de séparation de l'argent du cuivre.

Enfin, les membranes H3, également testées sur des sels de Na, K, Ca et Mg, semblent exclure le

passage de certains ions, d'un diamètre hydraté supérieur à 8,04 Å. Cette limitation ne concorde cependant pas avec la très faible diffusion des molécules d'eau, d'un diamètre inférieur, lors des tests d'osmose directe en présence d'un agent osmotique. Or, l'eau est très probablement structurée dans l'espace interlamellaire, ce qui pourrait expliquer ces faibles flux d'eau, comme le suggèrera, dans le Chapitre 4, l'observation de plusieurs phases hydratées de H3 et ces dérivés par diffraction des rayons X.

Enfin, un autre mécanisme de transport des ions, à travers les feuillets anioniques de $\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$ par échange ionique entre les protons dans les pores et les ions, a alors été proposé. Plus particulièrement, une étude de simulation numérique a été réalisée dans cette hypothèse par une méthode quantique, la théorie de la fonctionnelle de la densité. À l'état d'équilibre thermodynamique, les simulations par DFT indiquent une adsorption favorable des ions Pb^{2+} dans le feuillet mais défavorable pour les autres ions, y compris pour l'argent. Ce mécanisme n'explique pas la perméation des ions Ag^+ , qui passerait potentiellement via l'espace interfeuillet, mais permettrait alors d'expliquer la perméation des ions Pb^{2+} et le rejet des autres ions métalliques par la membrane. Ce potentiel transport intralamellaire montre également l'intérêt d'utiliser des nanofeuillets « poreux », en comparaison avec la Na-bentonite non poreuse, moins sélective que H3. Les travaux de recherche, étudiant les mécanismes de transport d'espèces chimiques à travers les pores ou défauts de matériaux 2D, reportent principalement la perméation sélective des molécules d'eau. Cependant, Kim *et al.*²⁴⁴ ont étudié le passage intralamellaire d'ions métalliques (Li, Co, Mn, et Ni) par DFT, à travers des nanopores d'oxyde de graphène, générés par une technique de pressage à chaud.

Par ailleurs, la formation de pores artificiels dans les nanofeuillets de H3, par la précédente technique ou par faisceau d'électrons par exemple, pourrait être étudiée pour pallier notamment au très faible flux d'eau. L'augmentation de l'espace interfeuillet par l'intercalation de cations dans le matériau H3 pourrait également contribuer à l'augmentation du flux d'eau. C'est pourquoi, cette dernière proposition a été étudiée dans le prochain chapitre.

Chapitre 4 : ÉTUDE DES PHASES $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ ET SÉPARATION DES IONS EN PROCÉDÉS MICRO – ET MILLIFLUIDIQUES

4.1. INTRODUCTION

Le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit est séparé en deux parties distinctes.

La première partie s'intéresse à d'autres matériaux 2D, synthétisés à partir du matériau $H_3Sb_3P_2O_{14}$. De précédents travaux de recherche sur ce dernier ont effectivement montré la capacité de cet acide à échanger ses protons par des ions métalliques alcalins ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$ ou Cs^+),^{144,393} comme cela a été introduit dans le précédent chapitre lors des simulations numériques par la DFT. Ces propriétés d'échange cationique, ainsi que ces phases, de formule chimique $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$, ont été davantage explorées au cours de cette thèse, en complément de travaux de thèse de doctorat réalisés par Dr Lina Cherni. De nouvelles phases, synthétisées par échange cationique avec des cations ammonium quaternaires, sont également présentées dans cette 1^{ère} partie. D'après de précédents rapports de Piffard *et al.*¹⁴⁴ et Lachgar *et al.*,¹⁴⁸ les distances interfeuillet des phases $M_3Sb_3P_2O_{14}$ dépassent, pour certaines, celle de la phase H3. Ces variations de distance interfeuillet pourraient engendrer des différences de perméation à travers de nouvelles membranes à base de ces phases. De plus, l'accroissement de la distance interfeuillet par ces échanges cationiques pourrait favoriser l'augmentation du flux de solvant à travers ces mêmes phases. C'est pourquoi, les phases $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ ont également été utilisées pour la fabrication de membranes et leurs performances de séparation membranaire ont été évaluées. Un nouveau dispositif de test des membranes est également présenté, qui a notamment permis de caractériser des membranes à base d'un autre nanomatériau, un réseau organométallique (MOF), en collaboration avec Dr Han Bo.

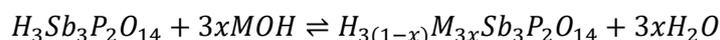
Dans la seconde partie de ce chapitre, l'application d'une plateforme microfluidique d'extraction liquide-liquide, adaptée à la séparation membranaire est exposée. Ce dispositif, qui est décrit dans cette partie, permet l'étude de membranes en flux tangentiels. Ce fonctionnement en flux tangentiels est utilisé dans les procédés de séparation membranaire par osmose directe dans l'industrie.⁴²⁵⁻⁴²⁷ Comme cela avait été proposé dans le Chapitre 3, dans le cadre du recyclage des panneaux solaires, l'évaluation des performances de séparation des membranes par ce dispositif permet alors d'étudier la faisabilité industrielle de ces dernières. Plus spécifiquement, les membranes constituées du matériau 2D H3 ont été étudiées sur ce nouveau système de test pour la séparation d'ions métalliques. Enfin, une plateforme millifluidique, adaptée de celle microfluidique, a également été utilisée pour séparer des ions métalliques, par un procédé d'extraction en phase solide. Une étude associée, réalisée conjointement avec Dr Fabien Olivier, est présentée en ouverture de cette seconde partie.

4.2. ÉTUDE DES PHASES $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$

4.2.1. Synthèse des phases $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$

Les phases $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ (aussi appelées par simplification $H_{3(1-x)}M_{3x}$) ont été obtenues par échange ionique, suivant l'Équation 4-1 :

Équation 4-1



où M est un cation alcalin (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+) ou un cation ammonium quaternaire (tétraéthyl ammonium Et_4N^+) et x est le taux d'échange cationique ($x = n_{MOH}/(3n_{H_3}) = n_{MOH}/n_{H^+}$).

Cet échange cationique est réalisé par titrage acido-basique de l'acide phosphatoantimonique par les bases alcalines ou ammonium quaternaire MOH correspondantes. Les titrages avec les bases alcalines ont été réalisés par Dr Lina Cherni pendant sa thèse ;¹⁰⁷ la partie expérimentale est fournie dans l'Annexe 17, ainsi que les courbes de titrage acido-basique associées.

Le titrage avec la base ammonium quaternaire (hydroxyde de tétraéthylammonium, TEOH) a été effectué par mes soins. Le protocole utilisé ainsi que la courbe de titrage pH-métrique obtenue est disponible en Annexe 18. Cette dernière présente également, pour information, le titrage de H3 avec la base hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH), dont la phase résultante n'a cependant pas été davantage étudiée dans cette thèse.

4.2.2. Caractérisation des phases $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$

Dr. L. Cherni rapporte l'apparition d'un flocculat blanc à partir d'une certaine valeur critique du taux d'échange cationique, x_c , différente selon le cation alcalin M^+ . Les valeurs de x_c sont répertoriées dans le Tableau 21. Lors de l'échange cationique de H3 par TEOH, aucun flocculat n'a été observé à l'œil nu, donc cette phase ne présente pas de taux d'échange cationique critique.

Tableau 21 : Taux d'échange cationique critique traduisant l'apparition d'un flocculat blanc pour les phases $H_{3(1-x)}M_{3x}$ ($M =$ cation alcalin). (données tirées de Cherni¹⁰⁷)

Phase	Taux d'échange cationique critique x_c
$H_{3(1-x)}Li_{3x}$	0,6
$H_{3(1-x)}Na_{3x}$	0,2
$H_{3(1-x)}K_{3x}$	0,2
$H_{3(1-x)}Rb_{3x}$	0,3
$H_{3(1-x)}Cs_{3x}$	0,4

À $x = 1$, les flocculats blancs obtenus ont été analysés par EDX (EDX : XFlash 5030, Bruker) pour déterminer leurs compositions et vérifier les valeurs de taux d'échanges cationiques de ces flocculats. Pour cela, quelques gouttes de flocculats ont été séchées sur un substrat en silicium à 60 °C pendant 2 h dans un four. Une fine couche d'or a ensuite été déposée sur les échantillons avec un évaporateur d'or (sputter coater, Agar), à 0,08 mbar et 35 mA, pendant 30 s. Les analyses EDX n'ont pas été réalisées sur le flocculat $H_{3(1-x)}Li_{3x}$ car le lithium est trop léger pour être détecté par EDX. La Figure 75 représente les ratios atomiques M/Sb calculés à partir des compositions atomiques obtenues par EDX. Pour chaque échantillon, 3 à 4 zones différentes ont été analysées par EDX pour moyennner le ratio atomique. Le taux d'échange cationique théorique étant de 1, le ratio M/Sb attendu est égal à 1.

D'après la Figure 75, l'analyse EDX a confirmé la valeur attendue du ratio M/Sb égale à 1, ce qui signifie que les flocculats obtenus correspondent aux phases $M_3Sb_3P_2O_{14}$ (appelées M3 par simplification). Ces résultats concordent avec des analyses WAXS des flocculats réalisées par Dr. L. Cherni, qui montrent, notamment pour $M = K$, la correspondance des pics de diffraction obtenus avec ceux de la poudre cristalline de $K_3Sb_3P_2O_{14} \cdot 1,32H_2O$ reportés dans la littérature.¹⁰⁷ Ainsi ces flocculats correspondent plus exactement aux phases ré-empilées cristallines de $M_3Sb_3P_2O_{14}$.

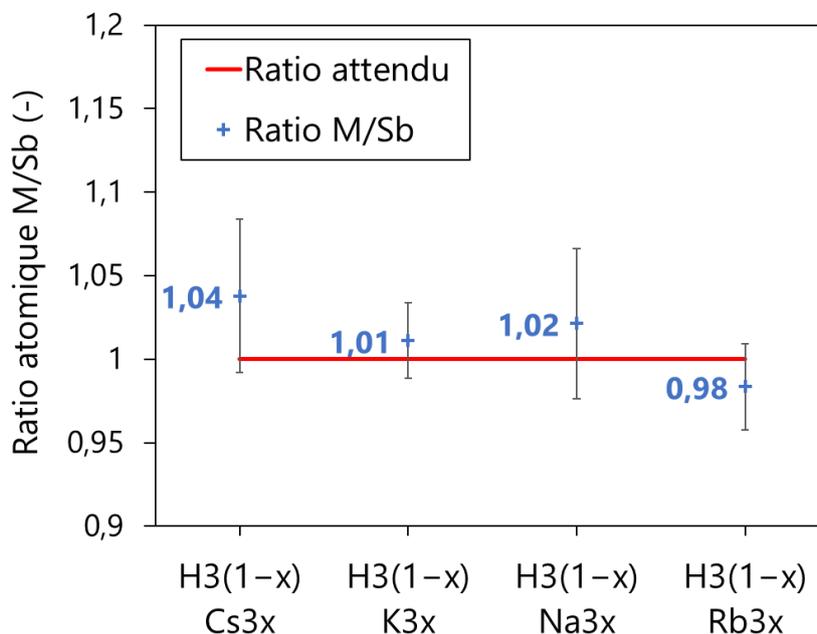


Figure 75 : Ratio atomique M/Sb ($M = Na^+, K^+, Rb^+$ ou Cs^+) par analyse EDX des flocculats blancs obtenus lors de l'échange cationique de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ par les bases alcalines à un taux d'échange cationique théorique $x = 1$.

Des mesures de diffraction des rayons X (modèle Bruker D2 Phaser, $Cu-K\alpha$ $\lambda = 0,1541$ nm) ont été réalisées dans le cadre de cette thèse sur ces mêmes flocculats, dont 2-3 gouttes ont été déposées sur un support DRX en silicium, puis séchées à $60^\circ C$ pendant 2 h dans un four avant analyse. Les mesures ont été réalisées avec une fente de 0,1 mm et un couteau de 1 mm. Pour $x = 1$, comme la suspension de $H_3(1-x)TEA_{3x}$ ne présente pas de flocculat, quelques gouttes de la suspension ont été déposées sur le support DRX en silicium et ont également été séchées à $60^\circ C$ pendant 2 h dans un four avant analyse.

Comme expliqué dans le Chapitre 2, les distances interfeuillettes des différentes phases ont été calculées suivant la loi de Bragg ($2d \times \sin(\theta) = n\lambda$) et sont données en ångström ($1 \text{ \AA} = 0,1$ nm). La Figure 76 propose une représentation schématique de la loi de Bragg pour la réflexion des rayons X par des plans réticulaires pour deux phases avec une différence d'hydratation : celle de gauche (Figure 76a), plus hydratée, présente une distance interfeuillet plus élevée que celle de droite (Figure 76b), plus sèche. Les diffractogrammes pour ces deux phases hypothétiques (plus hydratée et plus sèche), proposés dans la Figure 76, montrent une succession de pics dont les valeurs de θ sont proportionnelles entre elles ($\theta_1 = \theta_2/2 = \theta_3/3 = \theta_4/4 = \theta_5/5$). Ces pics correspondent alors aux harmoniques des plans (00 l).¹²¹

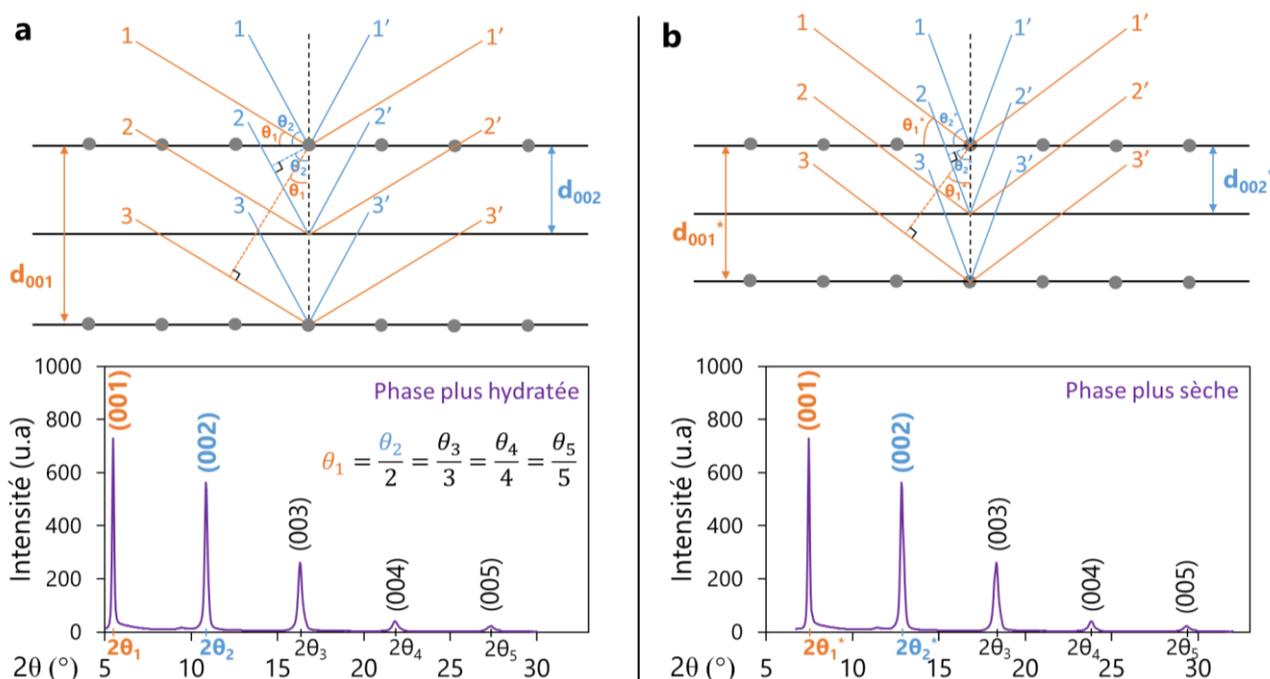


Figure 76 : Démonstration de la loi de Bragg pour la réflexion des rayons X par des plans réticulaires pour deux phases avec une différence d'hydratation (a : phase plus hydratée, b : phase plus sèche) et indexation des pics (00l).

Plusieurs phases, sèches et hydratées, ont été étudiées et publiées dans la littérature : (i) de $K_3Sb_3P_2O_{14} \cdot nH_2O$ (avec $n = 0 ; 1,32$ et 5),^{144,145,148} (ii) de $H_3Sb_3P_2O_{14} \cdot nH_2O$ (avec $n = 0 ; 0,4-1,0 ; 3,2 ; 5$ et 10 , et les distances interlamellaires correspondantes $d = 5,88 ; 6,56 ; 7,8 ; 9,35$; et $11,4 \text{ \AA}$)¹⁴⁴ et (iii) de $M_3Sb_3P_2O_{14} \cdot nH_2O$ ($M =$ cation alcalin) après échange cationique, répertoriées dans le Tableau 22.^{144,148}

Tableau 22 : Distances interlamellaires pour les phases $M_3Sb_3P_2O_{14} \cdot nH_2O$ ($M =$ cation alcalin) reportées dans la littérature (données tirées de Piffard et al.¹⁴⁴ et Lachgar et al.¹⁴⁸)

M3	n	Distance interlamellaire (Å)
Li3	≈ 10	11,05
Na3	0	7,33
	≈ 5	8,84
K3	0	8,13
	5-6	10,312
Rb3	0	8,63
	≈ 6	10,54
Cs3	0	9,10
	≈ 6	10,93

Les diffractogrammes des cinq flocculats M3 (cations alcalins) et de TEA3 sont fournis dans la Figure 77. Les diffractogrammes de la poudre de H3 et théorique de K3 (COD – 1530239) sont également ajoutés à la figure pour comparaison.

Les flocculats Li3, Na3 et K3 présentent deux phases sur les diffractogrammes avec deux séries d'harmoniques (00l) plus ou moins distinctes. Pour Li3, le diffractogramme obtenu après une durée de séchage au four plus courte, 45 min (« Li3 (45 min) »), a été comparé à celui après 2 h de séchage (« Li3 (2 h) ») (Figure 77a* et a respectivement). Le premier pic du diffractogramme Li3 (2 h) correspond au reste du premier pic (00l) de la « phase 1 » de Li3 (45 min) (voir schéma inséré en haut

de la Figure 77. Cela signifie que la phase 1 de Li3 (2 h), avec une distance interfeuillet (d_{int}) de 9,4 Å, correspond à une phase plus hydratée, avec une distance interfeuillet plus élevée. Le deuxième pic de Li3 (2 h), correspond alors à une phase plus sèche (avec moins de molécules d'eau), « phase 2 », avec $d_{int} = 8,1$ Å soit une distance interfeuillet réduite. Pour K3 (Figure 77c), la première phase à $d_{int} = 10,2$ Å est proche de la phase $K_3Sb_3P_2O_{14} \cdot 5H_2O$ publiée par Lachgar *et al.*¹⁴⁸ (Figure 77d, avec $d_{int} = 10,312$ Å) et la deuxième à $d_{int} = 8,4$ Å se rapproche de la phase sèche ($n = 0$, avec $d_{int} = 8,13$ Å voir Tableau 22).

Pour M = Rb et Cs, les distances interfeuillets calculées (10,5 et 10,9 Å, respectivement) des phases principalement visibles sur les diffractogrammes concordent avec les valeurs précédemment reportées par Piffard *et al.*¹⁴⁴ de $M_3Sb_3P_2O_{14} \cdot nH_2O$, avec $n \approx 6$. Dans des études cristallographiques non publiées du séchage de certaines phases M3, jusqu'à 6 phases hydratées distinctes présentant des pics de diffraction bien définis ont été observées par Dr J-C. Gabriel.⁴²⁸

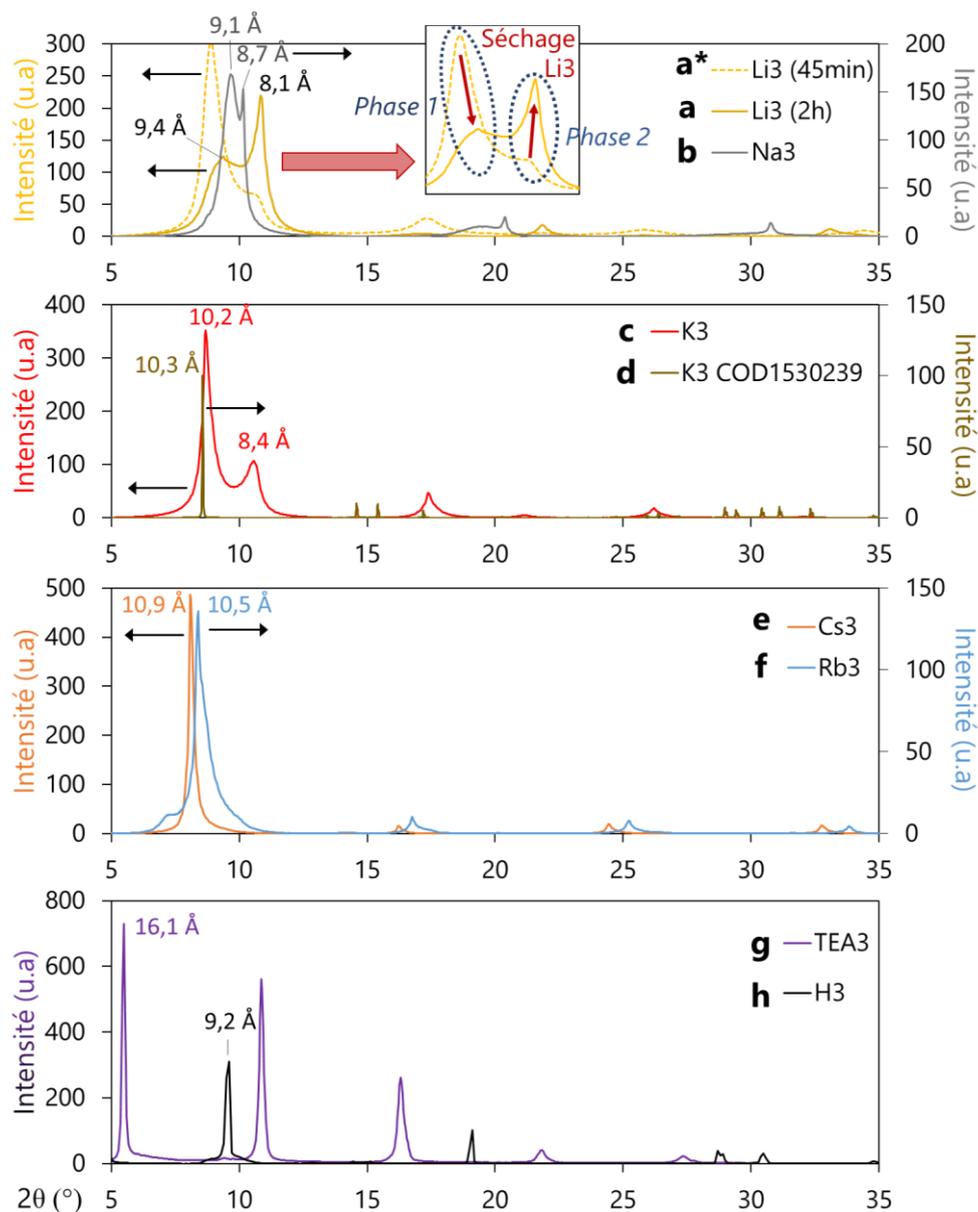


Figure 77 : Diffractogrammes de : (a*) flocculats de Li3 séchés 45 min (pointillé) ; flocculats séchés 2 h de : (a) Li3, (b) Na3 (axe vertical de droite), (c) K3, (e) Cs3, (f) Rb3 (axe vertical de droite) ; (d) K3 théorique calculé à partir de la fiche COD-1530239 (axe vertical de droite) ; (g) suspension de TEA3 séchée 2 h; et (h) la poudre de H3.

La phase TEA3 présente une distance interfeuillet de 16,1 Å, qui est plus grande que les distances

interfeuillet obtenues par échange cationique avec les ions alcalins, en raison d'une plus grande taille du cation Et_4N^+ . Son rayon ionique est comparé à celui des cations alcalins dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Rayons ioniques des cations M^+ d'après Marcus³³⁴.

Cation M^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Et_4N^+
Rayon ionique (pm)	69	102	138	149	170	337

Des mesures successives de diffraction des rayons X réalisées lors du séchage de gouttelettes de la suspension colloïdale de TEA3 pendant plusieurs heures sont proposées dans l'Annexe 19.

À la différence du ré-empilement turbostratique observé lors du ré-empilement de nanofeuillets de graphène^{429,430} ou d'autres matériaux van der Waals,^{431,432} le caractère cristallin des phases réempilées obtenues par échange cationique a été expliqué par la structure cristallographique et l'organisation des nanofeuillets anioniques $\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$. Ce mécanisme de ré-empilement cristallin a été proposé par Dr Jean-Christophe Gabriel. En effet, comme le montre la Figure 78, les tétraèdres PO_4 (en jaune) sont positionnés alternativement au-dessus ou en dessous du plan d'octaèdres SbO_6 (en bleu) créant une surface du nanofeuillet non plane. De plus, ces tétraèdres, situés sur un plan SbO_6 , sont centrés dans les pores du plan SbO_6 qui leur fait face. Un mécanisme d'emboîtement de ces nanofeuillets ondulés, avec une seule orientation d'empilement des nanofeuillets (modulo $2\pi/3$), permet alors d'expliquer le réempilement cristallin observé dans les floculats. Le mécanisme ainsi proposé est aussi valide pour le ré-empilement cristallin de nanofeuillets de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}^-$, publié par Maeda *et al.*⁴³³

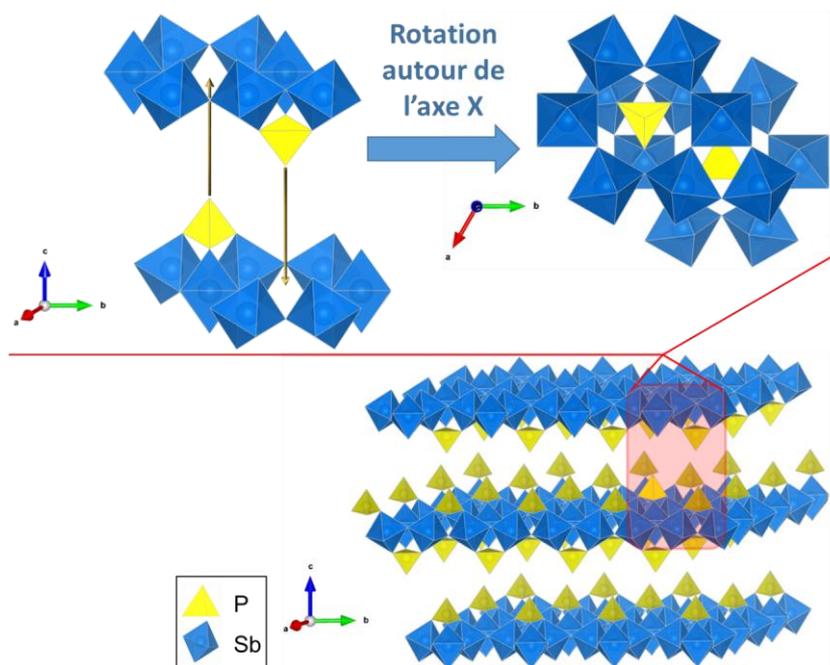


Figure 78 : Mécanisme de verrouillage pour le ré-empilement cristallin des nanofeuillets de $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$.

4.2.3. Échange cationique inverse de M3 vers H3

Du fait de l'intérêt fondamental de ce phénomène de ré-empilement cristallin des nanofeuillets, nous avons souhaité étudier la réversibilité du processus de réassemblage en floculats cristallins lors de l'échange cationique. L'échange cationique inverse, de M3 (phase réassemblée/cristalline) vers H3, a alors été réalisé pour permettre l'évaluation du procédé d'exfoliation de H3 ainsi obtenu.

Les floculats à $x = 1$ de K3, Na3 et Rb3 (M3 pour lesquels des quantités suffisantes de floculats étaient disponibles) ont tout d'abord été séchés à 60 °C pendant 2 h dans un four. De la même manière que

pour la synthèse de H3 à partir de K3, décrite dans le Chapitre 3, un échange cationique de K3, Na3 et Rb3 séchés (16,4 mg, 19,0 mg et 13,8 mg, respectivement) a alors été réalisé pour former H3. Pour ces échanges ioniques inverses, chaque solide a été dispersé dans 1 mL d'une solution d'acide nitrique à 7,5 M. Le mélange a été agité magnétiquement à 400 rpm, à température ambiante, pendant 24 h puis centrifugé à 4500 g pour récupérer le solide. Ce processus a été répété trois fois pour avoir un échange cationique complet.

Pour observer l'exfoliation de la poudre de H3 ainsi formée, une très faible quantité de poudre a été placée entre une lame et une lamelle de microscope et observée sous un microscope optique polarisant (AxioScope A1, Zeiss) équipé d'un appareil photo (Canon EOS 2000D). Une à deux gouttes d'eau ont été déposées entre la lame et la lamelle, au contact de la poudre, pour observer le gonflement des nanofeuillets et donc leur exfoliation. Les photos réalisées sont proposées dans le Tableau 24, le Tableau 25 et le Tableau 26, montrant le solide sec H3 synthétisé à partir de K3, Na3 ou Rb3 respectivement et son gonflement instantané après mouillage à l'eau.

Le comportement et le gonflement rapide des phases $H_3Sb_3P_2O_{14}$ synthétisées à partir des phases cristallines $M_3Sb_3P_2O_{14}$ ($M = K, Na$ ou Rb), sont similaires à ce qui est observé avec le H3 original ce qui démontre la réversibilité du processus de ré-empilement par échange ionique.

Tableau 24 : Photos de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ préparé par échange cationique inverse de $K_3Sb_3P_2O_{14}$, observé sous un microscope optique avec polariseurs croisés à un grossissement $\times 10$. Gauche : solide synthétisé sec; droite : gonflement en présence d'eau.

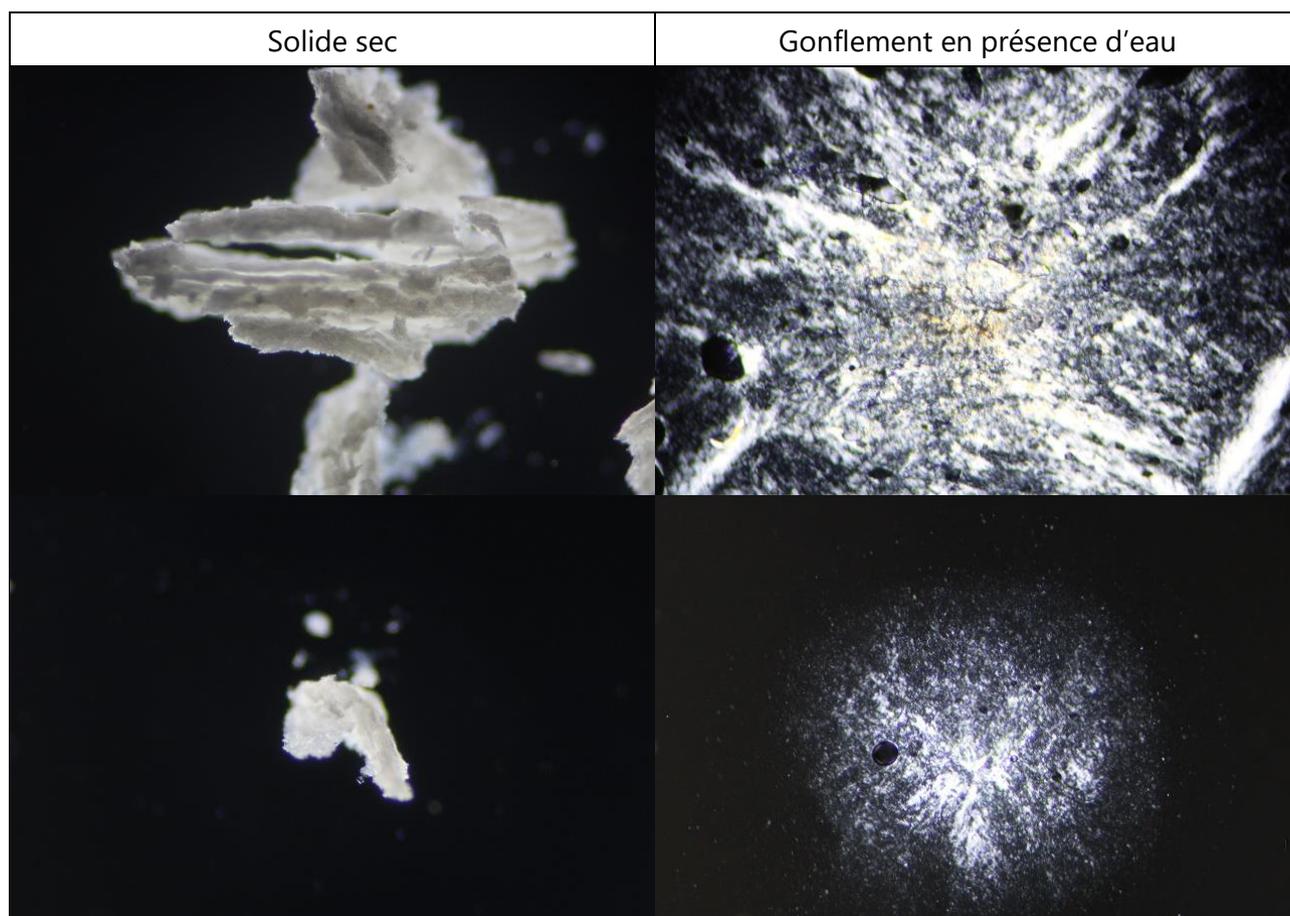


Tableau 25 : Photos de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ préparé par échange cationique inverse de $Na_3Sb_3P_2O_{14}$, observé sous un microscope optique avec polariseurs croisés à un grossissement $\times 10$. Gauche: solide synthétisé sec; droite: gonflement en présence d'eau.

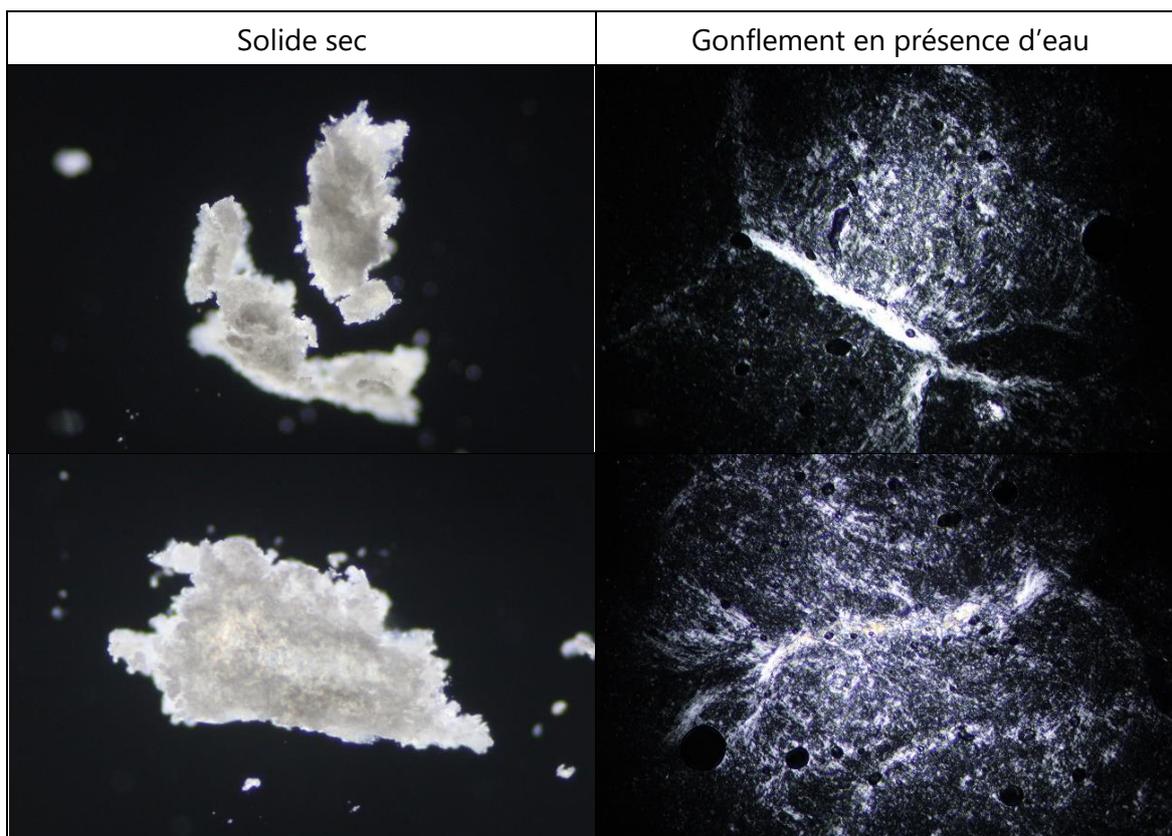
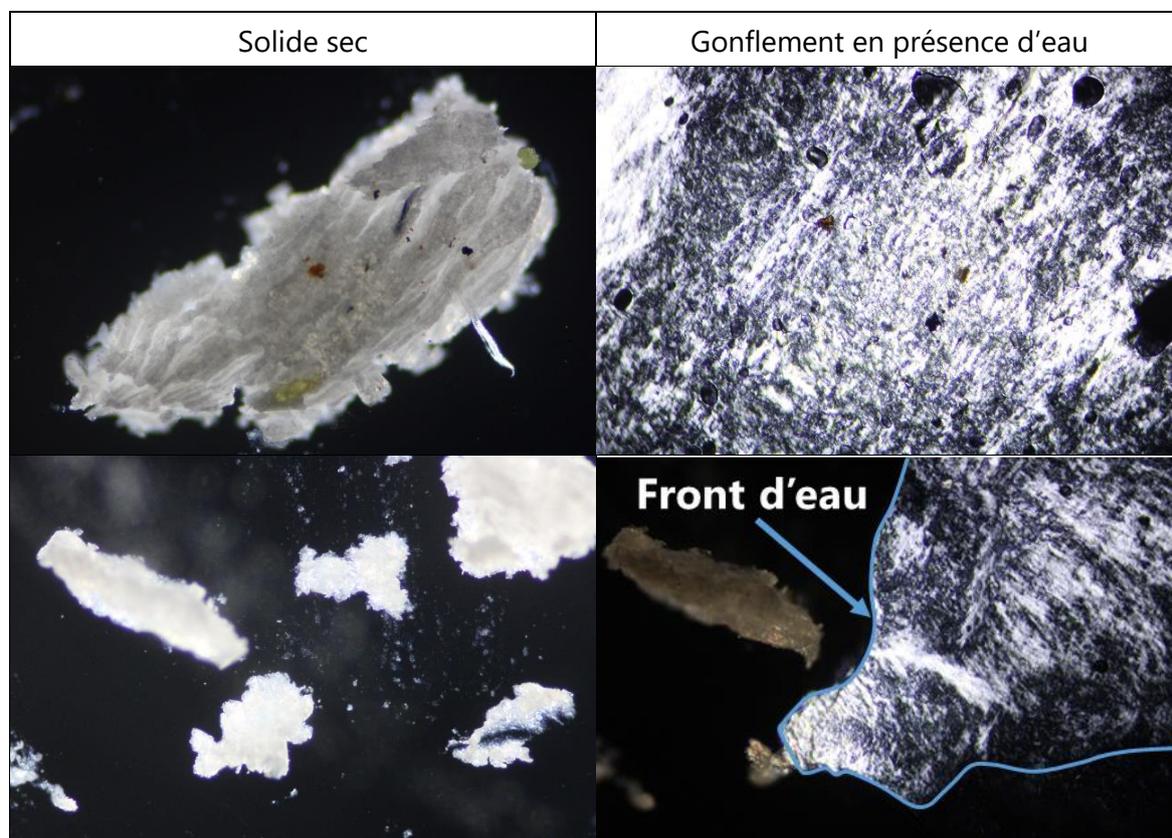


Tableau 26 : Photos de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ préparé par échange cationique inverse de $Rb_3Sb_3P_2O_{14}$, observé sous un microscope optique avec polariseurs croisés à un grossissement $\times 10$. Gauche: solide synthétisé sec; droite: gonflement en présence d'eau.



Les travaux de recherche présentés dans cette première partie du Chapitre 4 sur ces phases $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$, ont complété une étude approfondie sur le ré-empilement cristallin de ces matériaux 2D. Cette étude a donné lieu à la publication d'un article dans le journal *Nanoscale* en novembre 2023.³⁹⁴ L'article est disponible dans l'Annexe 20.

4.2.4. Étude de membranes à base de $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$

Ces nouvelles phases $H_{3(1-x)}M_{3x}$, avec $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ou TEA, ont été utilisées pour préparer des membranes et tester leur capacité de séparation. Étant donné la différence de distances interfeuillet entre les phases, en particulier avec l'ammonium quaternaire Et_4N^+ , de potentielles différences de perméation pourraient être observées par rapport à la phase H3 précédemment étudiée.

Ces membranes ont été étudiées sur deux dispositifs de séparation membranaire : (i) les cellules osmotiques, précédemment décrites, pour la séparation par osmose directe et (ii) un système sous pression, décrit par la suite, pour de la nano/ultra/microfiltration par filtration frontale. Ce dernier système a été développé pour permettre l'étude plus rapide de ces membranes.

4.2.4.1. Préparation des membranes

Dans un premier temps, comme les phases $H_{3(1-x)}M_{3x}$ avec $M =$ cation alcalin présentent un taux d'échange cationique critique à partir duquel des flocculats se forment, des phases à $x < x_c$ ont été utilisées pour fabriquer les membranes à base de ces phases. Les valeurs de x choisies sont données dans le Tableau 27. Pour la phase $H_{3(1-x)}TEA_{3x}$, comme aucun flocculat n'a été observé à l'œil nu jusqu'à l'échange total des protons par les cations Et_4N^+ , la phase à $x = 1$, soit TEA3, a été employée pour les membranes.

Tableau 27 : Taux d'échange cationique critiques et choisis pour la fabrication des membranes pour les phases $H_{3(1-x)}M_{3x}$.

Cation	Taux d'échange cationique critique x_c	Taux d'échange choisi pour les membranes	Phase utilisée pour les membranes
Li	0,6	0,4	$H_{1,8}Li_{1,2}$
Na	0,2	0,1	$H_{2,7}Na_{0,3}$
K	0,2	0,1	$H_{2,7}K_{0,3}$
Rb	0,3	0,2	$H_{2,4}Rb_{0,6}$
Cs	0,4	0,3	$H_{2,1}Cs_{0,9}$
TEA	N.A.	1	TEA3

Les phases avec les cations alcalins ont été préparées par Dr. L. Cherni lors de sa thèse, à partir d'une phase H3 surnageant (1,0 g/L) titrée par un volume de base alcaline (0,1 M) correspondant au taux d'échange cationique choisi, en utilisant le matériel et la méthode décrite dans l'Annexe 17. Pour la phase TEA3 que j'ai préparé, une phase H3 surnageant (1,0 g/L) a également été titrée suivant le protocole détaillé dans l'Annexe 18 par la base TEAOH (0,1 M) jusqu'à atteindre pH = 10,5 pour dépasser l'équivalence et assurer un échange total de H^+ par Et_4N^+ .

La méthode de fabrication des membranes composites décrites dans le Chapitre 3 a été utilisée pour préparer ces membranes. Un volume de 7,0 mL a été filtré sous vide sur un substrat en PVDF. L'aspect, l'uniformité et l'adhérence au substrat de la couche de $H_{3(1-x)}M_{3x}$ étaient comparables aux membranes à base de $H_3Sb_3P_2O_{14}$. Aucune différence notable et visible à l'œil nu n'a été observée.

4.2.4.2. Séparation par osmose

4.2.4.2.1. Matériels et méthodes

Les membranes ainsi fabriquées ont été testées sur le dispositif de séparation osmotique en batch décrit dans les précédents chapitres (cellule osmotique).

Une solution de type lixiviation, contenant neuf ions métalliques (Ag^+ , Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+}) à 10,0 mmol/L dans de l'acide nitrique HNO_3 à 1,00 mol/L, a été utilisée comme solution d'alimentation (côté couche de nanomatériaux) pour tester ces membranes. Une solution d'acide nitrique à 1,00 mol/L a été introduite dans le perméat. Les mêmes produits que ceux décrits dans le Chapitre 3 (voir section 3.2.3.1) ont servi à préparer ces solutions.

Comme pour les précédentes études en séparation par osmose dans le Chapitre 3, un suivi des concentrations dans le perméat par analyse ICP au cours du temps a été réalisé (typiquement après 24 h et 48 h de test). Il est important de préciser que ces tests ayant été réalisés en fin de thèse n'ont, pour l'instant, été réalisés qu'une seule fois, c'est-à-dire qu'une seule membrane par phase $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}$ a pu être testée. La répétabilité des tests n'a donc pas encore pu être évaluée. Les barres d'erreur présentées prennent donc principalement en compte les écarts-types des analyses ICP et non les écarts-types sur plusieurs expériences.

4.2.4.2.2. Résultats de séparation par osmose

À titre indicatif, l'évolution au cours du temps des taux de perméation des neuf ions à travers les membranes à base des phases $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, est disponible dans l'Annexe 21. Les données à 48 h sont fournies dans la Figure 79. Les taux de perméation avec une membrane H3 (phase surnageant, à même concentration et même volume filtré) ont également été ajoutés sur la figure pour comparaison.

Une première observation générale du graphique est que les ions argent (axe vertical de gauche) passent davantage à travers les différentes membranes (avec un taux de perméation compris entre 31 et 38 % selon la phase $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}$ utilisée) que les autres ions (axe vertical de droite, taux de perméation < 3 %). Cette première constatation montre que, malgré l'échange cationique partiel ($x < 1$) ou total ($x = 1$) des ions H^+ , les membranes à base des différentes phases $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}$ présentent une sélectivité non négligeable (> 13) entre les ions Ag^+ et les autres huit ions testés.

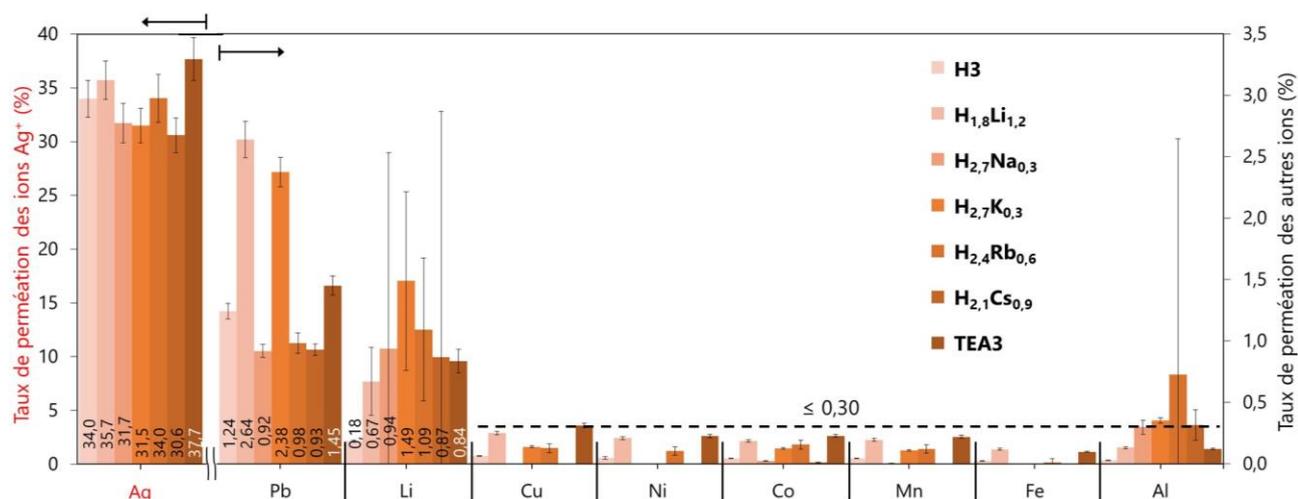


Figure 79 : Taux de perméation des ions Ag^+ (axe vertical de gauche), Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} (axe vertical de droite) à travers des membranes H3/PVDF ou $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}$ /PVDF ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ou TEA) après 48 h de test.

Pour rappel, les distances interfeuillet des phases $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ou TEA ; $x = 1$)

(celles principalement observées sur les diffractogrammes) sont respectivement de 8,1, 8,7, 10,2, 10,5, 10,9 et 16,1 Å contre 9,2 Å pour H3 (voir Figure 77). En considérant les incertitudes, les taux de perméation des ions Ag^+ sont quasiment les mêmes entre les différentes phases $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}$, autour de 30-35 %. On peut tout même observer un taux de perméation plus élevé pour la phase TEA3 (37,7 %) que toutes les autres phases, qui possède la distance interfeuillet la plus élevée.

Les variations de la perméation des ions Li^+ ne sont pas commentées en détail, étant donné les incertitudes élevées sur les résultats. Les ions Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} sont majoritairement rejetés par toutes les phases avec un taux de rejet $R \geq 99,7\%$ ($R = 1 - \text{taux de perméation}$), excepté pour les ions Al^{3+} avec $\text{H}_{2,4}\text{Rb}_{0,6}$. Dans ce cas particulier, des analyses complémentaires seront nécessaires pour confirmer le taux de perméation plus élevé présentant une forte incertitude.

Pour les ions Pb^{2+} , les taux de perméation obtenus avec les phases $\text{H}_{1,8}\text{Li}_{1,2}$ et $\text{H}_{2,7}\text{K}_{0,3}$ sont environ deux fois plus élevés que celui avec H3. Dans le précédent chapitre, un mécanisme de transport du plomb à travers les pores des nanofeuillets $\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$ a été proposé et étudié par simulation numérique par DFT. Il est possible qu'en fonction du cation initialement présent dans les pores (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ou Et_4N^+), le passage des ions à travers les pores soit plus ou moins facilité, en fonction, entre autres, de l'énergie de complexation du cation initialement placé dans le pore. Les taux de perméation du plomb pourraient par exemple être comparés aux énergies libres de Gibbs des réactions d'échange cationique pour former les phases M3 ($x = 1$, $M = \text{cation alcalin}$), déjà introduites en Annexe 16 du Chapitre 3 (voir section A16.5). Cependant les données pour Li^+ ne sont pas disponibles dans la littérature et les ΔG des autres cations alcalins n'expliquent pas les différences de perméation du plomb entre ces phases.

En revanche, dans les simulations numériques présentées dans le Chapitre 3, les différences d'énergies structurales (ΔE) des phases H_2Li , H_2Na , H_2K , H_2Rb et H_2Cs ont été calculées par DFT (modèle du feuillet isolé, voir Chapitre 3), soit avec un taux d'échange cationique $x_{\text{simulation}} = 1/3$. De plus, les ΔG des réactions d'échange cationique pour former ces phases $\text{H}_2\text{MSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ($M^+ + \text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{MSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $M = \text{cation alcalin}$) ont été déterminées par bilan énergétique. Ces énergies libres et structurales peuvent traduire la stabilité des phases formées, et ainsi potentiellement expliquer les différences de perméation du plomb. C'est pourquoi ces données thermodynamiques ont été comparées aux données expérimentales dans la Figure 80.

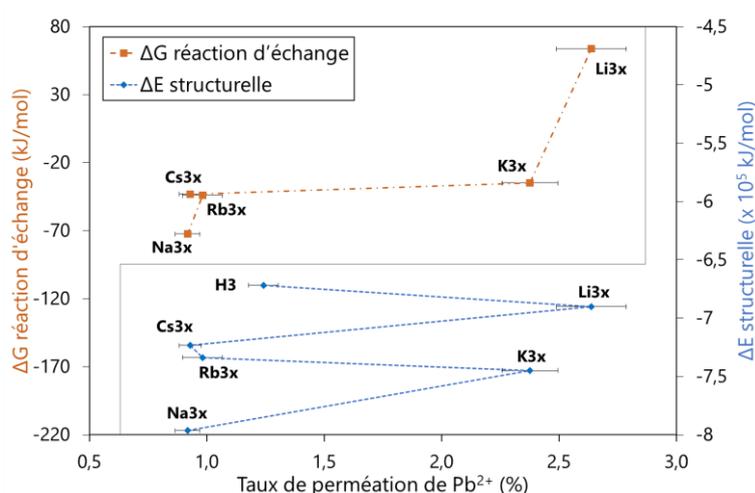


Figure 80 : Énergies libres totales ΔG de la réaction d'échange cationique H^+/M^+ ($M = \text{cation alcalin}$) pour former les phases H_2M (axe vertical de gauche, orange) et énergies structurales de ces phases (axe vertical de droite, bleu) en fonction des flux de perméation des ions Pb^{2+} avec les membranes $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}$ (simplifié par M_{3x} sur le graphe).

Les valeurs numériques sont disponibles dans l'Annexe 22. Il est important de noter que le taux

d'échange cationique x des données thermodynamiques ($x_{\text{simulation}} = 1/3$) n'est pas identique à celui des données expérimentales ($0,1 \leq x \leq 0,4$ selon le cation), bien que proches.

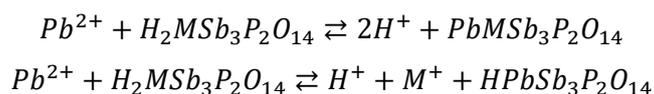
La comparaison entre les différences d'énergie structurale des phases et les taux de perméation des ions Pb^{2+} à travers ces phases ne révèle pas une corrélation évidente entre ces données. Cependant, la Figure 80 montre que lorsque l'énergie libre de réaction augmente, c'est-à-dire lorsque la réaction d'échange H^+/M^+ est moins stable, les ions Pb^{2+} sont enclins à passer davantage à travers la membrane. Cette tendance est compatible et donc conforte l'hypothèse du passage de ces ions à travers les pores des nanofeuillets.

Dans la littérature, plusieurs travaux de recherche ont reporté le développement de membranes à base de nanofeuillets, avec l'intercalation de différentes espèces chimiques, augmentant leurs distances interfeuillets et modifiant leurs propriétés de séparation/perméation. La principale modification observée est l'augmentation du flux d'eau à travers les membranes, tout en maintenant généralement les taux de rejet élevés (90-100 %) de composants, dans le cadre du traitement de l'eau par exemple. On peut notamment citer : (i) le MoS_2 , avec l'intercalation de Li^+ , Na^+ , K^+ ou Mg^{2+} pour le rejet de colorants³⁵⁵ ou avec l'intercalation de polyoxyéthylène éther, pour le rejet de PEO,³²¹ (ii) l'oxyde de graphène, avec l'intercalation de Ca^{2+} , Fe^{3+} , PEO, PEI ou de nanotubes de carbone pour le rejet de colorants^{434,435} ou avec différents monomères diamine intercalés,⁴³⁶ et (iii) le $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXène avec Al^{3+} intercalé pour le rejet de NaCl .²⁷¹ Le TEA a également déjà été intercalé dans des matériaux 2D, comme les zéolithes,⁵⁴ ou le MOS_2 ,⁴³⁷ ainsi que le TMA (tétraéthylammonium) et le TBA, intercalés dans le séléniure de fer,⁴³⁸ mais sans étude complémentaire (dans ces travaux) pour de la séparation membranaire.

4.2.4.2.3. Perspectives

Une simulation numérique par DFT de ce mécanisme de transport, comme dans le Chapitre 3 avec H3, serait intéressante. Elle consisterait à calculer les bilans énergétiques thermodynamiques de la réaction d'échange des protons et/ou des cations alcalins dans les pores avec les ions Pb^{2+} (et avec les autres ions métalliques testés). Les réactions d'échange considérées pour Pb^{2+} avec une phase simplifiée $\text{H}_2\text{MSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ seraient les suivantes :

Équation 4-2



Le calcul des énergies libres d'échange des cations ammonium quaternaires avec les ions métalliques testés pourrait également apporter davantage de réponses. En effet, malgré une distance interfeuillet bien plus élevée pour la phase TEA3 par rapport aux autres phases, les ions testés, à l'exception des ions Ag^+ , Pb^{2+} et Li^+ , sont principalement rejetés par la membrane. Leurs taux de perméation sont inférieurs à 0,3 %, soit un flux de perméation $< 0,2 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Pourtant, les diamètres des ions, déjà inférieurs à la distance interfeuillet de H3, sont d'autant plus inférieurs à la distance interlamellaire de TEA3. Ces observations confirment également la présence d'autres mécanismes de transport à travers ces phases.

Des expériences de répétabilité seront nécessaires pour valider ces premières tendances et permettre une étude plus complète des performances de séparation de ces phases $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}$. Des tests de perméation des ions avec la phase TBA3, dont la distance interfeuillet est probablement supérieure à celle de TEA3 au vu du rayon ionique du cation Bu_4N^+ (413 pm), seraient également intéressants. Comme évoqué dans le Chapitre 1 (section 1.2.4.2.2), des travaux d'intercalation d'amine et d'éthanol dans le matériau H3 ont également été réalisés par Däntl *et al.*, permettant d'augmenter la distance interfeuillet jusqu'à 17,7 Å.¹⁵³ Les propriétés de membranes à base de H3 avec l'intercalation de telles

molécules, ou de liquides ioniques aussi, pourraient également être étudiées. En effet, cela permettrait de voir si, malgré une potentielle augmentation supplémentaire de l'espace interfeuille, la sélectivité entre les ions métalliques testés reste similaire.

4.2.4.3. Séparation par filtration frontale

Comme évoqué dans l'introduction et dans la précédente comparaison à l'état de l'art, l'augmentation de la distance interfeuille par ces échanges cationiques pourrait favoriser l'augmentation du flux de solvant à travers ces mêmes phases. Pour mesurer précisément ce flux de solvant, les membranes à base de $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ ont été étudiées sur un dispositif de filtration frontale.

4.2.4.3.1. Matériels et méthodes

Le dispositif de test employé pour tester les membranes en nanofiltration est une cellule agitée sous pression, de la marque Sterlitech (modèle HP4750), en inox 316L. La Figure 81 propose des photos et schéma légendés du système.

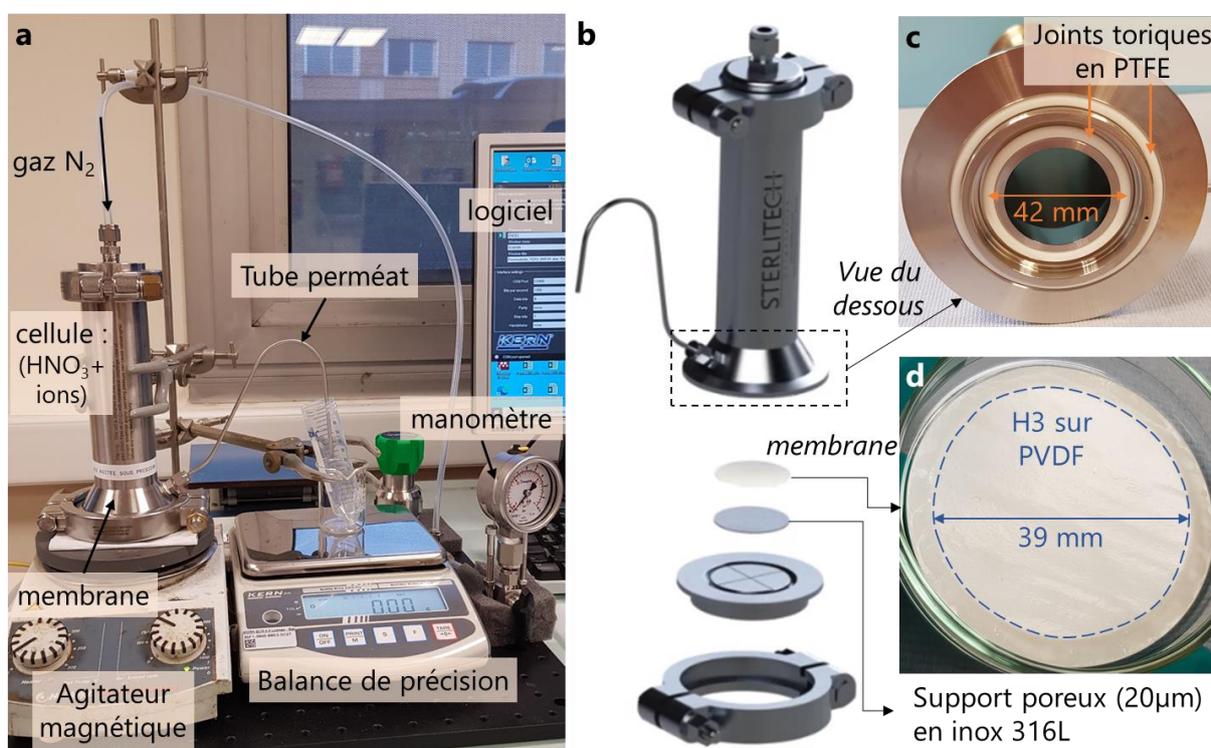


Figure 81 : (a) Photo et (b) schéma⁴³⁹ annotés du système de filtration utilisant la cellule agitée sous pression Sterlitech. (c) Photo de la partie basse de la cellule où est placée la membrane et (d) photo d'une membrane hybride H3/PVDF.

La membrane à tester (d'un diamètre entre 47 et 50 mm) est placée en bas de la cellule, sur un disque poreux (pore de 20 µm) en inox 316L (voir Figure 81b) et le système est étanchéifié par des joints toriques en PTFE (voir Figure 81c). Une fois que la membrane est installée et que la partie basse de la cellule est fermée, la solution d'alimentation contenant les ions à séparer est introduite par le haut de la cellule. Un système de barreau aimanté en PTFE est ajouté dans la cellule ; il a été conçu par Sterlitech pour empêcher les effets de polarisation de concentration à la surface de la membrane, sans contact avec cette dernière. La cellule est ensuite fermée, avant l'introduction d'un gaz inerte (Azote, gaz de service à 99,99 % de pureté, pression maximale délivrée : 4,5 bar), induisant ainsi le passage de la solution à travers la membrane, suivi de son écoulement hors de la cellule par le tube de perméat. La masse de la solution de perméat collectée est suivie au cours du temps grâce à une balance de précision (Kern, EW 820-2NM) connectée à un logiciel de commande et de traitement de

données (Kern, BalanceConnection SCD-4.0).

Comme le montre la Figure 81c, le petit joint torique, au contact avec la membrane et qui définit le diamètre effectif de la membrane, présente un diamètre de 42 mm. Or ce dernier est supérieur au diamètre de la couche de nanomatériaux formée avec le support de filtration (39 mm). D'autres supports de filtration permettant de déposer une couche plus grande de matériaux 2D sur un substrat en PVDF de 47 mm de diamètre ont été recherchés mais en vain. Plusieurs autres solutions ont été explorées, dont : (i) l'acquisition d'un support de filtration et de substrats plus grands (> 47 mm), qui auraient ensuite été coupés à la taille de la cellule, générant alors des pertes de nanomatériaux et de substrats ; (ii) l'utilisation d'une autre technique de dépôt de la couche de nanomatériaux sur le substrat (exemple : spin coating) ; ou (iii) l'adaptation de la cellule au diamètre de la couche de nanomatériaux en modifiant le petit joint torique.

La dernière solution, plus rapide à mettre en place, a été choisie. Pour cela, un joint torique en PTFE adapté à la cellule et réduisant le diamètre effectif de la membrane à un diamètre inférieur à 39 mm a été imaginé, dessiné et commandé à une entreprise spécialisée (SCENG Robotics). Ce petit joint modifié consiste en un anneau principal en PTFE, rond sur le dessus (côté intérieur de la cellule, voir Figure 82b) et plat en dessous (côté membrane, voir Figure 82a et c). Un deuxième anneau, plat des deux côtés et d'un plus petit diamètre, a été accolé à l'anneau principal. Enfin, sur ce 2^{ème} anneau, sur le dessous (voir Figure 82c), un troisième petit anneau (rond), de 34 mm de diamètre, a été ajouté à l'extrémité intérieur du 2^{ème} anneau. Ce 3^{ème} petit anneau, au contact avec la membrane, définit donc le nouveau diamètre effectif de la membrane de 34 mm, qui est inférieur au diamètre de la couche de nanomatériaux de 39 mm. À titre indicatif, l'anneau principal présente une épaisseur de 3,5 mm, le 2^{ème} anneau plat est épais de 1 mm et le 3^{ème} petit anneau a une épaisseur de 0,5 mm.

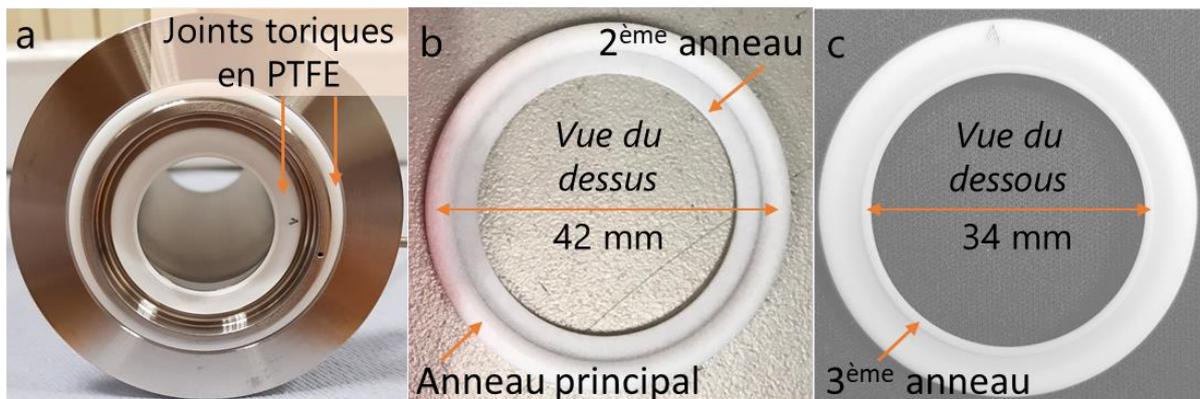


Figure 82 : Photos annotées : (a) de la partie basse de la cellule avec les deux joints toriques en PTFE, (b) de la vue du dessus et (c) de la vue du dessous du petit joint modifié.

J'ai tout d'abord mis en place ce dispositif de séparation membranaire par filtration frontale, en collaboration avec Dr Han Bo à Singapour, dans le laboratoire SCARCE, puis je l'ai dupliqué en France, dans le laboratoire LICSEN au CEA.

Ce dispositif permet, dans un premier temps, de mesurer le flux de solvant (analogue à celui introduit dans le Chapitre 3) et la perméance du solvant à travers la membrane. Dans le cas du système de filtration frontale, le flux de solvant est calculé suivant l'Équation 4-3.

Équation 4-3

$$J_{\text{solvant}} = \frac{\Delta V}{A_m \cdot \Delta t}$$

où J_{solvant} ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ou LMH) est le flux de solvant, ΔV (L) est le volume de la solution de perméat collectée pendant un temps Δt (h) et A_m (m^2) correspond à l'aire effective de la membrane

($A_m = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$). $\Delta V = \Delta m / \rho$, où Δm (kg) est la masse de la solution de perméat collectée pendant le temps Δt et ρ est la masse volumique de la solution de perméat (kg/L).⁴⁴⁰

La perméance (ou perméabilité) du solvant a été déterminée par l'Équation 4-4.

Équation 4-4

$$P_{\text{solvant}} = \frac{J_{\text{solvant}}}{\Delta p}$$

où P_{solvant} ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ou LMHB) est la perméance du solvant et Δp (bar) est la pression appliquée au système.^{315,441}

Dans le cas de la phase H3, comme observé dans le diagramme de phase établi en 2001 par Gabriel *et al.*⁸⁷ et précisé en 2018 par Davidson *et al.*¹⁴⁹, les phases H3 exfoliées lamellaires, isotropes et/ou nématiques apparaissent à une concentration en sel (NaCl) inférieure à environ 0,1 mol/L – concentration qui diminue lorsque la concentration en suspensions de H3 augmente. Ainsi, la mesure du flux et de la perméance de l'eau (ultra pure, distillée ou douce) n'est pas possible avec la cellule Sterlitech car la couche de nanofeuillets, en contact avec l'eau, se disperserait/s'exfolierait dans l'eau. C'est pourquoi, seules des solutions concentrées en solutés, à des concentrations supérieures à 0,1 mol/L, ont été utilisées dans la cellule. Dans le cadre de l'application à la récupération des métaux après lixiviation des DEEE, l'acide nitrique (68 %, VWR) a été utilisé comme soluté pour ces tests, à une concentration de 1,00 mol/L.

Si la membrane est semi-perméable et laisse le solvant passer (J_{solvant} et $P_{\text{solvant}} > 0$), des tests de séparation d'espèces (ions métalliques par exemple) par filtration frontale peuvent être réalisés sur ce dispositif.

4.2.4.3.2. Résultats de séparation par filtration frontale sous pression

À titre indicatif et pour référence, les mesures de flux et de perméance de la solution d'acide nitrique à 1,00 mol/L avec le substrat PVDF seul sont fournies dans l'Annexe 23. Les mesures ont été faites à des pressions allant de 0,5 à 3 bars et une perméance moyenne d'environ 4300 LMHB a été observée.

Dans le Chapitre 3, section 3.3.6.2, des premières mesures de flux de solvant à travers les membranes hybrides H3/PVDF ont été réalisées lors des tests de séparation de sels dans l'eau, en utilisant les cellules osmotiques avec le sucre comme agent osmotique. Ces premiers résultats, entre 0 et $4 \cdot 10^{-3}$ LMH – contre environ 0,2 LMH pour la bentonite dans les mêmes conditions – ont montré une très faible perméabilité à travers ces membranes. Des tests de filtration dans la cellule Sterlitech de la solution d'acide nitrique, ainsi qu'avec des solutions d'ions métalliques (typiquement Ag^+ , Li^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} et Fe^{3+} à 10,0 mol/L dans HNO_3 à 1,00 mol/L), ont été réalisés avec les membranes hybrides H3/PVDF. Jusqu'à une pression appliquée de 4 bars, aucun flux en sortie du tube de perméat n'a été observé (J_{solvant} et $P_{\text{solvant}} = 0$).

C'est pourquoi, comme évoqué dans l'introduction, les phases $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ont, en partie, été explorées pour la fabrication de membranes, avec comme hypothèse qu'une augmentation de la distance interfeuille par ces échanges cationiques, pourrait amener une augmentation du flux de solvant. Ceci n'a cependant pas été le cas. En effet, les membranes hybrides $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}/\text{PVDF}$ ($\text{M} = \text{Li}$, Na , K , Rb , Cs ou TEA) n'ont pas permis d'obtenir un flux de perméat par filtration frontale (J_{solvant} et $P_{\text{solvant}} = 0$), pour des pressions appliquées inférieures ou égales à 4 bars.

Or, dans les rapports de la littérature cités dans la section 4.2.4.2.2, portant sur l'insertion d'espèces chimiques dans les matériaux 2D, les membranes constituées de ces nanomatériaux après intercalation présentent des perméances de l'eau de 10 à 80 LMHB, mesurées par des systèmes de filtration frontale.^{321,355,434,435}

On notera que dans le cadre des travaux communs de recherche avec Dr Han Bo sur les membranes pour la séparation des ions métalliques, un autre matériau, semi-perméable, développé par Dr H. Bo, a également été étudié sur le dispositif de filtration frontale décrit. Ce nanomatériau est un MOF, appelé MIL-101 (Cr), dans lequel différents liquides ioniques (IL) ont été encapsulés. Un article commun, qui décrit l'étude de ce matériau et des performances de séparation obtenues, a été publié en décembre 2023 dans le journal *Separation and Purification Technology*.⁵¹ Ces membranes présentent une valeur de perméabilité de l'eau jusqu'à 45,0 LMHB et une bonne sélectivité entre le lithium et les ions Mn^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} , jusqu'à 10. Cet article auquel j'ai contribué, notamment sur la méthodologie, le développement du dispositif expérimental et pour des analyses ATR-FTIR (Réflectance totale atténuée – spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier), est proposé dans l'Annexe 25.

4.2.4.3.3. Perspectives

Dans un premier temps, les membranes hybrides $H_{3(1-x)}M_{3x}/PVDF$, testées sur la cellule Sterlitech de filtration frontale, n'ont été fabriquées qu'avec une seule quantité donnée de nanomatériaux dans la couche sélective, et par conséquent une seule épaisseur de membrane par phase. La diminution de l'épaisseur pourrait conduire à un flux de perméat non nul. Il serait par ailleurs intéressant de comparer l'épaisseur et l'aspect vue du dessus (par MEB) de la couche $H_{3(1-x)}M_{3x}$ sur le substrat PVDF par rapport à une membrane H3/PVDF. Les phases $H_{3(1-x)}M_{3x}$ synthétisées à partir de la phase H3 gel pourraient également présenter des propriétés différentes.

Ensuite, comme pour la séparation par osmose directe, il serait intéressant de tester des membranes à base de la phase TBA3 ou de cations encore plus gros, pour voir si, malgré une augmentation supplémentaire de l'espace interfeuillet, le flux de solvant à travers la membrane reste nul jusqu'à une pression de 4 bars. L'application d'une pression supérieure, de l'ordre de 10 bars par exemple, serait également souhaitable.

Les tests précédemment décrits par filtration frontale ont été réalisés sans mouillage/imprégnation préalable de la membrane, c'est-à-dire que cette dernière a été déposée sèche dans la partie basse de la cellule avant de refermer la cellule et d'ajouter la solution d'alimentation. Le mouillage préalable de la membrane, par une solution d'acide nitrique ou un solvant organique par exemple, pourrait aider et amorcer le flux de solvant à travers la membrane. Lu *et al.*³²¹ ont justement observé l'augmentation du flux d'eau d'un facteur 10, à travers une membrane composite $MoS_2/PVDF$ testée sur un système de filtration frontale, en la mouillant préalablement avec de l'isopropanol. De premiers tests de mouillage, proposés dans l'Annexe 24, n'ont cependant pas été concluants avec les membranes H3 ou $H_{3(1-x)}M_{3x}$, semblant fragiliser la couche de nanofeuillets.

Ce dernier point amène également une autre possibilité d'amélioration générale des membranes hybrides H3/PVDF et $H_{3(1-x)}M_{3x}/PVDF$, quant à leur stabilité/robustesse. Les nanofeuillets de H3 ou $H_{3(1-x)}M_{3x}$ pourraient en effet être incorporées à des membranes de type TFC (« thin-film composite », composite à fine couche), c'est-à-dire des membranes constituées d'un substrat poreux (le PVDF par exemple) et d'une fine couche de polyamide (PA).⁴⁴² Comme décrit dans le Chapitre 2 (voir section 2.6.5), cette couche de PA est fabriquée par une réaction de polymérisation interfaciale (IP) entre deux monomères, l'un dans une phase aqueuse et l'autre dans une phase organique, immiscible à la phase aqueuse. Pour incorporer des nanomatériaux dans cette couche de polyamide, ils sont généralement dispersés dans une des deux phases (aqueuse ou organique, contenant l'un des deux monomères) avant la réaction d'IP. Les membranes ainsi formées sont appelées TFN (« thin-film nanocomposite », nanocomposite à fine couche). L'association de la couche de polyamide avec les nanomatériaux dans la couche sélective peut rendre les membranes plus robustes/stables, améliorer la perméabilité du solvant, apporter une résistance à l'encrassement et augmenter la sélectivité de la

membrane.^{79,111,442-445}

Des tests préliminaires de fabrication de telles membranes, avec la phase H3 surnageant et les monomères pipérazine (PIP, 99 %, Sigma-Aldrich) et trichlorure de 1,3,5-benzènetricarbonyl (TMC, 98 %, Sigma-Aldrich), ont été réalisés. Comme évoqué dans la section 2.6.5, ces deux monomères sont couramment utilisés pour la fabrication de la couche de PA, respectivement dans la phase aqueuse et la phase organique. Comme le matériau 2D H3 s'exfolie dans l'eau et est donc initialement en phase aqueuse, il a été mélangé avec le monomère PIP. Plus précisément, 0,01 g de PIP ont été dissous dans 5,0 mL ($\approx 0,2$ % massique) d'une suspension de H3 à 1 g/L ($\approx 0,1$ % massique) soit avec un ratio massique H3/PIP = 1/2. Après 3 h d'agitation magnétique à 300 rpm, la suspension ne présente pas de flocculats visibles à l'œil nu, comme le montre la Figure 83a. La phase organique a été préparée en dissolvant 0,16 g de TMC dans 100 mL de n-hexane (≥ 99 %, Sigma-Aldrich), soit environ 0,16 % massique. Ces choix de concentration en monomères dans les deux phases ont été faits en fonction de plusieurs données de la littérature.^{316,442,445,446}

Par la méthode de la filtration sous vide, la première étape de la réaction de polymérisation interfaciale a consisté à filtrer la phase aqueuse (5,0 mL) contenant le monomère et les nanomatériaux sur le substrat PVDF. La filtration sous vide de 5,0 mL de suspension n'a duré que 20 min, tandis qu'il faut environ 1 h pour filtrer 5 mL de phase H3 surnageant sans PIP. Cette première observation suscite plusieurs interrogations quant aux modifications de la suspension de H3 par la présence du PIP, qui ne sont pas adressées dans cette thèse. En revanche, cette baisse de la durée de filtration, à volume filtré constant, avec le PIP, peut être prometteuse quant au flux de solvant à travers la membrane, ce qui pourra être exploré dans de futurs travaux. La 2^{ème} étape de l'IP est l'ajout de la solution organique contenant le second monomère sur la couche de H3+PIP déjà déposée. Pour cela, 3 mL de solution ont été ajoutés sans filtration sous vide sur la surface de la membrane (dans le support de filtration) et laissés en contact pendant 2 min pour permettre à la réaction de polymérisation de se produire.^{316,442,445,446} L'excédent de solution organique a ensuite été retiré et la membrane a été mise à sécher à température ambiante. Une couche uniforme à l'œil nu, légèrement iridescente comme la couche de H3 sans PA a été obtenue, dont une photo est proposée dans la Figure 83b. La délimitation de la couche de H3(PA) sur le substrat est marquée par un cercle en tiret orange sur la figure.

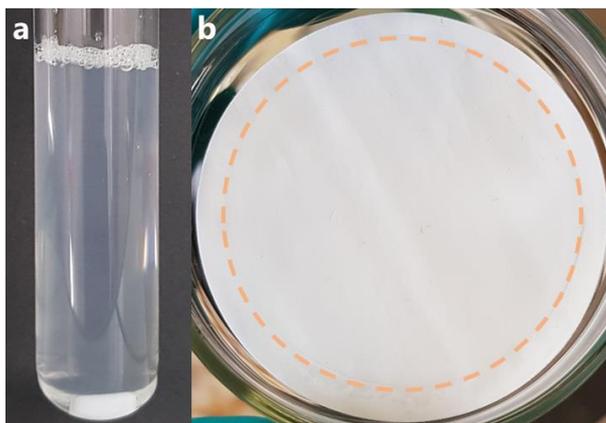


Figure 83 : (a) Suspension de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ + PIP, ratio massique H3/PIP = 1/2 et (b) membrane hybride H3(PA)/PVDF (cercle orange marquant la couche de PA+H3 sur le substrat).

4.3. SÉPARATION DES IONS EN PROCÉDÉS MICRO – ET MILLIFLUIDIQUES

Les travaux de recherche scientifique réalisés au sein du laboratoire SCARCE à Singapour et du laboratoire LICSEN au CEA en France m'ont permis d'utiliser une plateforme expérimentale microfluidique, initialement développée pour des études d'extraction liquide-liquide. Ce dispositif, adapté à l'étude de membranes, a pu être appliqué aux membranes à base de $H_3Sb_3P_2O_{14}$.

4.3.1. Matériels et méthodes

4.3.1.1. Plateforme microfluidique

Plusieurs générations de la plateforme microfluidique ont été successivement développées et améliorées par Drs Johannes Theisen, Christophe Pénisson, Ange Maurice et Fabien Olivier et sont décrites dans la littérature.^{23,24,219,220,447,448} Pour l'étude présentée ici, seul le module central de la plateforme, celui d'extraction liquide-liquide microfluidique, a été utilisé. Il est composé de deux plaques en poly(méthylmétacrylate) (PMMA), qui renferment entre elles la membrane à tester par des vis et de la colle silicone (RS). Cette dernière assure l'étanchéité de la puce sur ses bords. Chaque bloc en PMMA est gravé, soit d'un canal serpentin de 17 cm de long, soit d'un canal simple de 2 cm de long, tous deux d'1 mm de large et de 0,2 mm de profondeur. Le volume du canal microfluidique est alors de 34 μL pour le canal serpentin et de 4 μL pour le canal simple. Une vue 3D éclatée et deux photos de la puce en serpentin sont proposées dans la Figure 84a-c, et une vue 3D d'un bloc et une photo de la puce simple sont données dans la Figure 84d-e. La membrane, placée entre les deux blocs en PMMA, sépare alors les deux canaux. La surface effective de séparation de la membrane est de 1,7 cm^2 pour la puce en serpentin et de 0,2 cm^2 pour la puce simple.

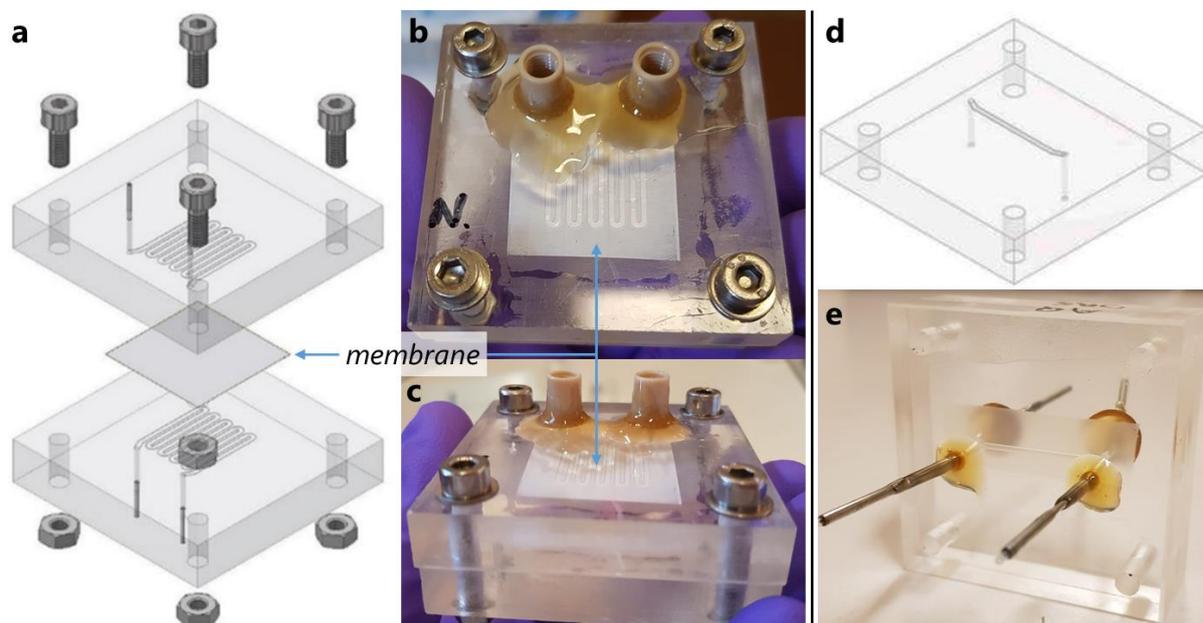


Figure 84 : (a) Vue 3D éclatée de la puce en serpentin (tiré de Theisen et al.²³) ; (b) et (c) deux photos de la puce en serpentin ; (d) vue 3D d'un bloc de la puce simple (tiré de Olivier⁴⁴⁸) ; (e) photo de la puce simple.

Pour faire circuler des solutions dans les canaux, deux seringues, placées sur un pousse-seringue, sont connectées aux entrées de la puce microfluidique par des tuyaux en PTFE de diamètre interne 0,45 mm. Des embouts adaptés, collés par de la colle époxy (Katiobond 4594) sur la puce (voir Figure 84 b, c et e), permettent la connexion entre la cellule microfluidique et les tuyaux. Des flacons en verre, fermés par des bouchons avec septum et mis à pression atmosphérique, sont connectés aux sorties de la puce par les tuyaux en PTFE pour collecter les liquides en sortie. Le système complet ainsi décrit est proposé dans la Figure 85.

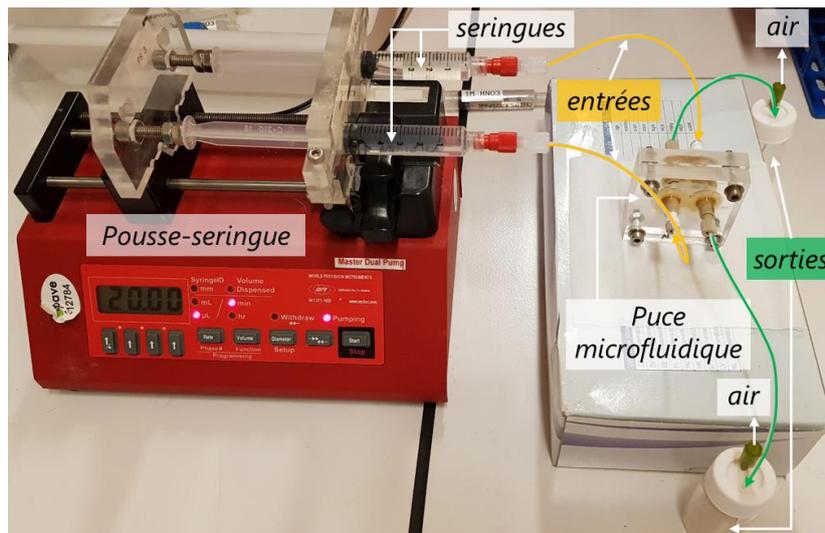


Figure 85 : Photo du dispositif microfluidique.

Cette assemblage microfluidique permet d'étudier la séparation/perméation des ions par osmose, en flux tangentiel, à travers une membrane, comme cela a été schématisé dans la Figure 86. Comme pour une séparation par osmose en cellule osmotique (cellule en H, batch), la membrane laisse passer sélectivement certains ions par rapport à d'autres, initialement présents dans une solution d'alimentation. Cette dernière, introduite dans la puce grâce au pousse-seringue, circule d'un côté de la membrane, tandis qu'une solution de perméat circule de l'autre côté. La séparation peut s'effectuer en co-courant (schématisé sur la Figure 86b) ou en contre-courant en inversant l'entrée et la sortie sur un bloc en PMMA.

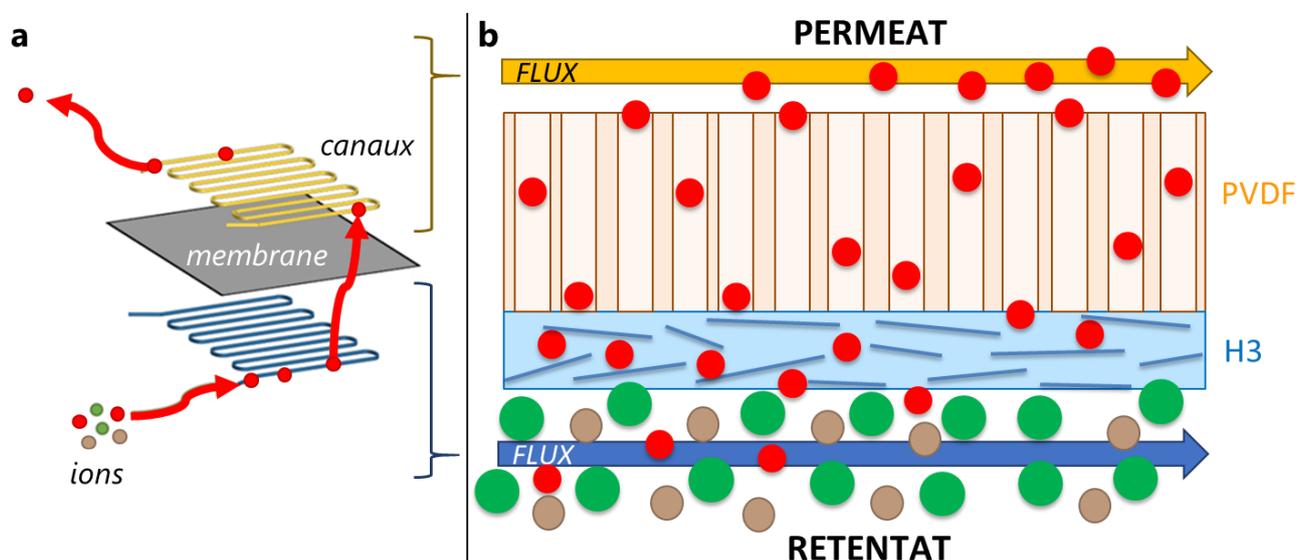


Figure 86 : (a) Schéma de la séparation des ions dans le système microfluidique avec les canaux serpentinaux (adapté de Pénisson⁴⁴⁷) ; (b) schéma de la séparation par osmose avec une membrane hybride H3/PVDF en flux tangentiel à contre-courant.

Le pousse-seringue permet de modifier le débit d'entrée des deux solutions (alimentation et perméat) pour étudier la cinétique de la séparation des ions. Le canal simple, de plus faible volume, permet notamment d'étudier la séparation membranaire à de faibles temps de contact (< 1 min). Le Tableau 28 rassemble les débits appliqués et temps de contact associés avec les deux cellules microfluidiques. A des débits supérieurs à 20 $\mu\text{L}/\text{min}$, avec les deux géométries de canaux, des problèmes de fuites au niveau de la cellule de test ont été observés, empêchant l'étude à des temps de contact plus faibles.

Tableau 28 : Débits de solution appliqués et temps de contact associés avec les deux cellules microfluidiques.

Puce microfluidique	Volume (μL)	Débit ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Temps de contact t_{contact} (min)
simple	4	20	0,20
		15	0,27
		10	0,40
		5	0,80
serpentin	34	20	1,7
		10	3,4
		5	6,8
		1	34

Ce système en flux tangentiel continu est plus représentatif de procédés industriels pouvant être employés pour de l'osmose que les cellules osmotiques en batch.⁴⁴⁹⁻⁴⁵²

Dans la littérature, plusieurs membranes à base de nanomatériaux pour des procédés d'osmose directe ont été étudiées sur des systèmes de filtration tangentielle, comme dans ces travaux, mais à l'échelle macroscopique.^{45,47,81,355,440,450,453} Quelques dispositifs microfluidiques ont déjà été développés et utilisés pour de l'osmose directe en flux tangentiel, plutôt avec des membranes polymères commerciales.⁴⁵⁴⁻⁴⁵⁷ En dehors de l'osmose, les membranes ont aussi été employées en systèmes microfluidiques pour de la micro-, ultra- ou nanofiltration,⁴⁵⁸⁻⁴⁶¹ souvent en biologie, pour de la séparation de protéines, de cellules, etc. ou pour la séparation/analyse des gaz.^{455,457-459,462,463}

4.3.1.2. Membranes étudiées

Dans un premier temps, des expériences ont été réalisées avec des membranes hybrides H3/PVDF avec la cellule en serpentin, aux différents débits donnés dans le Tableau 28. Cependant, seul un flux de liquide en sortie d'un canal, aléatoirement côté rétentat ou côté perméat, a pu être observé, quel que soit le débit appliqué. Ces problèmes de flux peuvent être liés à l'épaisseur du substrat PVDF, de 125 μm (voir Chapitre 3), et/ou à l'hydrophilie du substrat. C'est pourquoi un substrat plus fin (30 μm) et hydrophobe, en PTFE avec des pores de 0,02 μm (marque Cobetter, porosité de 70 %), a été utilisé.

Ce substrat étant hydrophobe, alors que les nanofeuillets de H3 sont en suspension dans l'eau, des ajustements du protocole de fabrication de la membrane par filtration sous vide (voir section 3.3.3.1 du Chapitre 3, avec le support de filtration de marque Whatman ou Rocker) ont été réalisées. Tout d'abord, avant de déposer le substrat sur le support de filtration, la membrane en PTFE a été immergée dans une solution d'éthanol (96 % volumique, VWR) pendant 5 min. L'éthanol permet en effet de mouiller le PTFE et est miscible dans l'eau. Ensuite, pour aider à la filtration de la suspension colloïdale de H3, 1 mL d'éthanol à 96 % vol. a été ajouté à cette dernière. Le mélange, réalisé dans un tube à centrifuger, a été agité vigoureusement manuellement puis sur un agitateur vortex pendant quelques secondes. Le substrat en PTFE mouillé à l'éthanol a ensuite été déposé sur le support de filtration et le mélange H3/éthanol a été introduit dans le support de filtration sur le substrat. La pompe à vide (modèle ME 4C NT Vacuubrand, pression absolue = 80 torr) a été démarrée 10 min après introduction du mélange, pour permettre un temps de contact/imprégnation entre le mélange et le substrat. Sans ce temps de contact, une irrégularité du dépôt de nanomatériaux sur le substrat a été observée.

Les paramètres de la suspension colloïdale pour les membranes étudiées dans cette partie sont les suivants : phase H3 surnageant à 1,0 g/L, choisis d'après les résultats de perméation présentés dans

le Chapitre 3. Le volume de suspension à filtrer a été défini à 5 mL, pour limiter le temps de filtration tout en gardant une bonne sélectivité de la membrane. En effet, malgré ces ajustements permettant d'obtenir une couche uniforme à l'œil nu de H3 sur le substrat, le temps de filtration de 6 mL du mélange (5 mL H3 + 1 mL éthanol) est de 3 h, ce qui est particulièrement long. Ce dernier point nécessiterait l'exploration d'autres techniques de dépôt des nanomatériaux sur le substrat, comme le spin coating, le drop casting ou le spray coating par exemple (voir Chapitre 1, section 1.2.3.2).

4.3.1.3. Produits chimiques

Pour les expériences de séparation, l'application aux recyclages des DEEE a été choisie, c'est-à-dire la séparation des ions métalliques dans les lixiviats. Pour cela, les mêmes produits chimiques précédemment utilisés, dans le Chapitre 3 notamment (voir section 3.2.3.1), ont été employés. Typiquement, une solution des neuf ions métalliques (Ag^+ , Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+}) à 10,0 mmol/L dans de l'acide nitrique à 1,00 mol/L a été préparée comme solution d'alimentation, ainsi qu'une solution d'acide nitrique à 1,00 mol/L pour le côté perméat. Des solutions de HNO_3 à 0,10 mol/L et 2,00 mol/L ont également été préparées et leurs utilisations sont décrites par la suite.

4.3.1.4. Protocole d'étude des membranes

Dans un premier temps, la membrane est découpée et déposée sur un des blocs en PMMA de la puce microfluidique, de manière à recouvrir la totalité des canaux (serpentin ou simple). Un espace est laissé libre autour de la membrane sur la puce pour y déposer une fine couche de colle silicone. Des photos d'une membrane hybride H3/PTFE entière et d'un bloc de la puce en serpentin sur lequel une membrane découpée a été déposée sont proposées dans la Figure 87 a et b respectivement. La couche de nanomatériaux fait face au canal côté rétentat.

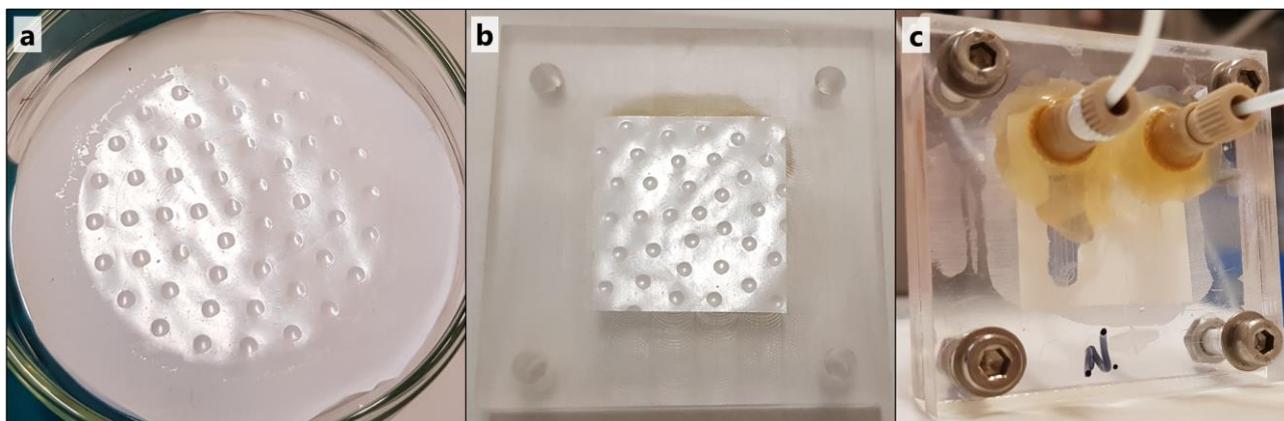


Figure 87 : (a) Photo d'une membrane H3/PTFE ; (b) photo d'un bloc de la puce en serpentin sur lequel une membrane H3/PTFE découpée a été déposée ; (c) photo de la puce en serpentin avec une partie du canal imbibée d'éthanol.

Le substrat étant hydrophobe et les solutions d'entrée (côtés rétentat et perméat) aqueuses, une première étape d'imprégnation/mouillage de la membrane à l'éthanol est nécessaire. Pour cela, la seringue qui alimente le côté perméat, soit le côté substrat PTFE, a été remplie d'éthanol à 96 % vol. et l'autre seringue a été remplie de la solution d'alimentation contenant les ions métalliques. La Figure 87c montre le mouillage d'une partie (gauche) du canal, avec le substrat en PTFE qui passe de blanc (lorsqu'il est sec et qu'il diffuse la lumière) à translucide lorsqu'il est mouillé. Lorsque tout le canal est translucide, la seringue d'éthanol est remplacée par celle contenant la solution de perméat (HNO_3 1,00 mol/L). Le changement de substrat ainsi que ce protocole de pré-mouillage du PTFE permet l'obtention de flux de liquide en sortie des deux canaux (rétentat et perméat).

Plusieurs séries d'expériences de séparation des ions ont ensuite été réalisées pour étudier les points

suivants : (i) la stabilité/durabilité de la membrane après des tests de séparation successifs, (ii) les effets du lavage de la membrane, (iii) la régénération/désorption de la membrane, (iv) la cinétique de séparation à différents temps de contact et (v) la comparaison entre des flux en co-courant et en contre-courant. Excepté pour la comparaison entre la séparation en co-courant et en contre-courant, les autres expériences ont été réalisées en co-courant. Bien que les procédés à contre-courant soient généralement plus utilisés en procédé membranaire par osmose,^{349,441,449,464} le fonctionnement en co-courant a été choisi initialement, de manière arbitraire.

Les solutions en entrée et celles collectées en sortie de la puce microfluidique ont été analysées par ICP-OES, pour déterminer la concentration en ions. Les masses exactes délivrées par le pousse-seringue en entrée de la puce ont été mesurées par pesée, à l'aide d'une balance de précision, aux différents débits appliqués pour une consigne donnée de volume à délivrer (typiquement 500 µL). Ainsi, les volumes exacts délivrés étaient connus. De la même manière, les flacons en sortie de la puce ont été préalablement tarés puis pesés après chaque expérience, pour en déterminer le volume exact collecté, côtés perméat et rétentat. Ainsi, le taux de perméation molaire des ions a pu être calculé suivant l'Équation 4-5, similaire à celle employée dans le Chapitre 3 et adapté au dispositif microfluidique.

Équation 4-5

$$P_i = \frac{\Delta n_{i,p}}{n_{i,r,e}} \times 100 = \frac{C_{i,p,s} \times V_{p,s} - C_{i,p,e} \times V_{p,e}}{C_{i,r,e} \times V_{r,e}} \times 100,$$

où P_i (%) est le taux de perméation de l'ion i , $\Delta n_{i,p}$ (mmol) est la variation de la quantité de matière de l'ion i dans le perméat entre la sortie et l'entrée de la puce, $n_{i,r,e}$ (mmol) est la quantité de matière de l'ion i en entrée de la puce côté rétentat, $C_{i,p,s}$ et $C_{i,p,e}$ (mmol/L) sont les concentrations molaires de l'ion i en sortie et en entrée de la puce côté perméat respectivement, $V_{p,s}$ et $V_{p,e}$ sont les volumes de solutions côté perméat, collectée en sortie et dispensée en entrée respectivement, $C_{i,r,e}$ (mmol/L) est la concentration molaire de l'ion i en entrée de la puce côté rétentat et $V_{r,e}$ est le volume de solution dispensée en entrée côté rétentat.

Pour chaque étude, à chaque changement des conditions opératoires (solution d'entrée, débit), la solution en sortie de la puce microfluidique n'a été recueillie pour analyse qu'après avoir atteint le régime permanent (ou stationnaire) : ce régime permanent peut en effet être considéré atteint, d'après la théorie, après environ cinq temps de passage (\sim temps de séjour)^{465,466} τ de la solution dans la puce microfluidique de part et d'autre de la membrane, soit à $t \approx 5 \times \tau = 5 \times Q \times V_m$ (où Q est le débit de solution en µL/min et V_m est le volume d'un canal microfluidique en µL). Pour assurer l'atteinte du régime permanent et prendre en compte le volume de liquide dans les tuyaux, un temps environ 20 % supérieur à 5τ a été appliqué.

Ces études ont été réalisées en collaboration avec Dr Fabien Olivier, ancien doctorant ayant travaillé dans les laboratoires SCARCE (Singapour) et LICSEN/CEA (France) sur les procédés microfluidiques.

4.3.2. Résultats de séparation

4.3.2.1. Étude de la stabilité de la membrane

Pour cette étude, la puce en serpentin a été utilisée à un débit constant de 20 µL/min côtés perméat et rétentat, soit un temps de contact de 1,7 min. Lorsque le régime permanent a été considéré atteint, une consigne de volume délivrée de 500 µL a été donnée au pousse-seringue. Quatre séparations successives de 500 µL ont été enchaînées en changeant rapidement (quelques secondes) les flacons de sortie après chaque 500 µL délivré pour ne pas perdre le régime permanent entre chaque séparation. Le graphe fournissant le taux de perméation des ions à chaque séparation est donné

dans la Figure 88.

En comparaison avec les résultats obtenus en cellule osmotique en H dans le précédent chapitre (membrane H3/PVDF), des performances de séparation similaires ont été obtenues avec une membrane H3/PTFE et le dispositif microfluidique. En effet, un taux de perméation élevé de l'argent (48,4 à 49,4 %) a été obtenu contre un taux de perméation entre 1,2 et 1,4 % pour le plomb et inférieur à 0,5 % pour les autres ions. Une sélectivité élevée entre les ions Ag^+ et les autres ions est ainsi observée, calculée à 38 avec Pb^{2+} et 351 avec Cu^{2+} par exemple, en moyenne sur les quatre séparations.

Ensuite, en comparant les taux de perméation des ions entre chaque séparation, il est possible d'observer une bonne stabilité générale des performances de séparation. En effet, le taux de perméation des ions Ag^+ reste stable dans l'intervalle d'incertitudes, tout comme les autres ions, excepté les ions Al^{3+} . Ces derniers présentent une hausse inexplicable du taux de perméation de +65 % entre la 3^{ème} et la 4^{ème} séparation (respectivement 0,23 et 0,38 %). Malgré cette variation, ces résultats montrent la stabilité de la membrane et de la couche sélective de nanomatériaux après des séparations successives en flux tangentiel.

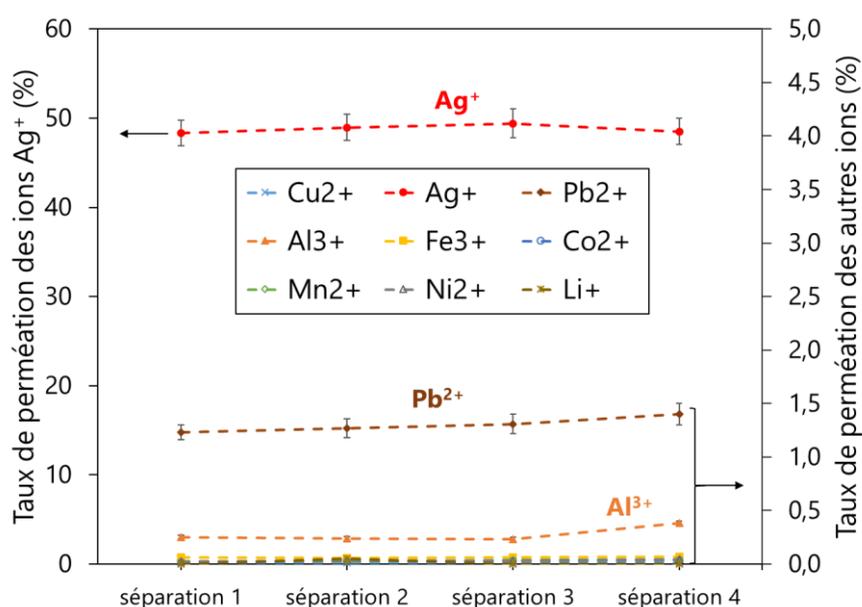


Figure 88 : Taux de perméation des ions Ag^+ (axe vertical de gauche), Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} (axe vertical de droite) à travers une membrane H3/PTFE après quatre séparations successives à $20 \mu\text{L}/\text{min}$ ($t_{\text{contact}} = 1,7 \text{ min}$).

4.3.2.2. Étude de l'effet du lavage de la membrane

Une étude de l'impact de l'ajout d'une étape de lavage dans une succession de séparations, similaires à la précédente étude, a été réalisée. Cette étape de lavage a consisté à faire passer une solution de HNO_3 à $0,10 \text{ mol}/\text{L}$ côté rétentat, en remplacement de la solution contenant les ions métalliques, tout en maintenant un flux de HNO_3 à $1,0 \text{ mol}/\text{L}$ côté perméat. Elle permet ainsi de laver/retirer les ions métalliques présents dans le système (tuyaux et cellule microfluidique).

L'enchaînement suivant a été réalisé à débit constant de $20 \mu\text{L}/\text{min}$ de chaque côté de la membrane :

1. Un temps d'attente du régime permanent ($\approx 10 \text{ min}$),
2. un test de séparation,
3. une étape de rinçage de 10 min ,
4. un temps d'attente du régime permanent ($\approx 10 \text{ min}$),
5. deux tests de séparation successifs.

Le volume de consigne pour chaque test de séparation a été fixé à 500 μL . La puce à serpentins a été utilisée pour cette étude, soit un temps de contact de 1,7 min. Un temps de rinçage de 10 min a été choisi pour atteindre le régime stationnaire ($5\tau = 8,5$ min).

Pour étudier uniquement le lavage à la surface de la membrane et éviter de potentiels échanges de protons à travers la membrane, une concentration identique en ions H^+ de chaque côté de la membrane aurait été préférable (0,10 ou 1,0 mol/L). Pendant l'étape de rinçage, les solutions en sortie de la puce n'ont pas été analysées par ICP. Le graphe fournissant le taux de perméation des ions à chaque séparation est donné dans la Figure 89.

L'étape de lavage entre la 1^{ème} et la 2^{ème} expérience de séparation ne semble pas impacter la perméation des ions, qui reste stable dans l'intervalle des incertitudes, excepté pour les ions Al^{3+} . Le taux de perméation de ces derniers diminue significativement après le lavage de 51 % (passant de 1,41 à 0,69 %). Malgré cette observation, la stabilité et l'efficacité de la couche de H3 ne semblent donc généralement pas affectées par ce lavage.

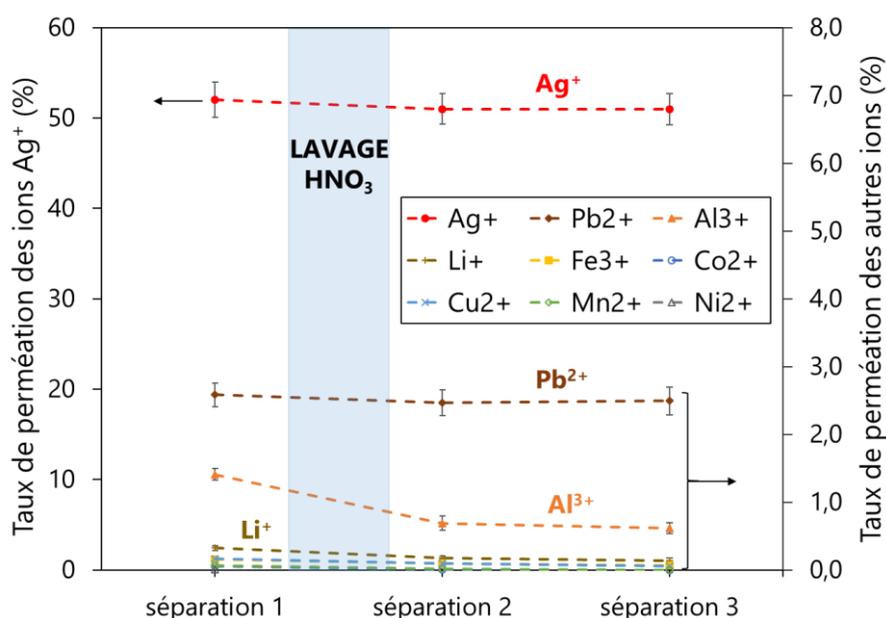


Figure 89 : Taux de perméation des ions Ag^+ (axe vertical de gauche), Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} (axe vertical de droite) à travers une membrane H3/PTFE après trois séparations successives à 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ ($t_{\text{contact}} = 1,7$ min) avec une étape de lavage de la membrane avec HNO_3 .

Dans le cadre d'un procédé industriel de traitement des lixiviats de DEEE par exemple, cette étape de lavage pourrait être considérée comme une transition entre deux batchs (lots) de solutions de lixiviation, étant donné la variabilité de la composition des DEEE (évoquée dans le Chapitre 1).

4.3.2.3. Étude de la régénération/désorption de la membrane

D'après les précédents résultats de séparation des ions et les hypothèses du transport des ions à travers une membrane H3 (voir Chapitre 3), une étude préliminaire de la régénération de la membrane a été réalisée avec ce dispositif microfluidique. Cette étude considère la présence d'ions dans l'espace interfeuille ainsi que dans les pores des nanofeuillets. Par cette considération, une potentielle manière de régénérer la membrane après une expérience de séparation est de faire circuler de part et d'autre de la membrane des solutions de HNO_3 de concentrations différentes. En effet, par ce gradient de concentration, les protons H^+ vont s'échanger à travers la membrane et ainsi probablement désorber la membrane des ions présents, à la fois dans l'espace interfeuille et dans les pores par échange cationique. Pour cela, une concentration en acide nitrique de 2,0 mol/L a été utilisée côté rétentat et la solution de HNO_3 à 1,0 mol/L a été conservée côté perméat.

Avant cette étape de désorption, une étape de lavage, identique à celle décrite dans la section précédente, a été réalisée pour retirer les ions présents dans le système (puce et tuyaux), soit avec HNO_3 1 M au perméat et HNO_3 0,1 M au rétentat. Après réflexion, comme évoqué précédemment, une concentration identique en acide nitrique côté perméat et rétentat pour le lavage aurait été nécessaire pour éviter un début de régénération à cette étape.

L'enchaînement suivant a été réalisé à débit constant de $20 \mu\text{L}/\text{min}$ avec la puce à serpents :

1. Un temps d'attente du régime permanent (≈ 10 min),
2. un test de séparation,
3. une étape de lavage de 10 min,
4. trois étapes de désorption successives de 10 min,
5. un temps d'attente du régime permanent (≈ 10 min),
6. un test de séparation.

Le volume de consigne pour les deux tests de séparation a été fixé à $500 \mu\text{L}$. Pour chaque étape de désorption, les solutions en sortie de la puce (perméat et rétentat) ont été analysées par ICP pour suivre la quantité de matière d'ions désorbés.

Pendant l'étape de rinçage, les solutions en sortie de la puce n'ont, en revanche, pas été analysées. Dans de futures tests, après l'étape de lavage de 10 min, avec cette fois-ci une concentration identique en HNO_3 de chaque côté, une seconde étape de lavage de 10 min pourrait être réalisée, en changeant les flacons de sortie. En analysant ces derniers par ICP, cela permettrait de vérifier qu'il n'y a effectivement plus d'ions métalliques dans le système (hors intérieur de la membrane) avant la régénération. La 2nde étape de lavage pourrait être plus courte mais 10 min à $20 \mu\text{L}/\text{min}$ est préférable pour assurer un volume collecté en sortie de la puce suffisant pour l'analyse ICP (100 à $200 \mu\text{L}$).

Le graphe de la Figure 90 fournit la quantité de matière n en ions qui a traversé la membrane (en sortie côté perméat) à chaque séparation (extrêmes gauche et droite de la figure), ainsi que la quantité désorbée côtés perméat et rétentat pour les trois désorptions (centre de la figure). À titre indicatif, la quantité de matière introduite dans le système pendant la première séparation est exactement de $4,1 \mu\text{mol}$.

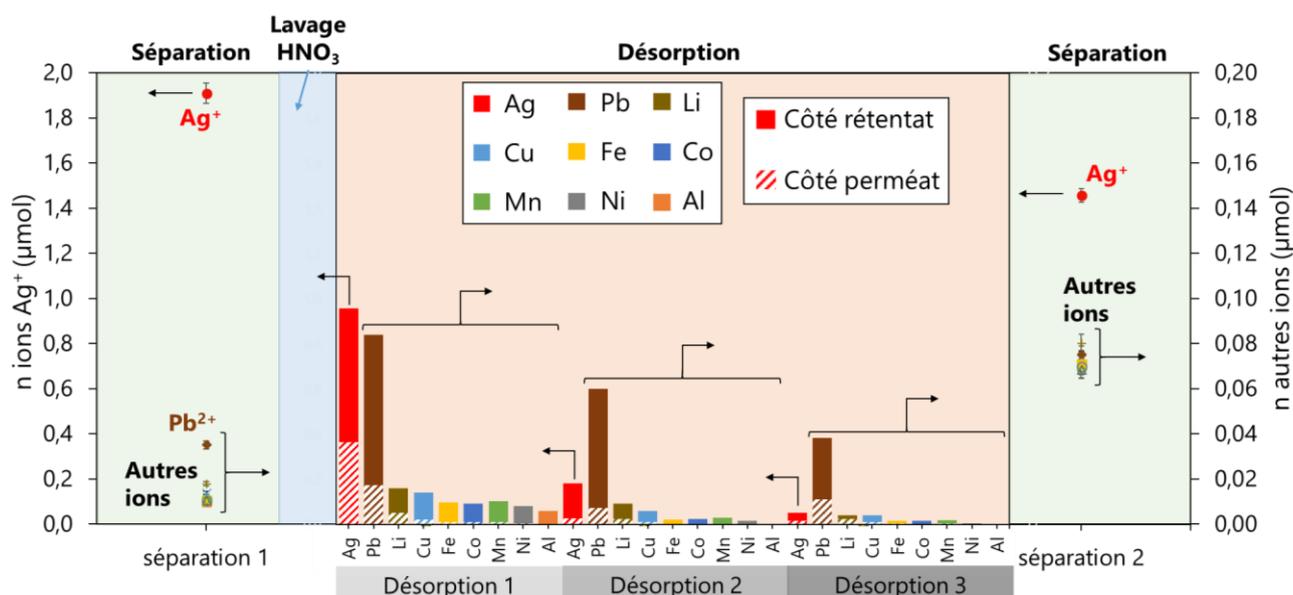


Figure 90 : Quantités de matière n en ions Ag^+ (axe vertical de gauche), Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} (axe vertical de droite) : (gauche) dans le perméat après un test de séparation ; (centre) dans le perméat et le rétentat après 3 désorptions successives et (droite) dans le perméat après une 2nde séparation à travers une membrane H3/PTFE à $20 \mu\text{L}/\text{min}$ avec une étape de lavage de la membrane avec HNO_3 .

Pendant la désorption, la différence de quantité n collectée en sortie entre les ions ($n(\text{Ag}^+) > n(\text{Pb}^{2+}) > n(\text{Li}^+)$, etc.) semble indiquer que l'étape de lavage a bien permis de retirer les ions métalliques présents dans le dispositif, excepté dans la membrane. Une désorption des ions de la membrane est alors effectivement observée, particulièrement pour les ions Ag^+ et Pb^{2+} . Au fil des trois désorptions successives, les quantités d'ions collectées dans le rétentat et le perméat diminuent. Il est également possible d'observer que la quantité de plomb désorbée est supérieure à la quantité qui est passée à travers la membrane lors de la 1^{ère} séparation, ce qui n'est pas le cas de l'argent. Cela pourrait s'expliquer par la différence de mécanisme de transport des deux ions à travers la membrane, comme évoqué dans le précédent chapitre. En effet, pour les ions Pb^{2+} , un transport à travers les pores de la membrane par échange cationique avec H^+ avait été proposé et validé par simulation numérique. Cette quantité désorbée montre que les ions Pb^{2+} sont davantage présents dans les pores de la membrane que dans le perméat pendant l'étape de séparation.

Enfin, la seconde séparation, réalisée après les trois désorptions successives, montre une diminution de la quantité d'argent qui a traversé la membrane, contre une augmentation de la quantité des autres ions dans le perméat. Une potentielle détérioration de la couche sélective de H3 pendant l'étape de désorption peut expliquer cette altération des performances de séparation. Des tests de répétabilité de cette expérience, avec les améliorations proposées, permettraient de confirmer ces premiers résultats intéressants en terme de désorption de la membrane.

4.3.2.4. Étude de la cinétique de la séparation

Comme évoqué au début de cette partie, le dispositif microfluidique permet d'étudier la cinétique de perméation des ions, en réalisant des tests de séparation à plusieurs débits et donc à différents temps de contact. Pour étudier une large gamme de temps de contact, les deux puces, en serpentins et simple, ont été utilisées pour cette étude (voir Tableau 28). Pour chaque expérience de séparation, une consigne de volume de 500 μL a été appliquée. À chaque changement de débit, un temps d'attente du régime permanent a été respecté. Les taux de perméation des ions obtenus aux différents temps de contact sont représentés graphiquement dans la Figure 91.

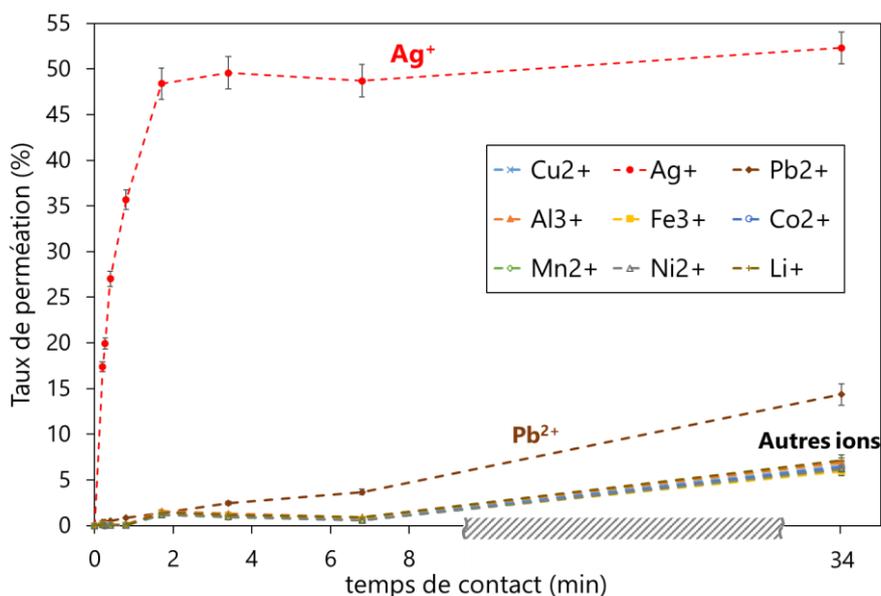


Figure 91 : Taux de perméation des ions Ag^+ , Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} à travers des membranes H3/PTFE à plusieurs temps de contact.

Des profils cinétiques, similaires à ceux obtenus avec des membranes hybrides H3/PVDF en cellule osmotique en H (voir Chapitre 3), sont observés pour tous les ions avec des membranes H3/PTFE en

cellule microfluidique en flux tangentiel. La perméation des ions argent est rapide tandis que celle des ions plomb, possiblement ralentie par la réaction chimique d'échange, est plus lente. Un plateau du taux de perméation de l'argent, et par conséquent de la concentration en argent dans le perméat, apparaît à partir d'un temps de contact de 1,7 min. Pour un temps de contact de 34 min, tous les ions présentent un taux de perméation plus élevé qu'à $t_{\text{contact}} = 6,8$ min ; cette augmentation est moins marquée pour les ions Ag^+ , ce qui engendre une baisse de la sélectivité et donc des capacités de séparation de la membrane. Un optimum pour maximiser la sélectivité entre les ions Ag^+ et les autres ions tout en ayant une concentration élevée d'argent au perméat (atteinte du plateau) serait un temps de contact entre 1,7 à 3,4 min. Ce dispositif permet donc de mettre en évidence les temps de contact optimaux afin de maximiser la séparation des ions.

Pour une étude cinétique comparable réalisée en cellule osmotique en H, environ 200 h d'expérience sont nécessaires pour atteindre un profil équivalent jusqu'à $t_{\text{contact}} \approx 6,8$ min. Alors qu'en cellule microfluidique en flux tangentiel, cette étude cinétique n'a nécessité qu'environ 6,5 h d'expériences cumulées (jusqu'à $t_{\text{contact}} = 6,8$ min). De plus, environ 84 mL sont nécessaires pour une étude avec la cellule en H, alors que seulement 10 mL de solution ont été utilisées avec la puce microfluidique, en incluant les périodes de régime transitoire. Le dispositif microfluidique permet donc de minimiser à la fois le temps d'expérience et la quantité de déchets liquides générés.

4.3.2.5. Séparation en co-courant et contre-courant

Des expériences de perméation en contre-courant ont été réalisées à $20 \mu\text{L}/\text{min}$ ($t_{\text{contact}} = 1,7$ min) (consigne de volume : $500 \mu\text{L}$) et les taux de perméation obtenus ont été comparés à ceux en co-courant dans la Figure 92a. La stabilité de la membrane avec une succession de tests de séparation a également été confirmée en contre-courant.

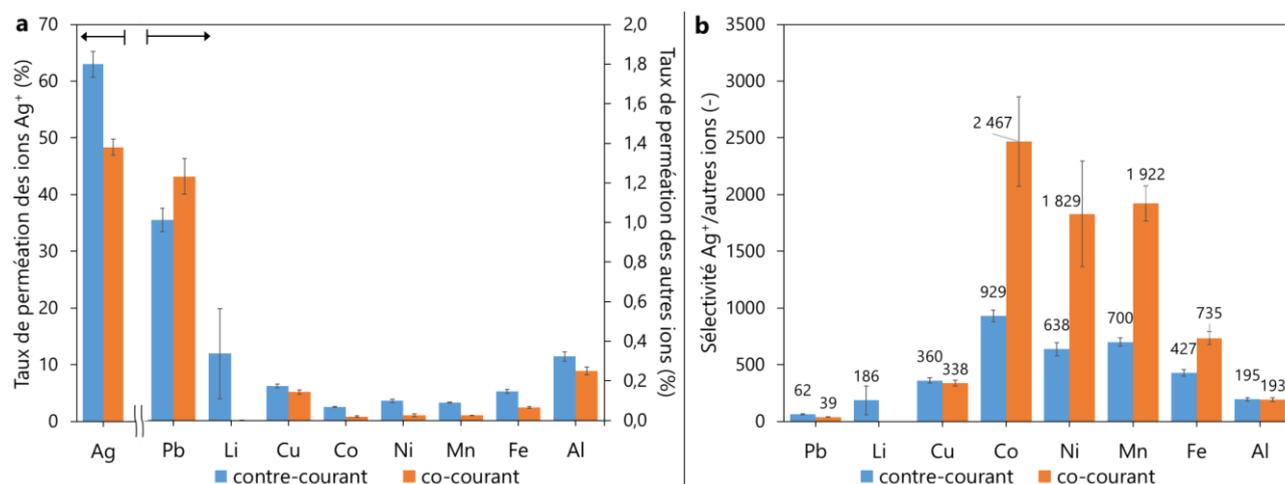


Figure 92 : (a) Taux de perméation des ions Ag^+ (axe vertical de gauche), Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} (axe vertical de droite) et (b) sélectivités⁶ Ag^+ /autres ions à travers des membranes H3/PTFE à $20 \mu\text{L}/\text{min}$ ($t_{\text{contact}} = 1,7$ min) en co- et contre-courant.

Le taux de perméation des ions Ag^+ est tout d'abord supérieur en contre-courant par rapport à un fonctionnement en co-courant ; il est supérieur à une valeur de 50 %, ce qui signifie que la concentration côté perméat est supérieure à celle côté rétentat. À l'inverse, les ions Pb^{2+} passent moins à travers la membrane en contre-courant. Ces premières observations traduisent une augmentation de la sélectivité entre l'argent et le plomb en contre-courant, comme le montre la

⁶ La sélectivité Ag^+/Li^+ n'est pas fournie pour la séparation en co-courant car le taux de perméation du lithium est égal à 0.

Figure 92b. Pour les autres ions, leurs taux de perméation sont supérieurs en contre-courant, ce qui entraîne une baisse de la sélectivité entre l'argent et les autres ions. Excepté pour le plomb, cette augmentation des taux de perméation des ions en mode contre-courant pourrait résulter d'une différence « constante » de la pression osmotique le long du dispositif microfluidique dans ce mode, comme cela est schématisé dans la Figure 93, contre une baisse de $\Delta\Pi$ en mode co-courant.^{467,468} Une augmentation du flux de soluté (NaCl) de la phase concentrée vers la phase moins concentrée a, par exemple, été observé en mode contre-courant par Munubarthi *et al.*,⁴⁶⁹ tandis que Akhtar *et al.*⁴⁷⁰ ont observé l'inverse, soit une diminution du flux de soluté (aussi NaCl) par rapport à un fonctionnement en co-courant. Les autres rapports que nous avons trouvés dans la littérature, comparant les deux modes de fonctionnement, se focalisent principalement sur l'évolution du flux d'eau, plutôt que du flux de soluté.^{468,471-477}

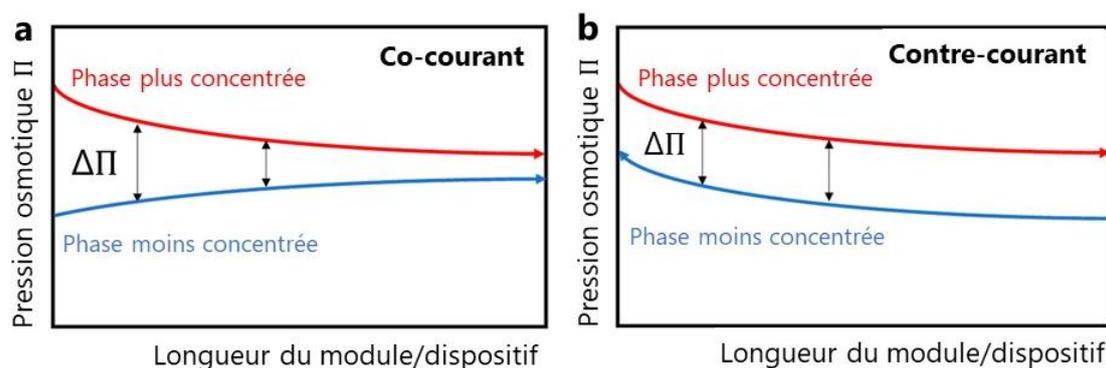


Figure 93 : Schéma de la potentielle variation de la pression osmotique le long d'un dispositif d'osmose directe en modes co-courant (a) et contre-courant (b) (adapté de Sanahuja-Embuena *et al.*⁴⁶⁸).

4.3.3. Perspectives

Ces premières études des membranes à base de H3 avec un tel dispositif microfluidique à flux tangentiel n'ont, pour l'instant, été réalisées que sur un système multi-ions dans le cadre du recyclage des DEEE. La rapidité des tests et les faibles quantités de déchets liquides générées, par rapport aux cellules osmotiques en H, pourraient être davantage exploitées dans le futur, notamment dans le cadre du traitement de l'eau et de la mesure précise des flux de solvant. Dans cette optique, un fonctionnement en contre-courant serait préférable, en raison du maintien de $\Delta\Pi$ le long du dispositif dans ce mode. En effet, une augmentation du flux d'eau à travers la membrane en contre-courant a déjà été observée dans plusieurs rapports,⁴⁷⁰⁻⁴⁷⁶ bien que, dans certains cas, aucune différence significative du flux n'ait été constatée entre les deux fonctionnements.^{468,477}

Comme cela a été évoqué au début de cette partie, section 4.3.1.1, le dispositif microfluidique utilisé pour le test de membranes n'est qu'une partie de la plateforme complète, automatisée, développée par les chercheurs précédemment cités. Cette plateforme comprend, en plus de la puce microfluidique et du système d'injection de liquide (pousse-seringue ou pompe péristaltique), un module d'analyse en ligne, par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF). Ce module en ligne, placé en aval de la puce microfluidique et connecté à un ordinateur, permet de mesurer directement la concentration en ions des deux flux de sortie. Un étalonnage préalable de l'XRF est nécessaire mais malgré cela, il a été montré que l'analyse en ligne par XRF est plus rapide et moins génératrice de déchets liquides que l'analyse par ICP (hors ligne).⁴⁴⁸ Cette analyse en ligne n'a cependant pas pu être utilisée dans le cadre des membranes H3 pour la séparation de l'argent, car l'anode du générateur à rayons X, utilisé au laboratoire, est elle-même en argent. La mesure de la concentration en ions Ag^+ dilués dans une phase aqueuse est donc très limitée. Cependant, cette plateforme complète pourrait être utilisée pour l'étude de la séparation d'autres ions par des membranes, excepté les éléments trop légers, de faible énergie. Le schéma de la plateforme automatisée pour

l'étude de membranes est proposé dans la Figure 94. Des analyses XRF des membranes pourraient également permettre de détecter les ions présents dans la membrane et les quantifier.

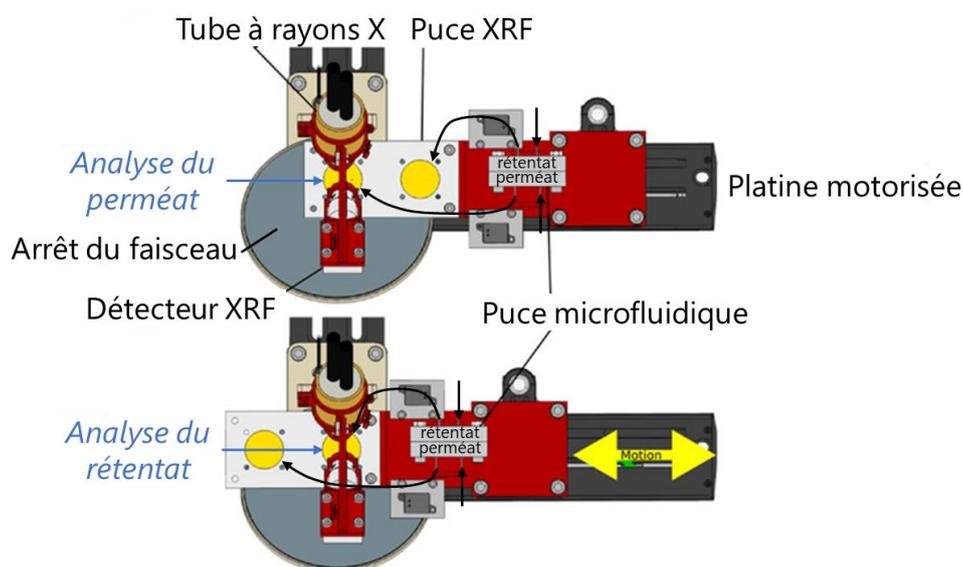


Figure 94 : Schéma de la plateforme automatisée comprenant la puce microfluidique et le module d'analyse en ligne en aval par XRF (adapté de Maurice et al.²¹⁹).

4.3.4. Séparation des ions en procédé millifluidique par extraction en phase solide

Cette plateforme complète automatisée, comprenant le module d'analyse en ligne par XRF, a été modifiée par Dr Fabien Olivier pendant sa thèse pour étudier l'extraction/séparation d'ions métalliques en phase solide (SPE : « solid-phase extraction »). Dans le cadre de nos thèses respectives, réalisées dans le même laboratoire, j'ai contribué à l'analyse et l'interprétation des données d'une étude d'extraction avec ce nouveau dispositif.

L'extraction en phase solide est un procédé qui implique le passage d'une phase liquide mobile, contenant des substances dissoutes, à travers une phase solide stationnaire. L'objectif de cette technique est de séparer les espèces en fonction de leur affinité avec le solide.

La plateforme modifiée, comprenant la cellule SPE et le module XRF est présentée dans la Figure 95 (adaptée de Olivier⁴⁴⁸). Une pompe péristaltique et des vannes ont été utilisées pour l'introduction des solutions dans la cellule. Pour accueillir la phase stationnaire dans la cellule SPE, le volume de cette nouvelle cellule d'extraction est de 7,12 mL, passant d'une plateforme microfluidique, pour l'extraction liquide-liquide ou la séparation membranaire, à millifluidique pour la SPE.

Cette plateforme SPE a été appliquée à un mélange de trois terres rares (lanthane, néodyme et ytterbium) et de fer, pouvant être présents dans les DEEE, dans l'acide nitrique. Pour séparer ces quatre cations et plus particulièrement le fer des terres rares, une fibre échangeuse de cations (Ajelis SAS, groupes fonctionnels SO₃H) a été utilisée. Typiquement, après une étape d'adsorption des ions sur la fibre par élution de la solution contenant les ions, une étape de lavage à l'eau du système a été réalisée, avant l'étape finale de désorption par

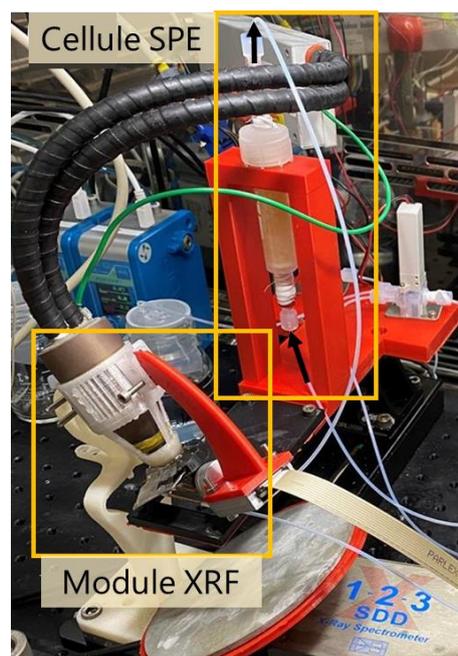


Figure 95 : Photo de la plateforme modifiée avec la cellule SPE et le module XRF.

élution d'une solution concentrée en acide nitrique.

Cette étude a été publiée en novembre 2022 dans le journal *Chemical Engineering Journal*.²²¹ L'article est donné dans l'Annexe 26.

Parmi les principaux résultats présentés dans l'article, l'utilisation de la fibre Ajelis, couplée à l'ajout d'un agent complexant (acide citrique) dans la solution d'ions à séparer, a permis d'obtenir une séparation : (i) sélective du fer, avec une affinité plus faible avec la phase stationnaire, qui est rapidement désorbé par les autres espèces dès l'étape d'adsorption et (ii) des terres rares, avec une meilleure affinité avec la fibre, qui peuvent être récupérées dans l'éluant pendant la désorption, avec des traces de fer.

Une modélisation des données expérimentales d'adsorption par des modèles théoriques disponibles dans la littérature a été réalisée par Dr F. Olivier. Parmi plusieurs modèles d'adsorption testés, aucun n'a permis de modéliser correctement les données obtenues avec la plateforme millifluidique. Par des recherches bibliographiques que j'ai réalisées, nous avons interprété cela par l'utilisation d'un système d'extraction multiéléments. En effet, bien que certains rapports aient montré une bonne précision d'un des modèles testés (le modèle de Thomas,⁴⁷⁸ voir Annexe 26 pour plus de détails) avec des extractions d'ions multiples,^{479,480} une majorité d'études ont également souligné des données inappropriées dans de tels cas multi-espèces pour ce modèle.⁴⁸¹⁻⁴⁸⁴

Un coefficient correctif a alors été ajouté au modèle de Thomas, qui a permis de faire correspondre les données expérimentales à ce modèle théorique modifié, comme le montre la Figure 96. Ce coefficient correctif varie selon l'ion adsorbé mais également selon si l'ion est testé seul (expériences supplémentaires réalisées) ou en mélange avec d'autres ions. Par conséquent, nous en avons déduit, par des études bibliographiques supplémentaires conjointes, que ce modèle modifié n'est pas uniquement dû à un système d'extraction multi-ions, mais également à l'utilisation de fibres synthétiques avec une surface d'échange non lisse⁴⁸⁵ et bien plus élevée qu'une résine échangeuse d'ions conventionnelle.⁴⁸⁶⁻⁴⁹¹

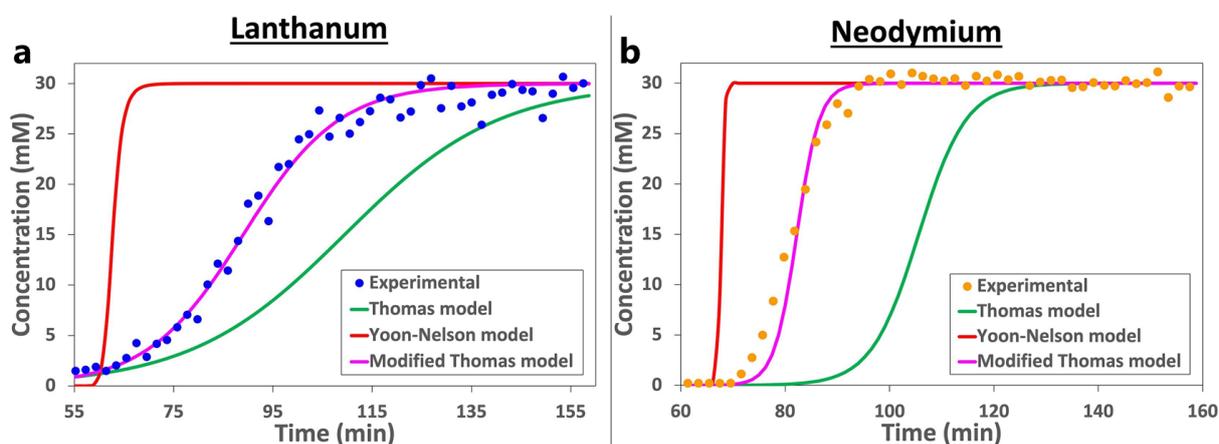


Figure 96 : (a) et (b) Comparaison des données expérimentales d'adsorption à des modèles théoriques d'adsorption et au nouveau modèle de Thomas modifié dans cette étude, pour le lanthane et le néodyme respectivement (tiré de Olivier et al.²²¹).

4.4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans la première partie de ce chapitre, l'étude des phases $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$, avec $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$ ou Cs^+ , a : (i) confirmé la composition des flocculats $M_3Sb_3P_2O_{14}$ ($x = 1$) apparus lors de l'échange cationique ; (ii) fourni les distances interlamellaires des phases M3 et (iii) démontré la réversibilité du processus de réempilement cristallin. La synthèse par échange cationique de phases M3, où M est

un cation ammonium quaternaire (Et_4N^+ et Bu_4N^+), a également été présentée dans ce chapitre. Des membranes composites à base de $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}$, testées par osmose directe sur un mélange d'ions métalliques, ont montré des performances de séparation comparables à une membrane H3/PVDF, avec une sélectivité élevée entre l'argent et les autres ions testés (sélectivité > 13). L'augmentation de la distance interfeuille, surtout avec Et_4N^+ , a plus précisément conduit à une perméation plus rapide des ions Ag^+ qu'avec les autres phases. Ces expériences de perméation ont également révélé des différences de perméation du plomb entre les phases. Ces données expérimentales semblent corrélées aux énergies libres de réaction d'échange cationique pour former les phases $\text{H}_2\text{MSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, calculées par DFT, ce qui conforte l'hypothèse du passage des ions Pb^{2+} à travers les pores des feuillets. Des travaux de recherche sur la modification de l'espace interfeuille de matériaux 2D ont déjà été publiés dans la littérature par l'intercalation de différentes espèces chimiques, notamment certains cations alcalins et ammonium quaternaires.^{54,271,321,355,434-438} De telles sélectivités entre les ions métalliques par des membranes constituées de ces nanomatériaux modifiés ou de comparables variations de perméation dépendantes de l'ion intercalé n'ont pas été reportés, d'après nos recherches.

Un autre système de test des membranes, par filtration frontale, a été mis en place et adapté aux membranes à base de nanomatériaux fabriquées. Cependant, malgré des distances interfeuille de certaines phases $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}$ supérieures à celle de la phase H3, aucun flux de perméat à travers ces membranes n'a été obtenu. En revanche, l'étude collaborative de membranes TFN, composées du matériau MIL-101 (Cr) et de liquides ioniques encapsulés, a pu être réalisée sur ce dispositif de filtration frontale. Ces travaux de recherche ont conduit à des sélectivités élevées entre le lithium et les ions Mn^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} (sélectivité > 8,9), à une bonne perméabilité (45,0 LMHB) et à d'autres propriétés de régénération et de stabilité prometteuses pour l'application de ces membranes aux recyclages des LIBs.

Dans la seconde partie de ce chapitre, un dispositif microfluidique a permis de tester, avec succès, les performances de séparation de membranes hybrides H3/PTFE en flux tangentiels, à co-courant comme à contre-courant. La cinétique de perméation d'ions métalliques à travers une telle membrane est similaire à celle obtenue avec des membranes composites H3/PVDF testées en cellule osmotique en H. Ce dispositif microfluidique permet cependant : (i) de mettre en évidence les temps de contact optimaux afin de maximiser la séparation des ions, (ii) de minimiser à la fois le temps d'expérience et la quantité de déchets liquides générés, et (iii) d'être plus représentatif de procédés osmotiques industriels. En outre, la stabilité de la couche sélective de H3 lors d'une succession de tests de séparation a pu être vérifiée. Des expériences de lavage et de régénération par désorption de la membrane ont également été menées, conduisant à de premiers résultats encourageants, notamment pour la compréhension et la validation des mécanismes de transport des ions à travers la membrane. D'après nos recherches bibliographiques, bien que des membranes aient déjà été employées en systèmes microfluidiques pour différentes applications et dans divers procédés membranaires,⁴⁵⁴⁻⁴⁶³ cette étude de membranes constituées de matériaux 2D est la première en dispositif microfluidique en osmose directe pour la séparation d'ions métalliques.

Enfin, cette plateforme de test, adaptée pour réaliser de l'extraction en phase solide, a également été utilisée avec une analyse avale en ligne, sur un système multi-ions. Une étude conjointe de SPE avec une fibre échangeuse de cations a montré les capacités de séparation du fer d'un mélange contenant des terres rares en présence d'acide citrique. Cette plateforme pourrait également permettre de potentielles futures études sur l'utilisation de matériaux 2D pour l'extraction solide/liquide (à la place de résines échangeuses d'ions).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Lors des travaux de cette thèse, les potentiels de trois matériaux bidimensionnels ont été étudiés en procédés membranaires pour trois applications distinctes.

Dans un premier temps, les travaux de cette thèse ont permis de fabriquer et de caractériser des membranes à base de nanomatériaux dans le cadre de la séparation des gaz, de quelques centaines de picomètres de diamètre, pour extraire des gaz d'intérêts industriels, économiques, et/ou environnementaux. Dans cet objectif, les premières membranes composites à base de nanorubans de pentoxyde de vanadium ont été fabriquées, à partir de nanorubans de V_2O_5 exfoliés, synthétisés par chimie douce et déposés par filtration sous vide sur un support en alumine anodique poreux. Les sélectivités idéales des paires de gaz He/N_2 , He/CO_2 et CO_2/N_2 ont été déterminées sur des membranes hybrides V_2O_5/AAO de différentes épaisseurs, de quelques centaines de nanomètres à $1,0 \mu m$ d'épaisseur, en fonction de la quantité de nanorubans déposés. Les résultats préliminaires suggèrent une amélioration des performances de séparation, en termes de perméabilité et de sélectivité idéale, par une augmentation de l'épaisseur de la couche sélective de V_2O_5 . Avec une perméabilité de l'hélium de 2813 barrer et des sélectivités idéales He/N_2 et He/CO_2 de 9,96 et 13,0 respectivement, ce nanomatériau a démontré des capacités de séparation encourageantes en comparaison avec l'état de l'art des membranes polymères, inorganiques et composites. Plus particulièrement, les performances de séparation pour la paire de gaz He/CO_2 ont surpassé le compromis entre perméabilité et sélectivité établi par l'état de l'art des membranes polymères de 2019. Des investigations complémentaires et de répétabilité des membranes composites à base de V_2O_5 permettraient d'établir le ou les mécanisme(s) de transport des gaz à travers ce matériau 2D, potentiellement gouvernés par de la diffusion de Knudsen ou par exclusion de taille. Ces études supplémentaires consisteraient également à analyser les performances de séparation de ces membranes sur des mélanges de gaz, de différentes compositions, mais également sous diverses conditions de température ou de pression.

Ensuite, les propriétés intrinsèques des matériaux 2D ont également été mises à profit pour la séparation membranaire sélective des ions, de tailles inférieures au nanomètre, dans des contextes de raréfaction des ressources : (i) les métaux, dont une grande variété sont présents dans les DEEE et qui peuvent être recyclés par des procédés hydrométallurgiques et (ii) l'eau douce, qui peut être récupérée d'eaux usées ou de l'eau de mer par traitement/purification. Pour favoriser la stabilité des membranes en phase liquide (ce qui n'est pas le cas du V_2O_5), des matériaux lamellaires stables chimiquement et présentant de fortes densités de charge surfacique, tel que la Na^+ -montmorillonite (Na-bentonite) ou l'acide phosphoantimonique ($H_3Sb_3P_2O_{14}$, H3) ont été étudiées. Premièrement, ces nouvelles membranes ont été fabriquées par la même méthode qu'avec le V_2O_5 , en déposant les nanofeuillets sur un substrat plus flexible et robuste, le PVDF. Deuxièmement, leurs performances de séparation des ions ont été évaluées sur un dispositif de séparation par osmose directe en batch, (i) sur un mélange synthétique de neuf ions métalliques pouvant être présents dans les DEEE (Ag^+ , Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+}) en milieu acide nitrique, et (ii) sur des sels de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} dans le cadre du traitement de l'eau.

Les résultats expérimentaux avec les membranes Na-bentonite/PVDF ont montré un ordre de perméation des ions par leur degré d'oxydation ($+1 > +2 > +3$), qui semble principalement corrélé aux énergies libres d'hydratation/solvatation des ions. Malgré cet ordre de passage, la sélectivité de ces membranes envers les ions métalliques est faible (≤ 2), ce qui limite une extraction efficace de ces ions pour la récupération des métaux des DEEE. Dans le cadre du traitement/désalinisation de

l'eau, ce matériau 2D, une argile naturelle et non toxique particulièrement attrayante pour une telle utilisation, ont présenté un flux d'eau de $0,21 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ avec l'agent osmotique sucrose, soit une valeur proche de celles reportées dans la littérature avec d'autres matériaux 2D dans des conditions relativement comparables. Cependant, des modifications de la bentonite par greffage ou intercalations de molécules seraient nécessaires pour améliorer ses taux de rejet des ions (70-80 % après 72 h de test), insuffisants pour de la purification ou de la désalinisation de l'eau.

Afin d'observer une meilleure sélectivité entre les ions pour les applications étudiées, le $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, potentiellement poreux d'après sa structure cristallographique, a été étudié. Avec une épaisseur du film de matériaux 2D de dizaines de nanomètres, ces membranes ont présenté, comme pour les deux autres membranes composites, une bonne adhérence au substrat à température ambiante. Pour une application au traitement / à la purification de l'eau, les membranes H3/PVDF ont affiché des taux de rejet des ions testés particulièrement intéressants, supérieurs à 99,0 %, mais le flux d'eau à travers ces membranes est trop faible (proche de 0). Le transport des molécules d'eau pourrait cependant être amélioré par : (i) l'intercalation d'entités chimiques de grosses tailles (tétrabutylammonium, liquides ioniques, etc.), (ii) par la fonctionnalisation/greffage des nanofeuillets, ou (iii) par la formation de nanopores artificiels dans les nanofeuillets de H3, de tailles contrôlées par faisceau d'électrons par exemple.

Dans le cadre de la récupération des métaux des DEEE cette fois-ci, les membranes hybrides H3/PVDF ont révélé une sélectivité remarquable pour l'argent, avec un taux de perméation de 40 à 50 %, en rejetant majoritairement les autres ions testés. Parmi les paramètres de fabrication étudiés, une membrane fabriquée à partir de $11 \mu\text{mol}$ de H3 issu de la phase surnageant a permis d'obtenir un flux d'argent de $13,9 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ et une sélectivité Ag/Pb de 27, Ag/Li de 184 et une sélectivité supérieure à 500 entre l'argent et les autres ions testés. Ces capacités de séparation ont permis de récupérer l'argent avec une pureté supérieure à 90-95 %.

Ces membranes H3/PVDF sélectives à l'argent, ont alors été appliquées au recyclage des panneaux photovoltaïques en fin de vie, et plus particulièrement sur de vrais lixiviats de ces DEEE. En effet, après prétraitements et lixiviation de ces derniers, les lixiviats résultant peuvent contenir une faible quantité d'argent contre environ 50 fois plus de cuivre en proportion molaire. Malgré cet écart de concentration, les membranes à base de H3 ont permis de séparer l'argent du cuivre et d'obtenir des solutions enrichies en ions Ag^+ jusqu'à 90 % molaire. D'après nos recherches bibliographiques, ces membranes à base de nanomatériaux sont les premières à présenter une telle sélectivité à l'argent, à la fois d'un mélange équimolaire constitué de presque dix métaux différents et d'un mélange binaire avec un rapport $[\text{Cu}]/[\text{Ag}]$ élevé.

D'après les résultats de perméation des ions à travers les membranes H3, couplées à leurs rayons hydratés et à leurs énergies libres d'hydratation, celles-ci semblent exclure le passage de certains ions, d'un diamètre hydraté supérieur à $8,04 \text{ \AA}$. Les données de diffraction des rayons X des membranes H3/PVDF ont indiqué une augmentation de l'espace interfeuillelet après la perméation des ions, pouvant potentiellement suggérer le transport interlamellaire des ions, l'argent notamment, soit dans l'espace interfeuillelet. En outre, H3 étant potentiellement poreux, un autre mécanisme de transport des ions a été étudié par simulation numérique, par une méthode quantique, la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce mécanisme consisterait en un passage intralamellaire des ions, c'est-à-dire à travers les feuillettes anioniques de $\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$ par échange ionique entre les protons dans les pores et les ions. À l'état d'équilibre thermodynamique, les simulations par DFT ont montré une adsorption favorable des ions Pb^{2+} dans le feuillet, ce qui pourrait expliquer la perméation de ces ions et le rejet des autres ions métalliques par la membrane. Cette hypothèse de transport intralamellaire souligne l'intérêt d'utiliser des nanofeuillets nanoporeux, en comparaison à la Na-

bentonite non poreuse et moins sélective que H3. Ces mécanismes de perméation des ions à travers cette membrane particulièrement sélective seront à confirmer dans l'avenir par des caractérisations complémentaires des membranes avant, après et idéalement pendant les expériences, pour mieux comprendre les phénomènes d'intercalation.¹⁵³

Les performances uniques de ce matériau 2D nous ont amené à étudier les phases $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$, avec $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ ou $TEA^+ (Et_4N^+)$, fabriquées par échange cationique de H3 par les bases MOH correspondantes. Cette réaction a notamment entraîné la modification de la distance lamellaire des matériaux, pouvant modifier les sélectivités des membranes constituées de ces phases. Des études plus fondamentales de ces phases ont tout d'abord permis de compléter des travaux sur le ré-empilement cristallin des nanofeuillets de $H_{3(1-x)}M_{3x}$. Les résultats préliminaires des membranes hybrides $H_{3(1-x)}M_{3x}/PVDF$, également testées par osmose directe sur un mélange d'ions métalliques, ont montré des performances de séparation comparables à une membrane H3/PVDF, avec une sélectivité élevée entre l'argent et les autres ions testés (sélectivité > 13). De plus, l'augmentation de la distance interfeuille, notamment avec Et_4N^+ , a conduit à une perméation plus rapide des ions Ag^+ , ce qui renforce l'hypothèse du passage de ces ions via l'espace interlamellaire. D'autre part, certaines phases, $H_{1,8}Li_{1,2}$ et $H_{2,7}K_{0,3}$, dont les réactions d'échange cationique H^+/M^+ sont les moins stables thermodynamiquement (d'après nos simulations DFT), présentent une perméation plus rapide du plomb, ce qui pourrait conforter l'hypothèse du passage des ions Pb^{2+} à travers les pores des feuillettes. Des études de répétabilité, de caractérisations et de simulation supplémentaires permettront également de mieux définir les mécanismes de transport en jeu.

Enfin, un dispositif d'extraction liquide-liquide microfluidique a été adapté à la caractérisation des membranes à base de nanomatériaux en procédé d'osmose directe. Ce système, fonctionnant en flux tangentiels, à co-courant comme à contre-courant, a permis d'évaluer, avec succès, les performances de séparation de membranes à base de H3, avec un substrat en PTFE, hydrophobe et plus fin que le PVDF. Ce dispositif microfluidique permet : (i) de mettre en évidence les temps de contact optimaux afin de maximiser la séparation des ions par des études cinétiques, (ii) de minimiser à la fois le temps d'expérience et la quantité de déchets liquides générés, et (iii) d'être plus représentatif de procédés osmotiques industriels en flux continu. En outre, la stabilité de la couche sélective de H3 lors d'une succession de tests de séparation a pu être vérifiée. Des expériences préliminaires de lavage et de régénération par désorption de la membrane ont également été menées. Les résultats de désorption seront notamment utiles à la compréhension et à la validation des mécanismes de transport des ions à travers la membrane. D'après nos recherches bibliographiques, cette étude de membranes constituées de matériaux 2D est la première en dispositif microfluidique en osmose directe pour la séparation d'ions métalliques.

En perspectives des travaux et résultats de cette thèse, des études de montée en TRL des membranes à base de H3, appliquées à la récupération de l'argent, et des analyses technico-économiques du procédé membranaire devront être effectuées. Ces futurs travaux permettront d'évaluer la faisabilité économique et la durabilité de la technique d'extraction/séparation, et de définir les paramètres optimaux du procédé. La connaissance des mécanismes de transport d'espèces chimiques à travers ces membranes pourra également permettre d'envisager la séparation efficace et sélective d'autres éléments chimiques d'intérêt par ces membranes prometteuses constituées de nanomatériaux.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Lee, A.; Elam, J. W.; Darling, S. B. Membrane Materials for Water Purification: Design, Development, and Application. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2016**, *2* (1), 17–42. <https://doi.org/10.1039/c5ew00159e>.
- (2) Madhura, L.; Kanchi, S.; Sabela, M. I.; Singh, S.; Bisetty, K.; Inamuddin. Membrane Technology for Water Purification. *Environ. Chem. Lett.* **2018**, *16* (2), 343–365. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0699-y>.
- (3) Ezugbe, E. O.; Rathilal, S. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes (Basel)*. **2020**, *10* (5). <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>.
- (4) Lu, J.; Lu, S.; Jiang, S. P. Highly Ordered Mesoporous Nafion Membranes for Fuel Cells. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (11), 3216–3218. <https://doi.org/10.1039/c0cc05560c>.
- (5) Kim, S.; Choi, H.; Kim, B.; Lim, G.; Kim, T.; Lee, M.; Ra, H.; Yeom, J.; Kim, M.; Kim, E.; Hwang, J.; Lee, J. S.; Shim, W. Extreme Ion Transport Inorganic 2D Membranes for Nanofluidic Applications. *Adv. Mater.* **2023**, *2206354*, 1–32. <https://doi.org/10.1002/adma.202206354>.
- (6) Li, P.; Wang, Z.; Qiao, Z.; Liu, Y.; Cao, X.; Li, W.; Wang, J.; Wang, S. Recent Developments in Membranes for Efficient Hydrogen Purification. *J. Memb. Sci.* **2015**, *495*, 130–168. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.010>.
- (7) Xu, J.; Wu, H.; Wang, Z.; Qiao, Z.; Zhao, S.; Wang, J. Recent Advances on the Membrane Processes for CO₂ Separation. *Chinese J. Chem. Eng.* **2018**, *26* (11), 2280–2291. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.08.020>.
- (8) Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (10), 4638–4663. <https://doi.org/10.1021/ie8019032>.
- (9) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-.)*. **2004**, *306* (5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- (10) Mas-Ballesté, R.; Gómez-Navarro, C.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F. 2D Materials: To Graphene and Beyond. *Nanoscale* **2011**, *3* (1), 20–30. <https://doi.org/10.1039/c0nr00323a>.
- (11) Joshi, R. K.; Alwarappan, S.; Yoshimura, M.; Sahajwalla, V.; Nishina, Y. Graphene Oxide: The New Membrane Material. *Appl. Mater. Today* **2015**, *1* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2015.06.002>.
- (12) Jiang, M.; Qi, Y.; Liu, H.; Chen, Y. The Role of Nanomaterials and Nanotechnologies in Wastewater Treatment: A Bibliometric Analysis. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13*. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2649-4>.
- (13) Asghar, N.; Hussain, A.; Nguyen, D. A.; Ali, S.; Hussain, I.; Junejo, A.; Ali, A. Advancement in Nanomaterials for Environmental Pollutants Remediation: A Systematic Review on Bibliometrics Analysis, Material Types, Synthesis Pathways, and Related Mechanisms. *J.*

- (14) Dai, Y.; Liu, M.; Li, J.; Kang, N.; Ahmed, A.; Zong, Y.; Tu, J.; Chen, Y.; Zhang, P.; Liu, X. Graphene-Based Membranes for Water Desalination: A Literature Review and Content Analysis. *Polymers (Basel)*. **2022**, 14 (19). <https://doi.org/10.3390/polym14194246>.
- (15) Kim, S.; Wang, H.; Lee, Y. M. 2D Nanosheets and Their Composite Membranes for Water, Gas, and Ion Separation. *Angew. Chemie* **2019**, 131 (49), 17674–17689. <https://doi.org/10.1002/ange.201814349>.
- (16) Ding, L.; Wei, Y.; Li, L.; Zhang, T.; Wang, H.; Xue, J.; Ding, L. X.; Wang, S.; Caro, J.; Gogotsi, Y. MXene Molecular Sieving Membranes for Highly Efficient Gas Separation. *Nat. Commun.* **2018**, 9 (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02529-6>.
- (17) Li, L.; Dong, J.; Nenoff, T. M. Transport of Water and Alkali Metal Ions through MFI Zeolite Membranes during Reverse Osmosis. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 53 (1), 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.012>.
- (18) George, G.; Bhorla, N.; Alhallaq, S.; Abdala, A.; Mittal, V. Polymer Membranes for Acid Gas Removal from Natural Gas. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, 158, 333–356. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.033>.
- (19) Lee, K. P.; Arnot, T. C.; Mattia, D. A Review of Reverse Osmosis Membrane Materials for Desalination-Development to Date and Future Potential. *J. Memb. Sci.* **2011**, 370 (1–2), 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.036>.
- (20) Kumar, A.; Haddad, R.; Sastre, A. M. Integrated Membrane Process for Gold Recovery from Hydrometallurgical Solutions. *AIChE J.* **2001**, 47 (2), 328–340. <https://doi.org/10.1002/aic.690470211>.
- (21) Liu, Y.; Ke, X.; Zhu, H.; Chen, R.; Chen, X.; Zheng, X.; Jin, Y.; Van der Bruggen, B. Treatment of Raffinate Generated via Copper Ore Hydrometallurgical Processing Using a Bipolar Membrane Electrodialysis System. *Chem. Eng. J.* **2020**, 382 (September 2019), 122956. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122956>.
- (22) Lahti, J.; Vazquez, S.; Virolainen, S.; Mänttari, M.; Kallioinen, M. Membrane Filtration Enhanced Hydrometallurgical Recovery Process of Indium from Waste LCD Panels. *J. Sustain. Metall.* **2020**, 6 (4), 576–588. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00293-4>.
- (23) Theisen, J.; Penisson, C.; Rey, J.; Zemb, T.; Duhamet, J.; Gabriel, J. C. P. Effects of Porous Media on Extraction Kinetics: Is the Membrane Really a Limiting Factor? *J. Memb. Sci.* **2019**, 586 (October 2018), 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.056>.
- (24) Olivier, F.; Maurice, A. A.; Meyer, D.; Gabriel, J.-C. P. Liquid–Liquid Extraction: Thermodynamics–Kinetics Driven Processes Explored by Microfluidics. *Comptes Rendus. Chim.* **2022**, 25 (G1), 137–148. <https://doi.org/10.5802/crchim.172>.
- (25) Zante, G.; Boltoeva, M.; Masmoudi, A.; Barillon, R.; Trébouet, D. Supported Ionic Liquid and Polymer Inclusion Membranes for Metal Separation. *Sep. Purif. Rev.* **2022**, 51 (1), 100–116. <https://doi.org/10.1080/15422119.2020.1846564>.

- (26) Liu, G.; Jin, W.; Xu, N. Two-Dimensional-Material Membranes: A New Family of High-Performance Separation Membranes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (43), 13384–13397. <https://doi.org/10.1002/anie.201600438>.
- (27) Asad, A.; Sameoto, D.; Sadrzadeh, M. *Overview of Membrane Technology*; Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816710-6.00001-8>.
- (28) Purkait, M. K.; Sinha, M. K.; Mondal, P.; Singh, R. *Introduction to Membranes*; 2018; Vol. 25. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813961-5.00001-2>.
- (29) REMIGY, J.-C.; DESCLAUX, S. Filtration Membranaire (OI, NF, UF) - Présentation Des Membranes et Modules. *Technol. l'eau* **2007**, *33* (0). <https://doi.org/10.51257/a-v1-w4090>.
- (30) Zhao, C.; Xue, J.; Ran, F.; Sun, S. Modification of Polyethersulfone Membranes - A Review of Methods. *Prog. Mater. Sci.* **2013**, *58* (1), 76–150. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.07.002>.
- (31) Tan, Z.; Chen, S.; Peng, X.; Zhang, L.; Gao, C. Polyamide Membranes with Nanoscale Turing Structures for Water Purification. *Science (80-.)*. **2018**, *360* (6388), 518–521. <https://doi.org/10.1126/science.aar6308>.
- (32) Vatanpour, V.; Pasaoglu, M. E.; Barzegar, H.; Teber, O. O.; Kaya, R.; Bastug, M.; Khataee, A.; Koyuncu, I. Cellulose Acetate in Fabrication of Polymeric Membranes: A Review. *Chemosphere* **2022**, *295* (November 2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133914>.
- (33) Feng, S.; Zhong, Z.; Wang, Y.; Xing, W.; Drioli, E. Progress and Perspectives in PTFE Membrane: Preparation, Modification, and Applications. *J. Memb. Sci.* **2018**, *549* (October 2017), 332–349. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.032>.
- (34) Liu, F.; Hashim, N. A.; Liu, Y.; Abed, M. R. M.; Li, K. Progress in the Production and Modification of PVDF Membranes. *J. Memb. Sci.* **2011**, *375* (1–2), 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>.
- (35) Curto, D.; Franzitta, V.; Guercio, A. A Review of the Water Desalination Technologies. *Appl. Sci.* **2021**, *11* (2), 670. <https://doi.org/10.3390/app11020670>.
- (36) Caro, J.; Noack, M. Zeolite Membranes - Recent Developments and Progress. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *115* (3), 215–233. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.03.008>.
- (37) He, Z.; Lyu, Z.; Gu, Q.; Zhang, L.; Wang, J. Ceramic-Based Membranes for Water and Wastewater Treatment. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *578* (May), 123513. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.074>.
- (38) Shi, W.; Shen, Y.; Ge, D.; Xue, M.; Cao, H.; Huang, S.; Wang, J.; Zhang, G.; Zhang, F. Functionalized Anodic Aluminum Oxide (AAO) Membranes for Affinity Protein Separation. *J. Memb. Sci.* **2008**, *325* (2), 801–808. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.09.003>.
- (39) Hubadillah, S. K.; Othman, M. H. D.; Matsuura, T.; Rahman, M. A.; Jaafar, J.; Ismail, A. F.; Amin, S. Z. M. Green Silica-Based Ceramic Hollow Fiber Membrane for Seawater Desalination via Direct Contact Membrane Distillation. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *205* (February), 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.089>.

- (40) Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1996. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8>.
- (41) Peng, Y.; Li, Y.; Ban, Y.; Jin, H.; Jiao, W.; Liu, X.; Yang, W. Metal-Organic Framework Nanosheets as Building Blocks for Molecular Sieving Membranes. *Science (80-.)*. **2014**, *346* (6215), 1356–1359. <https://doi.org/10.1126/science.1254227>.
- (42) Yuan, Y.; Yang, Y.; Meihaus, K. R.; Zhang, S.; Ge, X.; Zhang, W.; Faller, R.; Long, J. R.; Zhu, G. Selective Scandium Ion Capture through Coordination Templating in a Covalent Organic Framework. *Nat. Chem.* **2023**, *15* (11), 1599–1606. <https://doi.org/10.1038/s41557-023-01273-3>.
- (43) Yu, S.; Pang, H.; Huang, S.; Tang, H.; Wang, S.; Qiu, M.; Chen, Z.; Yang, H.; Song, G.; Fu, D.; Hu, B.; Wang, X. Recent Advances in Metal-Organic Framework Membranes for Water Treatment: A Review. *Sci. Total Environ.* **2021**, *800*, 149662. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149662>.
- (44) Gohil, J. M.; Choudhury, R. R. Introduction to Nanostructured and Nano-Enhanced Polymeric Membranes: Preparation, Function, and Application for Water Purification. In *Nanoscale Materials in Water Purification*; Elsevier, 2019; pp 25–57. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00038-0>.
- (45) Fan, X.; Liu, Y.; Quan, X. A Novel Reduced Graphene Oxide/Carbon Nanotube Hollow Fiber Membrane with High Forward Osmosis Performance. *Desalination* **2019**, *451* (July 2018), 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.07.020>.
- (46) Zhang, J.; Li, Z.; Zhan, K.; Sun, R.; Sheng, Z.; Wang, M.; Wang, S.; Hou, X. Two Dimensional Nanomaterial-based Separation Membranes. *Electrophoresis* **2019**, *40* (16–17), 2029–2040. <https://doi.org/10.1002/elps.201800529>.
- (47) Wang, W.; Onofrio, N.; Petit, E.; Karamoko, B. A.; Wu, H.; Liu, J.; Li, J.; Qi, K.; Zhang, Y.; Gervais, C.; Lajaunie, L.; Salameh, C.; Miele, P.; Zeng, Z.; Voiry, D. High-Surface-Area Functionalized Nanolaminated Membranes for Energy-Efficient Nanofiltration and Desalination in Forward Osmosis. *Nat. Water* **2023**, *1* (2), 187–197. <https://doi.org/10.1038/s44221-023-00036-1>.
- (48) Han, Y.; Xu, Z.; Gao, C. Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (29), 3693–3700. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202601>.
- (49) Shao, J. J.; Raidongia, K.; Koltonow, A. R.; Huang, J. Self-Assembled Two-Dimensional Nanofluidic Proton Channels with High Thermal Stability. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (May), 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms8602>.
- (50) Li, W.; Fang, W.; Wu, C.; Dinh, K. N.; Ren, H.; Zhao, L.; Liu, C.; Yan, Q. Bimetal-MOF Nanosheets as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Evolution and Nitrogen Reduction Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (7), 3658–3666. <https://doi.org/10.1039/c9ta13473e>.
- (51) Han, B.; Chevrier, S. M.; Yan, Q.; Gabriel, J. P. Tailorable Metal–Organic Framework Based Thin Film Nanocomposite Membrane for Lithium Recovery from Wasted Batteries. *Sep. Purif. Technol.* **2024**, *334* (November 2023), 125943. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125943>.

- (52) Liu, Y.; Zhou, W.; Teo, W. L.; Wang, K.; Zhang, L.; Zeng, Y.; Zhao, Y. Covalent-Organic-Framework-Based Composite Materials. *Chem* **2020**, *6* (12), 3172–3202. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.08.021>.
- (53) Kubů, M.; Roth, W. J.; Greer, H. F.; Zhou, W.; Morris, R. E.; Přeč, J.; Čejka, J. A New Family of Two-Dimensional Zeolites Prepared from the Intermediate Layered Precursor IPC-3P Obtained during the Synthesis of TUN Zeolite. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (41), 13937–13945. <https://doi.org/10.1002/chem.201300096>.
- (54) Mazur, M.; Chlubná-Eliášová, P.; Roth, W. J.; Čejka, J. Intercalation Chemistry of Layered Zeolite Precursor IPC-1P. *Catal. Today* **2014**, *227*, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.051>.
- (55) Hao, Y.; Pan, Y.; Lin, Y.; He, L.; Ge, G.; Ruan, Y.; Zhou, H.; Xue, Y.; Koirala, K. Highly Porous Aluminophosphates with Unique Three Dimensional Open Framework Structures from Mild Hydrothermal Syntheses. *CrystEngComm* **2020**, *22* (17), 3070–3078. <https://doi.org/10.1039/d0ce00075b>.
- (56) Yu, J.; Xu, R. Rich Structure Chemistry in the Aluminophosphate Family. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36* (7), 481–490. <https://doi.org/10.1021/ar0201557>.
- (57) Gao, Q.; Li, B.; Chen, J.; Li, S.; Xu, R.; Williams, I.; Zheng, J.; Barber, D. Nonaqueous Synthesis and Characterization of a New 2-Dimensional Layered Aluminophosphate $[Al_3P_4O_{16}]^{3-} \cdot 3[CH_3CH_2NH_3]^+$. *J. Solid State Chem.* **1997**, *129* (1), 37–44. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.7211>.
- (58) Foster, J. A.; Henke, S.; Schneemann, A.; Fischer, R. A.; Cheetham, A. K. Liquid Exfoliation of Alkyl-Ether Functionalised Layered Metal-Organic Frameworks to Nanosheets. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (69), 10474–10477. <https://doi.org/10.1039/c6cc05154e>.
- (59) Livage, C.; Guillou, N.; Chaigneau, J.; Rabu, P. Novel Two-Dimensional Metal-Organic Framework with Unprecedented Trimeric Building Unit Constructed from Bridging Water Molecules. *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41* (5), 981–986. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.02.009>.
- (60) Zhang, H.; Zheng, Y.; Yu, S.; Chen, W.; Yang, J. A Review of Advancing Two-Dimensional Material Membranes for Ultrafast and Highly Selective Liquid Separation. *Nanomaterials* **2022**, *12* (12), 2103. <https://doi.org/10.3390/nano12122103>.
- (61) Ying, Y.; Wang, D.; Zhao, D. Two-Dimensional Material-Based Membranes for Gas Separation: Current Status and Future Direction. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2023**, *40* (May), 100918. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2023.100918>.
- (62) Benedetti, F. M.; De Angelis, M. G.; Esposti, M. D.; Fabbri, P.; Masili, A.; Orsini, A.; Pettinau, A. Enhancing the Separation Performance of Glassy PPO with the Addition of a Molecular Sieve (ZIF-8): Gas Transport at Various Temperatures. *Membranes (Basel)*. **2020**, *10* (4). <https://doi.org/10.3390/membranes10040056>.
- (63) Xu, P. T.; Yang, J. X.; Wang, K. S.; Zhou, Z.; Shen, P. W. Porous Graphene: Properties, Preparation, and Potential Applications. *Chinese Sci. Bull.* **2012**, *57* (23), 2948–2955. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5121-3>.

- (64) Jiang, L.; Fan, Z. Design of Advanced Porous Graphene Materials: From Graphene Nanomesh to 3D Architectures. *Nanoscale* **2014**, *6* (4), 1922–1945. <https://doi.org/10.1039/c3nr04555b>.
- (65) Huang, H.; Shi, H.; Das, P.; Qin, J.; Li, Y.; Wang, X.; Su, F.; Wen, P.; Li, S.; Lu, P.; Liu, F.; Li, Y.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Wu, Z. S.; Cheng, H. M. The Chemistry and Promising Applications of Graphene and Porous Graphene Materials. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (41), 1–39. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909035>.
- (66) Baker, R. W.; Low, B. T. Gas Separation Membrane Materials: A Perspective. *Macromolecules* **2014**, *47* (20), 6999–7013. <https://doi.org/10.1021/ma501488s>.
- (67) Briceño, K.; Iulianelli, A.; Montané, D.; Garcia-Valls, R.; Basile, A. Carbon Molecular Sieve Membranes Supported on Non-Modified Ceramic Tubes for Hydrogen Separation in Membrane Reactors. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (18), 13536–13544. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.069>.
- (68) Lou, Y.; Liu, G.; Liu, S.; Shen, J.; Jin, W. A Facile Way to Prepare Ceramic-Supported Graphene Oxide Composite Membrane via Silane-Graft Modification. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *307*, 631–637. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.088>.
- (69) Zhang, M.; Sun, J.; Mao, Y.; Liu, G.; Jin, W. Effect of Substrate on Formation and Nanofiltration Performance of Graphene Oxide Membranes. *J. Memb. Sci.* **2019**, *574* (December 2018), 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.071>.
- (70) Anis, S. F.; Hashaikeh, R.; Hilal, N. Microfiltration Membrane Processes: A Review of Research Trends over the Past Decade. *J. Water Process Eng.* **2019**, *32* (June). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100941>.
- (71) Polyakov, Y. S.; Zydney, A. L. Ultrafiltration Membrane Performance: Effects of Pore Blockage/Constriction. *J. Memb. Sci.* **2013**, *434*, 106–120. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.052>.
- (72) Oatley-Radcliffe, D. L.; Walters, M.; Ainscough, T. J.; Williams, P. M.; Mohammad, A. W.; Hilal, N. Nanofiltration Membranes and Processes: A Review of Research Trends over the Past Decade. *J. Water Process Eng.* **2017**, *19* (August), 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.07.026>.
- (73) Hailemariam, R. H.; Woo, Y. C.; Damtie, M. M.; Kim, B. C.; Park, K. D.; Choi, J. S. Reverse Osmosis Membrane Fabrication and Modification Technologies and Future Trends: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, *276*, 102100. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102100>.
- (74) Koros, W. J.; Fleming, G. K. Membrane-Based Gas Separation. *J. Memb. Sci.* **1993**, *83* (1), 1–80. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)80013-N](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)80013-N).
- (75) Liu, G.; Jin, W. Pervaporation Membrane Materials: Recent Trends and Perspectives. *J. Memb. Sci.* **2021**, *636* (April), 119557. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119557>.
- (76) Strathmann, H. Electrodialysis, a Mature Technology with a Multitude of New Applications. *Desalination* **2010**, *264* (3), 268–288. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>.

- (77) Suwaileh, W.; Pathak, N.; Shon, H.; Hilal, N. Forward Osmosis Membranes and Processes: A Comprehensive Review of Research Trends and Future Outlook. *Desalination* **2020**, *485* (March), 114455. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114455>.
- (78) Lawson, K. W.; Lloyd, D. R. Membrane Distillation. *J. Memb. Sci.* **1997**, *124* (1), 1–25. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00236-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00236-0).
- (79) Yang, S.; Jiang, Q.; Zhang, K. Few-Layers 2D O–MoS₂ TFN Nanofiltration Membranes for Future Desalination. *J. Memb. Sci.* **2020**, *604* (January), 118052. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118052>.
- (80) Ghaseminezhad, S. M.; Barikani, M.; Salehirad, M. Development of Graphene Oxide-Cellulose Acetate Nanocomposite Reverse Osmosis Membrane for Seawater Desalination. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *161* (October 2018), 320–327. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.079>.
- (81) Li, M. N.; Sun, X. F.; Wang, L.; Wang, S. Y.; Afzal, M. Z.; Song, C.; Wang, S. G. Forward Osmosis Membranes Modified with Laminar MoS₂ Nanosheet to Improve Desalination Performance and Antifouling Properties. *Desalination* **2018**, *436* (February), 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.008>.
- (82) Jose, T.; George, S. C.; Maya, M. G.; Maria, H. J.; Wilson, R.; Thomas, S. Effect of Bentonite Clay on the Mechanical, Thermal, and Pervaporation Performance of the Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposite Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (43), 16820–16831. <https://doi.org/10.1021/ie502632p>.
- (83) Salahuddin, Z.; Farrukh, S.; Jan, R.; Ayub, A.; Hussain, A.; Pontié, M.; Ahmed, A.; Mubashir, M. Environmental Treatment and Remediation Using H-BN Based Smart and Hybrid Membrane. *Chemosphere* **2022**, *305* (June). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135466>.
- (84) Shah, M. S.; Farrukh, S.; Douna, I.; Salahuddin, Z.; Hussain, A.; Sudais, A.; Pervaiz, E.; Pontie, M.; Ahmed, M. WS₂ Nanosheets Rooted in Polyethylene Terephthalate Membrane for Gas Barrier Properties Improvement. *J. Mater. Sci.* **2023**, *58* (11), 4753–4765. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08165-4>.
- (85) Saja, S.; Bouazizi, A.; Achiou, B.; Ouaddari, H.; Karim, A.; Ouammou, M.; Aaddane, A.; Bennazha, J.; Alami Younssi, S. Fabrication of Low-Cost Ceramic Ultrafiltration Membrane Made from Bentonite Clay and Its Application for Soluble Dyes Removal. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, *40* (6), 2453–2462. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.057>.
- (86) Koros, W. J. Evolving beyond the Thermal Age of Separation Processes: Membranes Can Lead the Way. *AIChE J.* **2004**, *50* (10), 2326–2334. <https://doi.org/10.1002/aic.10330>.
- (87) Gabriel, J.-C. P. C. P.; Camerel, F.; Lemaire, B. J.; Desvaux, H.; Davidson, P.; Batail, P. Swollen Liquid-Crystalline Lamellar Phase Based on Extended Solid-like Sheets. *Nature* **2001**, *413* (6855), 504–508. <https://doi.org/10.1038/35097046>.
- (88) Ebina, Y.; Sasaki, T.; Watanabe, M. Study on Exfoliation of Layered Perovskite-Type Niobates. *Solid State Ionics* **2002**, *151* (1–4), 177–182. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00707-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00707-5).

- (89) Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* (80-.). **2013**, *340* (6139). <https://doi.org/10.1126/science.1226419>.
- (90) Liu, G.; Jin, W.; Xu, N. Graphene-Based Membranes. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (15), 5016–5030. <https://doi.org/10.1039/C4CS00423J>.
- (91) Ma, R.; Sasaki, T. Two-Dimensional Oxide and Hydroxide Nanosheets: Controllable High-Quality Exfoliation, Molecular Assembly, and Exploration of Functionality. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (1), 136–143. <https://doi.org/10.1021/ar500311w>.
- (92) Peng, H.; Wang, R.; Mei, L.; Zhang, Q.; Ying, T.; Qian, Z.; Farimani, A. B.; Voiry, D.; Zeng, Z. Transition Metal Dichalcogenide-Based Functional Membrane: Synthesis, Modification, and Water Purification Applications. *Matter* **2023**, *6* (1), 59–96. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.09.019>.
- (93) Dinh, K. N.; Zhang, Y.; Sun, W. The Synthesis of Black Phosphorus: From Zero: From Three-Dimensional Nanostructures. *JPhys Energy* **2021**, *3* (3). <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abf2da>.
- (94) Kwon, O.; Choi, Y.; Choi, E.; Kim, M.; Woo, Y. C.; Kim, D. W. Fabrication Techniques for Graphene Oxide-based Molecular Separation Membranes: Towards Industrial Application. *Nanomaterials* **2021**, *11* (3), 1–15. <https://doi.org/10.3390/nano11030757>.
- (95) Loh, C. Y.; Ye, W.; Fang, S.; Lin, J.; Gu, A.; Zhang, X.; Burrows, A. D.; Xie, M. Advances in Two-Dimensional Materials for Energy-Efficient and Molecular Precise Membranes for Biohydrogen Production. *Bioresour. Technol.* **2022**, *364* (August), 128065. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128065>.
- (96) Ricciardulli, A. G.; Blom, P. W. M. Solution-Processable 2D Materials Applied in Light-Emitting Diodes and Solar Cells. *Adv. Mater. Technol.* **2020**, *5* (8). <https://doi.org/10.1002/admt.201900972>.
- (97) Zhou, D.; Zhao, L.; Li, B. Recent Progress in Solution Assembly of 2D Materials for Wearable Energy Storage Applications. *J. Energy Chem.* **2021**, *62*, 27–42. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.03.002>.
- (98) Giraud, L.; Tournette, A.; Flahaut, E. Carbon Nanomaterials-Based Polymer-Matrix Nanocomposites for Antimicrobial Applications: A Review. *Carbon N. Y.* **2021**, *182*, 463–483. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.06.002>.
- (99) Tsou, C. H.; An, Q. F.; Lo, S. C.; De Guzman, M.; Hung, W. S.; Hu, C. C.; Lee, K. R.; Lai, J. Y. Effect of Microstructure of Graphene Oxide Fabricated through Different Self-Assembly Techniques on 1-Butanol Dehydration. *J. Memb. Sci.* **2015**, *477* (x), 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.12.039>.
- (100) Akbari, A.; Sheath, P.; Martin, S. T.; Shinde, D. B.; Shaibani, M.; Banerjee, P. C.; Tkacz, R.; Bhattacharyya, D.; Majumder, M. Large-Area Graphene-Based Nanofiltration Membranes by Shear Alignment of Discotic Nematic Liquid Crystals of Graphene Oxide. *Nat. Commun.* **2016**, *7*. <https://doi.org/10.1038/ncomms10891>.

- (101) Kim, J. H.; Choi, Y.; Kang, J.; Choi, E.; Choi, S. E.; Kwon, O.; Kim, D. W. Scalable Fabrication of Deoxygenated Graphene Oxide Nanofiltration Membrane by Continuous Slot-Die Coating. *J. Memb. Sci.* **2020**, *612* (June), 118454. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118454>.
- (102) Zhang, X.; Tang, G.; Yang, S.; Benattar, J. J. Two-Dimensional Self-Assemblies of Silica Nanoparticles Formed Using the "Bubble Deposition Technique." *Langmuir* **2010**, *26* (22), 16828–16832. <https://doi.org/10.1021/la102894c>.
- (103) Benattar, J. J.; Nedyalkov, M.; Lee, F. K.; Tsui, O. K. C. Adhesion of a Free-Standing Newton Black Film onto a Solid Substrate. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45* (25), 4186–4188. <https://doi.org/10.1002/anie.200600367>.
- (104) Azevedo, J.; Campidelli, S.; He, D.; Cornut, R.; Bertucchi, M.; Sorgues, S.; Benattar, J. J.; Colbeau-Justin, C.; Derycke, V. Versatile Wafer-Scale Technique for the Formation of Ultrasoother and Thickness-Controlled Graphene Oxide Films Based on Very Large Flakes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (38), 21270–21277. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05540>.
- (105) Andreatta, G.; Cousty, J.; Benattar, J. J. Line Tension Action on 2D Networks of Gold Nanoparticles Obtained by the Bubble Deposition Method. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (12), 3571–3573. <https://doi.org/10.1039/c1cc00055a>.
- (106) Azevedo, J.; Costa-Coquelard, C.; Jegou, P.; Yu, T.; Benattar, J. J. Highly Ordered Monolayer, Multilayer, and Hybrid Films of Graphene Oxide Obtained by the Bubble Deposition Method. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (30), 14678–14681. <https://doi.org/10.1021/jp205020r>.
- (107) Cherni, L. Exfoliation de Phases Minérales 2D, Leurs Dépôts En Couches Minces et Applications, Université Paris-Saclay, 2023.
- (108) Zhao, G.; Han, W.; Dong, L.; Fan, H.; Qu, Z.; Gu, J.; Meng, H. Sprayed Separation Membranes: A Systematic Review and Prospective Opportunities. *Green Energy Environ.* **2022**, *7* (6), 1143–1160. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.04.001>.
- (109) Lyu, J.; Wen, X.; Kumar, U.; You, Y.; Chen, V.; Joshi, R. K. Separation and Purification Using GO and R-GO Membranes. *RSC Adv.* **2018**, *8* (41), 23130–23151. <https://doi.org/10.1039/C8RA03156H>.
- (110) Jiang, X.; Goh, K.; Wang, R. Air Plasma Assisted Spray Coating of Pebax-1657 Thin-Film Composite Membranes for Post-Combustion CO₂ Capture. *J. Memb. Sci.* **2022**, *658* (May), 120741. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120741>.
- (111) Xie, T.; Li, F.; Chen, K.; Zhao, S.; Chen, Y.; Sun, H.; Li, P.; Niu, Q. J. Fabrication of Novel Thin-Film Nanocomposite Polyamide Membrane by the Interlayer Approach: A Review. *Desalination* **2023**, *554* (March), 116509. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116509>.
- (112) Megra, Y. T.; Suk, J. W. Adhesion Properties of 2D Materials. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2019**, *52* (36). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab27ad>.
- (113) Liechti, K. M. Characterizing the Interfacial Behavior of 2D Materials: A Review. *Exp. Mech.* **2019**, *59* (3), 395–412. <https://doi.org/10.1007/s11340-019-00475-6>.

- (114) Rokni, H.; Lu, W. Direct Measurements of Interfacial Adhesion in 2D Materials and van Der Waals Heterostructures in Ambient Air. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19411-7>.
- (115) Ditte, A. Recherches Sur Le Vanadium; Propriétés de l'acide Vanadique. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **2008**, *101*, 698–702.
- (116) Legendre, J. J.; Livage, J. Vanadium Pentoxide Gels: I. Structural Study by Electron Diffraction. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *94* (1), 75–83. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90236-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90236-9).
- (117) Xiao, K. H.; De, K. M.; Jian, B. L.; Sheng, L. X.; Jiang, Y. L.; Yi, T. Q. V₂O₅·nH₂O Crystalline Nanosheets: Hydrothermal Fabrication and Structure Evolution. *Chem. Lett.* **2007**, *36* (4), 560–561. <https://doi.org/10.1246/cl.2007.560>.
- (118) Kim, Y. B.; Shin, M. W. Synthesis of Diverse Structured Vanadium Pentoxides Particles by the Simplified Hydrothermal Method. *Mater. Lett.* **2014**, *132*, 247–250. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.086>.
- (119) Liu, J.; Wang, X.; Peng, Q.; Li, Y. Vanadium Pentoxide Nanobelts: Highly Selective and Stable Ethanol Sensor Materials. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (6), 764–767. <https://doi.org/10.1002/adma.200400993>.
- (120) Sanchez, C.; Nabavi, M.; Taulelle, F. Synthesis and Characterization of Vanadium Oxide Gels from Alkoxy-Vanadate Precursors. *MRS Proc.* **1988**, *121*, 93. <https://doi.org/10.1557/PROC-121-93>.
- (121) Alonso, B.; Livage, J. Synthesis of Vanadium Oxide Gels from Peroxovanadic Acid Solutions: A 51V NMR Study. *J. Solid State Chem.* **1999**, *148* (1), 16–19. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8283>.
- (122) Lemerle, J.; Nejem, L.; Lefebvre, J. Condensation Process in Polyvanadic Acid Solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42* (1), 17–20. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(80\)80036-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(80)80036-4).
- (123) BACHMANN, H. G.; AHMED, F. R. ; BARNES, W. H. The Crystal Structure of Vanadium Pentoxide. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1961**, *115* (1–6), 110–131. <https://doi.org/10.1524/zkri.1961.115.16.110>.
- (124) Enjalbert, R.; Galy, J. A Refinement of the Structure of V₂O₅. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42* (11), 1467–1469. <https://doi.org/10.1107/S0108270186091825>.
- (125) Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44* (6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- (126) Pelletier, O.; Davidson, P.; Bourgaux, C.; Livage, J. Liquid Crystalline Aqueous Suspensions of V₂O₅ Ribbons: From Repulsive Sols to Attractive Gels. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1999**, *112*, 121–125. https://doi.org/10.1007/3-540-48953-3_26.
- (127) Davidson, P.; Bourgaux, C.; Schouffeten, L.; Sergot, P.; Williams, C.; Livage, J. A Structural Study of the Lyotropic Nematic Phase of Vanadium Pentoxide Gels. *J. Phys. II* **1995**, *5* (10), 1577–

1596. <https://doi.org/10.1051/jp2:1995200>.

- (128) Derjaguin, B.; Landau, L. Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. *Prog. Surf. Sci.* **1993**, *43* (1–4), 30–59. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L).
- (129) Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. *Elsevier* **1948**.
- (130) Desvaux, H.; Gabriel, J. C. P.; Berthault, P.; Camerel, F. First Use of a Mineral Liquid Crystal for Measurement of Residual Dipolar Couplings of a Nonlabeled Biomolecule. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40* (2), 373–376. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010119\)40:2<373::AID-ANIE373>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010119)40:2<373::AID-ANIE373>3.0.CO;2-R).
- (131) Zoher, H. Über Freiwillige Strukturbildung in Solen. (Eine Neue Art Anisotrop Flüssiger Medien.). *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1925**, *147* (1), 91–110. <https://doi.org/10.1002/zaac.19251470111>.
- (132) Livage, J. Vanadium Pentoxide Gels. *Chem. Mater.* **1991**, *3* (4), 578–593. <https://doi.org/10.1021/cm00016a006>.
- (133) Wachs, I. E. Catalysis Science of Supported Vanadium Oxide Catalysts. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (33), 11762–11769. <https://doi.org/10.1039/c3dt50692d>.
- (134) Livage, J.; Baffier, N.; Pereira-Ramos, J. P.; Davidson, P. Vanadium Pentoxide Gels from Liquid Crystals to Lithium Batteries. *MRS Proc.* **1994**, *369*, 179. <https://doi.org/10.1557/PROC-369-179>.
- (135) Grigorieva, A. V.; Badalyan, S. M.; Goodilin, E. A.; Romyantseva, M. N.; Gaskov, A. M.; Birkner, A.; Tretyakov, Y. D. Synthesis, Structure, and Sensor Properties of Vanadium Pentoxide Nanorods. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *4* (33), 5247–5253. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000372>.
- (136) Commeinhes, X.; Davidson, P.; Bourgaux, C.; Livage, J. Orientation of Liquid-Crystalline Suspensions of Vanadium Pentoxide Ribbons by a Magnetic Field. *Adv. Mater.* **1997**, *9* (11), 900–903. <https://doi.org/10.1002/adma.19970091110>.
- (137) Gordon, R. D.; Kulkarni, M. G.; Cussler, E. L. Preparation of Microporous Vanadium Pentoxide Membrane Electrodes by Phase Inversion. *J. Memb. Sci.* **1997**, *127* (2), 153–160. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00262-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00262-1).
- (138) Wang, J. G.; Liu, H.; Liu, H.; Hua, W.; Shao, M. Interfacial Constructing Flexible V₂O₅@Polypyrrole Core-Shell Nanowire Membrane with Superior Supercapacitive Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (22), 18816–18823. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05660>.
- (139) Lazauskas, A.; Marcinauskas, L.; Andrulevicius, M. Modification of Graphene Oxide/V₂O₅·NH₂O Nanocomposite Films via Direct Laser Irradiation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (16), 18877–18884. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02066>.
- (140) Zhang, Y.; Yin, Z.; Hui, H.; Wang, H.; Li, Y.; Liu, G.; Kang, J.; Li, Z.; Mamba, B. B.; Li, J. Constructing

Defect-Rich V₂O₅ Nanorods in Catalytic Membrane Electrode for Highly Efficient Oxidation of Cyclohexane. *J. Catal.* **2020**, *387*, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.04.023>.

- (141) Wang, Y.; Zhang, H. J.; Siah, K. W.; Wong, C. C.; Lin, J.; Borgna, A. One Pot Synthesis of Self-Assembled V₂O₅ Nanobelt Membrane via Capsule-like Hydrated Precursor as Improved Cathode for Li-Ion Battery. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (28), 10336–10341. <https://doi.org/10.1039/c1jm10783f>.
- (142) Gogoi, R. K.; Neog, A. B.; Konch, T. J.; Sarmah, N.; Raidongia, K. A Two-Dimensional Ion-Pump of a Vanadium Pentoxide Nanofluidic Membrane. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (17), 10552–10560. <https://doi.org/10.1039/c8ta11233a>.
- (143) Belousov, V. V.; Fedorov, S. V. Accelerated Oxygen Mass Transfer in Copper and Vanadium Oxide-Based MIEC-Redox Membrane. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* **2019**, *50* (2), 857–865. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01509-z>.
- (144) Piffard, Y.; Verbaere, A.; LACHGAR, A.; Deniard-Courant, S.; Tournoux, M. The Layered Phosphoantimonic Acid H₃Sb₃P₂O₁₄·xH₂O. *Rev. Chim. minérale* **1986**, *23* (6), 766–775.
- (145) Piffard, Y.; Lachgar, A.; Tournoux, M. Structure Cristalline Du Phosphoantimonate K₃Sb₃P₂O₁₄. *J. Solid State Chem.* **1985**, *58* (2), 253–256. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90242-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90242-7).
- (146) An, Y.; Feng, S.; Xu, Y.; Xu, R.; Yue, Y. Hydrothermal Synthesis and Characterization of K₃Sb₃P₂O₁₄·5H₂O. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4* (6), 985–986. <https://doi.org/10.1039/JM9940400985>.
- (147) Walko, P. S.; Paidi, A. K.; Vidyasagar, K. Syntheses and Structural Characterization of A₃Sb₃P₂O₁₄·3H₂O (A=Rb, Cs, Tl and NH₄) Phosphates; Facile Aqueous Ion Exchange Reactions of K₃Sb₃P₂O₁₄·3H₂O. *ChemistrySelect* **2017**, *2* (35), 11875–11879. <https://doi.org/10.1002/slct.201702401>.
- (148) Lachgar, A.; Deniard-Courant, S.; Piffard, Y. Adsorption and Structural Studies of Water in the Layered Compounds K₃Sb₃M₂O₁₄·xH₂O (M = P, As). *J. Solid State Chem.* **1988**, *73* (2), 572–576. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90147-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90147-8).
- (149) Davidson, P.; Penisson, C.; Constantin, D.; Gabriel, J.-C. P. C. P. Isotropic, Nematic, and Lamellar Phases in Colloidal Suspensions of Nanosheets. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2018**, *115* (26), 6662–6667. <https://doi.org/10.1073/pnas.1802692115>.
- (150) El Rifaii, K.; Wensink, H. H.; Goldmann, C.; Michot, L.; Gabriel, J.-C. P. C. P.; Davidson, P. Fine Tuning the Structural Colours of Photonic Nanosheet Suspensions by Polymer Doping. *Soft Matter* **2021**, *17* (41), 9280–9292. <https://doi.org/10.1039/D1SM00907A>.
- (151) Griffith, C. S.; Luca, V.; Cochrane, J.; Hanna, J. V. Lanthanide/Actinide Ion-Exchange and Structural Investigations of the Layered Phosphoantimonic Acid, H₃Sb₃P₂O₁₄·zH₂O. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *111* (1–3), 387–403. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.028>.
- (152) Poinsignon, C.; Amodio, I.; Foscallo, D.; Sanchez, J. Y. Low Cost Filled Thermostable Ionomer Membrane for P.E.M.F.C. *MRS Proc.* **1998**, *548*, 307. <https://doi.org/10.1557/PROC-548-307>.

- (153) Däntl, M.; Maschita, J.; Wochner, P.; Jiménez-Solano, A.; Vignolo-González, H. A.; Putzky, D.; Dinnebier, R. E.; Bette, S.; Lotsch, B. V. Monitoring Amine Intercalation in H₃Sb₃P₂O₁₄ Thin Films Based on Real-Time X-Ray Diffraction Data Analysis. *Chem. Mater.* **2023**, *35* (3), 837–845. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c02394>.
- (154) Zhang, Y.; Huang, J.; Wang, G.; Dou, Y.; Yuan, D.; Lin, L.; Wu, K.; Liu, H. K.; Dou, S. X.; Wu, C. A Quasi-Solid Polymer Electrolyte Initiated by Two-Dimensional Functional Nanosheets for Stable Lithium Metal Batteries. *Nanoscale* **2023**, *15* (22), 9700–9709. <https://doi.org/10.1039/d3nr00683b>.
- (155) Knight, W. C. Bentonite. *Eng. Mineral. J.* **1898**, *66*, 1–149.
- (156) Murray, H. H. Overview - Clay Mineral Applications. *Appl. Clay Sci.* **1991**, *5* (5–6), 379–395. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90014-Z](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90014-Z).
- (157) Luckham, P. F.; Rossi, S. Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *82* (1), 43–92. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6).
- (158) Gabriel, J. C. P.; Davidson, P. New Trends in Colloidal Liquid Crystals Based on Mineral Moieties. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (1), 9–20. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200001\)12:1<9::AID-ADMA9>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200001)12:1<9::AID-ADMA9>3.0.CO;2-6).
- (159) Bergaoui, M.; Nakhli, A.; Benguerba, Y.; Khalfaoui, M.; Erto, A.; Soetaredjo, F. E.; Ismadji, S.; Ernst, B. Novel Insights into the Adsorption Mechanism of Methylene Blue onto Organo-Bentonite: Adsorption Isotherms Modeling and Molecular Simulation. *J. Mol. Liq.* **2018**, *272*, 697–707. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.001>.
- (160) Gabriel, J. P.; Sanchez, C.; Davidson, P. Observation of Nematic Liquid-Crystal Textures in Aqueous Gels of Smectite Clays. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (26), 11139–11143. <https://doi.org/10.1021/jp961088z>.
- (161) Paineau, E.; Philippe, A. M.; Antonova, K.; Bihannic, I.; Davidson, P.; Dozov, I.; Gabriel, J. C. P.; Impéror-Clerc, M.; Levitz, P.; Meneau, F.; Michot, L. J. Liquid-Crystalline Properties of Aqueous Suspensions of Natural Clay Nanosheets. *Liq. Cryst. Rev.* **2013**, *1* (2), 110–126. <https://doi.org/10.1080/21680396.2013.842130>.
- (162) Sajid, M. Bentonite-Modified Electrochemical Sensors: A Brief Overview of Features and Applications. *Ionics (Kiel)*. **2018**, *24* (1), 19–32. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2201-z>.
- (163) Pandey, S. A Comprehensive Review on Recent Developments in Bentonite-Based Materials Used as Adsorbents for Wastewater Treatment. *J. Mol. Liq.* **2017**, *241*, 1091–1113. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.115>.
- (164) Marchal, R.; Waters, E. J. New Directions in Stabilization, Clarification and Fining of White Wines. In *Managing Wine Quality*; Elsevier, 2010; pp 188–225. <https://doi.org/10.1533/9781845699987.1.188>.
- (165) Malusis, M. A.; Shackelford, C. D.; Olsen, H. W. Flow and Transport through Clay Membrane Barriers. *Eng. Geol.* **2003**, *70* (3–4), 235–248. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(03\)00092-9](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(03)00092-9).

- (166) Kemper, W. D.; Rollins, J. B. Osmotic Efficiency Coefficients Across Compacted Clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1966**, *30* (5), 529–534. <https://doi.org/10.2136/sssaj1966.03615995003000050005x>.
- (167) Hanshaw, B. B.; Coplen, T. B. Ultrafiltration by a Compacted Clay Membrane—II. Sodium Ion Exclusion at Various Ionic Strengths. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1973**, *37* (10), 2311–2327. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90106-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90106-3).
- (168) Coplen, T. B.; Hanshaw, B. B. Ultrafiltration by a Compacted Clay Membrane-I. Oxygen and Hydrogen Isotopic Fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1973**, *37* (10), 2295–2310. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90105-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90105-1).
- (169) Katsumi, T.; Ishimori, H.; Onikata, M.; Fukagawa, R. Long-Term Barrier Performance of Modified Bentonite Materials against Sodium and Calcium Permeant Solutions. *Geotext. Geomembranes* **2008**, *26* (1), 14–30. <https://doi.org/10.1016/j.geotextmem.2007.04.003>.
- (170) Bohnhoff, G. L.; Shackelford, C. D. Improving Membrane Performance via Bentonite Polymer Nanocomposite. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *86*, 83–98. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.017>.
- (171) Tang, Q.; Katsumi, T.; Inui, T.; Li, Z. Membrane Behavior of Bentonite-Amended Compacted Clay. *Soils Found.* **2014**, *54* (3), 329–344. <https://doi.org/10.1016/j.sandf.2014.04.019>.
- (172) Hebbar, R. S.; Isloor, A. M.; Prabhu, B.; Inamuddin; Asiri, A. M.; Ismail, A. F. Removal of Metal Ions and Humic Acids through Polyetherimide Membrane with Grafted Bentonite Clay. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22837-1>.
- (173) Zhang, L.; Liu, Y.; Zeng, G.; Yang, Z.; Lin, Q.; Wang, Y.; Wang, X.; Pu, S. Two-Dimensional Na-Bentonite@MXene Composite Membrane with Switchable Wettability for Selective Oil/Water Separation. *Sep. Purif. Technol.* **2023**, *306* (PB), 122677. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122677>.
- (174) Haselden, G. G. *Industrial Gas Liquefaction and Separation*; Butterworth & Co (Publishers) Ltd, 1988. <https://doi.org/10.1016/b978-0-408-01259-1.50010-3>.
- (175) Galizia, M.; Chi, W. S.; Smith, Z. P.; Merkel, T. C.; Baker, R. W.; Freeman, B. D. 50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities. *Macromolecules* **2017**, *50* (20), 7809–7843. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01718>.
- (176) Oyama, S. T.; Yamada, M.; Sugawara, T.; Takagaki, A.; Kikuchi, R. Review on Mechanisms of Gas Permeation through Inorganic Membranes. *J. Japan Pet. Inst.* **2011**, *54* (5), 298–309. <https://doi.org/10.1627/jpi.54.298>.
- (177) Dai, Z.; Deng, J.; He, X.; Scholes, C. A.; Jiang, X.; Wang, B.; Guo, H.; Ma, Y.; Deng, L. Helium Separation Using Membrane Technology: Recent Advances and Perspectives. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *274* (February), 119044. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119044>.
- (178) Liu, Y. C.; Chen, C. Y.; Lin, G. S.; Chen, C. H.; Wu, K. C. W.; Lin, C. H.; Tung, K. L. Characterization and Molecular Simulation of Pebax-1657-Based Mixed Matrix Membranes Incorporating MoS₂ Nanosheets for Carbon Dioxide Capture Enhancement. *J. Memb. Sci.* **2019**, *582* (October 2018), 358–366. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.025>.

- (179) Jin; Fan; Meng; Zhang; Meng; Yang; Liu. Theoretical and Experimental Insights into the Mechanism for Gas Separation through Nanochannels in 2D Lamellar MXene Membranes. *Processes* **2019**, 7 (10), 751. <https://doi.org/10.3390/pr7100751>.
- (180) Park, H. B.; Kamcev, J.; Robeson, L. M.; Elimelech, M.; Freeman, B. D. Maximizing the Right Stuff: The Trade-off between Membrane Permeability and Selectivity. *Science* (80-.). **2017**, 356 (6343), 1138–1148. <https://doi.org/10.1126/science.aab0530>.
- (181) Robeson, L. M. Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes. *J. Memb. Sci.* **1991**, 62 (2), 165–185. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)80060-J](https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)80060-J).
- (182) Robeson, L. M. The Upper Bound Revisited. *J. Memb. Sci.* **2008**, 320 (1–2), 390–400. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>.
- (183) Robeson, L. M.; Burgoyne, W. F.; Langsam, M.; Savoca, A. C.; Tien, C. F. High Performance Polymers for Membrane Separation. *Polymer (Guildf)*. **1994**, 35 (23), 4970–4978. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90651-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90651-3).
- (184) Wu, A. X.; Drayton, J. A.; Smith, Z. P. The Perfluoropolymer Upper Bound. *AIChE J.* **2019**, 65 (12). <https://doi.org/10.1002/aic.16700>.
- (185) Comesaña-Gándara, B.; Chen, J.; Bezzu, C. G.; Carta, M.; Rose, I.; Ferrari, M. C.; Esposito, E.; Fuoco, A.; Jansen, J. C.; McKeown, N. B. Redefining the Robeson Upper Bounds for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Separations Using a Series of Ultrapermeable Benzotriptycene-Based Polymers of Intrinsic Microporosity. *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12 (9), 2733–2740. <https://doi.org/10.1039/c9ee01384a>.
- (186) Ashirov, T.; Yazaydin, A. O.; Coskun, A. Tuning the Transport Properties of Gases in Porous Graphene Membranes with Controlled Pore Size and Thickness. *Adv. Mater.* **2022**, 34 (5). <https://doi.org/10.1002/adma.202106785>.
- (187) Rea, R.; Ligi, S.; Christian, M.; Morandi, V.; Baschetti, M. G.; de Angelis, M. G. Permeability and Selectivity of PPO/Graphene Composites as Mixed Matrix Membranes for CO₂ Capture and Gas Separation. *Polymers (Basel)*. **2018**, 10 (2). <https://doi.org/10.3390/polym10020129>.
- (188) Li, H.; Song, Z.; Zhang, X.; Huang, Y.; Li, S.; Mao, Y.; Ploehn, H. J.; Bao, Y.; Yu, M. Ultrathin, Molecular-Sieving Graphene Oxide Membranes for Selective Hydrogen Separation. *Science* (80-.). **2013**, 342 (6154), 95–98. <https://doi.org/10.1126/science.1236686>.
- (189) Janjhi, F. A.; Chandio, I.; Janwery, D.; Memon, A. A.; Thebo, K. H.; Boczkaj, G.; Vatanpour, V.; Castro-Muñoz, R. MoS₂-Containing Composite Membranes for Separation of Environmental Energy-Relevant Liquid and Gas Mixtures: A Comprehensive Review. *Chem. Eng. Res. Des.* **2023**, 199, 327–347. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.10.014>.
- (190) Ostwal, M.; Shinde, D. B.; Wang, X.; Gadwal, I.; Lai, Z. Graphene Oxide – Molybdenum Disulfide Hybrid Membranes for Hydrogen Separation. *J. Memb. Sci.* **2018**, 550 (October 2017), 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.063>.
- (191) Huang, Z.; Li, Y.; Wen, R.; Teoh, M. M.; Kulprathipanja, S. Enhanced Gas Separation Properties by Using Nanostructured PES-Zeolite 4A Mixed Matrix Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**,

101 (6), 3800–3805. <https://doi.org/10.1002/app.24041>.

- (192) Tomita, T.; Nakayama, K.; Sakai, H. Gas Separation Characteristics of DDR Type Zeolite Membrane. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *68* (1–3), 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.11.016>.
- (193) Huang, A.; Wang, N.; Caro, J. Synthesis of Multi-Layer Zeolite LTA Membranes with Enhanced Gas Separation Performance by Using 3-Aminopropyltriethoxysilane as Interlayer. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *164*, 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.018>.
- (194) Chuah, C. Y.; Lee, J.; Bae, T. H. Graphene-Based Membranes for H₂ Separation: Recent Progress and Future Perspective. *Membranes (Basel)*. **2020**, *10* (11), 1–30. <https://doi.org/10.3390/membranes10110336>.
- (195) European Parliament. *Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). Current Consolidated Version 04/07/2018*; 2018. <https://eur-lex.europa.eu>.
- (196) République Française. *Décret 2014-928 - Relatif Aux Déchets d'équipements Electriques Et Electroniques*; 2014. <https://eur-lex.europa.eu>.
- (197) Forti, V.; Baldé, C. P.; Kuehr, R.; Bel, G. *The Global E-Waste Monitor 2020*; 2020. <http://ewastemonitor.info/>.
- (198) Baldé, C. P.; D'Angelo, E.; Luda, V.; Deubzer, O.; Kuehr, R. *Global Transboundary E-Waste Flows Monitor 2022*; 2022. <http://ewastemonitor.info/>.
- (199) ADEME. *Déchets Chiffres Clés, Edition 2023*; 2022. <https://librairie.ademe.fr/>.
- (200) EIT Raw Materials. *BizMet Academy Course*. <https://eitrawmaterials.eu/eit-rm-academy/online-learning-old/bizmet-academy-course/> (accessed 2023-09-28).
- (201) European Parliament; Council. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council. *Off. J. Eur. Union* **2008**.
- (202) EU Commission. *Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards Greater Security and Sustainability*; Brussels, 2020. <https://eur-lex.europa.eu>.
- (203) EU Commission. *Regulation of the European Parliament and of the Council Establishing a Framework for Ensuring a Secure and Sustainable Supply of Critical Raw Materials and Amending Regulations (EU) 168/2013, (EU) 2018/858, 2018/1724 and (EU) 2019/1020*; 2023. <https://eur-lex.europa.eu>.
- (204) U.S. Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries*; 2021. <https://doi.org/https://doi.org/10.3133/mcs2021>.
- (205) International Energy Agency. *The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions*; 2021. <https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions>.
- (206) European Commission. *Study on the EU 's List of Critical Raw Materials - Final Report*; 2020. <https://doi.org/10.2873/11619>.

- (207) Paprec. *Piles et DEEE*. <https://www.paprec.com/fr/comprendre-le-recyclage/tout-savoir-sur-les-matieres-recyclables/piles-et-deee/> (accessed 2023-09-28).
- (208) Ecologic FRANCE. *Recyclage des déchets électriques: chiffres clefs et faits marquants*. <https://www.ecologic-france.com/ecologic/filiere-deee/filiere-deee-chiffres-clefs-et-faits-marquants.html> (accessed 2023-09-28).
- (209) Veolia. *Recyclage de DEEE: choisissez un expert du démantèlement et de la valorisation des grands équipements*. <https://www.recyclage.veolia.fr/gerer-mes-dechets/entreprises/matieres/deee> (accessed 2023-09-28).
- (210) Chagnes, A. Métallurgie Extractive - Hydrométallurgie Métallurgie Extractive. *Tech. l'ingénieur* **2022**, 33 (0).
- (211) Erasteel. *Recyclage des piles et accumulateurs*. <https://www.erasteel.com/fr/technologies/recyclage/process-produits/recyclage-des-piles-et-accumulateurs/> (accessed 2023-09-28).
- (212) Umicore. *Precious metals refining - Process*. <https://pmr.umicore.com/en/about-us/process/> (accessed 2023-09-28).
- (213) Aurubis. *Metal recycling*. <https://www.aurubis.com/en/products/recycling/metal-recycling> (accessed 2023-09-28).
- (214) Boliden. *Operations - Smelters*. <https://www.boliden.com/operations/smelters> (accessed 2023-09-28).
- (215) Sanou Koura. *Valorisation des déchets électroniques*. <https://www.sanoukoura.com/fr/une-initiative-ecologique/valorisation-des-dechets-electroniques/> (accessed 2023-09-28).
- (216) Glencore. *Recycling*. <https://www.glencore.ca/en/what-we-do/recycling> (accessed 2023-09-28).
- (217) Kaya, M. Current WEEE Recycling Solutions. In *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling*; Elsevier, 2018; pp 33–93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102057-9.00003-2>.
- (218) Li, Z.; Diaz, L. A.; Yang, Z.; Jin, H.; Lister, T. E.; Vahidi, E.; Zhao, F. Comparative Life Cycle Analysis for Value Recovery of Precious Metals and Rare Earth Elements from Electronic Waste. *Resour. Conserv. Recycl.* **2019**, 149 (May), 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.05.025>.
- (219) Maurice, A. A.; Theisen, J.; Rai, V.; Olivier, F.; El Maangar, A.; Duhamet, J.; Zemb, T.; Gabriel, J. P. First Online X-ray Fluorescence Characterization of Liquid-liquid Extraction in Microfluidics. *Nano Sel.* **2022**, 3 (2), 425–436. <https://doi.org/10.1002/nano.202100133>.
- (220) Maurice, A.; Theisen, J.; Gabriel, J.-C. P. Microfluidic Lab-on-Chip Advances for Liquid–Liquid Extraction Process Studies. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2020**, 46, 20–35. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.03.001>.
- (221) Olivier, F. L.; Chevrier, S. M.; Keller, B.; Gabriel, J.-C. P. On-Line Quantification of Solid-Phase Metal Extraction Efficiencies Using Instrumented Millifluidics Platform. *Chem. Eng. J.* **2023**, 454

(P3), 140306. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140306>.

- (222) Binnemans, K.; Jones, P. T. The Twelve Principles of Circular Hydrometallurgy. *J. Sustain. Metall.* **2023**, 9 (1), 1–25. <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00636-3>.
- (223) Kaya, M. *Electronic Waste and Printed Circuit Board Recycling Technologies*; The Minerals, Metals & Materials Series; Springer International Publishing: Cham, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-26593-9>.
- (224) Charpentier, N. M.; Maurice, A. A.; Xia, D.; Li, W. J.; Chua, C. S.; Brambilla, A.; Gabriel, J. C. P. Urban Mining of Unexploited Spent Critical Metals from E-Waste Made Possible Using Advanced Sorting. *Resour. Conserv. Recycl.* **2023**, 196 (May), 107033. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107033>.
- (225) Gabriel, J.-C.; Yan Qingyu, A.; Brambilla, A.; Dong, X.; Nguyen, T. H.; Olivier, F.; Chevrier, S.; Charpentier, N.; Jayaraman, Y.; Bo, H.; Khin, M. M. Recycling and Recovery of Strategic Metals from Printed Circuit Boards (PCBs). In *CleanEnviro Summit Singapore (CESG)*; 2022; p Poster.
- (226) Wu, Z.; Soh, T.; Chan, J. J.; Meng, S.; Meyer, D.; Srinivasan, M.; Tay, C. Y. Repurposing of Fruit Peel Waste as a Green Reductant for Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, 54 (15), 9681–9692. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02873>.
- (227) Roy, J. J.; Rarotra, S.; Krikstolaityte, V.; Zhuoran, K. W.; Cindy, Y. D. I.; Tan, X. Y.; Carboni, M.; Meyer, D.; Yan, Q.; Srinivasan, M. Green Recycling Methods to Treat Lithium-Ion Batteries E-Waste: A Circular Approach to Sustainability. *Adv. Mater.* **2022**, 34 (25), 1–27. <https://doi.org/10.1002/adma.202103346>.
- (228) Xuan, W.; De Souza Braga, A.; Chagnes, A. Development of a Novel Solvent Extraction Process to Recover Cobalt, Nickel, Manganese, and Lithium from Cathodic Materials of Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, 10 (1), 582–593. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07109>.
- (229) Chour, Z.; Laubie, B.; Morel, J. L.; Tang, Y.; Qiu, R.; Simonnot, M. O.; Muhr, L. Recovery of Rare Earth Elements from Dicranopteris Dichotoma by an Enhanced Ion Exchange Leaching Process. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* **2018**, 130 (October 2017), 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.06.007>.
- (230) Xia, D.; Maurice, A.; Leybros, A.; Lee, J. M.; Grandjean, A.; Gabriel, J. C. P. On-Line Spectroscopic Study of Brominated Flame Retardant Extraction in Supercritical CO₂. *Chemosphere* **2021**, 263, 128282. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128282>.
- (231) Rai, V.; Liu, D.; Xia, D.; Jayaraman, Y.; Gabriel, J.-C. P. Electrochemical Approaches for the Recovery of Metals from Electronic Waste: A Critical Review. *Recycling* **2021**, 6 (3), 53. <https://doi.org/10.3390/recycling6030053>.
- (232) Xia, D.; Charpentier, N. M.; Maurice, A. A.; Brambilla, A.; Yan, Q.; Gabriel, J.-C. P. Sustainable Route for Nd Recycling from Waste Electronic Components Featured with Unique Element-Specific Sorting Enabling Simplified
Hydfile:///C:/Users/Sarah.Chevrier/Documents/SCARCE/Biblio/RT3/2022-03-11_CEJ_Xia_Nd Recycling_article_v9_revised.Pdf. *Chem. Eng. J.* **2022**, 441, 135886.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135886>.

- (233) Laubie, B.; Chour, Z.; Tang, Y.-T.; Morel, J.-L.; Simonnot, M.-O.; Muhr, L. REE Recovery from the Fern *D. Dichotoma* by Acid Oxalic Precipitation After Direct Leaching with EDTA; Springer International Publishing, 2018; pp 2659–2667. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_224.
- (234) Zante, G.; Boltoeva, M.; Masmoudi, A.; Barillon, R.; Trébouet, D. Lithium Extraction from Complex Aqueous Solutions Using Supported Ionic Liquid Membranes. *J. Memb. Sci.* **2019**, *580* (January), 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.013>.
- (235) Zante, G.; Boltoeva, M.; Masmoudi, A.; Barillon, R.; Trébouet, D. Highly Selective Transport of Lithium across a Supported Liquid Membrane. *J. Fluor. Chem.* **2020**, *236* (April), 109593. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109593>.
- (236) Zante, G.; Boltoeva, M.; Masmoudi, A.; Barillon, R.; Trébouet, D. Selective Separation of Cobalt and Nickel Using a Stable Supported Ionic Liquid Membrane. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *252* (April), 117477. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117477>.
- (237) Gmar, S.; Chagnes, A.; Lutin, F.; Muhr, L. Application of Electrodialysis for the Selective Lithium Extraction towards Cobalt, Nickel and Manganese from Leach Solutions Containing High Divalent Cations/Li Ratio. *Recycling* **2022**, *7* (2). <https://doi.org/10.3390/recycling7020014>.
- (238) Jover, M.; Borie, M.; Moriceau, S. *Équipements Électriques et Électroniques: Données 2020 – Rapport Annuel*; 2021. <https://librairie.ademe.fr/>.
- (239) Soren. *Rapport d'activité 2022 SOREN*; 2023. <https://www.soren.eco/rapport-dactivite-soren-2022/>.
- (240) Sim, Y.; Tay, Y. B.; Pham, H. K.; Mathews, N. A Facile Crush-and-Sieve Treatment for Recycling End-of-Life Photovoltaics. *Waste Manag.* **2023**, *156* (August 2022), 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.11.023>.
- (241) Boon Tay, Y.; Sim, Y.; Ang Koon Keong, J.; Iszaki Bin Patdillah, M.; Min Chua, H.; Tang Jun Jie, E.; Srinivasan, M.; Mathews, N. Upcycling End of Life Solar Panels to Lithium-Ion Batteries Via a Low Temperature Approach. *ChemSusChem* **2022**, *15* (19). <https://doi.org/10.1002/cssc.202200978>.
- (242) Zhao, Z.; Ni, S.; Su, X.; Gao, Y.; Sun, X. Thermally Reduced Graphene Oxide Membrane with Ultrahigh Rejection of Metal Ions' Separation from Water. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (17), 14874–14882. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02972>.
- (243) Nicks, J.; Sasitharan, K.; Prasad, R. R. R.; Ashworth, D. J.; Foster, J. A. Metal–Organic Framework Nanosheets: Programmable 2D Materials for Catalysis, Sensing, Electronics, and Separation Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (42). <https://doi.org/10.1002/adfm.202103723>.
- (244) Kim, J. P.; Go, C. Y.; Kang, J.; Choi, Y.; Kim, J. Y.; Kim, J.; Kwon, O.; Kim, K. C.; Kim, D. W. Nanoporous Multilayer Graphene Oxide Membrane for Forward Osmosis Metal Ion Recovery from Spent Li-Ion Batteries. *J. Memb. Sci.* **2023**, *676* (January), 121590. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121590>.

- (245) Ren, C. E.; Hatzell, K. B.; Alhabeb, M.; Ling, Z.; Mahmoud, K. A.; Gogotsi, Y. Charge- and Size-Selective Ion Sieving Through Ti₃C₂T_x MXene Membranes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (20), 4026–4031. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01895>.
- (246) Abdollahzadeh, M.; Chai, M.; Hosseini, E.; Zakertabrizi, M.; Mohammad, M.; Ahmadi, H.; Hou, J.; Lim, S.; Habibnejad Korayem, A.; Chen, V.; Asadnia, M.; Razmjou, A. Designing Angstrom-Scale Asymmetric MOF-on-MOF Cavities for High Monovalent Ion Selectivity. *Adv. Mater.* **2022**, *34* (9), 1–10. <https://doi.org/10.1002/adma.202107878>.
- (247) Zhao, F.; Peydayesh, M.; Ying, Y.; Mezzenga, R.; Ping, J. Transition Metal Dichalcogenide-Silk Nanofibril Membrane for One-Step Water Purification and Precious Metal Recovery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (21), 24521–24530. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07846>.
- (248) Cosnier, F.; Floriat, M.; AMORCE. *L'ÉLU, l'eau et La Transition Écologique*; 2020. <https://amorce.asso.fr/publications/guide-or-l-elu-l-eau-et-la-transition-ecologique>.
- (249) Le centre d'information sur l'eau. *L'eau douce: sa formation, ses réservoirs et les ressources disponibles*. <https://www.cieau.com/connaitre-leau/leau-dans-la-nature/eau-douce-tout-savoir/> (accessed 2023-10-04).
- (250) Le centre d'information sur l'eau. *Croissance démographique, réchauffement climatique, besoins énergétiques: comment vont évoluer les besoins en eau dans le monde?* <https://www.cieau.com/eau-transition-ecologique/enjeux/croissance-demographique-rechauffement-climatique-besoins-energetiques-comment-vont-evoluer-les-besoins-en-eau-dans-le-monde/> (accessed 2023-10-04).
- (251) Kumari, U.; Swamy, K.; Gupta, A.; Karri, R. R.; Meikap, B. C. Global Water Challenge and Future Perspective. *Green Technol. Defluoridation Water* **2021**, 197–212. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85768-0.00002-6>.
- (252) United Nations Water. *Water Scarcity*. <https://www.unwater.org/water-facts/water-scarcity> (accessed 2023-10-04).
- (253) UNICEF. *Water scarcity*. <https://www.unicef.org/wash/water-scarcity> (accessed 2023-10-04).
- (254) WWF. *Water scarcity*. <https://www.worldwildlife.org/threats/water-scarcity> (accessed 2023-10-04).
- (255) Mauter, M. S.; Fiske, P. S. Desalination for a Circular Water Economy. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13* (10), 3180–3184. <https://doi.org/10.1039/d0ee01653e>.
- (256) Le centre d'information sur l'eau. *Les enjeux de l'eau pour les années à venir*. <https://www.cieau.com/eau-transition-ecologique/enjeux/les-enjeux-de-leau-pour-les-annees-a-venir/> (accessed 2023-10-04).
- (257) Feuillet, C.; Michon, J. *L'eau et Les Milieux Aquatiques*; 2016. <https://www.eaufrance.fr/publications/chiffres-cles-leau-et-milieus-aquatiques-edition-2016>.
- (258) HOURLIER, F.; FAUR, C.; GÉRENTE, C.; LAKEL, A.; MASSÉ, A.; JAOUEN, P.; LE CLOIREC, P. Eaux Grises: Caractérisation, Traitement et Recyclage. *Technol. l'eau* **2011**, *33* (0).

<https://doi.org/10.51257/a-v1-w6700>.

- (259) Voulvoulis, N. Water Reuse from a Circular Economy Perspective and Potential Risks from an Unregulated Approach. *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* **2018**, *2*, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.01.005>.
- (260) Sonune, A.; Ghate, R. Developments in Wastewater Treatment Methods. **2004**, *167*, 55–63.
- (261) Crini, G.; Lichtfouse, E. Advantages and Disadvantages of Techniques Used for Wastewater Treatment. *Environ. Chem. Lett.* **2020**, *17* (1), 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
- (262) Arrêté Du 24 Août 2017 Modifiant Dans Une Série d'arrêtés Ministériels Les Dispositions Relatives Aux Rejets de Substances Dangereuses Dans l'eau En Provenance Des Installations Classées Pour La Protection de l'environnement. *JO n°234* **2017**.
- (263) Code de l'environnement. Article R214-1 Modifié Le 29 Septembre 2023. **2023**.
- (264) Le centre d'information sur l'eau. *Quels traitements sophistiqués pour rendre l'eau potable?* <https://www.cieau.com/le-metier-de-leau/ressource-en-eau-eau-potable-eaux-usees/quels-traitements-sophistiques-pour-rendre-leau-potable/> (accessed 2023-10-05).
- (265) PUB. Singapore's National Water Agency. *NEWater*. <https://www.pub.gov.sg/watersupply/fournationaltaps/newater> (accessed 2023-10-06).
- (266) Cipollina, A.; Micale, G.; Rizzuti, L. *Seawater Desalination*; Micale, G., Rizzuti, L., Cipollina, A., Eds.; Green Energy and Technology; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-01150-4>.
- (267) Darre, N. C.; Toor, G. S. Desalination of Water: A Review. *Curr. Pollut. Reports* **2018**, *4* (2), 104–111. <https://doi.org/10.1007/s40726-018-0085-9>.
- (268) Khawaji, A. D.; Kutubkhanah, I. K.; Wie, J. M. Advances in Seawater Desalination Technologies. *Desalination* **2008**, *221* (1–3), 47–69. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.067>.
- (269) Le centre d'information sur l'eau. *Quelle est la consommation d'eau moyenne par ménage?* <https://www.cieau.com/le-metier-de-leau/ressource-en-eau-eau-potable-eaux-usees/quels-sont-les-usages-domestiques-de-leau/> (accessed 2024-01-16).
- (270) (IEA), I. E. A. *Renewables 2023 Analysis and Forecast to 2028*; 2023. www.iea.org.
- (271) Ding, L.; Li, L.; Liu, Y.; Wu, Y.; Lu, Z.; Deng, J.; Wei, Y.; Caro, J.; Wang, H. Effective Ion Sieving with Ti3C2Tx MXene Membranes for Production of Drinking Water from Seawater. *Nat. Sustain.* **2020**, *3* (4), 296–302. <https://doi.org/10.1038/s41893-020-0474-0>.
- (272) Saleem, H.; Zaidi, S. J. Nanoparticles in Reverse Osmosis Membranes for Desalination: A State of the Art Review. *Desalination* **2020**, *475* (November 2019), 114171. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114171>.
- (273) Kim, S. H.; Kwak, S. Y.; Sohn, B. H.; Park, T. H. Design of TiO2 Nanoparticle Self-Assembled Aromatic Polyamide Thin-Film-Composite (TFC) Membrane as an Approach to Solve

Biofouling Problem. *J. Memb. Sci.* **2003**, *211* (1), 157–165. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00418-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00418-0).

- (274) Wan Azelee, I.; Goh, P. S.; Lau, W. J.; Ismail, A. F. Facile Acid Treatment of Multiwalled Carbon Nanotube-Titania Nanotube Thin Film Nanocomposite Membrane for Reverse Osmosis Desalination. *J. Clean. Prod.* **2018**, *181*, 517–526. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.212>.
- (275) Ries, L.; Petit, E.; Michel, T.; Diogo, C. C.; Gervais, C.; Salameh, C.; Bechelany, M.; Balme, S.; Miele, P.; Onofrio, N.; Voiry, D. Enhanced Sieving from Exfoliated MoS₂ Membranes via Covalent Functionalization. *Nat. Mater.* **2019**, *18* (10), 1112–1117. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0464-7>.
- (276) Lu, Z.; Wei, Y.; Deng, J.; Ding, L.; Li, Z.; Wang, H. Self-Crosslinked MXene (Ti₃C₂T_x) Membranes with Good Antiswelling Property for Monovalent Metal Ion Exclusion. *ACS Nano* **2019**, *13* (9), 10535–10544. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04612>.
- (277) Jian, M.; Qiu, R.; Xia, Y.; Lu, J.; Chen, Y.; Gu, Q.; Liu, R.; Hu, C.; Qu, J.; Wang, H.; Zhang, X. Ultrathin Water-Stable Metal-Organic Framework Membranes for Ion Separation. *Sci. Adv.* **2020**, *6* (23), 1–10. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aay3998>.
- (278) Pelletier, O.; Davidson, P.; Bourgaux, C.; Coulon, C.; Regnault, S.; Livage, J. A Detailed Study of the Synthesis of Aqueous Vanadium Pentoxide Nematic Gels. *Langmuir* **2000**, *16* (12), 5295–5303. <https://doi.org/10.1021/la9914155>.
- (279) Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18* (4), 259–341. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2).
- (280) Lenntech. *DOWEX™ Fine Mesh Spherical Ion Exchange Resins. Form No. 177-01509-904*. www.lenntech.com (accessed 2021-03-15).
- (281) Legendre, J. J.; Aldebert, P.; Baffier, N.; Livage, J. Vanadium Pentoxide Gels: II. Structural Study by x-Ray Diffraction. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *94* (1), 84–89. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90237-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90237-0).
- (282) Livage, J.; Pelletier, O.; Davidson, P. Vanadium Pentoxide Sol and Gel Mesophases. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *19* (1), 275–278. <https://doi.org/10.1023/A:1008713127620>.
- (283) Petkov, V.; Trikalitis, P. N.; Bozin, E. S.; Billinge, S. J. L.; Vogt, T.; Kanatzidis, M. G. Structure of V₂O₅·nH₂O Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (34), 10157–10162. <https://doi.org/10.1021/ja026143y>.
- (284) Gotić, M.; Popović, S.; Ivanda, M.; Musić, S. Sol-Gel Synthesis and Characterization of V₂O₅ Powders. *Mater. Lett.* **2003**, *57* (21), 3186–3192. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00022-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00022-3).
- (285) Pelletier, O.; Bourgaux, C.; Diat, O.; Davidson, P.; Livage, J. A Biaxial Nematic Gel Phase in Aqueous Vanadium Pentoxide Suspensions. *Eur. Phys. J. B* **1999**, *12* (4), 541–546. <https://doi.org/10.1007/s100510051036>.
- (286) Sinn, C. Dynamic Light Scattering by Rodlike Particles: Examination of the Vanadium(V)-Oxide

System. *Eur. Phys. J. B* **1999**, 7 (4), 599–605. <https://doi.org/10.1007/s100510050652>.

- (287) Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis. *Nat. Methods* **2012**, 9 (7), 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- (288) Baes, C. F.; Mesmer, R. E. *The Hydrolysis of Cations*; Wiley, N. Y., Ed.; 1976.
- (289) Pope, M. T.; Dale, B. W. Isopoly-Vanadates, -Niobates, and -Tantalates. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1968**, 22 (4), 527. <https://doi.org/10.1039/qr9682200527>.
- (290) Vigolo, B.; Zakri, C.; Nallet, F.; Livage, J.; Coulon, C. Detailed Study of Diluted V₂O₅ Suspensions. *Langmuir* **2002**, 18 (24), 9121–9132. <https://doi.org/10.1021/la020387e>.
- (291) Livage, J. Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Vanadium Oxides. *Materials (Basel)*. **2010**, 3 (8), 4175–4195. <https://doi.org/10.3390/ma3084175>.
- (292) Moore, T. T.; Damle, S.; Williams, P. J.; Koros, W. J. Characterization of Low Permeability Gas Separation Membranes and Barrier Materials; Design and Operation Considerations. *J. Memb. Sci.* **2004**, 245 (1–2), 227–231. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.07.017>.
- (293) Li, P.; Paul, D. R.; Chung, T. S. High Performance Membranes Based on Ionic Liquid Polymers for CO₂ Separation from the Flue Gas. *Green Chem.* **2012**, 14 (4), 1052–1063. <https://doi.org/10.1039/c2gc16354c>.
- (294) Siddhantakar, A.; Santillán-Saldivar, J.; Kippes, T.; Sonnemann, G.; Reller, A.; Young, S. B. Helium Resource Global Supply and Demand: Geopolitical Supply Risk Analysis. *Resour. Conserv. Recycl.* **2023**, 193 (September 2022). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.106935>.
- (295) Alders, M.; Winterhalder, D.; Wessling, M. Helium Recovery Using Membrane Processes. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, 189 (February), 433–440. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.084>.
- (296) Aoki, K.; Kusakabe, K.; Morooka, S. Gas Permeation Properties of A-Type Zeolite Membrane Formed on Porous Substrate by Hydrothermal Synthesis. *J. Memb. Sci.* **1998**, 141 (2), 197–205. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00300-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00300-1).
- (297) Kim, H. W.; Yoon, H. W.; Yoo, B. M.; Park, J. S.; Gleason, K. L.; Freeman, B. D.; Park, H. B. High-Performance CO₂-Philic Graphene Oxide Membranes under Wet-Conditions. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (88), 13563–13566. <https://doi.org/10.1039/c4cc06207h>.
- (298) Jiao, S.; Xu, Z. Selective Gas Diffusion in Graphene Oxides Membranes: A Molecular Dynamics Simulations Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (17), 9052–9059. <https://doi.org/10.1021/am509048k>.
- (299) Yoo, B. M.; Shin, J. E.; Lee, H. D.; Park, H. B. Graphene and Graphene Oxide Membranes for Gas Separation Applications. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2017**, 16, 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2017.04.004>.
- (300) Yumura, T.; Yamasaki, A. Roles of Water Molecules in Trapping Carbon Dioxide Molecules inside the Interlayer Space of Graphene Oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (20), 9656–9666. <https://doi.org/10.1039/c4cp00658e>.

- (301) Liu, L.; Chakma, A.; Feng, X. Gas Permeation through Water-Swollen Hydrogel Membranes. *J. Memb. Sci.* **2008**, *310* (1–2), 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.032>.
- (302) Wu, J.; Yuan, Q. Gas Permeability of a Novel Cellulose Membrane. *J. Memb. Sci.* **2002**, *204* (1–2), 185–194. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00037-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00037-6).
- (303) Shen, J.; Liu, G.; Ji, Y.; Liu, Q.; Cheng, L.; Guan, K.; Zhang, M.; Liu, G.; Xiong, J.; Yang, J.; Jin, W. 2D MXene Nanofilms with Tunable Gas Transport Channels. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (31), 1–13. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801511>.
- (304) Lackner, J. M.; Meindl, C.; Wolf, C.; Fian, A.; Kittinger, C.; Kot, M.; Major, L.; Czibula, C.; Teichert, C.; Waldhauser, W.; Weinberg, A. M.; Fröhlich, E. Gas Permeation, Mechanical Behavior and Cytocompatibility of Ultrathin Pure and Doped Diamond-like Carbon and Silicon Oxide Films. *Coatings* **2013**, *3* (4), 268–300. <https://doi.org/10.3390/coatings3040268>.
- (305) Kim, H. W.; Yoon, H. W.; Yoon, S.; Yoo, B. M.; Ahn, B. K.; Cho, Y. H.; Shin, H. J.; Yang, H.; Paik, U.; Kwon, S.; Choi, J.-Y.; Park, H. B. Selective Gas Transport Through Few-Layered Graphene and Graphene Oxide Membranes. *Science* (80-.). **2013**, *342* (6154), 91–95. <https://doi.org/10.1126/science.1236098>.
- (306) Pierleoni, D.; Minelli, M.; Ligi, S.; Christian, M.; Funke, S.; Reineking, N.; Morandi, V.; Doghieri, F.; Palermo, V. Selective Gas Permeation in Graphene Oxide-Polymer Self-Assembled Multilayers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (13), 11242–11250. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01103>.
- (307) Ahmadizadegan, H.; Esmailzadeh, S. Novel High Performance Mixed Matrix Nanocomposites Membranes: Its Structural, Morphology, Thermal Stabilities, Mechanical Properties, Gas Permeation and Gas Selectivity Studie. *Nanochemistry Res.* **2020**, *5* (1), 77–93. <https://doi.org/10.22036/ncr.2020.01.008>.
- (308) Atlaskin, A. A.; Kryuchkov, S. S.; Yanbikov, N. R.; Smorodin, K. A.; Petukhov, A. N.; Trubyanov, M. M.; Vorotyntsev, V. M.; Vorotyntsev, I. V. Comprehensive Experimental Study of Acid Gases Removal Process by Membrane-Assisted Gas Absorption Using Imidazolium Ionic Liquids Solutions Absorbent. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *239* (August 2019), 116578. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116578>.
- (309) Sakwa-Novak, M. A.; Tan, S.; Jones, C. W. Role of Additives in Composite PEI/Oxide CO₂ Adsorbents: Enhancement in the Amine Efficiency of Supported PEI by PEG in CO₂ Capture from Simulated Ambient Air. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (44), 24748–24759. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07545>.
- (310) Li, K.; Jiang, J.; Yan, F.; Tian, S.; Chen, X. The Influence of Polyethyleneimine Type and Molecular Weight on the CO₂ Capture Performance of PEI-Nano Silica Adsorbents. *Appl. Energy* **2014**, *136*, 750–755. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.057>.
- (311) Yuan, F.; Wang, Z.; Li, S.; Wang, J.; Wang, S. Formation-Structure-Performance Correlation of Thin Film Composite Membranes Prepared by Interfacial Polymerization for Gas Separation. *J. Memb. Sci.* **2012**, *421–422*, 327–341. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.07.035>.
- (312) Sridhar, S.; Smitha, B.; Mayor, S.; Prathab, B.; Aminabhavi, T. M. Gas Permeation Properties of

Polyamide Membrane Prepared by Interfacial Polymerization. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (22), 9392–9401. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1813-5>.

- (313) Jimenez-Solomon, M. F.; Song, Q.; Jelfs, K. E.; Munoz-Ibanez, M.; Livingston, A. G. Polymer Nanofilms with Enhanced Microporosity by Interfacial Polymerization. *Nat. Mater.* **2016**, *15* (7), 760–767. <https://doi.org/10.1038/nmat4638>.
- (314) Abdikhebari, S., Lei W., Dumée, L.F., Milne, N. and Baskaran, K. Thin Film Nanocomposite Nanofiltration Membranes from Amine Functionalized-Boron Nitride/Polypiperazine Amide with Enhanced Flux and Fouling Resistance. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 12066–12081. <https://doi.org/10.1039/c8ta03446j>.
- (315) Ding, H.; Xie, F.; Wang, Z.; Huang, W.; Ma, X.; Xu, Z. 2D Nanosheets Optimized Electro spray-Assisted Interfacial Polymerization Polyamide Membrane with Excellent Separation Performance. *J. Membr. Sci. J.* **2022**, *647* (December 2021), 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120308>.
- (316) Chen, J.; Li, Z.; Wang, C.; Liu, G. Synthesis and Characterization of G-C₃N₄ Nanosheet Modified Polyamide Nanofiltration Membranes with Good Permeation and Antifouling Properties. *R. Soc. Chem. Adv.* **2016**, *6*, 112148–112157. <https://doi.org/10.1039/c6ra21192e>.
- (317) Lai, G. S.; Lau, W. J.; Goh, P. S.; Tan, Y. H.; Ng, B. C.; Ismail, A. F. A Novel Interfacial Polymerization Approach towards Synthesis of Graphene Oxide-Incorporated Thin Film Nanocomposite Membrane with Improved Surface Properties. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12* (1), 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.12.009>.
- (318) Hirunpinyopas, W.; Prestat, E.; Worrall, S. D.; Haigh, S. J.; Dryfe, R. A. W.; Bissett, M. A. Desalination and Nanofiltration through Functionalized Laminar MoS₂ Membranes. *ACS Nano* **2017**, *11* (11), 11082–11090. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b05124>.
- (319) Li, R.; Zhang, L.; Shi, L.; Wang, P. MXene Ti₃C₂: An Effective 2D Light-to-Heat Conversion Material. *ACS Nano* **2017**, *11* (4), 3752–3759. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08415>.
- (320) Grasso, G.; Galiano, F.; Yoo, M. J.; Mancuso, R.; Park, H. B.; Gabriele, B.; Figoli, A.; Drioli, E. Development of Graphene-PVDF Composite Membranes for Membrane Distillation. *J. Membr. Sci.* **2020**, *604* (February), 118017. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118017>.
- (321) Lu, X.; Gabinet, U. R.; Ritt, C. L.; Feng, X.; Deshmukh, A.; Kawabata, K.; Kaneda, M.; Hashmi, S. M.; Osuji, C. O.; Elimelech, M. Relating Selectivity and Separation Performance of Lamellar Two-Dimensional Molybdenum Disulfide (MoS₂) Membranes to Nanosheet Stacking Behavior. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54* (15), 9640–9651. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02364>.
- (322) Wang, X.; Xiao, Q.; Wu, C.; Li, P.; Xia, S. Fabrication of Nanofiltration Membrane on MoS₂ Modified PVDF Substrate for Excellent Permeability, Salt Rejection, and Structural Stability. *Chem. Eng. J.* **2021**, *416* (December 2020), 129154. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129154>.
- (323) Ahmad, M.; Tang, C.; Yang, L.; Yaroshchuk, A.; Bruening, M. L. Layer-by-Layer Modification of Aliphatic Polyamide Anion-Exchange Membranes to Increase Cl⁻/SO₄²⁻ Selectivity. *J. Membr. Sci.* **2019**, *578* (January), 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.018>.

- (324) Numluk, P.; Chaisena, A. Sulfuric Acid and Ammonium Sulfate Leaching of Alumina from Lampang Clay. *E-Journal Chem.* **2012**, *9* (3), 1364–1372. <https://doi.org/10.1155/2012/758296>.
- (325) Hou, H.; Shao, S.; Ma, B.; Li, X.; Shi, S.; Chen, Y.; Wang, C. Sustainable Process for Valuable-Metal Recovery from Circulating Fluidized Bed Fly Ash through Nitric Acid Pressure Leaching. *J. Clean. Prod.* **2022**, *360* (April), 132212. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132212>.
- (326) Poinssot, C.; Warin, D. Le Recyclage Des Actinides Présents Dans Les Combustibles Nucléaires Usés Une Contribution Significative Pour Un Nucléaire de 4 e Génération Durable. *Actual. Chim.* **2009**, No. 333, 12–16.
- (327) Dong, X.; Charpentier, N. M.; Ange, A. M.; Brambilla, A.; Qingyu Yan, A.; Gabriel, J.-C. P. Sustainable Route for Nd Recycling from Waste Electronic Components Featured with Unique Element-Specific Sorting Enabling Simplified Hydrometallurgy. *Chem. Eng. J.* **2022**.
- (328) Zhang, Y.; Liu, S.; Xie, H.; Zeng, X.; Li, J. Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. *Procedia Environ. Sci.* **2012**, *16*, 560–568. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.077>.
- (329) Kaya, M. Recovery of Metals and Nonmetals from Electronic Waste by Physical and Chemical Recycling Processes. *Waste Manag.* **2016**, *57*, 64–90. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.004>.
- (330) Chaurasia, A.; Singh, K. K.; Mankhand, T. R. Extraction of Tin and Copper by Acid Leaching of PCBs. *Int. J. Metall. Eng.* **2013**, *2* (2), 243–248. <https://doi.org/10.5923/j.ijmee.20130202.17>.
- (331) Kumar, M.; Lee, J. C.; Kim, M. S.; Jeong, J.; Yoo, K. Leaching of Metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCBs) Using Sulfuric and Nitric Acids. *Environ. Eng. Manag. J.* **2014**, *13* (10), 2601–2607. <https://doi.org/10.30638/eemj.2014.290>.
- (332) Tansel, B.; Sager, J.; Rector, T.; Garland, J.; Strayer, R. F.; Levine, L.; Roberts, M.; Hummerick, M.; Bauer, J. Significance of Hydrated Radius and Hydration Shells on Ionic Permeability during Nanofiltration in Dead End and Cross Flow Modes. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *51* (1), 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.020>.
- (333) Nightingale, E. R. Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63* (9), 1381–1387. <https://doi.org/10.1021/j150579a011>.
- (334) Marcus, Y. A Simple Empirical Model Describing the Thermodynamics of Hydration of Ions of Widely Varying Charges, Sizes, and Shapes. *Biophys. Chem.* **1994**, *51* (2–3), 111–127. [https://doi.org/10.1016/0301-4622\(94\)00051-4](https://doi.org/10.1016/0301-4622(94)00051-4).
- (335) Volkov, A. G.; Paula, S.; Deamer, D. W. Two Mechanisms of Permeation of Small Neutral Molecules and Hydrated Ions across Phospholipid Bilayers. *Bioelectrochemistry Bioenerg.* **1997**, *42* (2), 153–160. [https://doi.org/10.1016/S0302-4598\(96\)05097-0](https://doi.org/10.1016/S0302-4598(96)05097-0).
- (336) Marcus, Y. *Ion Properties*; CRC Press, 1997.
- (337) Conway, B. E.; Ayranci, E. Effective Ionic Radii and Hydration Volumes for Evaluation of Solution Properties and Ionic Adsorption. *J. Solution Chem.* **1999**, *28* (3), 163–192.

<https://doi.org/10.1023/A:1021702230117>.

- (338) David, F.; Vokhmin, V.; Ionova, G. Water Characteristics Depend on the Ionic Environment. Thermodynamics and Modelisation of the Aquo Ions. *J. Mol. Liq.* **2001**, *90* (1–3), 45–62. [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(01\)00106-4](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(01)00106-4).
- (339) Kiriukhin, M. Y.; Collins, K. D. Dynamic Hydration Numbers for Biologically Important Ions. *Biophys. Chem.* **2002**, *99* (2), 155–168. [https://doi.org/10.1016/S0301-4622\(02\)00153-9](https://doi.org/10.1016/S0301-4622(02)00153-9).
- (340) Zhirong, L.; Azhar Uddin, M.; Zhanxue, S. FT-IR and XRD Analysis of Natural Na-Bentonite and Cu(II)-Loaded Na-Bentonite. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, *79* (5), 1013–1016. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.04.013>.
- (341) Nasser, M. S.; Onaizi, S. A.; Hussein, I. A.; Saad, M. A.; Al-Marri, M. J.; Benamor, A. Intercalation of Ionic Liquids into Bentonite: Swelling and Rheological Behaviors. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *507*, 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.006>.
- (342) Xie, G.; Luo, P.; Deng, M.; Su, J.; Wang, Z.; Gong, R.; Xie, J.; Deng, S.; Duan, Q. Intercalation Behavior of Branched Polyethyleneimine into Sodium Bentonite and Its Effect on Rheological Properties. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *141*, 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.018>.
- (343) El Ouardi, Y.; Lamsayah, M.; Butylina, S.; Geng, S.; Esmaili, M.; Giove, A.; Massima Mouele, E. S.; Virolainen, S.; El Barkany, S.; Ouammou, A.; Repo, E.; Laatikainen, K. Sustainable Composite Material Based on Glutenin Biopolymeric-Clay for Efficient Separation of Rare Earth Elements. *Chem. Eng. J.* **2022**, *440* (Cicc), 135959. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135959>.
- (344) Dsilva Winfred Rufuss, D.; Kapoor, V.; Arulvel, S.; Davies, P. A. Advances in Forward Osmosis (FO) Technology for Enhanced Efficiency and Output: A Critical Review. *J. Clean. Prod.* **2022**, *356* (May 2021), 131769. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131769>.
- (345) Su, J.; Chung, T. S.; Helmer, B. J.; de Wit, J. S. Enhanced Double-Skinned FO Membranes with Inner Dense Layer for Wastewater Treatment and Macromolecule Recycle Using Sucrose as Draw Solute. *J. Memb. Sci.* **2012**, *396*, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.01.001>.
- (346) Johnson, D. J.; Suwaileh, W. A.; Mohammed, A. W.; Hilal, N. Osmotic's Potential: An Overview of Draw Solutes for Forward Osmosis. *Desalination* **2018**, *434* (September 2017), 100–120. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.09.017>.
- (347) Ge, Q.; Ling, M.; Chung, T. S. Draw Solutions for Forward Osmosis Processes: Developments, Challenges, and Prospects for the Future. *J. Memb. Sci.* **2013**, *442*, 225–237. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.046>.
- (348) Long, Q.; Jia, Y.; Li, J.; Yang, J.; Liu, F.; Zheng, J.; Yu, B. Recent Advance on Draw Solutes Development in Forward Osmosis. *Processes* **2018**, *6* (9), 7–11. <https://doi.org/10.3390/pr6090165>.
- (349) Al-Zuhairi, A.; Merdaw, A. A.; Al-Aibi, S.; Hamdan, M.; Nicoll, P.; Monjezi, A. A.; Al-ASwad, S.; Mahood, H. B.; Aryafar, M.; Sharif, A. O. Forward Osmosis Desalination from Laboratory to Market. *Water Sci. Technol. Water Supply* **2015**, *15* (4), 834–844. <https://doi.org/10.2166/ws.2015.038>.

- (350) Joshi, R. K.; Carbone, P.; Wang, F. C.; Kravets, V. G.; Su, Y.; Grigorieva, I. V.; Wu, H. A.; Geim, A. K.; Nair, R. R. Precise and Ultrafast Molecular Sieving Through Graphene Oxide Membranes. *Science* (80-.). **2014**, *343* (6172), 752–754. <https://doi.org/10.1126/science.1245711>.
- (351) Wang, L.; Yuan, Z.; Zhang, Y.; Guo, W.; Sun, X.; Duan, X. Sandwich Layered Double Hydroxides with Graphene Oxide for Enhanced Water Desalination. *Sci. China Mater.* **2022**, *65* (3), 803–810. <https://doi.org/10.1007/s40843-021-1767-1>.
- (352) Swindells, J. F.; Snyder, C. F.; Hardy, R. C.; Golden, P. E. Viscosities of Sucrose Solutions at Various Temperatures: Tables of Recalculated Values. *U. S. Gov. Print. Off.* **1958**, *440*, 1–7.
- (353) Telis, V. R. N.; Telis-Romero, J.; Mazzotti, H. B.; Gabas, A. L. Viscosity of Aqueous Carbohydrate Solutions at Different Temperatures and Concentrations. *Int. J. Food Prop.* **2007**, *10* (1), 185–195. <https://doi.org/10.1080/10942910600673636>.
- (354) Galmarini, M. V.; Baeza, R.; Sanchez, V.; Zamora, M. C.; Chirife, J. Comparison of the Viscosity of Trehalose and Sucrose Solutions at Various Temperatures: Effect of Guar Gum Addition. *LWT - Food Sci. Technol.* **2011**, *44* (1), 186–190. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.04.021>.
- (355) Chu, C.; Fu, C. F.; Zhang, P.; Pan, T.; Ai, X.; Wu, Y.; Cui, P.; Huang, Q.; Ran, J. Precise Ångström Controlling the Interlayer Channel of MoS₂ Membranes by Cation Intercalation. *J. Memb. Sci.* **2020**, *615* (July). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118520>.
- (356) Abraham, J.; Vasu, K. S.; Williams, C. D.; Gopinadhan, K.; Su, Y.; Cherian, C. T.; Dix, J.; Prestat, E.; Haigh, S. J.; Grigorieva, I. V.; Carbone, P.; Geim, A. K.; Nair, R. R. Tunable Sieving of Ions Using Graphene Oxide Membranes. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12* (6), 546–550. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.21>.
- (357) Le, X. T.; Viel, P.; Jégou, P.; Garcia, A.; Berthelot, T.; Bui, T. H.; Palacin, S. Diazonium-Induced Anchoring Process: An Application to Improve the Monovalent Selectivity of Cation Exchange Membranes. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (18), 3750. <https://doi.org/10.1039/b918915g>.
- (358) Deniau, G.; Azoulay, L.; Bougerolles, L.; Palacin, S. Surface Electroinitiated Emulsion Polymerization: Grafted Organic Coatings from Aqueous Solutions. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (23), 5421–5428. <https://doi.org/10.1021/cm060739t>.
- (359) Piffard, Y.; Lachgar, A.; Tournoux, M. Les Phosphatoantimonates KSb₂PO₈, K₃Sb₃P₂O₁₄ et K₅Sb₅P₂O₂₀. *Rev. Chim. minérale* **1985**, *22* (1), 101–106.
- (360) Piffard; Y.; Verbaere; A.; Oyetola; S.; Deniard-Courant; S. and Tournoux; M. The Layered Phosphatoantimonic Acid HSb(PO₄)₂·XH₂O: Synthesis, Structure, Thermal Behavior and Ion Exchange Properties. *Eur. J. solid state Inorg. Chem.* **1989**, *26* (2), 113–127.
- (361) Camerel, F. Nouveaux Fluides Complexes Minéraux: Aspects Structuraux, Organisation Macroscopique, Aspects Synthétiques, Nantes, 2001. <https://www.theses.fr/2001NANT2031>.
- (362) Caldas, M. P. K.; Martins, T. A. G.; de Moraes, V. T.; Tenório, J. A. S.; Espinosa, D. C. R. Synthesis of Ag Nanoparticles from Waste Printed Circuit Board. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106845>.

- (363) Naseri Joda, N.; Rashchi, F. Recovery of Ultra Fine Grained Silver and Copper from PC Board Scraps. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *92*, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.022>.
- (364) Zhouxiang, H.; Jianying, W.; Ma, Z.; Jifan, H. A Method to Recover Silver from Waste X-Ray Films with Spent Fixing Bath. *Hydrometallurgy* **2008**, *92* (3–4), 148–151. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.02.006>.
- (365) Andreola, F.; Barbieri, L.; Giovanardi, R.; Lancellotti, I.; Soragni, E. Recovery of Precious Metals from Electronic Scraps. *Proc. 2008 Glob. Symp. Recycl. Waste Treat. Clean Technol. REWAS 2008* **2008**, *22* (04), 1673–1677.
- (366) Grote, M.; Weskamp, R.; Hüppe, U.; Kettrup, A. Liquid-Liquid Extraction of Noble Metals by Formazans. Analytical Applications of Silver Extraction by Ortho-Substituted Formazans. *Anal. Chim. Acta* **1988**, *207* (C), 171–181. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)80793-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)80793-X).
- (367) Han, Q.; Gao, Y.; Su, T.; Qin, J.; Wang, C.; Qu, Z.; Wang, X. Hydrometallurgy Recovery of Copper, Aluminum and Silver from Spent Solar Panels. *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, *11* (1), 109236. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109236>.
- (368) Zante, G.; Marin Rivera, R.; Hartley, J. M.; Abbott, A. P. Efficient Recycling of Metals from Solar Cells Using Catalytic Etchants. *J. Clean. Prod.* **2022**, *370* (August), 133552. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133552>.
- (369) Gao, Y.; Zhou, Y.; Wang, H.; Lin, W.; Wang, Y.; Sun, D.; Hong, J.; Li, Q. Simultaneous Silver Recovery and Cyanide Removal from Electroplating Wastewater by Pulse Current Electrolysis Using Static Cylinder Electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (17), 5871–5879. <https://doi.org/10.1021/ie301731g>.
- (370) Kowalska, S.; Lukomska, A.; Los, P.; Chmielewski, T.; Wozniak, B. Potential-Controlled Electrolysis as an Effective Method of Selective Silver Electrowinning from Complex Matrix Leaching Solutions of Copper Concentrate. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10* (2), 1186–1198. [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)05064-2](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)05064-2).
- (371) Su, Y. bo; Li, Q. biao; Wang, Y. peng; Wang, H. tao; Huang, J. le; Yang, X. Electrochemical Reclamation of Silver from Silver-Plating Wastewater Using Static Cylinder Electrodes and a Pulsed Electric Field. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170* (2–3), 1164–1172. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.096>.
- (372) Nawaz, T.; Sengupta, S. Silver Recovery from Greywater: Role of Competing Cations and Regeneration. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *176*, 145–158. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.076>.
- (373) Virolainen, S.; Tyster, M.; Haapalainen, M.; Sainio, T. Ion Exchange Recovery of Silver from Concentrated Base Metal-Chloride Solutions. *Hydrometallurgy* **2015**, *152*, 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.011>.
- (374) Cho, S. Y.; Kim, T. Y.; Sun, P. P. Recovery of Silver from Leachate of Silicon Solar Cells by Solvent Extraction with TOPO. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *215* (January), 516–520. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.059>.

- (375) Masebinu, S. O.; Muzenda, E. Review of Silver Recovery Techniques from Radiographic Effluent and X-Ray Film Waste. *Lect. Notes Eng. Comput. Sci.* **2014**, *2*, 613–617.
- (376) Kuczyńska-Łażewska, A.; Klugmann-Radziemska, E.; Sobczak, Z.; Klimczuk, T. Recovery of Silver Metallization from Damaged Silicon Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2018**, *176*, 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.12.004>.
- (377) Wang, Z.; Sim, A.; Urban, J. J.; Mi, B. Removal and Recovery of Heavy Metal Ions by Two-Dimensional MoS₂ Nanosheets: Performance and Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52* (17), 9741–9748. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01705>.
- (378) Wang, L.; Wang, K.; Huang, R.; Qin, Z.; Su, Y.; Tong, S. Hierarchically Flower-like WS₂ Microcrystals for Capture and Recovery of Au (III), Ag (I) and Pd (II). *Chemosphere* **2020**, *252*, 126578. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126578>.
- (379) Zhang, Z.; Kuang, Y.; Lin, Y.; Wu, D. A Closed-Loop Sustainable Scheme for Silver Recovery from Water by Reusable Thiol-Grafted Graphene Oxide. *J. Clean. Prod.* **2021**, *305*, 127146. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127146>.
- (380) Tang, B.; Yu, G.; Fang, J.; Shi, T. Recovery of High-Purity Silver Directly from Dilute Effluents by an Emulsion Liquid Membrane-Crystallization Process. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177* (1–3), 377–383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.042>.
- (381) Nowik-Zajac, A.; Zawierucha, I.; Kozłowski, C. Selective Removal of Silver(i) Using Polymer Inclusion Membranes Containing Calixpyrroles. *RSC Adv.* **2019**, *9* (53), 31122–31132. <https://doi.org/10.1039/c9ra04347k>.
- (382) Zimmermann, P.; Wahl, K.; Tekinalp, Ö.; Solberg, S. B. B.; Deng, L.; Wilhelmsen, Ø.; Burheim, O. S. Selective Recovery of Silver Ions from Copper-Contaminated Effluents Using Electrodialysis. *Desalination* **2024**, *572* (October 2023). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.117108>.
- (383) Tekinalp, Ö.; Zimmermann, P.; Birger Byremo Solberg, S.; Stokke Burheim, O.; Deng, L. Selective Recovery of Silver from Copper Impurities by Electrodialysis: Tailoring Monovalent Selective Cation Exchange Membranes by Monomolecular Layer Deposition. *Chem. Eng. J.* **2023**, *477* (October). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147140>.
- (384) Yashas, S. R.; Ruck, E. B.; Demissie, H.; Manor-Korin, N.; Gendel, Y. Catalytic Recovery of Metals from End-of-Life Polycrystalline Silicon Photovoltaic Cells: Experimental Insights into Silver Recovery. *Waste Manag.* **2023**, *171* (August), 184–194. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.08.038>.
- (385) Zhou, S.; Guan, K.; Fang, S.; Wang, Z.; Li, Z.; Xu, P.; Nakagawa, K.; Takagi, R.; Matsuyama, H. Nanochannel Characteristics Contributing to Ion/Ion Selectivity in Two-Dimensional Graphene Oxide Membranes. *J. Memb. Sci.* **2024**, *689* (October 2023), 122185. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.122185>.
- (386) Luo, J.; Wan, Y. Effects of PH and Salt on Nanofiltration-a Critical Review. *J. Memb. Sci.* **2013**, *438*, 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.029>.
- (387) He, Z.; Wang, K. The “ideal Selectivity” vs “True Selectivity” for Permeation of Gas Mixture in

Nanoporous Membranes. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, 323 (1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/323/1/012002>.

- (388) Saif, H. M.; Huertas, R. M.; Pawlowski, S.; Crespo, J. G.; Velizarov, S. Development of Highly Selective Composite Polymeric Membranes for Li⁺/Mg²⁺ Separation. *J. Memb. Sci.* **2021**, 620 (July 2020), 118891. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118891>.
- (389) Jegan Roy, J.; Srinivasan, M.; Cao, B. Bioleaching as an Eco-Friendly Approach for Metal Recovery from Spent NMC-Based Lithium-Ion Batteries at a High Pulp Density. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, 9 (8), 3060–3069. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06573>.
- (390) Roy, J. J.; Rarotra, S.; Krikstolaityte, V.; Zhuoran, K. W.; Cindy, Y. D.; Tan, X. Y.; Carboni, M.; Meyer, D.; Yan, Q.; Srinivasan, M. Green Recycling Methods to Treat Lithium-Ion Batteries E-Waste: A Circular Approach to Sustainability. *Adv. Mater.* **2022**, 34 (25), 1–27. <https://doi.org/10.1002/adma.202103346>.
- (391) Do, M. P.; Jegan Roy, J.; Cao, B.; Srinivasan, M. Green Closed-Loop Cathode Regeneration from Spent NMC-Based Lithium-Ion Batteries through Bioleaching. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, 10 (8), 2634–2644. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06885>.
- (392) Sobianowska-Turek, A.; Urbańska, W.; Janicka, A.; Zawiślak, M.; Matla, J. The Necessity of Recycling Ofwaste Li-Ion Batteries Used in Electric Vehicles as Objects Posing a Threat to Human Health and the Environment. *Recycling* **2021**, 6 (2). <https://doi.org/10.3390/recycling6020035>.
- (393) Decaillon, J. G.; Andres, Y.; Abbe, J. C.; Tournoux, M. M⁺/H⁺ Ion Exchange Behavior of the Phosphoantimonic Acids HnSbnP2O3n+5·xH2O (n = 1,3) for M = Cs and Other Alkali Metal Ions. *Solid State Ionics* **1998**, 112 (1–2), 143–152. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(98\)00227-6](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(98)00227-6).
- (394) Cherni, L.; El Rifaii, K.; Wensink, H. H.; Chevrier, S. M.; Goldmann, C.; Michot, L. J.; Davidson, P.; Gabriel, J.-C. P. Crystalline Restacking of 2D-Materials from Their Nanosheets Suspensions. *Nanoscale* **2023**, 15 (45), 18359–18367. <https://doi.org/10.1039/D3NR04885C>.
- (395) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136 (3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- (396) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, 140 (4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- (397) Chermette, H. La Théorie de La Fonctionnelle de La Densité: Un Outil Pour l'étude Théorique de Complexes de Coordination. *Actual. Chim.* **1996**, 7, 10–15.
- (398) Kurth, S.; Marques, M. A. L.; Gross, E. K. U. Density-Functional Theory. In *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*; Elsevier, 2005; Vol. 35, pp 395–402. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00445-9>.
- (399) Hasnip, P. J.; Refson, K.; Probert, M. I. J.; Yates, J. R.; Clark, S. J.; Pickard, C. J. Density Functional Theory in the Solid State. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2014**, 372 (2011). <https://doi.org/10.1098/rsta.2013.0270>.

- (400) BOUCEKKINE, G.; BOUCEKKINE, A. Méthodes de La Chimie Quantique. *Phys. Chim.* **2017**, *33* (0). <https://doi.org/10.51257/a-v2-af6050>.
- (401) Ranaivoson, R. T.; Andriambololona, R.; Andrianiana, H.; Hanitriarivo, R. La Théorie de La Fonctionnelle de La Densité et Ses Applications En Nanotechnologie. **2018**, 1–25.
- (402) Posysaev, S. Applications of Density Functional Theory for Modeling Metal-Semiconductor Contacts, Reaction Pathways, and Calculating Oxidation States, University of Oulu Graduate School, 2018.
- (403) Tidholm, J. *Lattice Dynamics: From Fundamental Research to Practical Applications*; Linköping Studies in Science and Technology. Dissertations; Linköping University Electronic Press: Linköping, 2020; Vol. 2103. <https://doi.org/10.3384/diss.diva-170800>.
- (404) Marcus, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89* (4), 713–718.
- (405) Wikipedia. *Ionization energies of the elements (data page)*. [https://en.wikipedia.org/wiki/Ionization_energies_of_the_elements_\(data_page\)#cite_note-pog-2](https://en.wikipedia.org/wiki/Ionization_energies_of_the_elements_(data_page)#cite_note-pog-2) (accessed 2023-12-13).
- (406) Kramida, A.; Ralchenko, Y.; Reader, J.; Team, N. A. *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.11)*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. <https://doi.org/doi.org/10.18434/T4W30F>.
- (407) Pu, Y.; Yang, Z.; Wee, V.; Wu, Z.; Jiang, Z.; Zhao, D. Amino-Functionalized NUS-8 Nanosheets as Fillers in PIM-1 Mixed Matrix Membranes for CO₂ Separations. *J. Memb. Sci.* **2022**, *641* (July 2021), 119912. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119912>.
- (408) Bakshi, A.; Bustamante, H.; Sui, X.; Joshi, R. Structure Dependent Water Transport in Membranes Based on Two-Dimensional Materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60* (30), 10917–10959. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01919>.
- (409) Huang, C.; Wu, H.; Deng, K.; Tang, W.; Kan, E. Improved Permeability and Selectivity in Porous Graphene for Hydrogen Purification. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (47), 25755–25759. <https://doi.org/10.1039/c4cp04385e>.
- (410) Huang, L.; Jia, W.; Lin, H. Etching and Acidifying Graphene Oxide Membranes to Increase Gas Permeance While Retaining Molecular Sieving Ability. *AIChE J.* **2020**, *66* (12), 1–10. <https://doi.org/10.1002/aic.17022>.
- (411) Hong, S.; Al Marzooqi, F.; El-Demellawi, J. K.; Al Marzooqi, N.; Arafat, H. A.; Alshareef, H. N. Ion-Selective Separation Using MXene-Based Membranes: A Review. *ACS Mater. Lett.* **2023**, *5* (2), 341–356. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.2c00914>.
- (412) Hafeez, A.; Karim, Z. A.; Ismail, A. F.; Samavati, A.; Said, K. A. M.; Selambakkannu, S. Functionalized Boron Nitride Composite Ultrafiltration Membrane for Dye Removal from Aqueous Solution. *J. Memb. Sci.* **2020**, *612* (February), 118473. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118473>.

- (413) Zhang, G.; Li, X.; Chen, G.; Zhang, Y.; Wei, M.; Chen, X.; Li, B.; Wu, Y.; Wu, L. Supramolecular Framework Membrane for Precise Sieving of Small Molecules, Nanoparticles and Proteins. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36684-w>.
- (414) Lin, W. T.; Zhu, C. Y.; Zhou, D.; Li, W. L.; Fu, P.; Huang, X. J.; Xu, Z. K.; Wan, L. S. Functionalized G-C3N4 Nanosheet Interlayer Enables Enhanced Separation Performance of Nanofiltration Membranes. *Sep. Purif. Technol.* **2023**, *324* (June), 124543. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124543>.
- (415) Yang, L.; Xiao, X.; Shen, S.; Lama, J.; Hu, M.; Jia, F.; Han, Z.; Qu, H.; Huang, L.; Wang, Y.; Wang, T.; Ye, Z.; Zhu, Z.; Tang, J.; Chen, J. Recent Advances in Graphene Oxide Membranes for Nanofiltration. *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5* (3), 3121–3145. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c04469>.
- (416) Zheng, B.; Chu, X.; Li, H.; Wu, X.; Zhao, X.; Tian, Y. Layered Graphene Oxide Membranes Functioned by Amino Acids for Efficient Separation of Metal Ions. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *546* (September 2020), 149145. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149145>.
- (417) Wang, Z.; Tu, Q.; Zheng, S.; Urban, J. J.; Li, S.; Mi, B. Understanding the Aqueous Stability and Filtration Capability of MoS₂ Membranes. *Nano Lett.* **2017**, *17* (12), 7289–7298. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02804>.
- (418) Li, J.; Su, Z.; Ma, X.; Yin, J.; Jiang, X. Toward the Highly Ordered Lamellar Hybrid Membrane for Molecular Sieving by One-Pot Self-Assembly of Hybrid Hyperbranched Polymer. *CCS Chem.* **2020**, *2* (4), 168–178. <https://doi.org/10.31635/ccschem.020.201900105>.
- (419) Lu, Z.; Wu, Y.; Ding, L.; Wei, Y.; Wang, H. A Lamellar MXene (Ti₃C₂T_x)/PSS Composite Membrane for Fast and Selective Lithium-Ion Separation. *Angew. Chemie* **2021**, *133* (41), 22439–22443. <https://doi.org/10.1002/ange.202108801>.
- (420) Huang, L.; Wu, H.; Ding, L.; Caro, J.; Wang, H. Shearing Liquid-Crystalline MXene into Lamellar Membranes with Super-Aligned Nanochannels for Ion Sieving. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2023**, *202314638*. <https://doi.org/10.1002/anie.202314638>.
- (421) Disalvo, E. A.; Lairion, F.; Martini, F.; Tymczyszyn, E.; Frías, M.; Almaleck, H.; Gordillo, G. J. Structural and Functional Properties of Hydration and Confined Water in Membrane Interfaces. *Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.* **2008**, *1778* (12), 2655–2670. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2008.08.025>.
- (422) Malani, A.; Ayappa, K. G.; Murad, S. Influence of Hydrophilic Surface Specificity on the Structural Properties of Confined Water. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (42), 13825–13839. <https://doi.org/10.1021/jp902562v>.
- (423) Takahashi, T. Solid Silver Ion Conductors. *J. Appl. Electrochem.* **1973**, *3* (2), 79–90. <https://doi.org/10.1007/BF00613497>.
- (424) Ono, Y.; Baba, T. Unique Properties of Silver Cations in Solid-Acid Catalysis by Zeolites and Heteropolyacids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (24), 15637–15654. <https://doi.org/10.1039/c5cp01839k>.

- (425) Nicoll, P. G. Forward Osmosis—A Brief Introduction. *Proc. Int. Desalin. Assoc. world Congr. Desalin. water reuse, Tianjin, China* **2013**, 20–25.
- (426) Trevi systems. *Making Water Shouldn't Waste Water*. <https://www.trevisystems.com/technology-> (accessed 2024-01-12).
- (427) Porifera. *From pilot to expandable continuous production systems*. <https://www.poriferanano.com/systems-1> (accessed 2024-01-12).
- (428) Gabriel, J.-C. P. Etudes Préliminaires Des Phases $M3Sb3P2O14 \cdot nH_2O$ ($M = \text{Cation Alcalin}$). Communication Personnelle. Données Non Publiées.
- (429) Dimiev, A. M.; Ceriotti, G.; Metzger, A.; Kim, N. D.; Tour, J. M. Chemical Mass Production of Graphene Nanoplatelets in $\sim 100\%$ Yield. *ACS Nano* **2016**, *10* (1), 274–279. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06840>.
- (430) Sole, C.; Drewett, N. E.; Liu, F.; Abdelkader, A. M.; Kinloch, I. A.; Hardwick, L. J. The Role of Re-Aggregation on the Performance of Electrochemically Exfoliated Many-Layer Graphene for Li-Ion Batteries. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *753*, 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.05.011>.
- (431) Weber, D.; Schoop, L. M.; Duppel, V.; Lippmann, J. M.; Nuss, J.; Lotsch, B. V. Magnetic Properties of Restacked 2D Spin 1/2 Honeycomb $RuCl_3$ Nanosheets. *Nano Lett.* **2016**, *16* (6), 3578–3584. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00701>.
- (432) Yang, D.; Frindt, R. F. Powder X-Ray Diffraction of Turbostratically Stacked Layer Systems. *J. Mater. Res.* **1996**, *11* (7), 1733–1738. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0217>.
- (433) Maeda, K.; Eguchi, M. Structural Effects of Two-Dimensional Perovskite $Ca_2Nb_2TaO_{10}$ – Nanosheets for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (4), 1064–1069. <https://doi.org/10.1039/C5CY01246E>.
- (434) Yang, E.; Karahan, H. E.; Goh, K.; Chuah, C. Y.; Wang, R.; Bae, T. H. Scalable Fabrication of Graphene-Based Laminate Membranes for Liquid and Gas Separations by Crosslinking-Induced Gelation and Doctor-Blade Casting. *Carbon N. Y.* **2019**, *155*, 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.08.058>.
- (435) Han, Y.; Jiang, Y.; Gao, C. High-Flux Graphene Oxide Nanofiltration Membrane Intercalated by Carbon Nanotubes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (15), 8147–8155. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00986>.
- (436) Hung, W. S.; Tsou, C. H.; De Guzman, M.; An, Q. F.; Liu, Y. L.; Zhang, Y. M.; Hu, C. C.; Lee, K. R.; Lai, J. Y. Cross-Linking with Diamine Monomers to Prepare Composite Graphene Oxide-Framework Membranes with Varying d-Spacing. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (9), 2983–2990. <https://doi.org/10.1021/cm5007873>.
- (437) Pereira, J. M.; Tezze, D.; Niehues, I.; Asensio, Y.; Yang, H.; Mester, L.; Chen, S.; Casanova, F.; Bittner, A. M.; Ormazá, M.; Schiller, F.; Martín-García, B.; Hillenbrand, R.; Hueso, L. E.; Gobbi, M. Percolating Superconductivity in Air-Stable Organic-Ion Intercalated MoS_2 . *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32* (52), 1–11. <https://doi.org/10.1002/adfm.202208761>.

- (438) Pereira, J. M.; Tezze, D.; Ormaza, M.; Hueso, L. E.; Gobbi, M. Engineering Magnetism and Superconductivity in van Der Waals Materials via Organic-Ion Intercalation. *Adv. Phys. Res.* **2023**, 2 (7). <https://doi.org/10.1002/apxr.202200084>.
- (439) Sterlitech. *HP4750 Stirred Cell*. <https://www.sterlitech.com/membrane-process-development-hp4750-stirred-cell.html> (accessed 2022-06-01).
- (440) Low, Z. X.; Liu, Q.; Shamsaei, E.; Zhang, X.; Wang, H. Preparation and Characterization of Thin-Film Composite Membrane with Nanowire-Modified Support for Forward Osmosis Process. *Membranes (Basel)*. **2015**, 5 (1), 136–149. <https://doi.org/10.3390/membranes5010136>.
- (441) Ni, T.; Ge, Q. Highly Hydrophilic Thin-Film Composite Forward Osmosis (FO) Membranes Functionalized with Aniline Sulfonate/Bisulfonate for Desalination. *J. Memb. Sci.* **2018**, 564 (July), 732–741. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.046>.
- (442) Zong, Y.; Long, Q.; Chen, L.; Samadi, A.; Luo, H.; Liang, K.; Wan, X.; Liu, F.; Chen, Y.; Zhang, Z.; Zhao, S. Dual 2D Nanosheets with Tunable Interlayer Spacing Enable High-Performance Self-Cleaning Thin-Film Composite Membrane. *J. Memb. Sci.* **2024**, 693 (November 2023), 122328. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.122328>.
- (443) Li, Y.; Yang, S.; Zhang, K.; Van der Bruggen, B. Thin Film Nanocomposite Reverse Osmosis Membrane Modified by Two Dimensional Lamellar MoS₂ with Improved Desalination Performance and Fouling-Resistant Characteristics. *Desalination* **2019**, 454 (December 2018), 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.12.016>.
- (444) Yao, A.; Hua, D.; Gao, Z. F.; Pan, J.; Ibrahim, A. R.; Zheng, D.; Hong, Y.; Liu, Y.; Zhan, G. Fabrication of Organic Solvent Nanofiltration Membrane Using Commercial PVDF Substrate via Interfacial Polymerization on Top of Metal-Organic Frameworks Interlayer. *J. Memb. Sci.* **2022**, 652 (January), 120465. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120465>.
- (445) Han, S.; You, W.; Lv, S.; Du, C.; Zhang, X.; Zhang, E.; Zhu, J.; Zhang, Y. Ionic Liquid Modified COF Nanosheet Interlayered Polyamide Membranes for Elevated Nanofiltration Performance. *Desalination* **2023**, 548 (December 2022), 116300. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116300>.
- (446) Xie, Q.; Zhang, S.; Ma, H.; Shao, W.; Gong, X. A Novel Thin-Film Nanocomposite Nanofiltration Membrane by Incorporating 3D Hyperbranched Polymer Functionalized 2D Graphene Oxide. *Polymers (Basel)*. **2018**, 10 (1253). <https://doi.org/10.3390/polym10111253>.
- (447) Penisson, C. Etudes Thermodynamiques de Fluides Complexes Par Un Dispositif de Caractérisation Microfluidique Intégré. **2018**.
- (448) Olivier, F. Study of Hydrometallurgical Processes for the Recycling of Metals from Electronic Components of Printed Circuit Boards, Université Paris-Saclay; Nanyang Technological University (Singapour), 2023. <https://theses.hal.science/tel-04325743>.
- (449) Cath, T. Y.; Childress, A. E.; Elimelech, M. Forward Osmosis: Principles, Applications, and Recent Developments. *J. Memb. Sci.* **2006**, 281 (1–2), 70–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.048>.

- (450) Phuntsho, S.; Shon, H. K.; Hong, S.; Lee, S.; Vigneswaran, S. A Novel Low Energy Fertilizer Driven Forward Osmosis Desalination for Direct Fertigation: Evaluating the Performance of Fertilizer Draw Solutions. *J. Memb. Sci.* **2011**, *375* (1–2), 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.038>.
- (451) Hickenbottom, K. L.; Hancock, N. T.; Hutchings, N. R.; Appleton, E. W.; Beaudry, E. G.; Xu, P.; Cath, T. Y. Forward Osmosis Treatment of Drilling Mud and Fracturing Wastewater from Oil and Gas Operations. *Desalination* **2013**, *312*, 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.037>.
- (452) Xu, W.; Chen, Q.; Ge, Q. Recent Advances in Forward Osmosis (FO) Membrane: Chemical Modifications on Membranes for FO Processes. *Desalination* **2017**, *419* (March), 101–116. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.06.007>.
- (453) Liang, S.; Wu, J.; Wang, C.; Zhao, X.; Wang, C.; Yang, X.; Huo, H.; Wang, T.; Geng, Z.; Wang, X. Ultra-High Selectivity Self-Supporting Symmetric Membrane for Forward Osmosis Separation. *Desalination* **2022**, *534* (April), 115796. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115796>.
- (454) Jiao, Y.; Zhao, C.; Kang, Y.; Yang, C. Microfluidics-Based Fundamental Characterization of External Concentration Polarization in Forward Osmosis. *Microfluid. Nanofluidics* **2019**, *23* (3), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s10404-019-2202-5>.
- (455) Skou, M.; Skou, S.; Jensen, T. G.; Vestergaard, B.; Gillilan, R. E. In Situ Microfluidic Dialysis for Biological Small-Angle X-Ray Scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47* (4), 1355–1366. <https://doi.org/10.1107/S1600576714012618>.
- (456) Bacchin, P.; Leng, J.; Salmon, J. B. Microfluidic Evaporation, Pervaporation, and Osmosis: From Passive Pumping to Solute Concentration. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (7), 6938–6985. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00459>.
- (457) Chen, M. B.; Srigunapalan, S.; Wheeler, A. R.; Simmons, C. A. A 3D Microfluidic Platform Incorporating Methacrylated Gelatin Hydrogels to Study Physiological Cardiovascular Cell-Cell Interactions. *Lab Chip* **2013**, *13* (13), 2591–2598. <https://doi.org/10.1039/c3lc00051f>.
- (458) Rayat, A. C. M. E.; Lye, G. J.; Micheletti, M. A Novel Microscale Crossflow Device for the Rapid Evaluation of Microfiltration Processes. *J. Memb. Sci.* **2014**, *452*, 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.046>.
- (459) Li, X.; Chen, W.; Liu, G.; Lu, W.; Fu, J. Continuous-Flow Microfluidic Blood Cell Sorting for Unprocessed Whole Blood Using Surface-Micromachined Microfiltration Membranes. *Lab Chip* **2014**, *14* (14), 2565–2575. <https://doi.org/10.1039/c4lc00350k>.
- (460) Wardrip, N. C.; Arnusch, C. J. Three-Dimensionally Printed Microfluidic Cross-Flow System for Ultrafiltration/Nanofiltration Membrane Performance Testing. *J. Vis. Exp.* **2016**, *2016* (108), 1–8. <https://doi.org/10.3791/53556>.
- (461) Completo, C.; Galdes, V.; Semião, V.; Mateus, M.; Rodrigues, M. Comparison between Microfluidic Tangential Flow Nanofiltration and Centrifugal Nanofiltration for the Concentration of Small-Volume Samples. *J. Memb. Sci.* **2019**, *578* (May 2018), 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.022>.

- (462) Chen, X.; Shen, J. Review of Membranes in Microfluidics. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2017**, *92* (2), 271–282. <https://doi.org/10.1002/jctb.5105>.
- (463) De Jong, J.; Lammertink, R. G. H.; Wessling, M. Membranes and Microfluidics: A Review. *Lab Chip* **2006**, *6* (9), 1125–1139. <https://doi.org/10.1039/b603275c>.
- (464) Kim, B.; Gwak, G.; Hong, S. Review on Methodology for Determining Forward Osmosis (FO) Membrane Characteristics: Water Permeability (A), Solute Permeability (B), and Structural Parameter (S). *Desalination* **2017**, *422* (February), 5–16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.08.006>.
- (465) MOULIN, J.-P.; PAREAU, D.; RAKIB, M.; STAMBOULI, M. Transfert de Matière. *Opérations unitaires. Génie la réaction Chim.* **1990**, *33* (0). <https://doi.org/10.51257/a-v1-j1070a>.
- (466) Debacq, M. *Génie de La Réaction Chimique: Distribution Des Temps de Séjour. École d'ingénieur. CGP215: Génie de La Réaction Chimique & Évaluation Économique Des Procédés, Conservatoire National Des Arts et Métiers, France.*; 2009. <https://hal.science/cel-01487790v1>.
- (467) Ibraheem, B. M.; Aani, S. Al; Alsarayreh, A. A.; Alsalhy, Q. F.; Salih, I. K. Forward Osmosis Membrane: Review of Fabrication, Modification, Challenges and Potential. *Membranes (Basel)*. **2023**, *13* (4), 1–54. <https://doi.org/10.3390/membranes13040379>.
- (468) Sanahuja-Embuela, V.; Khensir, G.; Yusuf, M.; Andersen, M. F.; Nguyen, X. T.; Trzaskus, K.; Pinelo, M.; Helix-Nielsen, C. Role of Operating Conditions in a Pilot Scale Investigation of Hollow Fiber Forward Osmosis Membrane Modules. *Membranes (Basel)*. **2019**, *9* (6). <https://doi.org/10.3390/membranes9060066>.
- (469) Munubarthi, K. K.; Gautam, D. K.; Reddy, K. A.; Subbiah, S. Distributed Parameter System Modeling Approach for the Characterization of a High Flux Hollow Fiber Forward Osmosis (HFFO) Membrane. *Desalination* **2020**, *496* (June), 114706. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114706>.
- (470) Akhtar, A.; Singh, M.; Subbiah, S.; Mohanty, K. Sugarcane Juice Concentration Using a Novel Aquaporin Hollow Fiber Forward Osmosis Membrane. *Food Bioprod. Process.* **2021**, *126*, 195–206. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2021.01.007>.
- (471) Al-Sakaji, B. A. K.; Al-Asheh, S.; Maraqa, M. A. Effects of Operating Conditions on the Performance of Forward Osmosis with Ultrasound for Seawater Desalination. *Water (Switzerland)* **2022**, *14* (13). <https://doi.org/10.3390/w14132092>.
- (472) Deshmukh, A.; Yip, N. Y.; Lin, S.; Elimelech, M. Desalination by Forward Osmosis: Identifying Performance Limiting Parameters through Module-Scale Modeling. *J. Memb. Sci.* **2015**, *491*, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.080>.
- (473) Mondal, S.; Field, R. W.; Wu, J. J. Novel Approach for Sizing Forward Osmosis Membrane Systems. *J. Memb. Sci.* **2017**, *541* (July), 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.019>.
- (474) Kim, J. E.; Phuntsho, S.; Ali, S. M.; Choi, J. Y.; Shon, H. K. Forward Osmosis Membrane Modular Configurations for Osmotic Dilution of Seawater by Forward Osmosis and Reverse Osmosis

Hybrid System. *Water Res.* **2018**, *128*, 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.042>.

- (475) Wang, Y.; Zhang, M.; Liu, Y.; Xiao, Q.; Xu, S. Quantitative Evaluation of Concentration Polarization under Different Operating Conditions for Forward Osmosis Process. *Desalination* **2016**, *398*, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.07.015>.
- (476) Al-Sakaji, B. A. K.; Al-Asheh, S.; Maraqa, M. A. A Review on the Development of an Integer System Coupling Forward Osmosis Membrane and Ultrasound Waves for Water Desalination Processes. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14* (13). <https://doi.org/10.3390/polym14132710>.
- (477) Phuntsho, S.; Sahebi, S.; Majeed, T.; Lotfi, F.; Kim, J. E.; Shon, H. K. Assessing the Major Factors Affecting the Performances of Forward Osmosis and Its Implications on the Desalination Process. *Chem. Eng. J.* **2013**, *231*, 484–496. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.058>.
- (478) Thomas, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66* (10), 1664–1666. <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>.
- (479) Melo, D. Q.; Vidal, C. B.; Da Silva, A. L.; Teixeira, R. N. P.; Raulino, G. S. C.; Medeiros, T. C.; Fachine, P. B. A.; Mazzeto, S. E.; De Keukeleire, D.; Nascimento, R. F. Removal of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺ Ions from Aqueous Solutions Using Tururi Fibers as an Adsorbent. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (20), 1–12. <https://doi.org/10.1002/app.40883>.
- (480) You, X.; Farran, A.; Guaya, D.; Valderrama, C.; Soldatov, V.; Cortina, J. L. Phosphate Removal from Aqueous Solutions Using a Hybrid Fibrous Exchanger Containing Hydrated Ferric Oxide Nanoparticles. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4* (1), 388–397. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.032>.
- (481) Yan, G.; Viraraghavan, T.; Chen, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2001**, *19* (1), 25–43. <https://doi.org/10.1260/0263617011493953>.
- (482) Kleinübing, S. J.; Guibal, E.; da Silva, E. A.; da Silva, M. G. C. Copper and Nickel Competitive Biosorption Simulation from Single and Binary Systems by *Sargassum Filipendula*. *Chem. Eng. J.* **2012**, *184*, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.023>.
- (483) Bello, M. M.; Nourouzi, M. M.; Abdullah, L. C.; Choong, T. S. Y.; Koay, Y. S.; Keshani, S. POME Is Treated for Removal of Color from Biologically Treated POME in Fixed Bed Column: Applying Wavelet Neural Network (WNN). *J. Hazard. Mater.* **2013**, *262*, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.053>.
- (484) Lima, L. F.; De Andrade, J. R.; Da Silva, M. G. C.; Vieira, M. G. A. Fixed Bed Adsorption of Benzene, Toluene, and Xylene (BTX) Contaminants from Monocomponent and Multicomponent Solutions Using a Commercial Organoclay. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (21), 6326–6336. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00173>.
- (485) Li, X.; Liu, Z.; He, J.-H. A Fractal Two-Phase Flow Model for the Fiber Motion in a Polymer Filling Process. *Fractals* **2020**, *28* (05), 2050093. <https://doi.org/10.1142/S0218348X20500930>.
- (486) Chen, L.; Yang, G.; Zhang, J. A Study on the Exchange Kinetics of Ion-Exchange Fiber. *React. Funct. Polym.* **1996**, *29* (3), 139–144. [https://doi.org/10.1016/1381-5148\(95\)00070-4](https://doi.org/10.1016/1381-5148(95)00070-4).

- (487) Lacour, S.; Bollinger, J.-C.; Serpaud, B.; Chantron, P.; Arcos, R. Removal of Heavy Metals in Industrial Wastewaters by Ion-Exchanger Grafted Textiles. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *428* (1), 121–132. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01215-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01215-0).
- (488) Kamio, E.; Kondo, K. Separation of Rare Metal Ions by a Column Packed with Microcapsules Containing an Extractant. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (15), 3669–3675. <https://doi.org/10.1021/ie010737c>.
- (489) Vuorio, M.; Manzanares, J. A.; Murtomäki, L.; Hirvonen, J.; Kankkunen, T.; Kontturi, K. Ion-Exchange Fibers and Drugs: A Transient Study. *J. Control. Release* **2003**, *91* (3), 439–448. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(03\)00270-0](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(03)00270-0).
- (490) Kamio, E.; Fujiwara, Y.; Matsumoto, M.; Valenzuela, F.; Kondo, K. Investigation on Extraction Rate of Lanthanides with Extractant-Impregnated Microcapsule. *Chem. Eng. J.* **2008**, *139* (1), 93–105. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.072>.
- (491) Bao, S.; Tang, Y.; Zhang, Y.; Liang, L. Recovery and Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions by Solvent-Impregnated Resins. *Chem. Eng. Technol.* **2016**, *39* (8), 1377–1392. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500324>.
- (492) Rosier, T. *Rapport de Stage: Synthèse et Caractérisation de Membrane à Base de Matériaux 2D. Centrale Supélec.*; 2023. <https://www.centralesupelec.fr/>.
- (493) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- (494) Hutter, J.; Iannuzzi, M.; Schiffmann, F.; Vandevondele, J. Cp2k: Atomistic Simulations of Condensed Matter Systems. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4* (1), 15–25. <https://doi.org/10.1002/wcms.1159>.
- (495) Kühne, T. D.; Iannuzzi, M.; Del Ben, M.; Rybkin, V. V.; Seewald, P.; Stein, F.; Laino, T.; Khaliullin, R. Z.; Schütt, O.; Schiffmann, F.; Golze, D.; Wilhelm, J.; Chulkov, S.; Bani-Hashemian, M. H.; Weber, V.; Borštnik, U.; TAILLEFUMIER, M.; Jakobovits, A. S.; Lazzaro, A.; Pabst, H.; Müller, T.; Schade, R.; Guidon, M.; Andermatt, S.; Holmberg, N.; Schenter, G. K.; Hehn, A.; Bussy, A.; Belleflamme, F.; Tabacchi, G.; Glöb, A.; Lass, M.; Bethune, I.; Mundy, C. J.; Plessl, C.; Watkins, M.; Vandevondele, J.; Krack, M.; Hutter, J. CP2K: An Electronic Structure and Molecular Dynamics Software Package -Quickstep: Efficient and Accurate Electronic Structure Calculations. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152* (19). <https://doi.org/10.1063/5.0007045>.
- (496) CP2K. *How to Converge the CUTOFF and REL_CUTOFF.* https://www.cp2k.org/howto:converging_cutoff (accessed 2023-12-12).
- (497) Beaujean, P. *cp2k-basis.* <https://cp2k-basis.pierrebeaujean.net/> (accessed 2023-12-12).
- (498) Yamijala, S. S. R. K. C.; Ali, Z. A.; Wong, B. M. Acceleration vs Accuracy: Influence of Basis Set Quality on the Mechanism and Dynamics Predicted by Ab Initio Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (41), 25113–25120. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03554>.
- (499) Stukowski, A. Visualization and Analysis of Atomistic Simulation Data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2010**, *18* (1), 015012.

<https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>.

(500) Triangle Energie. *Le recyclage des panneaux solaires*. <https://www.triangle-energie.com/le-recyclage> (accessed 2023-09-29).

Annexe 1. Caractérisation des gels en sortie de colonne résine échangeuse d'ions pour la synthèse de V_2O_5

A1.1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des gels homogènes stables collectés en sortie de colonne à résine échangeuse d'ions, les éluats n°4, 6 et 7, pour la synthèse de V_2O_5 sont donnés dans la Figure A 1. Les pics 00 l caractéristiques des gels de V_2O_5 sont présents sur les diffractogrammes des gels n°4 et 6, confirmant la présence de pentoxyde de vanadium. La qualité de l'analyse DRX du gel n°7 ne permet pas de conclure sur la composition du gel obtenu, en raison d'une potentielle irrégularité des plaques/écailles de gel séché analysées.

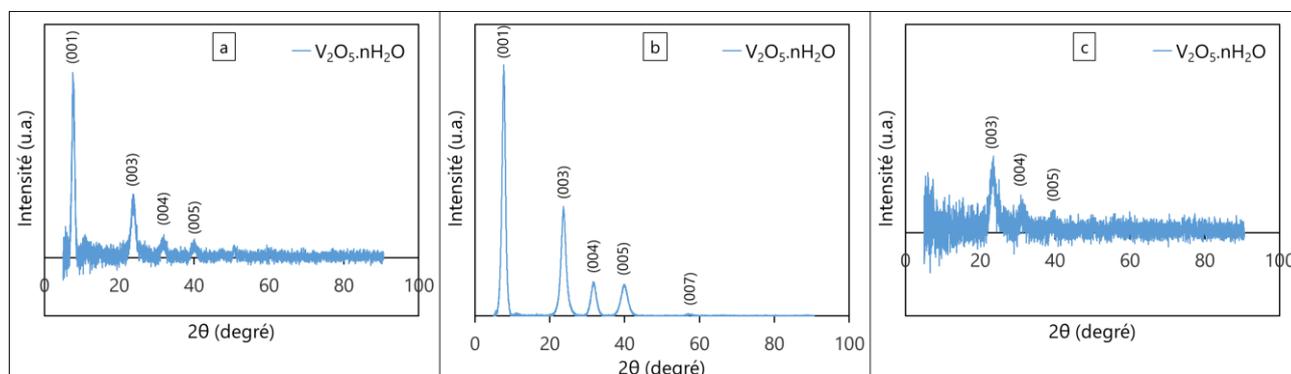


Figure A 1 : Diffractogramme des gels des éluats n°4 (a), 6 (b) et 7 (c) collectés en sortie de colonne à résine échangeuse d'ions pour la synthèse de V_2O_5 .

A1.2. Analyse thermogravimétrique

Les courbes d'ATG des gels n°4, 6 et 7 issus de la synthèse de V_2O_5 sont données dans la Figure A 2.

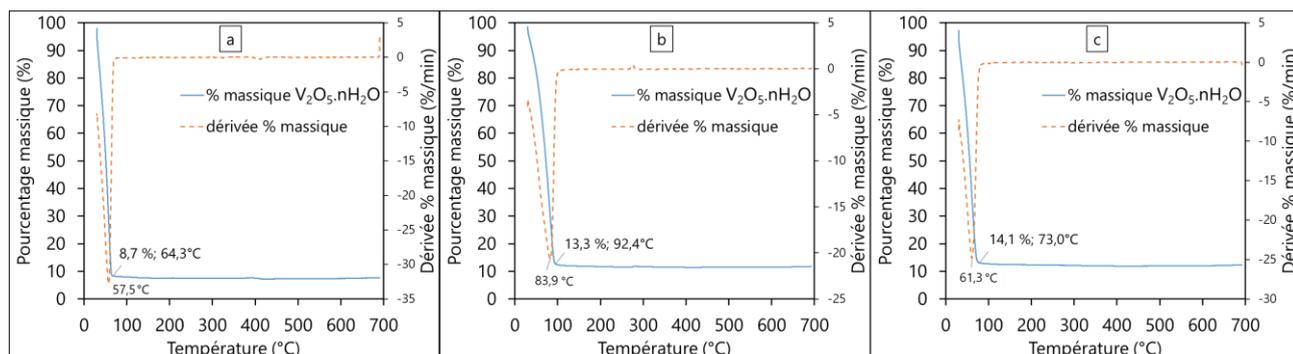


Figure A 2 : Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) donnant le pourcentage massique restant (ou la perte de masse, en trait plein) et la dérivée du pourcentage massique par rapport au temps (en pointillé), en fonction de la température, pour les gels V_2O_5 n°4 (a), 6 (b) et 7 (c).

Annexe 2. Protocole de fabrication de membranes composites V₂O₅/AAO

Objectif: fabrication de membranes hybrides V₂O₅/AAO par filtration sous vide à partir du gel V₂O₅·41H₂O synthétisé par la méthode d'échange ionique.

Matériels :

- Fiole jaugée 50 mL
- Agitateur magnétique et barreau aimanté
- Entonnoir
- Éprouvette graduée 25 mL
- Support de filtration (type Büchner) marque Whatman, constitué de trois pièces (un entonnoir en verre, une plaque perforée acrylique et un réservoir cylindrique en verre)
- Fiole à vide
- Pompe à vide (à piston, modèle Trittech TR40), avec mesure et régulation du vide ; fiole de garde
- Boîte de pétri et parafilm pour le stockage étanche à l'humidité des membranes
- Pincettes et spatules
- Substrat en oxyde d'aluminium anodique (Anodic Aluminium Oxide – AAO, marque Whatman) 47 mm de diamètre, 0,1 µm de tailles de pores, épaisseur de 60 µm.
- Papier filtre (qualitatif standard, grade 1, Whatman)

Produits :

- Gel V₂O₅·41H₂O, issu de l'éluat n°5, synthétisé par la méthode d'échange ionique
- Eau ultrapure (Millipore, 18,2 MΩcm)

Protocole :

1. Préparation de suspensions colloïdales de V₂O₅ dans l'eau

Pour préparer 50 mL de suspension colloïdale de V₂O₅ à 5,00 g/L de gel V₂O₅·41H₂O dans l'eau, une masse de 0,250 g de gel V₂O₅·41H₂O est pesée et introduite dans une fiole jaugée de 50 mL, puis de l'eau est ajoutée dans la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge. La préparation est ensuite mise sous agitation magnétique pendant 30 min à 350 rpm pour permettre une homogénéisation de la préparation et une exfoliation des nanorubans dans la suspension.

2. Fabrication de la membrane par la méthode de la filtration sous vide

Un papier filtre est tout d'abord placé sur la plaque perforée du support de filtration. Le substrat poreux AAO est ensuite posé sur le papier filtre et le support de filtration à trois pièces est assemblé et posé sur la fiole à vide. Un volume défini de suspension colloïdale de V₂O₅, par exemple 15 mL, est mesuré par éprouvette graduée et introduit dans le réservoir du support de filtration sur le substrat AAO. La pompe à vide est mise en fonctionnement à une pression relative de -666,6 mbar et la pompe est arrêtée lorsqu'il n'y a plus de liquide qui traverse la membrane. La membrane est ensuite retirée de la plaque perforée à l'aide d'une pince, et déposée sur un support à trous, pour laisser sécher la membrane sous hotte pendant 24 h. Une fois sèche, la membrane est stockée dans une boîte de pétri fermée avec du parafilm pour la protéger de l'humidité.

Sécurité :

Les expériences sont réalisées en laboratoire de chimie, sous hotte avec port des EPI (équipements de protection individuelle), soit des gants (latex ou nitrile), des lunettes de sécurité, une blouse et des chaussures fermées, un pantalon long/couvrant et cheveux attachés (si concerné).

Annexe 3. Étude de la cinétique de stabilité et des performances de séparation d'une membrane hybride V₂O₅/AAO en phase aqueuse

Cette expérience consiste à étudier la stabilité de la couche de vanadium en procédé d'osmose directe en phase aqueuse sur une courte période (5 h) et à étudier les performances de séparation d'une membrane composite V₂O₅/AAO, dans son intervalle de temps stable.

Pour cela, le système de séparation membranaire par osmose présenté dans la section 2.5 a été utilisé. Deux expériences utilisant cette cellule ont été conduites : une avec une membrane V₂O₅/AAO et une autre avec une membrane AAO (sans dépôt de V₂O₅). L'objectif a tout d'abord été d'observer, au bout de 5 h, l'état visuel de la couche de V₂O₅ sur le substrat AAO après l'expérience. Ensuite, par un suivi de la concentration dans le perméat au cours du temps, la comparaison de la perméation des ions à travers les deux membranes (V₂O₅/AAO et référence AAO) a permis d'étudier les capacités de séparation de la membrane à base de V₂O₅, dans le cas d'un dépôt stable.

A3.1. Protocole

A3.1.1. Conditions de l'étude

Pour l'alimentation, une solution à 10,0 mmol/L (ou M) de K⁺, Cu²⁺ et Al³⁺ dans l'eau a été choisie et de l'eau a été introduit côté perméat. La force motrice est uniquement le gradient de concentration en ions entre le rétentat et le perméat. Les ions K⁺, Cu²⁺, et Al³⁺, disponibles au laboratoire sous forme solide KOH (90 %, Sigma-Aldrich), CuCl₂ (97 %, Sigma-Aldrich) et AlCl₃·6H₂O (99 %, Sigma-Aldrich), ont été choisis en raison de leur différence de valences (+1, +2 et +3). La concentration ionique de 10,0 mM a été choisie arbitrairement.

La membrane V₂O₅/AAO utilisée pour ce test a été préparée avec 10,0 mL de suspension colloïdale à 5,00 g/L de gel V₂O₅·41H₂O. Les deux expériences avec les membranes V₂O₅/AAO et AAO ont été réalisées en même temps, à température ambiante, sous hotte.

A3.1.2. Préparation de la cellule

La membrane à tester a tout d'abord été placée et fixée entre les deux compartiments en verre par la pince de maintien. Les deux compartiments ont ensuite été remplis simultanément à volume identique par la solution aqueuse concentrée en ions au rétentat, côté couche de nanomatériaux, et par de l'eau au perméat, côté AAO. Un volume identique dans les deux compartiments a été choisi pour ne pas avoir de force motrice de pression liée à la différence de volume. Avec un volume total de chaque compartiment de 50 mL, pour immerger totalement la membrane pendant l'expérience, tout en prévoyant la potentielle variation de volume par osmose au cours du temps, un volume initial pour l'alimentation et le perméat de 44 mL a été choisi. Ce volume a également pris en compte la diminution du volume liée aux prélèvements. En effet, pour étudier les performances de séparation, un plan de prélèvements pour suivre la concentration en éléments K, Cu et Al a été défini et est donné dans le Tableau A 1. Le perméat et le rétentat ont été prélevés au même volume pour maintenir un volume constant de chaque côté de la membrane (hors osmose).

Pour limiter l'évaporation des solutions sous la hotte pendant le test dans la cellule osmotique, des bouchons en PTFE adaptés ont été déposés sur chaque compartiment et du parafilm a été ajouté autour des bouchons.

A3.1.3. Méthode de suivi de la concentration dans le perméat au cours du temps

Pour déterminer la concentration en éléments K, Cu et Al dans les prélèvements et ainsi suivre au cours du temps la perméation des éléments à travers les membranes (V₂O₅/AAO et AAO), une analyse

par spectroscopie d'émission atomique/optique par plasma à couplage inductif ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission spectroscopy) a été réalisée. Cette technique d'analyse consiste à ioniser et exciter l'échantillon, introduit par un nébuliseur, par un plasma d'argon, générant un spectre d'émission atomique. Aux longueurs d'onde des raies caractéristiques de l'élément d'intérêt, les intensités associées sont reliées à la concentration de l'élément par étalonnage préalable de l'appareil avec des solutions de concentrations connues. L'appareil utilisé pour cette étude est le modèle Optima 8000 de Perkin Elmer.

Un appareil ICP-OES peut mesurer jusqu'à une dizaine de ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$) selon les modèles. Le détecteur peut également saturer à des concentrations trop élevées, qui dépendent des éléments analysés, mais il est souvent possible de mesurer 40 – 50 ppm (mg/kg), voire plus. Une préparation en amont des solutions d'étalonnage et des dilutions des échantillons a donc été nécessaire, pour être dans la gamme d'étalonnage et de détection de l'appareil. Le détail des dilutions réalisées sur les prélèvements avant analyse par ICP-OES est également fourni dans le Tableau A 1. Les étalonnages (0-20 ppm) et dilutions ont été préparés avec de l'acide nitrique 2 % (préparé à partir de HNO_3 67-69 %, SCP Science). L'échantillon à $t = 0$ h a été prélevé du flacon de stockage de la solution d'alimentation.

Tableau A 1 : Plan de prélèvements de l'étude rapide de la cinétique de stabilité et de performance de séparation d'une membrane hydride $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AAO}$. Dilutions associées des échantillons pour l'analyse ICP.

Temps	Volume prélevé (perméat et rétentat) (mL)	Volume de l'échantillon avant dilution (mL)		Volume de l'échantillon après dilution (à l'eau) (mL)		Facteur de dilution	
		Perméat	Rétentat	Perméat (P)	Rétentat (R)	P	R
0 h	N.A.	N.A.	0,500	N.A.	10,00	5,00	20,0
1 h	1,60	1,60	0,500	8,00	10,00	5,00	20,0
2 h	1,80	1,80	0,500	9,00	10,00	5,00	20,0
3 h	1,80	1,80	0,500	9,00	10,00	5,00	20,0
4 h	1,80	1,80	0,500	9,00	10,00	5,00	20,0
5 h	1,80	1,80	0,500	9,00	10,00	5,00	20,0

A3.2. Résultats

A3.2.1. Observation visuelle de la membrane

La Figure A 3 fournit la photo de la membrane à $t = 5$ h (fin de l'expérience). Un détachement mécanique de la couche de V_2O_5 au moment de retirer la membrane de la cellule osmotique est visible. Cette partie du dépôt détaché est en effet observé sur la photo du compartiment côté rétentat donné Figure A 3. Excepté ce détachement mécanique, la membrane $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AAO}$ semble visuellement stable après 5 h d'expérience en phase aqueuse.

A3.2.2. Suivi de la concentration en ions

Les analyses ICP de la solution d'alimentation n'ont pas révélé la précipitation d'espèces chimiques par la présence de KOH. L'évolution au cours du temps de la concentration des ions K^+ , Cu^{2+} et Al^{3+} dans le perméat est donnée dans la Figure A 4. Les courbes

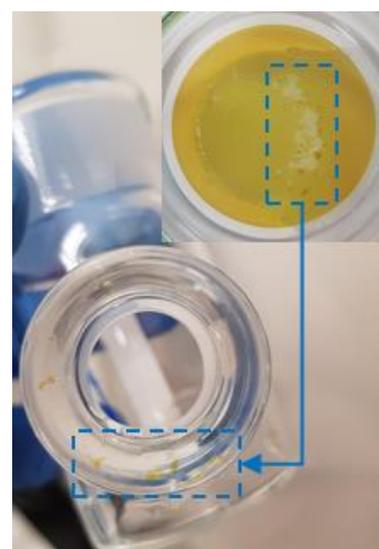


Figure A 3 : Photos de la membrane et du compartiment côté rétentat après 5 h d'expérience.

en trait plein donnent le suivi des concentrations pour l'expérience avec la membrane V_2O_5/AAO et celles en trait discontinu sont les concentrations avec la membrane AAO, la référence. Il est tout d'abord possible d'observer un rejet total des ions Cu^{2+} et Al^{3+} par la membrane V_2O_5/AAO pendant les deux premières heures, tandis qu'une faible quantité d'ions potassium traverse la membrane (0,20 mmol/L dans le perméat).

Après 2 h d'osmose, les ions Cu^{2+} et Al^{3+} commencent également à perméer à travers la membrane et la concentration en K^+ augmente plus rapidement. Au bout de 5 h, les trois espèces se retrouvent à des concentrations différentes dans le perméat : 0,232 mmol/L pour Al^{3+} , 0,378 mmol/L pour Cu^{2+} et 1,48 mmol/L pour K^+ , montrant une sélectivité intéressante entre K^+ et Cu^{2+} avec un facteur de séparation (ratio des concentrations) de 3,9 et entre K^+ et Al^{3+} avec un facteur de séparation de 6,4.

Cet ordre de perméation $K^+ > Cu^{2+} > Al^{3+}$ peut être expliqué par la taille du rayon hydraté des ions : K^+ (0,331 nm) < Cu^{2+} (0,419 nm) < Al^{3+} (0,475 nm).³³³ Plus l'ion a un faible rayon hydraté, plus il passera à travers la membrane hybride V_2O_5/AAO .

L'observation visuelle d'intégrité du film de V_2O_5 après 5 h est également vérifiée par la comparaison entre les concentrations au perméat de l'expérience avec la membrane V_2O_5/AAO et celle avec la membrane AAO. En effet, entre 3 h et 5 h, la concentration de chaque espèce au perméat est bien supérieure avec la membrane AAO, ce qui prouve la présence de la couche de V_2O_5 et ses capacités de séparation par rapport au substrat seul.

Avec la membrane AAO, le rejet des ions cuivre et aluminium entre 0 et 2 h et l'augmentation limitée de la concentration en potassium dans cette période sont également observés. Pourtant le substrat AAO est poreux, avec une taille de pores de 0,1 μm , soit bien plus grande que la taille des rayons hydratés des ions, donc une perméation linéaire dans le temps serait plutôt attendue. Ce test de référence avait été reconduit pour une autre étude et la même tendance avec l'oxyde d'aluminium avait été observée. Il est possible que la cinétique de démarrage de la perméation à travers la membrane AAO soit lente, d'autant plus dans les conditions du test, où la force motrice de différence de concentrations entre les deux compartiments est plutôt faible.

L'apparition du changement d'espèces du vanadium, passant alors en phase aqueuse et générant la disparition totale de la couche d'oxyde de vanadium sur le substrat AAO, intervient donc, dans ces conditions d'expérience, entre 5 h et 24 h de contact.

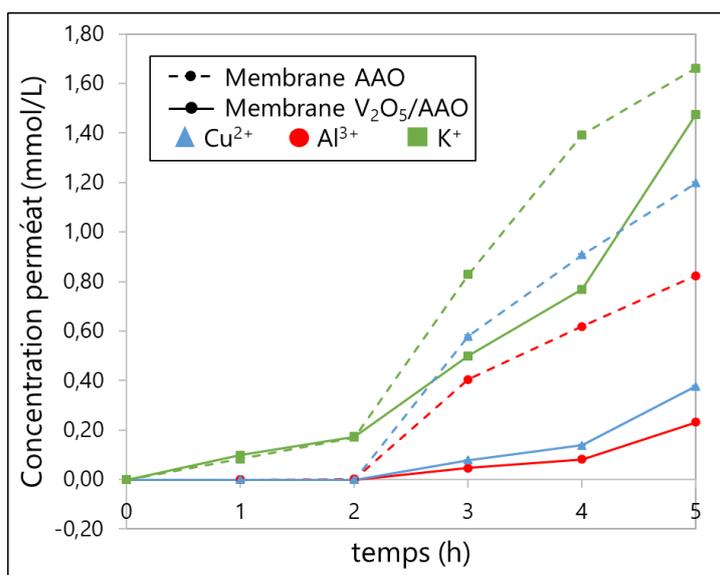


Figure A 4 : Suivi de la concentration en ions K^+ , Cu^{2+} et Al^{3+} dans le perméat au cours du temps par analyse ICP pour la membrane V_2O_5/AAO (trait plein) et la membrane AAO (trait discontinu).

Annexe 4. Plan d'expérience de fabrication et d'étude de membranes hybrides V₂O₅/AAO (taille de pores du substrat : 0,02 µm) pour la séparation des gaz

Les paramètres variables du plan de fabrication des membranes pour l'étude de la séparation des gaz sont reportés dans le Tableau A 2, les autres paramètres (exemples : substrat, support de filtration, pompe, pression du vide, etc.) restant fixes.

Tableau A 2 : Liste des paramètres variables du plan d'expérience de fabrication des membranes hybrides V₂O₅/AAO pour l'étude de la séparation des gaz.

Paramètres	Niveau 1 (N1)	Niveau 2 (N2)	Niveau 3 (N3)	Niveau 4 (N4)
Concentration de la suspension colloïdale en gel V ₂ O ₅ ·41H ₂ O (g/L) (A)	3,01	5,01	7,00	10,0
Volume de suspension filtrée (mL) (B)	5,0	10,0	15,0	

Les membranes fabriquées suivant ce plan d'expérience sont listées dans le Tableau A 3 et visibles sur la Figure A 5b. Chaque membrane n'a été fabriquée et testée pour la séparation des gaz qu'une seule fois. Lors des expériences de perméation, les membranes G1, G8, G9 et G10 se sont cassées ; les résultats de perméation de ces membranes n'ont donc pas été étudiés. Le Tableau A 3 précise également la quantité de nanorubans de V₂O₅ correspondante pour chaque membrane et leur nouveau nom/numéro, défini suivant l'ordre croissant de la quantité de nanorubans. Ces noms de membranes ont été utilisés dans la section 2.6.4.

Tableau A 3 : Liste des membranes fabriquées suivant le plan d'expérience présenté ci-dessus, précisant la quantité de V₂O₅ correspondante et leur nom utilisé dans le texte principal par ordre croissant de la quantité de V₂O₅.

Membranes fabriquées	Paramètre A	Paramètre B	Quantité V ₂ O ₅ (µmol)	Nouveau nom
G1	N1	N1	16,4	défectueux
G2	N1	N2	32,7	V2
G3	N1	N3	49,1	V4
G4	N2	N1	27,2	V1
G5	N2	N2	54,5	V5
G6	N2	N3	81,7	V6
G7	N3	N1	38,0	V3
G8	N3	N2	76,1	défectueux
G9	N3	N3	114,1	défectueux
G10	N4	N1	54,4	défectueux
G11	N4	N2	108,7	V7
G12	N4	N3	163,1	V8

Le test de diffusion de la lumière par effet Tyndall sur les nouvelles suspensions colloïdales à 3,01 et 7,00 g/L de gel a, à nouveau, été réalisé à l'aide d'un laser de couleur rouge. Comme le montre la Figure A 5a, le laser est visible à travers les deux préparations, comme pour celles à 5,01 et 10,0 g/L déjà observées précédemment.

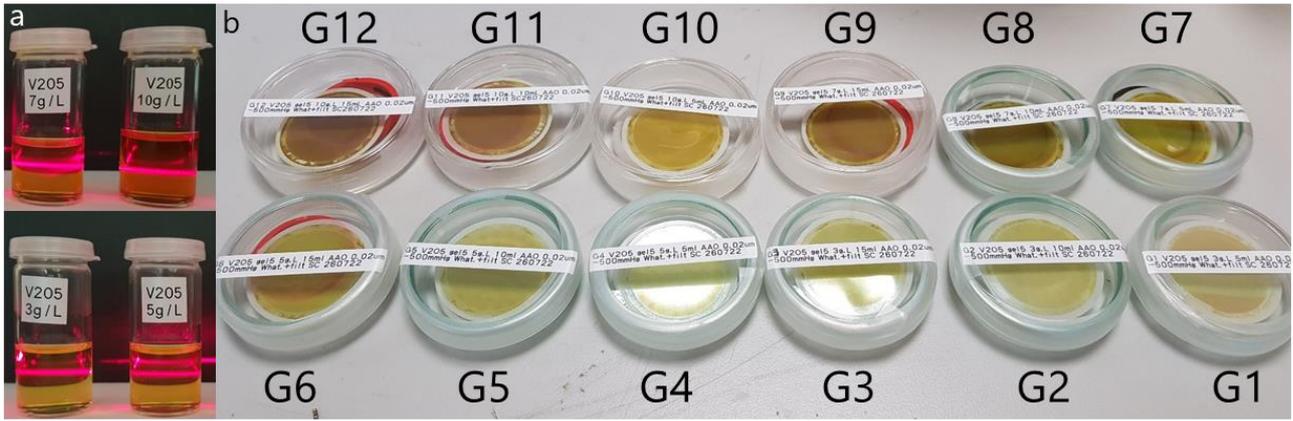


Figure A 5 : (a) Observation de l'effet Tyndall à travers les suspensions colloïdales de V_2O_5 de concentrations 3, 5, 7 et 10 g/L avec un laser; (b) photos des membranes G1 à G12 préparées suivant le plan d'expérience pour la perméation des gaz.

Annexe 5. Détermination de l'épaisseur du film d'oxyde de vanadium sur un substrat AAO après test de séparation des gaz

A5.1. Épaisseurs déterminées par l'analyse des images MEB

Les membranes hybrides V_2O_5 /AAO V2, V4, V5 et V8 ont été observées au MEB après avoir été testées en perméation gazeuse. Pour les membranes V2 et V4, seule une partie de la membrane a été utilisée pour les tests de séparation des gaz. La partie non utilisée, et par conséquent non recouverte de part et d'autre du masque adhésif en aluminium, a pu être observée sur la tranche.

Les images MEB supplémentaires à celles fournies dans la Figure 34, qui ont été analysées pour déterminer l'épaisseur de la membrane hybride V_2O_5 /AAO V2 (32,7 μmol de V_2O_5), sont données dans la Figure A 6.

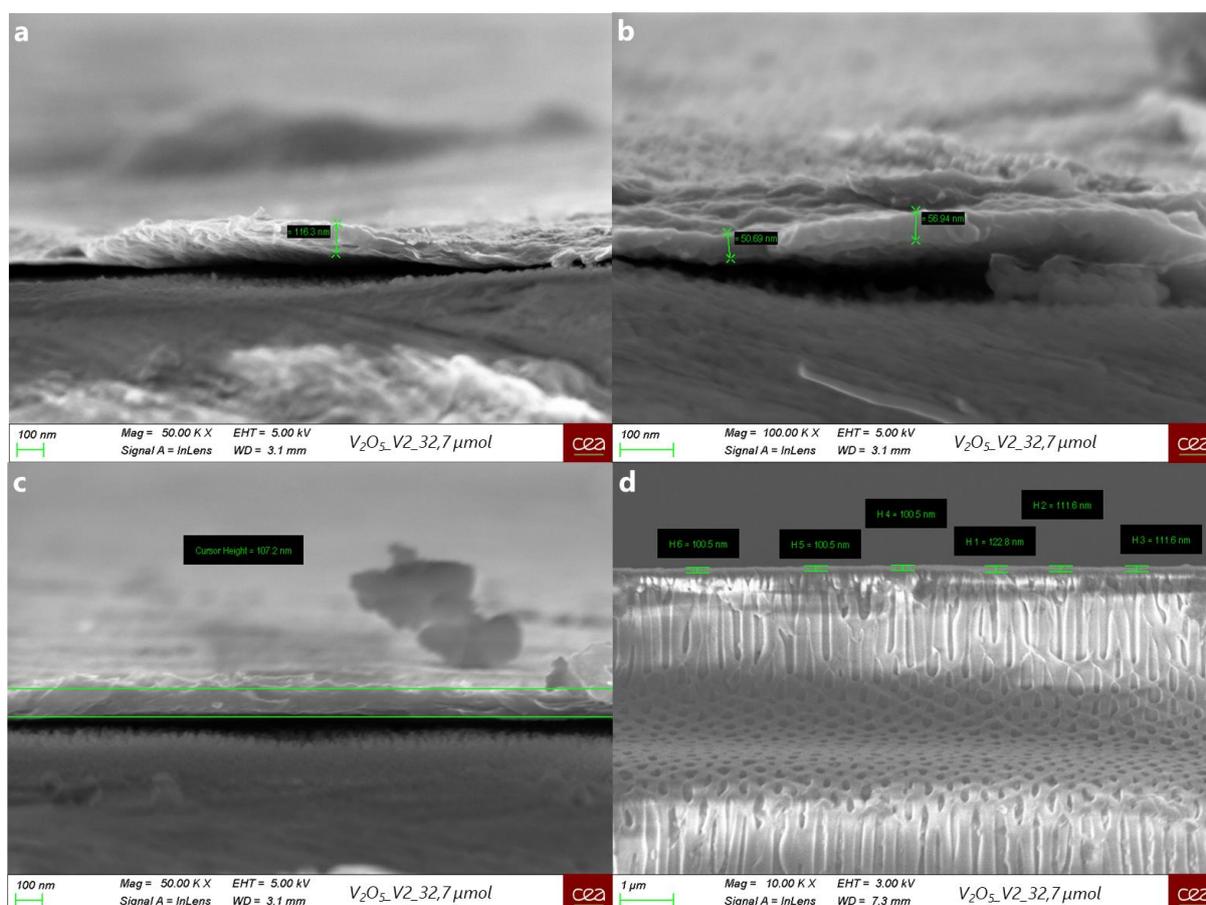


Figure A 6 : Images MEB de la tranche de la membrane composite V_2O_5 /AAO V2 : (a) et (c) grossissement x50 000, (b) grossissement x100 000 et (d) grossissement x10 000. Images annotées à l'aide du logiciel Zeiss.

Pour les membranes V5 et V8, toute la membrane a été recouverte du scotch en aluminium pour les tests de séparation des gaz. Pour mesurer l'épaisseur du film de V_2O_5 après ces tests, un échantillon de la membrane V5 avec le masque adhésif a été coupé à l'aide d'une lame tranchante et a été observé au MEB. Avec le substrat cassant en AAO entre les deux scotchs en aluminium, la découpe de la membrane est complexe mais des mesures de l'épaisseur ont tout de même pu être réalisées. Pour la membrane V8, le masque adhésif en aluminium a été décollé manuellement de la membrane et la couche de V_2O_5 , majoritairement collée au scotch en aluminium, a été observée au MEB sur le

scotch.⁷

Les images supplémentaires à celle déjà fournie dans la Figure 34 pour la membrane V8 sont fournies dans les Figure A 7 et Figure A 8c. L'épaisseur de la couche de V_2O_5 collée au scotch en aluminium de la membrane V8, a été déterminée en moyennant les mesures réalisées sur ces différentes images MEB à 857 ± 242 nm. Le détachement de la couche de V_2O_5 avec le masque en aluminium étant aléatoire, l'épaisseur du film collée au scotch varie le long de l'échantillon observé, ce qui explique un écart type particulièrement élevé.

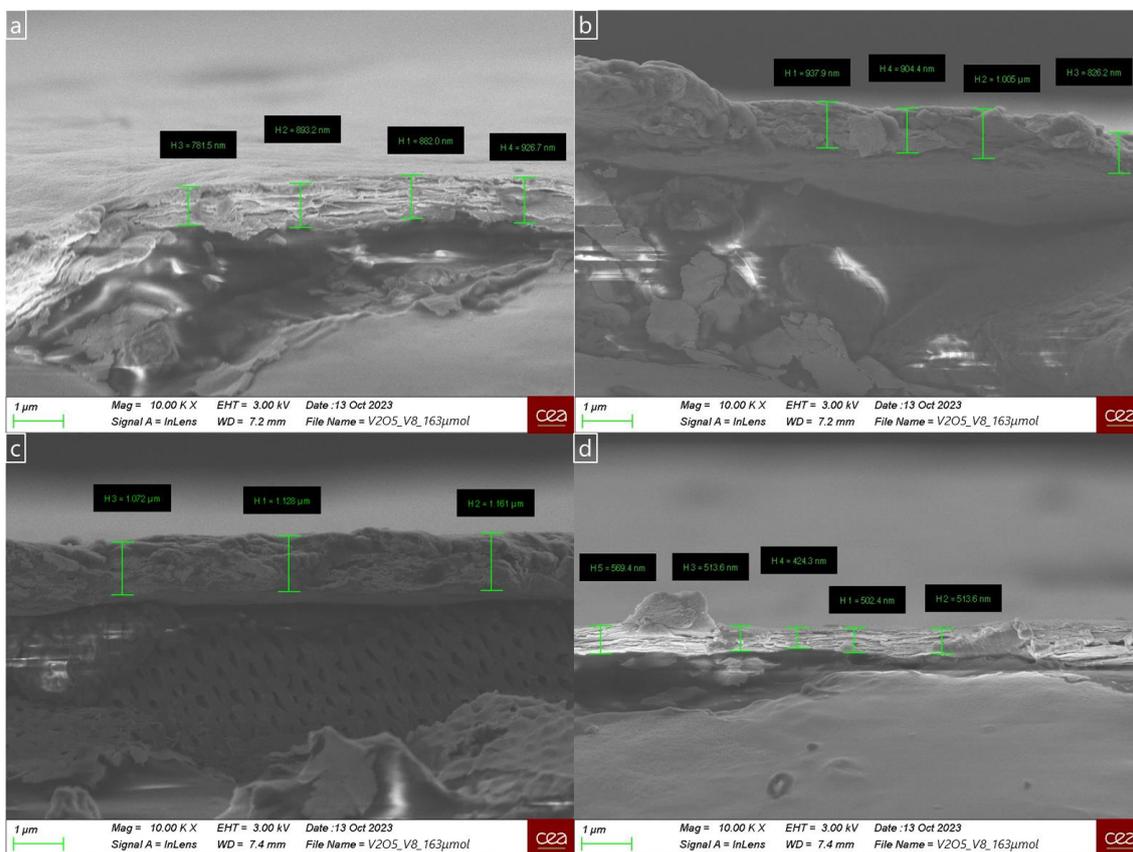


Figure A 7 : Images MEB de la tranche de la couche de V_2O_5 sur le masque adhésif en aluminium après son détachement du substrat AAO de la membrane V8, grossissement $\times 10\,000$. Images annotées à l'aide du logiciel Zeiss.

Une analyse EDX, présentée Figure A 8b (élément vanadium), confirme que l'épaisseur mesurée correspond à la couche d'oxyde de vanadium.

⁷ Les membranes V1 à V8, préparées à Singapour et transmises au centre SMTC avant mon retour en France au CEA Saclay, en août 2022, n'ont été testées pour la perméation des gaz que 7 mois après, en mars 2023. Les conditions de préparation des membranes (principalement la pompe et la pression du vide) n'étant pas identiques en France, il a été jugé préférable de mesurer l'épaisseur des membranes renvoyées en France par NEWRI après les tests plutôt que de fabriquer de nouvelles membranes en France, puis de les observer au MEB.

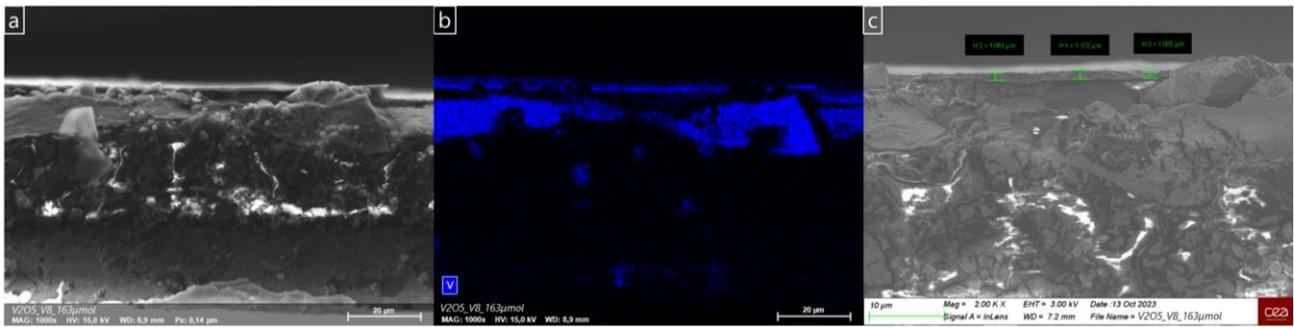


Figure A 8 : Images MEB de la tranche de la couche de V_2O_5 sur le masque adhésif en aluminium après son détachement du substrat AAO de la membrane V8, (a) grossissement $\times 1000$, (c) grossissement $\times 2000$ annotée à l'aide du logiciel Zeiss ; (b) analyse EDX (élément vanadium) de l'image MEB (a).

L'épaisseur de V_2O_5 restant sur le substrat AAO après détachement a également été déterminée. Pour cela, la tranche du substrat AAO + scotch aluminium (côté AAO) a été observée au MEB et l'épaisseur de la couche d'oxyde de vanadium sur l'échantillon a été mesurée à 158 ± 11 nm. L'épaisseur totale du film de V_2O_5 de la membrane V8 a alors été approximée à 1015 ± 252 nm, en additionnant l'épaisseur de la couche d'oxyde de vanadium sur le scotch en aluminium côté nanomatériaux après décollage de la membrane V8 (857 nm) et celle restant sur le substrat après détachement du masque en aluminium (158 nm).

A5.2. Épaisseurs déterminées par régression linéaire

Les épaisseurs des autres membranes, V1, V3, V6 et V7 ont été calculées par régression linéaire en supposant que l'épaisseur de la couche de V_2O_5 est proportionnelle à la quantité de nanomatériaux filtrée sur le substrat AAO, à partir des épaisseurs des membranes V2, V4, V5 et V8, mesurées par analyse des images MEB. La Figure A 9 fournit l'équation et le coefficient de corrélation (R^2) de la régression linéaire. Le Tableau 8 dans la section 2.6.4.1, rassemble les valeurs d'épaisseur des huit membranes. Un écart relatif de 20 %, déterminé à partir des données de la régression linéaire, a été appliqué aux membranes calculées par cette méthode (V1, V3, V6-7).

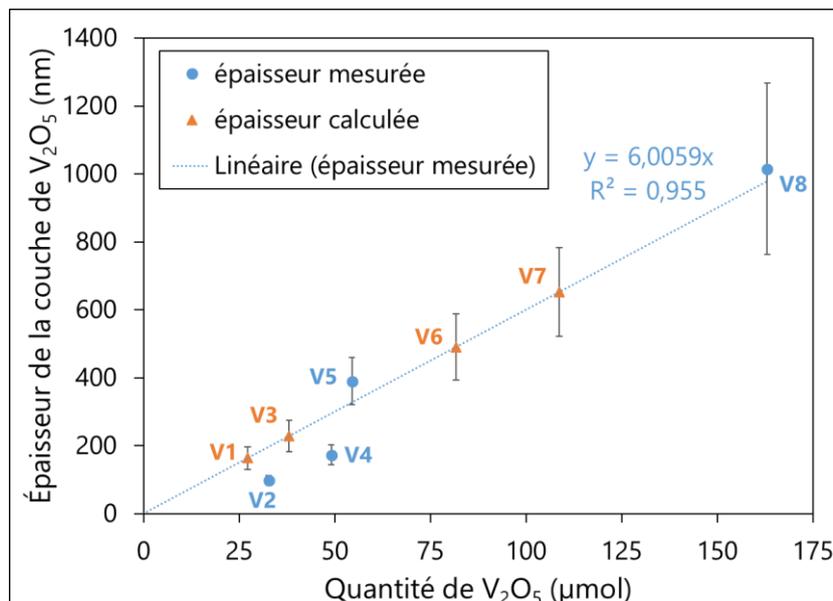


Figure A 9 : Régression linéaire pour calculer l'épaisseur de la couche de pentoxyde de vanadium, proportionnelle à la quantité de V_2O_5 de la membrane, à partir des épaisseurs mesurées par MEB des membranes V2, V4, V5 et V8.

Annexe 6. Perméances, perméabilités et sélectivités idéales des membranes V₂O₅/AAO

Tableau A 4 : Perméances et perméabilités des membranes V₂O₅/AAO pour les gaz He, CO₂ et N₂.

Membranes	Quantité V ₂ O ₅ (μmol)	Perméances			Perméabilités		
		He (GPU)	CO ₂ (GPU)	N ₂ (GPU)	He (barrer)	CO ₂ (barrer)	N ₂ (barrer)
V0-5	54,5	798 ± 2	131 ± 1	216 ± 2	278 ± 46	46 ± 8	75 ± 12
V0-10	108,7	105 ± 2	12,2 ± 0,1	19,3 ± 0,3	65 ± 7	8 ± 1	12 ± 1
V1	27,2	705 ± 7	519 ± 4	632 ± 3	115 ± 23	85 ± 17	103 ± 21
V2	32,7	3376 ± 13	644 ± 7	782 ± 6	331 ± 66	63 ± 13	77 ± 15
V3	38,0	4544 ± 20	647 ± 8	819 ± 6	1038 ± 208	148 ± 30	187 ± 37
V4	49,1	2188 ± 6	525 ± 8	644 ± 4	379 ± 76	91 ± 18	111 ± 22
V5	54,5	2138 ± 27	362 ± 1	470 ± 7	834 ± 167	141 ± 28	183 ± 37
V6	81,7	3110 ± 35	99 ± 3	125 ± 4	1526 ± 306	49 ± 10	61 ± 12
V7	108,7	960 ± 11	172 ± 1	220 ± 4	627 ± 126	112 ± 22	144 ± 29
V8	163,1	2772 ± 18	213 ± 6	278 ± 10	2813 ± 563	216 ± 44	282 ± 57

Tableau A 5 : Sélectivités idéales des membranes V₂O₅/AAO pour les paires de gaz He/N₂, He/CO₂ et CO₂/N₂.

Membranes	Quantité V ₂ O ₅ (μmol)	Sélectivités idéales		
		He/N ₂	He/CO ₂	CO ₂ /N ₂
V0-5	54,5	3,69 ± 0,04	6,09 ± 0,05	0,61 ± 0,01
V0-10	108,7	5,44 ± 0,13	8,62 ± 0,18	0,63 ± 0,01
V1	27,2	1,11 ± 0,01	1,36 ± 0,02	0,82 ± 0,01
V2	32,7	4,32 ± 0,04	5,24 ± 0,06	0,82 ± 0,01
V3	38,0	5,55 ± 0,05	7,03 ± 0,09	0,79 ± 0,01
V4	49,1	3,40 ± 0,02	4,17 ± 0,06	0,82 ± 0,01
V5	54,5	4,55 ± 0,09	5,91 ± 0,08	0,77 ± 0,01
V6	81,7	24,9 ± 0,8	31,4 ± 1,0	0,79 ± 0,03
V7	108,7	4,36 ± 0,09	5,58 ± 0,07	0,78 ± 0,01
V8	163,1	9,96 ± 0,36	13,0 ± 0,38	0,77 ± 0,04

Annexe 7. Analyses thermogravimétriques des phases gel et surnageant de la bentonite dans l'eau après centrifugation

Les courbes ATG des phases surnageant et gel, obtenues après centrifugation (et concentration de la phase surnageant à l'évaporateur rotatif) d'une suspension de bentonite dans l'eau à environ 50 g/L, sont données dans la Figure A 10. Ces analyses ont été faites sur le modèle TGA 55, TA Instrument Waters, en chauffant l'échantillon jusqu'à 250 °C avec une rampe de 5 °C/min dans l'air.

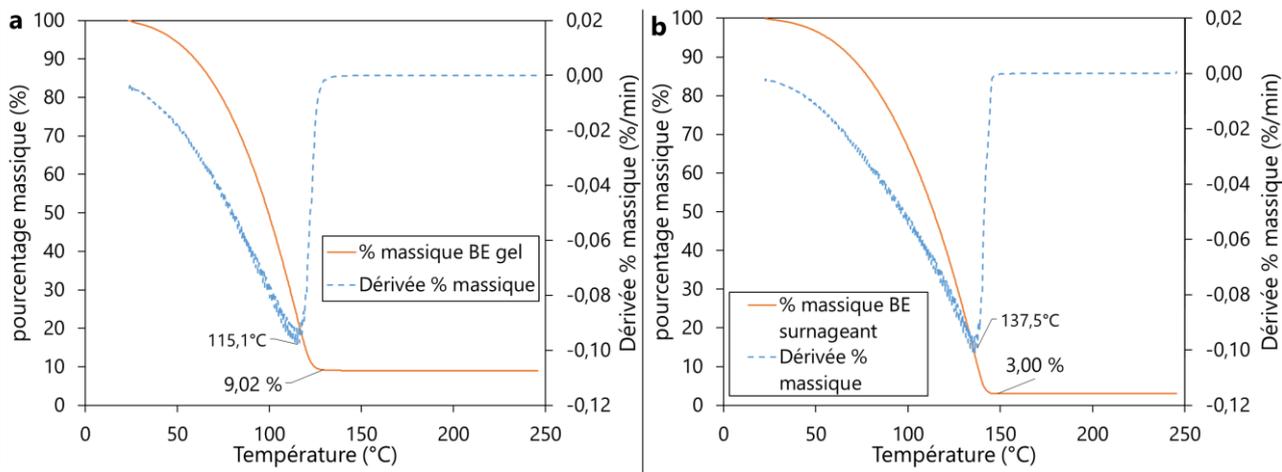


Figure A 10 : Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) donnant le pourcentage massique restant (ou la perte de masse, en trait plein, axe vertical de gauche) et la dérivée du pourcentage massique par rapport au temps (en pointillé, axe vertical de droite), en fonction de la température : (a) de la phase gel et (b) de la phase surnageant de la bentonite.

Annexe 8. Protocole de préparation de la cellule osmotique

Pour évaluer les performances de séparation des ions d'une membrane composite H3/PVDF, le système de test de séparation membranaire par osmose directe, présenté précédemment, a été utilisé. Pour rappel, ce système consiste en une cellule osmotique en forme de H composée de deux compartiments en verre, entre lesquels la membrane est coincée pour séparer les deux compartiments (rétentat et perméat). L'ensemble du système est maintenu par une pince, qui assure également son étanchéité.

La membrane entière de 47 mm de diamètre avait initialement été installée entre les deux compartiments avant de fermer le système avec la pince, comme photographié sur la Figure A 11a. Cependant, en raison de problèmes de diffusion et de fuites le long de la membrane à l'extérieur de la cellule, une amélioration du système a été réalisée. Cette amélioration a consisté à couper préalablement la membrane à la taille de la cellule, puis à la coller par de la colle silicone au compartiment perméat, côté substrat poreux de la membrane, comme schématisé sur la Figure A 11c. Enfin, après avoir fermé le système avec la pince, un ruban PTFE permet d'étanchéifier le tout au niveau de la jonction entre les deux compartiments, comme photographié sur la Figure A 11b. La découpe des membranes a été réalisée à l'aide d'un emporte-pièce disponible commercialement d'un diamètre standard de 28 mm.

Le rétentat, contenant les ions à séparer, a été introduit à l'aide d'une éprouvette graduée côté couche de nanomatériaux et le perméat a été introduit côté substrat poreux. Avant le remplissage de la cellule, les deux éprouvettes graduées contenant le perméat et le rétentat ont été pesées à l'aide d'une balance de précision et les éprouvettes, une fois vidées, ont été repesées pour connaître les masses, et par conséquent les volumes, exacts introduits. Les deux compartiments en verre ont été remplis simultanément à volume identique. Le volume de part et d'autre de la membrane est suffisant pour couvrir totalement la membrane pendant le temps du test, soit typiquement 42 mL par compartiment.

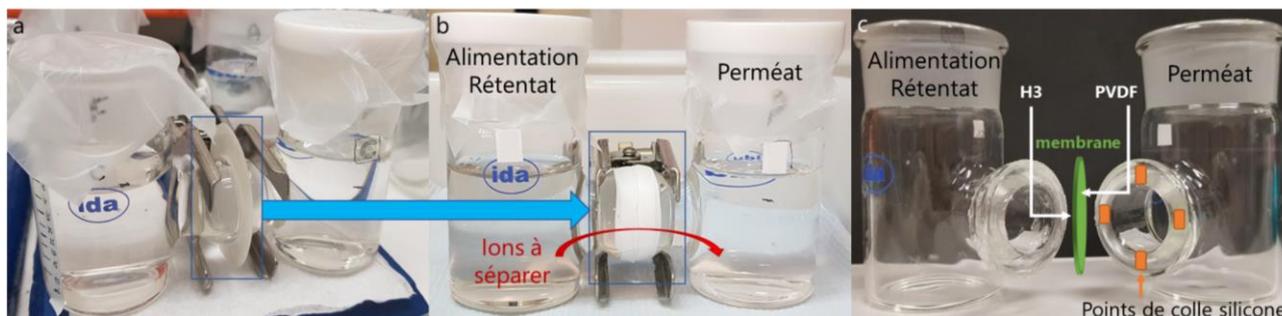


Figure A 11 : Photos de la cellule osmotique en forme de H : (a) avec la membrane entière, (b) avec amélioration de l'étanchéité du système avec découpage et collage de la membrane et fermeture au ruban PTFE, et (c) avec annotation décrivant la préparation de la cellule.

Annexe 9. Rayons hydratés et énergies libres de Gibbs d'hydratation des espèces chimiques étudiées

Dans le Tableau A 6, les rayons hydratés et ioniques (à titre indicatif) et les énergies libres de Gibbs d'hydratation des espèces chimiques étudiées y sont listés.

Tableau A 6 : Rayons hydratés, ioniques et énergies libres de Gibbs d'hydratation pour les espèces chimiques étudiées.

	Rayon hydraté (Nightingale ³³³) (Å)	Rayon hydraté (Marcus ³³⁴) (Å)	Rayon ionique (Marcus) (Å)	Énergie libre de Gibbs d'hydratation (Marcus) (kJ/mol)
Ag ⁺	3,41	2,12	1,15	-430
Pb ²⁺	4,01	2,61	1,18	-1425
Li ⁺	3,82	2,41	0,69	-475
Ni ²⁺	4,04	3,02	0,69	-1980
Cu ²⁺	4,19	2,97	0,73	-2010
Co ²⁺	4,23	2,95	0,75	-1915
Mn ²⁺	4,38	2,86	0,83	-1760
Fe ³⁺	4,57	3,53	0,65	-4265
Al ³⁺	4,75	3,77	0,53	-4525
K ⁺	3,31	2,12	1,38	-295
Na ⁺	3,58	2,18	1,02	-365
Ca ²⁺	4,12	2,71	1,00	-1505
Mg ²⁺	4,28	2,99	0,72	-1830
sucrose	5,01 ³⁵⁰			N.A.

Annexe 10. Synthèse et caractérisation du précurseur $K_3Sb_3P_2O_{14}$ à haute température par voie solide

La synthèse du solide $K_3Sb_3P_2O_{14}$, précurseur de H3, a été réalisée à haute température par voie solide, suivant la réaction décrite par l'Equation A 1 :

Equation A 1



Les réactifs de la réaction sont disponibles commercialement. $2,24 \cdot 10^{-1}$ mol de $NH_4H_2PO_4$ (Prolabo), $1,66 \cdot 10^{-1}$ mol de Sb_2O_3 (Merck) et $3,32 \cdot 10^{-1}$ mol de KNO_3 (Prolabo) ont été broyés et chauffés dans un creuset en platine à 300 °C pendant 10 h (rampe de 50 °C/h) puis à 1000 °C pendant 48 h.

La Figure A 12 fournit le diffractogramme des rayons X de la poudre de K3 synthétisée, mesurée sur un diffractomètre à poudre (D2 Phaser, Bruker, Cu K- α , $\lambda = 0,1541$ nm), et le diffractogramme théorique (COD – 1545655).

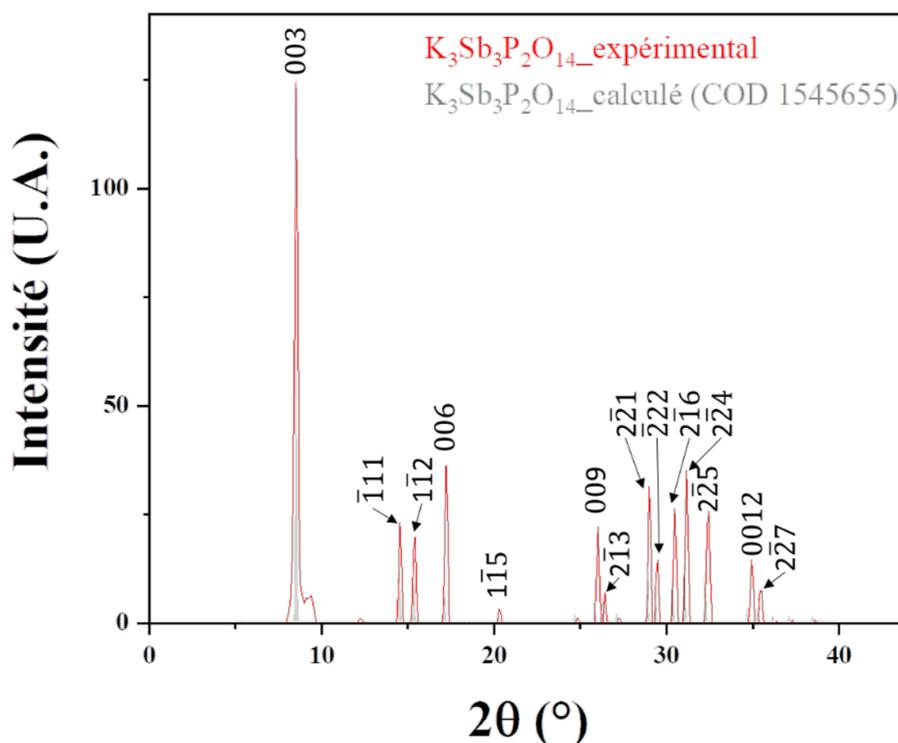


Figure A 12 : Diffractogrammes des rayons X expérimental de $K_3Sb_3P_2O_{14}$ et théorique calculé à partir de la fiche COD-1545655 sur une anode au cuivre et indexation des indices hkl des plans de diffraction des pics (tiré de Cherni¹⁰⁷).

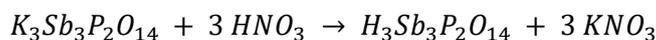
⁸ Les produits de la décomposition de la réaction n'ayant pas été reportés dans la littérature, les coefficients de l'équation n'ont été équilibrés que sur les éléments K, Sb et P.

Annexe 11. Synthèse de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ par échange ionique

La deuxième et la troisième étape de la synthèse de $H_3Sb_3P_2O_{14}$, c'est-à-dire l'échange cationique de K^+/H^+ et le lavage et séchage de H3, sont décrites dans cette annexe.

L'équation de l'échange ionique est rappelée dans l'Equation A 2.

Equation A 2



3 L de solution d'acide nitrique à 7,5 M (trois fois 1 L) ont été préparés à partir d'acide nitrique à 70 % (ACS reagent, Merck) par dilution dans l'eau.

1^{er} échange ionique : le produit K3 préalablement synthétisé (20,45 g) a été réduit en poudre dans un mortier sous hotte puis introduit dans un erlenmeyer d'1 L contenant 1 L de la solution d'acide nitrique à 7,5 M. L'erlenmeyer a été placé dans un bain d'huile à 50 °C (température contrôlée par une sonde) et monté d'un réfrigérant à eau. Le mélange réactionnel a été mis sous agitation magnétique (280 rpm) pendant 24 h. Une photo du montage de la synthèse est proposée dans la Figure A 13.

1^{ère} centrifugation : le mélange réactionnel a été partagé dans plusieurs tubes à centrifuger et centrifugé pour 2 min à 4500 g. Le surnageant transparent a été retiré.

2^{ème} échange ionique : le solide blanc après centrifugation a été récupéré et dispersé dans 1 L de solution de HNO_3 à 7,5 M et le mélange réactionnel a été remis à chauffer pendant 24 h à 50 °C dans les mêmes conditions que le 1^{er} échange.

2^{ème} centrifugation : dans les mêmes conditions que la première.

3^{ème} échange ionique : même montage mais à 80 °C au lieu de 50 °C et pendant 2 jours.

3^{ème} centrifugation : pendant 3 min au lieu de 2 min, à la même vitesse de rotation (4500 g).

Lavages à l'éthanol : après avoir retiré le surnageant après la troisième centrifugation, le solide récupéré a été réparti dans cinq tubes à centrifuger de 50 mL, et 40 mL d'éthanol (96 %, Merck) ont été ajoutés à chaque tube. Après agitation manuelle vigoureuse et 30 min d'agitation sur une plaque vibrante, le mélange a été centrifugé pendant 3 min à 5000 g. Le pH du surnageant a été contrôlé au papier pH avant de le retirer et l'opération a été renouvelé 6 fois jusqu'à ce que le pH du surnageant soit neutre.

Séchage : Le solide blanc a été récupéré dans un flacon en verre et placé à l'étuve à 70 °C pendant environ 24 h.

La synthèse a été réalisée en laboratoire de chimie, sous hotte avec port des EPI (équipements de protection individuelle), soit des gants (nitrile et néoprène), des lunettes de sécurité et une blouse.

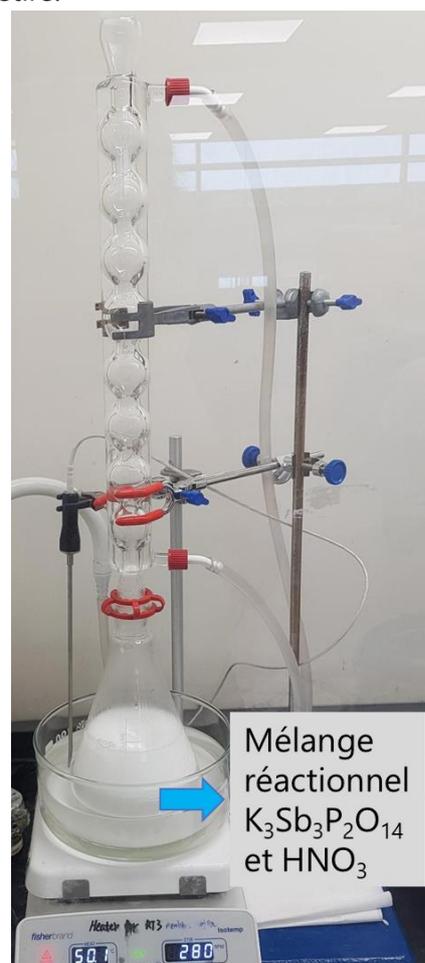


Figure A 13 : Photo du montage de la synthèse de H3 à partir de K3 par échange ionique.

Annexe 12. Analyses thermogravimétriques des phases gel et surnageant de H3 dans l'eau après centrifugation

Les courbes ATG des phases surnageant et gel, obtenues après centrifugation d'une suspension de H3 dans l'eau à 10 g/L, sont données dans la Figure A 14. Ces analyses ont été faites sur le modèle TGA 55, TA Instrument Waters, en chauffant l'échantillon jusqu'à 250 °C avec une rampe de 5 °C/min dans l'air.

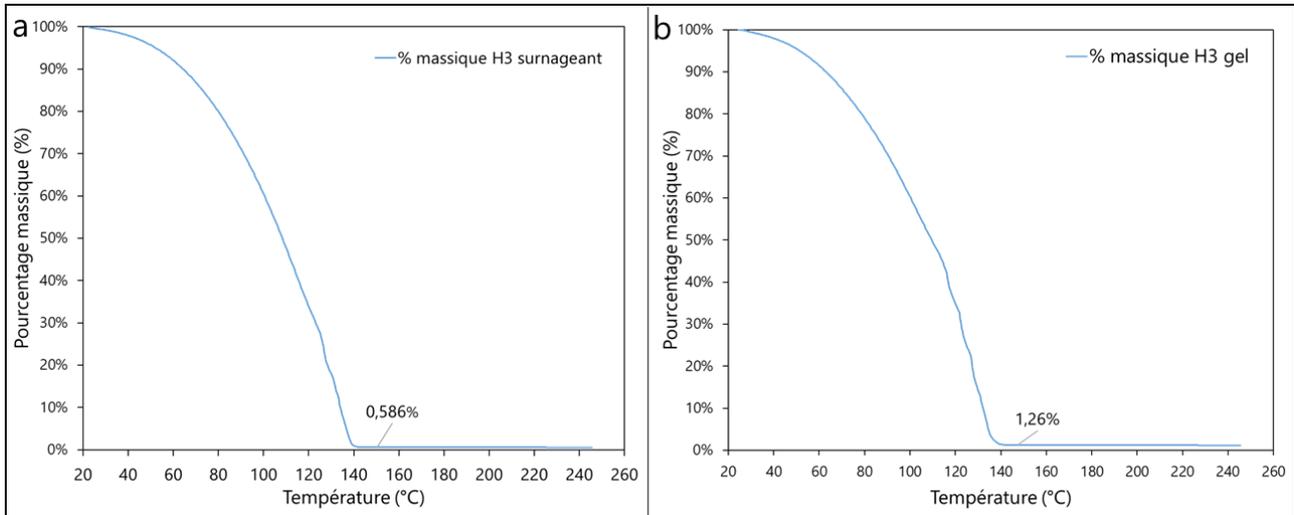


Figure A 14 : (a) et (b) courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) donnant le pourcentage massique restant en fonction de la température des phases H3 surnageant et gel, respectivement.

Annexe 13. Images MEB d'une membrane composite H3/PVDF

Les images MEB d'une membrane composite H3/PVDF préparée à partir de la phase gel sont fournies dans la Figure A 15. Les mesures d'épaisseurs réalisées à l'aide du logiciel Zeiss sur plusieurs zones de l'échantillon ont été moyennées pour déterminer l'épaisseur de la membrane.

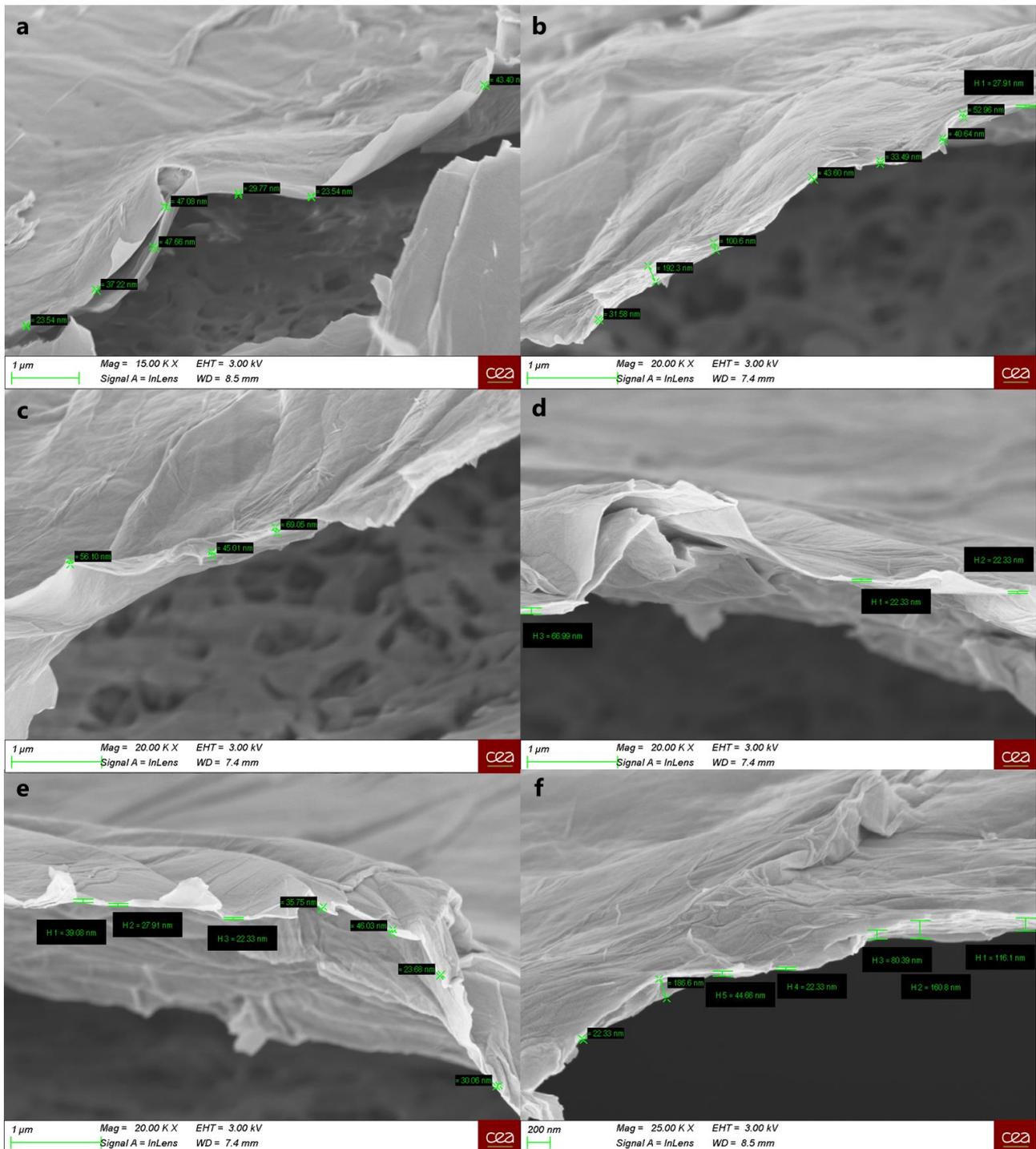


Figure A 15 : Images MEB de plusieurs zones d'une membrane hybride H3/PVDF vue de côté (tranche) : (a) grossissement x15 000 ; (b)-(e) x20 000 ; (f) x25 000. Annotation de la mesure des épaisseurs avec le logiciel Zeiss.

Annexe 14. Rapide étude de l'effet de la température sur les performances de séparation de membranes hybrides H3/PVDF

Une étude en cellule osmotique des performances de séparation de membranes hybrides H3/PVDF, de type H3-S-1-7, c'est-à-dire préparées à partir de la phase surnageant à 1 g/L et 7 mL, a été réalisée à trois températures différentes : température ambiante (20 °C), 35 °C et 50 °C. Pour atteindre ces températures, les cellules osmotiques à 35 et 50 °C ont été placées sur des plaques chauffantes, avec une mesure de la température par une sonde plongée dans un bain d'huile posé sur chaque plaque chauffante. Cette étude a été réalisée avec une solution d'alimentation contenant quatre ions métalliques, Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} , à concentration égale de 10,0 mmol/L dans HNO_3 1,0 M (perméat : HNO_3 1,0 M). La variation de volume par évaporation des solutions à travers le parafilm étant trop importante à 50 °C (21 % de perte contre 7 % à 35 °C et 2 % à 21 °C), les résultats de séparation à cette température n'étaient pas exploitables. Un dispositif de test plus étanche serait alors nécessaire pour une étude à 50 °C ou plus. La perte de volume par évaporation à 35 °C n'est également pas négligeable mais elle a été prise en compte dans le calcul de la quantité de matière dans le perméat.

Les flux de perméation des ions à travers les membranes sont donnés Figure A 16a, montrant une augmentation des flux pour tous les ions lorsque la température augmente. L'augmentation de la température peut potentiellement altérer la couche de nanomatériaux, ou augmenter la distance interfeuille, pouvant expliquer cette augmentation du flux de perméation des ions. La sélectivité de la membrane entre l'argent et les autres ions a diminué par l'augmentation de la température (voir Figure A 16b).

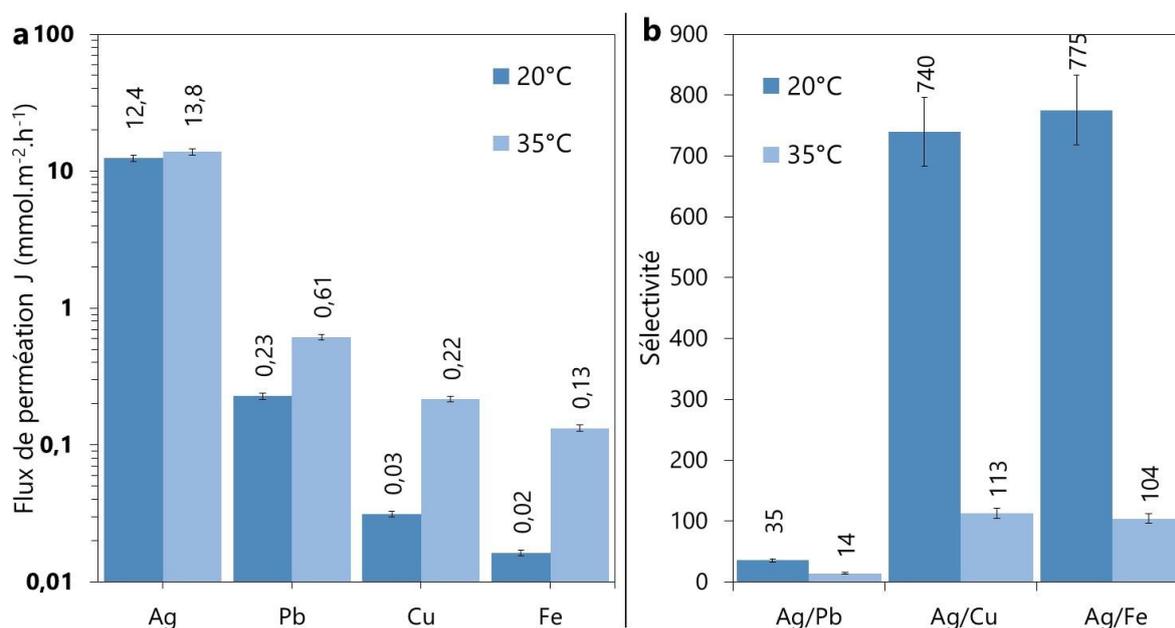


Figure A 16 : (a) Flux de perméation des ions Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} (échelle logarithmique) et (b) sélectivités à l'argent à travers des membranes composites H3/PVDF, après 72 h de test à 20 et 35 °C.

Annexe 15. Dispositif de mise sous agitation de la cellule osmotique

L'étude de l'influence de l'agitation sur la vitesse de perméation des ions a été réalisée avec le dispositif photographié sur la Figure A 17a, proposé par Thibault Rosier, stagiaire en Master 2 sous mon co-encadrement. Ce système consistait à utiliser deux agitateurs magnétiques, un pour agiter le perméat et l'autre pour le rétentat. Un seul agitateur pouvait suffire à agiter les deux compartiments mais les deux barreaux étaient alors attirés vers le centre de la cellule osmotique par l'aimant et pouvaient risquer d'endommager la membrane en tournant. Il a alors été proposé d'installer un agitateur en position habituelle, à l'horizontal, sur lequel le compartiment du perméat était centré, et un autre agitateur en position verticale pour le rétentat. Cette position, bien qu'inhabituelle, a toutefois permis la rotation du barreau aimanté dans le rétentat.

Ce dispositif n'étant pas utilisable à long terme, monopolisant, entre autres, deux agitateurs magnétiques par cellule osmotique, un autre système d'agitation des cellules osmotiques a été imaginé et conçu, avec l'aide d'autres doctorants (Drs Fabien Olivier et Nicolas Charpentier) et Philippe Surugue, technicien. Le concept de ce dispositif consiste à faire tourner le barreau aimanté dans chaque compartiment grâce à un aimant fixé sur l'hélice d'un ventilateur positionné directement sous le compartiment. Ce dispositif est présenté dans la Figure A 17b-c, constitué de deux ventilateurs axiaux (marque RS, 1,2 W, 11,9 m³/h) placés dans un support en impression 3D, sur lequel la cellule osmotique est déposée. Un régulateur de vitesse du ventilateur et un interrupteur ont été ajoutés au système pour faire varier la vitesse de l'hélice et donc du barreau aimanté, et faciliter son utilisation. Cependant, quelques ajustements sont encore à prévoir pour permettre une agitation homogène et constante des barreaux aimantés. En effet, l'aimant fixé sur le ventilateur, devant être puissant pour entraîner le barreau aimanté, il perturbe le fonctionnement et la rotation du ventilateur. Des ventilateurs axiaux avec un couple/une puissance plus importante seraient nécessaires pour permettre une agitation correcte.

Il existe également des agitateurs magnétiques multipostes de différentes tailles, disponibles dans le commerce, qui pourraient être utilisés pour agiter ces cellules osmotiques.

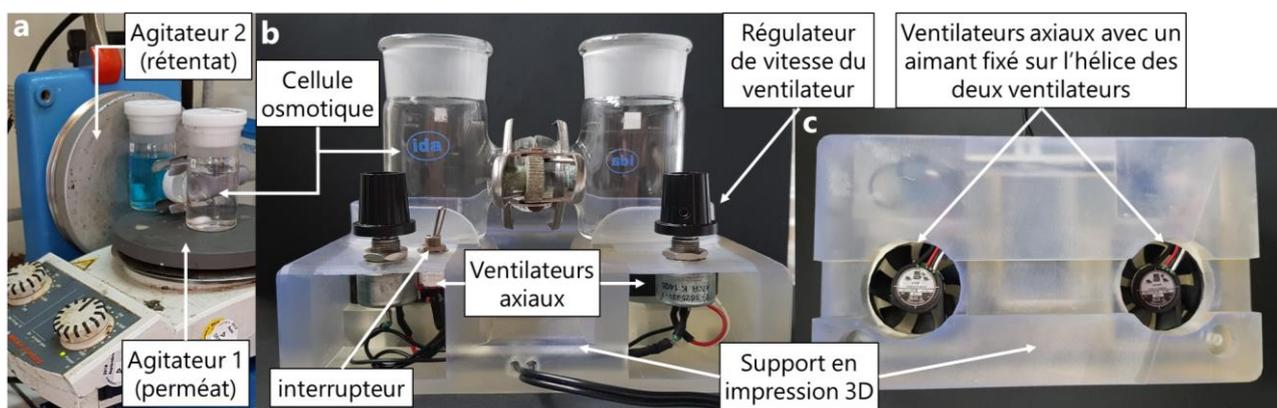


Figure A 17 : (a) Dispositif de mise sous agitation de la cellule osmotique utilisé pour l'étude rapide de l'impact de l'agitation sur la vitesse de perméation des ions ; (b) dispositif imaginé et conçu pour de futurs tests de perméation des ions en cellule osmotique sous agitation, vu de face ; (c) dispositif (b) vu du dessous.

Annexe 16. Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité

Cette annexe est un extrait révisé du rapport de stage de Master 2 de Thibault Rosier, qui a réalisé les simulations par DFT.⁴⁹²

A16.1. Approximations dans le modèle DFT

Trois approximations majeures, listées ci-dessous, s'ajoutent à l'astuce de calcul Hohenberg-Kohn, pouvant faire partie des remises en cause du modèle si celui-ci donne des résultats différents des observations expérimentales.

- Born-Oppenheimer : dans le système à plusieurs corps, composé des noyaux et des électrons, les noyaux sont considérés fixés avec une charge ponctuelle. C'est une approximation justifiée par le rapport de masse supérieur à 1000 entre un électron et un noyau d'atome.^{399,401}
- Pseudo-potentiel : Seule la densité électronique des électrons de valence est prise en compte dans les orbitales moléculaires. L'influence du nuage de valence est négligée sur les électrons de cœur qui occupent donc les orbitales atomiques calculées pour l'atome isolé. L'influence des électrons de cœur sur le nuage de valence prend la forme d'un pseudo-potentiel, très proche du potentiel exact dans les zones éloignées du noyau et fortement lissée dans les zones proches du noyau, où les électrons de valence ont peu de probabilité d'être localisés. Ce lissage supprime les hautes fréquences spatiales de la décomposition en ondes planes du potentiel pour économiser de la capacité computationnelle.^{399,401}
- Potentiel d'échange-corrélation : C'est une interaction de nature purement quantique (sans équivalent classique) qui apparaît dans la prise en compte des interactions entre électrons notamment liés à leur spin. Le standard de la littérature à ce sujet est l'approximation du gradient généralisé, notamment « Perdew, Burke, and Ernzerhof » qui est un potentiel non empirique assez versatile.⁴⁹³

A16.2. Implémentation de la DFT

A16.2.1. Logiciel CP2K

Pour implémenter la DFT en pratique, le logiciel CP2K^{494,495} a été utilisé, un logiciel open source de référence très utilisé dans la littérature, bénéficiant de ressources nombreuses en ligne et d'une documentation très fournie.

CP2K utilise une base mixte d'ondes gaussiennes et planes pour approximer les fonctions d'ondes des orbitales moléculaires. Une cellule primitive, dans laquelle sont paramétrées les positions des atomes, est soumise à des conditions aux limites périodiques, c'est-à-dire qu'elle interagit avec des images virtuelles d'elle-même disposées périodiquement dans l'espace. Cette périodicité facilite grandement les calculs puisque ceux-ci peuvent être faits dans l'espace de Fourier en décomposant des fonctions d'ondes comme des ondes planes.

Pour représenter et simuler le matériau 2D H3 dans la cellule primitive, ses paramètres de maille (a, b, c et alpha, beta, gamma) ont été fournis à CP2K pour reproduire le réseau cristallin. Cette représentation est intuitive pour une structure naturellement périodique comme la maille élémentaire d'un cristal. Pour réaliser des simulations/calculs sur un feuillet isolé de H3, il a été nécessaire d'augmenter la taille de la cellule primitive selon z jusqu'à ce que les feuillets soient considérés trop éloignés pour interagir entre eux. La même astuce a été utilisée pour une molécule isolée mais dans les 3 directions cartésiennes.

A16.2.2. Script CP2K

En pratique, CP2K est un script précompilé à exécuter sur un fichier input via un invité de commande Linux. Il génère un ou plusieurs fichiers output dans lesquels sont détaillées les étapes de calcul et les données générées. C'est dans le fichier input qu'il est indiqué, avec une syntaxe spécifique à CP2K, tous les paramètres de la simulation. Ils sont les leviers d'ajustement du compromis entre réalisme de la simulation et capacité computationnelle. Les plus importants sont détaillés ci-dessous :

- Type de simulation :
 - o ENERGY : calcul de l'énergie de l'état fondamental. Il permet de quantifier la stabilisation apportée par une liaison covalente donc la délocalisation d'une orbitale atomique sur deux atomes. Nous pouvons également comparer plusieurs conformations spatiales pour la même composition dans une molécule.
 - o GEO_OPT : Optimisation géométrique (GO). À chaque étape, CP2K calcule l'énergie de la molécule puis déplace les atomes de la molécule pour minimiser l'énergie, c'est-à-dire trouver la géométrie optimale.
- COORD : position xyz des atomes dans la maille. Positions initiales pour l'optimisation géométrique.
- CELL : dimensions abc et angles des vecteurs de la cellule primitive.
- MAX_SCF : contrôle le nombre d'étapes maximal en cas de non-convergence du champ auto-cohérent (SCF = Self Consistent Field) lors du calcul de l'énergie. Ce paramètre est quasiment proportionnel à la durée nécessaire à la simulation pour les cas de convergence difficile.
- COMPONENTS_TO_FIX : désigne les atomes qui ne doivent pas être déplacés dans le cas d'une optimisation géométrique. En pratique, dès que le nombre d'atomes non fixés est trop grand, l'algorithme de GO n'arrive plus à converger à cause du trop grand nombre de degrés de liberté.
- GEO_OPT / MAX_ITER : contrôle le nombre d'étapes maximal que l'algorithme de GO effectue avant d'abandonner, s'il n'est pas passé en dessous du seuil de variabilité qui caractérise la convergence.
- CUTOFF, N_GRIDS et REL_CUTOFF⁴⁹⁶ : CUTOFF définit l'énergie limite des ondes planes pour la décomposition en Fourier donc la résolution spatiale minimale pour l'échantillonnage. Parmi les fonctions gaussiennes à échantillonner, seules les plus pointues auront besoin d'une grande résolution spatiale donc un petit pas d'échantillonnage. L'algorithme QUICKSTEP utilisé par CP2K propose un mapping de la grille d'échantillonnage en fonction de la finesse de la gaussienne : le nombre de grilles est contrôlé par N_GRIDS et l'augmentation de la grossièreté de la grille pour les gaussiennes larges est contrôlée par REL_CUTOFF.
- BASIS SET et POTENTIEL : font le lien avec les autres fichiers à joindre à côté du fichier d'input dans lesquels sont consignées les données sur les pseudo-potentiels, la méthode de calcul du terme d'échange-corrélation et la base de vecteurs choisie. Les pseudo-potentiels GTH (Goedecker, Teter and Hutter), souvent utilisés dans la littérature, ont été utilisés. CP2K consigne les pseudo-potentiels utilisables pour chaque atome.⁴⁹⁷ Une démarche similaire a été adoptée pour le choix de la base de vecteurs⁴⁹⁸ et du terme d'échange-corrélation, dont les plus récurrents sont également disponibles dans la documentation CP2K.

A16.3. Modélisation de H₃Sb₃P₂O₁₄

A16.3.1. Structure

Les paramètres de maille de K3 décrits par Piffard *et al.*¹⁴⁵ et disponibles dans la base de données COD (n°1545655) ont été utilisés pour représenter le matériau H3, en remplaçant les atomes de potassium par des atomes d'hydrogène, la structure covalente du feuillet anionique étant la même pour le matériau K3 ou H3.

A16.3.2. Occupation partielle

Dans la maille élémentaire de H3, il y a 4 sites pour l'atome d'hydrogène, d'occupations partielles d'environ 0,70 pour deux sites et 0,80 pour deux autres sites, pour trois H⁺ au total. Cependant, dans une maille simulée, les atomes ont forcément une occupation pleine de 1 ou vide de 0. Il y a alors 3 scénarii :

- Occupation exacte : en utilisant 10 mailles élémentaires composant la cellule primitive de cp2k, il est possible de retrouver statistiquement les occupations partielles exactes.
- Occupation approchée : en utilisant 4 mailles élémentaire avec 0,75 d'occupation partielle sur chaque site.
- Occupation encore plus approchée : en utilisant 1 seule maille primitive, il faut retirer totalement un site.

Les capacités computationnelles nécessaires à la simulation d'une cellule à 10 mailles sont trop élevées pour que cette solution soit considérée. La différence d'énergie de la structure après optimisation géométrique entre les deux dernières approximations a été calculée, ~39,4 kJ.mol⁻¹, ce qui n'est pas négligeable mais qui est une erreur systématique toujours dans le sens de la sous-estimation de l'énergie. La structure réelle avec une meilleure répartition des ions sur les sites est plus stable. Le modèle à une seule maille, utilisant moins de capacité computationnelle, a été choisi et cette approximation/erreur est rediscutée dans les résultats.

A16.3.3. Hydratation de la membrane

Les données cristallographiques fournies par Piffard *et al.* correspondent à un solide hydraté avec quelques atomes intercalés entre les feuillets donc il peut exister des différences mineurs dans le cas d'un solide sec mais cela ne devrait pas affecter la structure covalente des feuillets.

A16.3.4. Feuillet isolés

La cellule primitive, créée à partir des données de la maille élémentaire de H3, présente selon z un empilement de 3 feuillets en quinconce. Il est possible de réduire la maille à un seul feuillet mais les feuillets se feront symétriquement face d'une cellule primitive à l'autre, car ils ne seront donc plus en quinconce. Ils ne seront alors pas dans la conformation d'énergie minimale. Cette approximation a été utilisée pour le modèle du feuillet isolé, avec une forte distance interfeuillet (> 10 Å, typiquement 15 Å) entre le feuillet et son image périodique, où l'alignement des feuillets selon z est négligeable dans le calcul énergétique.

A16.3.5. Fixation des atomes du feuillet anionique

Pour les simulations d'optimisation géométrique, comme évoqué en A16.2.2, un degré de liberté trop important empêche la convergence du calcul. Il a alors été décidé de fixer dans l'espace tous les atomes du feuillet anionique. Seuls les protons et les cations (lors de l'échange cationique) restaient mobiles.

A16.3.6. Algorithme de calcul de l'énergie

La méthode par défaut dans CP2K de Lapack-Jacobi a été remplacée par une méthode de convergence un peu plus lente appelée « orbital transformation », puisque le calcul de l'énergie SCF ne convergeait pas sur certaines mailles comme H3. Il a été confirmé sur les mailles où les 2 méthodes convergeaient qu'elles donnaient significativement le même résultat à savoir une différence d'énergie inférieur à 0,1 kJ.mol⁻¹ entre les 2 méthodes.

A16.3.7. Paramètres de convergence

Après de nombreux tests, les paramètres de convergence sur les dérivés de K3 ont été ajustés à

CUTOFF = 300 Ry (Ry est l'unité par défaut), REL_CUTOFF = 60 Ry, N_GRIDS = 4, MAX_SCF = 100 pour les GO et 1000 pour les ENERGY, MAX_ITER = 100.

A16.4. Tests de validité du système/modèle et résultats

Pour vérifier la validité et le réalisme du modèle créé, comprenant différentes approximations permettant de limiter les besoins computationnels, de premiers tests ont été réalisés pour confronter les résultats de systèmes simulés « simples » à des données expérimentales, avant de réaliser des simulations plus complexes.

Concernant les ordres de grandeur, une différence d'énergie de l'ordre ou supérieure à 10 kJ.mol^{-1} est déjà significative. C'est à mettre en perspective avec la différence d'énergie entre une optimisation géométrique ayant convergé ou non qui peut être de l'ordre de 1000 kJ.mol^{-1} .

A16.4.1. Structure simulée de $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$

Pour confirmer la validité du calcul énergétique, une première idée a été de lancer une optimisation géométrique sur la structure mesurée empiriquement par Piffard *et al.* pour voir si elle correspond déjà à un minimum. D'après les données cristallographiques, la distance interlamellaire pour le solide hydraté est de $10,312 \text{ \AA}$. Une simulation du feuillet de K_3 paramétré à $10,5 \text{ \AA}$ est optimisée géométriquement en seulement 10 étapes (convergence très rapide) avec une différence avec la configuration expérimentale calculée à $36,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La représentation de la cellule primitive sur le logiciel OVITO avant et après optimisation géométrique est proposée dans la Figure A 18. Cette valeur est à mettre en perspective avec les optimisations géométriques avec des distances plus courtes, comme $7,0 \text{ \AA}$, où le repositionnement des ions permet de gagner plus de 1000 kJ.mol^{-1} .

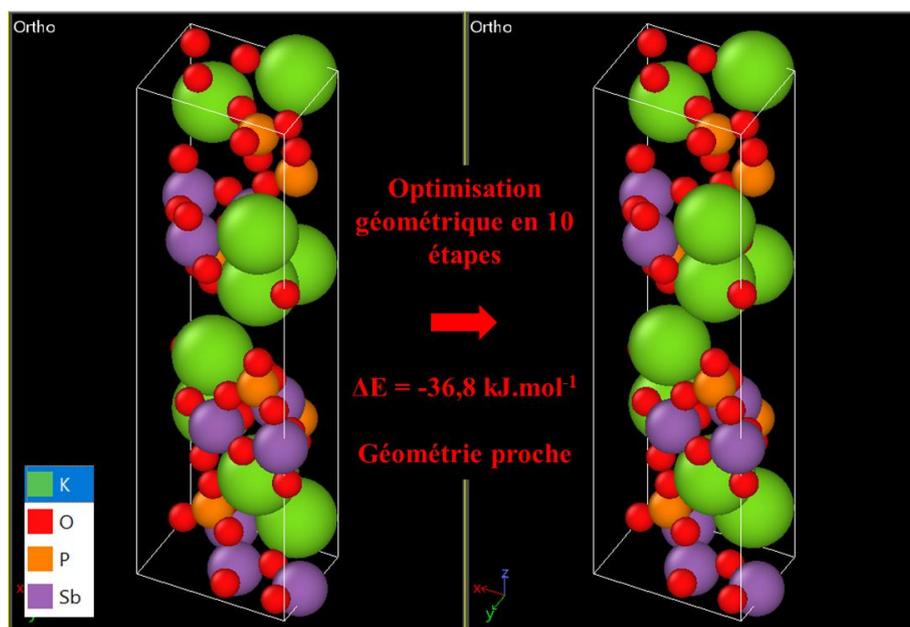


Figure A 18 : Représentation de la cellule primitive (maille de K_3), avant et après optimisation géométrique par DFT (CP2K), sur le logiciel OVITO⁴⁹⁹. (Figure tirée de Rosier⁴⁹²)

A16.4.2. Puit de potentiel au niveau du pore

Un feuillet de $\text{AgH}_2\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, obtenu hypothétiquement suivant l'équation $\text{Ag}^+ + \text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AgH}_2\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ par échange ionique de H^+ par Ag^+ , a été simulé. Chaque proton a été placé sur un site ordinaire de la maille (hors pore). L'argent a été aligné avec le pore, à différentes coordonnées z autour de la position z du pore, variant de -15 à $+15 \text{ \AA}$ pour une cellule primitive de 30 \AA et de $-7,5$ à $+7,5 \text{ \AA}$ pour une cellule primitive de 15 \AA . Les résultats de la simulation montrent une position

de stabilisation du cation dans le pore, comme observé dans la Figure A 19, avec un puit de potentiel centré en $z = 0$ (position du pore).

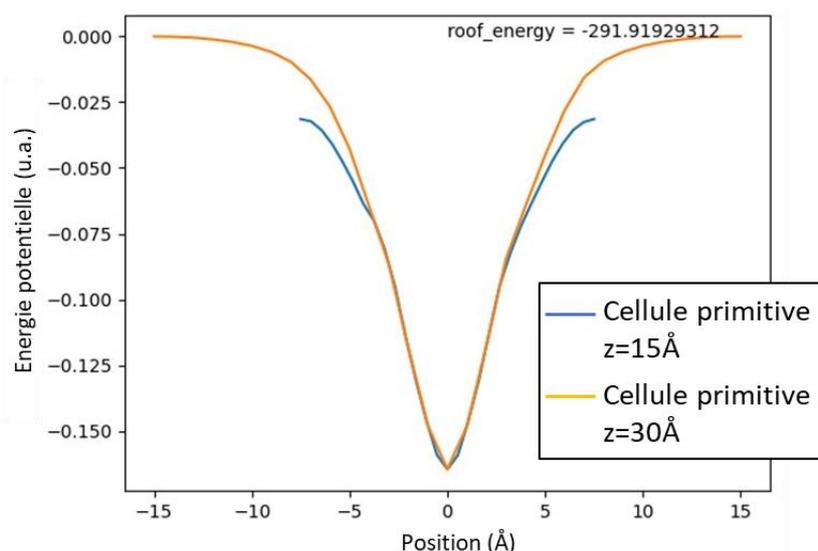


Figure A 19 : Simulation du puit de potentiel auquel est soumis Ag^+ dans le cas d'une cellule primitive de 15 Å (bleu) et de 30 Å (jaune). (Figure adaptée de Rosier⁴⁹²)

A16.4.3. Cations en surplus

Dans ce test, les 4 sites de l'hydrogène de la maille élémentaire sont occupés avec trois protons H^+ et un cation mono-, bi- ou trivalent (Ag^+ , Li^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+}) placé initialement dans le pore du feuillet anionique, créant un déficit de 1, 2 ou 3 électrons dans la maille, pour observer l'évolution du système. Dans le cas d'un cation Cu^{2+} , comme présenté dans la Figure A 20, deux protons quittent le feuillet pour compenser le déficit d'électrons, stabilisant le feuillet (minimisation de l'énergie).

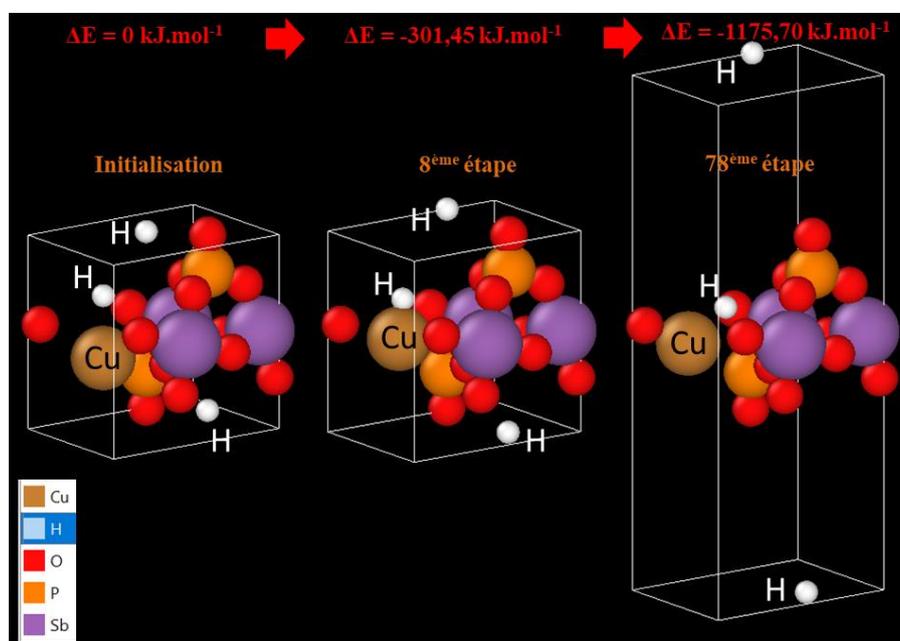


Figure A 20 : Représentation de la cellule primitive, avant et après optimisation géométrique par DFT (CP2K) d'une maille en déficit d'électrons (charge totale $+2 e^-$), sur le logiciel OVITO⁴⁹⁹. (Figure adaptée de Rosier⁴⁹²)

Les mêmes tests conduits avec les autres cations conduisent à des résultats similaires en cohérence avec leur charge. L'introduction de Fe^{3+} , par exemple, chasse 3 protons de la membrane et l'introduction d' Ag^+ en chasse 1 seul. Ces tests simulent ainsi la stabilité de structures $\text{MH}_2\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$,

MHSb₃P₂O₁₄ et MSb₃P₂O₁₄ en fonction de la charge du cation M, respectivement +1, +2 et +3.

A16.5. Bilan thermodynamique sur M₃Sb₃P₂O₁₄ (M = Na, K, Rb, Cs)

Le bilan énergétique de l'échange cationique, réalisé pour les ions métalliques comme expliqué dans le texte principal, a tout d'abord été réalisé pour les ions alcalins Na⁺, K⁺, Rb⁺ et Cs⁺, toujours sur le modèle d'un feuillet isolé. Les différences d'énergies obtenues ont été comparées aux énergies libres de Gibbs ΔG de l'échange cationique avec H₃ fournis par Decaillon *et al.*³⁹³ (données pour Li⁺ non calculées par Decaillon *et al.*).

Tableau A 7 : Tableau comparatif des bilans énergétiques de l'échange cationique pour M₃Sb₃P₂O₁₄ (M= Na, K, Rb, Cs) déterminés par Decaillon *et al.* et par DFT dans ces travaux utilisant le modèle du feuillet isolé. (Tableau tiré de Rosier⁴⁹²)

Atome	ΔG échange cationique ³⁹³ (kJ.mol ⁻¹)	ΔE bilan (modèle du feuillet isolé) (kJ.mol ⁻¹)
Na	-7,88	-140,57
K	-9,21	-163,79
Rb	-12,61	-164,93
Cs	-14,14	-171,57

L'énergie déterminée en feuillet isolé est l'énergie structurale avec une distance interfeuillet de 15 Å, considérée très proche de l'énergie à distance infinie entre les feuillets (modèle du feuillet isolé). Les données de Decaillon *et al.* sont une extrapolation à dilution infini des constantes thermodynamiques de l'échange cationique.

Les résultats par DFT montrent tout d'abord, comme dans la littérature, que la substitution des H⁺ par les cations alcalins est thermodynamiquement favorable. En revanche, l'ordre de grandeur est bien différent avec des énergies simulées 10 fois supérieures aux mesures thermodynamiques, bien que le bilan d'énergie par DFT soit dans le bon ordre entre les ions alcalins, avec un échange plus favorable pour le césium que pour le sodium par exemple (Cs>Rb>K>Na).

A16.6. Bilan thermodynamique sur MH_(3-x)Sb₃P₂O₁₄ (M = Ag, Pb, Li, Cu, Ni, Co, Mn, Fe et Al; x = charge du cation M)

Les données énergétiques du bilan thermodynamique de l'échange cationique H⁺/ions métalliques sont rassemblées dans le Tableau A 8. La différence d'énergie libre totale de l'échange cationique pour chaque ion/structure est calculée avec l'Equation A 3.

Equation A 3

$$\Delta G_{total} = E_{structure, MH(3-x)} + x \times (E_{H(g)} + E_{ionisation, H} + E_{solvation, H^+}) - [E_{M(g)} + E_{structure, H_3} + E_{ionisation, M} + E_{solvation, M^{x+}}]$$

où E_{structure, MH(3-x)}, E_{structure, H₃}, E_{H(g)} et E_{M(g)} sont les énergies structurales des feuillets isolés de MH_(3-x)Sb₃P₂O₁₄, de H₃Sb₃P₂O₁₄ et des atomes isolés gazeux H_(g) et M_(g) respectivement ; E_{ionisation, H} et E_{ionisation, M} sont les énergies d'ionisation de H⁺ et M^{x+} (E_{ionisation, M} est la somme des énergies d'ionisation pour chaque perte d'un électron, selon le degré d'oxydation initiale de l'ion) ; et E_{solvation, H⁺} et E_{solvation, M^{x+}} sont les énergies de solvation de H⁺ et M^{x+}.

Tableau A 8 : Données thermodynamiques de la littérature (énergies d'ionisation et de solvation), énergies structurelles des réactifs et produits (E atome et E structure) de l'échange cationique simulées par DFT et bilan énergétique thermodynamique de la réaction (E total). (Tableau adapté de Rosier⁴⁹²)

Atome	E atome	Ion	Nombre d'oxydation	E ionisation	E solvation	Structure	E structure	E total
	kJ.mol^{-1}			kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}		kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
H	-1309,0	H^+		1312,00	-1050,00	$\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	-671791,1	
Na	-125708,2	Na^+	1	495,80	-365,00	$\text{NaH}_2\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	-796393,9	-72,4
K	-74133,9	K^+	1	418,80	-295,00	$\text{KH}_2\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	-744789,1	-34,9
Rb	-63114,3	Rb^+	1	403,00	-275,00	$\text{RbH}_2\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	-733774,4	-44,0
Cs	-52758,2	Cs^+	1	375,70	-250,00	$\text{CsH}_2\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	-723419,7	-43,1
Li	-19463,5	Li^+	1	520,20	-475,00	$\text{LiH}_2\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	-690098,7	63,7
Ag	-97240,4	Ag^+	1	731,00	-430,00	$\text{AgH}_2\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	-767649,1	34,5
Pb	-8895,4	Pb^{2+}	2	2166,10	-1425,00	$\text{PbHSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	-678178,1	-326,8
Mn	-271172,5	Mn^{2+}	2	2226,30	-1760,00	$\text{MnHSSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	-939938,0	465,3
Co	-381056,7	Co^{2+}	2	2408,40	-1915,00	$\text{CoHSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	-1049804,5	455,9
Cu	-125133,2	Cu^{2+}	2	2703,40	-2010,00	$\text{CuHSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	-793637,8	499,2
Ni	-445260,8	Ni^{2+}	2	2490,10	-1980,00	$\text{NiHSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	-1113896,1	551,7
Fe	-323659,0	Fe^{3+}	3	5281,40	-4265,00	$\text{FeSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	-991267,9	24,7
Al	-5110,2	Al^{3+}	3	5139,00	-4525,00	$\text{AlSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	-672516,1	630,2

Annexe 17. Titration de $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ par des bases alcalines

La partie expérimentale du titrage de H3 par des bases alcalines, détaillée dans le manuscrit de thèse de L. Cherni,¹⁰⁷ est reprise dans cette annexe.

Les titrages ont été effectués à l'aide d'un titrateur automatique Metrohm (Titrino plus 484). Les bases NaOH et KOH utilisées sont des solutions Titrinorm commerciales (0,1 M, VWR). Les bases LiOH, RbOH et CsOH ont été préparées à 0,1 M par dissolution de pastilles ou par dilution de solutions mères, fournies par Alfa Aesar. Les concentrations exactes des solutions préparées ont été déterminées par titrage avec une solution Titrinorm de HCl (0,1 M, VWR).

« Typiquement, 15 mL de suspension de $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ [phase surnageant à 1,0 g/L] ont été titrés par ajout successif de doses d'un volume de 0,01 mL d'une base alcaline avec un débit de $0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ sous forte agitation. Ce protocole lent est nécessaire car il s'agit de la titration d'un acide solide en suspension par une base moléculaire, pour lequel un ajout d'une quantité de base trop importante entraîne une floculation locale des colloïdes. Ce phénomène est contraignant parce que ces floculats ne se redispersent pas facilement. Pour l'éviter, le plus faible débit de titration proposé par l'appareil a été choisi. À la fin de chaque titration, l'électrode a été rincée avec de l'eau déionisée pour la préparer à la titration suivante. »

Les courbes de titrage pH-métrique obtenues sont données dans la Figure A 21, précisant également le taux d'échange cationique x correspondant.

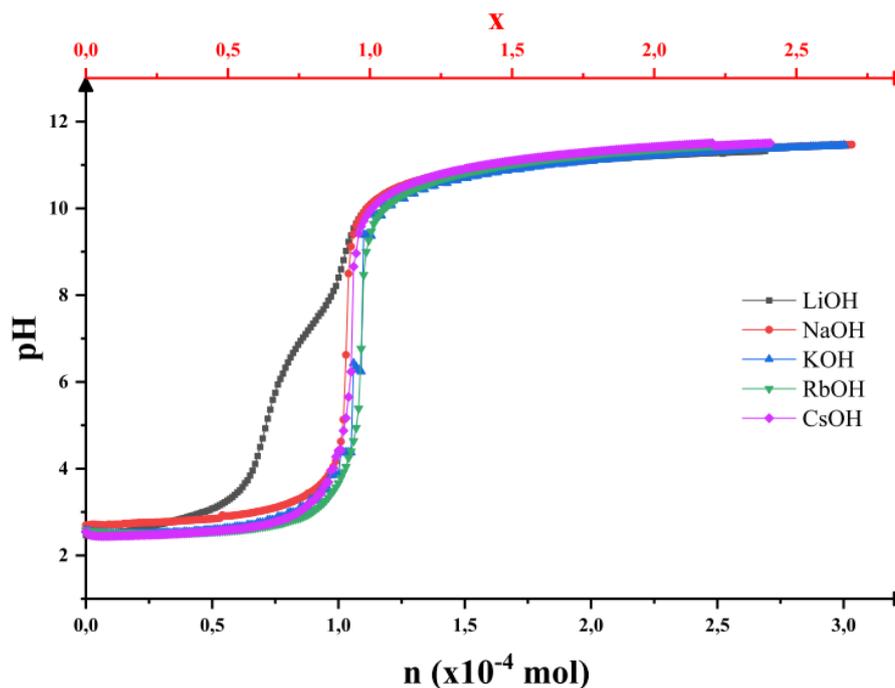
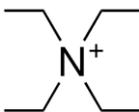
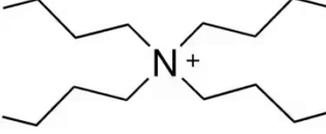


Figure A 21 : Courbes de titrage pH-métrique de suspensions de $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ avec différentes bases alcalines : LiOH, NaOH, KOH, RbOH et CsOH, en fonction de la quantité de matière n de la base employée (axe inférieur) et du taux d'échange cationique théorique x (axe supérieur). (tiré de Cherni¹⁰⁷)

Annexe 18. Titrages de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ par des bases d'ammonium quaternaire

Les titrages de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ présentés dans cette annexe permettent l'échange des protons par des cations ammonium quaternaire Et_4N^+ et Bu_4N^+ (voir Tableau A 9).

Tableau A 9 : Formules topologiques des cations ammonium quaternaires TEA^+ et TBA^+ .

TEA^+ (ou Et_4N^+ pour tétraéthylammonium)	TBA^+ (ou Bu_4N^+ pour tétrabutylammonium)
	

A18.1. Protocole

10 mL d'une suspension colloïdale de H3 (phase surnageant) – à 1,0 g/L (soit $n_{H^+}=46 \mu\text{mol}$) pour TBAOH et à 0,60 g/L (soit $n_{H^+}=27 \mu\text{mol}$) pour TEAOH – ont été titrés par ajouts successifs de 10 μL de base, à l'aide d'un pousse-seringue (WPI, Aladdin AL1000). Les bases ont été préparées par dilution de solutions commerciales (TEAOH : 25,1 % massique et TBAOH : 40,9 % massique, Thermo Scientific) à 0,1 M. Les ajouts de base ont été réalisés sous forte agitation (350 rpm pendant 3 min pour chaque ajout), puis le pH a été mesuré après chaque ajout, sans agitation, avec un pH-mètre (Mettler Toledo S220 SevenCompact, préalablement calibré) (1 à 2 min de stabilisation du pH). Une photo du système ainsi décrit est proposée dans la Figure A 22.



Figure A 22 : Photo du système de titrage de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ par les bases TEAOH ou TBAOH

Le titrage étant long (plusieurs heures avant atteinte de l'équivalence), du parafilm a été ajouté sur le flacon pour éviter l'évaporation de la suspension titrée. Comme expliqué dans l'Annexe 17, ce titrage lent est nécessaire pour empêcher la formation de floculats localement. L'électrode de pH a été rincée à l'eau ultrapure après les deux titrages.

A18.2. Résultats

Les courbes de titrage avec TEAOH et TBAOH sont fournies dans la Figure A 23 (a et b respectivement), donnant l'évolution du pH de la suspension en fonction de la quantité de base ajoutée (en μmol).

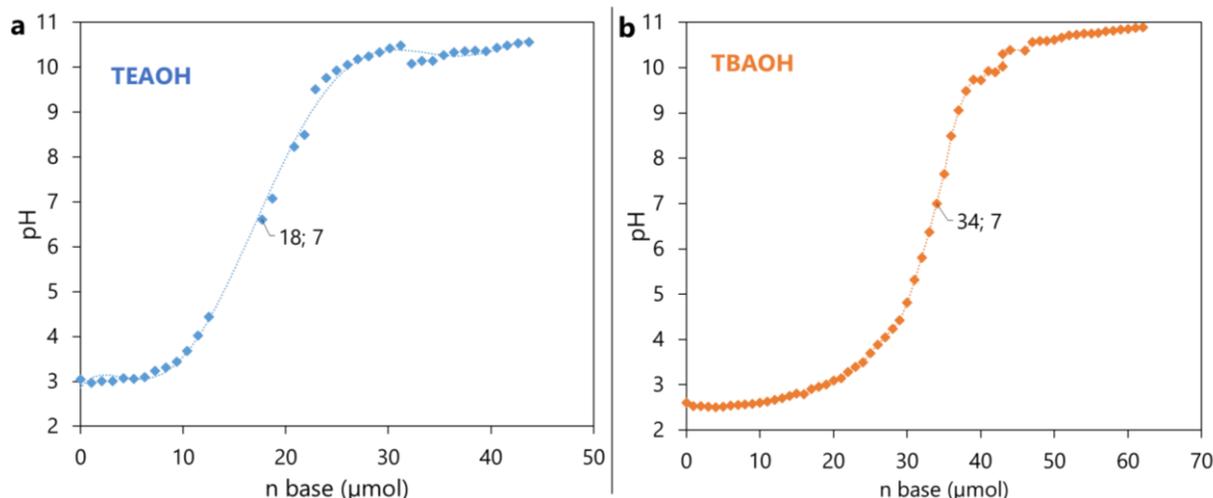


Figure A 23 : Courbes de titrage pH-métrique de suspensions de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ avec différentes bases ammonium quaternaire : (a) TEAOH et (b) TBAOH, en fonction de la quantité de matière n de la base employée.

Le point d'équivalence a été déterminée par la méthode des tangentes, à un pH environ égal à 7. L'allure de ces deux courbes de titrage acido-basique est caractéristique de la neutralisation d'un monoacide fort par une base forte.

Cependant, au point d'équivalence, les quantités de matière de base ajoutées (18 μmol pour TEAOH et 34 μmol pour TBAOH) sont inférieures aux quantités de matière de H_3 initialement présentes (27 et 46 μmol respectivement). Or, à l'équivalence, un taux d'échange cationique x de 1 devrait être obtenu, soit $n_{MOH} = n_{H^+}$, correspondant à un échange complet des ions H^+ par les cations ammonium quaternaire. Les différences observées (d'environ 30 %) peuvent être expliquées par un volume approximatif de 10 μL délivré par le pousse-seringue, bien que ce volume ait été initialement vérifié et calibré par pesée. De plus, les concentrations des solutions de TEAOH et TBAOH préparées n'ont pas pu être vérifiées par titrage précis, par une solution de HCl par exemple de concentration précise, ce qui peut également expliquer cette variation. Des titrages par titrateur automatique, avec des solutions dont les concentrations ont pu être exactement vérifiées au préalable, seraient souhaitables pour préciser ces titrages.

Annexe 19. Diffraction des rayons X du séchage de $\text{TEA}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$

Deux gouttelettes de suspension colloïdale de TEA_3 ont été déposées sur un support DRX en silicium et recouvertes d'un film en Kapton (polyimide) troué. Des mesures successives de diffraction des rayons X, toutes les 17 min environ, avec une fente de 0,1 mm (sans couteau), ont été réalisées sur les gouttes de TEA_3 , pour observer les différentes phases au cours du séchage lent de la suspension à travers les trous du film en Kapton. La température à l'intérieur du diffractomètre à rayons X n'a pas été mesurée mais elle est un peu supérieure à la température ambiante. Quelques diffractogrammes à différents temps t (en minutes) du séchage, parmi ceux réalisés pendant environ 19 h, sont proposés dans la Figure A 24.

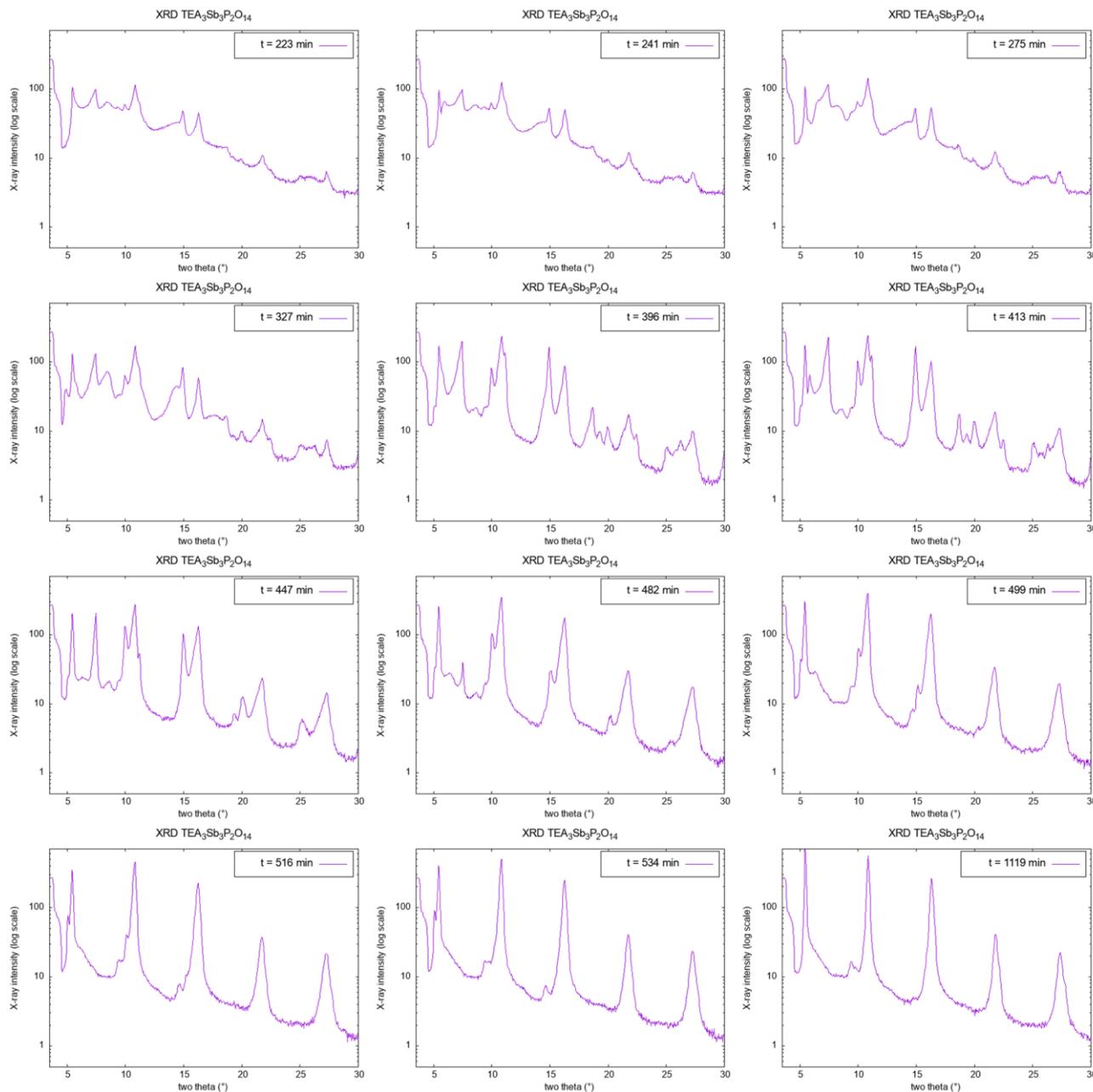


Figure A 24 : Diffractogrammes des rayons X du séchage de la suspension colloïdale de $\text{TEA}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ à différents temps t (en min) du séchage (échelle logarithmique).

Cite this: *Nanoscale*, 2023, **15**, 18359

Crystalline restacking of 2D-materials from their nanosheets suspensions†

Lina Cherni,^a Karin El Rifaii,^b Henricus H. Wensink,^b Sarah M. Chevrier,^a Claire Goldmann,^b Laurent J. Michot,^c Patrick Davidson^b and Jean-Christophe P. Gabriel^{*a}

We report here the highly ordered restacking of the layered phosphoantimonic dielectric materials $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$, (where $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ and $0 \leq x \leq 1$), from their nanosheets dispersed in colloidal suspension, induced by a simple pH change using alkaline bases. $H_3Sb_3P_2O_{14}$ aqueous suspensions are some of the rare examples of colloidal suspensions based on 2D materials exhibiting a lamellar liquid crystalline phase. Because the lamellar period can reach several hundred nanometers, the suspensions show vivid structural colors and because these colors are sensitive to various chemicals, the suspensions can be used as sensors. The structures of the lamellar liquid crystalline phase and the restacked phase have been studied by X-ray scattering (small and wide angle), which has followed the dependence of the lamellar/restacked phase equilibrium on the cation exchange rate, x . The X-ray diffraction pattern of the restacked phase is almost identical to that of the $M_3Sb_3P_2O_{14}$ crystalline phase, showing that the restacking is highly accurate and avoids the turbostratic disorder of the nanosheets classically observed in nanosheet stacking of other 2D materials. Strikingly, the restacking process exhibits features highly reminiscent of a first-order phase transition, with the existence of a phase coexistence region where both ~ 1 nm (interlayer spacing of the restacked phase) and ~ 120 nm lamellar periods can be observed simultaneously. Furthermore, this first-order phase transition is well described theoretically by incorporating a Lennard-Jones-type lamellar interaction potential into an entropy-based statistical physics model of the lamellar phase of nanosheets. Our work shows that the precise cation exchange produced at room temperature by a classical neutralization reaction using alkaline bases leads to a crystal-like restacking of the exfoliated free $Sb_3P_2O_{14}^{3-}$ nanosheets from suspension, avoiding the turbostratic disorder typical of van der Waals 2D materials, which is detrimental to the controlled deposition of nanosheets into complex integrated electronic, spintronic, photonic or quantum structures.

Received 27th September 2023,
Accepted 16th October 2023

DOI: 10.1039/d3nr04885c

rsc.li/nanoscale

Introduction

Although a few 2D materials have been used by humankind for millennia, such as clays or graphitic materials (charcoal),

they have attracted renewed interest following their integration, one layer by layer, into complex nanoelectronic devices.¹ In addition, few-layer films of nanosheets are promising for their barrier properties or their integration into fil-

^aUniversité Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE-LICSEN, 91191 Gif-sur-Yvette, France. E-mail: Jean-Christophe.gabriel@cea.fr

^bLaboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Saclay, CNRS, 91405 Orsay, France. E-mail: rik.wensink@universite-paris-saclay.fr, patrick.davidson@universite-paris-saclay.fr

^cLaboratory of Physical Chemistry of Electrolytes and Interfacial Nanosystems (PHENIX), Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France

†Electronic supplementary information (ESI) available: Fig. S1 I: S11: Photographs of a series of sample tubes with $H_3Sb_3P_2O_{14}$ weight fraction decreasing from left to right: 1.65, 1.32, 0.83, 0.55, 0.33, and 0.17 w/w% observed (a) in natural light and (b) between crossed polarizers; Fig. S12: A typical scanning electron microscopy image of $H_3Sb_3P_2O_{14}$ nanosheets; Fig. S13: A typical atomic force microscopy image of $H_3Sb_3P_2O_{14}$ nanosheets with a horizontal cut showing that the nanosheet thickness is ≈ 1.2 nm; Fig. S14–7: photographs of 5 series of sample tubes observed in natural light and between crossed polarizers

at 4 different concentrations of H3 and different values of x for the cations (Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺). Fig. S18: Photographs of five series of sample tubes observed in natural light and between crossed polarizers for $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ nanosheet weight fraction 0.17 w/w%, and variable x values; Fig. S19–12: SAXS and WAXS patterns of the bottom phase of the samples shown in Fig. S12 for the $[H_{3(1-x)}M_{3x}]$ systems; S113: simulated X-ray diffraction patterns for $M_3Sb_3P_2O_{14}$ ($M = Li, Na, Rb, Cs$); Fig. S114: dependence of the lamellar period on the cation exchange rate x for $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ ($M = Li, Na, Rb, Cs$); Fig. S115: dependence of the pH value on the cation exchange rate x for all series of samples shown in Fig. S12 (with constant $H_3Sb_3P_2O_{14}$ weight fraction (1.65 w/w%)); Tables S11–3: Fast swelling of $H_3Sb_3P_2O_{14}$ prepared by reverse cationic exchange of $M_3Sb_3P_2O_{14}$; S119: Lamellar Lennard-Jones potential; Fig. S116: SEM-EDX analysis of $M_3Sb_3P_2O_{14}$ restacked phases. S1 I: Animation showing the 2D-corrugated locking mechanism for the restacking of $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3nr04885c>

tration membranes.^{2–7} A key feature to enable such developments lies in the deposition of different nanosheets with different physical properties (conductivity, magnetism, porosity, *etc.*), in the correct order and relative orientations.^{8–10} Indeed, it has been shown that these materials tend to stack in a disordered, turbostratic fashion, which can lead to great variability in the electronic behavior of the device.¹¹ It is therefore paramount to develop a set of deposition methods that are robust to such disorder.

We therefore report here our investigations into this issue by studying the restacking of the dielectric 2D material $M_3Sb_3P_2O_{14}$ (hereafter called M3) ($M = H, Li, Na, K, Rb, Cs$), a well-defined model system of low-dimensional compounds.^{12,13} Furthermore, this material has been shown to readily exfoliate in water, resulting in colloidal suspensions of individual nanosheets that exhibit a lamellar liquid crystalline phase at very low mass fractions (≈ 1 w/w%) and a rare example of a lamellar material that diffracts visible light.^{14,15} As a result, aqueous suspensions of $H_3Sb_3P_2O_{14}$ (H3) have structural colors that vary from blue to red depending on concentration and chemical or physical stress,¹⁶ which also makes this material a good candidate for photonic and sensing applications.^{17,18} Therefore, we report the observation, in natural and polarized light, of the aspect of lamellar liquid crystalline phases in different systems when varying the cation exchange rate (x) and the alkaline metal M . We then present our X-ray scattering study of the structural evolution of the nanosheet suspensions and their restacking. Finally, we discuss and theoretically model the transition from the exfoliated to the restacked state from a thermodynamic point of view.

Experimental results and discussion

The fact that the $K_3Sb_3P_2O_{14}$ crystalline phase does not spontaneously exfoliate in aqueous suspension, in contrast to its acidic $H_3Sb_3P_2O_{14}$ parent phase is somewhat puzzling. This prompted us to study the precipitation of suspensions of single nanosheets by monitoring the effects of a gradual cation exchange of H^+ by K^+ , and, by extension, by other alkaline cations, ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$), to give $[H_{3(1-x)}M_{3x}]Sb_3P_2O_{14}$, hereafter referred to as $H_{3(1-x)}M_{3x}$. The cation exchange was carried out by an acido-basic neutralization reaction with the corresponding alkaline bases (MOH) according to eqn (1):



where M is an alkaline cation (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ , or Cs^+)

$H_3Sb_3P_2O_{14}$ titrations with MOH solutions

The pH titration curves *versus* the number of moles of alkaline base added are shown in Fig. 1. With the exception of LiOH, all the curves are similar in shape, with only a single inflection point corresponding to a complete exchange of H^+ ions for alkaline cations, as expected for the titration of a strong acid

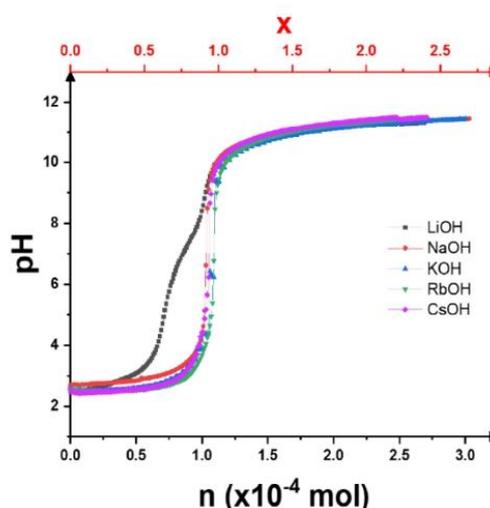


Fig. 1 Potentiometric titration curves of $H_3Sb_3P_2O_{14}$ dispersions with different alkaline base solutions: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, and CsOH. x (top axis) is the theoretical exchange rate.

with a strong base. In contrast to the other bases, the titration curve with LiOH shows two inflection points. This acid–base behavior has already been briefly described.^{13,19} Only in this case does $H_3Sb_3P_2O_{14}$ behave like a multi-acid with two different pK_a values of $pK_{a1} = 2.8$ and $pK_{a3} = 7.1$. As a first approach, it can be assumed by analogy that this is related to the presence of two partially occupied crystallographic sites for the alkali metal cations in the $K_3Sb_3P_2O_{14}$ structure.¹² This interesting behavior requires an extensive study, by solid state Magic Angle Spinning NMR, which goes beyond the scope of the present article.

Visual observation of $H_{3(1-x)}M_{3x}$ samples

The exchange of protons with alkaline cations has a remarkable influence on the colloidal stability of $[Sb_3P_2O_{14}^{3-}]$ nanosheets, as shown in Fig. 2. Indeed, the blue structural color exhibited by most of the samples suggests the presence of a liquid-crystalline lamellar phase with a period (≈ 120 nm) that does not depend much on either x or the nature of M^+ . Moreover, above a critical value of x , which depends on the nature of the M^+ cation, a white precipitate starts to appear. Furthermore, the volume of the precipitate increases with an increase of x .

In addition, the observation of all samples between crossed polarizers (Fig. 2) revealed that the birefringence typical of the lamellar phase gradually disappears with increasing exchange rate for the different $H_{3(1-x)}M_{3x}$ systems. However, a small amount of lamellar phase may persist up to high values of x as a thin birefringent layer localized between the precipitate and the upper isotropic phase.



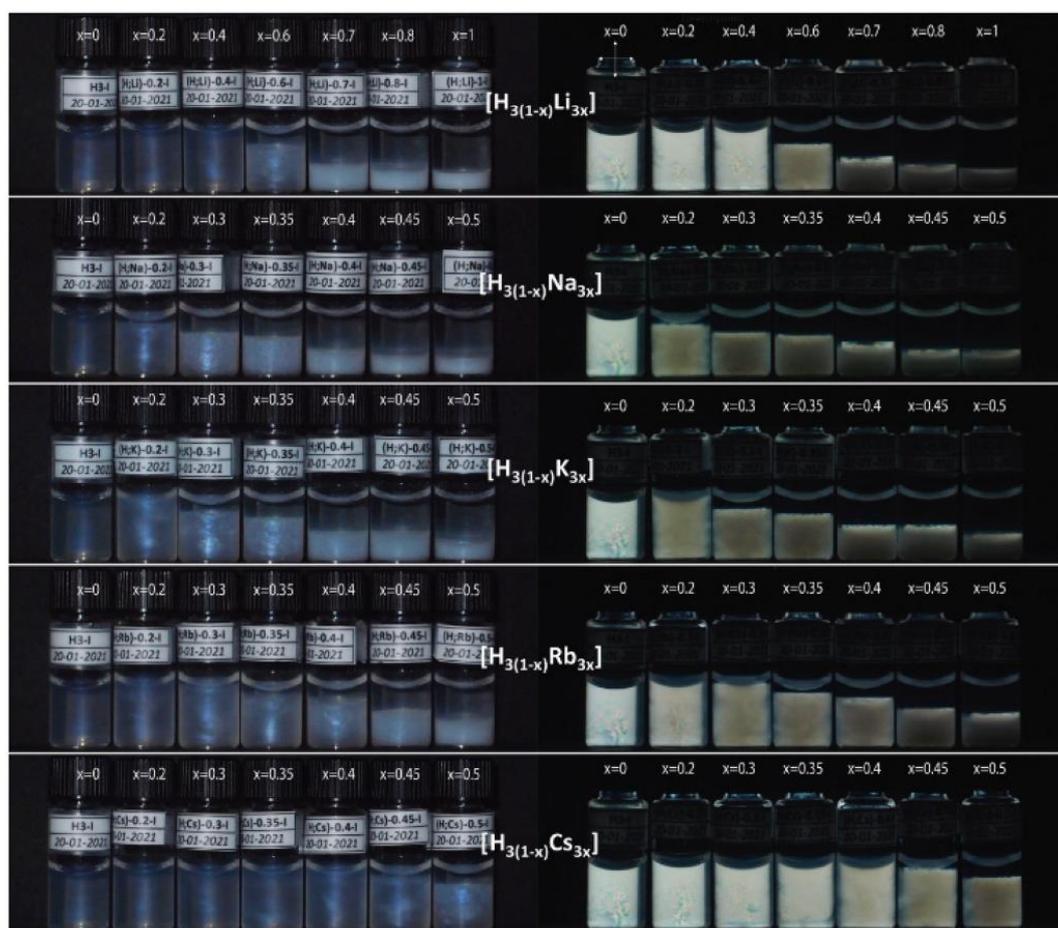


Fig. 2 Photographs of five series of sample tubes observed in natural light (left) and between crossed polarizers (right). For each series, the $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ nanosheet weight fraction is kept constant (1.65 w/w%) but x increases from left to right: $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8$, and 1 for Li^+ and $x = 0, 0.2, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45$, and 0.5 for the other cations (Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+). The precipitate appears as a "cloudy" phase (turbid and less birefringent).

For the $H_{3(1-x)}Li_{3x}$ system, at $x = 1$, a single white precipitate phase is found at the bottom of the tube, coexisting with a very dilute isotropic suspension of nanosheets at the top. This indicates that the exchange of H^+ cations by Li^+ is complete and that the phase at the bottom of the tube corresponds to the water-insoluble solid $Li_3Sb_3P_2O_{14}$. The precipitate begins to appear at $x \approx 0.6$, as the liquid-crystalline lamellar phase begins to disappear.

For the other $H_{3(1-x)}M_{3x}$ systems, with $M = Na, K$, and Rb , the values at which the precipitate appeared were lower, at $x \approx 0.2$, but this was associated with the observation of a wider range of x values in which both the lamellar phase and the precipitate coexisted. Finally, for the $H_{3(1-x)}Cs_{3x}$ system, the precipitation did not start until $x = 0.5$ (the maximum x value

studied in this study), at which point the lamellar phase, with its blue characteristic color, could still be observed.

X-ray scattering experiments (SAXS & WAXS)

In order to confirm our phase identification, the samples were further studied by SAXS and WAXS. The SAXS data provides information on the organization of the particles over large scales (up to a few 100 nm) whereas the WAXS data can be used to determine the crystalline structure of the precipitate (at ≈ 1 nm scale and below). Hereafter, only the results for the $H_{3(1-x)}K_{3x}$ system are discussed in the main text as they are fairly representative of the other systems (data for the other systems are presented in ESI†). The initial liquid-crystalline lamellar phase $H_3Sb_3P_2O_{14}$ ($x = 0$) shows equidistant diffrac-



tion peaks in the SAXS patterns (Fig. 3, left). The peaks shift slightly to lower q values upon increasing exchange rate (for x between 0 and 0.4), suggesting a slight increase of the lamellar period. Starting from $x = 0.45$, the intensities of the diffraction peaks become weaker until they almost disappear at $x = 0.5$.

In the WAXS patterns (Fig. 3, right), very sharp diffraction peaks start to appear at $x = 0.2$ and become more and more intense upon increasing x values. All the peaks present in the WAXS patterns have been identified as they actually correspond to the diffraction peaks of the crystalline $K_3Sb_3P_2O_{14} \cdot 1.32H_2O$ powder observed long ago during the determination of its crystallographic structure.^{12,20} Therefore, quite surprisingly, the white precipitate observed in Fig. 2 at high values of x is simply made of $K_3Sb_3P_2O_{14}$ hydrated crystallites and the flocculation of the colloidal suspension leads to a highly organized state of the nanosheets.

The WAXS patterns also display an additional peak at $q = 10 \text{ nm}^{-1}$ that is present for all values of x . This peak, which is strongest for $x = 0$ (*i.e.* in the pure liquid-crystalline lamellar phase), represents the first (and strongest) reflection arising from the 2-dimensional crystalline order of each individual nanosheet. It is therefore the signature in WAXS of the lamellar mesophase. Its intensity decreases with increasing x that is

with increasing proportion of the crystalline precipitate. Altogether, the X-ray scattering data therefore confirm the visual observations described above.

The lamellar period, d , of the mesophase is related to the position of the first-order diffraction peak in SAXS by Bragg's law, $d = 2\pi/q$. Similarly, the stacking period of the nanosheets in the crystalline precipitate is also directly obtained by the position of the (003) reflection in WAXS since there are three nanosheets per crystal cell along the c -axis. The dependence of these periods on the cation exchange rate, x , for both phases of the $H_3Sb_3P_2O_{14}$ system, is presented in Fig. 4. For $x \leq 0.4$, the lamellar period increases from 119 nm at $x = 0$ to 165 nm at $x = 0.4$, which is consistent with the color of the samples that slowly shifts from blue at $x = 0$ to green at $x = 0.4$. In contrast, the stacking period of the restacked crystalline phase remains remarkably constant at 1 nm. Between $x = 0.2$ and $x = 0.45$, the lamellar liquid-crystalline phase and the restacked crystalline phase coexist. At $x = 0.5$, the remaining amount of lamellar phase is negligible.

Very importantly, none of the many samples investigated in this study showed a lamellar period intermediate between 1 and 100 nm, which suggests an abrupt transition between the lamellar mesophase and the restacked crystalline state, with

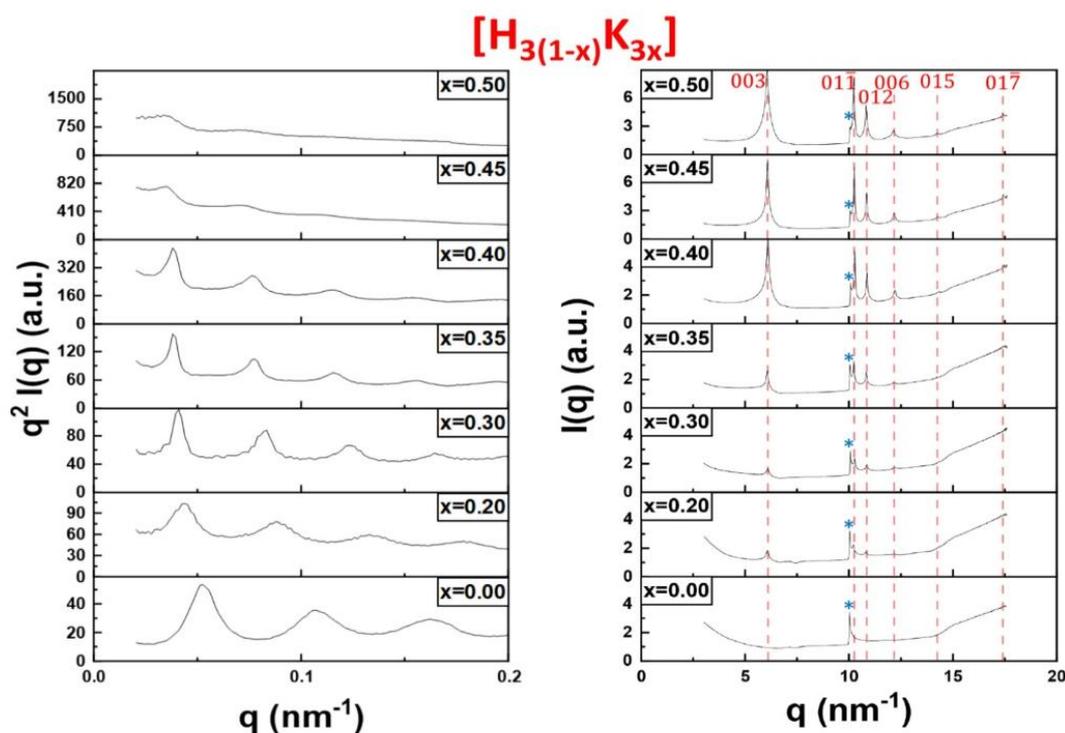


Fig. 3 SAXS (left) and WAXS (right) patterns of the bottom phase of the $H_{3(1-x)}K_{3x}$ samples shown in Fig. 2. The peaks related to the $K_3Sb_3P_2O_{14}$ crystalline phase are shown with red dashed lines. The peak tagged with a star (*) is the signature of the lamellar phase in WAXS patterns.



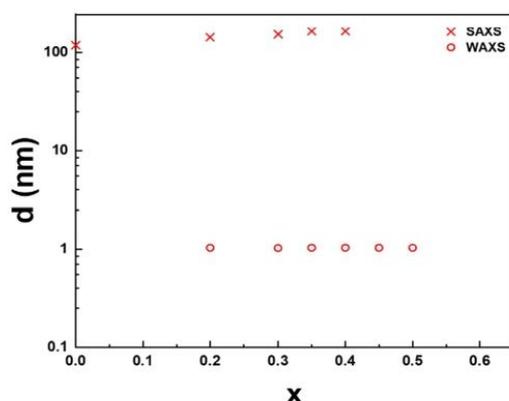


Fig. 4 Dependence of the lamellar period on the cation exchange rate x for $H_{3(1-x)}K_{3x}Sb_3P_2O_{14}$.

phase coexistence, *i.e.* a 1st order phase transition that calls for theoretical modeling.

One may wonder why the restacked phases show such good crystallinity instead of turbostratic disorder. This can be explained by the corrugated surface of the $Sb_3P_2O_{14}^{3-}$ nanosheets, which is in stark contrast to flat 2D nanosheets, such as graphene. Indeed, the crystallographic structure of the former, presented in Fig. 5, shows that: (i) PO_4 tetrahedra are alternately located above or below a plane of SbO_6 octahedra; (ii) these tetrahedra are themselves centered in small cavities of the SbO_6 plane which are located at the centers of the 6-ring structure of SbO_6 octahedra. Such a structure creates a lock-in mechanism that allows only for a single stacking orientation of the nanosheets (modulo $2\pi/3$). This is further detailed with a quick animation in ESI II.† Such mechanism cannot take

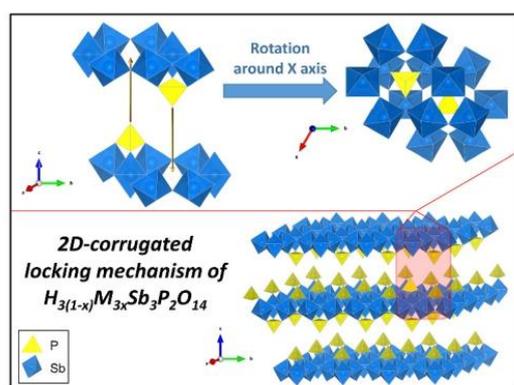


Fig. 5 2D-corrugated locking mechanism for the restacking of $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$.

place for common van der Waals 2D materials, which usually do not present any surface corrugation or structural roughness to play this role. To further investigate the generality of this topologically induced restacking mechanism and associated crystallinity, we searched the literature for other such examples. It is worth noting that in the only similar report of crystallinity induced by re-stacking, although the mechanism was not discussed, if one looks at the structure of the nanosheets involved, one can find similar protruding tetrahedra.²¹

Theoretical modeling of phase coexistence of colloidal lamellar and restacked mesophases

I. Minimal model for entropy-stabilized colloidal lamellar order. Let us first briefly summarize a simple model for the lamellar distance d , previously analysed.¹⁶ The model is based on a cell description that combines a repulsive interlamellar potential with an entropic contribution describing a quasi-bidimensional liquid residing in each lamella. Considering a stack of M lamellae, we write the free energy of the stack as:

$$F_L \sim (M - 1)A f_L \exp(-d/\lambda_D) \quad (2)$$

with A the lamellar area, λ_D some length scale (in the specific case of electrostatic repulsion, it is represented by the Debye screening length) and f_L an amplitude which has dimension energy per area. It turns out that, in case of strongly charged lamellae, the repulsion is independent from the bare surface charge residing in each lamella so that f_L does not depend on the colloid content within each lamella, expressed by the intralamellar density ρ_L (number of particles per unit area). The free energy of the intralamellar fluid is given by a simple ideal gas contribution:

$$F_{\text{intra}} \sim k_B T M (\ln \rho_L \Lambda^2 - 1) \quad (3)$$

with $k_B T$ the thermal energy and Λ the thermal wavelength which is unimportant for the rest of the analysis. Conservation of the total number of particles N dictates that the overall density of particles relates to the lamellar distance d via $\rho_L = N/d$. The total free energy per particle in the thermodynamic limit $M \rightarrow \infty$ is then given by:

$$\frac{F_{\text{tot}}}{N} \sim \frac{f_L}{d \rho_L} e^{-d/\lambda_D} + k_B T \ln \rho_L d \Lambda^2 \quad (4)$$

Minimizing with respect to d and implicitly renormalizing all variables in terms of the unit length λ_D and energy $k_B T$, we obtain the equilibrium lamellar distance as a solution of the non-linear equation:

$$\frac{1}{d} - \frac{f_L}{d \rho_L} e^{-d/\lambda_D} \left(1 + \frac{1}{d}\right) = 0 \quad (5)$$

which gives a unique solution d for any given $f_L/\rho_L > 0$. For $f_L/\rho_L \gg 1$, we anticipate large spacings, so that $d \sim \ln(f_L/\rho_L)$. This demonstrates that the lamellar spacing drops with increasing particle concentration ρ_L but increases with interlamellar repulsion f_L , as we intuitively expect. The present description,



however, will only be reliable for sparsely laden lamellae where ρ_{\perp} is small. The conventional viewpoint on the thermodynamics of lamellar phases is that ρ_{\perp} is fixed at some saturation value near close packing, in which case the classical swelling-law is recovered $d \sim \rho_{\perp}/\rho_L$, which entails a much steeper reduction of the distance with increasing concentration. For lamellar phases composed of discotic colloids, ρ_{\perp} was found to deviate strongly from its maximum value and subtle deviations from trivial swelling-law could be identified.¹⁶

Non-ideal intralamellar fluid

In our previous work, a more sophisticated expression for the intralamellar fluid was used that combines electrostatic repulsion and an excluded-volume effect that prevents discs from packing together too closely.¹⁶ This gives rise to an additional non-ideal (excess) free energy that combines mean-field electrostatic repulsion between particles within the lamella and a contribution from hard-core volume exclusion:

$$\frac{F_{\text{intra}}^{\text{ex}}}{N} \sim a\rho_L d + \frac{1}{1-\phi_{\perp}} - \ln(1-\phi_{\perp}) \quad (6)$$

with $\phi_{\text{T}} = \frac{\pi}{4} D\rho_{\perp}$ the intralamellar packing fraction of discs with diameter D which from now on serves as our unit of length. Furthermore, $a = \pi \ell_{\text{B}}^2 \lambda_{\text{D}} w_L$ is a prefactor in terms of the Bjerrum length ℓ_{B} and electrostatic amplitude w_L that gathers various characteristics pertaining to the effective charge, shape, and intralamellar fluid structure of the nanosheets.¹⁶ Furthermore, for the interlamellar repulsion we identify $f_L = 8/\pi \ell_{\text{B}}^2 \lambda_{\text{D}}$ (in dimensionless units). Taking typical values for the $\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$ nanosheets with average diameter $D = \langle D \rangle \approx 800$ nm we find $\lambda_{\text{D}} \approx 0.125$, $\ell_{\text{B}} \approx 9 \times 10^{-4}$, $a \approx 1.7 \times 10^4$ and $f_L \approx 2.3 \times 10^4$.¹⁶

II. Role of ion-specificity and interlamellar attraction. Let us now consider the more generalized case where the lamellae are allowed to approach each other at short distances, leading to so-called restacking of the layers. This effect is facilitated by a selective substitution of protons by alkaline cations at the nanosheet surface. The role these alkaline cations play in modifying the nanosheet interaction remains unknown however at this stage. However, it is well-known that the precise identity of the cation, through its particular ionic radius and polarizability, can affect to variable extent the interaction potential of colloidal particles by altering the intensity of the van der Waals attractions.^{22,23} This ion-specific effect cannot be captured by the simple model described hereafter which does not explicitly take into account the chemical nature of the alkaline cation.

In the restacked state, the long-range electrostatic forces are no longer dominant and we need to account for additional (van der Waals) attractive and steep repulsive steric forces that are at play at short interlamellar separations. We thus write:

$$\frac{F_L}{N} \sim \frac{1}{d\rho_L} \left(f_L e^{-d/\lambda_{\text{D}}} + \frac{U_{\text{LJ}}(d)}{A} \right) \quad (7)$$

where U_{LJ} represents a lamellar Lennard-Jones potential discussed in the Appendix (ESI†). Interestingly, apart from van der Waals attractive forces prevalent at short lamellar distances, there is a possibility of further attractive forces mediated by electrostatic forces alone, even when the lamellae are like-charged. This mechanism has been put forward in a recent theoretical study²⁴ and hinges on the notion of strong water destructuring at short lamellar distances, which leads to a severe reduction of the dielectric permittivity of the medium. For the salt-free case, it was demonstrated that this induces a drastic enhancement of correlations between the counterions residing between the charged surfaces, which opens up the possibility of effective short-range attractions between like-charged surfaces at close proximity (with $d \sim 1$ nm). At present, it is unknown whether or to what extent these features carry over to the case of added salt, such as in our experimental system. In our model, we will simply ignore the electrostatic contribution to short-range lamellar attraction and assume that interlamellar cohesion is dominated by the van der Waals forces between the sheets. Therefore, even though the exponential electrostatic expression in eqn (6) is no longer applicable at very short distances, its contribution becomes marginal anyway at small d where the interlamellar forces are governed by the Lennard-Jones contributions eqn (SI4†). This should guarantee the qualitative appropriateness of our simple model.

For the intralamellar part, we combine the ideal gas contribution eqn (2) with the excess part eqn (5) that accounts for disc-disc correlations due to electrostatic repulsion and hard-core volume exclusion:¹⁶

$$\frac{F_{\text{intra}}^{\text{ex}}}{N} \sim (\ln \rho_{\perp} \Lambda^2 - 1) + \frac{F_{\text{intra}}^{\text{ex}}}{N} \quad (8)$$

The free energy diverges when the discs reach close-packing, $\phi_{\perp} \rightarrow 1$, even though actual close packing of uniform-sized discs happens at $\phi_{\perp} = \pi\sqrt{3}/6 \approx 0.907$. We assume that the van der Waals attraction does not affect the intralamellar structure given the vanishing side-by-side contact area between two co-planar sheets. As before, minimization of the total free energy $F_{\text{tot}} = F_L + F_{\text{intra}}$ with respect to $\partial F_{\text{tot}}/\partial d = 0$ yields the equilibrium lamellar distance which now further depends on the lamellar Lennard-Jones amplitude ϵ and range d^* (see ESI†).

The possibility of an isostructural lamellar phase co-existence induced by the van der Waals forces can be explored by plotting (van der Waals) isotherms in terms of the total osmotic pressure of the lamellar phase $P/\rho_L^2 = \partial(F_{\text{tot}}/N)/\partial \rho_L$ upon variation of the LLJ amplitude ϵ that may be interpreted as an inverse effective temperature. The isotherms in Fig. 6 clearly demonstrate the possibility of a gas-liquid type coexistence between a high-density restacked lamellar phase and a swollen lamellar phase (indicated by the dotted lines). For the particular case analysed in Fig. 4, we find that the lamellar system remains uniform for weak van der Waals forces ($\epsilon < 0.1$) but phase separates at elevated attraction $\epsilon \gg 1$.



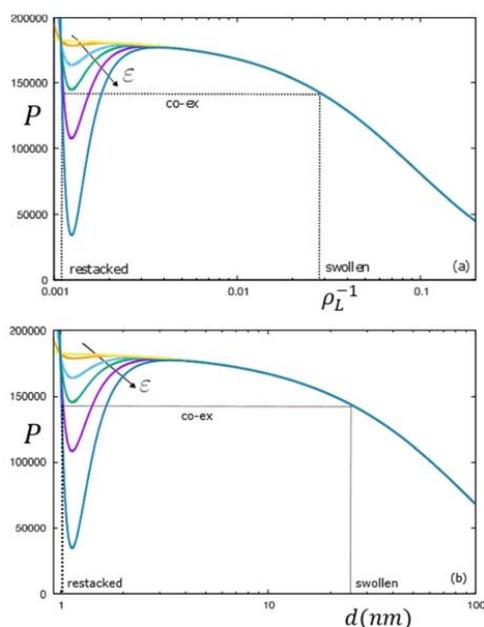


Fig. 6 van der Waals isotherms of a lamellar system with $d^* = 1$ nm and ϵ varying between 1 and 40 $k_B T$ per unit area. Shown are the osmotic pressure versus (a) specific volume ρ_L^{-1} (in units D^3) and (b) the equilibrium lamellar distance d in nm.

Conclusion

In this work, we took advantage of the delamination of the 2D material $H_3Sb_3P_2O_{14}$ in water, which leads to the spontaneous organization of its nanosheets into a rare example of nanosheet-based lamellar mesophase, to study their controlled restacking. In contrast to the turbostratic restacking of typical 2D van der Waals materials, we show here that a crystalline-like restacking of the exfoliated free anionic nanosheets can be induced by the precise cation exchange produced by a neutralization reaction with alkaline bases, thanks to a first-order transition. Finally, the restacking process was modelled as a first-order phase transition using a theoretical approach that explicitly takes into account the van der Waals attractive forces between nanosheet-laden lamellae at short distances through a Lennard-Jones-like potential.

From a physical chemistry point of view, this study sheds new light on the exfoliation/restacking process of nanosheets in colloidal suspension, which should be considered as a first-order equilibrium phase transition. From the more applied perspective of controlled deposition of 2D materials into complex integrated structures, our investigation shows that the use of self-locking 2D materials provides a new means to avoid the undesired turbostratic orientation disorder of the nanosheets.

Experimental section

$H_3Sb_3P_2O_{14}$ synthesis and delamination

The synthesis of large amounts of $H_3Sb_3P_2O_{14}$ was derived from the protocol published by Piffard and co-workers¹³ and has previously been published elsewhere.^{14,15} Herein, its steps are briefly described.

$K_3Sb_3P_2O_{14}$ was first synthesized using a stoichiometric mixture of $NH_4H_2PO_4$ (0.224 mol, 25.823 g), Sb_2O_3 (MERCK, 0.166 mol, 48.367 g) and KNO_3 (PROLABO, 0.332 mol, 33.552 g) that was heated at 300 °C for 10 h, then at 1000 °C for 24 h, using a ramp of 50 °C h^{-1} . X-ray powder diffraction showed that the resulting solid ($K_3Sb_3P_2O_{14}$) had an impurity level lower than 1%.¹²

A cationic exchange of $K_3Sb_3P_2O_{14}$ by acidic treatment was done to produce the phosphoantimonic acid $H_3Sb_3P_2O_{14}$. For this, 60 g of $K_3Sb_3P_2O_{14}$ was dissolved and stirred in a 2 L solution of 7.5 M nitric acid at 50 °C for 24 h. Centrifugation at 4500g was made to recover the treated solid. This procedure was repeated three times to complete the cationic exchange.

The solid obtained ($H_3Sb_3P_2O_{14}$) was finally rinsed several times with absolute ethanol and recovered by centrifugation, then dried in air at 60 °C overnight.

A solution of $H_3Sb_3P_2O_{14}$ (solution A) in water was first prepared by dispersing and stirring 20 g of the $H_3Sb_3P_2O_{14}$ powder into 1 L of 18.2 M Ω cm H_2O (PURELAB® Chorus, ELGA, 18.2 M Ω cm) for 30 min. The solution A was then centrifuged at 3600 G for 15 min and the supernatant, which appeared milky and opalescent, was collected (solution B), whose concentration, measured by thermogravimetric analysis (TGA), is 1.65 w/w%. Solution B's residual nitrate ion concentration, estimated with a JBL nitrate test, was below 1 ppm (lowest level of detection of the test). Another solution of $H_3Sb_3P_2O_{14}$ was prepared by diluting solution B by a factor of 10 (solution C, at 0.165 w/w%).

Sample preparation

In order to study as a function of pH the colloidal stability and properties of the lamellar phase of $H_3Sb_3P_2O_{14}$ nanosheets, several samples with different neutralization ratios (x) were prepared, according to the reaction eqn (1).

First, for each targeted value of x , the volume of the base required was added drop by drop to 5 mL of $H_3Sb_3P_2O_{14}$ suspension (solution B) under vigorous stirring to obtain a homogeneous mixture. Then, sample series with different dilution factors (1, 1.25, 2, 3, 5, and 10) were prepared from each of these mixtures by adding the required volume of water (18.2 M Ω cm). All samples are therefore defined by the nanosheet weight fraction (in w/w%) and the exchange rate, x . Each sample prepared had a final volume of 1 mL and was poured in a 2 mL glass vial.

$H_3Sb_3P_2O_{14}$ titrations

Titrations were performed using a Metrohm automatic titrator (Titrino plus 484). NaOH and KOH solutions were purchased (Titrim solutions, VWR, 0.1 M). LiOH, RbOH, and CsOH



were prepared by dilution of the corresponding 0.1 M base purchased from Alfa Aesar. The concentrations of the latter solutions were accurately determined by titration using a titri-norm solution of HCl (VWR, 0.1 M).

In a typical titration of $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, 15 mL of $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ suspension (solution C, 0.165 w/w%) was titrated by adding the selected basic solution at a low rate of 0.05 mL min^{-1} , by increment of 0.01 mL, under vigorous stirring. Titration experiments were performed at very slow rates of base addition because the titration of an acidic colloidal suspension of charged nanosheets is a complex process. Indeed, each time a drop of basic solution is added into the suspension, before the base neutralizes the acid, a charge excess builds up locally and may screen the electrostatic repulsions that provide the nanosheets with colloidal stability, and therefore may lead to flocculation around the drop. Prior and after each titration, the pH electrode was rinsed with deionized water.

$\text{M}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ reverse cationic exchange back to $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$

Flocculates of $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ (K3), $\text{Rb}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ (Rb3), and $\text{Na}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ (Na3), formed during the titration of $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, were dried at 60°C for 2 h in an oven. Similar to the synthesis of $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ described above, a cationic exchange of dried K3, Rb3 and Na3 (16.4 mg, 13.8 mg and 19.0 mg, respectively) was performed to recover $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$. For this reverse cationic exchange, the solid was dispersed and stirred in 1 mL solution of 7.5 M nitric acid at room temperature for 24 h. Centrifugation at 4500g was performed to recover the treated solid. This procedure was repeated three times to complete the cationic exchange.

Sample visual inspection

Series of $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{and Cs}^+$) samples with constant nanosheet concentration but increasing values of x were examined with the naked eye in natural light and in polarized light (*i.e.* between crossed polarizers) to check their birefringence and distinguish the different coexisting phases. These observations were recorded with an Olympus XZ-1 camera at normal incidence using the flash only for the photographs in natural light. All observations reported here were made after six months of sample aging.

Optical microscopy

$\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ samples prepared by reverse cationic exchange of $\text{M}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ were placed between a microscope slide and a coverslip and observed using a polarizing microscope (AxioScope A1, Zeiss) equipped with a Canon EOS 2000D camera. Droplets of pure water were added to the powder to observe the swelling of the nanosheets. The resulting photographs are presented in the ESI.†

SEM-EDX analysis

$\text{M}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ samples were analysed by SEM-EDX (SEM: Ultra-55, Zeiss, EDX: XFlash 5030, Bruker) to verify the value of x of the phases restacked at the nominal value of $x = 1$. A few drops of the flocculates were dried on silicon wafers at 60°C for 2 h

in an oven. A thin gold film was deposited on the samples with a sputter coater (Agar). EDX analyses are presented in the ESI.†

Small-angle X-ray scattering experiments

A collection of small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements of the $\text{H}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}$ systems was conducted at the Swing SAXS beamline of the SOLEIL synchrotron facility at Saint-Aubin, France. As previously reported, the X-ray energy was 12 keV corresponding to the wavelength $\lambda = 0.1033 \text{ nm}$. The sample-to-detector distance was 6.226 m , so that the scattering vector modulus, q ($q = (4\pi \sin \theta)/\lambda$ where 2θ is the scattering angle) ranged between 10^{-2} and 0.5 nm^{-1} . The beam size was $375 \times 75 \mu\text{m}^2$ at the sample level. The scattering patterns were recorded with an Eiger-4 M detector and the exposure time was typically 0.5 s. The usual SAXS data reduction procedures were made, using the Swing data reduction software (FoxTrot 3.4.9), and the data was displayed either as 2-dimensional SAXS patterns or as plots of the scattered intensity *versus* scattering vector modulus, $I(q)$, obtained by azimuthal averaging of the SAXS patterns. The samples were filled into cylindrical Lindemann glass capillaries of $1.0 \pm 0.1 \text{ mm}$ diameter (Glas-Technik & Konstruktion, Germany) and sealed with silicone glue.

Wide-angle X-ray scattering experiments

The wide-angle X-ray scattering (WAXS) measurements were made at the same beamline with the same samples in the same conditions as for the SAXS experiment but with $D = 0.528 \text{ m}$ and covering the q -range of $2.5\text{--}18 \text{ nm}^{-1}$.

To facilitate the indexation of the peaks of the WAXS data of all phases, powder diffraction diagrams have been simulated with the CrystalDiffract software using the Crystallographic Information file (CIF) of $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ (#1545655) (it should be noted that this structure was later corrected and its true formulation is actually $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14} \cdot 1.32 \text{ H}_2\text{O}^{20}$). The same was done for $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $\text{Na}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $\text{Rb}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, and $\text{Cs}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ by simply changing the nature of the metallic chemical element in the above CIF file, but keeping all other parameters the same. They are all listed in the SI. A detailed X-ray powder diffraction study of the $\text{M}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; x = 0, 5, 6 \text{ or } 10$) compounds, has already been performed by Piffard *et al.*¹³

Author contributions

The manuscript was written through scientific and editing contributions of all authors as follow: PD & JCPG conceptualized the experimental part, HHW the theoretical part; LC, KER & CG performed the titrations; LC and KER prepared all samples and with PD and JCPG performed optical observations; LC, KER, LM, PD, JCPG collected and reduced data at SWING Synchrotron; LC, KER & PD performed further SWING data treatment and together with LM and JCPG analysed them; HHW developed the theoretical model with inputs from PD;



SMC studied the reverse cationic exchange, performed and treated EDX analysis; SMC and JCG performed optical microscopy observations and explained the 2D-corrugated locking mechanism; first draft parts by LC, JCG and HHW. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Abbreviations

H3	$H_3Sb_3P_2O_{14}$
M3	$M_3Sb_3P_2O_{14}$
SAXS	Small angle X-ray scattering
WAXS	Wide angle X-ray scattering.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We acknowledge SOLEIL for provision of synchrotron radiation facilities (under the approved proposals #20190467 #20191221 & #20201118). We thank Thomas Bizien and Stéphan Rouzière for help with the X-ray scattering experiments (SOLEIL and tests at MORPHEUS Platform of LPS, respectively) as well as (i) middle school intern Alistair J. Gabriel for our group's first synthesis and observations of $H_{3(1-x)}Li_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ samples; (ii) Engineering school third year interns Pan Zhou and Fatima Hami for preliminary results on other $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ synthesis. LC, KER, LM, PD & JCPG acknowledge financial support from the "Agence Nationale de la Recherche" Grant no. ANR-17-CE04-0003, project 4WATER. LC and JCPG acknowledge CEA's Nanoscience program financial support, project NANOFILTRE.

References

- 1 A. K. Geim and I. V. Grigorieva, *Nature*, 2013, **499**, 419–425.
- 2 D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Nature*, 2007, **448**, 457–460.
- 3 M. E. Suk and N. R. Aluru, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 1590–1594.
- 4 R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva and A. K. Geim, *Science*, 2012, **335**, 442–444.
- 5 H. Li, Z. Song, X. Zhang, Y. Huang, S. Li, Y. Mao, H. J. Ploehn, Y. Bao and M. Yu, *Science*, 2013, **342**, 95–98.
- 6 R. K. Joshi, P. Carbone, F. C. Wang, V. G. Kravets, Y. Su, I. V. Grigorieva, H. A. Wu, A. K. Geim and R. R. Nair, *Science*, 2014, **343**, 752–754.
- 7 G. Liu, W. Jin and N. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 5016–5030.
- 8 Z. Zhou, Y. Tan, Q. Yang, A. Bera, Z. Xiong, M. Yagmurcukardes, M. Kim, Y. Zou, G. Wang, A. Mishchenko, I. Timokhin, C. Wang, H. Wang, C. Yang, Y. Lu, R. Boya, H. Liao, S. Haigh, H. Liu, F. M. Peeters, Y. Li, A. K. Geim and S. Hu, *Nat. Commun.*, 2022, **13**, 4031.
- 9 M. Onoda, Z. Liu, K. Takada and T. Sasaki, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 22–29.
- 10 M. Onoda, Z. Liu, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 8555–8566.
- 11 S. Shallcross, S. Sharma, E. Kandelaki and O. A. Pankratov, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **81**, 165105.
- 12 Y. Piffard, A. Lachgar and M. Tournoux, *J. Solid State Chem.*, 1985, **58**, 253–256.
- 13 M. Piffard, Y. Verbaere, A. Lachgar, A. Deniard-Courant and S. Tournoux, *Rev. Chim. Miner.*, 1986, **23**, 766–775.
- 14 J. C. P. Gabriel, F. Camerel, B. J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson and P. Batail, *Nature*, 2001, **413**, 504–508.
- 15 P. Davidson, C. Penisson, D. Constantin and J. C. P. Gabriel, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2018, **115**, 6662–6667.
- 16 K. El Rifaii, H. H. Wensink, C. Goldmann, L. Michot, J. C. P. Gabriel and P. Davidson, *Soft Matter*, 2021, **17**, 9280–9292.
- 17 K. Szendrei, P. Ganter, O. Sánchez-Sobrado, R. Eger, A. Kuhn and B. V. Lotsch, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 6341–6348.
- 18 K. Szendrei, P. Ganter and B. V. Lotsch, in *Photonic Crystal Materials and Devices XII*, ed. D. Gerace, G. Lozano, C. Monat and S. G. Romanov, 2016, p. 98850Z.
- 19 A. Galarneau, PhD thesis, Université de Nantes, 1993.
- 20 A. Lachgar, S. Deniard-Courant and Y. Piffard, *J. Solid State Chem.*, 1988, **73**, 572–576.
- 21 K. Maeda and M. Eguchi, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 1064–1069.
- 22 B. W. Ninham and V. Yaminsky, *Langmuir*, 1997, **13**, 2097–2108.
- 23 F. W. Tavares, D. Bratko and J. M. Prausnitz, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2004, **9**, 81–86.
- 24 I. Palaia, A. Goyal, E. Del Gado, L. Šamaj and E. Trizac, *J. Phys. Chem. B*, 2022, **126**, 3143–3149.



Annexe 21. Cinétique de perméation des ions avec les membranes à base de $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$

La Figure A 25 fournit la cinétique de perméation des ions Ag^+ , Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} à travers des membranes à base des phases $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$, avec $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ou TEA . La formule chimique simplifiée de chaque phase $H_{3(1-x)}M_{3x}$ est précisée sur les graphes. Ces données cinétiques, et notamment le taux de perméation à 24 h, sont variables d'une membrane à l'autre. Des expériences complémentaires de répétabilité seraient nécessaires pour commenter ces données cinétiques.

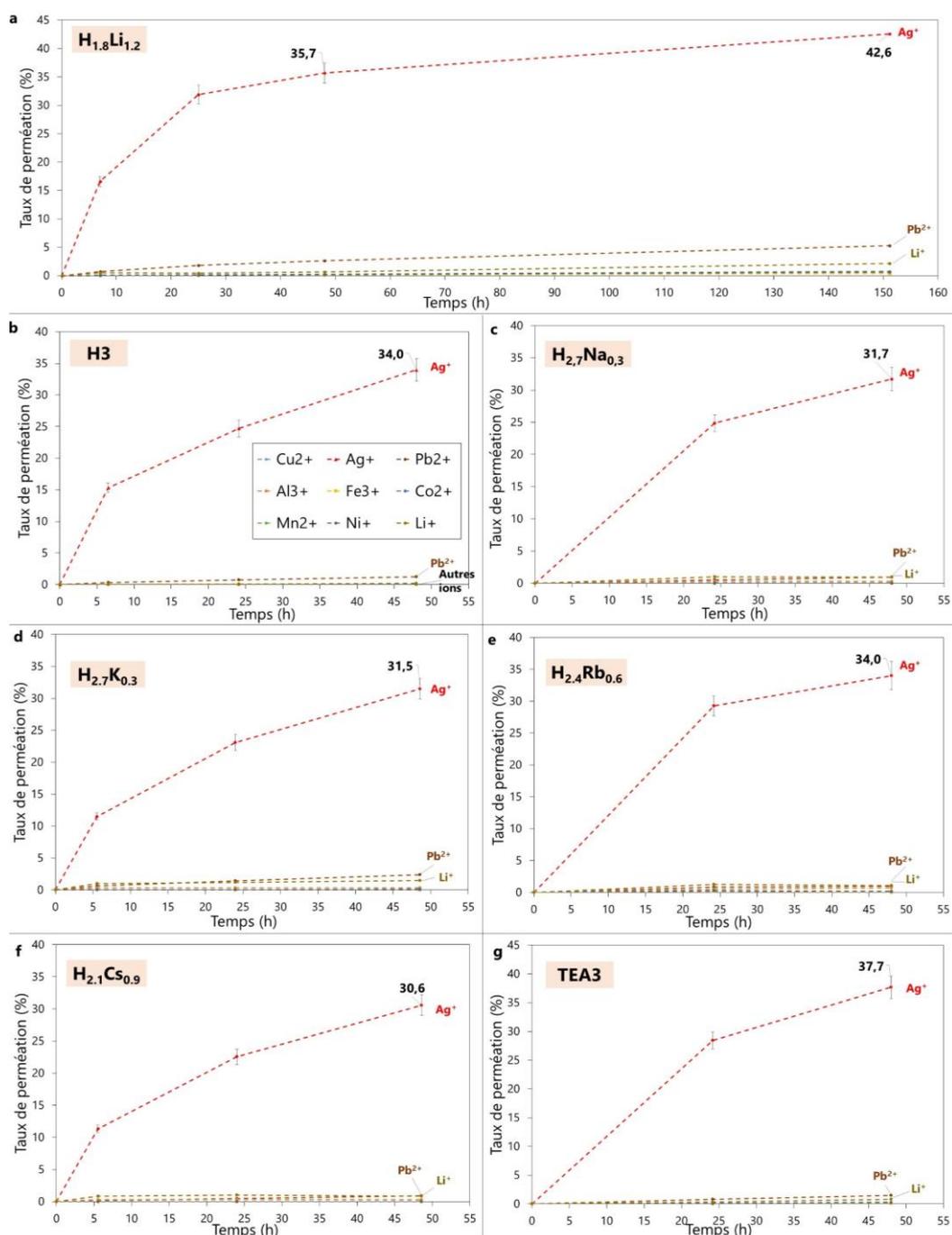


Figure A 25 : Évolution des taux de perméation des ions Ag^+ , Pb^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} au cours du temps à travers les membranes à base de : $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$, où $M = (a) Li, (b) H, (c) Na, (d) K, (e) Rb, (f) Cs$ ou $(g) TEA$. La formule chimique simplifiée de chaque phase $H_{3(1-x)}M_{3x}$ est précisée sur chaque graphe.

Annexe 22. Données thermodynamiques par simulation numérique (DFT)

Le Tableau A 10 fournit les données thermodynamiques (énergies structurales des feuillets isolés et bilan énergétique de la réaction d'échange cationique) obtenues par simulation numérique par DFT (voir Chapitre 3, Annexe 16, section A16.6). Ces données ont été calculées pour les phases $H_{3(1-x)}M_{3x}$ (avec M = cation alcalin). Ces données théoriques sont comparées graphiquement aux données expérimentales de perméation du plomb dans le texte principal. Les valeurs numériques sont disponibles dans le Tableau A 10. La formule chimique simplifiée de chaque phase $H_{3(1-x)}M_{3x}$ considérée est également précisée.

Tableau A 10 : Données thermodynamiques (énergies structurales des feuillets et bilan énergétique de la réaction d'échange cationique) obtenues par simulation numérique DFT et données expérimentales (taux de perméation des ions Pb^{2+}).

Simulation numérique (DFT)			Données expérimentales (osmose)	
Phase	Energie structure (kJ.mol ⁻¹)	ΔG réaction d'échange (kJ.mol ⁻¹)	Phase	Taux de perméation Pb^{2+} (%)
H₃Sb₃P₂O₁₄	-671791,1	N.A.	H₃Sb₃P₂O₁₄	0,93
H₂Li	-690098,7	63,7	H_{1,8}Li_{1,2}	2,64
H₂Na	-796393,9	-72,4	H_{2,7}Na_{0,3}	0,92
H₂K	-744789,1	-34,9	H_{2,7}K_{0,3}	2,38
H₂Rb	-733774,4	-44,0	H_{2,4}Rb_{0,6}	0,98
H₂Cs	-723419,7	-43,1	H_{2,1}Cs_{0,9}	0,93

Annexe 23. Flux et perméance d'une solution de HNO₃ 1 M à travers le substrat PVDF

Sur la Figure A 26 sont tracés les flux et perméances d'une solution d'acide nitrique à 1,00 mol/L à travers un substrat PVDF dans la cellule agitée sous pression Sterlitech, à plusieurs pressions Δp (0,5 à 3 bars). La perméance de la solution diminue lorsque la pression augmente.

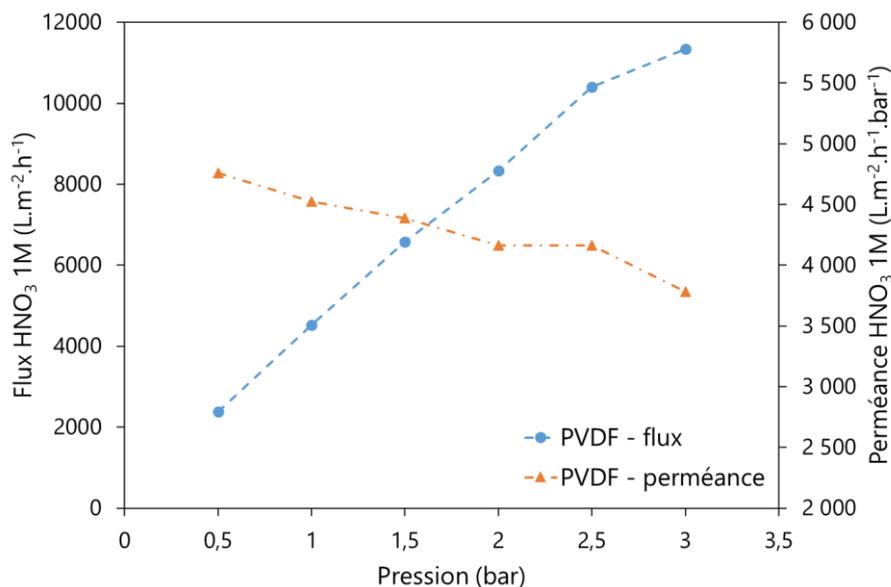


Figure A 26 : Flux (bleu) et perméance (orange) d'une solution d'acide nitrique à 1,00 mol/L à travers le substrat PVDF à plusieurs pressions.

Annexe 24. Mouillage de la membrane avant filtration frontale

Lors des tests de séparation par filtration frontale avec la cellule Sterlitech, le mouillage préalable de la membrane, par une solution d'acide nitrique par exemple, pourrait aider et amorcer le flux de solvant à travers la membrane. Les étapes du processus d'installation et de mouillage de la membrane proposé sont données dans la Figure A 27 représentant :

- (a) la partie basse de la cellule Sterlitech sans la membrane,
- (b) l'ajout de la membrane, ici $H_{2,7}Na_{0,3}/PVDF$, retournée (vue du substrat PVDF),
- (c) l'ajout de quelques gouttes d'acide nitrique sur le substrat PVDF,
- (d) l'ajout du support poreux,
- (e) l'ajout de quelques gouttes d'acide nitrique sur le support poreux.



Figure A 27 : Photos du processus d'installation et de mouillage de la membrane ($H_{2,7}Na_{0,3}/PVDF$), représentant les différentes étapes proposées (a-e) par une vue du dessous de la partie basse de la cellule Sterlitech.

Cependant, lors de la mise sous pression de la cellule Sterlitech après mouillage, un flux de solvant (acide nitrique 1,00 mol/L) très élevé, d'environ 3000 LMH à 4 bars, a été observé, soit une perméance d'environ 750 LMHB. Cette valeur se rapproche de la perméance moyenne du substrat PVDF seul (environ 4300 LMHB), ce qui semble correspondre à une détérioration ou un décollement de la couche de nanomatériaux par mouillage. Des tests de filtration d'une solution contenant des ions métalliques, à travers une membrane ainsi pré-mouillée, avec mesure de la concentration en ions dans le perméat, permettraient de vérifier l'intégrité de la couche de nanomatériaux.

D'autres processus de mouillage, tels que le trempage de la membrane dans une solution d'acide nitrique (dans une boîte de pétri par exemple) avant de la déposer dans la cellule, pourraient également être testés.

Annexe 25. Article dans le journal *Separation and Purification Technology*⁵¹

Dans le cadre des travaux communs de recherche avec Dr Han Bo sur les membranes pour la séparation des ions métalliques, un autre matériau, semi-perméable, développé par Dr H. Bo, a été étudié. Ce nanomatériau est un MOF, appelé MIL-101 (Cr), dans lequel différents liquides ioniques (IL) ont été encapsulés.

Ces nanomatériaux modifiés, appelés IL-MOF, ont été incorporés à des membranes de type TFC pour former des membranes TFN, appelées IL-MOF(PA)/PVDF, comme expliqué dans la section 4.2.4.3.3. Elles ont été fabriquées par la méthode de filtration sous vide avec polymérisation interfaciale, similaire à celle décrite précédemment, mise en place et optimisée conjointement.

Ces membranes ont dans un premier temps été étudiées sur les cellules osmotiques en séparation par osmose, révélant un flux de solvant élevé après quelques heures d'expérience. Elles ont alors été testées sur le dispositif de filtration frontale Sterlitech, pour la séparation des ions métalliques, et plus particulièrement sur des lixiviats synthétiques de batteries lithium-ion (LIBs) en fin de vie. Les méthodes et premiers protocoles de test de séparation ont été discutés et développés dans le cadre de notre travail commun. Ces membranes ont montré une sélectivité élevée entre le lithium et les ions Mn^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} , et plus particulièrement avec le liquide ionique [BMIM][AlCl₄], avec des sélectivités Li^+/Mn^{2+} , Li^+/Co^{2+} et Li^+/Ni^{2+} de 8,91, 9,94 et 10,09 respectivement. De plus, ces membranes présentent une perméabilité élevée (jusqu'à 45,0 LMHB) et des capacités de régénération, de stabilité et d'anti-encrassement très intéressantes. Ces résultats sont particulièrement prometteurs pour l'application de ces membranes aux recyclages des batteries au lithium usagées pour la récupération des métaux qu'elles contiennent.

Les tests de stabilité et de vieillissement de la couche sélective sur la membrane ont, entre autres, consisté à réaliser plusieurs cycles successifs de nanofiltration avec une membrane TFN à travers la cellule Sterlitech. Des spectres ATR-FTIR (Réflectance totale atténuée – spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) de la membrane après chaque cycle ont ensuite été acquis par Dr. H. Bo et j'en ai effectué l'analyse. Après avoir identifié les principaux pics et bandes des spectres, les intensités des différentes bandes (transmittance) et leurs aires, calculées à l'aide du logiciel OriginPro, ont été comparées après chaque cycle. La superposition des spectres de la membrane TFN à base de IL-MOF neuve et après 1 à 4 cycles de nanofiltration est donnée dans la Figure A 28.

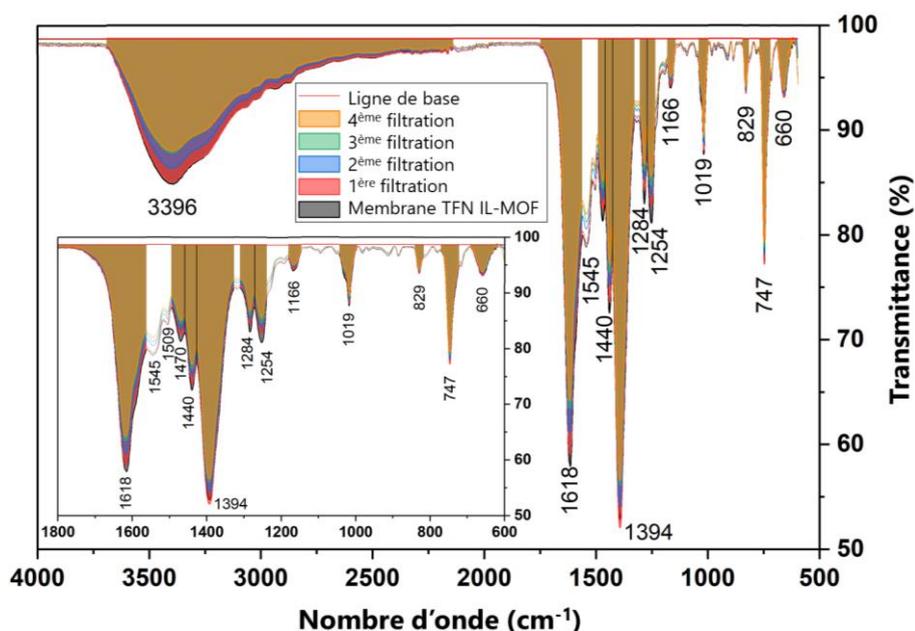
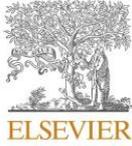


Figure A 28 : Spectres ATR-FTIR de la membrane TFN à base de IL-MOF avant et après filtration, montrant l'aire des bandes principales calculée avec le logiciel OriginPro.

Pour chaque bande ATR-FTIR identifiée – associée soit au MOF MIL-101 (Cr), soit au liquide ionique (ici [BMIM][AlCl₄]) – plus la membrane est utilisée, plus l'intensité et l'aire des pics diminuent. Plus précisément, l'aire des pics diminue en moyenne de 1,5 à 5,9 % par cycle de filtration. Cette analyse des spectres semble indiquer que la couche d'IL-MOF est légèrement lavée/détachée de la surface de la membrane après chaque test de séparation. Le détachement plus spécifique des nanoparticules de MOF a été davantage évalué par suivi de la concentration en chrome dans la solution de perméat au cours du temps par Dr. H. Bo. Un pourcentage de détachement de seulement 0,54 % après 12 h a été calculé, ce qui montre tout de même une bonne tenue générale de la couche sélective sur le substrat.

L'article, qui décrit l'étude de ce matériau et des performances de séparation obtenues, a été publié en décembre 2023 dans le journal *Separation and Purification Technology*.⁵¹ Il est proposé ci-après.



Contents lists available at ScienceDirect

Separation and Purification Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/seppur

Tailorable metal–organic framework based thin film nanocomposite membrane for lithium recovery from wasted batteries

Bo Han^{a,*}, Sarah M. Chevrier^{a,b}, Qingyu Yan^{a,c}, Jean-Christophe P. Gabriel^{a,b,*}

^a SCARCE Laboratory, Energy Research Institute @ NTU (ERI@N), Nanyang Technological University, Singapore 637459, Singapore

^b LICSEN, NIMBE, CNRS, CEA, Université Paris-Saclay, 91191, Gif-sur-Yvette, France

^c School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, 639798, Singapore

ARTICLE INFO

Keywords:

Lithium recovery
MIL-101 (Cr)
Ionic liquid
TFN membrane
Nanofiltration

ABSTRACT

This paper presents a tailorable method for the preparation of hierarchically structured membranes for efficient lithium recovery. Firstly, a metal–organic framework (MOF), namely MIL-101 (Cr), is grafted with different ionic liquids (ILs) onto its coordinate unsaturated site (CUS). The modified MOF (IL-MOF) is then used as nanoparticles to fabricate the flexible hydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) based thin film nanocomposite (TFN) membrane. Secondly, comprehensive characterizations of both the nanoparticle and the IL-MOF based TFN membrane are carried out. Thirdly, lithium recovery is performed experimentally using simulated lithium-ion batteries (LIBs) leaching solution with the as-synthesized membrane. The first order ageing test of TFN membrane is conducted by MOF detachment tendency investigation and ILs leaching tendency evaluation. The results show that IL-MOF nanoparticles have a significant effect on lithium recovery. Compared with the original membrane, the IL-MOF-TFN membrane exhibits a fourfold lithium selectivity enhancement for $S_{Li^+/Mn^{2+}}$ (from 1.73 to 8.91), $S_{Li^+/Co^{2+}}$ (from 1.75 to 9.94) and $S_{Li^+/Ni^{2+}}$ (from 1.69 to 10.09), as well as improved regeneration behavior, permeability (up to 45.0 L/(m²·h·bar)) and antifouling performance (flux recovery rate FRR up to 96.39 %). It is found that 98.9 % of the lithium was recovered from the feed solution over five repeated filtration cycles with maintained membrane integrity. This work highlights the advances in the design, modification and integration of MOFs into mechanically and chemically stable membrane technology for lithium recovery.

1. Introduction

Lithium is a strategic metal that is key to many applications, such as glass, ceramics and polymer production, lubricants and battery technologies [1]. The lithium market is already under pressure as lithium-ion batteries (LIBs) are the most widely used rechargeable batteries in many electronic products, such as portable computers, electric vehicles, and mobile phones. This market is further stressed by the centralization of production in only a few mines and the 6 % annual increase in consumption reported over the last decade [2]. Over-consumption, price increases and improper disposal of lithium compounds are leading to lithium scarcity and environmental pollution [3,4], making it necessary to develop efficient recycling processes. In general, industrial lithium extraction is mainly achieved by lithium recovery from aqueous resources such as salt-lake brine and spent lithium-ion batteries (LIBs) leach liquor, due to its higher reserves and lower cost [2]. It should be noted that the conventional precipitation method is not applicable for

lithium recovery when low amounts of lithium (in terms of mass ratio) are present in the feed solution [5,6]. Other Li recovery approaches such as lithium ion-sieve (LIS) [7] and solvent extraction [8] result in large amounts of wastewater. In addition, LIS and solvent extraction require multiple steps such as adsorption/desorption and extraction/stripping, respectively. These shortcomings add to the complexity of lithium recovery. In the recent decades, many researchers have proved that membrane technology-based lithium recovery process such as ion-imprinted membrane [9], supported liquid membrane [10], electrodialysis [11] and membrane distillation crystallization [12] is less energy intensive, environmentally friendly and does not change the state of lithium. Therefore, research on membrane technology for lithium recovery is of industrial and environmental importance. Among all the membrane-based technologies, nanofiltration (NF) membrane has been widely used for the separation of low molecular weight organics and divalent ions from aqueous environments due to its relatively high selectivity [13]. It should be noted that NF is the only membrane technology for large-scale lithium recovery applications [2]. The main

* Corresponding authors.

E-mail addresses: han.bo@ntu.edu.sg (B. Han), jean-christophe.gabriel@cea.fr (J.-C.P. Gabriel).

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125943>

Received 14 October 2023; Received in revised form 26 November 2023; Accepted 2 December 2023

Available online 4 December 2023

1383-5866/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

Nomenclature		NCM	Non-contact mode
AFM	Atomic force microscopy	NF	Nanofiltration
ATR-FTIR	Attenuated total reflection-Fourier transform infrared	PA	Polyamide
BAS	Bovine Serum Albumin	PCP	Porous coordination polymer
BET	Brunauer-Emmett-Teller	PVDF	Polyvinylidene fluoride
D	Density conversion factor	FESEM	Filed emission scanning electron microscope
D_{MOF} (%)	Detachment percentage of MOF	TFC	Thin film composite
EDX	X-ray energy dispersive spectroscopy	TFN	Thin film nanocomposite
FRR	Flux recovery rate	TGA	Thermalgravimetric Analysis
FTIR	Fourier transmission infrared	WCA	Water contact angle
LIB	Lithium-ion battery	XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
MIL	Materials Institute Lavoisier	XRD	X-ray diffraction
MOF	Metal-organic framework	XRF	X-Ray Fluorescence

separation mechanisms of NF membranes are steric exclusion and electrostatic effect [14,15]. However, NF membranes have an unavoidable trade-off defect: a high solvent permeability is accompanied by a low solute selectivity and *vice versa*. The trade-off defect of NF membranes has hindered their further industrial and commercial development. In addition, problems such as non-selective interfacial voids, poor dispersion and nanoparticle aggregation are common, resulting in poor separation performance.

Recently, the use of the thin film composite (TFC) membrane has gradually increased [16]. As an energy-efficient NF membrane [17], the TFC membrane consists of a porous support substrate and a thin polyamide film (ultrathin selective layer) [18,19]. The typical configuration of TFC membranes could be subdivided into: 1) a top ultrathin skin polyamide (PA) layer which controls the separation performance; 2) a middle porous support layer which provides the necessary mechanical support and functions as a platform for IP process; and 3) a bottom nonwoven fabric layer which gives further mechanical support. The ultrathin selective layer is prepared by interfacial polymerization (IP) in situ on the surface of the porous support substrate. IP is a diffusion reaction process and mainly occurs between organic monomers (acyl chlorides) and aqueous diamine monomers, where the aromatic polyamide (PA) is formed at the oil-water interface as a result of polycondensation of acyl chlorides and diamines. The diffusion rate of IP can be well-controlled and highly permeable polyamide films is obtained by using advanced techniques such as low temperature reaction [20], macromolecule incorporation [21], nano-foaming [22] and electro-spraying [23]. Typically, polyamide films formed by IP should have either an ultrathin layer with reduced mass transfer resistance or a robust surface with abundant free transport sites [24,25]. Both of these characteristics result in improved water permeability. As for the polymer substrate, polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane is always an attractive choice due to its promising chemical stability, excellent compatibility and high mechanical strength. However, the lack of unsaturated functional groups on the surface results in poor separation performance [26]. In addition, the foremost problems with the TFC membrane is its interfacial defects and low retention/poor selectivity of multivalent salts [27]. One way to overcome these problems is to incorporate nanomaterials into TFC membranes to form thin film nanocomposite (TFN) membranes. The embedded nanofillers create additional channels for the transfer of target molecules through their inherent interfacial voids and nanopores within the PA layer. This unique structure gives TFN membranes both outstanding solvent permeability and excellent solute selectivity. To date, various nanomaterials such as graphene oxide (GO) [28], carbon nanotubes (CNTs) [29], zeolite [30] and nanoclay [31] have been employed for the preparation of TFN membrane. Recently, metal-organic frameworks (MOFs) are attracting increasing attention as nanofillers. MOFs are crystalline porous materials composed of metal ions (or clusters) and

organic ligands. Benefiting from the presence of organic ligands, MOFs show higher affinity/compatibility with polymer chains than inorganic porous nanomaterials such as zeolite [32]. Consequently, high affinity/compatibility leads to controllable MOFs-polymer interfacial interactions, which has a favorable effect on the formation of relatively ideal interfacial cavities, while solute rejection is largely maintained [32]. In addition, MOFs show superiority over other nanomaterials due to their versatile functional organic linkers, ordered porous cavities, high specific surface area and tailorable structures. The incorporation of porous MOFs with specific pore size could enhance the size exclusion effect of the TFN membrane, thus achieving high selectivity or rejection rate of metal ions [33–35]. Besides that, additional water transfer pathways are usually created within the unique MOF channels, which brings favorable effect on the water permeance [36,37]. In addition, the use of hydrophilic MOFs on the TFN membrane would also improve the surface wettability, which also leads to the higher water permeability [38,39]. Therefore, the trade-off defect in NF membranes is addressed. Such phenomenon has also been reported in other works [40,41]. Among all the MOFs, a chromium terephthalate-based MOF, namely MIL-101 (Cr) [42], has been considered as a potential candidate for TFN membrane technology. Structurally, MIL-101 (Cr) is a micro-mesoporous material with giant pore size (~30 to 34 Å), high pore volume (~702,000 Å³) and large Langmuir surface area (~5900 ± 300 m²/g). In addition, MIL-101 (Cr) is chemically stable in aqueous environments due to the strong coordination bonds between carboxylate-type linkers and high-valence metal ions Cr³⁺ [43]. One of the main advantages of MIL-101 (Cr) is that it has two mesoporous cages with internal free diameters of ~29 Å and 34 Å, respectively. These large openings always result in high solution flux. In a study, Sorribas et al. [32] used MIL-101 (Cr) based TFN membrane for organic solvent nanofiltration and an exceptional increase in permeance from 1.7 up to 11.1 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹ for tetrahydrofuran/styrene oligomer solution is observed. To date, although several works have reported the remarkable permeability of MIL-101 (Cr) based TFN membranes in organic solvent nanofiltration application, the study of MIL-101(Cr)-based TFN membranes used for metal ion separation has rarely been directly investigated. This is mainly due to the main characteristic of the original MIL-101 (Cr): oversized cages. In general, the large cavities in cage-type MOFs such as MIL-101 (Cr) are separated by smaller windows. During the ion separation process, the diffusion of the target ions through the cavities could be controlled by the size-sieving effect of the windows [44]. A competent MOF should have window sizes that allow target ions to pass and prevent larger non-target ions from passing [45]. Unfortunately, the smaller cages of the MIL-101 (Cr) have pentagonal windows with a free aperture of ~12 Å, while the larger cages have both pentagonal and hexagonal windows with a free aperture of ~14.5 Å by 16 Å [42]. Compared to the size of the hydration diameter of many

typical target ions (such as Li^+ 7.64 Å, Ni^{2+} 8.08 Å, Ca^{2+} 8.24 Å and Al^{3+} 9.60 Å), these large windows almost make the passage for all ions. This results in poor metal ion separation performance.

To overcome this drawback, modification on the parent MIL-101 (Cr) is required. Approaches such as organic ligand functionalization [14], nanocomposite fabrication [46], and temperature adjustment [47] have been applied for the controllable tuning of the porosity of MOFs, which will further modify the properties (such as hydro-stability, selectivity of different gases/ions) of MOFs. Beyond these methods, an alternative option to solve this problem is the encapsulation of ionic liquids (ILs). ILs encapsulation is a post-synthetic modification process, in which organic cations and organic/inorganic anions are encapsulated onto the CUS (coordinate unsaturated site) of MOFs. By encapsulating these ionic liquid guests onto the MOF framework, the CUS is occupied, the pore size distribution is tailored, the ion exchange property as well as the ionic conductivity is improved and the electrostatic repulsion between the target ions and the charged membrane surface is enhanced [45]. Nowadays, ILs encapsulation on MOFs (referred to as IL-MOFs) based membranes have been widely used in many applications, such as IL-MOF-5 membrane for biogas upgrading [48], IL-IRMOF-1 membrane for CO_2 capture [49], IL-ZIF-8 membrane for gas screening, and IL-UiO-66-NH₂ membrane for air-dehumidification [50]. However, no study has focused on the lithium recovery using IL-MOFs based TFN membranes. All these limitations mentioned above provide the motivation to propose one comprehensive study on IL-MOFs based TFN membranes, from MOFs modification, membrane fabrication, characterization to the lithium recovery performance evaluation. Based on the above introduction, the main objectives of this work include: (i) synthesis and modification (ILs encapsulation) on the original MIL-101 (Cr) MOF; (ii) development of MIL-101 (Cr) based TFN membrane; (iii) characterization of the MOF particles and IL-MOF based TFN membranes; (iv) test the effect of ionic liquid on the performance of TFN membranes; and (v) evaluation on the lithium recovery performance in terms of water permeability, lithium selectivity, antifouling behavior and antiaging performance.

2. Experimental section

2.1. Materials and chemicals

Commercially available hydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) substrate was purchased from Merck, all chemicals were of analytical grade and used without further purification. Chromic nitrate nonahydrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99 %), terephthalic acid (H_2BDC , C_6H_4 -1,4- $(\text{CO}_2\text{H})_2$, 98 %, H_2BDC), ammonium fluoride (NH_4F , ≥ 98 %), piperazine ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$, 99 %, PIP), 1,3,5-Benzenetricarbonyl Trichloride ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCl})_3$, 98 %, TMC), dimethylformamide (DMF, 99.8 %), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ≥ 99.8 %), concentrated hydrochloric acid (HCl, 37 %), hexane ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, ≥ 97 %) and all the ionic liquids (ILs) were purchased from Merck. Collectively, all imidazolium-based ILs used in this work contained the identical cation of 1-Butyl-3-methylimidazolium $[\text{BMIM}]^+$, but had four different anions namely chloride $[\text{Cl}]^-$, bromide $[\text{Br}]^-$, tetrachloroaluminate $[\text{AlCl}_4]^-$, and methanesulfonate $[\text{MeSO}_3]^-$. Two 1-Ethyl-3-methylimidazolium $[\text{EMIM}]^+$ based ionic liquids with chloride $[\text{Cl}]^-$ or bromide $[\text{Br}]^-$ as anions were also used. The molecular structures of these ionic liquids are shown in Figure S1. All chemicals are of analytical grade and used without further purification. Furthermore, the feed solution components were simulated based on the real LIBs (NMC) leaching solution, which is furnished in Table S1.

2.2. MOF synthesis

2.2.1. Original MIL-101 (Cr)

Hydrothermal reaction method was used for the synthesis of original MIL-101 (Cr) [42]. Firstly, equimolar (0.01 mol) of chromic nitrate nonahydrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), terephthalic acid (H_2BDC , C_6H_4 -1,4-

$(\text{CO}_2\text{H})_2$) and concentrated HCl were mixed in 48 ml of deionized water. The mixture was stirred for 30 mins under ambient condition. Secondly, the mixture was transferred into the liner, tightly sealed in the Teflon-lined stainless-steel autoclave reactor, and heated under 220 °C for 16 h. Thirdly, the autoclave was cooled down naturally. The mixture was filtrated from the solution and crystalline green solid was obtained. It was noted that a certain amount of recrystallized or unreacted H_2BDC was trapped both inside/outside the pores of MIL-101 (Cr). These impurities always lead to a low yield and poor quality of the final product; therefore, rigorous purification procedures were needed. Initially, the mixture was filtered consecutively through the large pore fritted glass filter (no.2) and small pore (no.5) paper filter. Next, the green solid was eluted with hot dimethylformamide (DMF) and ethanol (three times). Finally, the as-synthesized MIL-101 (Cr) was dried at 80 °C overnight and activated at 160 °C for 5 h under vacuum conditions. The activation process was designed to remove water vapour, residual reagent and any other impurities.

2.2.2. Dehydration

1 g of activated MIL-101 (Cr) was immersed in 200 ml of ammonium fluoride (NH_4F , 1 M) and stirred at 80 °C for 24 h. This dehydration process aimed to create the coordinatively unsaturated chromium sites (CUS) at the secondary building unit (SBU) of the MIL-101 (Cr). The dehydrated MIL-101 (Cr) was directly washed with hot ethanol (3 x 50 ml) without cooling, dried at 80 °C overnight and vacuum-heated at 160 °C for 5 h.

2.2.3. Ionic liquid encapsulation

The wet-impregnation method was used to encapsulate the ionic liquids onto MIL-101 (Cr), typically using 1 g of activated dehydrated MIL-101 (Cr) and 1 g of 1-Butyl-3-Methylimidazolium chloride ($[\text{BMIM}]^+[\text{Cl}]^-$) dispersed in 100 ml of ethanol liquor. The mixture was stirred for 24 h at ambient pressure and temperature to encapsulate the ILs onto the CUS of the dehydrated MIL-101 (Cr). To make a better ILs encapsulation in the MOFs, the original MOFs are first dispersed in 50 ml of ethanol liquor and stirred for 15 min, and the ILs are dispersed in 50 ml of ethanol liquor and stirred for 15 min. Next, these two solutions are mixed together and stirred at 200 rpm (the stirring speed can neither be too slow nor too furious). The IL-MOFs sample was then filtrated, washed with ethanol (2 x 50 ml), dried at 80 °C overnight, and activated at 160 °C for 5 h, to obtain $[\text{BMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ type ILs encapsulated MIL-101 (Cr) with an impregnation weight ratio of 1:1, nominalized as "1:1 $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ -MIL-101 (Cr)". It is noted that the ILs encapsulation procedures remained the same for all the IL-MOFs materials, but with varying types and amounts of ILs.

2.3. MOF-TFN membranes fabrication

The development of MOF-TFN membranes involved four main steps: (i) solution preparation. Solution A: 100 ml aqueous solution containing 0.1 % (w/v) original or modified MIL-101 (Cr), 0.2 % (w/v) piperazine (PIP) and deionized water was prepared by sonication. Solution B: 100 ml of organic solution was prepared by dissolving 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride (0.15 % (w/v)) in hexane; (ii) vacuum filtration. 10 ml of solution A was poured onto the vacuum filtration vessel and filtered through the PVDF substrate; (iii) interfacial polymerization (IP): 6 ml of solution B was added to the PIP-MOFs-embedded PVDF substrate for 1 min. Thus, the polyamide layer of the MOF-TFN membrane was obtained by interfacial polymerization of a PIP (piperazine)/MOF aqueous phase and a TMC (1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride/trimesoyl chloride) organic phase; and (iv) thermal treatment. Excess organic liquids were removed, the membrane was heated at 70 °C for 5 min (annealing treatment). To test the effect of the MOF loading amount, different amounts of MOF nanofillers were added to the PVDF substrate by varying the volume (5 ml, 10 ml and 15 ml) of solution A, and the as-prepared MOF-TFN membranes were designated as M5, M10

and M15, respectively.

2.4. Characterization

2.4.1. MIL-101 (Cr) based MOFs

The crystallographic structure of the MIL-101 (Cr) based MOFs was determined by X-ray diffraction (XRD). The microstructure, morphology and particle size of the MOFs were investigated by FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy). The functional groups of the MOFs were tested by FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) characterization. The thermal stability of the original and modified MOFs was tested by TGA (Thermal Gravimetric Analysis) and their charging properties were investigated by Zeta potential analysis. In addition, the N_2 adsorption/desorption experiment are conducted by ASAP Tri-star II 3020 at 77 K to determine the porosity of the MOFs. To remove any undesirable adsorbed vapours and water, the sample is outgassed at 160 °C for 3 h before N_2 adsorption experiment. The N_2 isotherms data can be deduced to calculate adsorbent-surface area by using BET (Brunauer-Emmett-Teller) equation. Total pore volume is obtained under saturation conditions ($P/P_s = 1$), which is equivalent to the total liquid N_2 adsorbed in the MOF sample. The liquid volume is calculated by $V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT}$, where P_a is the ambient pressure, V_{ads} is the volume of N_2 adsorbed, V_m is the molar volume of liquid of N_2 with a value of $3.47 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, R defines the gas constant and T is the temperature. Moreover, the average pore size (r_p) is calculated by $r_p = \frac{2V_{liq}}{A_s}$, where A_s is the BET surface area of the adsorbent sample. In addition, the micropore volume is calculated as $V_{micropore} = (Y_{INT} \text{ cm}^3/\text{g STP}) \times (D \text{ cm}^3 \text{ liquid}/\text{cm}^3 \text{ STP})$, where Y_{INT} is the Y-intercept obtained from the Langmuir surface area transformation model and D is the density conversion factor.

2.4.2. MOF-TFN membranes

The MOF additive layer as well as the chemical composition of the uppermost surface of the TFN membrane were verified by XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). ATR-FTIR (attenuated total reflection-Fourier transform infrared) technique was used to determine the MOF-TFN membrane's functional groups for wavenumbers 4000 to 650 cm^{-1} . X-Ray Fluorescence Spectrometry was applied to determine the elemental composition (Cr) of the TFN membrane. The MOF-TFN membrane's surface morphology and thickness were measured by FESEM, its wettability (surface hydrophilicity) was tested via contact angle analysis, and its surface roughness was analyzed by AFM (atomic force microscopy) technique using a scan size of $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ under NCM (non-contact) mode.

2.5. Lithium recovery experiments

2.5.1. Metal ion separation

The metal ion separation experiments were carried out using the commercially available high pressure (HP4750) stirred cell apparatus from STERLITECH (Figure S2). In general, the IL-MOF enabled TFN membrane was placed on the porous stainless steel membrane support and fixed to the cell bottom. Feed solution (simulated LIBs leaching solution) was added to the cell body. After the whole apparatus was well sealed, dry nitrogen gas (99.999%, 2.5 to 15 bar) was supplied from the top of the cell. The feed solution was then flushed through the membrane, discharged through the permeate tube and collected in the beaker. During the experiment, the beaker was placed on the balance, which was connected to built-in weight-time analysis software. This automatically recorded the change in weight of the permeate solution as a function of time for further derivation of water flux and permeability. The concentration of metal ions in the permeate solution was measured by ICP (Inductively Coupled Plasma) analysis.

2.5.2. Regeneration and fouling test

Regeneration and fouling test: After the metal ion separation experiments, the used MOF-TFN membrane was placed in the deionized water and stirred at ambient conditions for regeneration purposes. During stirring in deionized water, the hydrodynamic shear stress generated by the stirring tends to detach the contaminants from the membrane surface as well as from the pores of the MOF. Therefore, the recovered membrane can then be used for the next cycle. Metal ion rejection experiment, water flux and permeability were compared after each regeneration cycle at 7.5 bar. The fouling performance of TFN membranes was mainly influenced by two factors, namely feed solution composition (type/concentration of foulant) and hydrodynamic operating conditions (such as cross-flow velocity). In this work, the fouling performance of the as-manufactured membrane was tested using BSA (bovine serum albumin, 200 mg/L) as a foulant in a multi-ion solution at 10 bar for 4 h continuously. The contaminated membrane was then repeatedly rinsed in water for 1 h.

2.5.3. Ageing test

The first order ageing test of TFN membrane was conducted in two ways: (i) the detachment tendency of nanoparticles was tested using a modified quantification method as reported by Ng et al. [51] and (ii) the leaching tendency of ionic liquids from MOFs was tested for four filtration cycles. For detachment tendency evaluation, IL-MOF-TFN membrane (M15) was placed in the deionized water ($V_{H_2O} = 100 \text{ ml}$) and constantly stirred at the room temperature for 12 h. This procedure aimed to investigate the stability and adhesion of MOF nanoparticles within the TFN membranes. If the interaction was poor, hydrodynamic shear stress created from the agitation tends to detach MOF-based nanoparticles from the membrane. The concentration of chromium ions (C_{Cr}) in the solution was tested every 1 h by ICP analysis. Knowing that the weight percentage of Cr (Cr%) inside MIL-101 ($\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})_3$, bdc = benzene-1,4-dicarboxylate) is 21.74% and the total mass of MIL-101 nanoparticle (M_{MOF}) on M15 TFN membrane is 15 mg, the detachment percentage of MOF ($D_{MOF}(\%)$) is calculated as

$$D_{MOF}(\%) = \frac{C_{Cr} \bullet V_{H_2O}}{Cr\% \bullet M_{MOF}} \times 100\% \quad (1)$$

In addition, for leaching tendency test of ionic liquids from MOFs, in each cycle, 250 ml of simulated LIBs leaching solution was purged through the membrane at the transmembrane pressure of 5 bar. The lithium concentration of the permeate solution was measured by ICP and the transmittance intensity of the IL-MOF-TFN membranes were evaluated by ATR-FTIR characterization before and after each filtration cycle. The area of each ATR-FTIR band has been calculated using OriginPro software between the ATR-FTIR profile and a baseline corresponding to the maximum transmittance.

2.6. Membrane performance evaluation

2.6.1. Separation factor (Selectivity, S_{M_1, M_2})

$$S_{M_1, M_2} = \frac{c_{M_1, p} / c_{M_2, p}}{c_{M_1, f} / c_{M_2, f}} \quad (2)$$

where $c_{M_1, p}$ and $c_{M_1, f}$ stand for the concentration of metal ion M_1 in the permeate and feed solution, respectively. $c_{M_2, p}$ and $c_{M_2, f}$ indicate the concentration of metal ion M_2 in the permeate and feed solution, respectively. Hence, $S_{M_1, M_2} = 1$ means that the membrane has no separation effect for M_1 and M_2 ions. On the other hand, $S_{M_1, M_2} > 1$ suggests that M_1 ions penetrate the membrane preferentially over M_2 ions [5].

2.6.2. Water flux (J_w , $L/(m^2 \cdot h)$ or LMH)

$$J_w = \frac{\Delta V}{A_m \bullet \Delta t} \quad (3)$$

where ΔV is the changing volume of permeate solution (L), A_m denotes the effective membrane surface area (0.0009 m^2) and Δt stands for the permeation time (s) [52].

2.6.3. Water permeability (A , $L/(m^2 \cdot h \cdot \text{bar})$)

$$A = \Delta V / (A_m \cdot \Delta t \cdot \Delta P) \quad (4)$$

where ΔV is the volume of permeate solution (L), A_m stands for the effective surface area of the membrane, Δt indicates the permeation time (s) and ΔP represents the system pressure (bar) [53].

2.6.4. Flux recovery rate (FRR, %)

$$FRR = \left(\frac{J_{w2}}{J_{w1}} \right) \times 100 \quad (5)$$

where J_{w1} is the initial water flux of the fresh membrane and J_{w2} is the subsequent water flux of the membrane after fouling [54].

3. Results and discussion

3.1. Characterization on MIL-101 (Cr) based MOFs

In this section, 2:1 [BMIM][AlCl₄]-MIL-101 (Cr) is selected as an example; other characterization results such as PXRD, FTIR, SEM, N₂ adsorption and TGA for all the ionic liquid modified MIL-101 (Cr) are

elaborated in the supporting document (Figure S3, Figure S4, Figure S5, Table S2 and Figure S6, respectively). Figure 1(a) shows the PXRD (powder X-ray diffraction) profiles of the pristine MIL-101 (Cr) and IL-MOF. Based on the result, peaks appearing near 5.5° , 6.1° , 8.8° , 9.4° , 10.7° , 16.9° and 18.9° agree with those reported in the literature [42], which proves that the original MOF is well developed. Similar XRD profiles are found between original and modified MOFs. Therefore, the structure integrity of the MIL-101 (Cr) nanoparticle is not distorted by the ionic liquid encapsulation work. The FTIR plots of the parent MIL-101 (Cr) and IL-MOF are shown in Figure 1(b). Peak at 577 cm^{-1} is ascribed to the Cr-O vibration. The band appearing near 749 cm^{-1} and 1117 cm^{-1} is related to the γ (C-H) and σ (C-H) vibrations of aromatic rings, respectively. Additionally, C = O group vibration is responsible for the band near 1635 cm^{-1} . Furthermore, due to the existence of dicarboxylate linker inside the MOF structure, band appearing at 1392 cm^{-1} corresponds to the symmetric (O-C-O) vibration. These FTIR peaks are consistent with those reported by other work [55,56]. It is observed that besides the original distinct peaks, few extra peaks at certain wavenumber are detected for the modified MIL-101 (Cr). This is mainly because of the new generated chemical bonding from the ionic liquid additives and MOF framework.

The morphology as well as the particle size of the original MIL-101 (Cr) are displayed in Figure 1(c.1), from where discrete octahedron with smooth surface is found. It is noted that some crystals with lack angles or split morphology are due to the fabrication defect and a few rod-like shape crystals are faulty MOF particles or recrystallized organic

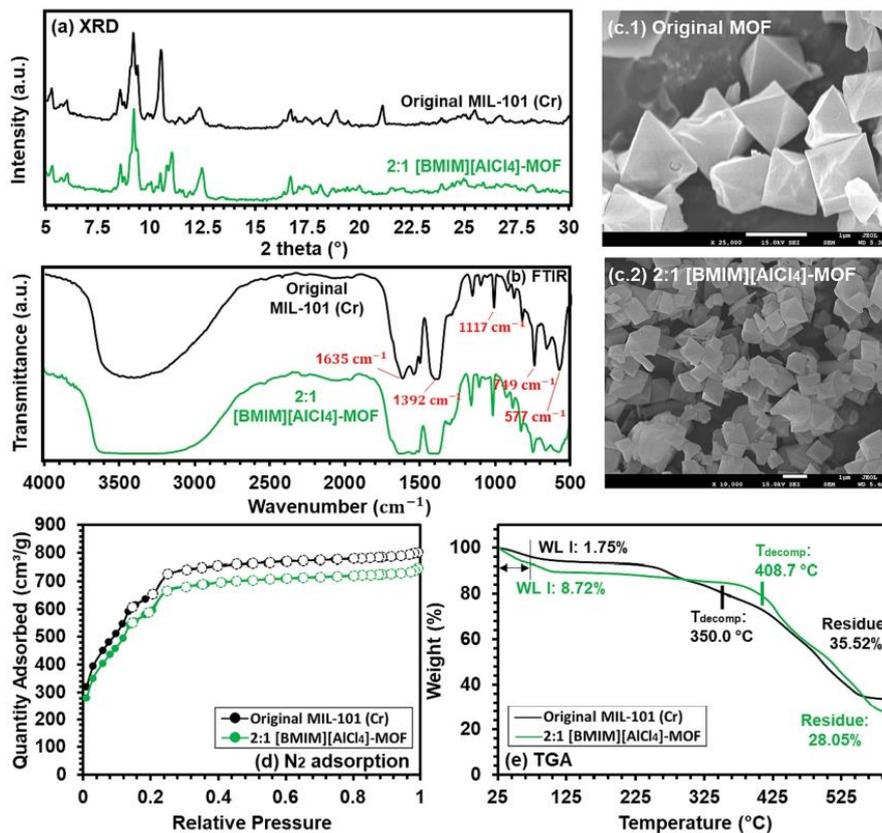


Fig. 1. Characterization of original and IL encapsulated MIL-101 (Cr) MOF: (a) XRD, (b) FTIR, (c.1-c.2) SEM, (d) N₂ adsorption and (e) TGA profiles.

ligand [57]. It is found that when compared with the parent MOF, IL-MOF exhibits similar octahedral shape with comparable size (Figure 1(c.2)). However, it should be noted that during the modification process, MOFs are hydrated with excessive NH_4F and vacuum-heated at relatively high temperature. Such activities may change/cleave the particle shapes and the morphologies of the original MOF. Therefore, some irregular crystal shapes can be observed in the IL encapsulated MOFs. The SEM images prove that the morphologies of the ionic liquid encapsulated MOF are maintained and the micro-structure of the original MIL-101 (Cr) is not destroyed by ionic liquid encapsulation. Furthermore, Figure 1(d) shows the nitrogen adsorption isotherm of MIL-101 (Cr) and the detailed porosity analysis is discussed in 3.3 *Lithium recovery performance* section. Compared with the original MOF, a lower limiting adsorption amount of N_2 is found for the modified MOF, which is mainly due to the fact that the ionic liquid additives occupy a partial porous space. In addition, the TGA graph of the original MIL-101 (Cr) is shown in Figure 1(e), where a three-stage weight loss of the original MOF is observed as the temperature increases from 30 °C to 600 °C. Firstly, a 1.75 % of weight loss between 30 °C and 85 °C is ascribed to the departure of water molecules from the outer cage of MOF. Secondly, more water vapor is dehydrated from the micropores as the temperature increases up to 500 °C. Majority of the weight loss (55.87 %) is found during this process, the MOF framework collapses and decomposition near 350 °C is observed. Finally, material is carbonized at higher temperature (600 °C) and around 35.52 % weight residue is obtained. A similar weight loss profile is observed for the IL-MOF, where a higher weight loss (8.72 %, due to the high water affinity of the ionic liquids) is obtained in the first stage and a lower weight residue (28.05 %, due to the removal of the ionic liquid at higher temperature) is obtained. These results demonstrate the successful encapsulation of the ionic liquid in the MIL-101 (Cr).

3.2. Characterization on MOF-TFN membranes

3.2.1. Chemical structures

The chemical structure of the pure PVDF substrate and MIL-101 (Cr) based MOFs incorporated TFN membrane skin layer is investigated by ATR-FTIR. For a pure PVDF substrate (Figure 2(a.1)), peaks found around 836 and 875 cm^{-1} correspond to the CF stretching vibration and the asymmetric C-C-C stretching vibration. An absorption peak near 1173 cm^{-1} is attributed to the C-C band. An absorption peak of CH_2 wagging vibration is observed near 1402 cm^{-1} . Bands showed at 1730 cm^{-1} and 1828 cm^{-1} are related to the C = C stretching vibration [58] and bands appearing around 2982 and 3024 cm^{-1} are attributed to the CH_2 symmetric and asymmetric vibration of PVDF substrate [59]. For

the original MIL-101 (Cr) incorporated TFN membrane (Figure 2(a.2)), additional peaks are mainly attributed to the interfacial polymerization as well as the MOFs within the polyamide selective layer. New peaks appearing for the ILs encapsulated MOF incorporated TFN membrane correspond to the ILs additives within the MOF (Figure 2(a.3)). The detailed ATR-FTIR analysis is shown in Figure S7. The presence of new peaks compared to the original pure PVDF substrate indicates the efficient incorporation of MOFs into the membrane structure. The ATR-FTIR profiles for all membranes are provided in the supporting documents (Figure S8) for full understanding. Figure 2(b.1-b.3) shows the XRF curves for the three types of membranes. The main purpose of the XRF is to prove the successful loading of the Cr-based MOF onto the TFN membrane. For better comparison, three XRF profiles (pure PVDF, MOF-TFN membrane, and IL-MOF-TFN membrane) are plotted on a graph under the same y-axis (intensity) scale. Compared to the pure PVDF substrate (Figure 2(b.1)), the apparent peaks for both the original (Figure 2(b.2)) and modified (Figure 2(b.3)) MOF-based TFN membranes at 5.41 and 5.95 keV are attributed to the Cr-based MIL-101 (Cr) nanoparticles on the membrane surface.

In addition, Figure 3(a) shows the XPS wide-scan profiles for the pure PVDF substrate, the original MIL-101 (Cr) based TFN membrane and the IL-encapsulated MIL-101 (Cr) (IL-MOF) based TFN membrane. The detailed elemental composition analysis is shown in Figure 3(a.2) for oxygen (O), Figure 3(a.3) for nitrogen (N) and Figure 3(b.1-b.3) for carbon (C). For example, as shown in Figure 3(b.1), five Gaussian peaks at 285.9 eV, 286.8 eV, 288.6 eV, 290.5 eV and 291.3 eV of the C1s core electron spectrum are attributed to C-C/C-H, CH_2 , C-O (adventitious carbon), C = O (adventitious carbon) and CF_2 , respectively [60]. In addition, the peak near 532.5 eV of the O1s core electron spectrum for the pure PVDF (Figure 3(a.2)) is attributed to the combined effect of C = O (~531.2 eV), C-OH (~533 eV) and C-O (~534.1 eV) [60,61]. Compared to the pure PVDF substrate, the variation of the peaks for the original and modified MOF based TFN membrane is mainly attributed to the nanoparticle additives. In addition, XPS spectra of Cr element for the original and IL-modified MIL-101 (Cr) are shown in Figure S15, where evident characteristic peaks of Cr $2p_{1/2}$ and Cr $2p_{3/2}$ are found for both materials. The combination of FTIR, XRF and XPS results confirms that the MIL-101 (Cr) based nanoparticle layer is successfully incorporated into the TFN membrane. Furthermore, based on the XPS characterization shown in Figure 3, the elemental composition analysis on the original and IL-modified MOF-based TFN membrane is shown in Table S7.

3.2.2. Thickness and surface morphology

The cross-sectional SEM images of the membranes with different

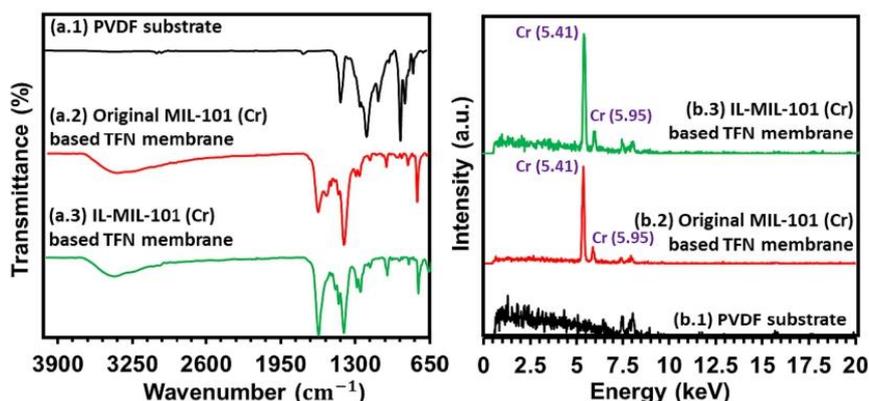


Fig. 2. (a.1-a.3) ATR-FTIR profiles and (b.1-b.3) XRF curves of pure PVDF substrate, MOF based TFN membrane and ILs encapsulated MOF based PVDF membrane.

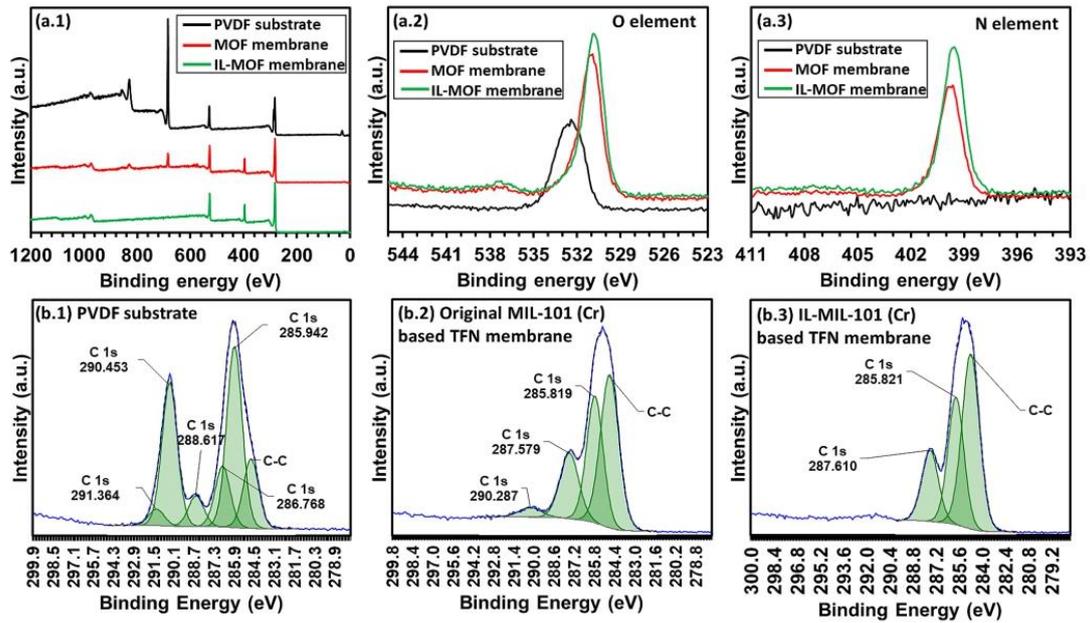


Fig. 3. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) spectra of pure PVDF surface, original and modified MIL-101 (Cr) based TFN membrane surface.

MOF loading amounts (M5, M10 and M15) are shown in Figure 4(a.1-a.3, respectively), from where the thickness of the selective layer and the substrate of the MIL-101 (Cr) based TFN membranes are observed. As shown in Figure 4(a.2), the thickness of the PVDF substrate is about 52.3 μm and the thickness of the selective layer for M10 is about 44.1

μm . When the amount of MOF encapsulation is halved (M5) or multiplied by 1.5 (M15), the thickness of the selective layer changes to 31.0 μm (Figure 4(a.1)) and 61.6 μm (Figure 4(a.3)), respectively. This suggests that the thickness of the MOF nanofiller layer increases as the MOF loading amount increases. It is noted that the presence of MOF at

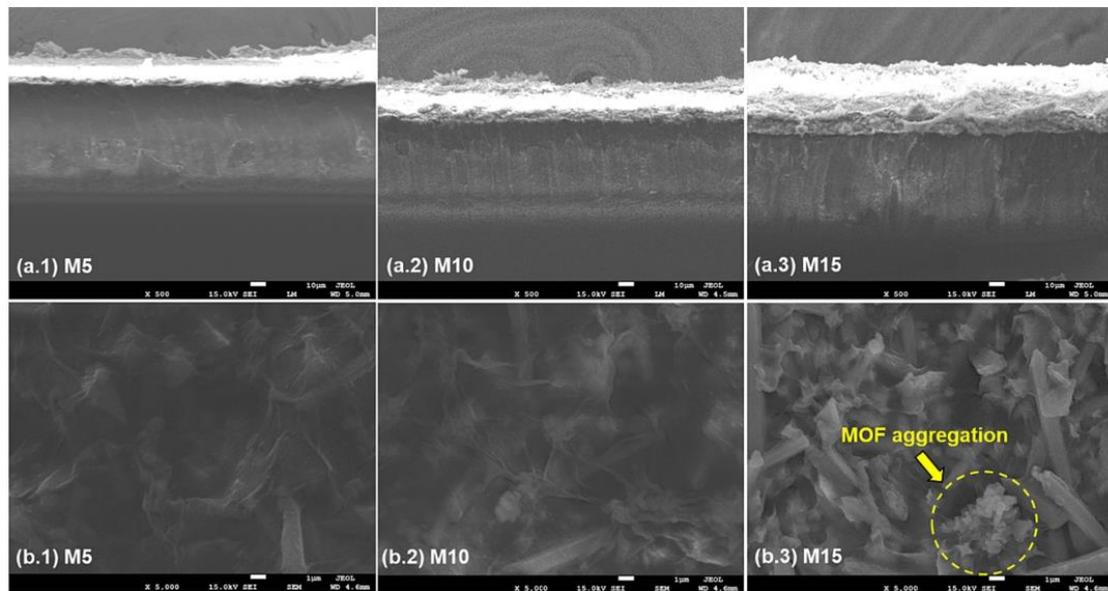


Fig. 4. (a) Cross-sectional SEM pictures and (b) surface morphologies of MIL-101 (Cr) encapsulated PVDF based TFN membranes, with different MOF loading amounts (M5, M10 and M15, respectively 1, 2 and 3).

different loading levels may hinder or affect the IP efficiency between the PIP and TMC. In addition, the PVDF substrate remains almost the same as the MOF loading increases. Figure 4(b.1-b.3) shows the wrinkled surface morphology of TFN membrane with different amount of ILS encapsulated MOF nanoparticles (it should be noted that the concentration of encapsulated ILS in the MOFs is the same for all three membranes M5, M10 and M15). In this work, the PVDF substrate is pre-soaked in aqueous solution containing PIP for some time and then removed. Organic solution containing TMC is then added to the top of the substrate to form the polyamide rejection layer. IL-MOF nanoparticles are introduced along with the aqueous solution. Step-growth polymerization occurs at the interface between these two immiscible phases, resulting in a polymer confined to the interface. It is noted that the wrinkled surface morphology of IP-related TFN membrane observed in this work has also been reported by other researchers [62,63]. In addition, a uniform distribution of MIL-101 (Cr) MOF on the PVDF substrate is found for M5 (Figure 4(b.1)) and M10 (Figure 4(b.2)). However, aggregation of nanofillers is observed for M15 with increasing MOF encapsulation amount (Figure 4(b.3)). Furthermore, with higher MOF loading, MOFs layer is thick and hydrophilic which can reduce or hinder two solutions contact for IP reaction process. As discussed before, to ensure the homogeneity of the MOF-based TFN membrane, the original MOF is first encapsulated with the hydrophilic ionic liquids, which enhances the water affinity of MOF. Next, to improve the uniform distribution of IL-MOFs in water, the IL-MOFs based aqueous suspension is prepared by sonication instead of general stirring or shaking before IP reaction. In addition, during the vacuum filtration, the vacuum suction is operated under a moderate and controllable pressure, and the colloidal suspension is subsequently filtered. All these procedures ensure the homogeneity of the TFN membrane. Furthermore, the homogeneity of the TFN membrane is also supported by the surface outlook of the as-prepared membrane (as shown in Graphical Abstract) as well as the surface morphologies of the TFN membranes (as shown in Figure 4(b.2)). Furthermore, the elemental composition analysis on the original and IL-modified MOF is performed via EDS/elemental mapping technique, and the results are given in Table S8. For reference, TGA curves for pure PVDF substrate, MOF loaded PVDF membrane (without IP reaction) and MOF based TFN membrane (with IP reaction) are shown in Figure S9, where promising thermal stability up to 400 °C are found for all the membranes.

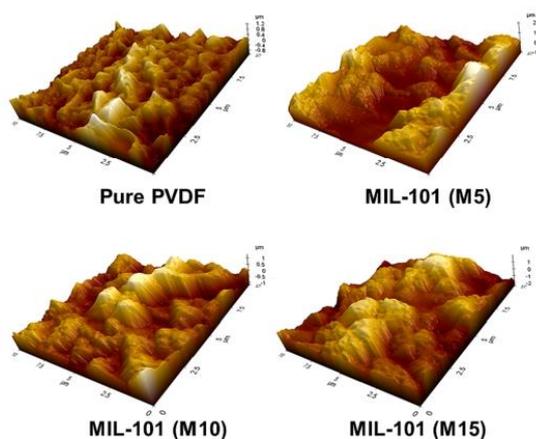


Fig. 5. AFM images of pure PVDF substrate and MIL-101 (Cr) based TFN membranes, with different MOF loading amounts (M5, M10 and M15).

3.2.3. Surface roughness

The AFM 3D representation of original MOF based TFN membranes is shown in Figure 5, and the overall surface roughness analysis of all membranes are shown in Figure S10 and Table S3, where the surface roughness is evaluated by root mean square roughness (Rms), average roughness (Ra) and maximum vertical distance (Rz). Table 1 shows that the surface roughness of the membrane increases as the amount of MOF encapsulation increases. The lower roughness value of membrane represents a smoother dispersion of MOF nanofillers on the PVDF substrate. As the amount of MOF encapsulation increases, an obvious aggregation of MOF particles is observed, and the average surface roughness (M15) increases to 0.572 μm (Figure S10 and Table S3). This increased roughness indicates a larger surface area of the MOF-TFN membrane, which has favorable effects on water permeation [64]. However, this makes it easier for the foulant to adhere to the membrane surface compared to surfaces with lower roughness, thus degrading the anti-fouling performance of the TFN membrane [65,66].

3.2.4. Wettability

To test the effect of MOF loading on membrane performance, solution A, as discussed in the Methods section, is used with different volumes (5 ml/10 ml/15 ml) to fabricate the original MOF-based TFN membranes, designated M5, M10 and M15, respectively. Theoretically, the smaller the contact angle, the greater the hydrophilicity (wettability) of the fabricated membrane [67,68]. From Figure 6(a.1-a.4), it can be observed that as the MOF loading increases, the water contact angle of the membrane decreases and hence the surface wettability increases. Figure 6(b) shows the average water contact angle analysis of TFN membranes, with the pure PVDF substrate tested for comparison. It is reported that the increased hydrophilicity would improve the anti-fouling performance and water permeability of the membrane [69]. The overall water contact angles of all membranes are shown in the supporting documents (Figure S11 and Table S4). Figure 6(b) also shows that the hydrophilicity of the original MIL-101 (Cr)-based TFN membrane could be further improved by ionic liquid encapsulation. The improved hydrophilicity of the ILS-MOF based TFN membrane is mainly attributed to the strong water adsorption ability of MIL-101 (Cr) MOFs and the affinity of the ionic liquid to water.

3.3. Lithium recovery performance

3.3.1. Blank test

Figure 7(a) shows the effect of MOF loading on the lithium selectivity over Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} . The pure PVDF substrate is also tested for comparison purpose. It can be observed that pure PVDF does not show any obvious separation effect as the Li^+ selectivity over Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} is less than 1.1. By loading original MIL-101 (Cr) to the PVDF surface (e.g. M5), $S_{\text{Li}^+/\text{Mn}^{2+}}$, $S_{\text{Li}^+/\text{Co}^{2+}}$ and $S_{\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}}$ are increased to 1.57, 1.72 and 1.55, respectively. The improved lithium selectivity is mainly due to the improved surface sinuosity of the MOF as well as the polymer additives. The lithium selectivity $S_{\text{Li}^+/\text{Mn}^{2+}}$, $S_{\text{Li}^+/\text{Co}^{2+}}$ and $S_{\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}}$ could be further improved to 1.73, 1.75 and 1.69 respectively as more MOF is loaded (e.g. M10). This is because the surface voids for M10 are filled with more MOF nanoparticles. This makes it more difficult for the larger divalent metal ions to penetrate. However, as the amount of MOF

Table 1
The surface roughness parameters of pure PVDF substrate and MIL-101 (Cr) based TFN membranes, with different MOF loading amounts (M5, M10 and M15).

MOF type/amount	Rms (μm)	Ra (μm)	Rz (μm)
Pure PVDF membrane	0.313	0.240	2.332
MIL-101 (Cr) (M5)	0.434	0.345	2.524
MIL-101 (Cr) (M10)	0.622	0.519	3.136
MIL-101 (Cr) (M15)	0.705	0.572	4.410

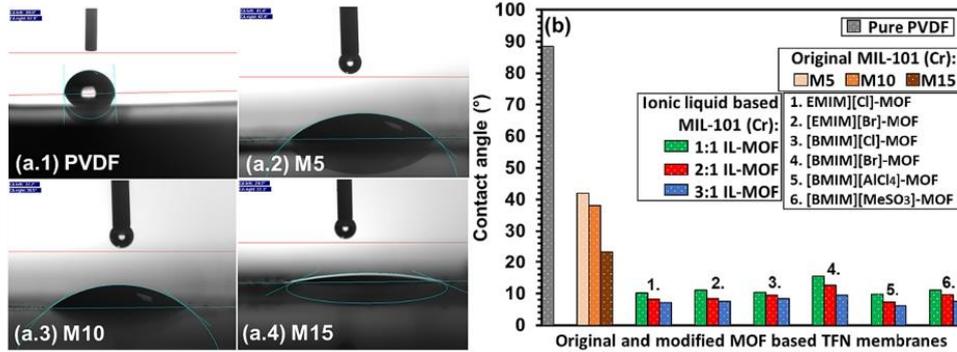


Fig. 6. (a) Water contact angle screenshot for pure PVDF substrate and MOF based TFN membranes (with different MOF loading amounts (M5, M10 and M15)) and (b) the average contact angle analysis of original and modified membranes.

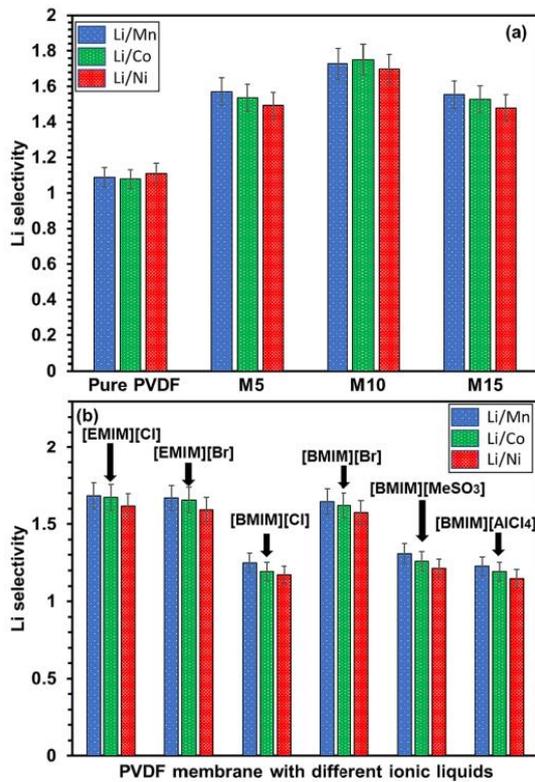


Fig. 7. (a) Effect of MOF loading amount and (b) effect of ionic liquid encapsulated PVDF membrane on lithium selectivity.

loading continues to increase (e.g. M15), the lithium selectivity $S_{Li^+, Mn^{2+}}$, $S_{Li^+, Co^{2+}}$ and $S_{Li^+, Ni^{2+}}$ start to decrease to 1.49, 1.69 and 1.48, respectively. This is due to the fact that at excessive MOF loading, the nanoparticles tend to align or aggregate inappropriately (also confirmed by the SEM surface morphology study). Such clusters may act as defect sites on the TFN membrane surface and cause poor selectivity. Therefore, M10 membrane shows the best lithium recovery performance with the

optimal MOF loading amount. It is noted that solution A containing original and modified MIL-101 (Cr) nanoparticles with a volume of 10 ml is used for the rest of the membrane study. In addition, no significant improvement in terms of lithium selectivity is obtained for the original MIL-101 (Cr) based TFN membrane compared to the pure PVDF membrane. This is mainly due to the fact that MIL-101 (Cr) has an extremely large pore size, which degrades the lithium separation process from other divalent metal ions.

Furthermore, six types of ionic liquids are separately encapsulated on the PVDF membrane (without MOF) via IP reaction and tested for lithium recovery experiment. As shown in Figure 7(b), all six types of ionic liquid encapsulated PVDF membranes show higher lithium selectivity compared to pure PVDF. The best performance is observed for [EMIM][Cl]-PVDF membrane, where the lithium selectivity $S_{Li^+, Mn^{2+}}$, $S_{Li^+, Co^{2+}}$ and $S_{Li^+, Ni^{2+}}$ are 1.68, 1.67 and 1.61, respectively. However, as with the original MOF-based TFN membrane, not much improvement is obtained in terms of lithium selectivity. Such a problem is mainly caused by the intrinsic shortcomings of the ionic liquid, such as relatively low stability and poor affinity to the polymeric component. In addition, the separation performance of PIP-TMC membranes are shown in Figure S13 in the supporting documents, where almost no specific lithium separation are observed versus Mn^{2+} ($S_{Li^+, Mn^{2+}} = 1.035$), Co^{2+} ($S_{Li^+, Co^{2+}} = 1.036$) or Ni^{2+} ($S_{Li^+, Ni^{2+}} = 1.028$). Overall, membranes prepared by encapsulating only ionic liquid on the PVDF substrate without nanoparticle carriers are unstable and show poor selectivity.

3.3.2. Effect of ionic liquid

Figure 8(a-f) shows the lithium recovery performances of different ionic liquid modified MIL-101 (Cr) based TFN membranes, from which one can observe the effect of the type and encapsulation amount (1:1 to 3:1) of the ionic liquid on the MOF framework. For example, Figure 8(a) shows that the lithium selectivity $S_{Li^+, Mn^{2+}}$, $S_{Li^+, Co^{2+}}$ and $S_{Li^+, Ni^{2+}}$ is 2.73, 2.81 and 2.59 respectively for 1:1 [EMIM][Cl]-MIL-101 (Cr) based TFN membrane. Similar results are found for 2:1 sample, and when the ionic liquid encapsulation is increased to 3:1, a significant improvement in terms of lithium selectivity $S_{Li^+, Mn^{2+}}$ (3.57, +30.7%), $S_{Li^+, Co^{2+}}$ (3.91, +39.1%) and $S_{Li^+, Ni^{2+}}$ (3.45, +33.2%) are obtained. This is because the ionic liquid encapsulation work enhances both the size exclusion effect (by reducing the pore opening of the original MOF) and the electrostatic repulsion (by modifying the membrane surface charge property). The combined effects result in higher lithium selectivity. In addition, [EMIM][Cl] has the smallest molecular size of all six types of ionic liquids. Therefore, a higher encapsulation ratio (3:1) is required for the TFN membrane to achieve optimal performance. Similar results are found for [EMIM][Br] (Figure 3(b)), [BMIM][Cl] (Figure 3(c)) and

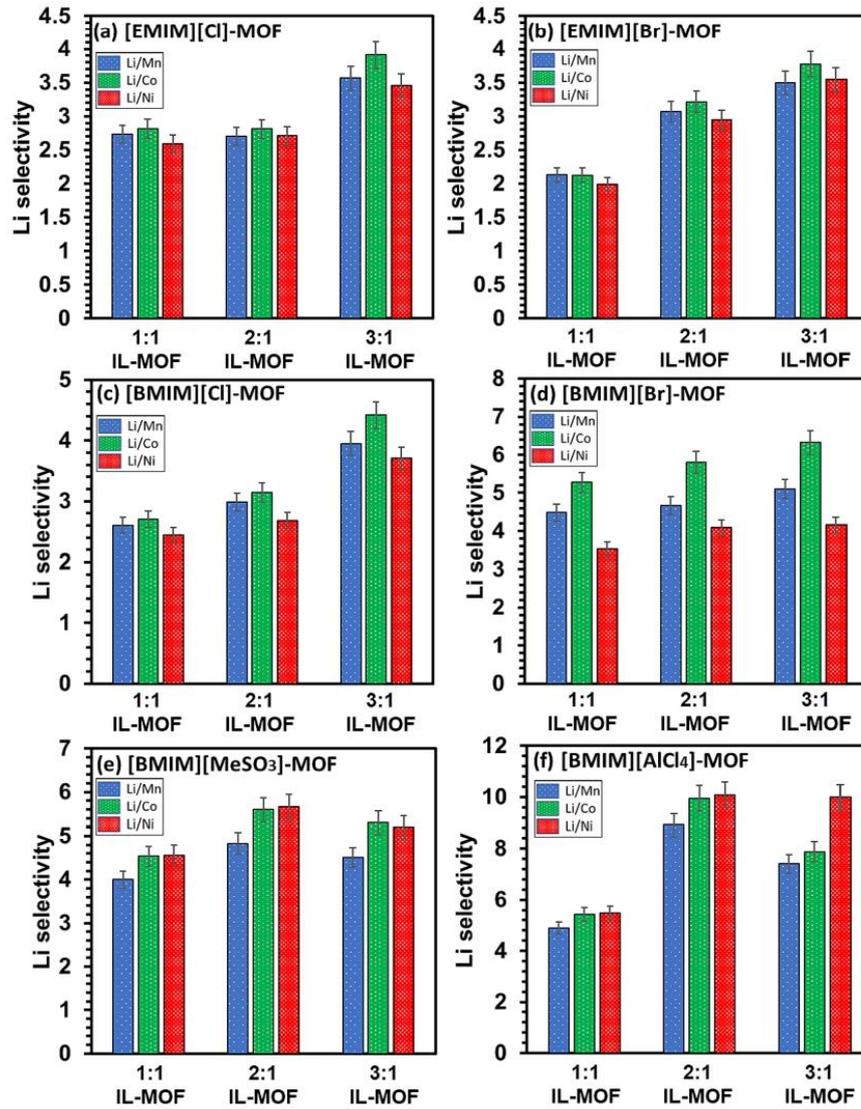


Fig. 8. Lithium recovery experiments using various modified MOF based TFN membranes with different ionic liquid encapsulation amount.

[BMIM][Br] (Figure 3(d)), where the best performance is obtained at the highest ionic liquid encapsulation ratio (3:1). Furthermore, it is found that as the molecular size of the ionic liquid increases (from [EMIM][Cl] to [BMIM][Br]), the lithium selectivity $S_{Li^+, Mn^{2+}}$, $S_{Li^+, Co^{2+}}$ and $S_{Li^+, Ni^{2+}}$ increase up to 5.10, 6.32 and 4.16 for 3:1 [BMIM][Br]-MIL-101 (Cr) based TFN membrane. These results prove that larger ionic liquid with higher encapsulation amount will further enhance the sieving effect and electrostatic repulsion effect, leading to higher lithium selectivity. However, for ionic liquid with even larger molecular size such as [BMIM][MeSO₃] (Figure 8(e)) and [BMIM][AlCl₄] (Figure 8(f)), the overall optimal lithium recovery performance is obtained at the median encapsulation ratio (2:1). This is mainly due to the fact that the large ionic liquid encapsulation ratio of 2:1 has already reached the MOF encapsulation limit. After that, any more ionic liquid will not be

successfully encapsulated into the MOF framework and it may also degrade the ionic liquid-MOF interaction. The overloaded ionic liquid will also occupy excess pore space, preventing lithium ions from permeating through the membrane surface. Therefore, decreased lithium selectivity is found for both the 3:1 [BMIM][MeSO₃]-MOF and [BMIM][AlCl₄]-MOF based TFN membranes. Furthermore, among all the membranes, the 2:1 [BMIM][AlCl₄] modified MOF based TFN membrane exhibits the highest lithium selectivity $S_{Li^+, Mn^{2+}}$ (8.91), $S_{Li^+, Co^{2+}}$ (9.94) and $S_{Li^+, Ni^{2+}}$ (10.08). Taken together, these results suggest that the lithium recovery performance of the modified MOF-based TFN membrane is closely related to the type and amount of encapsulated ionic liquid, which is internally controlled by the ionic liquid property (such as size and compatibility) as well as the ionic liquid-MOF

interaction.

3.3.3. Separation mechanism

Figure 9(a) shows the best lithium recovery performance for each membrane type used in this work. The overall performance in terms of lithium selectivity could be ranked as IL-MOF based TFN membrane > MOF based TFN membrane > pure PVDF substrate. From the original MOF based TFN membrane to the modified MOF based TFN membrane, +415 %, +468 % and + 497 % improvement in terms of lithium selectivity $S_{Li^+, Mn^{2+}}$ (from 1.73 to 8.91), $S_{Li^+, Co^{2+}}$ (from 1.75 to 9.94) and $S_{Li^+, Ni^{2+}}$ (from 1.69 to 10.09) are obtained, respectively. The separation mechanisms of TFN membranes mainly include sieving effect (size exclusion effect) and electrostatic interaction. Compared with the parent MIL-101 (Cr) based TFN membrane, the ILs encapsulated MIL-101 (Cr) (IL-MIL-101 (Cr)) based TFN membrane has the following advantages:

(i) smaller free apertures. The ILs additives occupy a fraction of the free space of the opening pores of the original MIL-101 (Cr). Therefore, the encapsulation of the ILs guests with long chains in the abundant voids tailors the pore size distribution of the parent MIL-101 (Cr), resulting in reduced pore sizes or free apertures; and (ii) enhanced electrostatic repulsion due to more positively charged membrane surface. Table S2 and Figure 9(b.1) show the micropore and total pore volumes of the original and modified MIL-101 (Cr) based MOFs. The total pore volume of the original MIL-101 (Cr) is 1.197 cm³/g. By encapsulating IL into the MOF, the total pore volume is reduced to between 1.04 and 1.15 cm³/g (depending on the type and amount of IL encapsulated). In addition, the micropore volume of the IL modified MOF increases significantly from 0.14 cm³/g to approximately 0.30 cm³/g compared to the original MIL-101 (Cr). Therefore, the microporosity ($\frac{\text{micropore volume}}{\text{total pore volume}}$) of the original and modified MIL-101 (Cr) based MOFs are shown in Figure 9(b.2). It

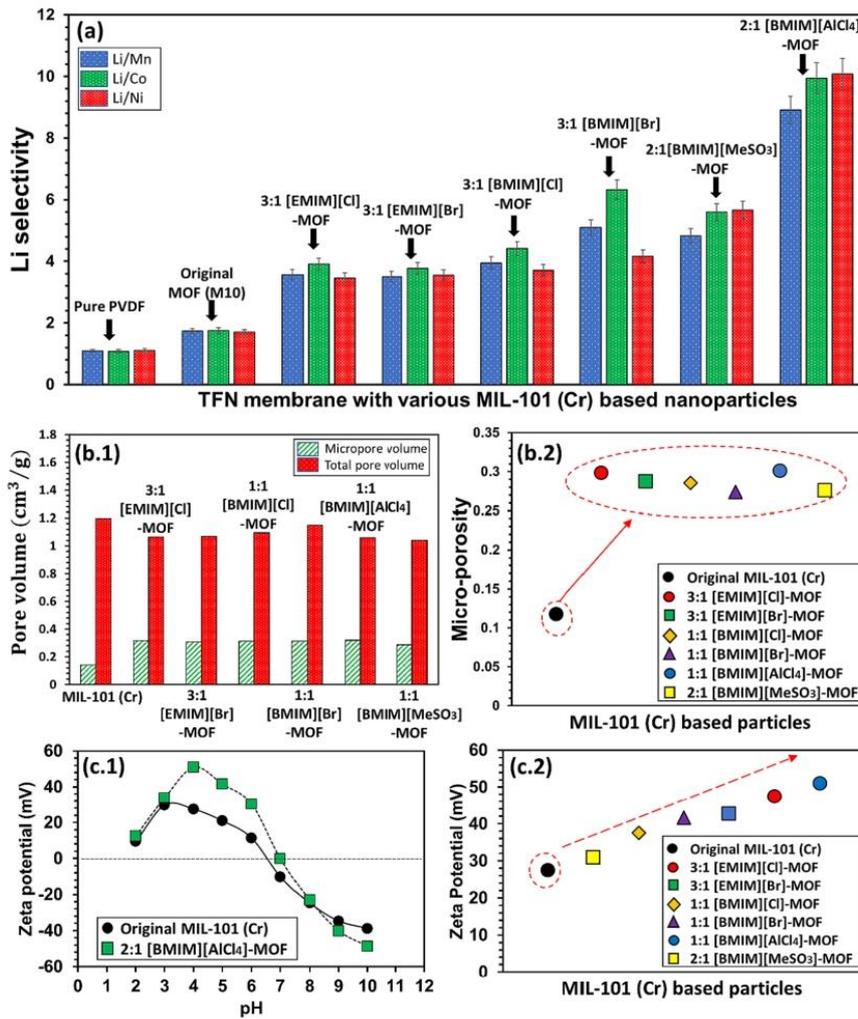


Fig. 9. (a) the highest lithium selectivity of pure PVDF substrate, original and modified MOF based TFN membranes; (b.1) pore volume analysis of original and modified MIL-101 (Cr), (b.2) micro-porosity analysis of original and modified MIL-101 (Cr) particles; (c.1) Zeta potential analysis of original MOF and 2:1 [BMIM][AlCl₄]-MIL-101 (Cr) for pH ranges from 2 to 10, (c.2) Zeta potential analysis of all the original and modified MIL-101 (Cr) at pH = 4.

can be observed that the micro-porosity of MIL-101 (Cr) is enriched by IL encapsulation. In fact, the micro-porosity increased from 0.117 to about 0.295 cm³/g, indicating that larger pores of MIL-101 (Cr) were converted into micro-pores by IL encapsulation, which improves the size exclusion (sieving) effect of the MOF particles during metal ion separation.

Based on the solubility–diffusivity theory, there are two continuous steps in pressure-driven ion transfer across TFN membranes: (i) adsorption and dissolution of ions at the membrane surface and (ii) diffusion through the membrane channels [70]. The electrostatic repulsion between the ions and the membrane plays a crucial role in the selective separation of metal ions. The surface charge of the TFN membrane affects the retention and transport of metal ions. Based on zeta potential analysis (Figure 9(c.1)), the TFN membrane surface is positively charged under acidic condition ($2 \leq \text{pH} \leq 6$). Theoretically, due to the electrostatic repulsion force, a more positively charged membrane surface tends to provide a stronger rejection effect for positive ions, especially divalent ions such as Ni²⁺/Co²⁺/Mn²⁺. In fact, many works have pointed out that positively charged membranes with enhanced electrostatic repulsion are suitable for removal of multivalent cations from wastewater [2,71]. MOFs with cationic functional groups and positively charged metal centers are usually adopted for the preparation of positively charged membranes. ILs often contain such cationic functional groups (such as hydroxy and amine groups) and have a strong affinity to MOFs. This results in more positively charged membrane surface (Figure 9(c.1-c.2)) and enhanced electrostatic repulsion for IL-MOF based TFN membrane. Together, these factors contribute to the improved lithium selectivity of IL-MIL-101 (Cr) incorporated TFN membranes.

3.3.4. Effect of other relevant factors

Overall, the lithium recovery efficiency of the nanofiltration (NF) system is controlled by three factors: (i) membrane properties (such as surface roughness, wettability and antifouling behavior); (ii) metal ion properties (such as diffusivity and size); and (iii) operating conditions (such as filtration pressure, temperature and time). In addition to the revised membrane properties discussed above, the difference in rejection efficiency between Li⁺ and other divalent metal ions (such as Ni²⁺, Co²⁺ and Mn²⁺) is also attributed to the properties of these ions. Properties related to metal ion separation in aqueous environments, such as hydration radius and diffusivity, are presented in Table S5 for a comprehensive understanding. It can be observed that Li⁺ has the smallest hydrated radius and Stokes radius compared to the divalent metal ions. Due to the sieving mechanism (or size exclusion effect) of the TFN membrane, smaller Li⁺ easily permeate through the membrane while the majority of larger divalent metal ions are blocked. In addition, the highest diffusivity of Li⁺ result in the lowest retention by the TFN membrane. Furthermore, it has been reported by Zheng et al. [72] that the precipitation of the metal hydroxides would also affect the lithium recovery efficiency. In that work, they report that based on the solution-diffusion model, the solute firstly sorbs on the membrane surface on the feed side and diffuses through the membrane matrix. Finally, the solute desorbs at the permeate side of the membrane. Thus, the separation efficiency is governed by the solubility and diffusivity of the solutes. It should be noted that the anions of the heavy metal salts used in that work are chloride and nitrate (in our work it is chloride). Compared with divalent heavy metal cations, H₃O⁺ has a smaller charge and a smaller size, making it easier to pass through the membrane to achieve the charge balance with Cl⁻ or NO₃⁻ in the permeate solutions. As the majority of the larger divalent metal ions are retained on the feed side, H⁺ (also of smaller size) preferentially diffuse across the membrane to balance the anions in the permeate solution. Therefore, both divalent metal ions and OH⁻ ions concentrations increase at the porous surface. Consequently, precipitation of divalent metal hydroxide occurs when K_{sp} (solubility product constant) is reached and rejection of metal ions occurs. In addition, other factors such as pH and concentration of the feed

solution, transmembrane pressure, and operating time also affect the lithium recovery efficiency. For example, Wu et al. [73] reported that a low pH (<7) was favorable for lithium ions to pass through the membrane because the Li⁺ recognition sites on the membrane surface were protonated at low pH and prevent Li⁺ from binding to the membrane. In another study, Bi et al. [74] reported that low pH (<7) was preferable for the separation of Li⁺ and Mg²⁺, due to the elevated dielectric exclusion to multivalent ions. The pH of our LIB leaching solution is 3.51, making it suitable for the recovery of lithium from other divalent metal ions. On the other hand, Kumar et al. [75] reported that increasing the transmembrane pressure from 5 to 10 bar resulted in about a 6% increase in rejection efficiency for divalent metal ions (such as Ni²⁺, Co²⁺ and Mn²⁺) and a marginal retention effect for monovalent metal ions (Li⁺). This study showed an increased separation efficiency of Li⁺ over these divalent metal ions. A reasonable explanation for this phenomenon is that the uncoupling of the solvent and solute fluxes, as well as the solution-diffusion mechanism, caused the solvent flux to increase at higher pressures and the solute flux to remain almost the same. Thus, for a constant feed solution concentration, the rejection rate of the solution was increased (especially for divalent metal ions with larger size and lower diffusivity). In addition, it is known that membrane fouling would reduce the rejection efficiency for all metal ions over long periods of operation. However, this problem could be overcome by applying membrane regeneration. In this study, the transmembrane pressure is maintained at 5 bar to achieve both the promising lithium recovery and relatively fast water flux at low pressure.

3.4. Water permeance, regeneration, antifouling performance

Figure 10(a) and Figure 10(b) show the water flux and permeability of the TFN membrane, respectively. Here, the modified MOF (i.e. 2:1 [BMIM][AlCl₄]-MOF) based TFN membrane with the highest lithium selectivity is selected for comparison. For the original MOF-based TFN membrane, Figure 10(a) shows that the water flux is approximately linear proportional to the transmembrane pressure. As the pressure increases from 2.5 bar to 15 bar, the water flux of the original MOF based TFN membrane increases from 88.1 LMH to 393.4 LMH. In addition, Figure 10(b) shows a promising low pressure permeability (35.3 L/(m²·h·bar) at 2.5 bar). It also shows a relatively stable permeability at higher pressures (around 25.0 L/(m²·h·bar) at pressures above 5 bar). The promising permeability is mainly attributed to the hydrophilic MIL-101(Cr) synergy on the polyamide selective layer: (i) the presence of voids at the interface between the polymer and the nanocomposite additives promotes the diffusion and solubilization of water molecules through the membrane; (ii) water molecules are transported via shorter flow paths of the internal channels of the MOFs, which accelerates the diffusion of water; and (iii) the contact area between the feed solution and the membrane is increased as a result of the “ridge and valley” surface morphology of the TFN membrane. Furthermore, both higher water flux and higher permeability are found for the modified MOF-based TFN membrane. For example, at low pressure (2.5 bar), the water flux and permeability are 112.4 LMH and 45.0 L/(m²·h·bar) respectively, which is 27.6% higher than that of the original MOF-based TFN membrane. These results prove that the reported membrane is suitable for low pressure driven metal ion separation applications. Compared with the original MOF-based TFN membrane, the IL-MOF-based TFN membrane has higher ionic conductivity and improved hydrophilicity. The improved ionic conductivity of IL-MIL-101(Cr) is due to the increased pore-filling fraction [76] of MIL-101 (Cr) as well as the synergistic effect of MOFs and ILs [77]. Subsequently, the IL guests form an ion transport network and promote conduction in the pore channels. Therefore, the ion transfer pathways through the IL-MIL-101 (Cr) based TFN membranes are significantly tuned and higher permeability is achieved.

The regeneration performance of the original and modified TFN membranes is shown in Figure 10(c). It is found that for the original

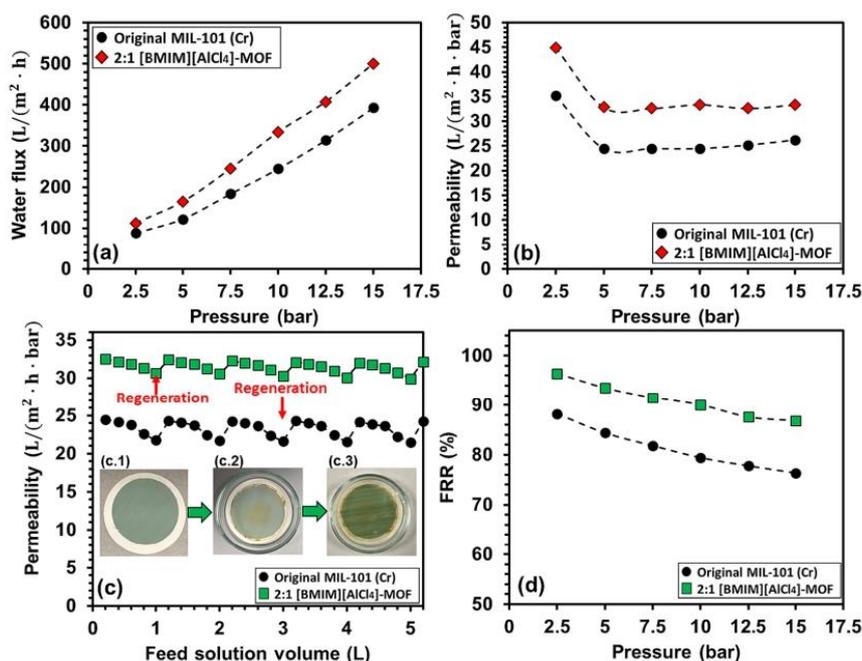


Fig. 10. Performance assessment of original and modified MIL-101 (Cr) based TFN membrane in terms of (a) water flux; (b) permeability; (c) regeneration and (d) antifouling performance.

membrane, the permeability gradually decreases with the feed solution flow up to 1 L. After that, regeneration work is performed and the permeability is restored to the original level. A similar behavior is found for the modified membrane with less permeability degradation. In addition, negligible degradation of the surface morphology of the TFN membrane was observed before lithium recovery experiment (Figure 10(c.1)), after lithium recovery experiment (Figure 10(c.2)) and after regeneration (Figure 10(c.3)), which further proved the stability of the as-prepared TFN membrane. Furthermore, Figure 10(d) shows the antifouling performance for both the original and modified MOF-based TFN membranes. The FRR decreases monotonically with increasing transmembrane pressure. In addition, a better antifouling performance is obtained for the modified MOF-based TFN membrane (86.8 % < FRR < 96.4 %) compared to the original one (76.4 % < FRR < 83.2 %). Membrane fouling is mainly attributed to the accumulation of heavy metal ions on the surface of the TFN membrane. It is well known that the fouling susceptibility of TFN membrane is related to the interplay of surface electrostatic repulsion, steric hindrance, surface tension and wettability.[78] The improved fouling resistance and reversibility of the TFN membrane is mainly attributed to two facts: (i) the selective coating of the polyamide with hydrophilic IL-MOF nanoparticle additives creates a hydrated thin film. The hydrated thin film prevents the foulant from adsorbing on the membrane as the water movement consumes the free energy of the system;[79] and (ii) the enhanced electrostatic interaction between the charged membrane surface and the BSA foulant prevent the BSA from depositing on the membrane. Both factors result in improved fouling control and extended TFN membrane life.

3.5. Antiaging performance

The investigation on the leaching tendency of ILs from MOFs was performed on 2:1 [BMIM][AlCl₄]-MOF TFN membrane after multiple separation cycles by ATR-FTIR analysis, and have been compared to the

fresh IL-MOF TFN membrane. As shown in Figure 11(a), the peak at 1617 cm⁻¹ is more intense because of C = C and N = C = N stretching of the imidazolium cation ring of the IL. C = C and C = N stretching of the imidazolium ring are also responsible of the bands at 1545 and 1509 cm⁻¹. Symmetric and asymmetric stretching of CH₂ and CH₃ in the IL cause the intensification of the bands at 1470 cm⁻¹ and 1440 cm⁻¹. The peak at 1166 cm⁻¹ also covers the CH₃-N stretching of [BMIM]⁺ in addition to the CF₂ stretching of PVDF. C-N stretching vibration is present in the band at 829 cm⁻¹. The peak at 747 cm⁻¹ and the one appearing at 659 cm⁻¹ are related to plane and out-of-plane imidazolium bending, respectively. For each ATR-FTIR bands, the more the membrane was used, the more the intensity of the band decreases (transmittance increases). This may indicate that the IL-MOF layer is slightly washed and becomes thinner after separation test. Areas of characteristic ATR-FTIR bands have been calculated and compared between each membrane before and after filtrations, as illustrated in Figure 11(b). The calculated areas are also given in the supporting documents Table S6. Averaged over all peaks, after the 1st filtration the membrane lost 1.6 % for each FTIR band, 5.8 % more between the 1st and the second filtration, 5.9 % after the 3rd one and 1.5 % between the 3rd and the 4th filtration. One can also note that the decrease of ATR-FTIR intensity and area are not constant from one separation test to another.

Detachment of nanoparticles not only results in surface defects of membrane, but also causes pollution to the permeate solution. Figure 11(c) shows the indirect evaluation on the detachment tendency of MOF nanoparticles from TFN membrane by tracking the chromium concentration. It is therefore observed that as time passes, the concentration of chromium ions increases linearly (R linear regression with R² = 0.9637) from 0.118 mg/L to 0.179 mg/L (less than 0.2 mg/L) from the first hour to the twelfth hour, respectively. It can then be calculated that the detachment percentage of MOF is as low as 0.54 % over 12 h, which proves the promising adhesion between MOF nanoparticles, PA matrix

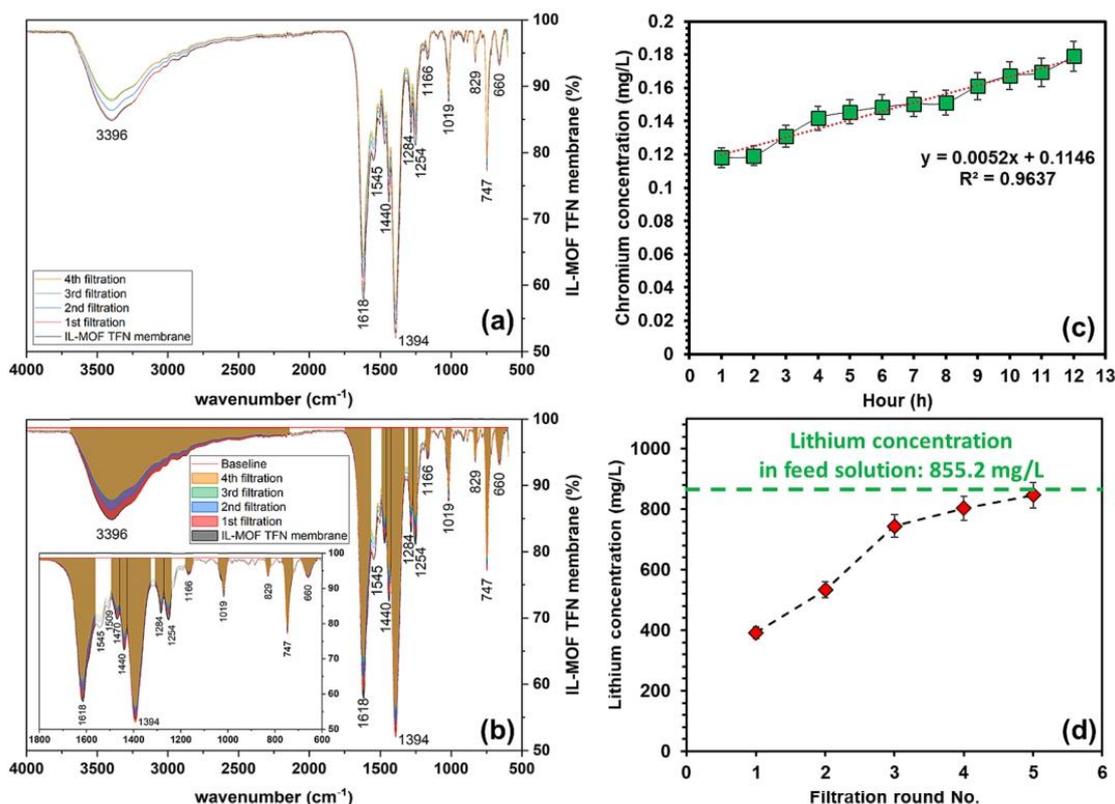


Fig. 11. (a) ATR-FTIR profiles for 2:1 [BMIM][AlCl₄]-MIL-101 based TFN membrane before and after filtration; (b) ATR-FTIR profiles for 2:1 [BMIM][AlCl₄]-MIL-101 based TFN membrane before and after filtration, showing the area for each membrane; (c) evaluation of detachment tendency of MOF-based nanoparticles from M15 TFN membrane; and (d) the lithium concentration of permeate solution after each separation cycle.

and the substrate. In addition, to test the lithium recovery effect of the TFN membrane, multi-filtration experiments were carried out. Typically, the simulated LIBs leaching solution was used as the feed solution for the first filtration cycle. After that, the permeate solution was collected and used as the feed solution for the second filtration cycle. The permeate solution in the second filtration cycle was then used as the feed solution for the third filtration cycle. Same procedure was applied until the fifth filtration cycle. The lithium ions concentration of the permeate solution after each filtration cycle was tested by ICP and shown in Figure 11(d). By repeatedly filtrating the solution, the lithium ions were concentrated. It is found that the lithium concentration in permeate solution increases almost linearly (from 393.3 mg/L to 744.5 mg/L) for the first three filtration cycles. The concentration of lithium ions after the fourth and fifth cycle is 802.7 mg/L (93.9 % recovery rate with respect to the feed solution) and 846.2 mg/L (98.9 % recovery rate with respect to the feed solution), respectively. All these results discussed above prove that the IL-MOF-based TFN membrane could recover lithium ions from LIBs leachate with promising membrane integrity.

3.6. Comparison study

The state-of-the-art membrane-based technologies for lithium recovery from water resources are classified into seven categories, namely permselective exchange membrane capacitive deionization (PSMCDI) [80], selective electrodialysis (S-ED) [81], membrane distillation

crystallization (MDC) [82], ion sieve membrane (ISM) [83], ion imprinted membrane (IIM) [84], supported liquid membrane (SLM) [10] and nanofiltration (NF) membrane [85]. Compared to other membrane technologies, NF is the only commercially available large-scale lithium recovery process due to its high technological maturity, high cost efficiency and low operational complexity [2]. Criteria such as lithium selectivity, permeability, stability, antifouling, antiaging and regeneration performance are important for TFN membranes used in the NF field for lithium recovery. These criteria are closely related to the TFN membrane properties such as wettability, surface roughness, surface charge, and nanoparticle detachment tendency. For example, higher surface roughness leads to higher surface area, which leads to higher water permeability [64]. Over the past decades, it has been known that higher surface roughness would degrade the antifouling performance of the TFN membrane because foulants would more easily adhere to the rougher surface. Recently, Gan et al. [86] proposed that a lower fouling tendency was observed in the rough membrane containing nanovoids, which was attributed to the weakened "funnel effect" as well as the reduced average localized flux over the membrane surface. In our work, the average surface roughness of IL-MOF-TFN membranes is comparable to that of MOF-TFN membranes (Figure S10 and Table S3). The higher water permeability and better antifouling performance are mainly attributed to the IL additives. In addition, the fabrication of defect-free TFN membranes is crucial for the size-sieving-based resource recovery process in the aqueous

environment. For example, Aljubran et al. reported a defect-free interfacially-polymerized TFC membrane with ultrahigh As (III) rejection (>99.8 %) [87]. The surface defects of the TFN membrane are closely related to the loading level of the nanoparticles. Neither too little (not enough to cover the membrane surface uniformly) nor too much (tends to form aggregates) of nanoparticle loading would cause surface defects. In this work, membranes with different loading amounts of IL-MOF nanofillers are characterized by various techniques (such as AFM and SEM), and membranes with the optimized IL-MOF loading are used for further investigation. Furthermore, the performance of the TFN membrane is directly related to the nanoparticle materials [88]. For example, Shao et al. [89] used the dispersant-poly (maleic acid-co-acrylic acid) sodium salt (PMAS) to promote the membrane formation. The PMAS was found to improve the particle deposition behaviour and interfacial compatibility. Research works have reported that ILs [90,91] or MOFs [92] can be used alone in the field of membrane-based lithium recovery. In our study, by encapsulating ILs into the MOFs, the larger pore size of the original MOFs is reduced and the leaching tendency of the ILs is decreased. The synergistic effect between ILs and MOFs simultaneously strengthens the TFN membrane. In the recent literature, the water permeability of the majority of TFN membranes ranges from 25.0 L/(m²·h·bar) to 55.0 L/(m²·h·bar) (ours is 45.0 L/(m²·h·bar)), which mainly depends on the types of feed solution, membrane configuration and operating conditions. Finally, it should be noted that our results (lithium selectivity around 10) may not be remarkable compared to other lithium selectivity reported in the literature. The key challenges of ILs encapsulation in the MOFs are (i) to precisely control on the amount of ILs encapsulation; and (ii) to prevent ILs leaching. First of all, ambiguous ILs encapsulation would degrade the performance of the TFN membrane. Insufficient ILs encapsulation results in poor $S_{Li^+, Mg^{2+}}$, $S_{Li^+, Co^{2+}}$ and $S_{Li^+, Ni^{2+}}$, and excess ILs encapsulation leads to the unstable bonding between the IL additives and the MOF structure. Secondly, ILs leaching from the MOF structure would not only cause the decrease of the separation performance, but also pollute the permeate solution. Both challenges could be systematically overcome by precise encapsulation of the ILs into the MOFs, where dehydration and creation of coordinatively unsaturated chromium sites (CUS) of the original MOF are performed. Thus, the ILs are chemically bound to the secondary building unit (SBU) of the MOF. In addition to the challenges mentioned above, another major limitation of this technique is the relatively high cost of ILs for practical implementation and scalability, and this is one of the most common limitations of using ILs for various applications. However, this work provides a novel approach for the fabrication of TFN membranes with tunable size-selective effect. By verifying the type and encapsulation amount of ILs, the synthesized membrane could be used in various applications such as desalination, wastewater treatment, and resource recovery. At present, the use of IL-MOF-based membranes for lithium recovery is still in the early stages of research and laboratory benchmark, at technology readiness level of 3. More efforts should be made on membrane scale-up, economic analysis and industrial implementation aspects. These will likely involve intellectual property development and is beyond the scope of this article.

4. Conclusions

This paper demonstrates a tailorable and hierarchical approach to the fabrication of ionic liquid encapsulated MIL-101 (Cr) based thin film nanocomposite membranes for lithium recovery. The fabrication and characterization of the nanoparticles and membranes, as well as the lithium recovery experiments are reported. Compared to the original MOF-based TFN membrane, the main improvements of the ionic liquid encapsulated membranes are summarized as follows:

(i) the modified TFN membrane shows promising mechanical strength and flexibility with improved sieving effect and electrostatic repulsion to divalent ions;

(ii) the modified TFN membrane exhibits a fourfold improvement in lithium selectivity (up to 10) over Mn, Co and Ni;

(iii) improved regeneration behavior, permeability (up to 45.0 L/(m²·h·bar)), antifouling performance (flux recovery rate FRR up to 96.39 %), antiaging and stability behaviors are achieved.

Overall, with this report of high Li⁺ metal ion separation efficiencies on simulated LIBs lixiviates, as well as membrane regeneration, antifouling and antiaging properties, we have already gone well beyond a simple proof of concept, thus demonstrating the potential of the proposed tailorable membrane fabrication method for various metal ion separation applications. In other words, the as-synthesized IL-MIL-101 (Cr)-based TFN membrane proves to be a promising candidate for efficient lithium recovery, but probably also for other lixiviates. Further investigation into product quality, operating costs, system stability, refining the ILs encapsulation amount, energy requirements and membrane optimization will be explored in future research.

Credit authorship contribution statement

Bo Han: Conceptualization, Formal analysis, Investigation, Methodology, Writing – original draft. **Sarah M. Chevrier:** Formal analysis, Methodology, Writing – review & editing. **Qingyu Yan:** Funding acquisition, Supervision, Writing – review & editing. **Jean-Christophe P. Gabriel:** Conceptualization, Formal analysis, Funding acquisition, Project administration, Supervision, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from the SCARCE project, which (i) phase 1 (2018-2023) was supported by the National Research Foundation, Prime Minister's Office, Singapore, the Ministry of National Development, Singapore, and National Environment Agency, Ministry of the Environment and Water Resource, Singapore under the Closing the Waste Loop R&D Initiative as part of the Urban Solutions & Sustainability – Integration Fund [Award No. USS-IF-2018-4] and; (ii) Phase 2 is currently supported by the National Research Foundation, Singapore, and National Environment Agency, Singapore under its Closing the Waste Loop Funding Initiative (Award CTRL-2023-1D-01). H.B. thanks Dr. Joseph Jeganroy for the supply of a typical composition of a LIBs (NMC) leaching solution. H.B. thanks Mr. Eric Tan Rui Wen and Miss. Aishwarya D/O Ravindran for the acquisition of FTIR, TGA and wettability data.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125943>.

References

- [1] G. Harper, R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, R. Stolkin, A. Walton, P. Christensen, O. Heidrich, S. Lambert, Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, *Nature* 575 (7781) (2019) 75–86.
- [2] X. Li, Y. Mo, W. Qing, S. Shao, C.Y. Tang, J. Li, Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review, *J. Membr. Sci.* 591 (2019), 117317.

- [3] H.-B. Choi, J.-S. Ryu, W.-J. Shin, N. Vigier, The impact of anthropogenic inputs on lithium content in river and tap water, *Nat. Commun.* 10 (1) (2019) 1–7.
- [4] Turcheniuk, K., D. Bondarev, V. Singhal, and G. Yushin, *Ten years left to redesign lithium-ion batteries*. 2018, Nature Publishing Group.
- [5] W. Li, C. Shi, A. Zhou, X. He, Y. Sun, J. Zhang, A positively charged composite nanofiltration membrane modified by EDTA for LiCl/MgCl₂ separation, *Sep. Purif. Technol.* 186 (2017) 233–242.
- [6] R.E. Ciez, J. Whitacre, Examining different recycling processes for lithium-ion batteries, *Nat. Sustain.* 2 (2) (2019) 148–156.
- [7] X. Xu, Y. Chen, P. Wan, K. Gasem, K. Wang, T. He, H. Adidharma, M. Fan, Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves, *Prog. Mater. Sci.* 84 (2016) 276–313.
- [8] S. Lei, W. Sun, Y. Yang, Solvent extraction for recycling of spent lithium-ion batteries, *J. Hazard. Mater.* 424 (2022), 127654.
- [9] D. Sun, M. Meng, Y. Qiao, Y. Zhao, Y. Yan, C. Li, Synthesis of ion imprinted nanocomposite membranes for selective adsorption of lithium, *Sep. Purif. Technol.* 194 (2018) 64–72.
- [10] G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trebouteau, Highly selective transport of lithium across a supported liquid membrane, *J. Fluor. Chem.* 236 (2020), 109593.
- [11] Y. Song, Z. Zhao, Recovery of lithium from spent lithium-ion batteries using precipitation and electro dialysis techniques, *Sep. Purif. Technol.* 206 (2018) 335–342.
- [12] C.A. Quist-Jensen, A. Ali, S. Mondal, F. Macedonio, E. Drioli, A study of membrane distillation and crystallization for lithium recovery from high-concentrated aqueous solutions, *J. Membr. Sci.* 505 (2016) 167–173.
- [13] P. Nativ, O. Lahav, Y. Gendel, Separation of divalent and monovalent ions using flow-electrode capacitive deionization with nanofiltration membranes, *Desalination* 425 (2018) 123–129.
- [14] J. Zhu, J. Hou, S. Yuan, Y. Zhao, Y. Li, R. Zhang, M. Tian, J. Li, J. Wang, B. Van der Bruggen, MOF-positioned polyamide membranes with a fishnet-like structure for elevated nanofiltration performance, *J. Mater. Chem. A* 7 (27) (2019) 16313–16322.
- [15] X. Feng, D. Peng, J. Zhu, Y. Wang, Y. Zhang, Recent advances of loose nanofiltration membranes for dye/salt separation, *Sep. Purif. Technol.* 285 (2022), 120228.
- [16] Z. Zhang, K. Fan, Y. Liu, S. Xia, A review on polyester and polyester-amide thin film composite nanofiltration membranes: Synthesis, characteristics and applications, *Sci. Total Environ.* 858 (2023), 159922.
- [17] M. Golpour, M. Pakizeh, Preparation and characterization of new PA-MOF/PPSU-GO membrane for the separation of KHI from water, *Chem. Eng. J.* 345 (2018) 221–232.
- [18] C. Ji, S. Xue, Y.-J. Tang, X.-H. Ma, Z.-L. Xu, Polyamide membranes with net-like nanostructures induced by different charged MOFs for elevated nanofiltration, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2 (2) (2019) 585–593.
- [19] M. Golpour, M. Pakizeh, Development of a new nanofiltration membrane for removal of kinetic hydrate inhibitor from water, *Sep. Purif. Technol.* 183 (2017) 237–248.
- [20] S. Liu, C. Wu, W.-S. Hung, X. Lu, K.-R. Lee, One-step constructed ultrathin Janus polyamide nanofilms with opposite charges for highly efficient nanofiltration, *J. Mater. Chem. A* 5 (44) (2017) 22988–22996.
- [21] Z. Tan, S. Chen, X. Peng, L. Zhang, C. Gao, Polyamide membranes with nanoscale Turing structures for water purification, *Science* 360 (6388) (2018) 518–521.
- [22] X.-H. Ma, Z.-K. Yao, Z. Yang, H. Guo, Z.-L. Xu, C.Y. Tang, M. Elimelech, Nanofoaming of polyamide desalination membranes to tune permeability and selectivity, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 5 (2) (2018) 123–130.
- [23] M.R. Chowdhury, J. Steffes, B.D. Huey, J.R. McCutcheon, 3D printed polyamide membranes for desalination, *Science* 361 (6403) (2018) 682–686.
- [24] S. Han, W. You, S. Lv, C. Du, X. Zhang, E. Zhang, J. Zhu, Y. Zhang, Ionic liquid modified COF nanosheet interlayered polyamide membranes for elevated nanofiltration performance, *Desalination* 548 (2023), 116300.
- [25] T. Xie, F. Li, K. Chen, S. Zhao, Y. Chen, H. Sun, P. Li, Q.J. Niu, Fabrication of novel thin-film nanocomposite polyamide membrane by the interlayer approach: A review, *Desalination* 554 (2023), 116509.
- [26] J. Lu, Y. Qin, Q. Zhang, Y. Wu, J. Cui, C. Li, L. Wang, Y. Yan, Multilayered ion-imprinted membranes with high selectivity towards Li⁺ based on the synergistic effect of 12-crown-4 and polyether sulfone, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 931–941.
- [27] J. Zhu, L. Qin, A. Uliana, J. Hou, J. Wang, Y. Zhang, X. Li, S. Yuan, J. Li, M. Tian, Elevated performance of thin film nanocomposite membranes enabled by modified hydrophilic MOFs for nanofiltration, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2) (2017) 1975–1986.
- [28] J. Yin, G. Zhu, B. Deng, Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification, *Desalination* 379 (2016) 93–101.
- [29] M. Son, H. Park, L. Liu, H. Choi, J.H. Kim, H. Choi, Thin-film nanocomposite membrane with CNT positioning in support layer for energy harvesting from saline water, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 68–77.
- [30] L.-X. Dong, X.-C. Huang, Z. Wang, Z. Yang, X.-M. Wang, C.Y. Tang, A thin-film nanocomposite nanofiltration membrane prepared on a support with in situ embedded zeolite nanoparticles, *Sep. Purif. Technol.* 166 (2016) 230–239.
- [31] F.M. Bojnourd, M. Pakizeh, Preparation and characterization of a nanoclay/PVA/PSF nanocomposite membrane for removal of pharmaceuticals from water, *Appl. Clay Sci.* 162 (2018) 326–338.
- [32] S. Sorribas, P. Gorgojo, C. Téllez, J. Coronas, A.G. Livingston, High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (40) (2013) 15201–15208.
- [33] M. Abdollahzadeh, M. Chai, E. Hosseini, M. Zakertabrizi, M. Mohammad, H. Ahmadi, J. Hou, S. Lim, A. Habibejad Korayem, V. Chen, Designing angstrom-scale asymmetric MOF-on-MOF cavities for high monovalent ion selectivity, *Adv. Mater.* 34 (9) (2022) 2107878.
- [34] H. Xiao, M. Chai, M. Abdollahzadeh, H. Ahmadi, V. Chen, D.B. Gore, M. Asadnia, A. Razmjou, A lithium ion selective membrane synthesized from a double layered Zr-based metalorganic framework (MOF-on-MOF) thin film, *Desalination* 532 (2022), 115733.
- [35] J. Zhao, R. Fan, S. Xiang, J. Hu, X. Zheng, Preparation and lithium-ion separation property of ZIF-8 membrane with excellent flexibility, *Membranes* 13 (5) (2023) 500.
- [36] S.H. Park, K. Kim, J.H. Lim, S.J. Lee, Selective lithium and magnesium adsorption by phosphonate metal-organic framework-incorporated alginate hydrogel inspired from lithium adsorption characteristics of brown algae, *Sep. Purif. Technol.* 212 (2019) 611–618.
- [37] M. Mohammad, M. Liseicki, K. Liang, A. Razmjou, V. Chen, Metal-Phenolic network and metal-organic framework composite membrane for lithium ion extraction, *Appl. Mater. Today* 21 (2020), 100884.
- [38] S. Raggam, M. Mohammad, Y. Choo, G. Naidu, M. Zargar, H.K. Shon, A. Razmjou, Advances in metal organic framework (MOF)-Based membranes and adsorbents for lithium-ion extraction, *Sep. Purif. Technol.* 307 (2023), 122628.
- [39] Y. Liu, R. Zhu, C. Srinivasakannan, T. Li, S. Li, S. Yin, L. Zhang, Application of nanofiltration membrane based on metal-organic frameworks (MOFs) in the separation of magnesium and lithium from salt lakes, *Separations* 9 (11) (2022) 344.
- [40] D. Ma, S.B. Peh, G. Han, S.B. Chen, Thin-film nanocomposite (TFN) membranes incorporated with super-hydrophilic metal-organic framework (MOF) UiO-66: toward enhancement of water flux and salt rejection, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (8) (2017) 7523–7534.
- [41] S. Xiao, X. Huo, Y. Tong, C. Cheng, S. Yu, X. Tan, Improvement of thin-film nanocomposite (TFN) membrane performance by CAU-1 with low charge and small size, *Sep. Purif. Technol.* 274 (2021), 118467.
- [42] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surlé, I. Margiolaki, A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area, *Science* 309 (5743) (2005) 2040–2042.
- [43] C. Wang, X. Liu, N.K. Demir, J.P. Chen, K. Li, Applications of water stable metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 45 (18) (2016) 5107–5134.
- [44] H. Xiao, M. Chai, A. Hosseini, A.H. Korayem, M. Abdollahzadeh, H. Ahmadi, V. Chen, D.B. Gore, M. Asadnia, A. Razmjou, UiO-66-(COONa) 2 membrane with programmable ionic channels for lithium ion-selective transport, *J. Membr. Sci.* 670 (2023), 121312.
- [45] Y. Zhao, M. Wu, Y. Guo, N. Mamrol, X. Yang, C. Gao, B. Van der Bruggen, Metal-organic framework based membranes for selective separation of target ions, *J. Membr. Sci.* (2021), 119407.
- [46] N. Song, Y. Sun, X. Xie, D. Wang, F. Shao, L. Yu, L. Dong, Doping MIL-101 (Cr)@GO in polyamide nanocomposite membranes with improved water flux, *Desalination* 492 (2020), 114601.
- [47] D.M. Polyukhov, A.S. Poryvaev, S.A. Gromilov, M.V. Fedin, Precise measurement and controlled tuning of effective window sizes in ZIF-8 framework for efficient separation of xylenes, *Nano Lett.* 19 (9) (2019) 6506–6510.
- [48] A.M. Sampaio, A.R. Nabais, L.C. Tomé, L.A. Neves, Impact of MOF-5 on pyridinium-based poly (ionic liquid)/ionic liquid membranes for biogas upgrading, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (1) (2019) 308–317.
- [49] K.M. Gupta, Y. Chen, Z. Hu, J. Jiang, Metal-organic framework supported ionic liquid membranes for CO₂ capture: anion effects, *PCCP* 14 (16) (2012) 5785–5794.
- [50] S. Park, H.-K. Jeong, Highly H₂O permeable ionic liquid encapsulated metal-organic framework membranes for energy-efficient air-dehumidification, *J. Mater. Chem. A* 8 (44) (2020) 23645–23653.
- [51] Z.C. Ng, W.J. Lau, A.F. Ismail, GO/PVA-integrated TFN RO membrane: Exploring the effect of orientation switching between PA and GO/PVA and evaluating the GO loading impact, *Desalination* 496 (2020), 114538.
- [52] B. Vital, J. Bartacek, J. Ortega-Bravo, D. Jeison, Treatment of acid mine drainage by forward osmosis: Heavy metal rejection and reverse flux of draw solution constituents, *Chem. Eng. J.* 332 (2018) 85–91.
- [53] T. Ni, Q. Ge, Highly hydrophilic thin-film composition forward osmosis (FO) membranes functionalized with aniline sulfonate/bisulfonate for desalination, *J. Membr. Sci.* 564 (2018) 732–741.
- [54] Y.S. Khoo, W.J. Lau, Y.Y. Liang, M. Karaman, M. Gürsoy, A.F. Ismail, Eco-friendly surface modification approach to develop thin film nanocomposite membrane with improved desalination and antifouling properties, *J. Adv. Res.* 36 (2022) 39–49.
- [55] T.A. Vu, G.H. Le, C.D. Dao, L.Q. Dang, K.T. Nguyen, P.T. Dang, H.T. Tran, Q. T. Duong, T.V. Nguyen, G.D. Lee, Isomorphous substitution of Cr by Fe in MIL-101 framework and its application as a novel heterogeneous photo-Fenton catalyst for reactive dye degradation, *RSC Adv.* 4 (78) (2014) 41185–41194.
- [56] E. Niknam, F. Panahi, F. Daneshgar, F. Bahrami, A. Khalafi-Nezhad, Metal-organic framework MIL-101 (Cr) as an efficient heterogeneous catalyst for clean synthesis of benzoxazoles, *ACS Omega* 3 (12) (2018) 17135–17144.
- [57] X. Huang, Q. Hu, L. Gao, Q. Hao, P. Wang, D. Qin, Adsorption characteristics of metal-organic framework MIL-101 (Cr) towards sulfamethoxazole and its persulfate oxidation regeneration, *RSC Adv.* 8 (49) (2018) 27623–27630.
- [58] B. Jaleh, N. Gavary, P. Fakhri, N. Muensit, S.M. Taheri, Characteristics of PVDF membranes irradiated by electron beam, *Membranes* 5 (1) (2015) 1–10.
- [59] H. Bai, X. Wang, Y. Zhou, L. Zhang, Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline cellulose, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 22 (3) (2012) 250–257.

- [60] M. Mohammadi Ghaleini, A. Al Balushi, S. Kaviani, E. Tavakoli, M. Bavarian, S. Nejati, Fabrication of Janus membranes for desalination of oil-contaminated saline water, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (51) (2018) 44871–44879.
- [61] P. Kaspar, D. Sobola, K. Částková, R. Dallaev, E. Štátná, P. Sedláč, A. Knápek, T. Trčka, V. Holcman, Case study of polyvinylidene fluoride doping by carbon nanotubes, *Materials* 14 (6) (2021) 1428.
- [62] X. Gao, P. Li, Z. Gu, Q. Xiao, S. Yu, L.a. Hou, Preparation of poly (piperazine- amide) nanofilms with micro-wrinkled surface via nanoparticle-templated interfacial polymerization: Performance and mechanism, *J. Membr. Sci.* 638 (2021), 119711.
- [63] T. Istirokhatun, Y. Lin, Q. Shen, K. Guan, S. Wang, H. Matsuyama, Ag-based nanocapsule-regulated interfacial polymerization enables synchronous nanostructure towards high-performance nanofiltration membrane for sustainable water remediation, *J. Membr. Sci.* 645 (2022), 120196.
- [64] M. He, L. Wang, Y. Lv, X. Wang, J. Zhu, Y. Zhang, T. Liu, Novel polydopamine/ metal organic framework thin film nanocomposite forward osmosis membrane for salt rejection and heavy metal removal, *Chem. Eng. J.* 389 (2020), 124452.
- [65] E.M. Vrijenhoek, S. Hong, M. Elimelech, Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 188 (1) (2001) 115–128.
- [66] R. Bi, Q. Zhang, R. Zhang, Y. Su, Z. Jiang, Thin film nanocomposite membranes incorporated with graphene quantum dots for high flux and antifouling property, *J. Membr. Sci.* 553 (2018) 17–24.
- [67] F. Guo, J. Miao, L. Xu, Q. Zhou, T. Deng, Conductive thin-film nanocomposite nanofiltration membrane comprising N-doped graphene quantum dots with relieved concentration polarization for sulfate separation from high-salinity solution, *Desalination* 555 (2023), 116526.
- [68] S.R. Mousavi, M. Asghari, N.M. Mahmoodi, I. Salahshoori, Water decolorization and antifouling melioration of a novel PEBA1657/PES TFC membrane using chitosan-decorated graphene oxide fillers, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (3) (2023), 109955.
- [69] J. Wang, Z. Yue, J. Economy, Solvent resistant hydrolyzed polyacrylonitrile membranes, *Sep. Sci. Technol.* 44 (12) (2009) 2827–2839.
- [70] Y. Zhao, Y. Liu, C. Wang, E. Ortega, X. Wang, Y.F. Xie, J. Shen, C. Gao, B. Van der Bruggen, Electric field-based ionic control of selective separation layers, *J. Mater. Chem. A* 8 (8) (2020) 4244–4251.
- [71] J. Campbell, J.D.S. Burgal, G. Szekeley, R. Davies, D.C. Braddock, A. Livingston, Hybrid polymer/MOF membranes for organic solvent nanofiltration (OSN): Chemical modification and the quest for perfection, *J. Membr. Sci.* 503 (2016) 166–176.
- [72] J. Zheng, X. Zhang, G. Li, G. Fei, P. Jin, Y. Liu, C. Wouters, G. Meir, Y. Li, B. Van der Bruggen, Selective removal of heavy metals from saline water by nanofiltration, *Desalination* 525 (2022), 115380.
- [73] Y. Wu, R. Lin, F. Ma, W. Xing, J. Pan, Three-dimensional macroporous wood-based selective separation membranes decorated with well-designed Nd (III)-imprinted domains: A high-efficiency recovery system for rare earth element, *J. Colloid Interface Sci.* 587 (2021) 703–714.
- [74] Q. Bi, S. Xu, Separation of magnesium and lithium from brine with high Mg²⁺/Li⁺ ratio by a two-stage nanofiltration process, *Desalin. Water Treat.* 129 (2018) 94–100.
- [75] R. Kumar, C. Liu, G.-S. Ha, Y.-K. Park, M.A. Khan, M. Jang, S.-H. Kim, M.A. Amin, A. Gacem, B.-H. Jeon, Downstream recovery of Li and value-added metals (Ni, Co, and Mn) from leach liquor of spent lithium-ion batteries using a membrane-integrated hybrid system, *Chem. Eng. J.* 447 (2022), 137507.
- [76] Q. Xu, F. Yang, X. Zhang, J.R. Li, J.F. Chen, S. Zhang, Combining ionic liquids and sodium salts into metal-organic framework for high-performance ionic conduction, *ChemElectroChem* 7 (1) (2020) 183–190.
- [77] M. Zhang, A.-M. Zhang, X.-X. Wang, Q. Huang, X. Zhu, X.-L. Wang, L.-Z. Dong, S.-L. Li, Y.-Q. Lan, Encapsulating ionic liquids into POM-based MOFs to improve their conductivity for superior lithium storage, *J. Mater. Chem. A* 6 (18) (2018) 8735–8741.
- [78] M. Ghanbari, D. Emadzadeh, W. Lau, S. Lai, T. Matsuura, A. Ismail, Synthesis and characterization of novel thin film nanocomposite (TFN) membranes embedded with halloysite nanotubes (HNTs) for water desalination, *Desalination* 358 (2015) 33–41.
- [79] M. Morra, On the molecular basis of fouling resistance, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 11 (6) (2000) 547–569.
- [80] W. Shi, X. Liu, C. Ye, X. Cao, C. Gao, J. Shen, Efficient lithium extraction by membrane capacitive deionization incorporated with monovalent selective cation exchange membrane, *Sep. Purif. Technol.* 210 (2019) 885–890.
- [81] L.-M. Zhao, Q.-B. Chen, Z.-Y. Ji, J. Liu, Y.-Y. Zhao, X.-F. Guo, J.-S. Yuan, Separating and recovering lithium from brines using selective-electrodialysis: Sensitivity to temperature, *Chem. Eng. Res. Des.* 140 (2018) 116–127.
- [82] A. Cerda, M. Quilaqueo, L. Barros, G. Seriche, M. Gim-Krumm, S. Santoro, A. H. Avci, J. Romero, E. Curcio, H. Estay, Recovering water from lithium-rich brines by a fractionation process based on membrane distillation-crystallization, *J. Water Process Eng.* 41 (2021), 102063.
- [83] K. Zhao, B. Tong, X. Yu, Y. Guo, Y. Xie, T. Deng, Synthesis of porous fiber-supported lithium ion-sieve adsorbent for lithium recovery from geothermal water, *Chem. Eng. J.* 430 (2022), 131423.
- [84] J. Yang, G. Qu, C. Liu, S. Zhou, B. Li, Y. Wei, An effective lithium ion-imprinted membrane containing 12-crown ether-4 for selective recovery of lithium, *Chem. Eng. Res. Des.* 184 (2022) 639–650.
- [85] L. Wang, D. Rehman, P.-F. Sun, A. Deshmukh, L. Zhang, Q. Han, Z. Yang, Z. Wang, H.-D. Park, J.H. Lienhard, Novel positively charged metal-coordinated nanofiltration membrane for lithium recovery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (14) (2021) 16906–16915.
- [86] Q. Gan, C. Wu, L. Long, L.E. Peng, Z. Yang, H. Guo, C.Y. Tang, Does surface roughness necessarily increase the fouling propensity of polyamide reverse osmosis membranes by humic acid? *Environ. Sci. Tech.* 57 (6) (2023) 2548–2556.
- [87] M.A. Aljubran, Z. Ali, Y. Wang, E. Alonso, T. Puspasari, K. Chervinkouk, I. Pinnau, Highly efficient size-sieving-based removal of arsenic (III) via defect-free interfacially-polymerized polyamide thin-film composite membranes, *J. Membr. Sci.* 652 (2022), 120477.
- [88] R. Mills, K.C. Baldrige, M. Bernard, D. Bhattacharyya, Recent advances in responsive membrane functionalization approaches and applications, *Sep. Sci. Technol.* 58 (6) (2023) 1202–1236.
- [89] D.-D. Shao, R. Fang, L. Wang, Y. Wang, X.-L. Cao, M.-L. Liu, X. Li, S.-P. Sun, Dispersant promotes mild formation of aminated-carbon quantum dots nanofiltration membranes for high-efficient resource recovery, *Sep. Purif. Technol.* 316 (2023), 123759.
- [90] G. Zante, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, M. Boltoeva, Separation of lithium, cobalt and nickel from spent lithium-ion batteries using TBP and imidazolium-based ionic liquids, *J. Ind. Eng. Chem.* 82 (2020) 269–277.
- [91] G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 580 (2019) 62–76.
- [92] J. Hou, H. Zhang, A.W. Thornton, A.J. Hill, H. Wang, K. Konstas, Lithium extraction by emerging metal-organic framework-based membranes, *Adv. Funct. Mater.* 31 (46) (2021) 2105991.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

On-line quantification of solid-phase metal extraction efficiencies using instrumented millifluidics platform

Fabien L. Olivier^{a,b}, Sarah M. Chevrier^{a,b}, Barbara Keller^c, Jean-Christophe P. Gabriel^{a,b,*}^a Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LICSEN, F-91191, Gif-Sur-Yvette, France^b SCARCE Laboratory, Energy Research Institute @ NTU (ERI@N), Nanyang Technological University, 637553, Singapore^c Université Grenoble Alpes, CEA, IRIG-MEM, F-38054 Grenoble, France

ARTICLE INFO

Keywords:

X-ray fluorescence
Cation-exchange fiber
Adsorption competition
Modelling
Metals Separation
Electronic waste recycling

ABSTRACT

A semi-automated and fully integrated millifluidic platform has been developed for rapid development and study of Solid-phase extraction (SPE) processes. In this instrumented setup, the fluid coming out of the extraction minicolumn is analysed directly using on-line X-ray fluorescence, enabling a real-time, fast and accurate measurement of the elemental concentrations within the flowing liquid. This platform aims at enhancing and facilitating the development of SPEs whose numerous experimental parameters make it time consuming to optimize and upscale. Hence, this approach solves the labour intensity issue and is as accurate as off-line Inductively Coupled Plasma, for instance. This is exemplified with a system, typical of the electronic wastes recycling industry, comprising of a mixture of Rare-Earth Elements (REEs) and Iron, whose separation is investigated as a function of various experimental parameters. It enabled us to study the performance of the newly released METALICAPT® commercial materials and to determine an optimized path towards the almost total separation of Iron from the initial mixture. Overall, the original SPE process reported herein demonstrates the platform's reliability, performance and range of applicability.

1. Introduction

Solid-phase-extraction (SPE) belongs to the world of chromatography and consists of eluting a mobile – liquid – phase containing dissolved species through to a stationary – solid – phase. The aim of such a process is to remove one or more compounds from the continuous - liquid - phase by taking advantage of their affinity towards the solid they are in contact with. SPE processes are mainly implemented for chemical, pharmaceutical, food or cosmetic purposes [1–3]. Well-known processes based on SPE, such as High-Performance Liquid Chromatography (HPLC), aim at highly purifying solutions by removing unwanted impurities. However, one of the drawbacks of SPE lies in the solid-phase, which is the most expensive part of the process, as it needs to be renewed regularly because its efficiency decreases from one extraction cycle to another. This, added to the considerable time needed to develop a process, deters efforts to optimize SPE.

The metal SPE processes considered in this report are based on a three step cycle. Each step is followed by an intermediate wash using a neutral liquid solution (usually deionized (DI) water), which removes

the previously eluted solution from the solid phase enclosure. The first step of a cycle is the elution of the liquid phase to be purified, where species are interacting with the solid phase. This step is then followed by the desorption of the captured compounds and finally, the last step of the cycle, which enables a regeneration of the solid phase for the next cycle. Consequently, one may foresee that many parameters must be taken into account when implementing and optimizing such a process [4]: flow-rates of the solutions to be eluted, desorption solution, regeneration solution, etc. Finding the optimal parameters for a given SPE is a long-standing effort, which requires non-negligible upstream studies. This is of particular interest when dealing with metal recycling SPE processes involving Rare-Earth Elements (REEs) and Iron. Indeed, lots of work has been done in the past few years focusing on the recovery of the elements commonly found in magnets, e.g. Neodymium-Iron-Boron magnets (NdFeB) [5–12] or electronic components that can be enriched in REEs, such as Nd-based capacitors [13].

Most of these previous studies deal with SPEs followed by time consuming and/or expensive off-line analysis of their output, using either Inductively Coupled Plasma by Optical Emission Spectroscopy

* Corresponding author at: Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LICSEN, F-91191, Gif-Sur-Yvette, France.

E-mail address: jean-christophe.gabriel@cea.fr (J.-C.P. Gabriel).

URL: <https://www.jgabriel@ntu.edu.sg> (J.-C.P. Gabriel).

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140306>

Received 2 October 2022; Received in revised form 20 October 2022; Accepted 8 November 2022

Available online 11 November 2022

1385-8947/© 2022 Published by Elsevier B.V.

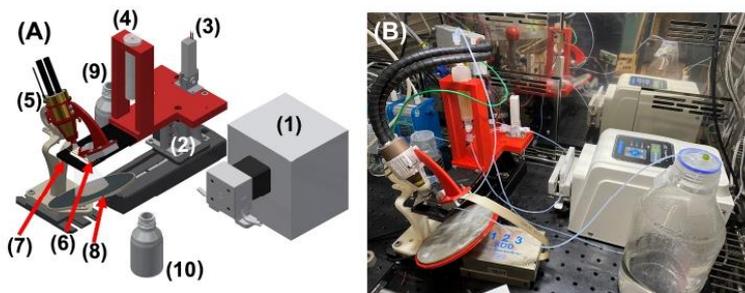


Fig. 1. (A) 3D view of the millifluidic platform. From right to left: peristaltic pump (1), motorized stage (2) holding one valve (3) and a chromatographic column (4) in which the fiber is wrapped, X-ray tube (5) placed inside its 3D-printed tube holder, XRF Detector (6) held by a 3D-printed arch screwed to the tube holder, and the XRF chip with a set of four Polyimide tubes (7). A beam stop made of a circular tin plate (8) is located beneath the XRF chip. The glass reagent bottle in the background (9) contains the solution to be eluted in the column and the one in the forefront (10) is filled up with the output liquid (waste). (B) Real-life picture of the platform.

(ICP-OES) [14], X-ray Fluorescence (XRF) [15] or liquid chromatography coupled with Mass Spectrometry (MS) [16,17]. The drawbacks of these off-line measurements are that they: (i) require a larger sample size; (ii) may need further sample preparation and; (iii) may destroy the sample.

Hence the present study, which reports the first semi-automatized and fully integrated millifluidic platform performing SPE processes and enabling real-time metallic concentration measurement using an on-line XRF analysis. We will present the XRF integrated millifluidics platform in detail, as well as its usage, performance and interest. To illustrate its performance, we choose the application case of the SPE of Lanthanum, Neodymium, Ytterbium and their separation from Iron. We will show that the platform allows to swiftly follow the process from beginning to end with high accuracy and reliability as well as help in the design of a separation process.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals.

Lanthanum(III) nitrate hexahydrate $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (purity 99.99 %), Neodymium(III) nitrate hexahydrate $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (purity 99.99

%), Ytterbium(III) nitrate pentahydrate $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (purity 99.99 %), Iron(III) nitrate nonahydrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (purity 98 %), Nitric acid 70 % and Citric Acid (purity 99 %) were purchased from Sigma Aldrich. The METALICAPT[®]-MFC-11 cation-exchange fiber with sulfonic acid (SO_3H) functional groups was purchased from AJELIS SAS.

2.2. Preparation of the initial solutions.

Initial standard solutions of sole La, Nd, Yb and Fe with an intended concentration of 250 mM each were respectively prepared by dissolving calculated and weighted amounts of $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ salts in a solution of nitric acid of different concentrations (0.1 M and 2 M). Due to the hygroscopic nature of REEs nitrate salts, each of their solutions needed an initial calibration using ICP measurements to accurately determine their concentrations. All masses and final standard concentrations obtained via ICP are tabulated in the [Supplementary Material](#) (see [Table S1](#)). Finally, solution A was made by pipetting calculated volumes of each of these standard four solutions, in order to obtain a mixed solution in which each metal had a concentration of 30 mM.

A pure 3 M citric acid (Cit) solution was prepared by dissolving a calculated and weighted amount of solid citric acid in DI water (Milli-Q,

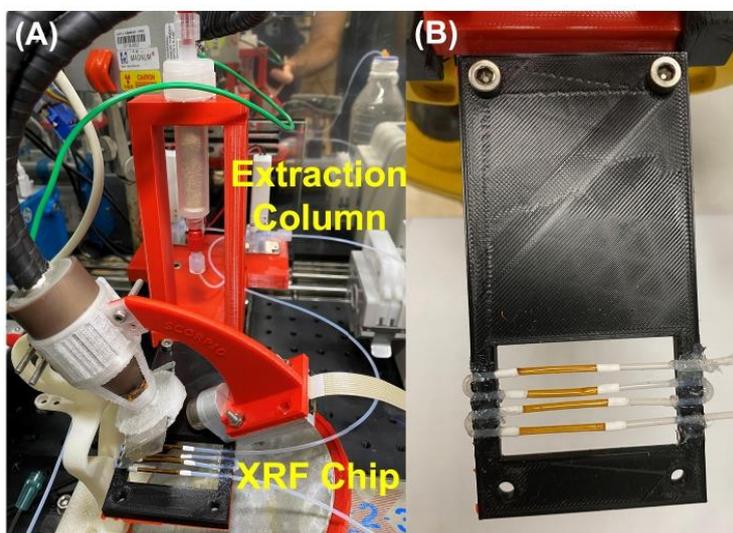


Fig. 2. (A) Close-up picture of the extraction column placed in its red 3D-printed holder and the XRF system. (B) XRF chip with its four Polyimide tubes glued onto a black 3D-printed holder frame.

18.2 M Ω .cm at 25 °C). To study the impact of different Fe:Cit molar ratios on Fe adsorption, a calculated and pipetted volume of 3 M Cit was added to 55 mL of solution A (55 mL corresponded to the volume to be injected in the column during the adsorption step). Table S2 placed in the Supplementary Material presents the elemental concentrations calculated after the addition of the citric acid solution and the associated dilution.

2.3. Apparatus & accessories.

The millifluidic SPE platform is represented in Fig. 1. Its design was adapted from one dedicated to Liquid-Liquid extraction and previously reported [18,19]. It comprised of an extraction column with an embedded ion-exchange fiber where SPE occurs, a valve, and a downstream XRF optimized analytical chip, all mounted on a translational moving stage. This platform was fully integrated, and could quickly and efficiently perform the SPE process and the on-line XRF analysis of liquid output.

Analysis was performed using a homemade XRF spectrometer, which comprised of a static miniature X-ray tube equipped with a small XRF detector.

The extraction column was made up of Polypropylene (PP) with a total inner volume of 7.12 mL (see Fig. 2A) with the fiber based static phase already embedded, purchased from AJELIS SAS. All connections were made from Polyether Ether Ketone (PEEK) tubing purchased from Drawing-Microfluidics. The XRF chip comprised a set of four parallel sections of polyimide tubes (1.52 mm ID; 38 μ m wall thickness) provided by Zeus Industrial Products, Inc. connected by PEEK tubes. Each connection was also reinforced with Polytetrafluoroethylene tape and finally glued with silicon seal purchased from RS Components and directly laid on a 3D-printed frame made to hold this set of tubing and the chip (see Fig. 2B).

The XRF spectrometer's hardware was composed of an X-ray source, an X-ray detector, and the assembly infrastructure. The X-ray tube was a Magnum 50 kV from Moxtek with a Silver anode. The X-ray detector was an X-123 SDD X-ray spectrometer from Amptek. The acquisition conditions were optimised to obtain the highest signal to noise (S/N) ratio when measuring Lanthanum, Neodymium, Ytterbium and Iron: 20 kV at 150 μ A for the X-ray generator, an integration time of 120 s and a combination of two 50 μ m-thick filters, one made of Titanium and the second of Silver. Both the calibration procedure and data treatment have been described previously by El Mangaar et al. [20] and Maurice et al. [18]. The quantities needed for the calibration procedure in the new geometry adopted for this work are recalled in the Supplementary Material (Table S3).

The entire platform was located within a Memmert, IPP 750 Plus temperature-controlled incubator, accurate to ± 0.1 °C. This also served as a safe X-ray enclosure, to enable its usage as per the required license provided by local authorities. Indeed, the chamber was wrapped with a 0.5 mm thick lead sheet, and all via holes were designed and shielded to fully protect users from ionizing radiations. A 5 mm circular tin plate stopped most of the X-ray beam after it had gone through the XRF chip. The fluidic tubing used to link the different parts were made of PEEK with an Internal Diameter (ID) of 0.45 mm and an Outside Diameter (OD) of 1.52 mm. For liquid injection, a peristaltic pump (BT100-2 J) from The Longer Pump Co., Ltd. with a DG-6 rollers pump head enabled a continuous flowrate. Specific Viton® tubing (1.6 mm ID \times 2.4 OD) withstanding high acid concentrations was implemented in the pump head. The connections were made with PEEK fittings manufactured by Fluigent. The liquid valve was base mounted with 3-ports (2-way SMC LVM105R). To precisely put the Polyimide tubes embedded in the XRF chip at an optimized location according to the XRF detector and the X-ray beam, a Thorlabs motorized stage was used (DDSM100/M). All customized 3D parts were printed using an Ultimaker 3 Extended printer. The X-ray tube and the acquisition of spectra from the XRF detector were computer controlled using a homemade software

Table 1

Experimental parameters for an SPE.

Adsorption solution	30 mM La ³⁺ 30 mM Nd ³⁺ 30 mM Yb ³⁺ 30 mM Fe ³⁺ in 0.1 M HNO ₃
Washing solution	DI water
Desorption solution	8.5 M HNO ₃
Adsorption and Desorption flowrate	0.405 mL.min ⁻¹
Temperature	25.0 °C

programmed in Python 3 +.

A pH-meter from Mettler-Toledo (S220) equipped with a pH probe was used to follow the pH of the adsorption solution.

3. Results and discussion

3.1. Millifluidic SPE.

One SPE experiment comprised of three main steps. The first step was the elution of the solution loaded with the metal ions concentrated at 30 mM. This step corresponded to the adsorption of the dissolved cations on the fiber. DI water was then eluted through the extraction column to avoid any contamination from any remaining initial solution in the column during the final step. Then, the metal elements previously captured by the fiber were fully desorbed using a highly concentrated HNO₃ solution (8.5 M). Indeed, preliminary tests showed that this acid concentration enabled a full regeneration of the fiber by removing all adsorbed metallic ions (see Fig. S2 from the Supplementary Material). Furthermore, an ex-situ XRF analysis of a fiber which underwent a full extraction cycle, was performed using a handheld XRF from Olympus (Vanta C) and no remaining peak of the implemented metal elements was found. This analysis was done on three 250 mg fiber samples: one taken at the top, one in the centre and one at the bottom of the column.

All experiments were conducted at 25 °C. The liquid flowrate was chosen to allow us to observe the kinetics of both adsorption and desorption and was kept constant for these two steps.

Thanks to the integrated on-line XRF measurement, a full SPE process with periodic measurements (every 123 s) of all metals concentrations within the output solution took only 4 h and 30 min and accounted for 100 mL. A usual measurement of the concentrations by ICP-OES would have more than doubled the total time for one extraction (taking into account the preparation of the solutions to be sent for ICP-OES, followed by their analysis) and would have resulted in nearly ten times more liquid waste.

Finally, as an acidic cation exchange fiber was implemented in this study, a pH measurement of the output liquid during the adsorption step was also conducted. Indeed, H⁺ protons are released when exchanged with metal ions and can serve as a tracer of the stationary phase exchange capacity.

3.2. Rees and Fe SPE.

Firstly, an SPE involving an adsorption solution of 30 mM of La(III), Nd(III), Fe(III) and Yb(III) in 0.1 M HNO₃ was implemented in order to get an idea of how the adsorption process was behaving between these four metal elements and H⁺. Table 1 summarises the experimental parameters for the SPE presented here. The graph presented Fig. 3 shows the evolution of the metal ion concentrations, followed by on-line XRF during the three process steps, and the pH during the adsorption step. This first SPE experiment was cycled four times to check the result repeatability and see if there was any modification undergone by the fiber. It showed similar adsorption and desorption curves for each of the four cycles (see Supplementary Material Fig. S3).

At the beginning of the elution of the REEs plus Fe mixture, the pH

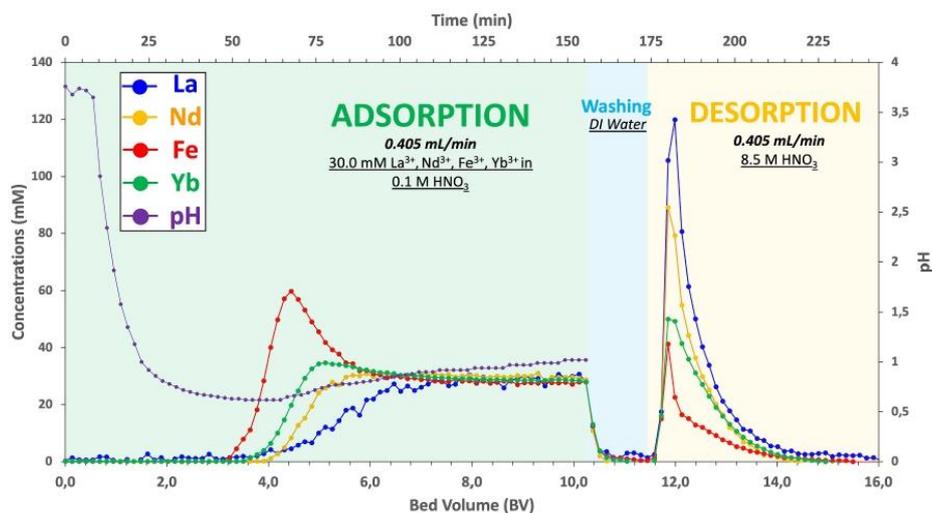


Fig. 3. SPE of La^{3+} , Nd^{3+} , Fe^{3+} and Yb^{3+} at 0.1 M HNO_3 . Evolution of concentrations and pH as a function of bed volume (BV, mL) and time (min). NB: one bed volume of injected liquid corresponds to the total volume of the chromatographic column (7.12 mL).

slowly decreased from 4, as the fiber was initially washed with DI water, until it reached its lowest value of 0.62 for a $\text{BV} = 3.7 \pm 0.2$. H^+ is therefore the very first ionic species piercing out of the column, as the metal concentrations had not increased. This decrease in the pH value was due to the cationic exchange taking place on the fiber, where H^+ protons were replaced by metallic ions: the fiber was being loaded with the REEs and iron. Before pH reached its minimum, Fe(III) was the first metal element to see its concentration curve increasing at $\text{BV} = 3.3 \pm 0.1$. This means that iron had reached its loading capacity and therefore pierces out of the column. From BV equal to 4.4 ± 0.1 to 10.2 ± 0.1 (end of adsorption), pH was then slowly increased towards pH equal to 1, which corresponds to the pH value of the input adsorption solution concentrated at 0.1 M in HNO_3 . One then measured the piercing of Yb(III), Nd(III) and finally La(III) at BV equal to 3.7 ± 0.1 , 4.1 ± 0.2 and 3.8 ± 1.0 , respectively. One should note that the BV standard deviation of Lanthanum is the highest because of a low S/N ratio for La's XRF peaks at low concentrations. As metal elements' concentrations were plateauing starting at 7.5 BV, pH was still levelling off to its plateau at 1, resulting in a selectivity competition between these five species, namely La(III), Nd(III), Fe(III), Yb(III) and H^+ . Many SPE studies report the influence of the pH of the initial adsorption solution on the extraction efficiency, where they specifically mention this competition between metal ions and protons [21–26]. However, beyond varying the pH of the initial solution to be eluted, following the pH during the adsorption allowed us to get a better understanding of this protonic competition [27]. In addition, extraction processes involving either a weakly acidic fiber or a strongly acidic one (with all the other experimental parameters fixed) would lead to different extraction efficiencies [28]. Indeed, the interactions between a binding site on the fiber and a proton will differ because of their different acidic constants, resulting in final different selectivity competitions between all the involved species.

At the end of the adsorption step, the output metal concentration was measured as equal to the input concentration (30 mM) indicating that all adsorption sites of the cation-exchange fiber were occupied: the fiber was saturated and no more interaction between the eluting liquid and the fiber occurred. After the washing step with DI to rinse out the adsorption solution, the desorption step showed four peaks, one for each element. The highest peak refers to La(III) and, as the area under the desorption curve is proportional to the molar quantity of the adsorbed

Table 2
Exchange capacities of REEs and Fe and total capacity of the cation-exchange fiber.

Element	Retention capacity $c_{\text{retention}}$ (eq/kg _{fiber})
La	0.72 ± 0.04
Nd	0.51 ± 0.03
Yb	0.22 ± 0.02
Fe	0.41 ± 0.02
Total capacity	1.87 ± 0.11

species on the fiber, La(III) was consequently the most adsorbed element, compared to the others. Indeed, lower peak maxima were measured for La(III), Nd(III) both around 95 mM, Yb(III) at 50 mM and finally Fe(III) at a little more than 40 mM.

The fact that Fe(III) had the smallest desorption peak can be related to the 60 mM peak maximum for Fe(III) concentration at 4.5 BV during the adsorption step. Indeed, such a peak can be explained as coming from the competition between each element versus the binding site on the fiber [29]. Calculations, placed in the [Supplementary Material](#) (see [Section 6.](#)), show that the amount of adsorbed iron is effectively equivalent to the total desorbed Fe(III) during both the adsorption peak at 4.5 BV and the desorption peak. Therefore, we can conclude from the observation of this 4.5 BV iron peak that some Fe(III) desorption is induced by its lower affinity with the fiber when compared to La(III), Nd(III) and Yb(III). To a lesser extent, this is also observed for Yb(III), with a broad peak centred at ~ 5 BV.

The desorption curves also enable a determination of the total exchange capacity, or retention capacity, of the fiber allowing a comparison with the commercial value given by the manufacturer (3–6 eq/kg_{fiber}). The calculation of this exchange capacity is determined for each species and then summed in order to get the total capacity. The retention capacity is given by [Equation \(1\)](#) as follows:

$$c_{\text{retention},i} = \frac{eq_i}{m_{\text{fiber}}} \quad (1)$$

where eq_i (mol) is the molar equivalent, which refers to the molar quantity of adsorbed species i on the fiber, determined by the product of

Table 3
Thomas and Yoon-Nelson models' parameters.

Element	Thomas Model			Yoon-Nelson Model		
	k_T ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)	q_T (mg/g)	r^2	a	q_{YN} (mg/g)	r^2
La	0.010	63	0.95	7.8	8.9	0.93
Nd	0.97	0.03	57	21	8.5	0.98

the area under the desorption curve for element I by the cationic charge (+3 for every element included in this study) and m_{fiber} (kg_{fiber}) is the mass of the fiber wrapped in the column.

Table 2 gives the retention capacities for La(III), Nd(III), Yb(III) and Fe(III). Supplementary Material Fig. S5 depicts the area under each element's curve used for the determination of their respective retention capacity.

Overall, the total retention capacity of the fiber is of the same order of magnitude, although slightly smaller than the value of 3–6 $\text{eq}/\text{kg}_{\text{fiber}}$ given by the manufacturer. This is due to the low pH at which we were working, which favours the protonation of the binding sites instead of the exchange of a proton by a cation.

3.3. Adsorption: Experimental data modelling.

The performance of a fixed-bed column assessed experimentally can be compared with adsorption mechanisms theoretical performance. Usually, only the curve obtained during the adsorption step, called the breakthrough curve, is modelled and evaluated with the implemented experimental parameters (flowrate, bed height, initial concentration).

Throughout this SPE study, several theoretical models were tested (Adams-Bohart [30], Li [31], Thomas [32], Yoon-Nelson [33]). Among these models, only two are presented in this report as they show the closest fit with our experimental data. The first one is the Thomas model, which is the most widely used mathematical model in the prediction of breakthrough curves. This model is based on a Langmuir equilibrium, second-order reversible kinetics and a plug-flow-based flow system. External and internal diffusion resistances are ignored in this model. The Thomas model is expressed by Equation (2).

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_T q_T t}{Q} - k_T C_0 t\right)} \tag{2}$$

where C_i and C_0 (g/L) are the concentrations of the species i at time t and t_0 , respectively, $k_{T,i}$ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) is the Thomas rate constant of the species i , $q_{T,i}$ (mg/g) is the adsorption capacity of the fiber of the species i , m_{fiber} (g) is the mass of the fiber wrapped in the column, Q (mL/min) is the liquid flowrate and t (min) the time.

The second implemented model is the Yoon-Nelson model, which is based on the adsorption theory and breakthrough of adsorbate probability. This model is described by Equation (3):

$$\frac{C_i}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 Q}{q_{YN} m_{\text{fiber}}}\right)^{\alpha_i}} \tag{3}$$

where C_i and C_0 (g/L) are respectively the concentration of the species i at time t and t_0 , Q (mL/min) is the liquid flowrate, t (min) the time, $q_{YN,i}$ (mg/g) is the adsorption capacity of the fiber of the species i , m_{fiber} (g) is the mass of the fiber wrapped in the column and α_i is an empirical parameter determined experimentally of the species i .

Linear regressions of these two models were performed in order to determine the parameters k_T and q_T for the Thomas model and a and q_{YN} for the Yoon-Nelson model. Besides, only the experimental data of Lanthanum and Neodymium were used, because Iron and Ytterbium display a desorption peak during their respective breakthrough curve. Table 3 gives the values of the Thomas and Yoon-Nelson parameters as well as their corresponding R-squared value.

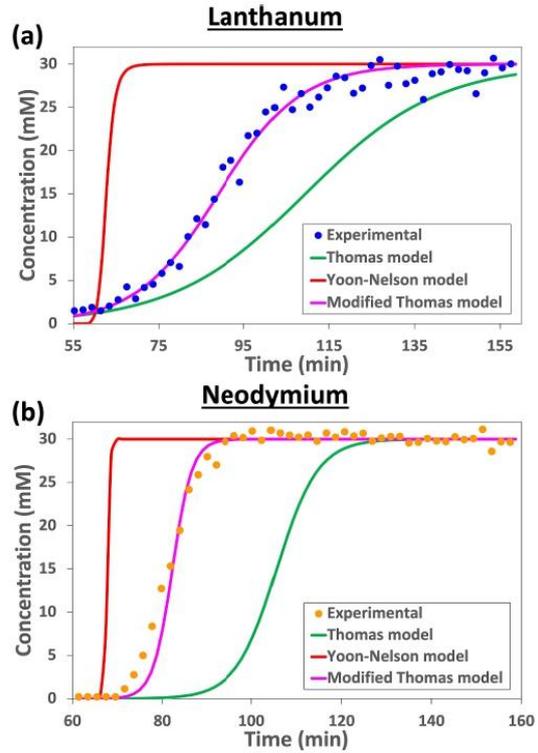


Fig. 4. Thomas (green), Yoon-Nelson (red) and modified Thomas (pink) models compared to experimental data for Lanthanum (a) and Neodymium (b).

After the determination of these values, simulated breakthrough curves for both Lanthanum and Neodymium were plotted (see Fig. 4 (a) and (b)). On each graph, the experimental concentration of the species, the Thomas model concentration and finally, the Yoon-Nelson model concentration were plotted. One should note that the x-axis of each graph starts at the time of the experiment when the corresponding element is piercing (defined as 1 % of the initial concentration).

However, neither model led to a good fit of the experimental data. We interpreted this as due to the use of a multi-component extraction system. Indeed, if some reports showed a good accuracy of the Thomas model when dealing with extractions of multiple ions [34,35], a majority of studies also pointed out unfitting data in such multi-species cases for the Thomas model[36–39]. A new Thomas model was even proposed by Yan *et al.* [38] and confirmed [39], that still could not fit our data. Hence, a phenomenological approach was considered by adding a corrective coefficient to the two models. While this attempt failed for the Yoon-nelson model, a theoretical adjusted Thomas model was found to fit our experimentally obtained breakthrough curves. Equation (4) gives the updated equation from the initial Thomas model.

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_T q_T t}{Q} - \alpha_i k_T C_0 t\right)} \tag{4}$$

where $\alpha_{La} = 1.6$ and $\alpha_{Nd} = 2.1$.

In Equation (4), an apparent rate constant under the expression $k_{app,i} = \alpha_i k_{T,i}$ ($i = \text{La}$ or Nd) reflects a new rate constant for this adapted Thomas model. The fit for this model for both Lanthanum and Neodymium was also plotted, see Fig. 4 (a) and (b), respectively. To further test the applicability of this modified model, an SPE involving a single

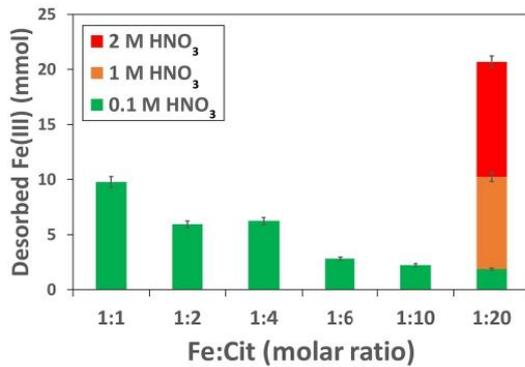


Fig. 5. Molar quantity (mmol) of desorbed Fe³⁺ for different Fe:Cit molar ratios and HNO₃ concentrations.

REE (Nd) was performed, and the data fit well with the proposed modified Thomas model (see Fig. S6 in the Supplementary Material). The alpha value for this single ion extraction was adjusted at $\alpha_{Nd} = 2.6$, which differs from the one obtained for the multi-ion extraction, $\alpha_{Nd} = 2.1$. Therefore, the modified Thomas model presented herein does not only stem from the implementation of a multi-ion extraction system, it also derives from the fact that we are using synthetic fibres with a far higher exchange surface area than conventional ion-exchange resin [40–45]. Moreover, Liu et al. also reported that an unsmooth interface such as our fiber materials may have an effect on the existing predicted models [46]. With such fibers, cation diffusion to the binding site plays little role, hence allowing for faster sorption kinetics. This could explain why such kinetic observations have seldom been reported, as well as the need to adjust the theoretical modelling as shown by Vuorio et al. [41].

3.4. Selective separation of Fe(III).

Inspired by the previous multi-components results, highlighting the

two different behaviors between Fe(III) and the other REEs, we investigated a potentially new separation process via selective extraction. Its aim was to remove or reduce as much as possible the concentration of Fe(III) in the desorption stream. An organic acid was chosen that would modify the overall charge of the involved cation complexes (the ion speciation), resulting in a difference of interaction with the cation-exchange fiber. Based on our literature search, we chose Citric Acid, which is a well-known complexing agent, particularly towards Fe(II) and Fe(III) [47–49]. This choice was further confirmed by simulation using Hydra-Medusa software, which allowed us to predict: (i) the formation of the complex $[\text{FeHCit}]^+$, between Citrate (Cit: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$), Fe^{3+} and H^+ and; (ii) that Lanthanum, Neodymium and Ytterbium are not coordinated by Cit in low pH solutions. Fe:Cit molar ratios were first experimentally optimized prior to studying the role of HNO₃ concentrations. The amount of desorbed Fe(III) was determined by varying the Fe:Cit = 1:X molar ratios (where X = 1, 2, 4, 6, 10 and 20). The results obtained, and displayed in Fig. 5, indicate that the molar quantity of desorbed Fe(III) decreases when the Fe:Cit molar ratio increases. Hence, in order to get the least absorption of Fe(III) on the fiber, a Fe:Cit molar ratio of 1:20 and a 0.1 M HNO₃ were determined to be best. An SPE implementing these specific experimental parameters (Fe:Cit = 1:20 and 0.1 M HNO₃) was performed and followed by on-line XRF and furthermore confirmed by ICP-OES measurements. Overall, the latter off-line analysis tripled the amount of time required to performed the analysis (12 h 30 min) and produced more than 8 times the amount of waste (830 mL) when compared to what can be achieved when using purely the on-line XRF tool. The graph presenting the evolution of the concentrations during the extraction process with the implementation of the optimized parameters (within the range of our study) can be found Fig. 6 (a) and ICP-OES (b)). The two trends remain the same between XRF and ICP followed extractions. However, one can note that the concentration scale differs. Indeed, for the ICP-followed extraction, 1 mL of output solution was collected every 2.78 mins, while for the XRF-followed extraction, one spectrum acquisition lasted 2.05 min. For the ICP method, concentrations' samples are reflected as averaged within 1 mL volume sample, whereas for the XRF method, a continual flow with concentrations' gradients is measured. Consequently, concentrations displayed on the Y-axis cannot be compared together.

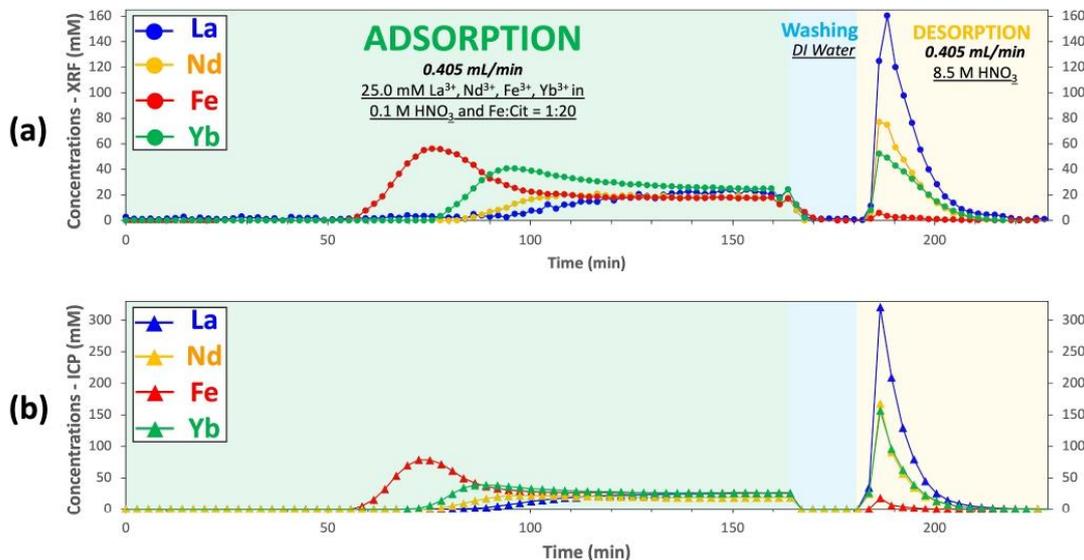


Fig. 6. SPE of La³⁺, Nd³⁺, Fe³⁺ and Yb³⁺ at 0.1 M HNO₃ and Fe:Cit = 1:20. Evolution of concentrations followed by XRF (a) and ICP-OES (b) as a function of time.

Results show that if one is willing to recover REEs with some traces of Fe, sampling virtually all the desorption eluant is of interest. Also, pure Fe can be obtained at the beginning of the adsorption step, which can be followed by the recovery of a small amount of a Fe-Yb mixture.

4. Conclusion

The millifluidic platform presented in this report showed that it can enable a fast and accurate implementation of S–P metal extraction processes. The downstream on-line XRF analysis of the output solution helps to reduce the analysis time down to a few hours and reduces liquid waste. Thus, we have proved that this platform is capable of completing a whole SPE study from the choice of the solid-phase to the concentrations of the solutions to be eluted. Indeed, once the chemical system has been determined, the analysis parameters have been fine-tuned, and the XRF calibration routine has been performed, the platform is ready to run a comprehensive chemical engineering-related study. Furthermore, a modified phenomenological adsorption model based on the theoretical Thomas model has also been proposed that fits well with experimental data.

From this multi-component system, a speciation-based separation could be derived where the use of an organic acid at a specific molar ratio avoided significant adsorption of iron on the fiber, leading to a final desorbed solution virtually free of iron. This would embody a first important step when dealing with streams loaded with REEs and Fe, particularly when recovering Nd from NdFeB magnets.

Furthermore, we have also shown that we could use this platform to find an optimal operating point by rapidly and efficiently screening ranges of different experimental parameters. This kind of setup could particularly help building an ion-exchange simulated moving bed chromatography with fast determination of operating points for a given SPE process [50].

Finally, thanks to the selectivity and sensitivity of the XRF spectrometry, a very wide range of different metal mixtures can be studied using this platform, as long as elements studied have an atomic number greater than 22 (Titanium), that their XRF peaks do not overlap and that their concentrations are above 1 mmol.L⁻¹. This platform should therefore definitely be of interest for most industries wanting to implement such processes on a larger scale.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

FO, SC and J.C.G. acknowledge financial support from SCARCE project, which is supported by the National Research Foundation, Singapore, and National Environment Agency, Singapore under its Closing the Waste Loop Funding Initiative (Award No. USS-IF-2018-4). J.C.G. acknowledges funding for the platform from the European Research Council under the European Union's 7th Framework Program (FP/2007-2013)/ERC Grant Agreement N° [320915] "REE-CYCLE": Rare Earth Element reCYCling with Low harmful Emissions. BK acknowledges financial support from the European Research Council under the European Union's 7th Framework Program (FP/2007-2013)/ERC Proof of Concept Grant Agreement N° [768722] "SYNEXTRACT": All Aqueous, continuous, Solid-Liquid SYnergistic EXTRACT'ion of rare earth elements. FO thanks CEA's program "Matériaux et Procédés" for a PhD grant support (project MICROPPO).

FO acknowledges discussions with AJELIS's CEO, Dr. Ekatarina Shilova, regarding AJELIS past experiences with the selective separation of multicomponent critical metal solutions by elution with acids or complexing reagents of different concentrations using METALICAPT®.

We are indebted to Thomas Zemb and Daniel Meyer for useful scientific discussions and for manuscript critical reading and suggestions.

Appendix A. Supplementary data

Calibration procedure, data and curves for the XRF measurement. Additional experimental results with lower importance. (PDF). Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140306>.

References

- [1] D. Vuckovic, E. Cudjoe, F.M. Musteata, J. Pawliszyn, Automated solid-phase microextraction and thin-film microextraction for high-throughput analysis of biological fluids and ligand-receptor binding studies, *Nat. Protoc.* 5 (2010) 140–161, <https://doi.org/10.1038/nprot.2009.180>.
- [2] X. Zhang, K.D. Oakes, D. Luong, C.D. Metcalfe, M.R. Servos, Solid-phase microextraction coupled to LC-ESI-MS/MS: Evaluation and correction for matrix-induced ionization suppression/enhancement for pharmaceutical analysis in biological and environmental samples, *Anal. Chem.* 83 (2011) 6532–6538, <https://doi.org/10.1021/ac200718d>.
- [3] X. Zhang, K.D. Oakes, M.E. Hoque, D. Luong, S. Taheri-Nia, C. Lee, B.M. Smith, C. D. Metcalfe, S. De Solla, M.R. Servos, Depth-profiling of environmental pharmaceuticals in biological tissue by solid-phase microextraction, *Anal. Chem.* 84 (2012) 6956–6962, <https://doi.org/10.1021/ac3004659>.
- [4] E. Simeonov, I. Seikova, I. Pentchev, A. Mintchev, Scale-up of the solid-liquid extraction using characteristic function technique, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 4903–4907, <https://doi.org/10.1021/ie030650m>.
- [5] R. Sasai, N. Shimamura, T. Fujimura, Eco-Friendly Rare-Earth-Metal Recovering Process with High Versatility from Nd-Fe-B Magnets, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 1507–1512, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05996>.
- [6] D. Prodius, K. Gandha, A.V. Mudring, I.C. Nlebedim, Sustainable Urban Mining of Critical Elements from Magnet and Electronic Wastes, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 1455–1463, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05741>.
- [7] Y. Bian, S. Guo, L. Jiang, J. Liu, K. Tang, W. Ding, Recovery of Rare Earth Elements from NdFeB Magnet by VIM-HMS Method, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 810–818, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00852>.
- [8] N.A. Chowdhury, S. Deng, H. Jin, D. Prodius, J.W. Sutherland, I.C. Nlebedim, Sustainable Recycling of Rare-Earth Elements from NdFeB Magnet Swarf: Techno-Economic and Environmental Perspectives, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 15915–15924, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c05965>.
- [9] S.K. Haider, S.K. Haider, S.K. Haider, J.Y. Lee, D. Kim, D. Kim, Y.S. Kang, Eco-Friendly Facile Three-Step Recycling Method of (Nd-RE)2Fe14B Magnet Sludge and Enhancement of (BH)_{max} by Ball Milling in Ethanol, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 8156–8163, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00584>.
- [10] Z. Liu, J. Wu, X. Liu, W. Wang, Z. Li, R. Xu, Y. Ding, J. Wang, Recovery of neodymium, dysprosium, and cobalt from NdFeB magnet leachate using an unsymmetrical dialkylphosphinic acid extractant, INET-3, *J. Rare Earths.* 38 (2020) 1114–1118, <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.018>.
- [11] B. Liu, N. Zhu, Y. Li, P. Wu, Z. Dang, Y. Ke, Efficient recovery of rare earth elements from discarded NdFeB magnets, *Process Saf. Environ. Prot.* 124 (2019) 317–325, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.01.026>.
- [12] B. Dewulf, N.K. Batchu, K. Binnemans, Enhanced Separation of Neodymium and Dysprosium by Nonaqueous Solvent Extraction from a Polyethylene Glycol 200 Phase Using the Neutral Extractant Cyanex 923, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 19032–19039, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07207>.
- [13] D. Xia, N.M. Charpentier, A.A. Maurice, A. Brambilla, Q. Yan, J.-C.-P. Gabriel, Sustainable route for Nd recycling from waste electronic components featured with unique element-specific sorting enabling simplified hydrometallurgy, *Chem. Eng. J.* 441 (2022), 135886, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135886>.
- [14] A. Sun, Q. Xu, L. Ren, G. Cao, D. Gou, Non-equilibrium ultrasound-assisted solid-liquid extraction of boron present in different phases within plants by ICP-OES, *RSC Adv.* 7 (2017) 49890–49894, <https://doi.org/10.1039/c7ra07078k>.
- [15] A. Saha, K. Sanyal, N. Rawat, S.B. Deb, M.K. Saxena, B.S. Tomar, Selective Micellar Extraction of Ultratrace Levels of Uranium in Aqueous Samples by Task Specific Ionic Liquid Followed by Its Detection Employing Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry, *Anal. Chem.* 89 (2017) 10422–10430, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02427>.
- [16] A.M. McKenna, H. Chen, C.R. Weisbrod, G.T. Blakney, Molecular comparison of solid-phase extraction and liquid/liquid extraction of water-soluble petroleum compounds produced through photodegradation and biodegradation by ft-icr mass spectrometry, *Anal. Chem.* 93 (2021) 4611–4618, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c05230>.
- [17] A.A. Cuthbertson, C. Bach, S.D. Richardson, X. Dauchy, A novel automated method for the quantification of ten halobenzoquinones in drinking water using online solid-phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass

- spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1612 (2020), 460642, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460642>.
- [18] A.A. Maurice, J. Theisen, V. Rai, F. Olivier, A. El Maangar, J. Duhamet, T. Zemb, J.-C. Gabriel, First online X-ray fluorescence characterization of liquid-liquid extraction in microfluidics, *Nano Sel.* 3 (2) (2022) 425–436.
- [19] F. Olivier, A.A. Maurice, J.C.P. Gabriel, Liquid-liquid extraction: thermodynamics-kinetics driven processes explored by microfluidics, *Compte-Rendus l'Académie Des Sci. - Chim.* (2022).
- [20] A. El Maangar, J. Theisen, C. Penisson, T. Zemb, J.C.P. Gabriel, A microfluidic study of synergic liquid-liquid extraction of rare earth elements, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 5449–5462, <https://doi.org/10.1039/c9cp06569e>.
- [21] A. Saeed, M. Iqbal, M.W. Akhtar, Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk), *J. Hazard. Mater.* 117 (2005) 65–73, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.09.008>.
- [22] W.W. Sulikowski, K. Nowak, A. Sulikowska, B. Mikula, P. Wierzbna, The conditions of cationic exchange with the use of recycling polystyrene derivative, the product of sulfonation by silica sulfuric acid, *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 2611–2617, <https://doi.org/10.1002/app.38429>.
- [23] H. Farrah, D. Hatton, W.F. Pickering, The affinity of metal ions for clay surfaces, *Chem. Geol.* 28 (1980) 55–68, [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90035-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90035-2).
- [24] S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Kouvelos, J.W. Nolan, H. Le Deit, N. K. Kanelopoulos, Heavy Metal Sorption By Calcium Alginate Beads From *Laminaria Digitata*, *J. Hazard. Mater.* 137 (3) (2006) 1765–1772.
- [25] C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, J.C.M. de Wit, W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, Analysis of metal-ion binding by a peat humic acid using a simple electrostatic model, *J. Colloid Interface Sci.* 175 (1995) 448–460, <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1475>.
- [26] K.S. Low, C.K. Lee, K.P. Lee, Sorption of copper by dye-treated oil-palm fibres, *Bioresour. Technol.* 44 (1993) 109–112, [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(93\)90183-C](https://doi.org/10.1016/0960-8524(93)90183-C).
- [27] J. Griffioen, Multicomponent cation exchange including alkalization/acidification following flow through sandy sediment, *Water Resour. Res.* 29 (1993) 3005–3019, <https://doi.org/10.1029/93WR01067>.
- [28] F.G. Helfferich, in: *Ion Exchange: Past, Present, and Future* BT - Ion Exchange: Science and Technology, Springer, Netherlands, Dordrecht, 1986, pp. 23–32, https://doi.org/10.1007/978-94-009-4376-6_2.
- [29] F. Evangelista, F.C. Di Berardino, in: *Modelling of Multicomponent Fixed Bed Ion Exchange Operations* BT - Ion Exchange: Science and Technology, Springer, Netherlands, Dordrecht, 1986, pp. 255–269, https://doi.org/10.1007/978-94-009-4376-6_9.
- [30] G.S. Bohart, E.Q. Adams, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 523–544, <https://doi.org/10.1021/ja01448a018>.
- [31] Y.-P. Liu, C.-C. Wang, S.-J. Li, A Fractal Langmuir Kinetic Equation And Its Solution Structure, *Therm. Sci.* 25 (2 Part B) (2021) 1351–1354.
- [32] H.C. Thomas, Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1664–1666, <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>.
- [33] Y.H. Yoon, J.H. Nelson, Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45 (1984) 509–516, <https://doi.org/10.1080/15298668491400197>.
- [34] X. You, A. Farran, D. Guaya, C. Valderama, V. Soldatov, J.L. Cortina, Phosphate removal from aqueous solutions using a hybrid fibrous exchanger containing hydrated ferric oxide nanoparticles, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 388–397, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.032>.
- [35] D.Q. Melo, C.B. Vidal, A.L. Da Silva, R.N.P. Teixeira, G.S.C. Raulino, T.C. Medeiros, P.B.A. Fechine, S.E. Mazzeto, D. De Keukeleire, R.F. Nascimento, Removal of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺ ions from aqueous solutions using tururi fibers as an adsorbent, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 1–12, <https://doi.org/10.1002/app.40883>.
- [36] M.M. Bello, M.M. Nourouzi, L.C. Abdullah, T.S.Y. Choong, Y.S. Koay, S. Keshani, POME is treated for removal of color from biologically treated POME in fixed bed column: Applying wavelet neural network (WNN), *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 106–113, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.053>.
- [37] S.J. Kleinubing, E. Guibal, E.A. da Silva, M.G.C. da Silva, Copper and nickel competitive biosorption simulation from single and binary systems by *Sargassum filipendula*, *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 16–22, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.023>.
- [38] G. Yan, T. Viraraghavan, M. Chen, A new model for heavy metal removal in a biosorption column, *Adsorpt. Sci. Technol.* 19 (2001) 25–43, <https://doi.org/10.1260/0263617011493953>.
- [39] L.F. Lima, J.R. De Andrade, M.G.C. Da Silva, M.G.A. Vieira, Fixed Bed Adsorption of Benzene, Toluene, and Xylene (BTX) Contaminants from Monocomponent and Multicomponent Solutions Using a Commercial Organoclay, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 6326–6336, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00173>.
- [40] L. Chen, G. Yang, J. Zhang, A study on the exchange kinetics of ion-exchange fiber, *React. Funct. Polym.* 29 (1996) 139–144, [https://doi.org/10.1016/1381-5148\(95\)00070-4](https://doi.org/10.1016/1381-5148(95)00070-4).
- [41] M. Vuorio, J.A. Manzanares, L. Murtoimäki, J. Hirvonen, T. Kankkunen, K. Kontturi, Ion-exchange fibers and drugs: A transient study, *J. Control. Release.* 91 (2003) 439–448, [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(03\)00270-0](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(03)00270-0).
- [42] E. Kamio, K. Kondo, Separation of rare metal ions by a column packed with microcapsules containing an extractant, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 3669–3675, <https://doi.org/10.1021/ie010737c>.
- [43] S. Bao, Y. Tang, Y. Zhang, L. Liang, Recovery and Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions by Solvent-Impregnated Resins, *Chem. Eng. Technol.* 39 (2016) 1377–1392, <https://doi.org/10.1002/ceat.201500324>.
- [44] E. Kamio, Y. Fujiwara, M. Matsumoto, F. Valenzuela, K. Kondo, Investigation on extraction rate of lanthanides with extractant-impregnated microcapsule, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 93–105, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.072>.
- [45] S. Lacour, J.C. Bollinger, B. Serpaud, P. Chantron, R. Arcos, Removal of heavy metals in industrial wastewaters by ion-exchanger grafted textiles, *Anal. Chim. Acta.* 428 (2001) 121–132, [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01215-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01215-0).
- [46] X. Li, Z. Liu, J.H. He, A Fractal Two-Phase Flow Model for the Fiber Motion in a Polymer Filling Process, *Fractals* 28 (2020) 1–10, <https://doi.org/10.1142/S0218348X20500930>.
- [47] R.E. Hamm, C.M. Shull, D.M. Grant, Citrate Complexes with Iron (II) and Iron (III), *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 2111–2114, <https://doi.org/10.1021/ja01637a021>.
- [48] A.M.N. Silva, X. Kong, M.C. Parkin, R. Cammack, R.C. Hider, Iron(III) citrate speciation in aqueous solution, *Dalt. Trans.* (2009) 8616–8625, <https://doi.org/10.1039/b910970f>.
- [49] X. Feng, Z. Wang, Y. Chen, T. Tao, F. Wu, Y. Zuo, Effect of Fe(III)/citrate concentrations and ratio on the photoproduction of hydroxyl radicals: Application on the degradation of diphenhydramine, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 7007–7012, <https://doi.org/10.1021/ie300360p>.
- [50] A.E. Rodrigues, Ion exchange in agitated beds, *J. Chromatogr. A.* 102 (1974) 437–442, [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)85477-7](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)85477-7).